

POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

**Corso di Laurea Magistrale
in Ingegneria Chimica e dei Processi Sostenibili**

Tesi di Laurea Magistrale

**Analisi mediante Spettroscopia Raman di
resine per applicazioni dentali**



Relatore

Prof. Sabrina Grassini
Prof. Nicola Scotti

Candidato

Elisa Palermo

Marzo 2023

“ Nella fine, il principio ”

INDICE

PREFAZIONE	1
1 INTRODUZIONE	3
<i>1.1 Le resine composite.....</i>	<i>4</i>
<i>1.1.1 Vantaggi e svantaggi dei compositi a base di resina</i>	<i>9</i>
<i>1.1.2 Compositi resinosi Bulk- Fill</i>	<i>10</i>
<i>1.1.3 Applicazione delle resine composite.....</i>	<i>11</i>
<i>1.1.4 La fotopolimerizzazione e il grado di conversione.....</i>	<i>12</i>
<i>1.2 La Spettroscopia Raman.....</i>	<i>13</i>
<i>1.3 Valutazione del grado di conversione.....</i>	<i>15</i>
2 MATERIALI E METODI	17
<i>2.1 I materiali.....</i>	<i>17</i>
<i>2.1.1 Preparazione dei campioni</i>	<i>18</i>
<i>2.2 I metodi</i>	<i>20</i>
<i>2.2.1 La Spettroscopia Raman.....</i>	<i>21</i>
<i>2.2.2 Analisi dei dati mediante Python.....</i>	<i>23</i>
3 RISULTATI E DISCUSSIONI.....	27
<i>3.1 Analisi dello spettro Raman.....</i>	<i>27</i>
<i>3.1.1 Rimozione del segnale di fondo.....</i>	<i>27</i>
<i>3.1.2 Caratterizzazione dello spettro Raman.....</i>	<i>32</i>
<i>3.1.3 Interpolazione dello spettro e deconvoluzione dei picchi.....</i>	<i>35</i>
<i>3.2 Grado di conversione</i>	<i>37</i>
<i>3.2.1 Calcolo del grado di conversione.....</i>	<i>40</i>
<i>3.2.2 Grado di conversione calcolato con area e altezza dei picchi</i>	<i>40</i>
<i>3.2.3 Selezione del picco di riferimento per il calcolo del grado di conversione.....</i>	<i>44</i>
<i>3.2.4 Grado di conversione in funzione della profondità.....</i>	<i>45</i>
<i>3.2.5 Confronto del grado di conversione tra le cavità con profondità di 2 mm e di 4 mm</i>	<i>48</i>
<i>3.2.6 Confronto del grado di conversione prima e dopo trattamento di termociclaggio</i>	<i>51</i>
<i>3.2.7 Riepilogo.....</i>	<i>56</i>
4 CONCLUSIONI	60
ELENCO DELLE ABBREVIAZIONI	62
ELENCO DELLE FIGURE	63
ELENCO DELLE TABELLE.....	67
BIBLIOGRAFIA.....	69

Prefazione

Negli ultimi decenni, la richiesta di materiali biomedicali è andata via via aumentando, grazie alla crescente e produttiva interazione tra la scienza dei materiali e la biologia molecolare. In particolare, tale interazione ha portato all'evoluzione delle resine composite, materiali largamente impiegati in ambito odontoiatrico-restaurativo per le loro proprietà estetiche e la capacità di resistere alle forze di compressione presenti nella cavità orale (Pratap *et al.*, 2019). Le resine dentali, trovano impiego nella realizzazione delle otturazioni, ossia interventi restaurativi diretti che prevedono l'inserimento del materiale direttamente nella cavità orale, senza richiedere particolari preparazione del dente. La ricerca in questo ambito si basa sullo sviluppo di resine composite di alta qualità, con una ridotta contrazione da polimerizzazione e con la capacità di polimerizzare in cavità più profonde, oltre che con un elevato grado di conversione. Quest'ultimo comporta migliori proprietà meccaniche ed estetiche, al fine di ridurre il rischio di carie secondarie, di frattura del dente e di formazione di lacune all'interfaccia dente/gengiva.

Per queste ragioni, alla fine degli anni '90, sono state introdotte nuove tipologie di materiali, costituite da una matrice resinosa organica e da specifiche quantità di riempitivo. Nello specifico, i riempitivi di dimensioni micro e nano, sono considerati i cambiamenti maggiormente rilevanti, in quanto rendono il materiale dentale facile da lucidare, favoriscono un restauro con qualità estetiche migliori per la loro affinità con lo smalto dentale e consentono un migliore grado di conversione e una maggiore resistenza all'usura. Appartengono a questa classe di compositi dentali, le resine Full-Body Bulk-Fill, le quali possiedono una elevata viscosità e possono essere polimerizzate in strati con spessore fino a 4 mm. Inoltre, sono state sviluppate resine fluide (Bulk-Fill Flowable), caratterizzate da una minore viscosità e che possono essere applicate in cavità più complesse, difficilmente restaurabili con i materiali tradizionali.

L'efficienza di questi nuovi materiali compositi è strettamente legata al grado di conversione, che ne influenza le proprietà meccaniche, quali modulo elastico, durezza, e biocompatibilità. In quest'ottica, si colloca il presente lavoro di tesi sperimentale, realizzato in collaborazione con il Dipartimento di Cariologia e Odontoiatria Operativa (Dental School) dell'Università degli Studi di Torino e che ha come obiettivo principale la caratterizzazione di cinque tipologie differenti di resine composite dentali utilizzate per restauri posteriori, valutando il loro grado di conversione.

Il presente documento è strutturato come segue:

- Capitolo 1: presentazione degli elementi teorici riguardanti il tema del restauro odontoiatrico e le differenti tipologie di materiali impiegati. Inoltre, è stata fatta una descrizione della spettroscopia Raman e dell'importanza di valutare il grado di conversione delle resine;
- Capitolo 2: presentazione delle caratteristiche dei materiali, della preparazione dei campioni e dei metodi di analisi utilizzati, quali la spettroscopia Raman per eseguire le misure e l'implementazione di algoritmi in ambiente Python per l'analisi dei dati;
- Capitolo 3: presentazione e discussione dei risultati ottenuti;
- Capitolo 4: conclusioni.

1 Introduzione

La diagnosi e la gestione delle malattie orali che colpiscono i denti e le loro strutture di supporto influiscono negativamente sia sullo stato di salute sia sull'aspetto estetico degli individui, per tali ragioni si ricorre all'odontoiatria restaurativa che ha come obiettivo la riabilitazione della funzione e dell'estetica dei denti in base alle necessità e richieste del paziente (Cho *et al.*, 2022a). In particolare, la ricerca e lo sviluppo di opportuni compositi dentali si concentrano sia sulla facilità di utilizzo e la migliore qualità dei materiali, sia sull'incremento della durata clinica dei restauri riducendo i loro più comuni fallimenti, quali carie secondarie definite come lesioni ai margini di restauri esistenti, fratture in massa dei margini dentali e lacune marginali dovute alla mancanza di adesione (Priyalakshmi and Ranjan, 2014; Askar *et al.*, 2020).

L'odontoiatria restaurativa è quel ramo dell'odontoiatria che si occupa della sostituzione e della modifica di denti mancanti o danneggiati, migliorando la salute dentale, ripristinando la funzione masticatoria e garantendo un buon aspetto dei denti (Chaput, 2021).

I restauri coinvolgono ponti, protesi dentarie, corone, impianti ed otturazioni (o riempimenti). Nello specifico, i primi quattro sono eseguiti in modo indiretto poiché si utilizza un oggetto solido fabbricato al di fuori della cavità orale e inserito in o su un dente preparato, pertanto tale restauro deve essere sigillato con un "agente di cementazione", la cui funzione è di bloccare meccanicamente il restauro per evitare la disgregazione durante la funzione e a seconda della longevità prevista del restauro, un agente di cementazione può essere considerato definitivo (a lungo termine) o provvisorio (a breve termine).

Invece, le otturazioni, realizzate in modo diretto poiché il materiale è inserito nella cavità orale come massa morbida e successivamente si indurisce, costituiscono la metodologia più conservativa e meno invasiva per riparare un dente e sono il fulcro del presente elaborato.

Per oltre 150 anni, il materiale di gran lunga più utilizzato per eseguire i riempimenti, fu l'amalgama, composta da mercurio liquido (elementare) e da una lega in polvere di argento, stagno e rame, poiché caratterizzata da semplice installazione, basso costo e soprattutto eccellente resistenza all'usura. Di contro non era esteticamente piacevole, aveva una scarsa aderenza ai tessuti e richiedeva il sacrificio di tessuti sani per assicurare l'ottimale geometria della cavità. Difatti, scaturì il fenomeno 'heavy metal generation', ovvero un gran numero di pazienti anziani, dopo aver ricevuto diversi restauri realizzati con tale composito, si ritrovò ad avere denti più deboli e inserti metallici definiti come antiestetici (Lynch and Wilson, 2013).

Inoltre, nel 2013 la Convenzione di Minamata impose la graduale riduzione dell'amalgama al fine di proteggere la salute umana e l'ambiente dalle emissioni e dai rilasci antropogenici di mercurio e di composti di mercurio; tale riduzione fu anche fortemente raccomandata dall'Organizzazione Mondiale della Sanità (OMS), dalla Federazione Mondiale dei Dentisti (FDI) e dall'Associazione Internazionale per la Ricerca Dentale (IADR) (Alshehri, Aljamhan and Bin-Shuwaish, 2022).

Inizialmente, come alternativa all'amalgama furono proposti dei cementi a base di silicati, ma non disponendo di elevate proprietà meccaniche e di adesione, furono tempestivamente abbandonati.

Tra la fine degli anni '50 e l'inizio degli anni '60 si ebbe l'avvento di resine metacriliche e acriliche, le quali presentavano effetti indesiderati, come contrazione da polimerizzazione, espansione termica rispetto al dente, scarse proprietà meccaniche e mancanza di adesione,

ma possedevano anche aspetti ricercati quali facilità d'uso, insolubilità in bocca ed elasticità. Si cercò allora di sfruttare le qualità che le caratterizzavano compensando i difetti con dei riempitivi (filler) (Chaput, 2021).

Ancora oggi sia le resine, sia i filler sono oggetto di studio poiché si desidera ottenere un equilibrio nella viscosità, nelle caratteristiche meccaniche, nella contrazione da polimerizzazione e in altre caratteristiche dei compositi dentali, bilanciando la composizione e il rapporto dei monomeri della resina e variando le tipologie dei riempimenti. La **Figura 1.1** riporta una rappresentazione temporale dell'evoluzione dei diversi compositi per restauri dentali.

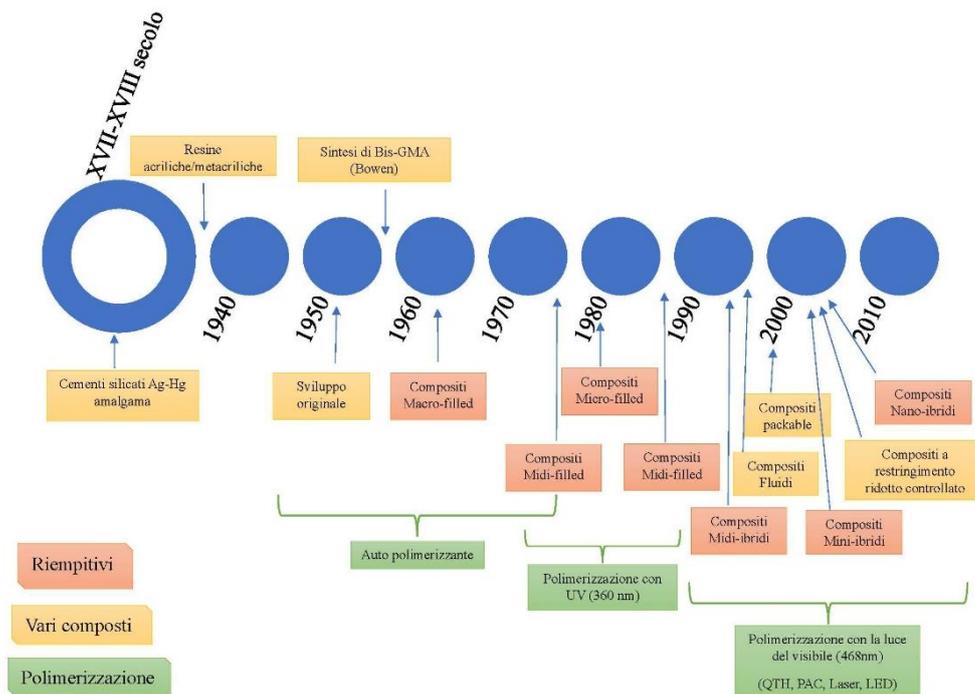


Figura 1.1: Evoluzione nel corso degli anni dei materiali per i restauri odontoiatrici diretti, tratta da (Chaput, 2021) con modifiche.

1.1 Le resine composite

I materiali compositi dentali a base di resina, noti anche come resine composite dentali, sono biomateriali costituiti da una matrice resinosa organica e da un filler organico o inorganico, combinati grazie all'azione di un agente di accoppiamento, come si nota in **Figura 1.2**.

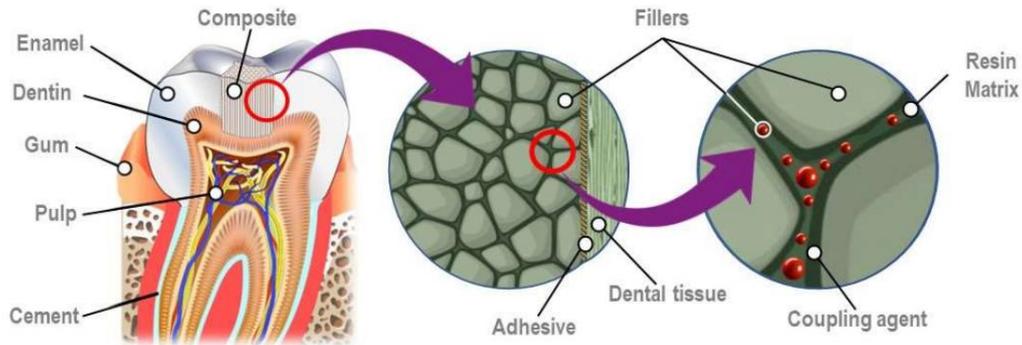


Figura 1.2: I differenti elementi che costituiscono una resina composita dentale (Riva and Rahman, 2019).

La matrice organica è ottenuta mediante la reazione di monomeri multifunzionali voluminosi (**Figura 1.3**) :

- L'aromatico bisfenolo A-glicidil metacrilato (Bis-GMA) sintetizzato e brevettato da Bowen nel 1962, che è oggi il principale costituente delle resine composite. È un monomero forte che vanta significative proprietà meccaniche e bassa contrazione da polimerizzazione, ma possiede un'elevata viscosità, dovuta al legame idrogeno intramolecolare che riduce il grado di conversione e che rende difficile l'incorporazione di cariche per rinforzare o migliorare le proprietà fisiche e meccaniche (Cho et al., 2022b).
- L'uretano dimetacrilato (UDMA), sviluppato nel 1974 da Foster e Walker (Pratap *et al.*, 2019), ha una massa molecolare simile a quella del Bis-GMA, ma una reattività superiore e una viscosità inferiore, viene sintetizzato singolarmente o in miscela con altri monomeri. Tali attributi rendono i materiali a base di UDMA potenzialmente migliori poiché hanno una minore contrazione da polimerizzazione e un più alto grado di conversione. Per ciò che riguarda la biocompatibilità, la degradazione dell'UDMA rilascia HEMA (2-idrossietil metacrilato), riconosciuto come altamente citotossico (Kammer et al., 1999).
- Il bisfenolo A polietilene glicol dietero dimetacrilato (Bis-EMA), è un monomero simile al Bis-GMA dato che contiene due gruppi aromatici, ma senza i due gruppi ossidrilici (OH). Essenziali vantaggi sono la bassa viscosità, il basso assorbimento di acqua e la bassa contrazione da polimerizzazione, eppure per via di impedimenti sterici, il suo grado di conversione del doppio legame è basso.

Il Bis-GMA e l'UDMA, sono talvolta combinati e rappresentano i monomeri di base della formulazione delle resine composite. Essi non sono utilizzati in forma pura, ma diluiti con altri monomeri che facilitano l'introduzione di cariche minerali e la manipolazione.

Tra i più comuni diluenti si riporta il dimetacrilato di trietilenglicole (TEGDMA), il quale è poco viscoso e ha un'elevata reattività, anche se è tossico e a causa della significativa affinità delle catene polietere per le molecole d'acqua, l'assorbimento di acqua aumenta. Per evitare questo effetto, sono stati proposti diluenti idrofobici come l'HDDMA e il DMA (Pratap et al., 2019).

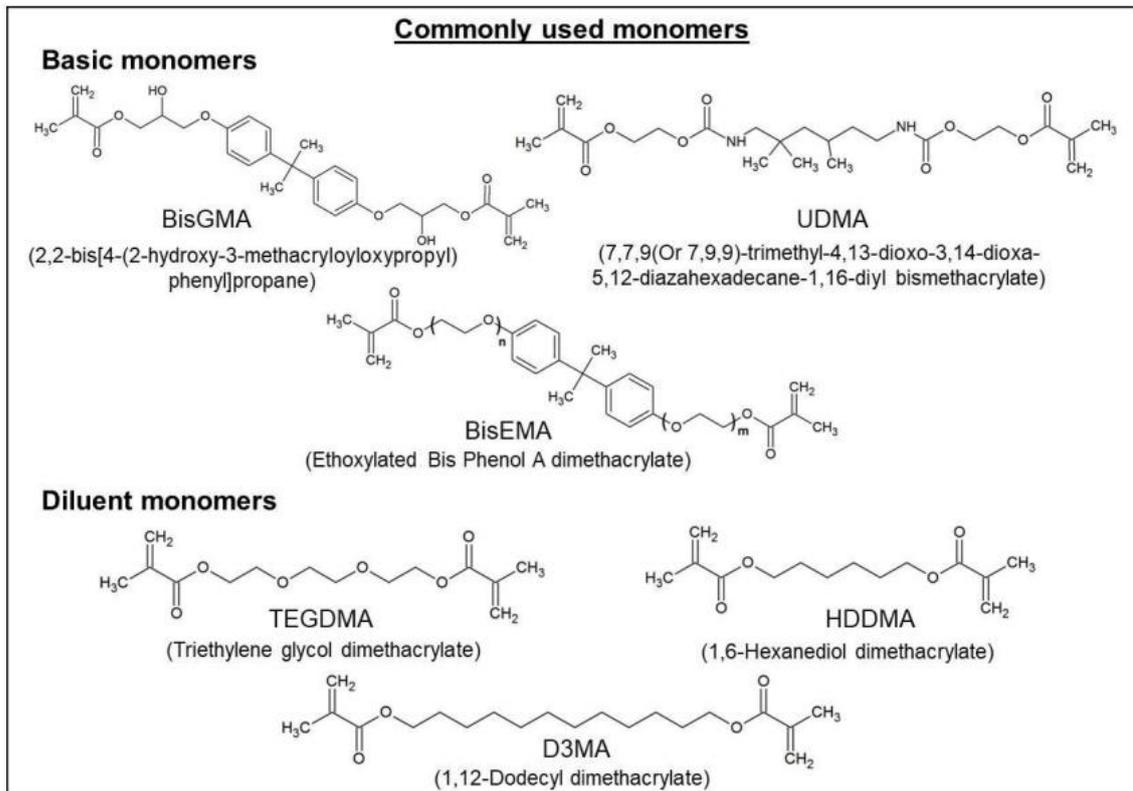


Figura 1.3: Struttura chimica dei principali monomeri che costituiscono le resine composite.
 (Chaput, 2021)

I riempitivi, comunemente denominati filler, che rappresentano la fase dispersa, sono inseriti nella matrice resinosa solitamente con una composizione compresa tra 30-70 % o 50-85% del volume. È importante sottolineare come l'origine del riempitivo, il sistema con cui viene ottenuto e la quantità aggiunta determinano in larga misura le proprietà meccaniche del materiale da restauro dal momento che il loro utilizzo è necessario per rinforzare la resina, ridurre il coefficiente di espansione termica e la contrazione durante la polimerizzazione e migliorare l'estetica del restauro, fornendo radiopacità. Soprattutto l'incremento del carico del filler gioca un ruolo rilevante poiché implica sia una maggiore resistenza all'usura e migliori proprietà fisiche, ma anche elevata viscosità. Quelli maggiormente in uso sono l'ossido di silicio e di zirconio, i quali possono essere presenti in forma combinata, il fluoruro di itterbio e il bario. Una loro classificazione può essere fatta sulla base della composizione chimica, morfologia e dimensioni delle particelle che li costituiscono (**Figura 1.4**).

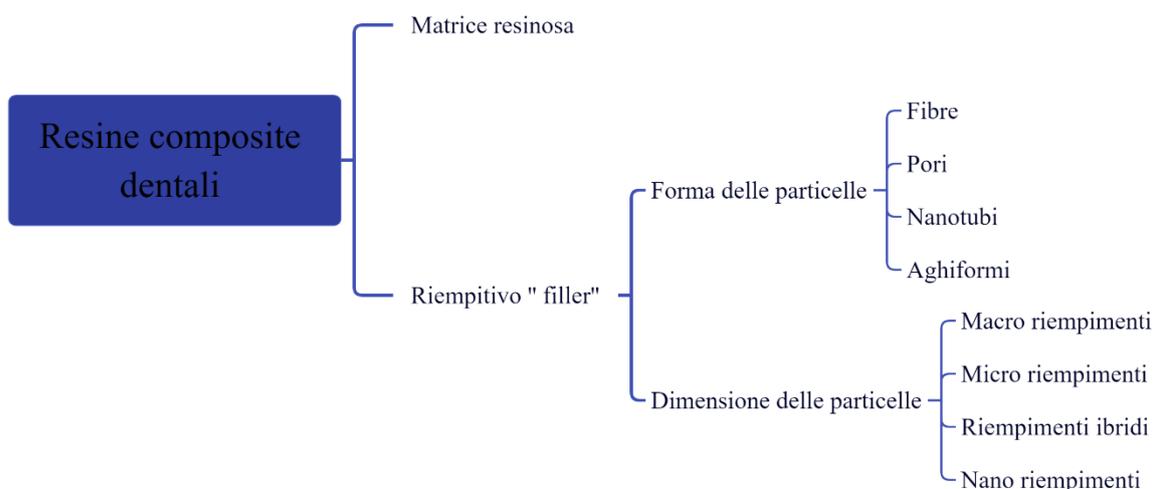


Figura 1.4: Classificazione dei compositi resinosi, secondo dimensione e forma del filler, tratta da (Elfakhri et al., 2022) con modifiche.

Nello specifico, in accordo con la grandezza delle particelle, è possibile fare una distinzione tra macro filler, micro filler, nano filler e filler ibridi (**Figura 1.5**).

I primi materiali di riempimento furono introdotti intorno al 1960. Questi erano costituiti da macro particelle di dimensione tra 10-50 μm inserite all'interno della matrice di resina Bis-GMA/TEGDMA a una concentrazione di circa 55-65 (vol%). Questa prima classe di filler migliorò, da un lato la resistenza alla compressione, la durezza, il modulo elastico, mentre dall'altro ridusse il ritiro da polimerizzazione e l'espansione termica. Nonostante i punti di forza di questa prima classe di filler, le grandi dimensioni delle particelle favorivano una rapida usura e una perdita di materiale riempitivo. Tali debolezze determinavano una lieve lucidatura e un'estetica carente (Elfakhri et al., 2022).

Per compensare gli svantaggi sopra descritti, nacquero i micro filler. Quest'ultimi erano caratterizzati da particelle di micro silice di dimensione inferiore, di circa 40 nm, aventi migliori proprietà di usura e lucidatura. Tuttavia, tali particelle provocavano l'assorbimento di acqua, un più alto coefficiente di espansione termica, una diminuzione del modulo elastico e una limitata resistenza alla frattura rispetto ai compositi macro riempiti a causa del basso carico di riempitivo. Per contrastare tali aspetti negativi, furono prodotti dei riempitivi pre-polimerizzati (PPRF) di dimensioni maggiori, al fine di ridurre la contrazione da polimerizzazione e di salvaguardare la lucidatura, anche se questi possedevano una ridotta matrice resinosa, la quale comprometteva le proprietà meccaniche (Elfakhri et al., 2022).

Ai micro filler pre-polimerizzati, seguirono i riempitivi "ibridi" con particelle di dimensioni "macro" e "mini" per giungere ad un buon compromesso tra resistenza e proprietà estetiche, siccome l'avanzamento delle tecniche di fresatura aveva portato a compositi "mini fill" con particelle di 0.4-1 μm e particelle di micro silice (Elfakhri et al., 2022).

I recenti progressi hanno consentito la generazione di compositi "nano fill" con dimensioni di particelle tra 5-100 nm, che possono essere dispersi singolarmente o come agglomerati.

Grazie alle eccellenti proprietà di lucidatura e alle ridotte dimensioni delle particelle, sono in grado di conferire una finitura migliore al restauro. Inoltre, in virtù della grande energia superficiale libera le particelle sono in grado di instaurare legami molto forti con sé stesse e con altre, offrendo una migliore resistenza a frattura e usura (Elfakhri et al., 2022).

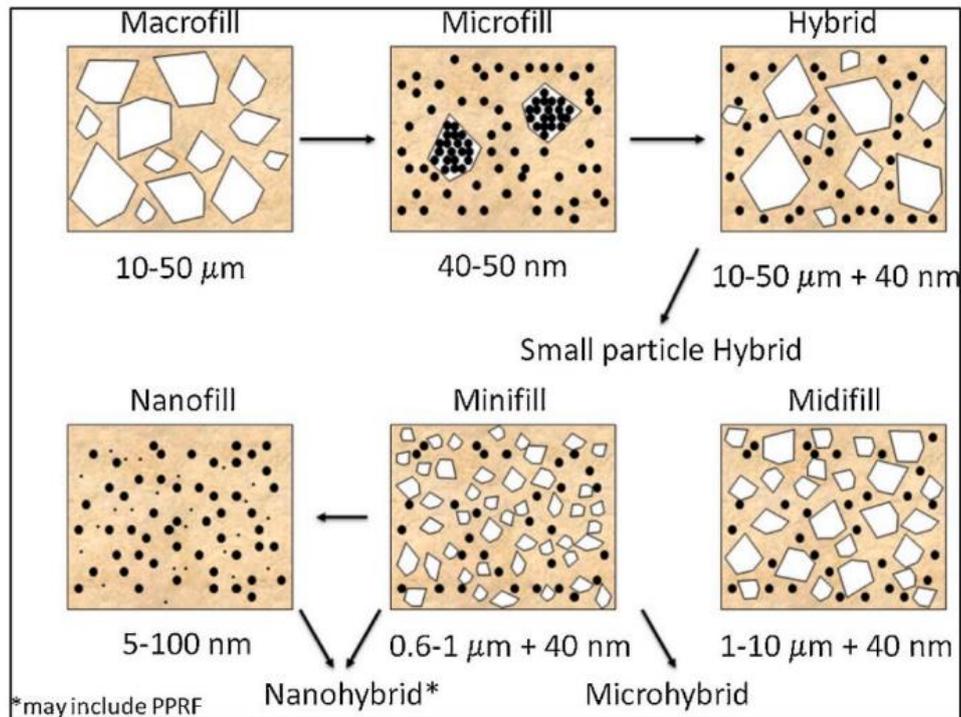


Figura 1.5: Composizione dei filler dei compositi resinosi (Elfakhri et al., 2022).

I riempitivi presenti nella matrice resinosa possono trovarsi sotto forme diverse quali, fibre, particelle aghiformi (whiskers), particelle porose e nanotubi per aumentare le proprietà meccaniche, quali resistenza e modulo elastico.

Le fibre sono materiali omogenei allungati e flessibili, generalmente con un elevato rapporto d'aspetto, ovvero il rapporto tra la lunghezza e il diametro o lo spessore della sezione trasversale. Le fibre di vetro sono le più utilizzate nei compositi dentali poiché oltre ad essere poco costose, presentano elevate proprietà meccaniche e un eccellente legame con la matrice resinosa (Elfakhri et al., 2022).

Le particelle aghiformi "whiskers" sono rigide, prive di difetti poiché non possiedono imperfezioni cristallografiche e hanno un rapporto d'aspetto basso (Elfakhri et al., 2022). I whisker ceramici sono impiegati nei compositi per migliorare la resistenza alla flessione e la tenacità alla frattura dei compositi. L'uso di whisker di nitrato di silicio mostra una migliore resistenza e tenacità dei compositi di resina dentale rispetto ai whisker di carburo di silicio, che invece, migliorano il modulo e la durezza rispetto al nitrato di silicio. Nonostante migliorino le proprietà meccaniche dei compositi, tuttavia, non sono ancora in grado di prevenire la carie secondaria (Cho et al., 2022b).

I riempitivi porosi, a differenza di quelli densi possono essere integrati nella matrice resinosa liquida, creando un forte legame con essa e incrementando di conseguenza la

resistenza all'usura. In particolare, i riempitivi porosi in vetroceramica migliorano la resistenza alla flessione e il modulo elastico dei compositi (Elfakhri *et al.*, 2022).

I nanotubi sono riempitivi fibrosi cavi con un elevato rapporto d'aspetto e conferiscono ai compositi dentali, proprietà simili a quelle delle fibre (Elfakhri *et al.*, 2022). Esistono diverse composizioni chimiche, come i nanotubi di carbonio o di allosite (HNT). Quest'ultimi grazie alle loro caratteristiche fisiche e chimiche, al basso costo e alla buona biocompatibilità si rivelano migliori rispetto ad altri tipi di nanotubi (Cho *et al.*, 2022b).

Come illustrato in **Figura 1.6**, per facilitare l'interazione chimica tra il filler e la matrice resinosa organica, si ricorre all'uso di agenti di accoppiamento come quelli a base di silano, i quali devono essere necessariamente compatibili con le particelle del riempimento. Possono essere descritti con una struttura chimica pari a X_3SiY , dove il primo termine (X) rappresenta un gruppo cloro o un alcossi o un acetossi, mentre il terzo (Y) contiene un gruppo reattivo, come un gruppo vinilico, epossidico o amminico che si combina con i materiali organici e che migliora l'adesività all'interfaccia (Nihei, 2016).

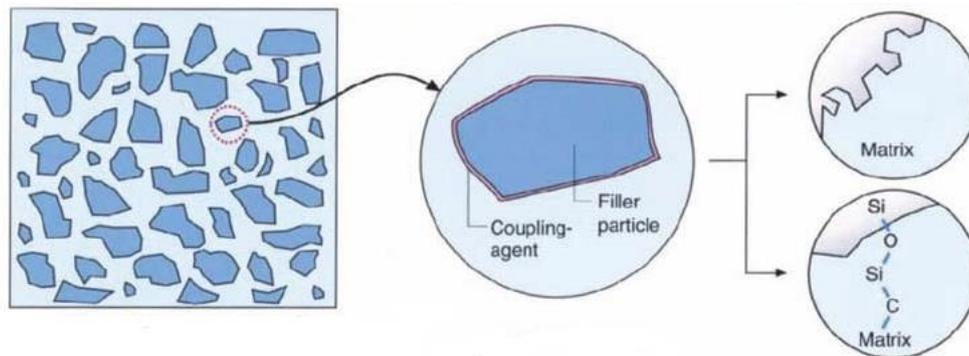


Figura 1.6: Illustrazione dell'azione del silano come agente di accoppiamento, tratta da ([Composites—Background | Pocket Dentistry](#)) con modifiche.

1.1.1 Vantaggi e svantaggi dei compositi a base di resina

I compositi resinosi dentali vantano un'efficienza estetica e proprietà meccaniche simili a quelle dello smalto e/o della dentina che andranno a sostituire. Ciò risulta di particolare importanza poiché se avessero proprietà meccaniche inferiori a quelle richieste potrebbero causare la frattura del materiale da restauro, e se avessero, di contro, proprietà meccaniche superiori potrebbero danneggiare i tessuti sani. I compositi a base resinosa, inoltre, possiedono un eccellente sistema adesivo che permette loro di legarsi alla struttura dentale senza la necessità di una preparazione rigorosa della cavità, comportando così una minor perdita di struttura dentale. Tuttavia, il posizionamento di tali compositi per restauri posteriori presenta limiti come la sensibilità all'umidità, la scarsa penetrazione della luce di polimerizzazione nella profondità della cavità e la contrazione da polimerizzazione. Per sopperire a questi effetti, si richiede un adeguato isolamento del dente e si raccomanda una tecnica di stratificazione incrementale per cavità ampie, maggiori di 2 mm con incrementi al massimo di 2 mm, poiché essa migliora la penetrazione della luce, consentendo una completa polimerizzazione del materiale e si ritiene che riduca le sollecitazioni di polimerizzazione e il fenomeno della contrazione (Li *et al.*, 2015).

Seppur fortemente consigliata, la tecnica incrementale richiede un elevato tempo di esecuzione del restauro e vi sono sia il rischio di contaminazione tra gli strati, sia il rischio di generare vuoti nel restauro, in quanto una non corretta esecuzione fa sì che alcune aree di resina siano parzialmente polimerizzate, compromettendo la resistenza e la sigillatura del restauro o causando sensibilità post-operatoria e fallimento precoce del restauro (Li et al., 2015).

Di conseguenza, sul finire degli anni '90, sono stati introdotti i compositi Bulk-Fill per semplificare e accelerare il posizionamento dei compositi resinosi posteriori in cavità di grandi dimensioni.

1.1.2 Compositi resinosi Bulk- Fill

I compositi Bulk-Fill, come le resine composite convenzionali, sono caratterizzati da una matrice resinosa organica, costituita da monomeri foto polimerizzabili e da riempitivi, quali trifluoruro di itterbio, vetro di bario, e particelle di zirconio/silice (Nihei, 2016). È grazie al ridotto carico dei riempitivi se si ha avuto l'ascesa di tale compositi, poiché questo incrementa la radiopacità, consente una profondità di polimerizzazione maggiore, fino a 4-5 mm e rende anche l'estetica superiore per l'affinità con lo smalto. Essi si contraddistinguono anche per il basso stress da polimerizzazione e la grande resistenza alle forze masticatorie.

A seconda della reologia, è possibile classificare i compositi Bulk-Fill per i restauri in (**Figura 1.7**) (Chesterman *et al.*, 2017):

- Base Bulk-Bill ("Flowable");
- Full-Body Bulk-Fill ("Sculptable")

In particolare, la prima classe di compositi fu introdotta nel 1996 per soddisfare la richiesta di una resina meno viscosa che fosse in grado di adattarsi maggiormente alla cavità del restauro. Difatti sono compositi convenzionali con un minor carico di riempitivo, compreso tra il 37% e il 53% (volume) che riduce non solo la viscosità, ma ne aumenta anche la flessibilità, rendendoli più facilmente deformabili sotto sforzo (Baroudi and Rodrigues, 2015a).

I compositi flowable sono confezionati in piccole siringhe per consentire una facile erogazione rendendoli così ottimali per cavità che altrimenti sarebbero difficili da raggiungere, anche se per completare il restauro è necessario realizzare uno strato finale mediante resine convenzionali o resine ad alta viscosità (Baroudi and Rodrigues, 2015), a causa di resistenza all'usura e proprietà di durezza entrambe ridotte.

I compositi Full-Body, più comunemente noti come compositi Bulk-Fill, presentano un'elevata viscosità, che li rende resistenti all'usura e alla frattura, oltre che "sculpibili" favorendo anche un buon punto di contatto e permettendo loro di riempire la cavità con un singolo incremento fino a 4 mm di profondità (Kalotra et al., 2020).

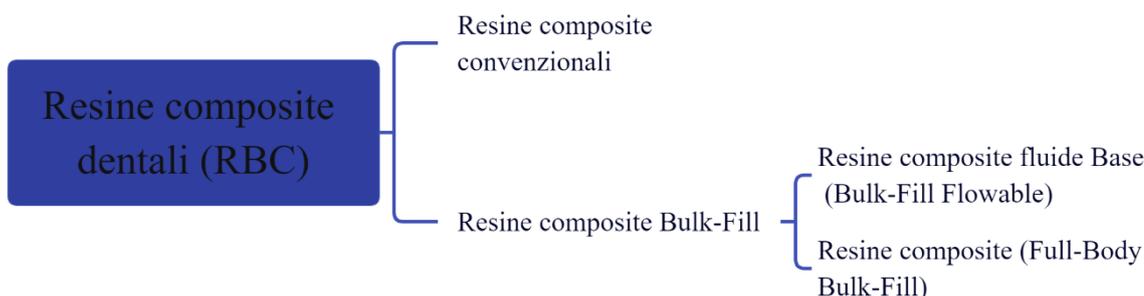


Figura 1.7: Classificazione delle tipologie di resine composite.

1.1.3 Applicazione delle resine composite

Ogni intervento conservativo prevede la preparazione della cavità dentaria. Nello specifico, in base alla posizione delle lesioni cariose, il dentista americano G.V. Black nel 1908 classificò le preparazioni dentali in cinque classi differenti, tuttora in uso. Successivamente fu introdotta un'ulteriore classe (VI). La classe I si riferisce a lesioni localizzate in fosse o fessure, che comprendono le superfici occlusali di premolari e molari, i due terzi occlusali delle superfici facciali e linguali dei molari e le superfici linguali degli incisivi. Tutte le altre classi sono lesioni posizionate su superfici lisce, quali superfici prossimali dei denti posteriori (classe II) superfici prossimali dei denti anteriori (classe III e IV), superfici facciali o linguali (classe V) e sui bordi dei denti anteriori (VI). Il restauro diretto è applicato a tutte le classi di Black e viene eseguito in una sola seduta, mentre per restauri di II e IV Classe di grandi dimensioni si prevedono restauri indiretti, eseguiti in due fasi separatamente. Nella prima seduta si esegue la rimozione della carie e la preparazione della cavità dove verrà realizzato il restauro, nella seconda seduta si procede con l'applicazione del materiale resinoso (Simoni,2019).

La **Figura 1.8**, riporta una rappresentazione grafica di ciascuna classe della cavità orale, indicando in azzurro la posizione della carie sul dente.

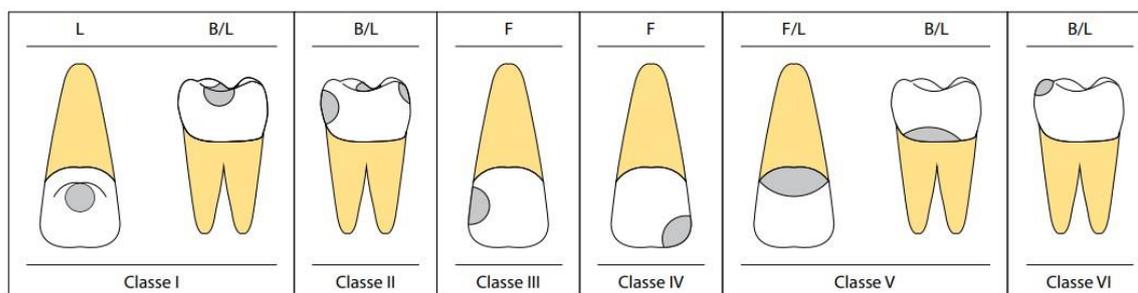


Figura 1.8: Classificazione delle classi della cavità orale secondo G.V. Black (Simoni, 2019).

In seguito alla preparazione della cavità orale, si può procedere con l'applicazione del materiale composito, la cui adesione al dente è garantita mediante appositi sistemi di adesione. Infatti, l'ascesa dei compositi resinosi dentali è stata possibile grazie alla

contemporanea introduzione di adesivi smalto-dentinali, i quali rappresentano il fulcro dei principi di minima invasione dell'odontoiatria restaurativa e la loro affidabilità clinica permette di salvaguardare i tessuti sani del dente (Sacco,2012). Il primo ad introdurli fu Buonocore nel 1956, il quale sviluppò la mordenzatura dello smalto mediante un acido (Sato *et al.*, 2021). In seguito, sono state introdotte due tipologie di adesione smalto-dentina, total-etch (etch and rinse) e self-etch (etch and dry), ancora largamente impiegate.

Nel primo caso si procede con una mordenzatura totale, ossia di smalto e dentina contemporaneamente mediante un acido forte per rimuovere gli "smear layer" e "smear plugs" aumentando così l'area di adesione disponibile (Albaladejo *et al.*, 2010).

Nello specifico, il termine mordenzatura è riferito all'utilizzo di un liquido o un gel a base di acido ortofosforico al 37%, denominato appunto "mordenzante", al fine di rendere ruvide le superfici dello smalto dentale e aumentare le forze di adesione delle resine composite nelle terapie di odontoiatria restaurativa. Lo "smear layer" è definito come uno strato deformato di materia organica ed inorganica dovuto ad una riduzione della dentina e dello smalto; durante la sua formazione i detriti sono spinti a distanze variabili nei tubuli dentali creando gli "smear plugs". Per evitare residui di mordenzante che potrebbero rendere inefficiente l'adesione dei compositi resinosi, si esegue un lavaggio di controllo. Inoltre, prima la soluzione adesiva (primer e bonding) si esegue un'azione di asciugatura.

Invece per il metodo self-etch, i mordenzanti non devono essere risciacquati poiché inglobano già il primer. Questi garantiscono una ridotta sensibilità postoperatoria oltre che una riduzione dei tempi di lavoro vista la semplicità dell'operazione (Giannini *et al.*, 2015).

1.1.4 La fotopolimerizzazione e il grado di conversione

In odontoiatria, i compositi resinosi utilizzati per i restauri dentali mediante il processo di polimerizzazione passano dall'avere una consistenza più o meno fluida ad indurirsi e tale reazione può essere attivata chimicamente o fisicamente. Nel primo caso, l'iniziatore e la resina sono presenti in due contenitori separati e solo in seguito al loro contatto si avvia il processo di polimerizzazione. Nel secondo caso, l'iniziatore è contenuto nella resina e viene attivato quando il materiale è esposto a luce ultravioletta o visibile. Quest'ultima metodologia, nota anche come fotopolimerizzazione è applicata alle resine analizzate nel presente lavoro di tesi (Riva and Rahman, 2019).

Come illustrato in **Figura 1.9**, la reazione di polimerizzazione radicalica che avviene durante l'irradiazione del campione contenente la resina, consta di due fasi.

La prima fase, coinvolge la reazione di decomposizione dei foto-iniziatori, attivati tramite una sorgente luminosa come ad esempio una lampada MULTI-LED, per formare radicali liberi, che sono specie altamente reattive. I foto iniziatori maggiormente utilizzati sono il Canforchinone (CQ) e l'Etil(4-dimetilamino) benzoato (EDMAB) (Okulus *et al.*, 2014).

Successivamente si ha la seconda fase (reazione di inizio) in cui il radicale formatosi dall'iniziatore reagisce con il monomero insaturo, attaccando il legame π e con conseguente rottura dei doppi legami metacrilici nella struttura del Bis-GMA, formando così un nuovo radicale al quale resta unito.

La reazione procede (propagazione) con l'aggiunta successiva di altri monomeri sul primo radicale della catena in accrescimento e la catena si propagherà con spostamento del centro attivo radicalico all'estremità della stessa, ottenendo una catena polimerica più lunga e il materiale sarà polimerizzato finché viene irradiato.

Per valutare l'efficienza di un restauro odontoiatrico realizzato con resine composite è fondamentale calcolare il loro grado di conversione (GC), poiché esso influenza

notevolmente le proprietà dei materiali. Avere un grado di conversione massimo implica aver una completa polimerizzazione del composito dentale e quindi l'assenza di monomeri non reagiti (De Santis and Baldi, 2004). Questa è una situazione ideale. Infatti, vi sono sempre monomeri che non riescono a legarsi alla catena polimerica in accrescimento e che rimangono non reagiti nella resina. I monomeri non reagiti, definiti come monomeri residui, possono essere rilevati mediante la valutazione del grado di conversione. Questo, infatti, quantifica il numero di doppi legami di carbonio (C=C) trasformati durante la polimerizzazione in legami singoli di carbonio (C-C) (Grassini et al., 2022).

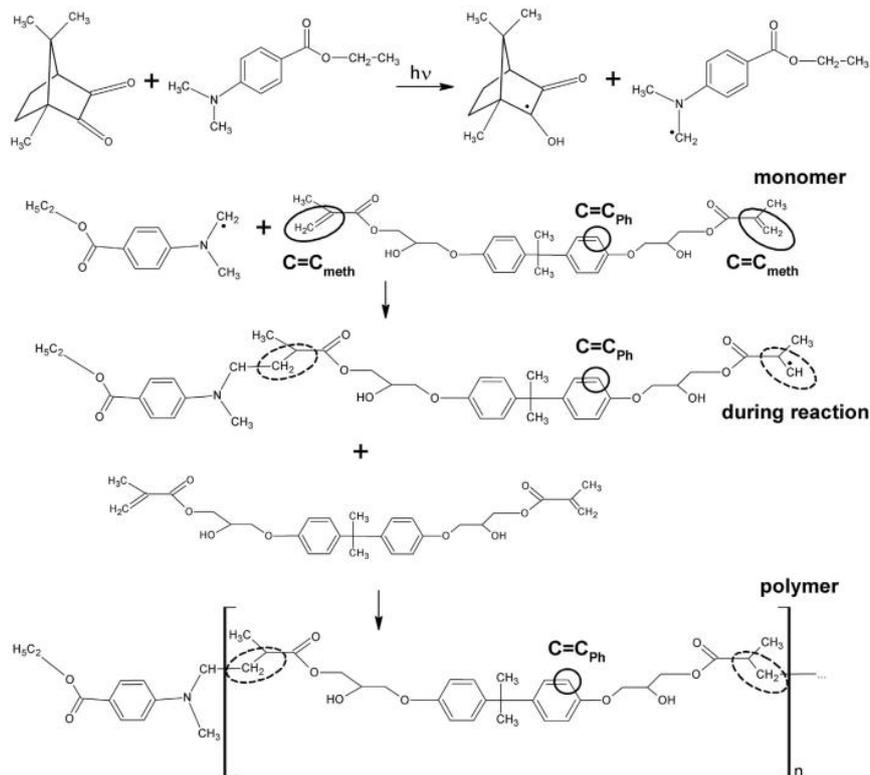


Figura 1.9: Lo schema della reazione di fotopolimerizzazione considerando il Bis-GMA come monomero costituente la resina composita (Okulus et al., 2014).

1.2 La Spettroscopia Raman

La spettroscopia Raman è una tecnica largamente utilizzata per l'analisi dei compositi dentali. Tale tecnica permette di identificare i componenti che li costituiscono, grazie all'energie caratteristiche dettate dalle loro modalità di vibrazione (Khan et al., 2017).

La tecnica si basa sull'effetto Raman osservato sperimentalmente nel 1928 dall'omonimo fisico indiano ed è stata scelta come metodo di analisi delle resine studiate nel presente lavoro per la sua non invasività e per la capacità di non essere distruttiva.

L'effetto Raman è una conseguenza dell'interazione tra il campione e una radiazione monocromatica significativamente intensa, di lunghezza d'onda compresa tra le regioni dell'IR e dell'UV (**Figura 1.10**).

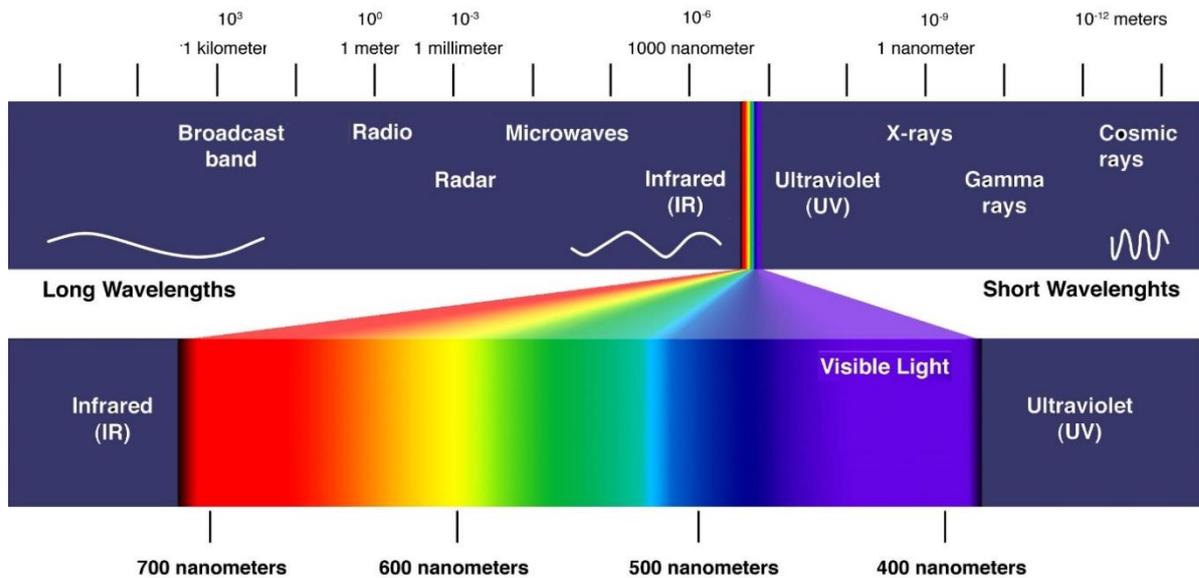


Figura 1.10: Spettro elettromagnetico tra IR e UV.

Una parte della radiazione emessa passa indisturbata attraverso il campione, una piccola parte invece diffonde in tutte le direzioni dello spazio però mantenendo la frequenza della radiazione incidente. Questa diffusione elastica è nota come ‘Rayleigh scattering’.

È presente una parte ancora più piccola della radiazione, che è ugualmente diffusa in tutte le direzioni come la precedente, ma con frequenze diverse da quella della radiazione incidente e la differenza tra le due prende il nome di Raman Shift. In tal caso si parla di Raman scattering.

Gli spettri Raman riportano sull’asse orizzontale il numero d’onda (inverso della lunghezza d’onda, espresso in cm^{-1}) e su quello verticale l’intensità della luce diffusa e sono determinati dagli stati energetici vibrazionali, caratteristici di specifici gruppi funzionali e legami chimici.

I parametri che contraddistinguono uno spettro Raman sono l’intensità dei picchi, la loro posizione e la loro larghezza.

La prima permette di ricavare la concentrazione dei materiali in esame, la seconda espressa in termini di numeri d’onda, è riconducibile ad un certo composto poiché correlata ai modi vibrazionali dei gruppi che lo costituiscono, infine la terza può essere correlata a caratteristiche come la presenza di difetti o impurità o per valutare il grado di cristallinità.

Difatti i materiali caratterizzati da una diversa composizione hanno modi vibrazionali diversi e possono essere discriminati attraverso la spettroscopia.

Come precedentemente menzionato, una misura Raman coinvolge un raggio laser incidente sulle molecole del campione e nel caso in cui queste si trovano in uno stato vibrazionale eccitato, la luce diffusa avrà energia maggiore (Anti-Stokes Scattering). In caso contrario si ha, o una diffusione elastica (Rayleigh Scattering) o una parte dell’energia luminosa è catturata in modo da incrementare l’energia vibrazionale della molecola. In tal caso la luce diffusa avrà energia minore (Stokes Scattering) (**Figura 1.11**).

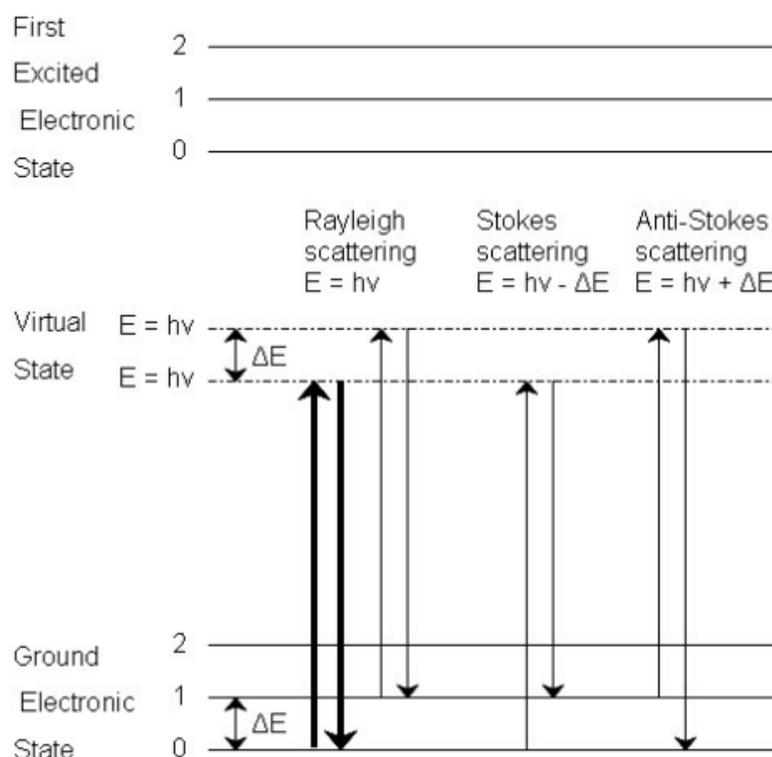


Figura 1.11: Rayleigh scattering, Stokes scattering and anti-Stokes scattering (Khan et al., 2017) .

La spettroscopia Raman è una metodologia particolarmente apprezzata in quanto possiede numerosi vantaggi. È non distruttiva, altamente specifica e poco invasiva. Permette di rilevare contemporaneamente più molecole, non richiede una particolare preparazione del campione e consente di eseguire misurazioni tramite sonde a fibra ottica. Di contro però i costi delle apparecchiature sono relativamente elevati, i tempi di acquisizione dei dati sono lunghi e le eventuali impurezze presenti nei campioni potrebbero causare fluorescenza e rendere difficile l'acquisizione dello spettro.

1.3 Valutazione del grado di conversione

La spettroscopia, di tipo Raman nel presente lavoro, costituisce un metodo diretto per la valutazione del GC, grazie alle informazioni ricavabili dagli spettri.

Nello specifico il grado di conversione può essere calcolato mediante l'equazione **1.1** riportata di seguito:

$$DC = \left[1 - \frac{R_p}{R_r} \right] 100 \quad (\text{Grassini } et al., 2022) \quad (1.1)$$

dove R è il rapporto tra le altezze o le aree dei picchi corrispondenti ai doppi legami alifatici (C=C) e ai doppi legami (C=C) aromatici per un campione polimerizzato (R_p) e in uno di riferimento non polimerizzato (R_r) (Gauthier *et al.*, 2005). In particolare, R è definito dall'equazione 1.2:

$$R = \frac{\text{Picco}_{\text{Alifatico}}}{\text{Picco}_{\text{Riferimento}}} \quad (\text{Grassini } et al., 2022) \quad (1.2)$$

Dagli spettri emessi si nota che, i doppi legami alifatici sono individuati da picchi che aumentano o si riducono in area e in altezza durante la polimerizzazione, mentre i doppi legami aromatici rimangono pressoché inalterati. Per tale regione, quest'ultimi sono denominati picchi di riferimento.

Alcune resine composite si diversificano per l'assenza o perdita dei doppi legami aromatici. In tal caso, come picchi standard si considerano quelli associati per esempio allo stretching del gruppo C-H o del gruppo C=O (De Santis and Baldi, 2004).

La selezione della resina composita da utilizzare per eseguire un restauro si basa sul grado di conversione. Elevati valori di conversione implicano sia molecole polimeriche più grandi che danno luogo a migliori proprietà meccaniche dei materiali e sia una minor quantità di monomeri residui. In caso di bassi valori di grado di conversione i monomeri non reagiti potrebbero fuoriuscire dal restauro ed esercitare effetti potenzialmente citotossici e genotossici. Una resina caratterizzata da un maggior grado di conversione può contare su un minor assorbimento d'acqua. L'efficienza della polimerizzazione diminuisce gradualmente con l'aumentare della profondità poiché lo scattering affievolisce la luce di polimerizzazione (Alshali, Silikas and Satterthwaite, 2013).

Tale efficienza si riduce anche nel tempo poiché i materiali compositi nell'ambiente orale subiscono una degradazione, sia per le diverse forze meccaniche a cui devono resistere, ma anche per l'umidità, le temperature e i valori di pH a cui sono esposti. Pertanto, per tenere conto dell'effetto di questi parametri sul grado di conversione e quindi sulla longevità del restauro dentale, le situazioni a cui sono sottoposti i materiali compositi durante la loro funzione possono essere simulate. Tali simulazioni possono essere eseguite mediante diversi protocolli, come il termociclaggio, l'immersione in mezzi liquidi come etanolo o acqua, la simulazione della spazzolatura e l'invecchiamento alla luce (Rocha *et al.*, 2017).

2 Materiali e metodi

Nella prima parte del presente capitolo, si descrivono il tipo e la composizione delle resine utilizzate per riempire le cavità di una serie di campioni. Segue poi una descrizione della preparazione delle cavità dentali ai fini della misura. Nello specifico, sono esaminate due tipologie di resine Bulk-Fill Flowable (fluide) e tre tipologie Bulk-Fill not Flowable (non fluide). Nella seconda parte si espone la Spettroscopia Raman, che è la tecnica utilizzata in questo lavoro di tesi per l'analisi dei campioni e per la valutazione del grado di conversione. Successivamente sono descritti gli algoritmi implementati in ambiente Python per l'elaborazione dei dati, al fine di rimuovere il segnale di fondo degli spettri acquisiti, interpolare i dati mediante due tipi di distribuzioni (Lorentz e Gauss) e calcolare il grado di conversione di ciascuna resina.

2.1 *I materiali*

In questo lavoro di tesi sono state esaminate cinque resine composite:

- resina A, resina composita a base di Triciclodecani (TCD), caratterizzata da un sistema di riempitivi nanoibridi, priva di monomeri di bisfenolo A (BPA) e consente il restauro anche di cavità ampie;
- resine B-Flow e C-Fill, materiali compositi radiopachi, rispettivamente a bassa ed alta viscosità, che possono essere applicati per realizzare restauri posteriori in strati fino a 4 mm di spessore. Esse possono essere utilizzate o singolarmente o in combinazione tra loro;
- resine D-Fill e E-Flow, sono caratterizzate rispettivamente da un'alta e da una bassa quantità di riempitivo che ne influenza la viscosità. Sono entrambe radiopache e possono riempire cavità profonde fino a 5 mm.

La **Tabella 2.1** riporta la tipologia di ciascuna resina, la composizione della matrice resinosa, la composizione e la percentuale espressa in massa del riempitivo.

Tabella 2.1: Caratteristiche delle resine composite oggetto di studio.

Resina	Produttore	Tipologia	Matrice resinosa	Riempitivo	wt % del riempitivo
E-Flow	3M ESPE	Resina composita Bulk-Fill Flowable nanoriempita	Bis-GMA Bis-EMA UDMA Procrilato	Ossido di Silicio-Zirconia Trifluoruro di itterbio	64.5
D-Fill	3M ESPE	Resina composita Bulk-Fill nanoriempita	AFM AUDMA UDMA 1,12 dodecano-DMA	Ossido di Silicio-Zirconia Trifluoruro di itterbio Ossido di zirconia Ossido di silicio	76.5
C-Fill	Ivoclar Vivadent	Resina composita Bulk-Fill nanoibrida	Bis-PMA UDMA DCP AFCT Bis-EMA Bis-GMA	Ossido di Silicio-Zirconia Trifluoruro di itterbio Vetro silicato Ba-Al	79-80
B-Flow	Ivoclar Vivadent	Resina composita Bulk-Fill Flowable nanoibrida	Bis-GMA Bis-EMA DCP PCPEG-MA	Vetro silicato Ba-Al Trifluoruro di itterbio	71-72
A	Kulzer	Resina Composita nanoibrida	TCD UDMA TEGDMA	Ossido di Silicio Vetro di Ba-Al-B-F-Si	81

2.1.1 Preparazione dei campioni

Al fine di caratterizzare le resine composite in esame, prima sono state preparate le cavità dentali, poi sono state inserite in esse le resine liquide e in seguito queste si sono indurite mediante la fotopolimerizzazione con un'apposita lampada.

I denti oggetto di questo lavoro di tesi sperimentale sono stati raccolti presso il Dipartimento di Cariologia e Odontoiatria Operativa dell'Università di Torino, il cui comitato etico ha approvato il protocollo di studio (DS 00023 2020).

I campioni esaminati sono una serie di denti molari, i quali sono stati estratti per motivi parodontali entro tre mesi e in seguito allo sbrigliamento con un dispositivo a ultrasuoni, sono stati conservati in una soluzione di clorammina allo 0,5% a 4 °C. Era necessario che i denti, sotto ingrandimento ottico di tipo 20x e transilluminazione, non presentassero lesioni

di alcun genere, demineralizzazioni ovvero perdita dello smalto che protegge i denti e abrasioni o crepe. Inoltre, la dimensione della superficie occlusale, ovvero la zona triturante di un dente posteriore doveva essere idonea per preparare cavità di classe I su ciascun dente, rispettivamente di profondità pari a 2 e a 4 mm, come illustrato in **Figura 2.1**.

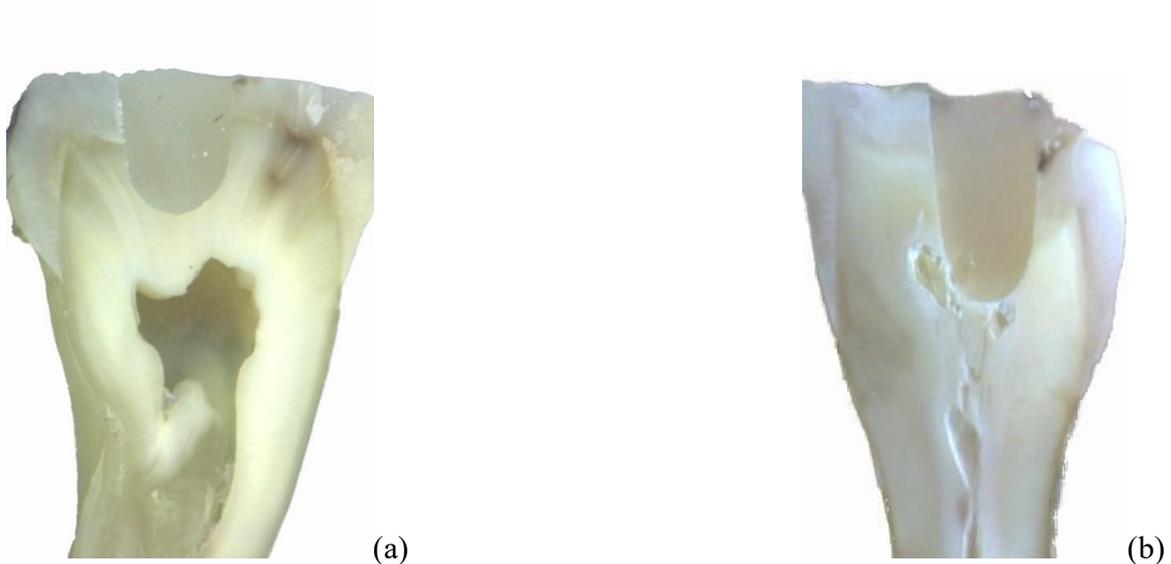


Figura 2.1: Cavità da 2 mm per la resina A (a) e cavità da 4 mm per la resina E-Flow (b).

I denti sono stati appiattiti sulle cuspidi, protuberanze visibili sullo smalto ottenendo una superficie piatta e regolare, per poter esporre la dentina medio-profonda, mantenendo dei margini di smalto a 360° e seguendo parametri standardizzati per le cavità da 2 mm e da 4 mm:

- $(3 \pm 0,1)$ mm mesio-distale;
- $(3 \pm 0,1)$ mm orale-buccale;
- $(4 \pm 0,1)$ mm e $(2 \pm 0,1)$ mm di profondità.

In **Figura 2.2**, sono rappresentate le superfici dentali sopracitate, mesio-distale e orale-buccale.

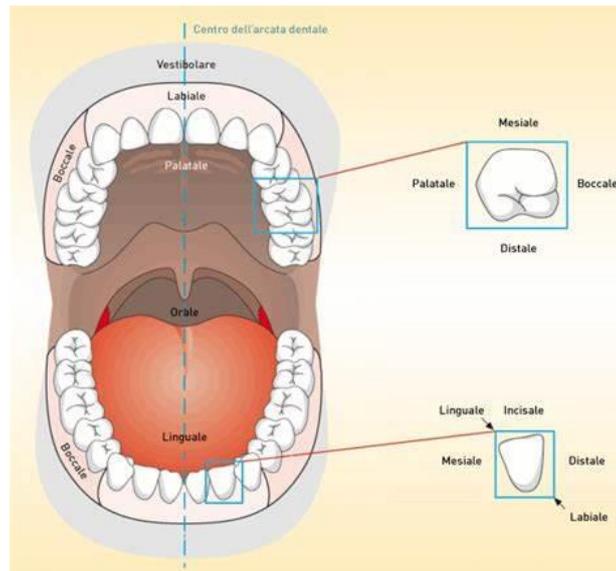


Figura 2.2:Rappresentazione delle superfici dentali (medeco.de).

Una volta preparate le cavità dentali, al loro interno è stato applicato un adesivo universale secondo la modalità self-etch.

Di seguito si riportano i passaggi eseguiti:

1. 20 s di applicazione del primer a pennello;
2. 5 s di asciugatura con aria leggera;
3. Applicazione del bonding;
4. Leggero flusso d'aria per rendere lo strato uniforme;
5. Fotopolimerizzazione per 20 s con un'unità di polimerizzazione multi-LED (Translux 2Wave; Kulzer, Hanau, Germania) a 1400 mW/cm^2 .

Successivamente, i campioni sono stati lucidati con frese diamantate fini ed extra-fini, punte di gomma (Twist DIA, Kuraray Noritake) e spazzole di nylon e per garantire il completamento della polimerizzazione, i campioni sono stati conservati in acqua distillata per 24 ore a 37°C . In seguito, per poter analizzare i campioni, questi sono stati sezionati lungo la direzione trasversale mediante con una sega diamantata. Infine, tutti i campioni sono stati rifiniti con frese diamantate a grana fine e punte di silicio per ottenere una superficie liscia.

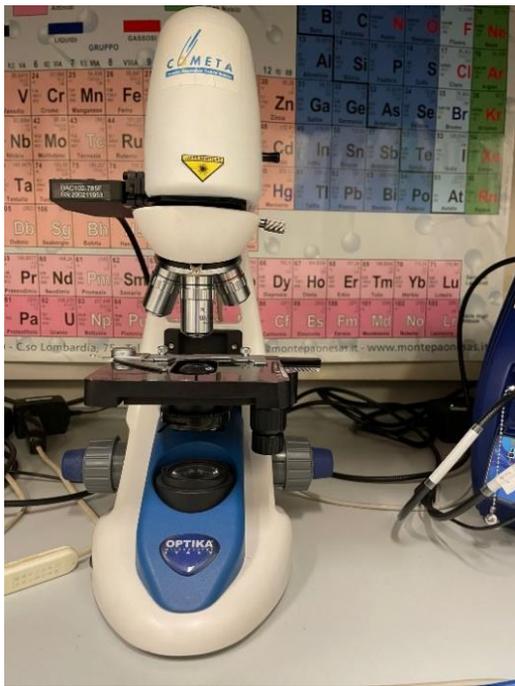
Al fine di valutare la stabilità e la durabilità di questi materiali durante la loro funzione, dopo l'applicazione all'interno della cavità orale del paziente, i campioni sono stati sottoposti a termociclaggio. Nello specifico, i campioni sono stati sottoposti a 10.000 cicli termici con temperatura tra 5 e 55°C in acqua distillata, con un tempo di permanenza di 1 minuto ciascuno.

2.2 I metodi

In questo paragrafo si descrivono le tecniche utilizzate per stimare il grado di conversione di ciascuna resina composita. I metodi analizzati sono: la spettroscopia Raman, il metodo dei minimi quadrati asimmetrici e l'interpolazione dei dati mediante la distribuzione lorentziana e gaussiana.

2.2.1 La Spettroscopia Raman

Le misure di spettroscopia Raman sono state eseguite sulle sezioni trasversali dei denti molari con uno spettrometro Raman portatile modulare (BWTEK), dotato di un laser di eccitazione monocromatico con lunghezza d'onda pari a 785 nm. I dati vengono acquisiti tramite lo spettrometro BTC675N, dotato di un sensore CCD in un intervallo compreso tra 65 cm^{-1} e 3350 cm^{-1} e con risoluzione di 6 cm^{-1} . Lo strumento è collegato al microscopio compatto BAC151, dotato di vari obiettivi intercambiabili (4x, 20x, 40x, 80x) che permettono sia l'osservazione dell'aria di misura, ma anche di focalizzare accuratamente lo spot (**Figura 2.3**).



(a)



(b)

Figura 2.3: Immagine del microscopio Raman (a) e dello Spettrometro BTC675N (b) utilizzati.

Al fine dell'analisi dei campioni, si è agito sui seguenti parametri di acquisizione:

- Il numero di spettri acquisiti;
- Il tempo di acquisizione del singolo spettro;
- La potenza del laser;
- L'obiettivo microscopico, che permette di focalizzare il fascio sulla superficie del campione.

In particolare, i parametri sono stati selezionati per ogni tipologia di materiale con lo scopo di ottimizzare il rapporto segnale/rumore dello spettro acquisito e sono riportati in **Tabella 2.2**.

Tabella 2.2 :Parametri delle misure eseguite con la spettroscopia Raman.

Resina	N. spettri acquisiti	Tempo di acquisizione dello spettro [s]	Potenza del laser [mW]	Obiettivo del microscopio
A	18	20	120	80x
B-Flow	16	20	60	80x
C-Fill	16	20	60	80x
D-Fill	16	20	60	80x
E-Flow	16	20	60	80x

Il software BWSpec per ciascuna misura restituisce uno spettro pari alla media degli spettri acquisiti. Maggiore è il numero di spettri, minore è il rumore del segnale. Per ogni spettro viene acquisita anche una misura di 'dark', eseguita con la sorgente laser spenta in modo da poter valutare i contributi di disturbo ambientale o di rumore della strumentazione, che vengono poi automaticamente sottratti in fase di salvataggio dello spettro.

Il grado di conversione è stato calcolato in funzione della profondità, in modo da poter valutare l'efficienza della trasmissione della luce di polimerizzazione attraverso il materiale composito per tutta la cavità da 4 mm. Nello specifico, le misure sono state eseguite dall'esterno della superficie occlusale sino al fondo della cavità da 4 mm, con passi di 0,5 mm, in tre punti distinti (destra, sinistra e centro), ottenendo tre profili verticali (**Figura 2.4**).

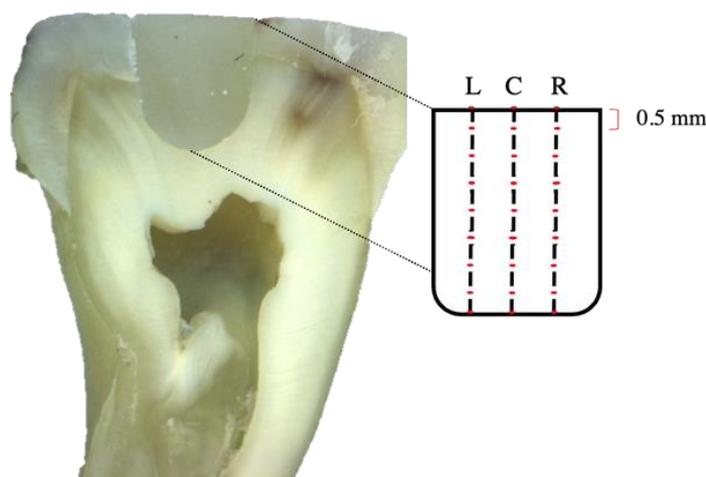


Figura 2.4:Individuazioni delle posizioni, al centro, a destra e a sinistra della cavità (Grassini et al., 2022).

Inoltre, per ciascun materiale composito, è stato misurato un campione di resina non polimerizzata come riferimento, utile per valutare il grado di conversione.

2.2.2 Analisi dei dati mediante Python

L'analisi degli spettri acquisiti è stata eseguita in ambiente Python. In particolare, è stato utile per rimuovere il segnale di fondo degli spettri acquisiti, per eseguire una deconvoluzione dei picchi di interesse, per ricavare i valori del grado di conversione e per realizzare i grafici presentati in questo lavoro.

Negli spettri Raman, un comune problema è appunto il segnale di fondo che comporta delle difficoltà nell'analisi quantitativa o qualitativa di essi. Pertanto, prima di interpretare gli spettri si rende necessaria una sua rimozione in modo da eliminare la sovrapposizione delle caratteristiche dei picchi e da estrarre le effettive intensità. Questa correzione può essere realizzata tramite differenti metodologie, come l'interpolazione, l'uso di polinomi manuali/automatici o algoritmi appositi. In particolare, l'interpolazione necessita di una selezione automatica del nodo di interpolazione, mentre i polinomi sia automatici che manuali richiedono la definizione dell'ordine del polinomio.

Nel presente lavoro, si è scelto di adoperare un algoritmo implementato in ambiente Python che esegue il metodo dei minimi quadrati asimmetrici (AsLS) (He *et al.*, 2014). Il metodo AsLS si basa sulla tecnica di smorzamento di Whittaker e consiste nell'utilizzare una funzione modello per minimizzare la somma dei quadrati delle differenze tra lo spettro grezzo e il segnale di fondo. Nello specifico, tale metodo permette di stimare il segnale di fondo, riportato in arancione in **Figura 2.5**. In seguito alla rimozione del segnale di fondo, si ottiene lo spettro riportato in **Figura 2.6**.

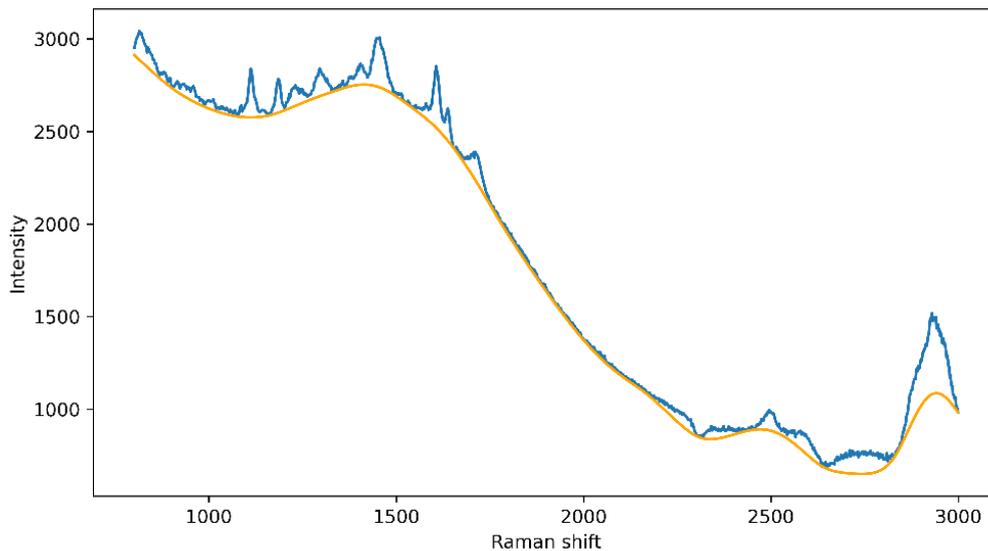


Figura 2.5: Esempio di uno spettro acquisito direttamente dal software BWSpec con evidenziato in arancione il segnale di fondo.

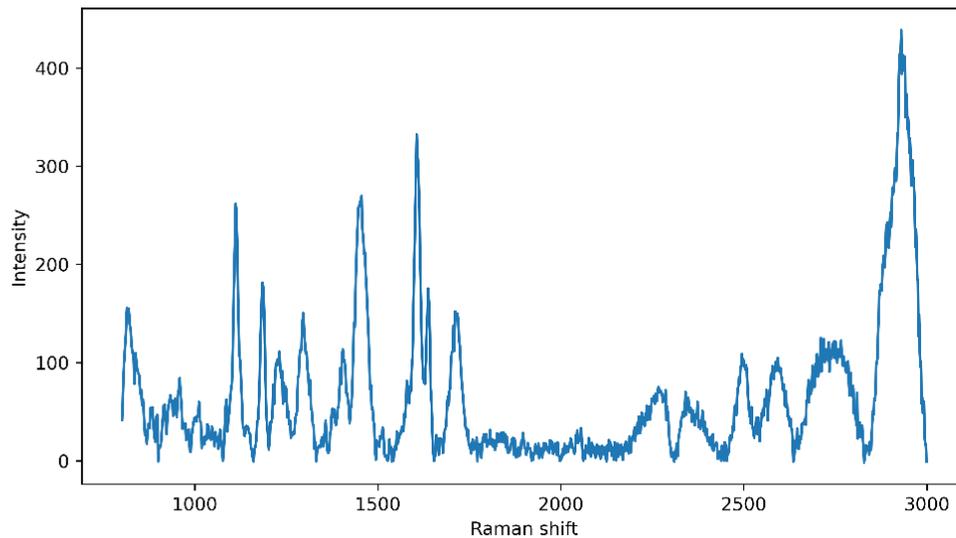


Figura 2.6 :Esempio di uno spettro a cui è stato sottratto il rumore di fondo.

Una volta ottenuto lo spettro senza il segnale di fondo, è stato necessario estrarre informazioni come la posizione dei picchi, la loro intensità e il valore dell'area sottesa al picco per poter calcolare il grado di conversione.

Al fine di interpolare adeguatamente i dati e quindi trovare uno spettro che li rappresenta correttamente, è stato necessario eseguire una deconvoluzione dei picchi mediante implementazione dell'algoritmo di Levenberg-Marquardt, noto come metodo dei minimi quadrati smorzati (LMA) (Lempel *et al.*, 2016). Tale metodo prevede una decomposizione dei picchi in modo da estrarre quelli che si intersecano. Per estrapolare ogni picco e le conseguenti informazioni che racchiude, si sono utilizzate due diverse distribuzioni, quella Lorentziana e quella Gaussiana (Islam *et al.*, 2019).

La distribuzione di Gauss, anche conosciuta come distribuzione normale, è una distribuzione di probabilità continua con una forma a campana simmetrica (**Figura 2.7**).

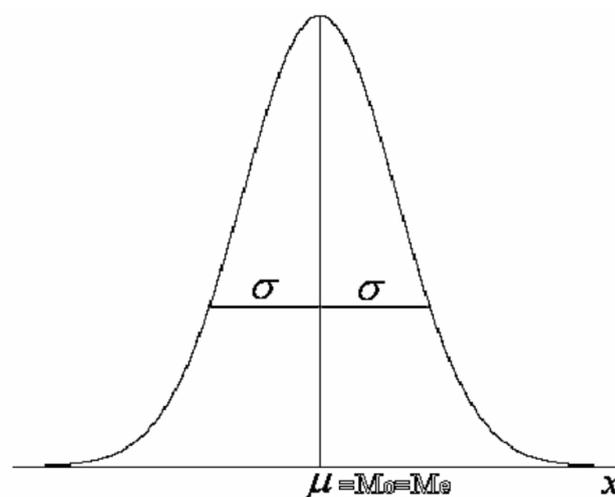


Figura 2.7: Curva a campana della distribuzione di Gauss.

La funzione di densità di probabilità della distribuzione di Gauss è riportata nell'equazione 2.1.

$$f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-0.5\left(\frac{x-\mu}{\sigma}\right)^2} \quad (2.1)$$

Essa è caratterizzata dalla media μ e dalla deviazione standard σ , che indicano rispettivamente il valore centrale della distribuzione e la dispersione dei dati intorno alla media, definita dall'equazione 2.2.

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (x_i - \mu)^2} \quad (2.2)$$

Invece la distribuzione di Lorentz, anche conosciuta come distribuzione di Cauchy, è una distribuzione di probabilità continua che ha una forma a campana piatta e con code di coda più lunghe rispetto alla distribuzione di Gauss (**Figura 2.8**).

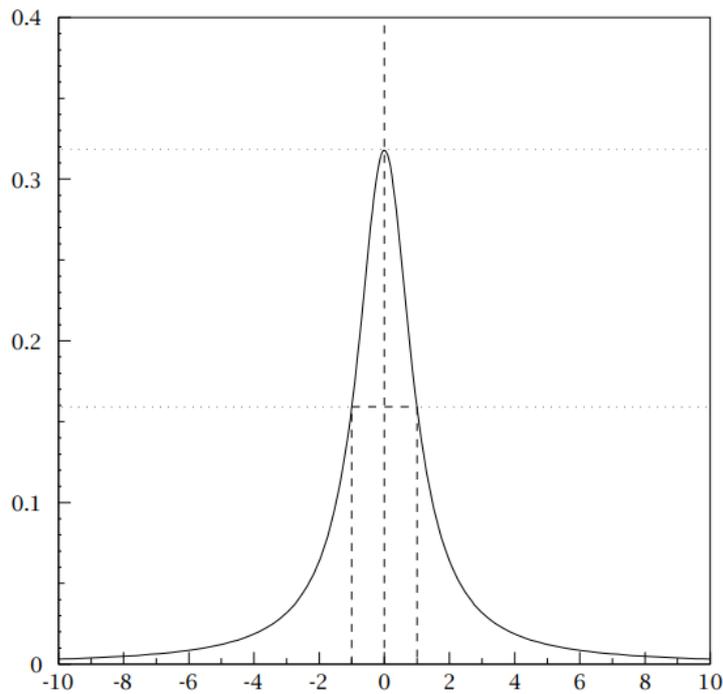


Figura 2.8 :Curva a campana della distribuzione di Lorentz.

La funzione di densità di probabilità della distribuzione di Lorentz è definita nell'equazione 2.3.

$$f(x; \theta; d) = \frac{1}{\pi d} \frac{1}{1 + \left(\frac{x-\theta}{d}\right)^2} \quad (2.3)$$

Essa è caratterizzata dalla posizione della mediana θ e dalla larghezza 'd' della distribuzione (De Santis and Baldi, 2004).

Queste due distribuzioni, prese singolarmente sono state fornite alla funzione 'leastsq' (least squares) propria di Python. Tale funzione permette la minimizzazione dei minimi

quadrati non lineari e fornisce in uscita i valori dei parametri riferiti ad un modello matematico che minimizza la somma dei quadrati delle differenze tra i dati osservati e i dati previsti dal modello. La distribuzione di Gauss è solitamente preferita quando i dati hanno un andamento simmetrico, con una media e una deviazione standard ben definite. Questo è spesso il caso di dati sperimentali in cui le incertezze sono piccole.

La distribuzione di Lorentz, invece, è preferita quando i dati presentano code di coda lunghe, che possono appunto verificarsi quando si analizzano dati di spettroscopia. In questi casi, la distribuzione di Gauss può sottostimare la larghezza della distribuzione e fornire una stima errata dei parametri di interpolazione. La distribuzione di Lorentz, invece, ha una coda più lunga e fornisce una migliore descrizione dei dati con code di coda lunghe. Nello specifico la coda di una distribuzione di probabilità è la porzione della distribuzione che si estende verso i valori estremi, ovvero i valori che si verificano con una probabilità molto bassa. La coda di coda, si riferisce alla parte estrema della stessa, ovvero la parte più lontana dalla media della distribuzione.

Infine, è stato eseguito il calcolo del grado di conversione sempre mediante un algoritmo implementato in Python. Nello specifico, il grado di conversione è definito come il rapporto tra le intensità di un picco che varia durante la polimerizzazione e uno che rimane costante, definito come picco di riferimento. Nello specifico, il calcolo del GC è stato eseguito facendo un rapporto sia tra le aree che tra le altezze dei picchi sopra citati, per campioni polimerizzati e non polimerizzati.

3 Risultati e discussioni

Il presente capitolo, incentrato sui risultati ottenuti, si articola in due parti. La prima parte riguarda l'analisi e la caratterizzazione degli spettri Raman acquisiti con il software BWSpec su ciascun campione. La seconda parte invece è incentrata sulla valutazione del grado di conversione di ciascuna resina.

3.1 *Analisi dello spettro Raman*

Questa sezione esamina gli spettri Raman ottenuti per ciascun campione, concentrandosi sulla rimozione del segnale di fondo, sulla caratterizzazione dei picchi associati ai modi vibrazionali dei gruppi chimici e sull'utilizzo delle distribuzioni di Lorentz e Gauss per interpolare i dati.

3.1.1 *Rimozione del segnale di fondo*

Gli spettri ottenuti dalle misure di spettroscopia Raman sono spesso caratterizzati dalla presenza di un segnale di fondo, solitamente generato dal rumore dello strumento e dalla fluorescenza, la quale dipende dalla natura stessa del campione. Pertanto, al fine di ottenere le giuste caratteristiche dei picchi di ogni spettro, è stato necessario sottrarre tale segnale mediante il metodo dei minimi quadrati asimmetrici, in modo tale che ciascun picco avesse lo stesso riferimento sull'asse orizzontale. Per la resina C-Fill, la **figura 3.1** mostra in blu lo spettro originale ed in arancione il segnale di fondo, calcolato in ambiente Python con il metodo AsLS, mentre la **figura 3.2** riporta lo spettro ottenuto in seguito alla sottrazione del segnale di fondo.

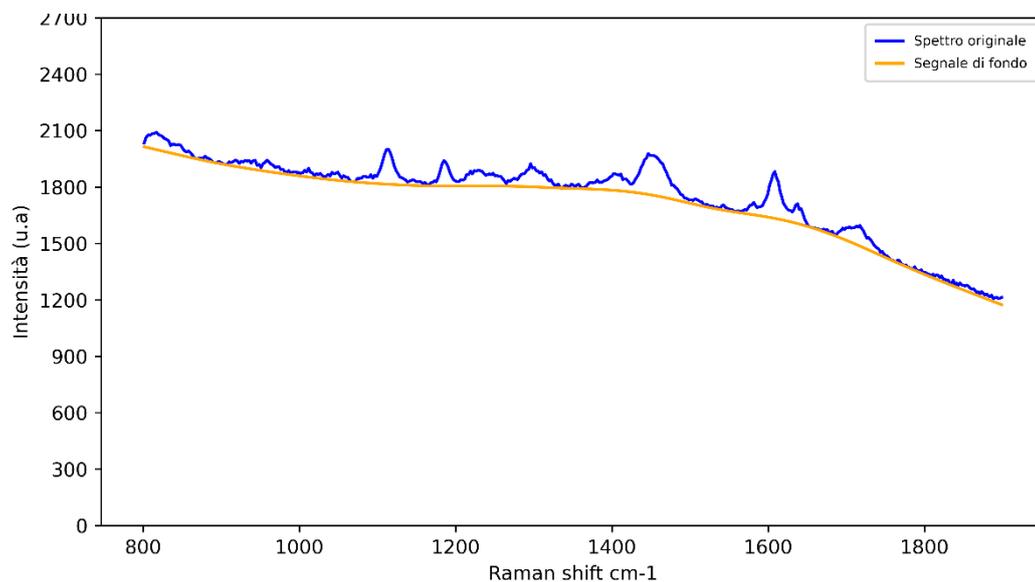


Figura 3.1 :Spettro originale della resina C-Fill, ottenuto da una misurazione eseguita sulla superficie occlusale esterna della cavità profonda 4 mm.

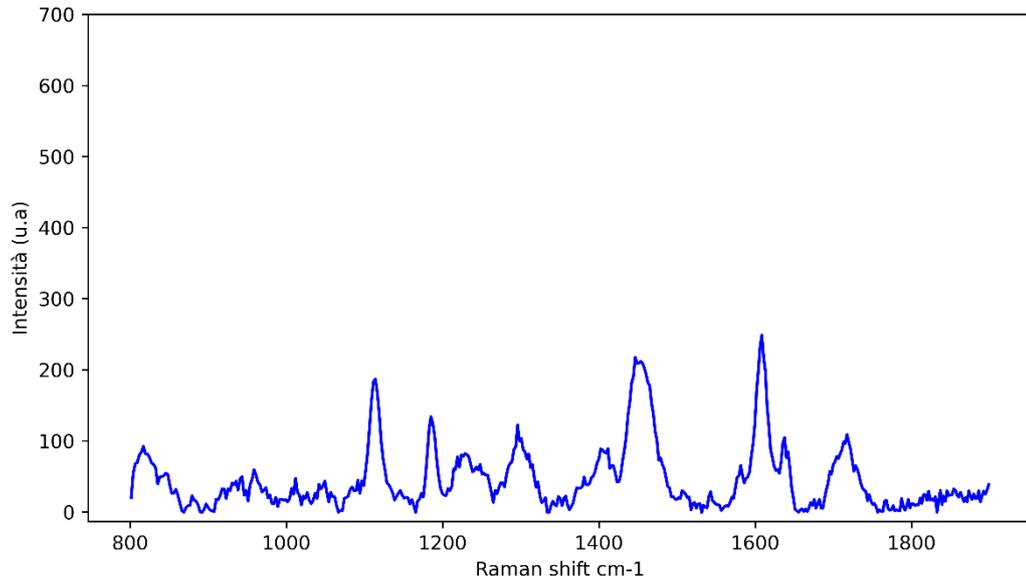


Figura 3.2 :Spettro della resina C-Fill, ottenuto da una misurazione eseguita sulla superficie occlusale esterna della cavità profonda 4 mm a cui è stato sottratto il segnale di fondo.

Per la resina B-Flow, la **figura 3.3** riporta in blu lo spettro originale, mentre in arancione il segnale di fondo. La rimozione di quest'ultimo permette di ottenere lo spettro finale mostrato in **figura 3.4** .

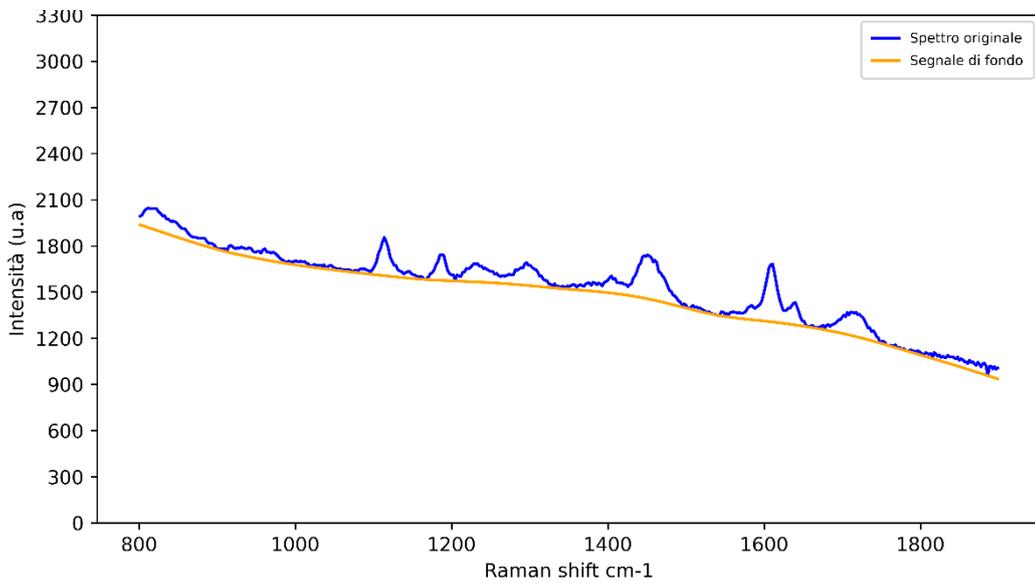


Figura 3.3 :Spettro originale della resina B-Flow, ottenuto da una misurazione eseguita sulla superficie occlusale esterna della cavità profonda 4 mm.

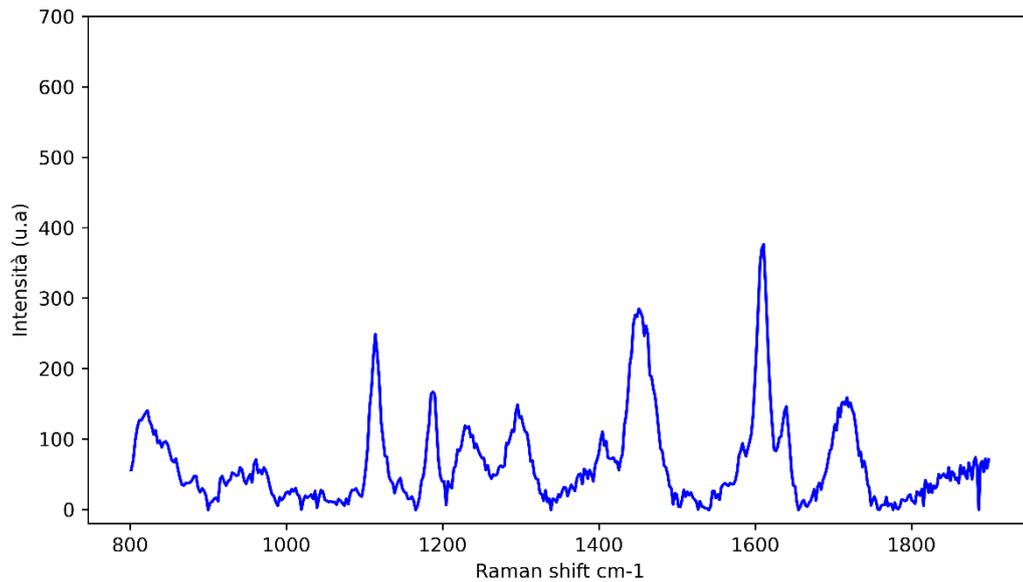


Figura 3.4: Spettro della resina B-Flow, ottenuto da una misurazione eseguita sulla superficie occlusale esterna della cavità profonda 4 mm a cui è stato sottratto il segnale di fondo.

La **figura 3.5** mostra in blu lo spettro originale della resina E-Flow acquisito con il software BWSpec e in arancione il segnale di fondo; la **figura 3.6** invece riporta lo spettro finale a cui è stato rimosso il segnale di fondo.

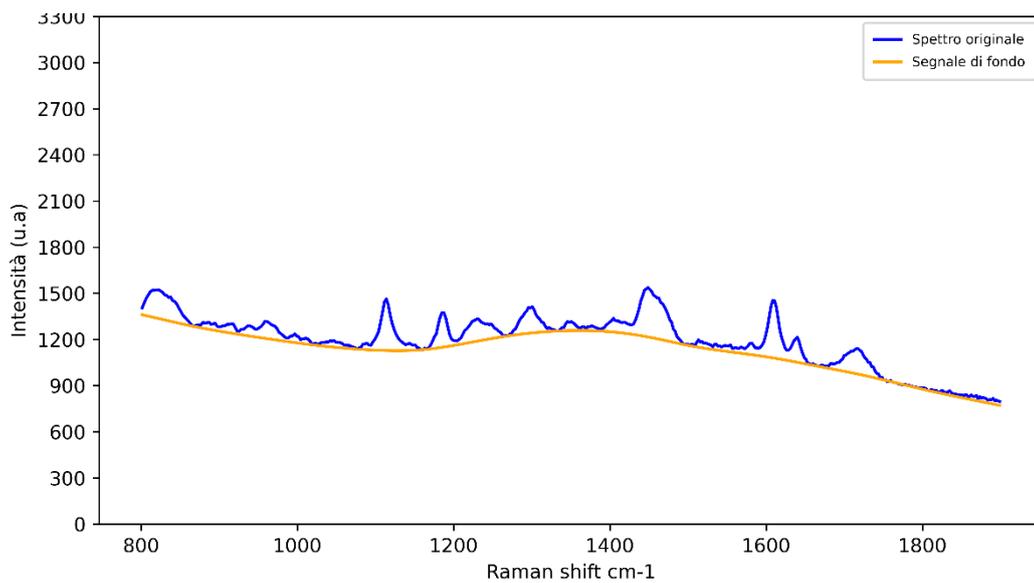


Figura 3.5: Spettro originale della resina E-Flow, ottenuto da una misurazione eseguita sulla superficie occlusale esterna della cavità profonda 4 mm.

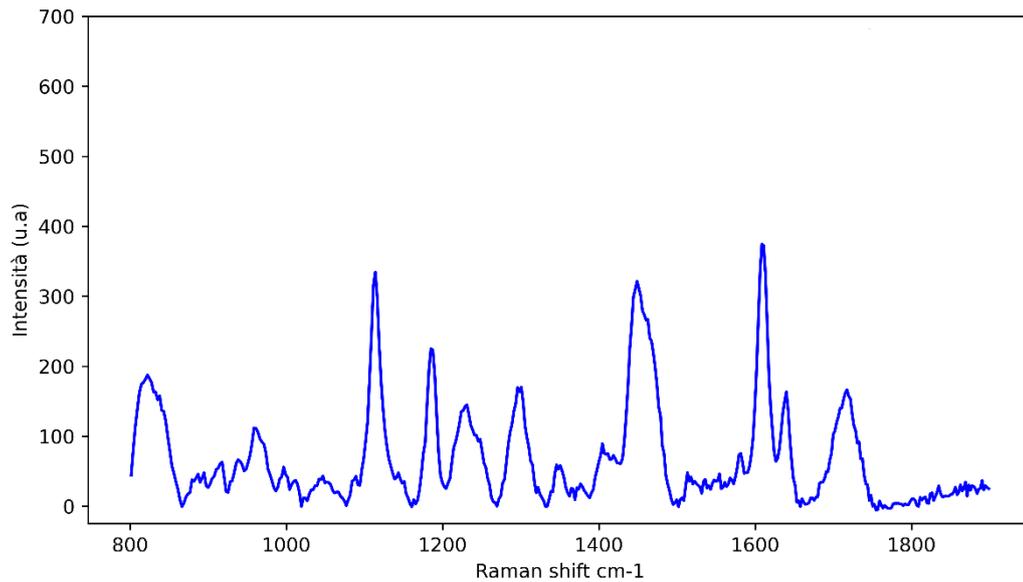


Figura 3.6: Spettro della resina E-Flow, ottenuto da una misurazione eseguita sulla superficie occlusale esterna della cavità profonda 4 mm a cui è stato sottratto il segnale di fondo.

La **figura 3.7** riporta in blu lo spettro originale della resina D-Fill, acquisito in seguito alla misura di spettroscopia e indica in arancione il segnale di fondo. Quest'ultimo è stato rimosso con il metodo AsLS e lo spettro ricavato è mostrato in **figura 3.8**.

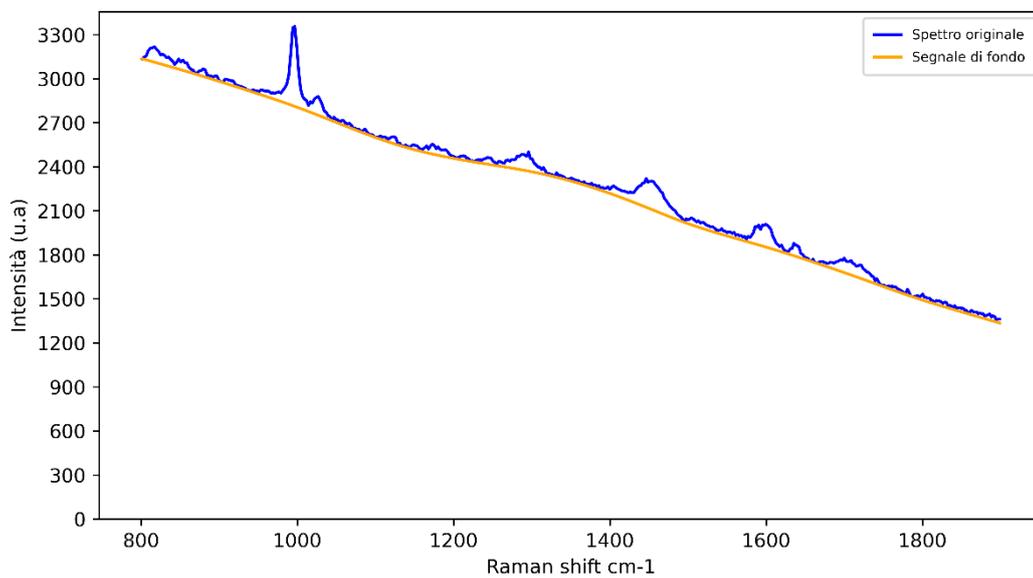


Figura 3.7 :Spettro originale della resina D-Fill, ottenuto da una misurazione eseguita sulla superficie occlusale esterna della cavità profonda 4 mm.

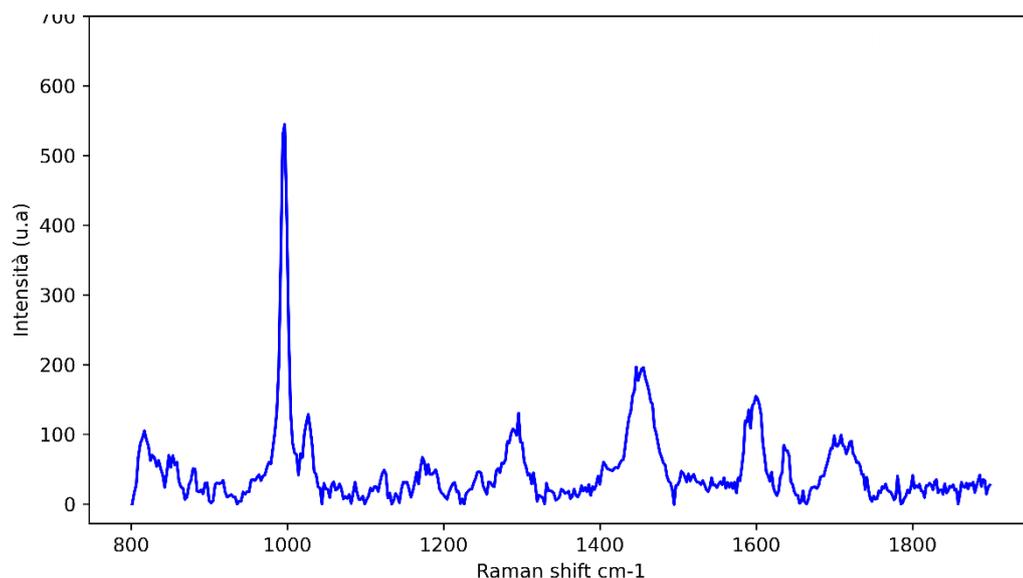


Figura 3.8: Spettro della resina D-Fill, ottenuto da una misurazione eseguita sulla superficie occlusale esterna della cavità profonda 4 mm a cui è stato sottratto il segnale di fondo.

La **figura 3.9** evidenzia in blu lo spettro originale della resina A e in arancione il segnale di fondo, il quale influenza notevolmente lo spettro. In **figura 3.10** si può apprezzare come la rimozione del segnale di fondo renda lo spettro più chiaro e definito.

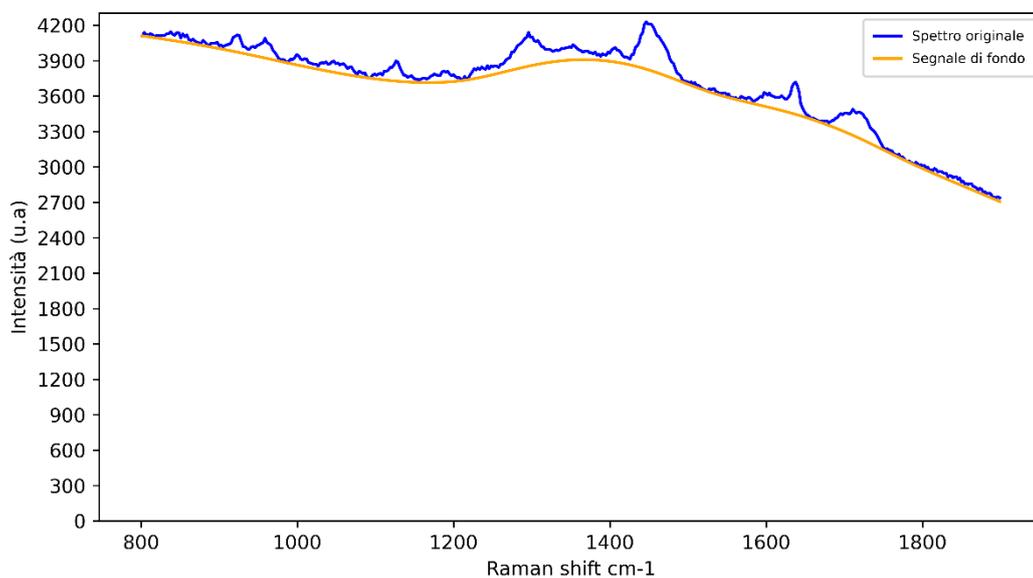


Figura 3.9 : Spettro originale della resina A, ottenuto da una misurazione eseguita sulla superficie occlusale esterna della cavità profonda 4 mm.

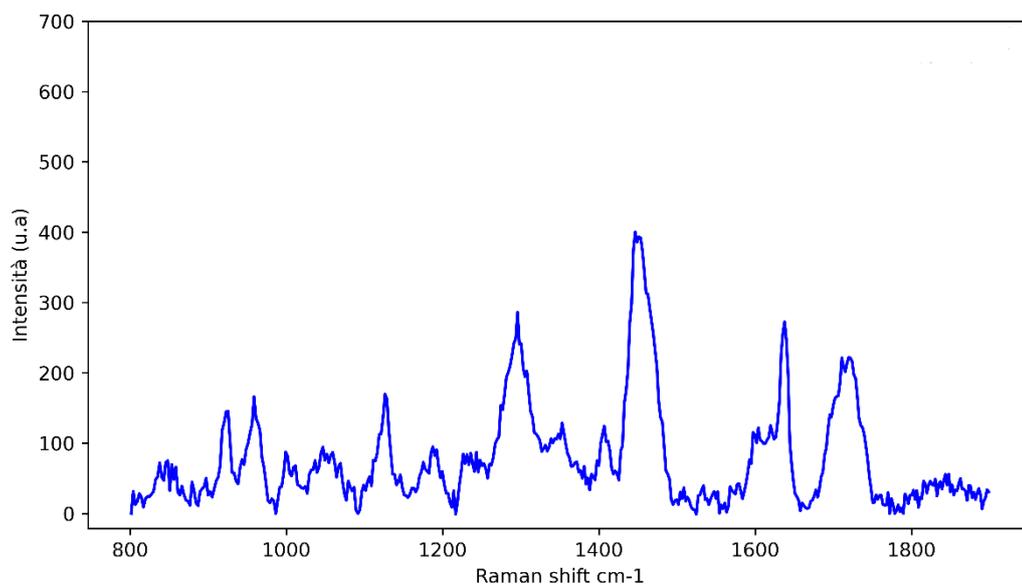


Figura 3.10 :Spettro della resina A, ottenuto da una misurazione eseguita sulla superficie occlusale esterna della cavità profonda 4 mm a cui è stato sottratto il segnale di fondo.

3.1.2 Caratterizzazione dello spettro Raman

L'analisi degli spettri Raman di ciascun campione è stata focalizzata nell'intervallo compreso tra 1250 cm^{-1} e 1900 cm^{-1} . In questo intervallo, infatti, sono presenti i picchi più rilevanti per la caratterizzazione chimica delle resine analizzate e per il calcolo del grado di conversione. Di seguito si riportano gli spettri Raman ottenuti per ogni tipologia di resina con evidenziati i picchi individuati e i modi vibrazionali dei gruppi chimici ad essi associati.

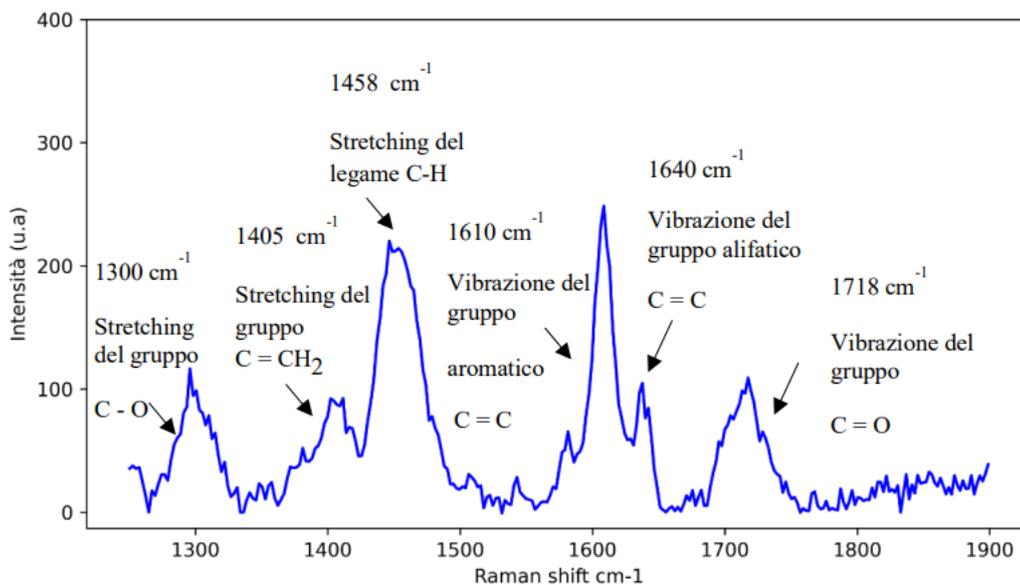


Figura 3.11: Spettro Raman della resina C-Fill con assegnazione dei picchi identificati.

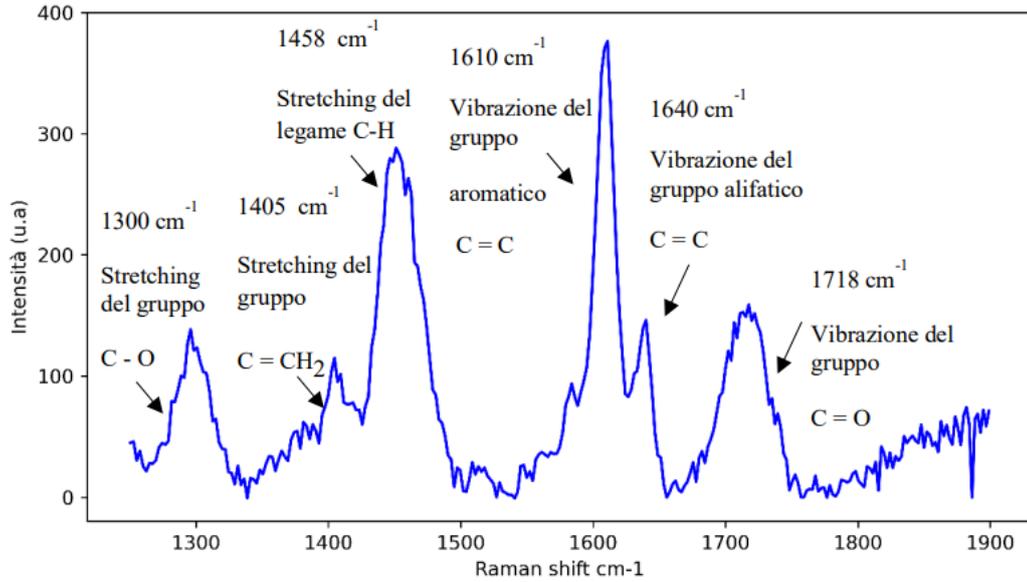


Figura 3.12: Spettro Raman della resina B-Flow con assegnazione dei picchi identificati.

Le figure 3.11 e 3.12 riportano lo spettro Raman rispettivamente della resina B-Flow e C-Fill e per entrambe si rilevano gli stessi picchi. Nello specifico, si osserva la presenza di legami aromatici (C = C) a 1610 cm⁻¹ poiché ambedue le resine contengono strutture di Bis-EMA e Bis-GMA nella loro composizione. I picchi a 1300 cm⁻¹, 1405 cm⁻¹ e 1458 cm⁻¹ sono attribuiti allo stretching rispettivamente del gruppo (C - O), (C = CH₂) e (C - H). A 1718 cm⁻¹ vi è la vibrazione del gruppo carbonile (C = O) ed infine a 1640 cm⁻¹ appare la banda vibrazionale del gruppo alifatico (C = C) (Sandner, Kammer and Wartewig, 1996; de Santis, 2005; Par *et al.*, 2015; Liu *et al.*, 2016).

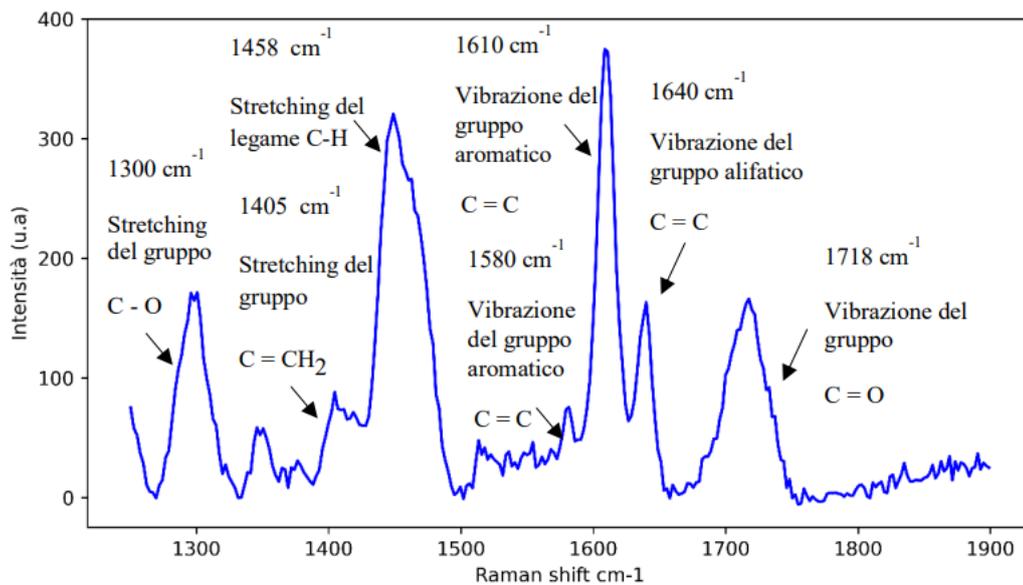


Figura 3.13 : Spettro Raman della resina E-Flow con assegnazione dei picchi identificati.

La figura 3.13 mostra lo spettro Raman della resina E-Flow. In questo caso, la presenza dei legami aromatici ($C = C$) si osserva sia a 1610 cm^{-1} e sia a 1580 cm^{-1} (De Santis and Baldi, 2004), in quanto tale resina contiene nella matrice resinosa monomeri di Bis-GMA e di Bis-EMA. A 1300 cm^{-1} , 1405 cm^{-1} e 1458 cm^{-1} si individua ancora una volta lo stretching dei gruppi ($C - O$), ($C = CH_2$) e ($C - H$), mentre il picco associato alla vibrazione del gruppo ($C = O$) si nota a 1718 cm^{-1} . Inoltre, a 1640 cm^{-1} si vede sempre la vibrazione del doppio legame alifatico (Sandner, Kammer and Wartewig, 1996; de Santis, 2005; Par *et al.*, 2015; Liu *et al.*, 2016).

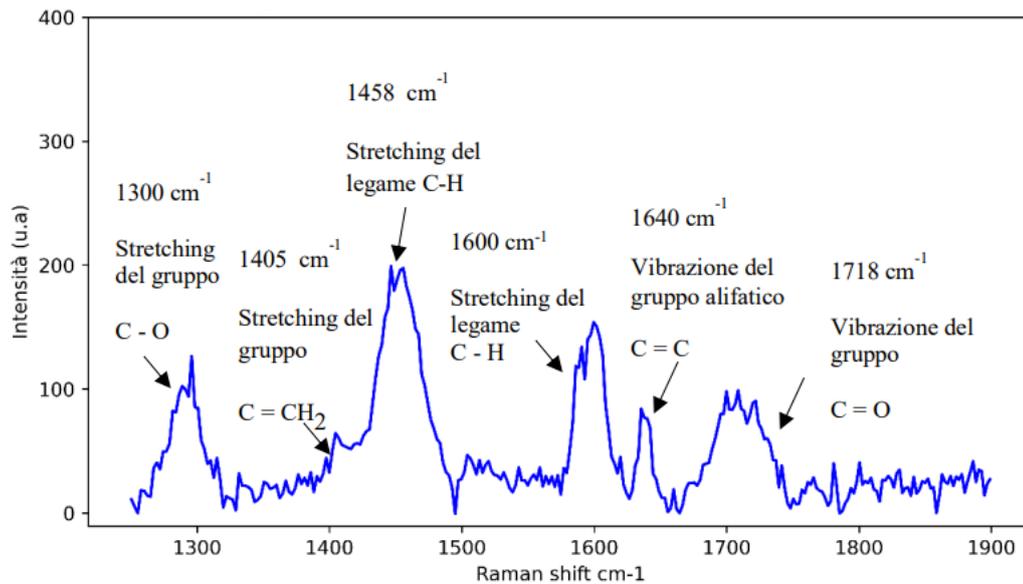


Figura 3.14: Spettro Raman della resina D-Fill con assegnazione dei picchi identificati.

La figura 3.14 presenta lo spettro Raman della resina D-Fill. In questo caso, nonostante la matrice organica contenga il dimetacrilato di uretano aromatico (AUDMA), non si osservano picchi associati ai gruppi aromatici. Pertanto, si è ipotizzata una perdita di tali gruppi durante la polimerizzazione. A 1300 cm^{-1} , 1405 cm^{-1} e 1458 cm^{-1} vi sono sempre picchi corrispondenti allo stretching dei gruppi ($C - O$), ($C=CH_2$) e ($C-H$). Nuovamente si individua la banda vibrazionale del gruppo ($C=O$) a 1718 cm^{-1} . Invece, a 1640 cm^{-1} si osserva sempre la vibrazione del doppio legame alifatico. La particolarità di questa resina è la presenza del picco a 1600 cm^{-1} associato allo stretching del legame ($C-H$), il quale si rivelerà utile per valutare il grado di conversione (Sandner, Kammer and Wartewig, 1996; de Santis, 2005; Par *et al.*, 2015; Liu *et al.*, 2016).

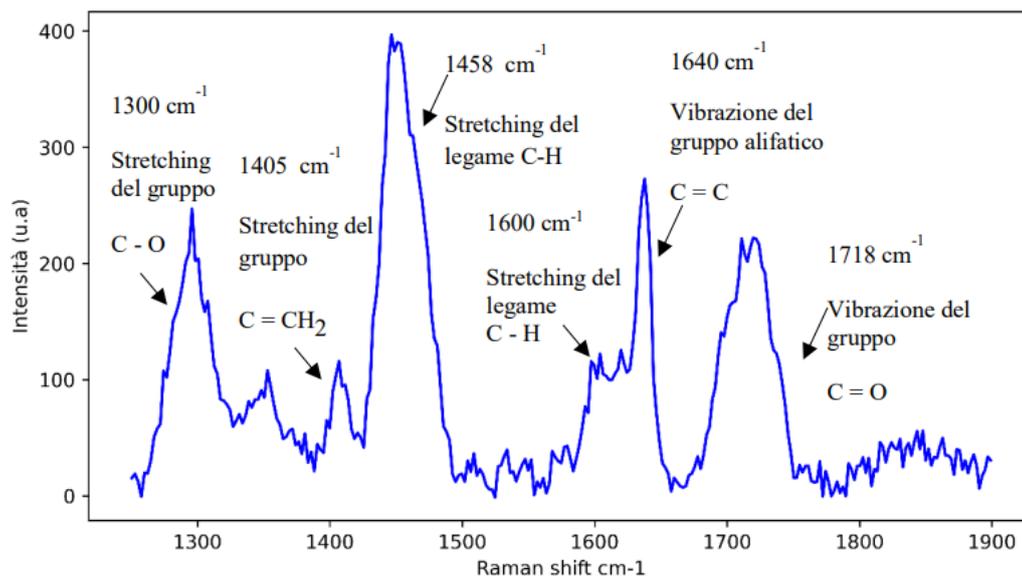


Figura 3.15: Spettro Raman della resina A con assegnazione dei picchi identificati

Così come la resina D-Fill, anche la A (**Figura 3.15**), non possiede picchi associati ai gruppi aromatici, poiché essa non li contiene nella sua composizione chimica. Si individua però, nuovamente il picco a 1600 cm^{-1} associato allo stretching del legame (C – H). I picchi corrispondenti allo stretching dei gruppi (C–O), (C=CH₂) e (C–H) si trovano rispettivamente a 1300 cm^{-1} , 1405 cm^{-1} e 1458 cm^{-1} . A 1718 cm^{-1} e a 1640 cm^{-1} si osservano picchi rispettivamente associati alle vibrazioni del gruppo (C = O) e a quelle del gruppo alifatico (C = C) (Sandner, Kammer and Wartewig, 1996; de Santis, 2005; Par *et al.*, 2015; Liu *et al.*, 2016).

3.1.3 Interpolazione dello spettro e deconvoluzione dei picchi

Nella fase successiva dell'analisi, per avere un'ottimizzazione dei dati, è stata eseguita la deconvoluzione dei picchi, basata sull'algoritmo di Levenberg-Marquardt (LMA) (Lempel *et al.*, 2016), utilizzando due tipi di distribuzioni, quella di Lorentz e quella di Gauss. L'implementazione del metodo LMA si è resa necessaria al fine di estrarre le aree e le altezze dei picchi, poiché alcuni picchi si intersecavano, rendendo difficile l'individuazione delle loro caratteristiche. L'interpolazione è stata eseguita selezionando uno specifico intervallo compreso tra 1250 cm^{-1} e 1900 cm^{-1} in cui sono presenti i picchi di interesse per la valutazione del grado di conversione.

Per entrambe le distribuzioni, manualmente sono stati inseriti i picchi individuati durante la caratterizzazione dello spettro corrispondenti a:

- 1300 cm^{-1} ;
- 1458 cm^{-1} ;
- 1580 cm^{-1} ;
- 1600 cm^{-1} ;
- 1610 cm^{-1} ;
- 1640 cm^{-1} ;

- 1718 cm^{-1} .

Nello specifico, la **Figura 3.16** mostra in rosso lo spettro originale, in viola la deconvoluzione dei picchi e in verde lo spettro finale ottenuto in seguito all'interpolazione dei dati con la distribuzione Gaussiana.

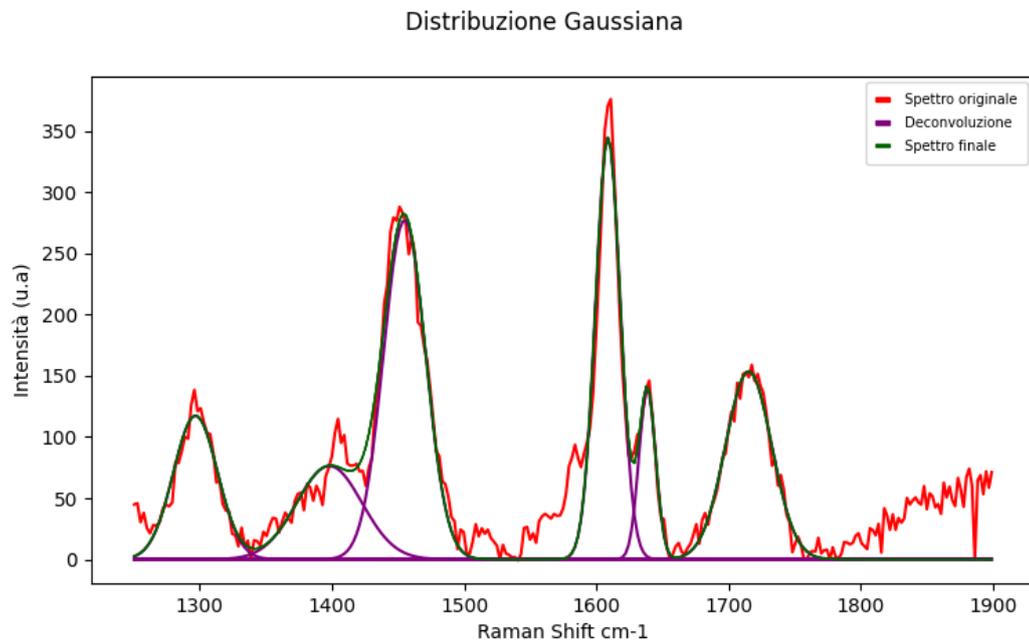


Figura 3.16 :Esempio di interpolazione ottenuta con la distribuzione gaussiana.

La **Figura 3.17** invece, riporta in arancione la deconvoluzione dei picchi eseguita mediante la distribuzione Lorentziana, in blu lo spettro originale e in verde lo spettro ottenuto in seguito all'interpolazione.

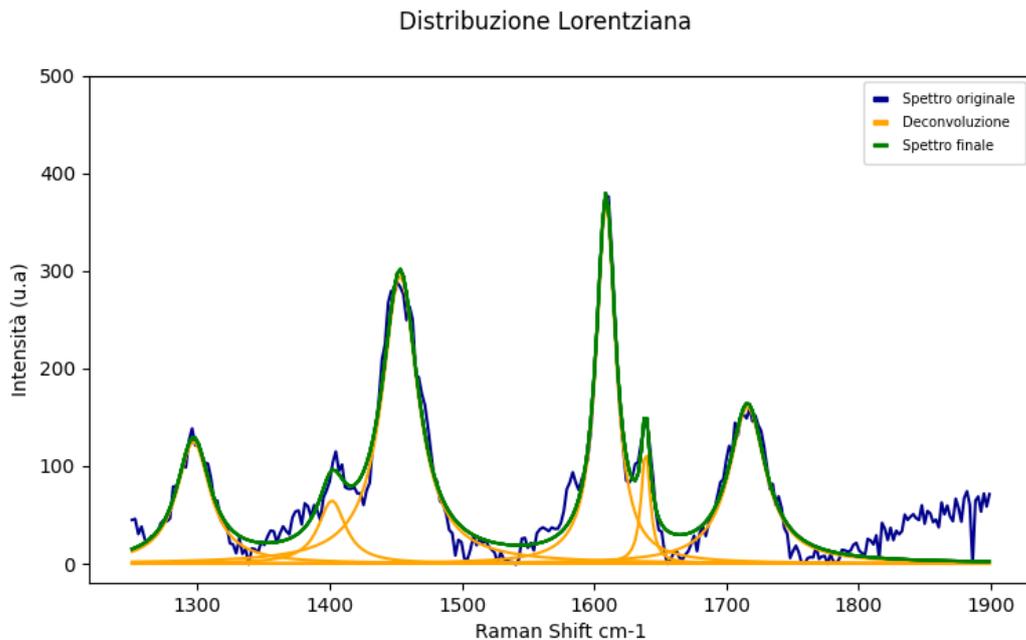


Figura 3.17 :Esempio di interpolazione ottenuta con la distribuzione lorentziana.

La distribuzione di Lorentz, rispetto a quella di Gauss è in grado di fornire uno spettro finale che meglio rappresenta i dati sperimentali. Al contrario, la distribuzione di Gauss, più simmetrica, come è evidente in figura 3.16, sottostima sia la larghezza dei picchi nello spettro, che la loro altezza.

I risultati ottenuti con le due distribuzioni sono in linea con i loro campi di applicazione, poiché la distribuzione gaussiana è principalmente utile per rappresentare dati con deviazioni standard costanti. Invece la distribuzione lorentziana è ottimale per valori di deviazione standard variabili, come nel presente lavoro, motivo per cui è stata scelta.

Visti i risultati ottenuti, i dati acquisiti in questo lavoro di tesi sono stati elaborati utilizzando la distribuzione di Lorentz.

3.2 *Grado di conversione*

La presente sezione espone i risultati ottenuti dal calcolo del grado di conversione delle resine analizzate. In particolare, è stato eseguito un confronto della valutazione del grado di conversione utilizzando l'area e l'altezza dei picchi. Successivamente, è stata valutata la variazione del grado di polimerizzazione delle resine applicate nelle cavità dentali in funzione della profondità. Inoltre, è stato eseguito anche un confronto tra i risultati ottenuti nelle due cavità realizzate con profondità di 2 mm e 4 mm. Infine, è stato valutato il grado di conversione anche in seguito a termociclaggio, fondamentale per simulare le condizioni dell'ambiente orale a cui i materiali compositi sono esposti durante la loro funzione.

Di seguito, per ciascuna resina si riporta un confronto dello spettro Raman, prima e dopo la polimerizzazione, in modo da poter individuare quali sono i picchi che rimangono costanti e quali sono quelli che variano in area e altezza (Gauthier *et al.*, 2005). Infatti, il rapporto tra questi due tipi di picchi è utilizzato per calcolare la percentuale di conversione dei monomeri.

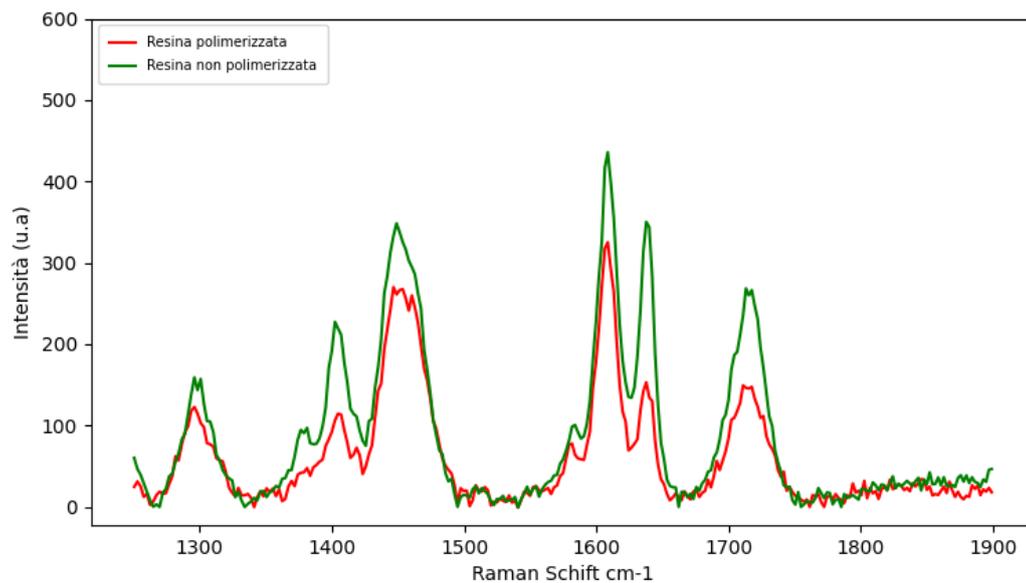


Figura 3.18 :Rappresentazione dello spettro della resina C-Fill polimerizzata e non polimerizzata.

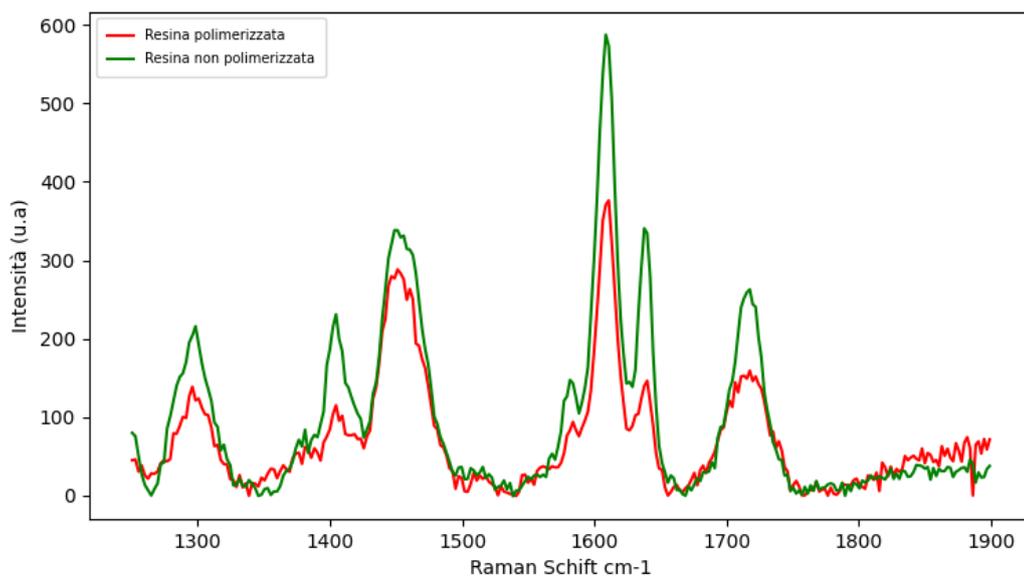


Figura 3.19 :Rappresentazione dello spettro della resina B-Flow polimerizzata e non polimerizzata.

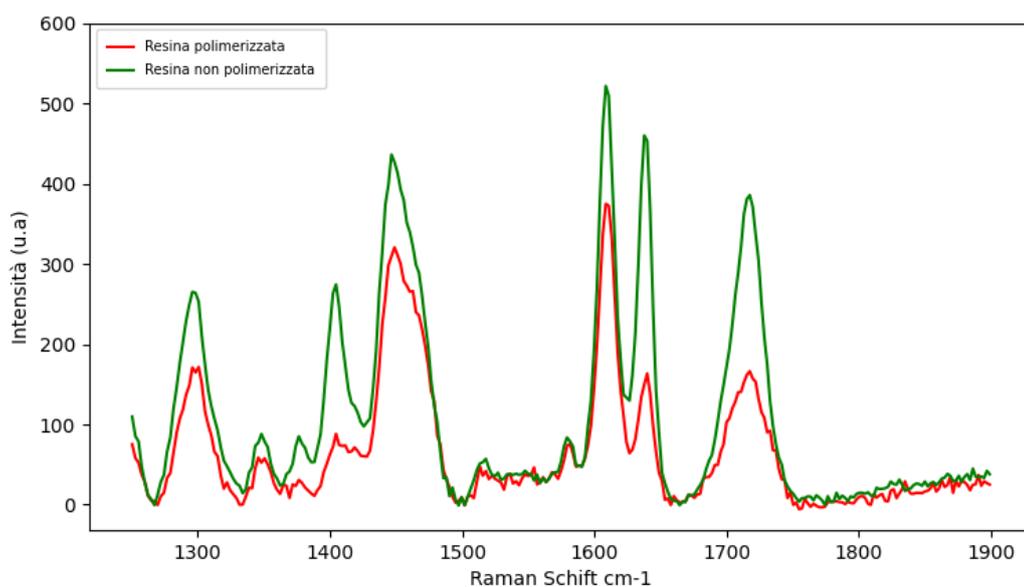


Figura 3.20 :Rappresentazione dello spettro della resina E-Flow polimerizzata e non polimerizzata.

Le **figure 3.18, 3.19 e 3.20** evidenziano gli spettri rispettivamente delle resine C-Fill, B-Flow e E-Flow. In particolare, in rosso si riportano gli spettri dei campioni polimerizzati, in verde quelli non polimerizzati. Per tutte e tre le resine, il picco scelto come riferimento interno è individuato a 1610 cm^{-1} , mentre quello variabile che si riduce fortemente si trova a 1640 cm^{-1} (Par et al., 2015).

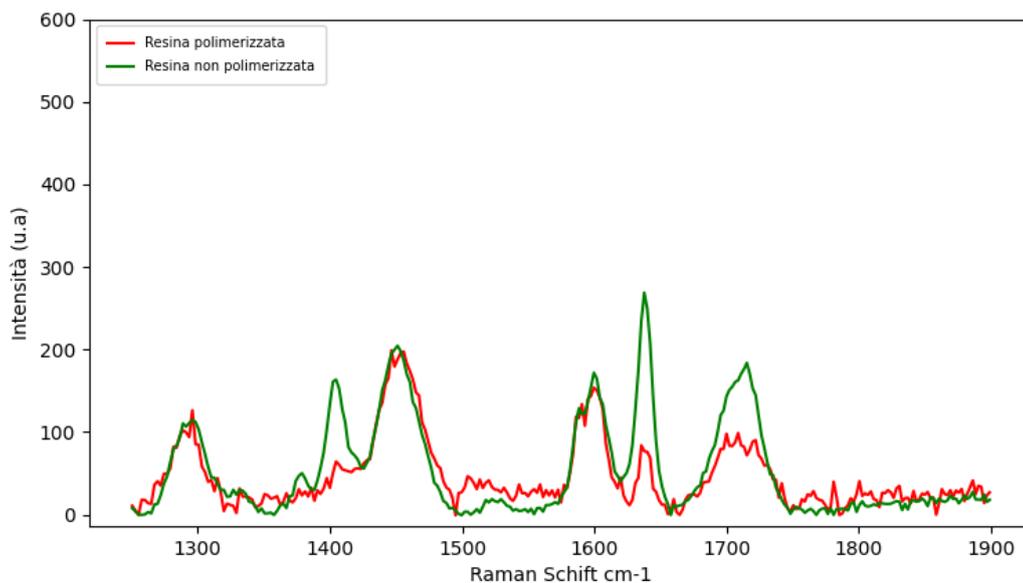


Figura 3.21:Rappresentazione dello spettro della resina D-Fill polimerizzata e non polimerizzata.

La **figura 3.21** riporta in verde lo spettro della resina D-Fill non polimerizzata e in rosso quello della resina polimerizzata. In particolare, il picco a 1640 cm^{-1} , associato alla vibrazione del gruppo alifatico ($\text{C}=\text{C}$) si riduce notevolmente in area e in altezza, di conseguenza è scelto come picco variabile. I picchi a 1458 cm^{-1} e 1600 cm^{-1} rimangono costanti e possono essere utilizzati come riferimento interno (Sandner, Kammer and Wartewig, 1996; De Santis, 2005; Par et al., 2015; Liu et al., 2016).

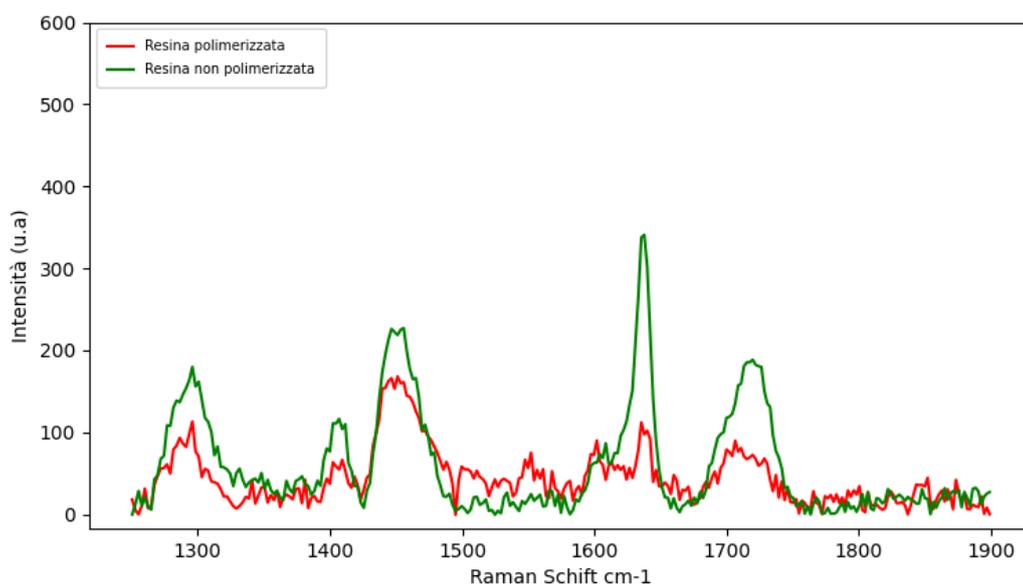


Figura 3.22 :Rappresentazione dello spettro della resina A polimerizzata e non polimerizzata.

La **figura 3.22** riporta in verde lo spettro di un campione di resina A non polimerizzata e in rosso quello della resina polimerizzata. Come si può notare, durante la polimerizzazione il picco a 1640 cm^{-1} , associato alla vibrazione del gruppo alifatico ($\text{C}=\text{C}$) si riduce in area e in altezza e costituisce il picco variabile. Invece i picchi a 1458 cm^{-1} , 1600 cm^{-1} e 1718 cm^{-1}

¹ rimangono pressoché costanti e possono essere utilizzati come riferimento interno (Sandner, Kammer and Wartewig, 1996; De Santis, 2005; Par et al., 2015; Liu et al., 2016).

3.2.1 Calcolo del grado di conversione

Il grado di conversione è calcolato confrontando le variazioni dei picchi di interesse, in termini di area e altezza, come riportato nell'equazione 1.1. Nello specifico, per i due campioni si esegue un rapporto tra il picco a 1640 cm⁻¹ e il picco di riferimento, per i campioni polimerizzati e un campione di resina non polimerizzata. Il picco di riferimento è stato selezionato in base alla tipologia di resina. Per le resine E-Flow, B-Flow e C-Fill, esso si trova a 1610 cm⁻¹. Al contrario, le resine A e D-Fill, non possiedono un picco definito a 1610 cm⁻¹. Pertanto, per la resina A, sono stati considerati tre picchi di riferimento (1458 cm⁻¹, 1600 cm⁻¹ e 1718 cm⁻¹), mentre per la D-Fill i picchi costanti sono individuati a 1458 cm⁻¹ e 1600 cm⁻¹.

Le equazioni seguenti (3.1, 3.2, 3.3 e 3.4) esprimono i rapporti utilizzati al fine di valutare il grado di conversione (Shin et al., 1993; Alshali, Silikas and Satterthwaite, 2013; Grassini et al., 2022).

$$R = \frac{Picco_{1640}}{Picco_{1610}} \quad (3.1)$$

$$R = \frac{Picco_{1640}}{Picco_{1600}} \quad (3.2)$$

$$R = \frac{Picco_{1640}}{Picco_{1458}} \quad (3.3)$$

$$R = \frac{Picco_{1640}}{Picco_{1718}} \quad (3.4)$$

3.2.2 Grado di conversione calcolato con area e altezza dei picchi

In accordo con quanto detto precedentemente, il grado di conversione di ciascuna resina è stato calcolato utilizzando sia le aree che le altezze dei picchi di interesse (Gauthier *et al.*, 2005) al fine di valutare il parametro migliore. Di seguito, si riportano i risultati ottenuti per tutte le tipologie di resine applicate nella la cavità di profondità di 2 mm, a titolo esemplificativo.

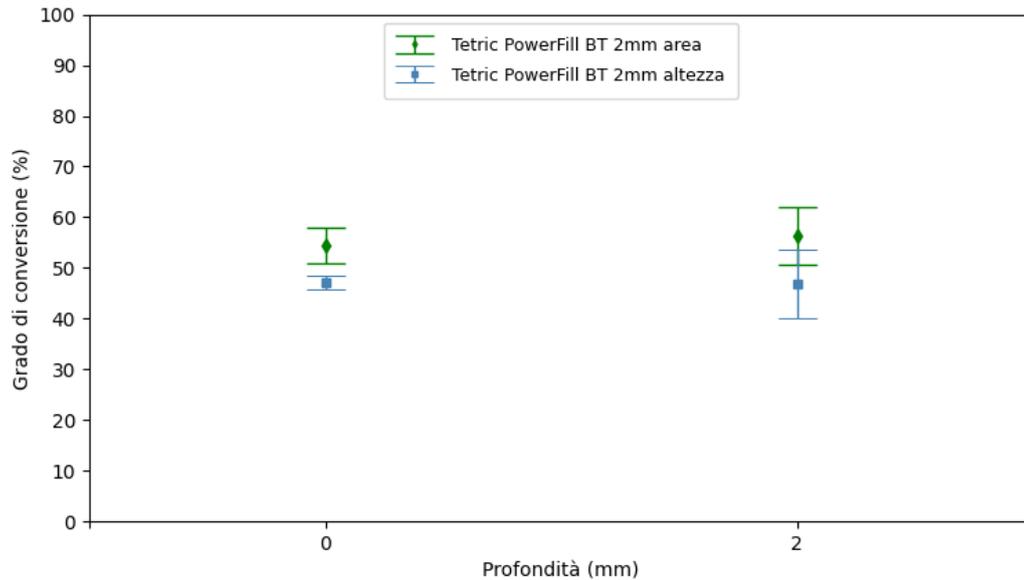


Figura 3.23: Confronto del grado di conversione, calcolato con area e altezza, della resina C-Fill considerando la cavità da 2 mm prima del termociclaggio (BT).

La **figura 3.23** mostra i risultati ottenuti sulla resina C-Fill. Il grafico riporta i valori del grado di conversione calcolato in utilizzando i valori di area e di altezza dei picchi di interesse. Se si considera l'area dei picchi, sulla superficie della cavità il GC è pari a $(54,41 \pm 3,47)\%$, mentre sul fondo della cavità è $(56,36 \pm 5,69)\%$. Invece, se si considera l'altezza, il grado di conversione sulla superficie esterna e sul fondo è rispettivamente uguale a $(47,23 \pm 1,39)\%$ e $(46,77 \pm 6,74)\%$. Il grado di conversione sulla superficie della cavità è più elevato se calcolato con l'area, ma anche la deviazione standard è più elevata, ciò implica che l'area consente di ottenere GC più variabili.

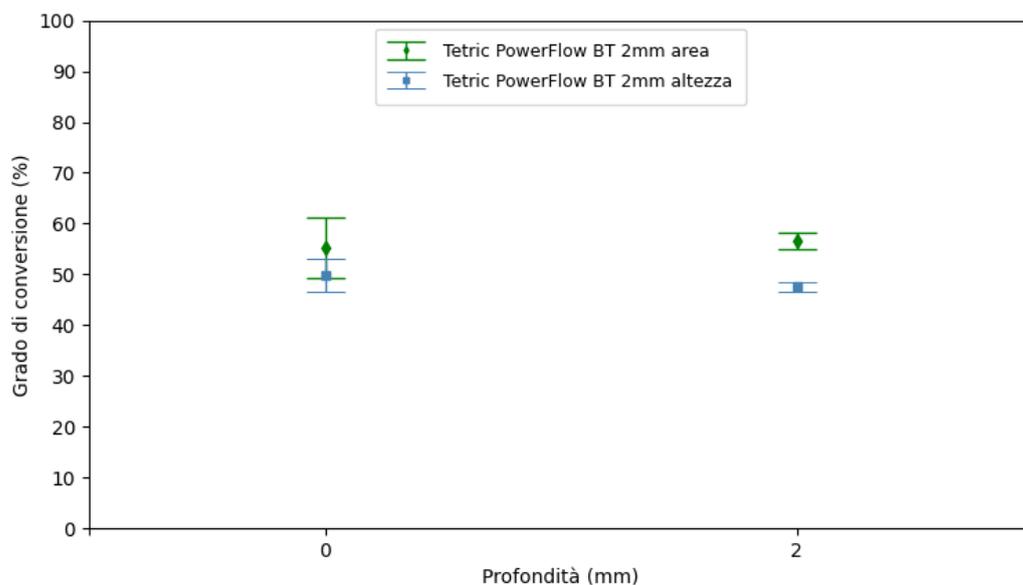


Figura 3.24 :Confronto del grado di conversione, calcolato con area e altezza, della resina B-Flow considerando la cavità da 2 mm prima del termociclaggio (BT).

La **figura 3.24** mostra i risultati ottenuti sulla resina B-Flow. Nello specifico, l'area dei picchi permette di ottenere sulla superficie esterna un GC pari a $(55,16 \pm 5,91)\%$, mentre sul fondo della cavità esso è $(56,53 \pm 1,64)\%$. Di contro, l'altezza stima un grado di conversione sulla superficie esterna e sul fondo rispettivamente uguale a $(49,82 \pm 3,31)\%$ e $(47,55 \pm 1,04)\%$. Osservando questo grafico, emerge che il grado di conversione è più elevato se valutato con l'area, ma è necessario tenere conto anche della deviazione standard, la quale è minore invece nel caso dell'altezza. Questo implica che il GC calcolato con l'area è maggiormente variabile.

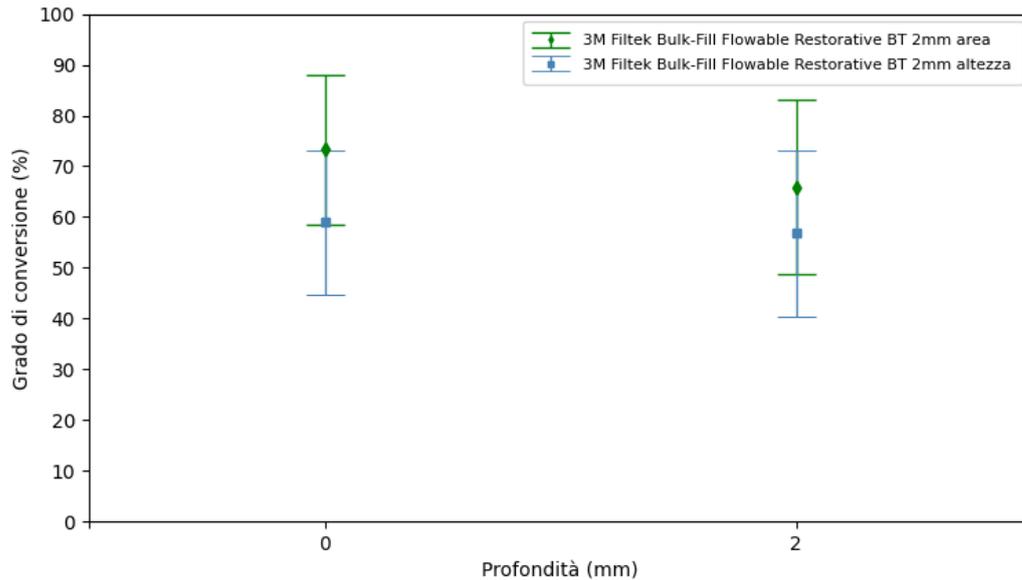


Figura 3.25 : Confronto del grado di conversione, calcolato con area e altezza, della resina E-Flow considerando la cavità da 2 mm prima del termociclaggio (BT).

Il grado di conversione della resina E-Flow, valutato con area e altezza dei picchi è rappresentato in **figura 3.25**. L'area consente di ricavare un grado di conversione maggiore rispetto a quello che si misura con l'altezza, di circa il 10 %. Nello specifico con l'area il GC in superficie e in fondo alla cavità è rispettivamente uguale a $(73,27 \pm 14,85)\%$ e a $(65,91 \pm 17,18)\%$. L'altezza invece stima un GC pari a $(58,95 \pm 14,22)\%$ sulla superficie esterna e $(56,80 \pm 16,41)\%$ sul fondo della cavità. In questo sia l'area che l'altezza misurano un grado di conversione piuttosto variabile, poiché in entrambi i casi le deviazioni standard sono abbastanza elevate.

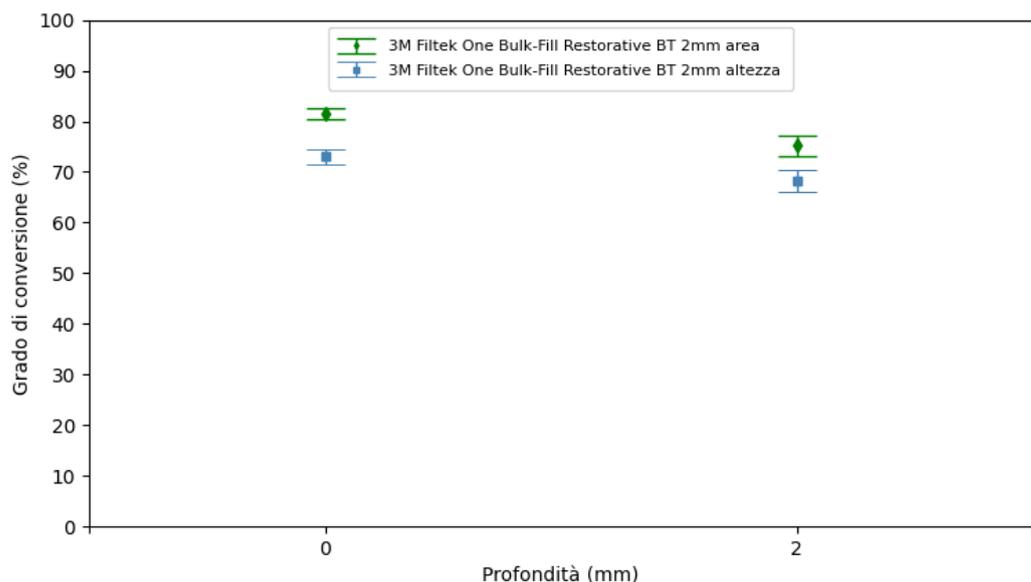


Figura 3.26: Confronto del grado di conversione, calcolato con area e altezza, della resina D-Fill considerando la cavità da 2 mm prima del termociclaggio (BT).

La **figura 3.26** mostra l'andamento del grado di conversione per la cavità da 2 mm della resina D-Fill. Il GC in questo caso è stato calcolato con area e altezza utilizzando il picco di riferimento a 1600 cm^{-1} . Anche questa resina mostra un grado di conversione più alto se calcolato con l'area, ($81,47 \pm 1,15\%$) in superficie e ($75,14 \pm 2,10\%$) sul fondo della cavità. Con l'altezza si stima un GC uguale a ($73,07 \pm 1,48\%$) sulla superficie esterna e ($68,25 \pm 2,22\%$) sul fondo. La deviazione standard invece è simile tra le due valutazioni.

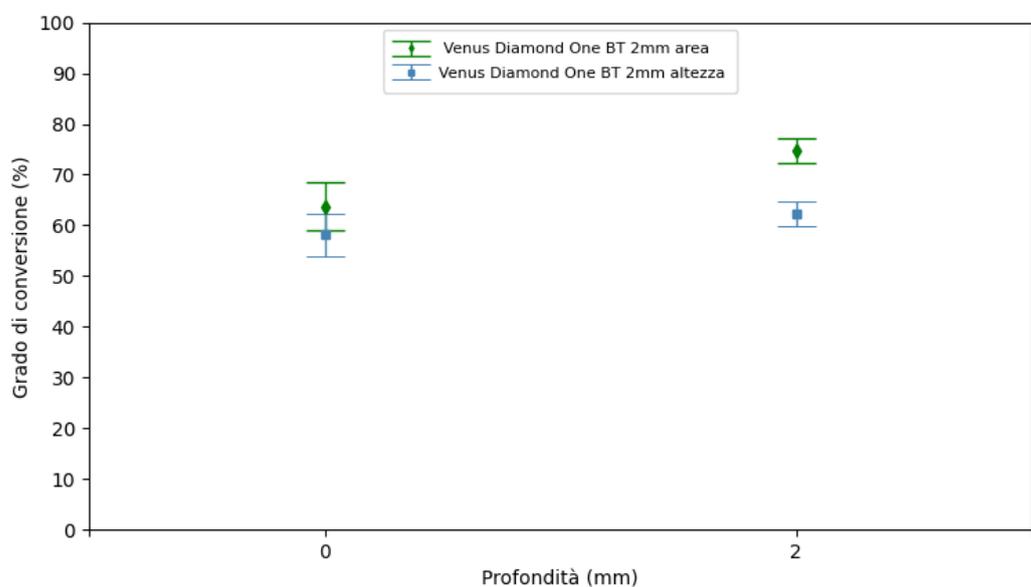


Figura 3.27 : Confronto del grado di conversione, calcolato con area e altezza, della resina A considerando la cavità da 2 mm prima del termociclaggio (BT).

La **figura 3.27** presenta il GC della resina A, considerando sempre la cavità da 2 mm, entrambi i parametri dei picchi e come picco di riferimento quello a 1600 cm^{-1} . Utilizzando l'area si riporta una percentuale di polimerizzazione di ($63,75 \pm 4,67\%$) nella parte alta della

cavità, di $(74,77 \pm 2,43)\%$ in basso. Con l'altezza, i valori sono inferiori: $(58,15 \pm 4,24)\%$ in alto e $(62,30 \pm 2,54)\%$ in basso. Le deviazioni standard sono confrontabili.

In conclusione, se si confrontano i gradi di conversione valutati con l'area con quelli misurati con l'altezza emerge che nel primo caso il GC presenta valori più elevati. Nonostante ciò, il parametro ritenuto adeguato ai fini del calcolo del grado di conversione è l'altezza. Questo perché, nel caso dell'altezza i valori della deviazioni standard sono nella maggior parte dei casi minori e ciò implica che la percentuale di GC ottenuta è meno variabile. Per di più analizzando anche le aree e le altezze di ciascuno spettro, è emerso la stima dell'altezza dei picchi degli spettri Raman acquisiti è più diretta, mentre la stima dell'area del picco è più variabile quando lo spettro presenta picchi adiacenti che si intersecano e necessitano deconvoluzione, come quelli di questo studio.

3.2.3 Selezione del picco di riferimento per il calcolo del grado di conversione

Le resine A e D-Fill, come precedentemente riportato, non presentano il picco associato alla vibrazione del gruppo aromatico ($C=C$) a 1610 cm^{-1} . Pertanto, il grado di conversione è calcolato mediante i picchi che rimangono costanti durante la polimerizzazione. In particolare, per la prima resina, i picchi costanti sono individuati a 1458 cm^{-1} , 1600 cm^{-1} e 1718 cm^{-1} , per la seconda sono individuati a 1458 cm^{-1} e 1600 cm^{-1} .

I grafici seguenti mostrano come varia il grado di conversione per le due resine con i diversi picchi di riferimento.

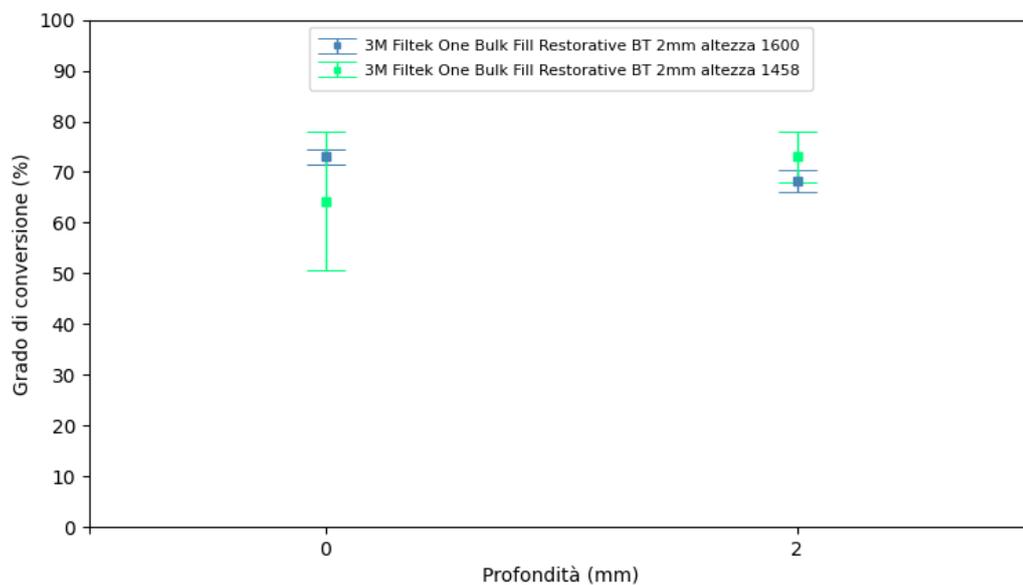


Figura 3.28 :Confronto del grado di conversione della resina D-Fill, calcolato per la cavità da 2 mm, prima del termociclaggio (BT) con l'altezza utilizzando i picchi di riferimento a 1458 cm^{-1} e 1600 cm^{-1} .

La **figura 3.28**, riporta in verde il grado di conversione della resina D-Fill calcolato utilizzando come riferimento interno il picco a 1458 cm^{-1} , mentre in blu mostra quello valutato con il picco a 1600 cm^{-1} . Nello specifico, considerando il picco a 1600 cm^{-1} , il GC sulla superficie esterna è pari a $(73,07 \pm 1,47)\%$, sul fondo invece è uguale a $(68 \pm 2)\%$. Il picco a 1458 cm^{-1} stima un grado di conversione pari a $(64,2 \pm 13,7)\%$ nella parte alta della

cavità e pari a $(73 \pm 5)\%$ in profondità. Pertanto, nonostante i gradi di conversione stimati con i due picchi siano simili, utilizzando il picco a 1600 cm^{-1} si ottengono valori di deviazione standard minori.

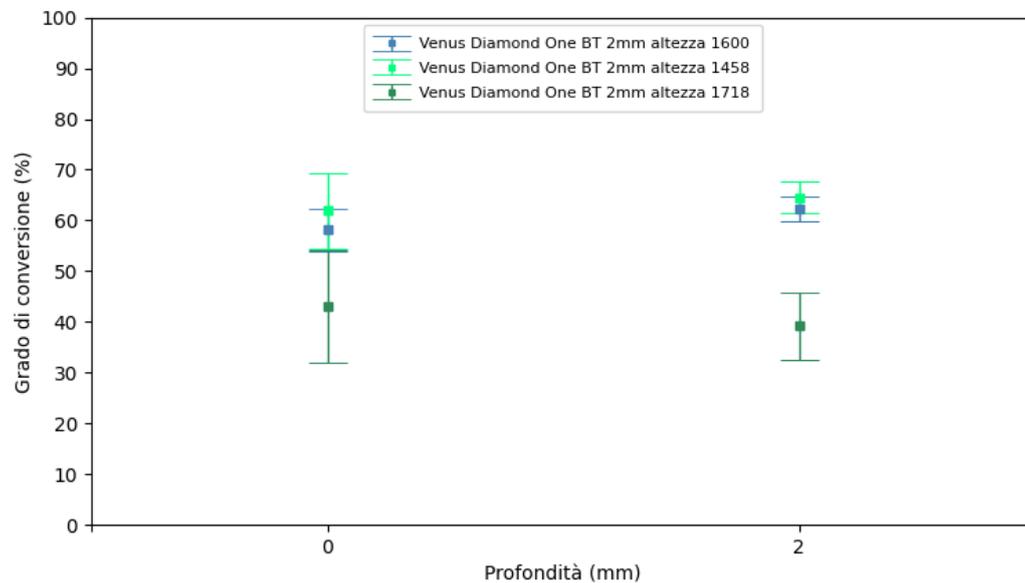


Figura 3.29 : Confronto del grado di conversione della resina A, calcolato per la cavità da 2 mm, prima del termociclaggio (BT) con l'altezza utilizzando i tre picchi di riferimento, 1458 cm^{-1} , 1600 cm^{-1} e 1718 cm^{-1} .

In **figura 3.29**, si può osservare il grado di conversione della resina A. È subito evidente come il GC calcolato con il picco a 1718 cm^{-1} non solo è inferiore rispetto agli altri due casi, ma possiede anche valori di deviazione standard più elevati; perciò, questo picco non è stato impiegato per valutare il GC. Invece con i picchi a 1458 cm^{-1} e 1600 cm^{-1} , i gradi di conversione sono confrontabili. In particolare, a 1600 cm^{-1} , si hanno valori rispettivamente di $(58,15 \pm 4,2)\%$ sulla superficie della cavità e di $(62,30 \pm 2,5)\%$ in profondità. Invece con il picco a 1458 cm^{-1} , in profondità si misura un GC pari a $(64,53 \pm 3,09)\%$, in superficie di $(61,89 \pm 7,41)\%$. Nuovamente, si è tenuto in considerazione solo il grado di conversione valutato a 1600 cm^{-1} , poiché in tal caso i valori di deviazioni standard sono minori. Inoltre, analizzando accuratamente le altezze di questo picco per i diversi campioni, è emersa la loro costanza, mentre il picco a 1458 cm^{-1} presenta una variazione maggiormente dell'altezza durante il processo di polimerizzazione.

In conclusione, confrontando le percentuali di polimerizzazione di ambedue le resine (D-Fill e A), si è scelto di utilizzare il picco a 1600 cm^{-1} , associato allo stretching del gruppo (C-H), come picco di riferimento.

3.2.4 Grado di conversione in funzione della profondità

Per ogni resina, eccetto che per la D-Fill, le misure di spettroscopia Raman, per la cavità da 4 mm, sono state eseguite ogni 0,5 mm di profondità, in tre punti diversi (destra, sinistra e centro), dalla superficie esterna sino al fondo della cavità. In questo modo è stato possibile valutare l'effetto della luce di polimerizzazione sul grado di conversione lungo tutta la cavità.

I grafici riportati di seguito mostrano la variazione del grado di conversione lungo tutta la cavità di profondità di 4 mm.

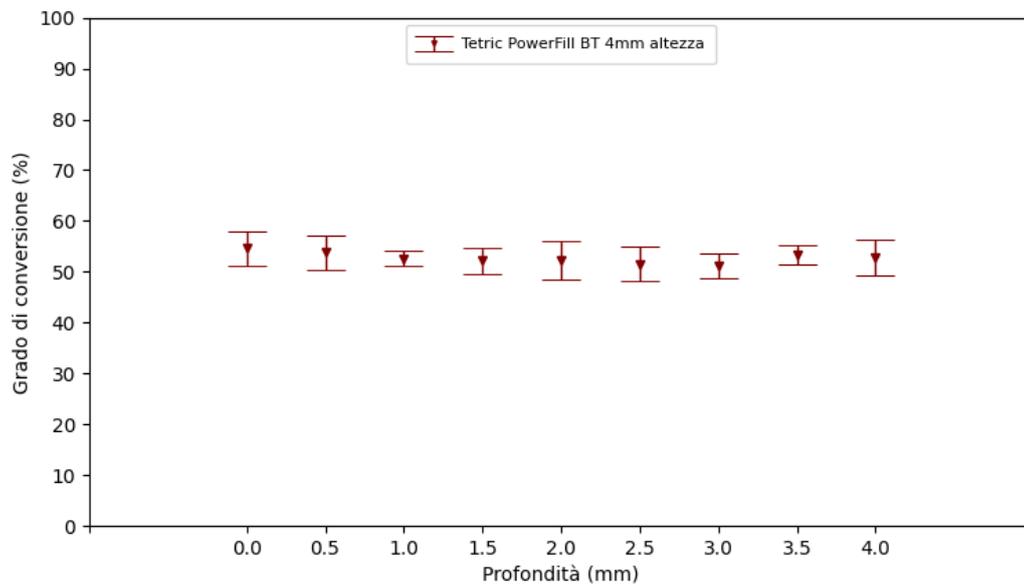


Figura 3.30 :Andamento del grado di conversione della resina C-Fill in funzione della profondità della cavità.

La **figura 3.30** mostra l'andamento del grado di conversione della resina C-Fill in funzione della profondità della cavità, dalla superficie occlusale esterna fino al fondo della cavità. Osservando il profilo del GC emerge che esso presenta un andamento abbastanza costante. Infatti, sulla superficie della cavità il grado di conversione è pari a $(54,6 \pm 3,4)\%$, mentre sul fondo è di $(52,8 \pm 3,6)\%$.

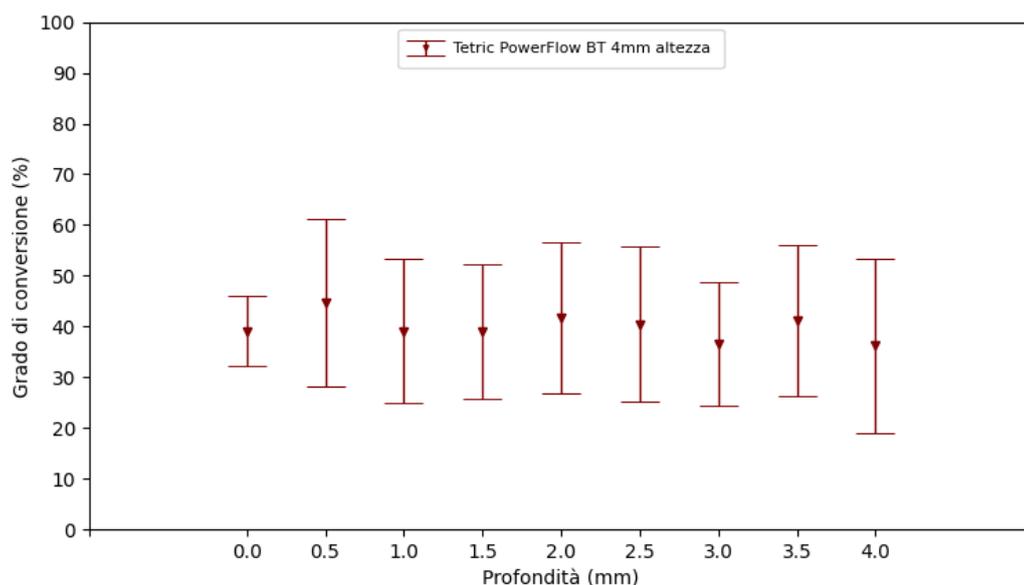


Figura 3.31 :Andamento del grado di conversione della resina B-Flow in funzione della profondità della cavità.

In **figura 3.31** si riporta il profilo del grado di conversione della resina B-Flow. Anche in questa resina, i valori sono confrontabili e costanti al variare della profondità, con valori che vanno da $(39,12 \pm 6,95)\%$ sulla superficie, fino a $(36,2 \pm 17,17)\%$ sul fondo.

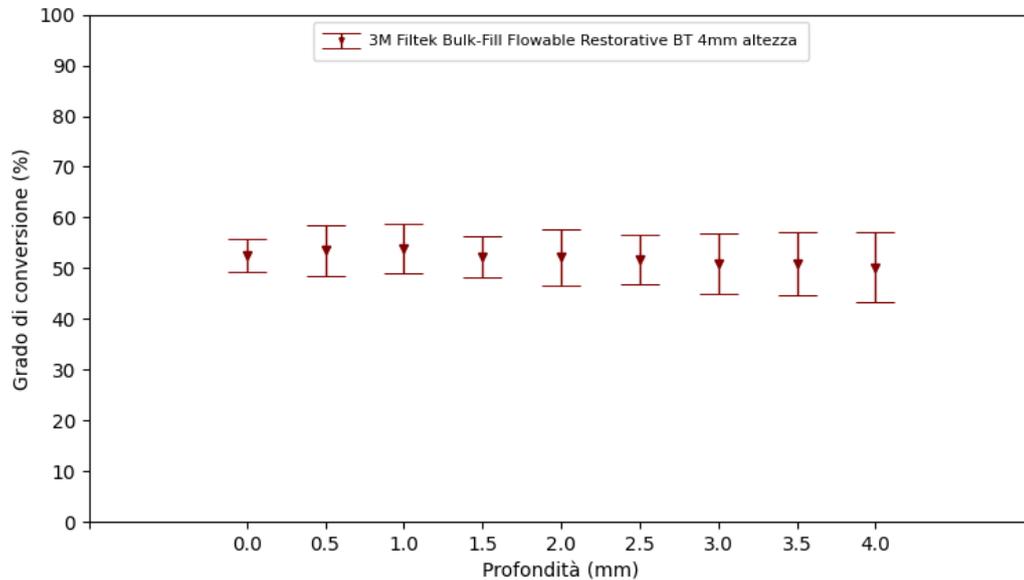


Figura 3.32: Andamento del grado di conversione della resina E-Flow in funzione della profondità della cavità.

Il profilo del grado di conversione della resina E-Flow, mostrato in **figura 3.32** presenta valori costanti al variare della profondità di analisi; infatti, sulla superficie esterna si riporta un valore di $(52,5 \pm 3,2)\%$, mentre sul fondo della cavità il GC è pari a $(50,1 \pm 6,9)\%$.

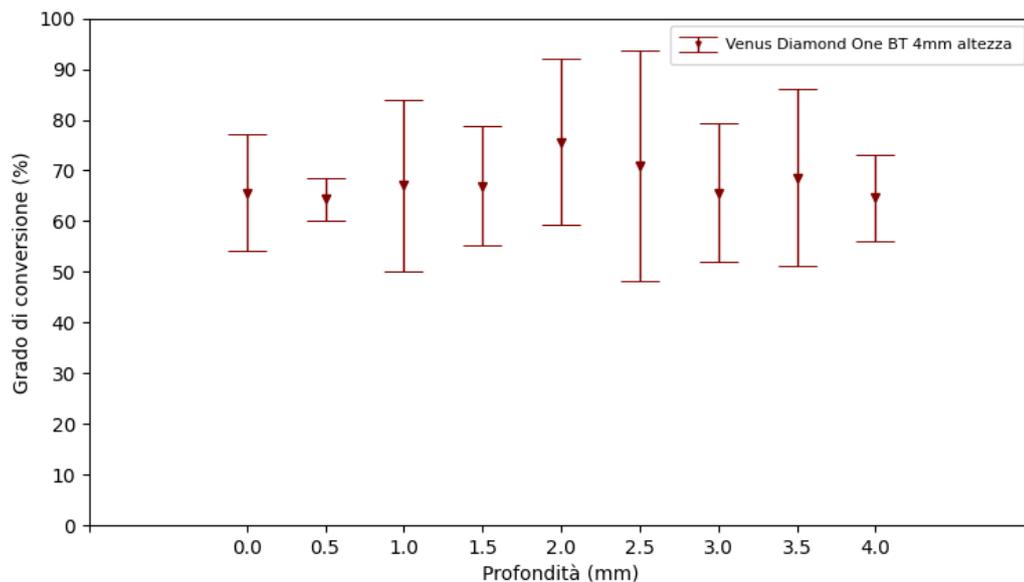


Figura 3.33 : Andamento del grado di conversione della resina A in funzione della profondità della cavità.

La **figura 3.33** mostra l'andamento del GC della resina A all'aumentare della profondità. In questo caso i risultati ottenuti presentano valori di deviazione standard maggiori. I valori ottenuti non presentano variazioni significative e l'andamento del grado di conversione è costante in funzione della profondità. Questa resina presenta valori del grado di conversione sulla superficie della cavità di $(65,6 \pm 11,6)\%$ e in fondo di $(64,6 \pm 8,4)\%$.

L'analisi dei profili dei gradi di conversione di ciascuna resina porta ad affermare che esso è abbastanza costante in funzione della profondità, tra la superficie esterna e il fondo della cavità. Di conseguenza, ai fini dello scopo del presente lavoro di tesi, si è tenuto conto solamente delle misure del grado di conversione in cima e sul fondo della cavità, poiché esse possono essere ritenute rappresentative.

3.2.5 Confronto del grado di conversione tra le cavità con profondità di 2 mm e di 4 mm

Per ovviare agli inconvenienti delle resine composite convenzionali con la tecnica di stratificazione incrementale nelle cavità dentali ampie, sono stati introdotti i compositi Bulk-Fill, che possono essere polimerizzati in strati dallo spessore di massimo 4 mm. Pertanto, al fine di verificare questa loro proprietà, in questa sezione si confronta il grado di conversione delle resine Bulk-Fill applicate in due tipologie di cavità, caratterizzate da profondità di 4 mm e di 2 mm.

I grafici riportati di seguito, illustrano l'andamento del grado di conversione nelle due cavità.

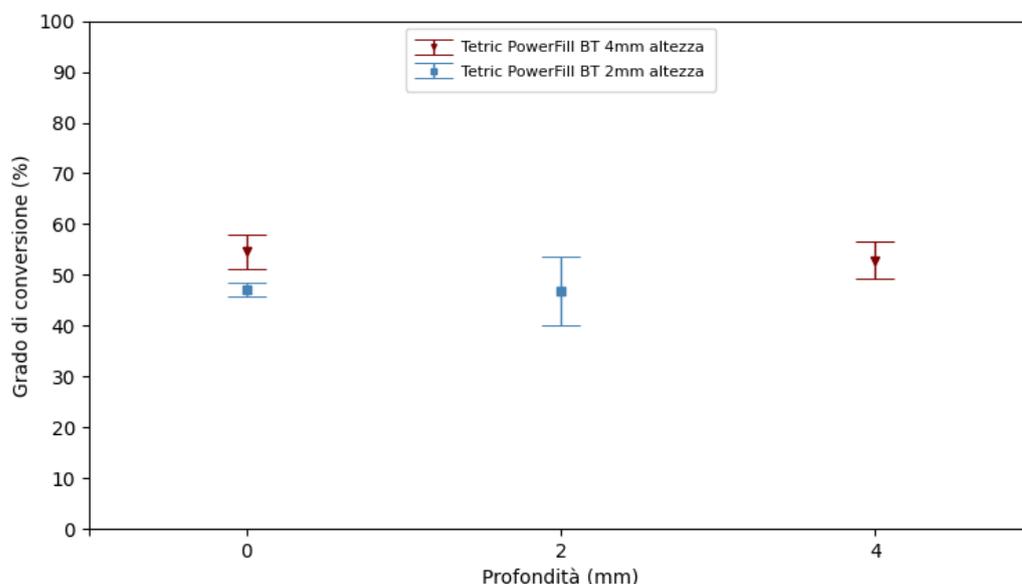


Figura 3.34: Confronto del grado di conversione della resina C-Fill tra la cavità da 4mm e quella da 2mm.

La **Figura 3.34** mette a confronto i gradi di conversione ottenuti sulla resina C-Fill nelle due cavità.

Si può osservare che i valori di GC sia in superficie, sia in profondità nella cavità da 4 mm sono più elevati rispetto a quelli calcolati per la cavità di profondità di 2 mm. Nello specifico, per la cavità da 4 mm, si ottengono valori di GC di $(54,6 \pm 3,4)\%$ e $(52,9 \pm 3,6)\%$, rispettivamente in superficie e sul fondo della cavità. Invece nella cavità da 2 mm, in

superficie si riporta un valore di $(47,2 \pm 1,39)\%$, mentre sul fondo il grado di conversione è $(46,7 \pm 6,74)\%$. In questo caso i valori di GC ottenuti per la cavità di 4mm sono più elevati rispetto alla cavità di 2 mm.

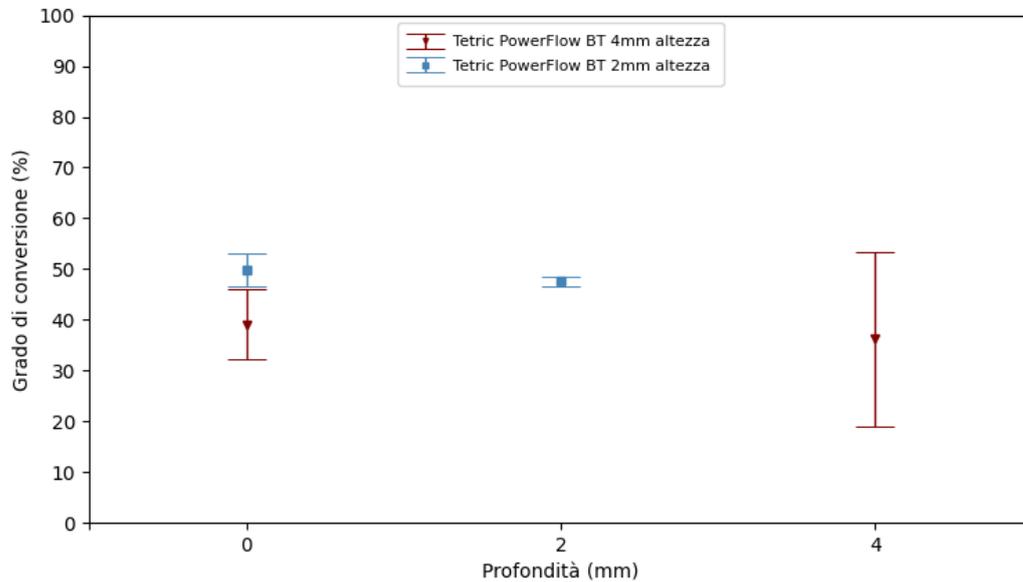


Figura 3.35: Confronto del grado di conversione della resina B-Flow tra la cavità da 4mm e quella da 2mm.

In **Figura 3.35** si confrontano i valori del grado di conversione ottenuti sulla resina B-Flow tra le due cavità.

Per la cavità con profondità di 2 mm il valore di GC è più alto in superficie della cavità. Sul fondo della cavità, invece, i valori del GC sono più elevati per la cavità di 4 mm. In particolare, per la cavità di 2 mm il valore di GC è pari a $(49,82 \pm 3,31)\%$ sulla superficie e a $(47,5 \pm 1,04)\%$ sul fondo della cavità. Invece, per la cavità di 4 mm, si individuano valori pari a $(39,12 \pm 6,95)\%$ in superficie e $(36,20 \pm 17,17)\%$ in profondità. Per questa resina si evidenzia una elevata deviazione standard per il GC nella cavità di 4 mm, probabilmente dovuta a una disomogeneità dei campioni analizzati.

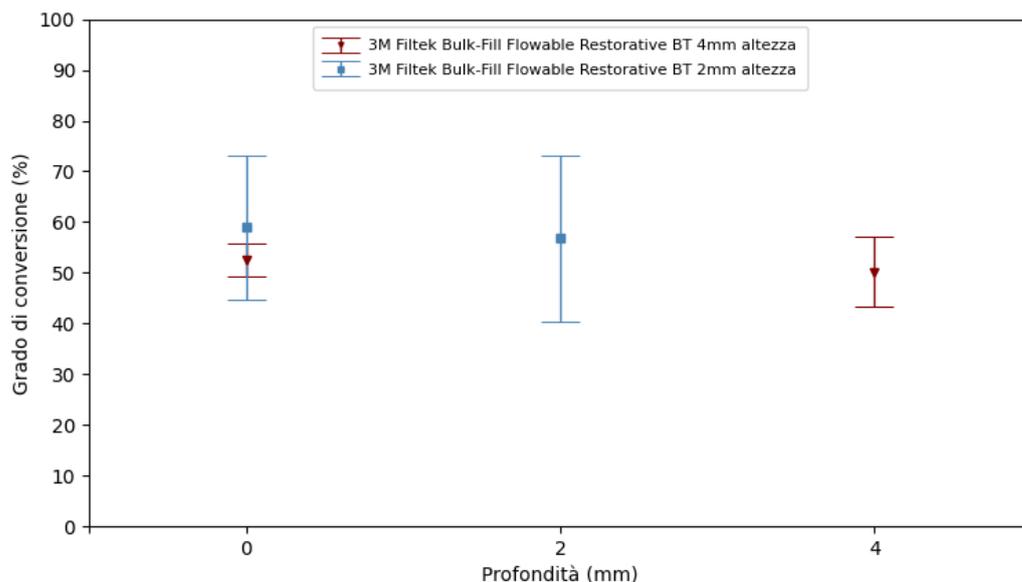


Figura 3.36: Confronto del grado di conversione della resina E-Flow tra la cavità da 4mm e quella da 2mm.

I valori del grado di conversione calcolati per la resina E-Flow sono mostrati in **Figura 3.36**. Nella cavità si 2 mm la resina raggiunge un GC di $(58,95 \pm 14,22)\%$ in superficie e di $(66,80 \pm 16,4)\%$ in profondità. La cavità da 4 mm, riporta una percentuale di conversione dei monomeri pari a $(52,5 \pm 3,26)\%$ sulla superficie esterna e $(50,15 \pm 6,91)\%$ sul fondo della cavità. I valori di GC calcolati per la resina applicata nella cavità di 2 mm risultano quindi più elevati.

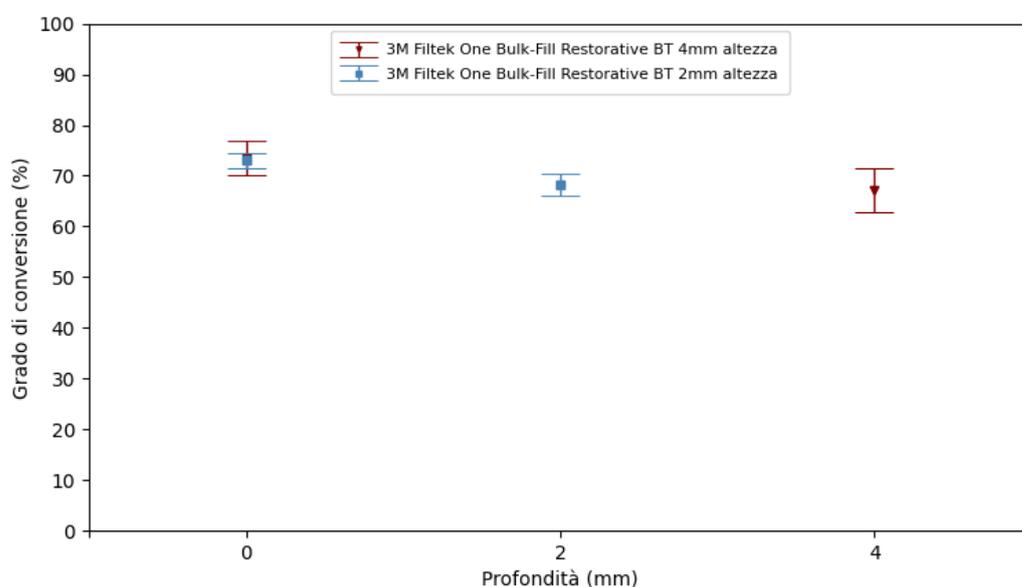


Figura 3.37 : Confronto del grado di conversione della resina D-Fill tra la cavità da 4mm e quella da 2mm.

I risultati ottenuti per la resina D-Fill sono riportati in **Figura 3.37**. I valori del grado di conversione leggermente maggiori per la cavità con profondità di 4mm, sia in superficie che sul fondo; infatti, la differenza tra le due è di poco più di un punto percentuale. La cavità più profonda (4mm) riporta un valore di GC di $(73,45 \pm 3,32)\%$ sulla superficie esterna e di

(67,10 ± 4,25)% sul fondo della cavità; mentre per quella da 2 mm si misura un grado di conversione pari a (73,07 ± 1,48)% in superficie e di (68,25 ± 2,22)% sul fondo della cavità.

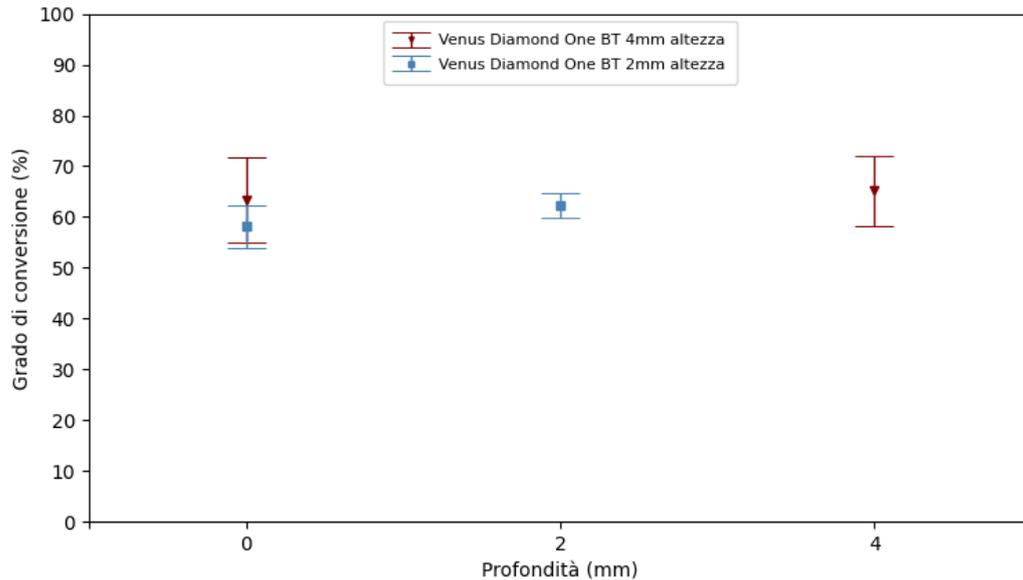


Figura 3.38: Confronto del grado di conversione della resina A, cavità da 4 mm e quella da 2 mm.

Se si confrontano i valori del grado di conversione, misurati per la resina A in superficie e sul fondo delle due cavità, sono leggermente maggiori per la cavità con profondità di 4 mm. Nello specifico, in superficie si riporta un GC di (63,29 ± 8,41)% per la cavità da 4 mm e di (58,15 ± 4,24)% per quella da 2 mm. Analizzando il grado di conversione in profondità, esso è pari a (65,13 ± 6,81)% per la cavità da 4 mm e (62,30 ± 2,54)% per quella da 2 mm (**Figura 3.38**).

In generale, è possibile affermare che per i gradi di conversione ottenuti per tutte le tipologie di resine investigate non si evidenziano variazioni significative dovute allo spessore con cui la resina viene applicata e alla profondità della cavità in cui si effettua il restauro. In alcuni specifici casi si evidenziano valori con elevate incertezza di misura del GC che sono riconducibili a disomogeneità del campione analizzato. Al fine di limitare la variabilità dovuta alla disomogeneità dei campioni, studi futuri prevederanno un aumento del numero di campioni analizzati.

3.2.6 Confronto del grado di conversione prima e dopo trattamento di termociclaggio

Il grado di conversione di ciascun campione è stato misurato anche in seguito al trattamento di termociclaggio, in modo da poter valutare l'effetto che l'ambiente orale può avere su di esso e dunque sulla longevità del restauro. Di seguito, per ciascuna resina, si riporta il confronto del grado di conversione calcolato prima (before thermocycling - BT) e dopo il trattamento termico (post thermocycling - PT).

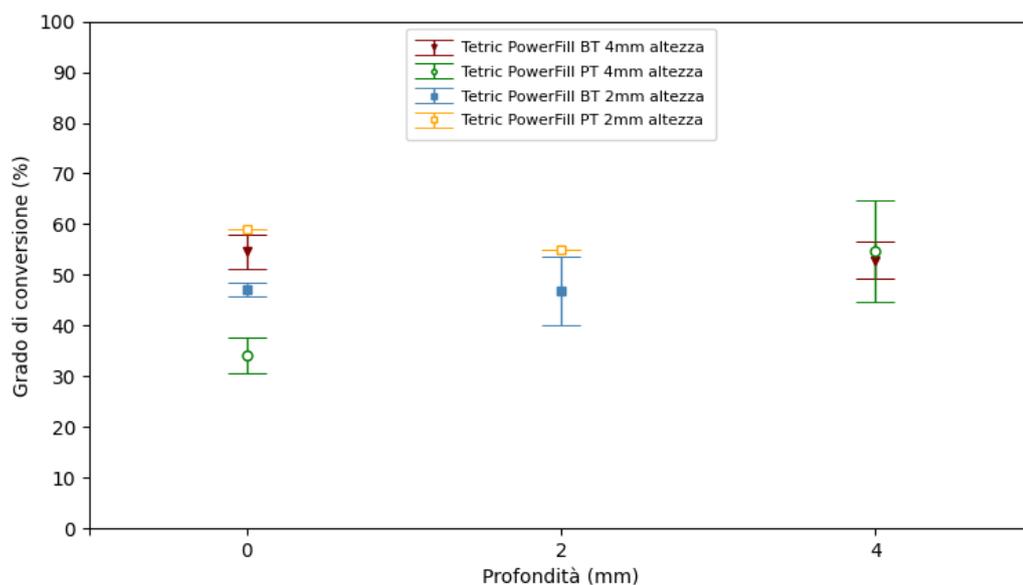


Figura 3.39: Confronto del grado di conversione della resina C-Fill prima del termociclaggio (BT) e dopo il termociclaggio (PT), per la cavità da 4mm e quella da 2mm, utilizzando l'altezza.

In **figura 3.39** è possibile visualizzare i valori del grado di conversione ottenuti sulla resina C-Fill, prima e dopo il termociclaggio per entrambe le cavità. Emerge che per la cavità da 4 mm il GC in superficie presenta valori inferiori dopo il termociclaggio. Sul fondo della cavità, invece i valori presentano una minima variazione del GC. Di contro nella cavità da 2 mm, il grado di conversione presenta valori più elevati in entrambi i casi dopo il termociclaggio. In **Tabella 3.1** si riportano i valori del GC ottenuti per la resina C-Fill.

Tabella 3.1: Grado di conversione della resina C-Fill, prima (BT) e dopo il termociclaggio (PT).

Profondità	Resina C-Fill							
	4 mm BT		4 mm PT		2 mm BT		2 mm PT	
	<i>GC (%)</i>	<i>Dev.st</i>						
Superficie	54,59	3,39	34,09	3,53	47,23	1,39	59,08	0,00
Fondo	52,89	3,58	54,76	10,05	46,77	6,74	55,06	0,00

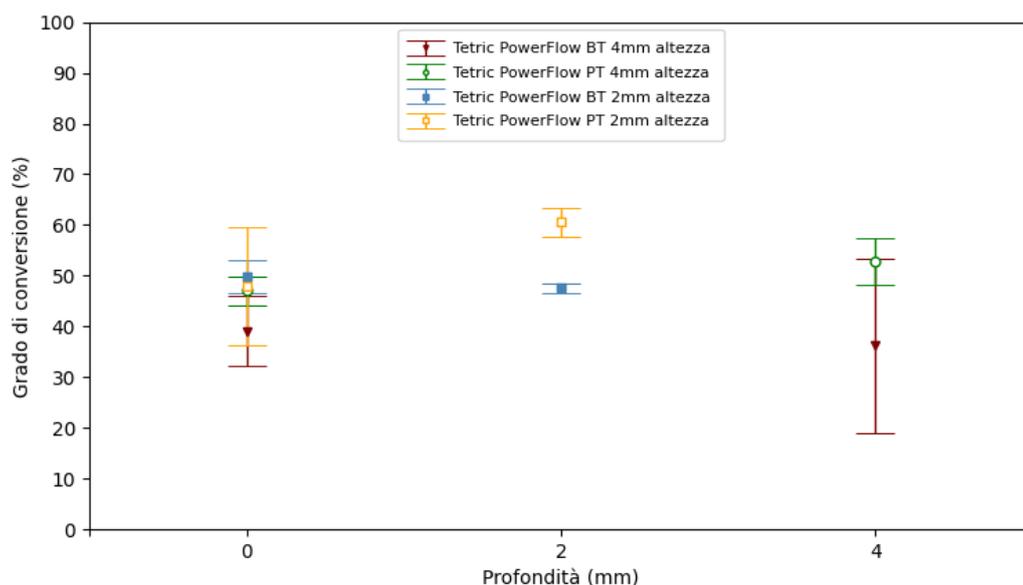


Figura 3.40: Confronto del grado di conversione della resina B-Flow prima del termociclaggio (BT) e dopo il termociclaggio (PT), per la cavità da 4mm e quella da 2mm, utilizzando l'altezza.

La **figura 3.40** mostra come varia il grado di conversione della resina B-Flow, prima e dopo il termociclaggio per ambedue le cavità. Osservando l'andamento del GC nella cavità da 2 mm e 4 mm, si osserva che non sono presenti variazioni significative. Il valore di GC stimato per la cavità di 4 mm dopo il termociclaggio presenta valori elevati dell'incertezza, riconducibili alla disomogeneità del campione. In **Tabella 3.2** sono riportati i valori di GC ottenuti per la resina B-Flow.

Tabella 3.2: Grado di conversione della resina B-Flow, prima (BT) e dopo il termociclaggio (PT).

Profondità	Resina B-Flow							
	4 mm BT		4 mm PT		2 mm BT		2 mm PT	
	<i>GC (%)</i>	<i>Dev.st</i>						
Superficie	39,12	6,95	47,06	2,78	49,82	3,31	47,92	11,65
Fondo	36,20	17,17	52,73	4,62	47,55	1,04	60,53	2,83

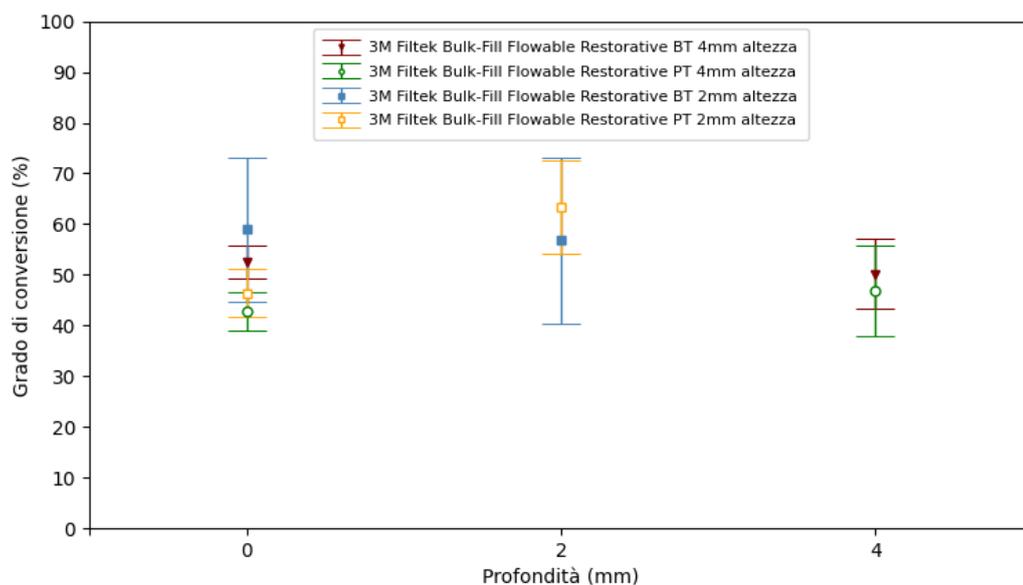


Figura 3.41 :Confronto del grado di conversione della resina E-Flow prima del termociclaggio (BT) e dopo il termociclaggio (PT), per la cavità da 4 mm e quella da 2 mm.

In **Tabella 3.3** si riportano i valori numerici dei gradi di conversione di entrambe le cavità, prima e dopo il trattamento termico per la resina E-Flow. Considerando i valori ottenuti e le relative deviazioni standard, i valori di GC sulla superficie della cavità non presentano variazioni significative per la cavità di 2 mm e 4mm prima e dopo il termociclaggio (**Figura 3.41**).

Tabella 3.3: Grado di conversione della resina E-Flow, prima (BT) e dopo il termociclaggio (PT).

Profondità	Resina E-Flow							
	4 mm BT		4 mm PT		2 mm BT		2 mm PT	
	<i>GC (%)</i>	<i>Dev.st</i>						
Superficie	52,51	3,26	42,79	3,82	58,95	14,22	46,35	4,72
Fondo	50,15	6,91	46,91	8,95	56,80	16,41	63,34	9,15

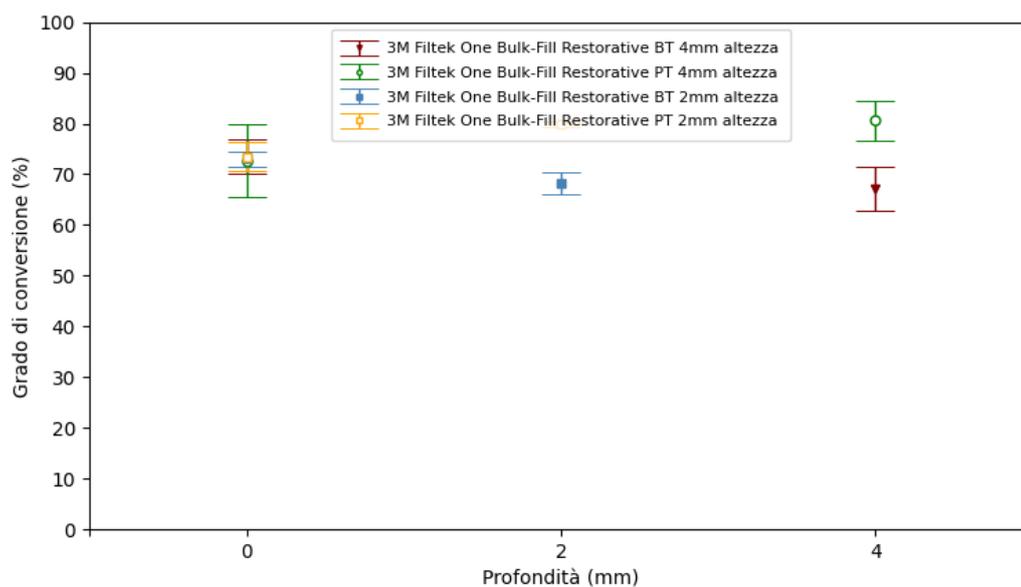


Figura 3.42: Confronto del grado di conversione della resina D-Fill prima del termociclaggio (BT) e dopo il termociclaggio (PT), per la cavità da 4mm e quella da 2mm.

In **Figura 3.42** sono riportati i risultati sulla resina D-Fill prima e dopo il trattamento di termociclaggio. In particolare si osserva che i valori di GC ricavati in corrispondenza della superficie e al fondo delle cavità non presentano variazioni significative (**Tabella 3.4**).

Tabella 3.4: Grado di conversione della resina D-Fill, prima (BT) e dopo il termociclaggio (PT).

Profondità	Resina D-Fill							
	4 mm BT		4 mm PT		2 mm BT		2 mm PT	
	<i>GC (%)</i>	<i>Dev.st</i>						
Superficie	73,45	3,32	72,70	7,26	73,07	1,48	73,47	2,85
Fondo	67,10	4,25	80,56	3,81	68,25	2,22	79,82	0,59

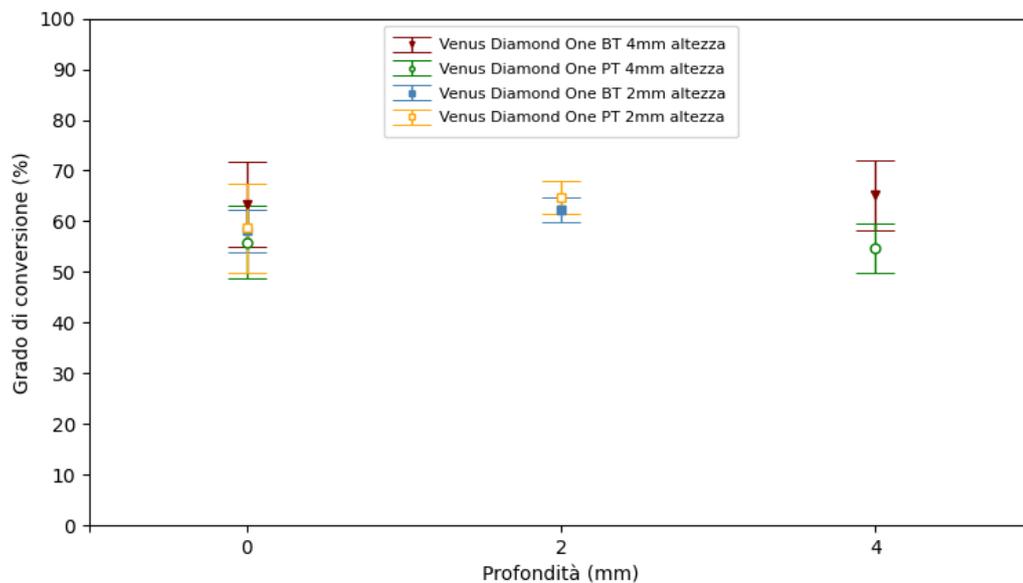


Figura 3.43: Confronto del grado di conversione della resina A prima del termociclaggio (BT) e dopo il termociclaggio (PT), cavità da 4mm e quella da 2mm, utilizzando l'altezza.

La **Figura 3.43** raffigura l'andamento del grado di conversione della resina A. I valori ottenuti sono confrontabili sia sulla superficie che sul fondo delle cavità e non si registrano variazioni rilevanti. I valori ottenuti sono riportati in **Tabella 3.5**.

Tabella 3.5: Grado di conversione della resina A, prima (BT) e dopo il termociclaggio (PT).

Resina A								
Profondità	4 mm BT		4 mm PT		2 mm BT		2 mm PT	
	GC (%)	Dev.st						
Superficie	63,29	8,41	55,89	7,22	58,15	4,24	58,67	8,85
Fondo	65,13	6,81	54,74	4,80	62,30	2,54	64,78	3,20

3.2.7 Riepilogo

In questa sezione si riporta un confronto tra tutti i risultati ottenuti per ciascuna resina, prima e dopo il termociclaggio.

Grado di conversione di ciascuna resina

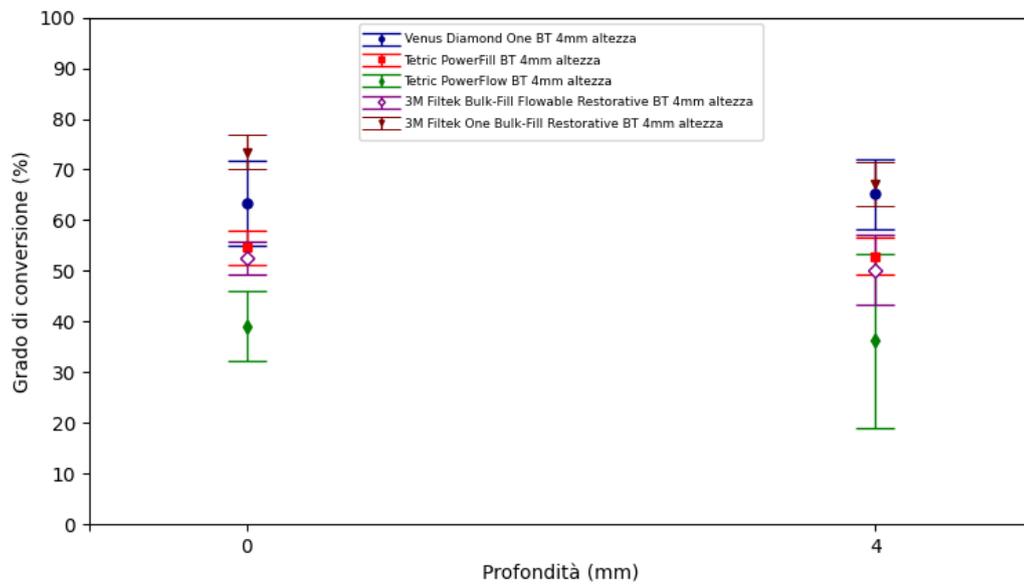


Figura 3.44 :Confronto del grado di conversione di ciascuna resina, per la cavità da 4 mm prima del termociclaggio.

Grado di conversione di ciascuna resina

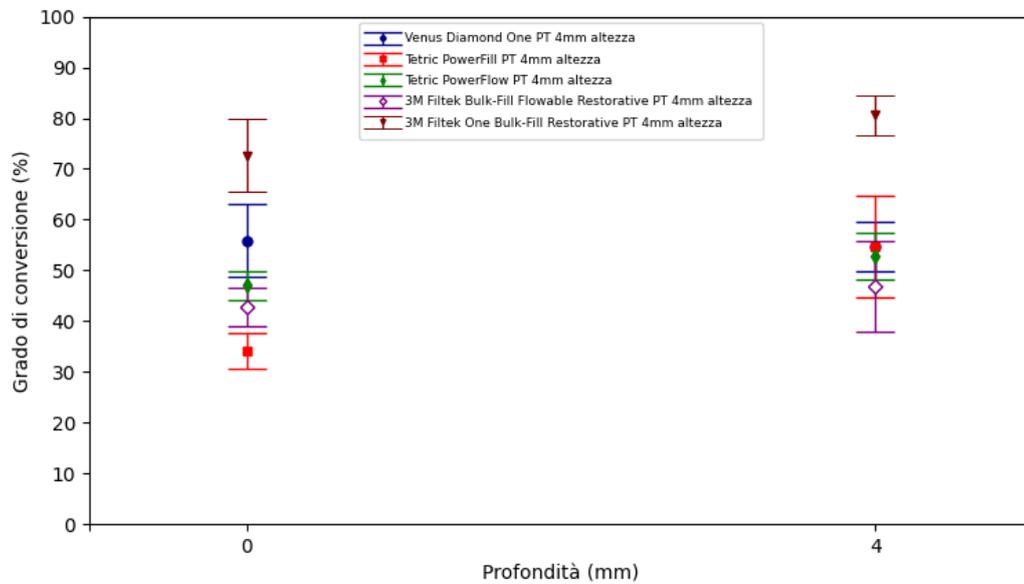


Figura 3.45: Confronto del grado di conversione di ciascuna resina, per la cavità da 4 mm, dopo il termociclaggio.

Le **figure 3.44 e 3.45**, mostrano il grado di conversione di ciascuna resina per la cavità di profondità di 4 mm, rispettivamente prima e dopo il termociclaggio. È possibile notare che generalmente le resine fluide (B-Flow e E-Flow), sia prima che dopo il termociclaggio, presentano un grado di conversione minore rispetto alle resine più viscosi (C-Fill, D-Fill e A).

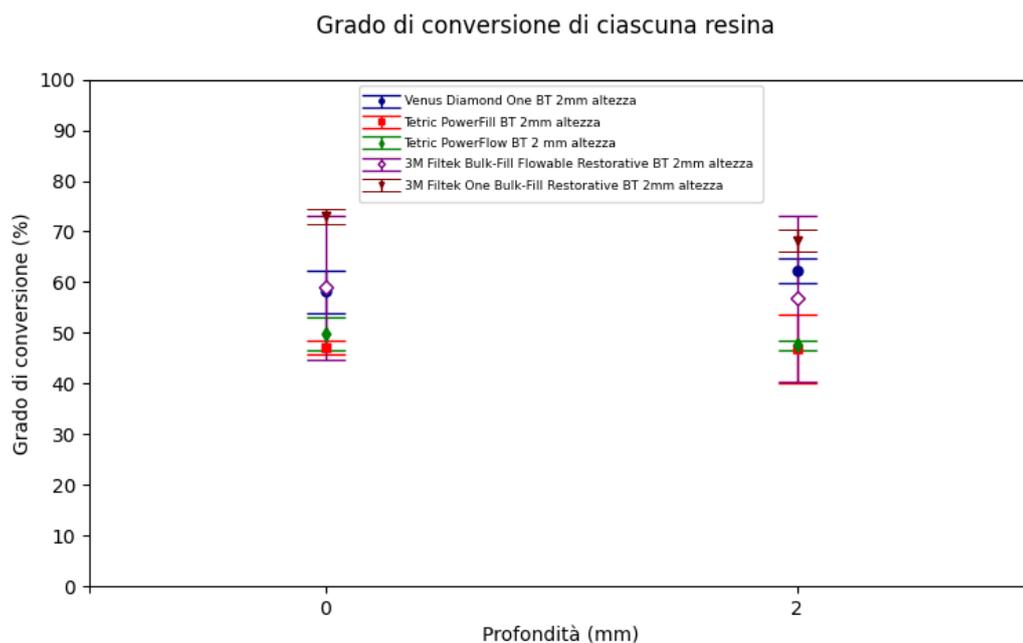


Figura 3.46: Confronto del grado di conversione di ciascuna resina, per la cavità da 2 mm, prima del termociclaggio.

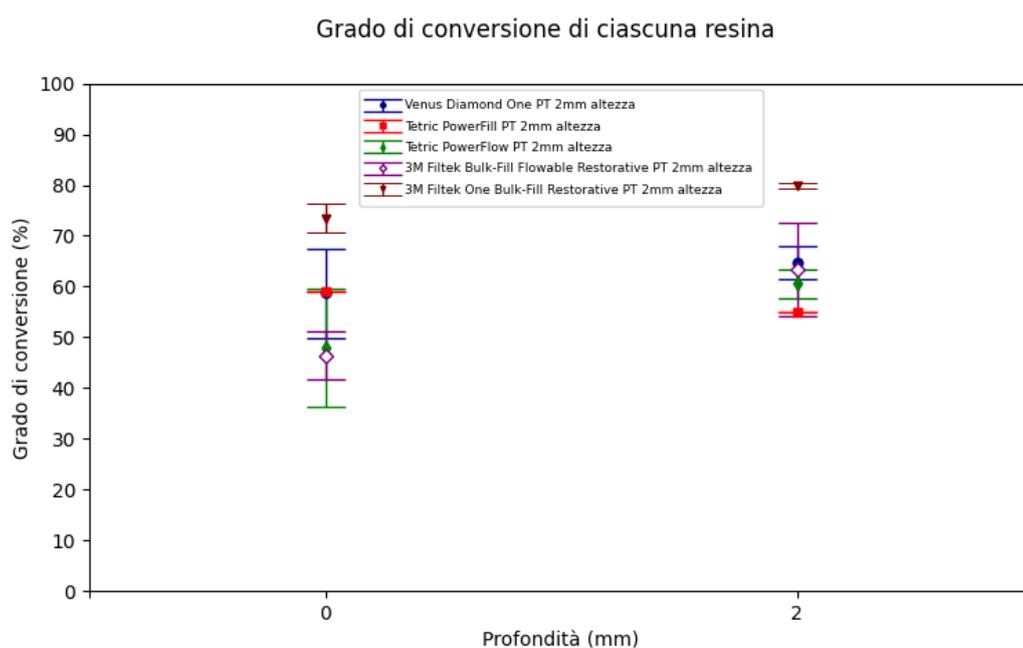


Figura 3.47: Confronto del grado di conversione di ciascuna resina, per la cavità da 2 mm, dopo il termociclaggio.

I gradi di conversione di ciascuna resina ottenuti per la cavità di 2 mm, rispettivamente prima e dopo il termociclaggio, sono riportati in **figura 3.46** e in **figura 3.47**. Anche in questo caso, come per la cavità da 4 mm, si osserva un maggior grado di conversione dei monomeri nelle resine più viscosi (C-Fill, D-Fill, A).

In conclusione, dai dati ottenuti è possibile evidenziare che le resine fluide (B-Flow e E-Flow) presentano un minor grado di conversione, che oscilla tra il 40 % e il 60 %.

resine più viscosi (C-Fill, D-Fill e A) si riporta un GC più elevato, e in particolare si ottengono valori compresi:

- tra il 60-70 % per la resina A;
- tra il 50-65% per la resina C-Fill;
- tra il 60-85% per la resina D-Fill.

4 Conclusioni

L'obiettivo del presente lavoro di tesi è stato valutare il grado di conversione di alcune resine composite per applicazioni in odontoiatria restaurativa, utilizzate in particolare per restauri posteriori in cavità di classe I. Il grado di conversione, infatti, influenza le proprietà fisiche e meccaniche del materiale e dunque l'efficacia del restauro dentale. Le resine studiate ed il grado di conversione sono stati analizzati e determinati mediante spettroscopia Raman, utilizzando un laser monocromatico a 785 nm, ed analizzando cavità restaurate con i diversi materiali, di diversa profondità (2 e 4 mm).

La caratterizzazione delle resine mediante spettroscopia Raman è stata eseguita selezionando parametri, quali potenza del laser, tempo di acquisizione di un singolo spettro, numero di spettri acquisiti e area di analisi, ottimizzando il rapporto segnale/rumore.

Gli spettri Raman sono stati acquisiti con il software BWSpec e elaborati mediante algoritmi di interpolazione implementati in ambiente Python. Tali algoritmi sono risultati efficienti per rimuovere il segnale di fondo, per eseguire una deconvoluzione dei picchi e un'interpolazione dei dati, per calcolare il grado di conversione e infine per rappresentare l'andamento dei dati ottenuti. Nello specifico, per correggere lo spettro, rimuovendo il segnale di fondo è stato implementato il metodo dei minimi quadrati asimmetrici, mentre per avere una buona interpolazione dei dati sono state utilizzate le distribuzioni di Lorentz e di Gauss. Quest'ultima si è rivelata poco efficiente nella rappresentazione dei punti caratteristici dello spettro Raman, in quanto la curva da essa fornita era distante dai dati acquisiti. Invece la distribuzione Lorentziana ha fornito uno spettro perfettamente concorde ai dati e si è dimostrata la scelta migliore per proseguire la caratterizzazione delle resine.

Per tutti i campioni, il grado di conversione è stato misurato come variazione del rapporto tra le intensità del picco alifatico (C=C) a 1640 cm^{-1} e quello di un picco di riferimento, di campioni polimerizzati e su un campione di resina non polimerizzata. Per il calcolo sono stati utilizzati sia i valori di area che di altezza dei picchi di interesse, per identificare l'approccio migliore. Il picco di riferimento considerato è stato differente a seconda della tipologia e composizione della resina. In particolare, le resine C-Fill, B-Flow e D-Fill nello spettro Raman presentavano un picco costante tra polimerizzazione e non polimerizzazione, associato alla vibrazione del gruppo aromatico (C=C) a 1610 cm^{-1} , perciò questo è stato identificato come picco di riferimento nel rapporto tra le altezze e le aree. Le resine A e D-Fill, non presentano un picco costante a 1610 cm^{-1} : nel caso della A è dovuta all'assenza di composti aromatici nella sua composizione. La resina A presentava picchi costanti a 1458 cm^{-1} , a 1600 cm^{-1} e a 1718 cm^{-1} . I primi due associati allo stretching del legame (C-H), il secondo allo stretching del gruppo (C=O). Per la resina D-Fill, invece sono stati individuati picchi costanti a 1600 cm^{-1} e a 1458 cm^{-1} , entrambi associati allo stretching del legame (C-H).

Da un'accurata analisi è emerso che l'altezza costituisce il parametro migliore per la valutazione del grado di conversione, poiché non presenta anomalie in nessun campione. L'area invece risente fortemente dell'influenza dei picchi adiacenti a quelli di interesse, dimostrandosi molto più variabile.

Il grado di conversione per la cavità da 4 mm è stato valutato dalla superficie occlusale esterna fino al fondo della cavità, ogni 0.5 mm di profondità e in tre punti specifici: destra, sinistra e centro, ottenendo tre profili verticali. È emerso che il grado di conversione non varia nei tre profili verticali (centro, destra e sinistra), ma si riduce gradualmente con la profondità.

Perciò si è tenuto conto esclusivamente delle misure eseguite in cima e sul fondo della cavità, in quanto più significative.

In generale, è stato possibile evidenziare che i gradi di conversione ottenuti per tutte le tipologie di resine investigate non presentano variazioni significative dovute allo spessore con cui la resina viene applicata e alla profondità della cavità in cui si effettua il restauro. Inoltre, le variazioni più elevate identificate in alcuni specifici casi specifici sono riconducibili a disomogeneità del campione analizzato. Al fine di limitare la variabilità dovuta alla disomogeneità dei campioni, studi futuri prevederanno un aumento del numero di campioni analizzati.

Il GC è stato valutato anche in seguito a trattamento di termociclaggio, utile al fine di simulare l'ambiente della cavità orale e che influenza la durata del restauro. In generale il trattamento non ha causato modifiche rilevanti nei valori del grado di conversione calcolato per tutte le tipologie di resine.

Inoltre, i risultati emersi, in conclusione, consentono di affermare che generalmente le resine fluide (B-Flow e E-Flow), sia prima che dopo il termociclaggio, presentano un grado di conversione minore rispetto alle resine più viscosi (C-Fill, D-Fill e A).

Pertanto, la spettroscopia Raman si è rivelata efficiente per caratterizzare le resine, consentendo la valutazione del grado di conversione e delle prestazioni dei materiali compositi esaminati.

Studi futuri potrebbero essere incentrati sull'utilizzo della tomografia microcomputerizzata (micro-CT) e/o nanocomputerizzata (nano-TC) unita alla spettroscopia Raman in modo da correlare il grado di conversione con la formazione di vuoti interni durante la polimerizzazione (Haugen *et al.*, 2020). Queste due tecniche d'indagine non sono invasive e forniscono immagini 3D del restauro dentale permettendo di osservare la formazione di spazi vuoti nel volume della resina composita. Inoltre, interessante per l'analisi dei dati potrebbe essere l'utilizzo combinato della distribuzione gaussiana e di quella lorentziana per eseguire un'interpolazione dei dati ancora più efficiente (Gauthier *et al.*, 2005).

Elenco delle abbreviazioni

AFM	Monomero a frammentazione addizione
AsLS	Metodo nei minimi quadrati asimmetrici
AUDMA	Dimetacrilato di uretano aromatico
Bis-EMA	Bisfenolo A polietilene glicol dietero dimetacrilato
Bis-GMA	Bisfenolo A-Glicidil Metacrilato
Bis-PMA	Bisfenolo A polimetilacrilato
BT	Prima del termociclaggio
DMA	Dodecile metacrilato
GC	Grado di conversione
HDDMA	1,6 esandiolo dimetacrilato
HEMA	Metacrilato di 2-idrossietile
LMA	Algoritmo di Levenberg-Marquardt
PT	Dopo il termociclaggio
RBC	Compositi a base di resina
TC	Tomografia computerizzata
TCD	Triciclodecani
TEGDMA	Dimetacrilato di trietilenglicole
UDMA	Uretano dimetacrilato

Elenco delle figure

Figura 1.1: Evoluzione nel corso degli anni dei materiali per i restauri odontoiatrici diretti, tratta da (Chaput, 2021) con modifiche.	4
Figura 1.2: I differenti elementi che costituiscono una resina composita dentale (Riva and Rahman, 2019).	5
Figura 1.3: Struttura chimica dei principali monomeri che costituiscono le resine composite. (Chaput, 2021)	6
Figura 1.4: Classificazione dei compositi resinosi, secondo dimensione e forma del filler, tratta da (Elfakhri et al., 2022) con modifiche.	7
Figura 1.5: Composizione dei filler dei compositi resinosi (Elfakhri <i>et al.</i> , 2022).....	8
Figura 1.6: Illustrazione dell'azione del silano come agente di accoppiamento, tratta da (Composites—Background Pocket Dentistry) con modifiche.	9
Figura 1.7: Classificazione delle tipologie di resine composite.....	11
Figura 1.8: Classificazione delle classi della cavità orale secondo G.V. Black (Simoni, 2019).	11
Figura 1.9: Lo schema della reazione di fotopolimerizzazione considerando il Bis-GMA come monomero costituente la resina composita (Okulus et al., 2014).	13
Figura 1.10: Spettro elettromagnetico tra IR e UV.	14
Figura 1.11: Rayleigh scattering, Stokes scattering and anti-Stokes scattering (Khan et al., 2017)	15
Figura 2.1: Cavità da 2 mm per la resina A (a) e cavità da 4 mm per la resina E-Flow (b).	19
Figura 2.2: Rappresentazione delle superfici dentali (medeco.de).....	20
Figura 2.3: Immagine del microscopio Raman (a) e dello Spettrometro BTC675N (b) utilizzati.....	21
Figura 2.4: Individuazioni delle posizioni, al centro, a destra e a sinistra della cavità (Grassini et al., 2022).....	22
Figura 2.5: Esempio di uno spettro acquisito direttamente dal software BWSpec con evidenziato in arancione il segnale di fondo.	23
Figura 2.6 : Esempio di uno spettro a cui è stato sottratto il rumore di fondo.	24
Figura 2.7: Curva a campana della distribuzione di Gauss.	24
Figura 2.8 : Curva a campana della distribuzione di Lorentz.	25
Figura 3.1 : Spettro originale della resina C-Fill, ottenuto da una misurazione eseguita sulla superficie oclusale esterna della cavità profonda 4 mm.	27
Figura 3.2 : Spettro della resina C-Fill, ottenuto da una misurazione eseguita sulla superficie oclusale esterna della cavità profonda 4 mm a cui è strato sottratto il segnale di fondo.	28
Figura 3.3 : Spettro originale della resina B-Flow, ottenuto da una misurazione eseguita sulla superficie oclusale esterna della cavità profonda 4 mm.	28

Figura 3.4: Spettro della resina B-Flow, ottenuto da una misurazione eseguita sulla superficie occlusale esterna della cavità profonda 4 mm a cui è stato sottratto il segnale di fondo.	29
Figura 3.5: Spettro originale della resina E-Flow, ottenuto da una misurazione eseguita sulla superficie occlusale esterna della cavità profonda 4 mm.	29
Figura 3.6: Spettro della resina E-Flow, ottenuto da una misurazione eseguita sulla superficie occlusale esterna della cavità profonda 4 mm a cui è stato sottratto il segnale di fondo.	30
Figura 3.7 : Spettro originale della resina D-Fill, ottenuto da una misurazione eseguita sulla superficie occlusale esterna della cavità profonda 4 mm.	30
Figura 3.8: Spettro della resina D-Fill, ottenuto da una misurazione eseguita sulla superficie occlusale esterna della cavità profonda 4 mm a cui è stato sottratto il segnale di fondo.	31
Figura 3.9 : Spettro originale della resina A, ottenuto da una misurazione eseguita sulla superficie occlusale esterna della cavità profonda 4 mm.....	31
Figura 3.10 : Spettro della resina A, ottenuto da una misurazione eseguita sulla superficie occlusale esterna della cavità profonda 4 mm a cui è stato sottratto il segnale di fondo. .	32
Figura 3.11: Spettro Raman della resina C-Fill con assegnazione dei picchi identificati. .	32
Figura 3.12: Spettro Raman della resina B-Flow con assegnazione dei picchi identificati.	33
Figura 3.13 : Spettro Raman della resina E-Flow con assegnazione dei picchi identificati.	33
Figura 3.14: Spettro Raman della resina D-Fill con assegnazione dei picchi identificati. .	34
Figura 3.15: Spettro Raman della resina A con assegnazione dei picchi identificati.....	35
Figura 3.16 : Esempio di interpolazione ottenuta con la distribuzione gaussiana.	36
Figura 3.17 : Esempio di interpolazione ottenuta con la distribuzione lorentziana.	36
Figura 3.18 : Rappresentazione dello spettro della resina C-Fill polimerizzata e non polimerizzata.	37
Figura 3.19 : Rappresentazione dello spettro della resina B-Flow polimerizzata e non polimerizzata.	38
Figura 3.20 : Rappresentazione dello spettro della resina E-Flow polimerizzata e non polimerizzata.	38
Figura 3.21: Rappresentazione dello spettro della resina D-Fill polimerizzata e non polimerizzata.	39
Figura 3.22 : Rappresentazione dello spettro della resina A polimerizzata e non polimerizzata.	39
Figura 3.23: Confronto del grado di conversione, calcolato con area e altezza, della resina C-Fill considerando la cavità da 2 mm prima del termociclaggio (BT).	41
Figura 3.24 : Confronto del grado di conversione, calcolato con area e altezza, della resina B-Flow considerando la cavità da 2 mm prima del termociclaggio (BT).....	41

Figura 3.25 : Confronto del grado di conversione, calcolato con area e altezza, della resina E-Flow considerando la cavità da 2 mm prima del termociclaggio (BT).	42
Figura 3.26 : Confronto del grado di conversione, calcolato con area e altezza, della resina D-Fill considerando la cavità da 2 mm prima del termociclaggio (BT).	43
Figura 3.27 : Confronto del grado di conversione, calcolato con area e altezza, della resina A considerando la cavità da 2 mm prima del termociclaggio (BT).	43
Figura 3.28 :Confronto del grado di conversione della resina D-Fill, calcolato per la cavità da 2 mm, prima del termociclaggio (BT) con l'altezza utilizzando i picchi di riferimento a 1458 cm^{-1} e 1600 cm^{-1}	44
Figura 3.29 : Confronto del grado di conversione della resina A, calcolato per la cavità da 2 mm, prima del termociclaggio (BT) con l'altezza utilizzando i tre picchi di riferimento, 1458 cm^{-1} , 1600 cm^{-1} e 1718 cm^{-1}	45
Figura 3.30 :Andamento del grado di conversione della resina C-Fill in funzione della profondità della cavità.....	46
Figura 3.31 :Andamento del grado di conversione della resina B-Flow in funzione della profondità della cavità.....	46
Figura 3.32 : Andamento del grado di conversione della resina E-Flow in funzione della profondità della cavità.....	47
Figura 3.33 :Andamento del grado di conversione della resina A in funzione della profondità della cavità.....	47
Figura 3.34 : Confronto del grado di conversione della resina C-Fill tra la cavità da 4mm e quella da 2mm.	48
Figura 3.35 : Confronto del grado di conversione della resina B-Flow tra la cavità da 4mm e quella da 2mm.....	49
Figura 3.36 : Confronto del grado di conversione della resina E-Flow tra la cavità da 4mm e quella da 2mm.....	50
Figura 3.37 : Confronto del grado di conversione della resina D-Fill tra la cavità da 4mm e quella da 2mm.....	50
Figura 3.38 : Confronto del grado di conversione della resina A, cavità da 4 mm e quella da 2 mm.....	51
Figura 3.39 : Confronto del grado di conversione della resina C-Fill prima del termociclaggio (BT) e dopo il termociclaggio (PT), per la cavità da 4mm e quella da 2mm, utilizzando l'altezza.	52
Figura 3.40 :Confronto del grado di conversione della resina B-Flow prima del termociclaggio (BT) e dopo il termociclaggio (PT), per la cavità da 4mm e quella da 2mm, utilizzando l'altezza.	53
Figura 3.41 :Confronto del grado di conversione della resina E-Flow prima del termociclaggio (BT) e dopo il termociclaggio (PT), per la cavità da 4 mm e quella da 2 mm.	54
Figura 3.42 : Confronto del grado di conversione della resina D-Fill prima del termociclaggio (BT) e dopo il termociclaggio (PT), per la cavità da 4mm e quella da 2mm.	55

Figura 3.43: Confronto del grado di conversione della resina A prima del termociclaggio (BT) e dopo il termociclaggio (PT), cavità da 4mm e quella da 2mm, utilizzando l'altezza.	56
Figura 3.44 : Confronto del grado di conversione di ciascuna resina, per la cavità da 4 mm prima del termociclaggio.....	57
Figura 3.45: Confronto del grado di conversione di ciascuna resina, per la cavità da 4 mm, dopo il termociclaggio.	57
Figura 3.46 : Confronto del grado di conversione di ciascuna resina, per la cavità da 2 mm, prima del termociclaggio.....	58
Figura 3.47: Confronto del grado di conversione di ciascuna resina, per la cavità da 2 mm, dopo il termociclaggio.	58

Elenco delle tabelle

Tabella 2.1: Caratteristiche delle resine composite oggetto di studio.	18
Tabella 2.2 : Parametri delle misure eseguite con la spettroscopia Raman.	22
Tabella 3.1: Grado di conversione della resina C-Fill, prima (BT) e dopo il termociclaggio (PT).	52
Tabella 3.2: Grado di conversione della resina B-Flow, prima (BT) e dopo il termociclaggio (PT).	53
Tabella 3.3: Grado di conversione della resina E-Flow, prima (BT) e dopo il termociclaggio (PT).	54
Tabella 3.4: Grado di conversione della resina D-Fill, prima (BT) e dopo il termociclaggio (PT).	55
Tabella 3.5: Grado di conversione della resina A, prima (BT) e dopo il termociclaggio (PT).	56

Bibliografia

Albaladejo, A. *et al.* (2010) 'Hybrid layers of etch-and-rinse versus self-etching adhesive systems', *Medicina Oral, Patología Oral y Cirugía Bucal*, 15(1). Available at: <https://doi.org/10.4317/medoral.15.e112>.

Alshali, R.Z., Silikas, N. and Satterthwaite, J.D. (2013) 'Degree of conversion of bulk-fill compared to conventional resin-composites at two time intervals', *Dental Materials*, 29(9). Available at: <https://doi.org/10.1016/j.dental.2013.05.011>.

Alshehri, N., Aljamhan, A. and Bin-Shuwaish, M. (2022) 'The effects of amalgam contamination and different surface modifications on microleakage of dentin bonded to bulk fill composite when using different adhesive protocols', *BMC Oral Health*, 22(1). Available at: <https://doi.org/10.1186/s12903-022-02214-1>.

Askar, H. *et al.* (2020) 'Secondary caries: what is it, and how it can be controlled, detected, and managed?', *Clinical Oral Investigations*, 24(5), pp. 1869–1876. Available at: <https://doi.org/10.1007/s00784-020-03268-7>.

Baroudi, K. and Rodrigues, J.C. (2015a) 'Flowable resin composites: A systematic review and clinical considerations', *Journal of Clinical and Diagnostic Research*. Journal of Clinical and Diagnostic Research, pp. ZE18–ZE24. Available at: <https://doi.org/10.7860/JCDR/2015/12294.6129>.

Baroudi, K. and Rodrigues, J.C. (2015b) 'Flowable resin composites: A systematic review and clinical considerations', *Journal of Clinical and Diagnostic Research*. Journal of Clinical and Diagnostic Research, pp. ZE18–ZE24. Available at: <https://doi.org/10.7860/JCDR/2015/12294.6129>.

Chaput, F. (2021) *Dental composites*. Available at: <https://hal.science/hal-03453701>.

Chesterman, J. *et al.* (2017) 'Bulk-fill resin-based composite restorative materials: A review', *British Dental Journal*. Nature Publishing Group, pp. 337–344. Available at: <https://doi.org/10.1038/sj.bdj.2017.214>.

Cho, K. *et al.* (2022a) 'Dental resin composites: A review on materials to product realizations', *Composites Part B: Engineering*. Elsevier Ltd. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2021.109495>.

Cho, K. *et al.* (2022b) ‘Dental resin composites: A review on materials to product realizations’, *Composites Part B: Engineering*. Elsevier Ltd. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2021.109495>.

De Santis, A. (2005) ‘Photo-polymerisation effects on the carbonyl C=O bands of composite resins measured by micro-Raman spectroscopy’, *Polymer*, 46(14), pp. 5001–5004. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.04.042>.

De Santis, A. and Baldi, M. (2004) ‘Photo-polymerisation of composite resins measured by micro-Raman spectroscopy’, *Polymer*, 45(11), pp. 3797–3804. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2004.03.066>.

Elfakhri, F. *et al.* (2022) ‘Influence of filler characteristics on the performance of dental composites: A comprehensive review’, *Ceramics International*. Elsevier Ltd, pp. 27280–27294. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.06.314>.

Gauthier, M.A. *et al.* (2005) ‘A new method for quantifying the intensity of the C=C band of dimethacrylate dental monomers in their FTIR and Raman spectra’, *Biomaterials*, 26(33), pp. 6440–6448. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2005.04.039>.

Giannini, M. *et al.* (2015) ‘Self-Etch adhesive systems: A literature review’, *Brazilian Dental Journal*. Associacao Brasileira de Divulgacao Cientifica, pp. 3–10. Available at: <https://doi.org/10.1590/0103-6440201302442>.

Grassini, S. *et al.* (2022) ‘Measurements for restorative dentistry: shrinkage and conversion degree of bulk-fill composites’, in *2022 IEEE International Symposium on Medical Measurements and Applications, MeMeA 2022 - Conference Proceedings*. Institute of Electrical and Electronics Engineers Inc. Available at: <https://doi.org/10.1109/MeMeA54994.2022.9856442>.

Haugen, H.J. *et al.* (2020) ‘Nano-CT as tool for characterization of dental resin composites’, *Scientific Reports*, 10(1). Available at: <https://doi.org/10.1038/s41598-020-72599-y>.

He, S. *et al.* (2014) ‘Baseline correction for Raman spectra using an improved asymmetric least squares method’, *Analytical Methods*, 6(12), pp. 4402–4407. Available at: <https://doi.org/10.1039/c4ay00068d>.

Islam, M.S. *et al.* (2019) ‘Deconvolution of Raman spectra of disordered monolayer graphene: an approach to probe the phonon modes’, *Bulletin of Materials Science*, 42(4). Available at: <https://doi.org/10.1007/s12034-019-1856-7>.

Kalotra, J. *et al.* (2020) 'Recent Advancements in Restorative Dentistry : An Overview', *Journal of Current Medical Research and Opinion*, 3(07). Available at: <https://doi.org/10.15520/jcmro.v3i07.311>.

Kammer, S. *et al.* (1999) *Polymerization of hydroxyalkyl methacrylates characterized by combination of FT-Raman and step-scan FT-i.r. photoacoustic spectroscopy*.

Khan, A.S. *et al.* (2017) 'Vibrational spectroscopy of selective dental restorative materials', *Applied Spectroscopy Reviews*. Taylor and Francis Inc., pp. 507–540. Available at: <https://doi.org/10.1080/05704928.2016.1244069>.

Lempel, E. *et al.* (2016) 'Degree of conversion and BisGMA, TEGDMA, UDMA Elution from flowable bulk fill composites', *International Journal of Molecular Sciences*, 17(5). Available at: <https://doi.org/10.3390/ijms17050732>.

Li, X. *et al.* (2015) 'Curing profile of bulk-fill resin-based composites', *Journal of Dentistry*, 43(6), pp. 664–672. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jdent.2015.01.002>.

Liu, Y. *et al.* (2016) 'Light-Cured Self-Etch Adhesives Undergo Hydroxyapatite-Triggered Self-Cure', *Journal of Dental Research*, 95(3), pp. 334–341. Available at: <https://doi.org/10.1177/0022034515618959>.

Lynch, C.D. and Wilson, N.H.F. (2013) 'Managing the phase-down of amalgam: Part I. Educational and training issues', *British Dental Journal*, pp. 109–113. Available at: <https://doi.org/10.1038/sj.bdj.2013.737>.

Nihei, T. (2016) 'Dental applications for silane coupling agents', *Journal of Oral Science*. Nihon University, School of Dentistry, pp. 151–155. Available at: <https://doi.org/10.2334/josnusd.16-0035>.

Okulus, Z. *et al.* (2014) 'Study of a new resin-based composites containing hydroxyapatite filler using Raman and infrared spectroscopy', *Materials Chemistry and Physics*, 145(3), pp. 304–312. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2014.02.012>.

Par, M. *et al.* (2015) 'Raman spectroscopic assessment of degree of conversion of bulk-fill resin composites-changes at 24 hours post cure', *Operative Dentistry*, 40(3), pp. E92–E101. Available at: <https://doi.org/10.2341/14-091-L>.

Pratap, B. *et al.* (2019) 'Resin based restorative dental materials: characteristics and future perspectives', *Japanese Dental Science Review*. Elsevier Ltd, pp. 126–138. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jdsr.2019.09.004>.

Priyalakshmi, S. and Ranjan, M. (2014) 'A Review on Marginal Deterioration of Composite Restoration', *IOSR Journal of Dental and Medical Sciences*, 13(1), pp. 06–09. Available at: <https://doi.org/10.9790/0853-13140609>.

Riva, Y.R. and Rahman, S.F. (2019) 'Dental composite resin: A review', in *AIP Conference Proceedings*. American Institute of Physics Inc. Available at: <https://doi.org/10.1063/1.5139331>.

Rocha, R.S. *et al.* (2017) 'Effect of Artificial Aging Protocols on Surface Gloss of Resin Composites', *International Journal of Dentistry*, 2017. Available at: <https://doi.org/10.1155/2017/3483171>.

Sacco, G. (2012) *Evoluzione dei protocolli diagnostico-operativi in odontoiatria restaurativa minimamente invasiva...dalla Biomimetica alla Bioemulazione*. Available at: <https://www.researchgate.net/publication/281283353>.

Sandner, B., Kammer, S. and Wartewig, S. (1996) *Crosslinking copolymerization of epoxy methacrylates as studied by Fourier transform Raman spectroscopy*.

Sato, T. *et al.* (2021) 'Update on Enamel Bonding Strategies', *Frontiers in Dental Medicine*, 2. Available at: <https://doi.org/10.3389/fdmed.2021.666379>.

Shin, W.S. *et al.* (1993) *Determination of the degree of cure of dental resins using Raman and FT-Raman spectroscopy*, *Dent Mater*.

Simoni, F. (2019) *Elementi di odontoiatria conservativa e tecniche di assistenza L'odontoiatria conservativa*. Available at: <https://www.researchgate.net/publication/350810878>.

Pocket Dentistry. Disponibile a <https://pocketdentistry.com/composites-background/> (2023/03/07).

Medeco.de. Disponibile a <https://www.medeco.de/> (2023/03/07).