



Universidade Cruzeiro do Sul
Ciências Biológicas e da Saúde – CBS

AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO MECÂNICO DE COMPÓSITOS
EXPERIMENTAIS CONTENDO PARTÍCULAS DE FOSFATO DE
CÁLCIO FUNCIONALIZADAS ATRAVÉS DE ROTAS DE
SÍNTESES ALTERNATIVAS

VITÓRIA LEÃO BERNAL

Trabalho de Conclusão do Curso de
Graduação em Odontologia apresentado à
Universidade Cruzeiro do Sul.

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Marcela Charantola Rodrigues
Campus: São Miguel
Período: Noturno

SÃO PAULO
2019

RESUMO

O objetivo deste estudo foi avaliar o comportamento mecânico de matrizes resinosas contendo diferentes partículas de fosfato di-cálcico di-hidratado (DCPD) funcionalizadas com dimetacrilato de trietileno glicol (TEGDMA), sintetizadas através de rotas alternativas e caracterizadas em estudo anterior. Seis grupos de nanopartículas foram sintetizadas variando-se a solução receptora: fosfato de amônio (grupos A, B e C) e nitrato de cálcio (grupos D, E e F), o momento da incorporação do TEGDMA (durante: grupos A e D ou após a precipitação: grupos B e D). Os grupos C e F correspondem às partículas não-funcionalizadas. Para este estudo, uma matriz resinosa a base de BisGMA e TEGDMA (1:1 em mol) foi manipulada e 20% (em volume) dos seis diferentes grupos de partículas de DCPD foram adicionados. Como controle, foram manipulados dois materiais resinosos: um material experimental sem a incorporação de partículas inorgânicas (MR) e outro contendo partículas de vidro de bário silanizadas (VB). Os materiais foram avaliados quanto à resistência à flexão biaxial (RFB) e módulo de elasticidade (ME) em uma máquina de ensaio universal com taxa de carregamento de 0,5 mm/min. Os valores de RFB variaram entre 166 e 83 MPa, sendo os maiores valores observados para os grupos MR e VB (166 e 142 MPa, respectivamente) que não apresentaram diferença estatística entre si. Dentre os grupos experimentais contendo as partículas de DCPD, somente o grupo D (126 MPa) apresentou valores semelhantes estatisticamente ao controle VB. Os demais grupos com DCPD apresentaram valores semelhantes entre si, variando de 88 a 83 MPa. Já os valores de ME variaram entre 12 e 4 GPa. Os grupos de materiais contendo partículas não funcionalizadas (grupos C e F) apresentaram valores estatisticamente semelhantes, com valores de 10 e 11,8 GPa, respectivamente. De forma geral, os demais grupos apresentaram comportamento semelhante entre si. Dentre os fatores de variação dos diferentes grupos de síntese de partículas, o grupo D foi o que apresentou significantes melhorias no desempenho mecânico dos materiais resinosos.

Palavras-chave: Fosfato de Cálcio, Funcionalização, Propriedades Mecânicas.

ABSTRACT

The aim of this study was to evaluate the mechanical properties of resin composites containing different di-calcium phosphate dihydrate (DCPD) particles functionalized with triethylene glycol dimethacrylate (TEGDMA), synthesized by alternative routes and characterized in a previous study. Six groups of nanoparticles were synthesized varying the receptor solution: ammonium phosphate (groups A, B, and C) and calcium nitrate (groups D, E, and F), the time of TEGDMA incorporation (during: groups A and D or after precipitation: groups B and D). Groups C and F correspond to non-functionalized particles. For this study, a BisGMA and TEGDMA resin matrix (1: 1 mol) was manipulated and 20% (in volume) of the six different DCPD particles were added. As a control, two resin materials were manipulated: one experimental material without the incorporation of inorganic particles (RM) and another containing silanized barium glass particles (BG). The materials were evaluated for biaxial flexural strength (BFS) and modulus of elasticity (E) in a universal test machine with a loading rate of 0.5 mm/min. The BFS values ranged from 166 to 83 MPa, being the highest values observed for the RM and BG groups (166 and 142 MPa, respectively) that did not present statistical differences between them. Among the experimental groups containing the DCPD particles, only group D (126 MPa) presented statistically similar values to the BG control. The other groups with DCPD had similar values, ranging from 88 to 83 MPa. The E values ranged from 12 to 4 GPa. The groups of materials containing non-functionalized particles (groups C and F) presented statistically similar values, with values of 10 and 11.8 GPa, respectively. In general, the other groups showed similar behavior among themselves. Among the factors of the different particle synthesis groups, group D showed significant improvements in the mechanical performance of resinous materials.

Key words: Calcium Phosphate; Functionalized, Mechanical Properties.

1.INTRODUÇÃO

Para o desenvolvimento de biomateriais restauradores, compostos de ortofosfatos de cálcio vêm sendo adicionados a matrizes resinosas com o propósito de atuarem como uma fonte externa de íons para reduzir o risco de desenvolvimento de lesões de cárie secundária, em regiões próximas à interface dente-restauração ⁽¹⁾.

A eficácia destes materiais contendo partículas de fosfato de cálcio foi demonstrada em diversos estudos *in vitro* e *in situ*. Um compósito contendo 40% em peso de fosfato de cálcio amorfo (ACP) quando em contato com lesões artificiais em esmalte bovino, promoveu um ganho mineral de até 71%, após 28 dias ⁽²⁾. Outro estudo *in vitro* demonstrou que compósitos resinosos contendo aproximadamente 20% em peso de partículas de fosfato di-cálcico anidro (DCPA) e 60% de partículas de fosfato tetracálcico (TTCP) promoveram um ganho mineral na dentina entre 38% e 47% após 5 semanas ⁽³⁾. Já em um estudo *in situ* observou-se que, na presença de biofilme, restaurações em compósito contendo 40% (em peso) de ACP proporcionaram uma perda mineral significativamente menor no esmalte adjacente à restauração, em comparação a um material contendo somente vidro de bário ⁽⁴⁾.

As partículas de fosfatos de cálcio, no entanto, não são eficientes como fase de reforço, e sua adição a matrizes resinosas causa uma severa redução na resistência à fratura do material ^(5, 2, 6, 7). Isso se deve à ausência de uma interação química forte entre as fases orgânica e inorgânica ⁽⁸⁾, bem como à baixa resistência coesiva dos aglomerados de fosfatos de cálcio ⁽⁹⁾. A ausência

de interação entre as partículas de CaP e a matriz resinosa leva a uma concentração de tensões na interface matriz/partícula favorecendo a propagação de trincas que levam à fratura do material ⁽⁸⁾.

A fim de superar este problema, a funcionalização da superfície de partículas de fosfatos de cálcio com organossilanos tem sido investigada como uma forma de aumentar a compatibilidade entre as partículas e a matriz resinosa (10, 11, 12, 13, 14). De modo geral, a incorporação de partículas de fosfatos de cálcio silanizadas em matrizes poliméricas mostrou um aumento na resistência à fratura de compósitos em relação aos materiais com partículas não silanizadas (10, 11, 15, 14).

Mais comumente, a funcionalização de partículas de fosfato de cálcio é realizada em uma etapa posterior à sua síntese ^(16, 17, 18, 11, 19), e envolve a adsorção das moléculas do agente funcionalizante na sua superfície. Alternativamente, a funcionalização pode ocorrer no momento da síntese (“funcionalização *ab initio*”). Esta abordagem tem como vantagem a redução na aglomeração das nanopartículas, uma vez que a presença do agente funcionalizante poderia inibir a coalescência das partículas primárias ⁽¹²⁾.

2. REVISÃO DE LITERATURA

A resina composta é um material polimérico, constituído por uma matriz orgânica à base de monômeros, por agentes fotoiniciadores, pigmentos e partículas inorgânicas. Este material apresenta diversas aplicações na Odontologia, não se limitando apenas a compósitos restauradores, sendo usado em diversas áreas, como a Prótese Dentária, Odontopediatria, Ortodontia e Endodontia. E provavelmente continuará crescendo o seu uso, devido a sua versatilidade ⁽¹⁾.

Apesar de ser um material muito utilizado, por suas características funcionais e estéticas, a resina composta não promove remineralização de estruturas dentárias, não libera íons e nem evita a formação de uma nova lesão de cárie, que se caracteriza como um dos principais motivos para a substituição de restaurações já existentes⁽⁶⁾. Uma abordagem eficaz para minimizar o desenvolvimento de novas lesões de cárie foi a incorporação de partículas de fosfato de cálcio na resina que fossem capazes de liberar íons Ca^{2+} e HPO_4^- ⁽⁶⁾.

As partículas de fosfato de cálcio têm sido estudadas há algumas décadas por apresentar resultados mineralizadores e por ser biocompatível, pois é um dos componentes inorgânicos dos tecidos duros do organismo, como ossos, dentes. E ao entrar em contato com os tecidos, estas partículas sofrem dissolução e disponibilizam íons cálcio (Ca^{2+}) e hidrogeno fosfato (HPO_4^{2-}) para o meio ⁽²⁰⁾.

Estas partículas têm sido adicionadas a matrizes resinosas com o intuito de tornar as resinas compostas um material bioativo, que atue como uma fonte

externa de íons, que favorece a remineralização da estrutura dentária, através da deposição dos íons cálcio e fosfato nos espaços vazios do esmalte desmineralizado ⁽²¹⁾, reduzindo assim o risco de desenvolvimento de novas lesões, em regiões próximas à interface dente-restauração ⁽¹⁾.

Apesar destas vantagens, as partículas de fosfato de cálcio não são eficientes como fase de reforço, quando incorporado a matrizes resinosas, e isto prejudica o comportamento mecânico do material, causando uma significativa redução na resistência à fratura do material ^(2, 5, 6, 7). Isso ocorre devido à ausência de uma interação química forte entre as fases orgânica e inorgânica ⁽⁸⁾, bem como à baixa resistência coesiva dos aglomerados de fosfatos de cálcio ⁽⁹⁾. A ausência de interação entre as partículas de CaP e a matriz resinosa leva a uma concentração de tensões na interface matriz/partícula favorecendo a propagação de trincas que levam à fratura do material ⁽⁸⁾.

Dentro deste cenário alguns trabalhos da literatura se destacam ao avaliar o efeito da incorporação de partículas de diferentes fases de ortofosfatos de cálcio em materiais resinosos, e as possíveis alternativas apresentadas até o momento para contornar a problemática envolvida.

Em 2002 ARCÍS et al. desenvolveram um estudo com o intuito de analisar as propriedades mecânicas de materiais restauradores contendo partículas de hidroxiapatita. Para o estudo foram manipulados materiais resinosos contendo diferentes combinações de monômeros dimetacrilatos (BisGMA, TEGDMA, HEMA) e partículas de hidroxiapatita que foram funcionalizadas ou silanizadas com ácido cítrico, málico, acrílico ou metacrílico. Os resultados obtidos

denotaram que a incorporação de 60% em massa de partículas de hidroxiapatita ocasionou um aumento no módulo de Young e na dureza superficial do material, por isto foi concluído que a utilização de hidroxiapatita como carga de reforço, levou as propriedades mecânicas a serem favorecidas, assim como a adição de ácido cítrico, acrílico ou metacrílico como agente de acoplamento ⁽¹⁶⁾.

DICKEN e colaboradores em 2003 desenvolveu um estudo que examinou a resistência e as propriedades bioativas de uma formulação pó/líquido (Cimento I) e uma formulação pasta/pasta (Cimento II) de um cimento à base de resina. A liberação de íons cálcio, fosfato e flúor foi avaliada após armazenamento dos materiais em saliva artificial. Lesões artificiais de cárie foram reproduzidas em dentina coronária de molares humanos extraídos. Sobre cada dente, duas áreas foram restauradas, uma com resina composta para servir de controle e outra com cimento I ou II. Observou-se que a resistência do Cimento II após 4 semanas foi de 2 à 3 vezes superior à do Cimento I, observou-se um significativo potencial para formação de flúor e hidroxiapatita. Ambos os cimentos propiciaram aumentos no conteúdo mineral da lesão: 47% (Cimento I) e 38% (Cimento II). Os resultados sugerem que o cimento mais forte (Cimento II) poderia servir como material de suporte para restaurações, remineralizando a dentina em áreas onde a remoção completa de tecido cariado é contraindicado ⁽³⁾.

A fim de superar o problema da lesão de cárie infiltrativa em restaurações e fraturas XU e alguns colaboradores em 2009 e 2010 desenvolveram estudos onde foram criados compostos com partículas de reforço e fosfato tetracálcico (TTCP). Para o estudo, o TTCP foi moído obtendo quatro tamanhos de partículas diferentes: 16,2, 2,4, 1,3 e 0,97 μ . As liberações de íons cálcio e fosfato foram

medidas em relação ao tempo e ao pH de: 7,4, 6 e 4. As propriedades mecânicas foram avaliadas através da flexão de três pontos antes e depois da imersão dos corpos de prova nas soluções nos três níveis de pH. O material sem partículas de TTCP apresentou resistência à flexão próxima a de um ionômero de vidro modificado por resina. No composto contendo partículas de TTCP a liberação de cálcio e fosfato em pH 4 foi maior que em pH 6 e 7,4 e a resistência mecânica foi de duas a três vezes maior que o ionômero de vidro modificado por resina, sendo assim um material com uma boa resistência mecânica e com liberação favorável de íons frente a um pH cariogênico ^(6, 7).

RODRIGUES em 2014 descreveu a síntese de partículas de fosfato dicálcico di-hidratado (DCPD) funcionalizadas com dimetacrilato de trietilenoglicol (TEGDMA), com o objetivo de diminuir a aglomeração das partículas de DCPD e melhorar a compatibilidade com matrizes de resina. A presença de uma camada de TEGDMA como funcionalizante foi confirmada, e as partículas funcionalizadas apresentaram área superficial cerca de 3 a 11 vezes maior que o controle, sugerindo uma menor aglomeração ⁽¹²⁾.

Em 2015 CHIARI e colaboradores, desenvolveram uma pesquisa para avaliar o efeito da substituição do vidro de bário por partículas de di-hidrato de fosfato dicálcico (DCPD) nas propriedades mecânicas. A liberação de cálcio e hidrogenofosfato foi observada por 28 dias. Nove compósitos contendo BisGMA e TEGDMA em partes iguais foram manipulados. Na fase inorgânica parte das partículas de vidro de bário foram substituídas por partículas de DCPD a 0%, 10% ou 20%. Foram feitos testes de resistência a flexão biaxial, módulo de elasticidade e a tenacidade à fratura. As amostras foram testadas após 24h e 28

dias em água. O grau de conversão dos diferentes materiais foi semelhante entre os grupos. O material contendo partículas de DCPD diminuiu a resistência a flexão biaxial após 24h e 28 dias. Após 24h, a tenacidade a fratura aumentou com a adição do DCPD; depois de 28 dias, diminuiu apenas para os compósitos contendo DCPD. Para ambos os conteúdos contendo DCPD a liberação de cálcio continuou constante por 28 dias. Já a liberação de hidrogenofosfato foi maior aos 7 dias e não diminuiu após 14 dias. O compósito com 10% de partículas de DCPD e com maior nível de partículas mostrou o melhor desempenho nas propriedades mecânicas após armazenamento e também uma maior liberação de íons ⁽⁹⁾.

RODRIGUES em 2016 desenvolveu um composto resinoso com o objetivo de liberar íons cálcio e fosfato no meio bucal para promover a remineralização dentária. Partículas di-hidratadas de fosfato dicálcico funcionalizadas com dimetacrilato de trietilenoglicol foram sintetizadas e adicionadas a uma mistura fotossensível de BisGMA e TEGDMA. A funcionalização das partículas diminuiria o efeito deletério das partículas nanoestruturadas de baixa força coesiva, sem a interação química com a matriz orgânica nas propriedades mecânicas do material. No entanto, a liberação de cálcio durante 28 dias não foi prejudicada pela funcionalização das partículas. Um aumento de 32% na resistência mecânica do material foi observado com o uso de DCPD funcionalizado comparando com o material contendo partículas de DCPD não funcionalizadas. O grau de conversão e as propriedades ópticas dos materiais à base de resina não foram afetados pela adição de partículas de DCPD (funcionalizadas ou não) ⁽¹⁵⁾.

NATALE (2018) pesquisou sobre o efeito da adição de partículas di-hidratadas de fosfato dicálcico (DCPD) funcionalizadas com dimetacrilato de di-ou trietilenoglicol (DEGDMA ou TEGDMA) sobre o grau de conversão (GC), contração pós-gel, propriedades mecânicas e a liberação de íons. Quatro compósitos foram manipulados contendo uma matriz BisGMA/TEGDMA e 60 % em volume de cargas inorgânicas. Como controle, manteve-se um compósito contendo somente partículas de vidro de bário. Nos demais grupos experimentais 15% do volume de vidro de bário foi substituído por DCPD. O DCPD não funcionalizado também foi testado. Os testes foram feitos após armazenamento das amostras por 24h ou 60 dias em água. Os compósitos contendo DCPD funcionalizado apresentaram maior grau de conversão do que o controle. Após 60 dias, apenas o compósito com DCPD funcionalizado com DEGDMA apresentou resistência à fratura próxima a do material controle. A liberação de cálcio foi maior para o compósito com DCPD não funcionalizado e nos compósitos funcionalizados se manteve sem reduções durante o período de estudo. Em todos os compósitos a liberação de íons fosfato foi maior aos 15 dias do que nos demais dias. A funcionalização do DCPD com TEGDMA E DEGDMA afetou todas as variáveis que foram estudadas. O compósito com partículas funcionalizadas com DEGDMA foi o único material com resistência próxima ao controle, porém com maior contração ⁽²²⁾.

BRAGA em 2019 ressaltou que os fosfatos de cálcio (CaP) são os principais componentes da fase mineral nos ossos e dentes, juntamente com os silicatos de cálcio e vidros bioativos e vem sendo muito estudado na remineralização do esmalte e da dentina. Quando usados como auxiliadores na

liberação de íons em compósitos à base de resina, eles podem ajudar no prolongamento da vida útil das restaurações adesivas, remineralizar a dentina afetada por cárie ou prevenir lesões de cárie sob selantes, restaurações e braquetes ortodônticos. No entanto, as partículas de CaP não reforçam o material; portanto, se forem necessárias altas propriedades mecânicas, as cargas de reforço devem ser observadas. As partículas de ortofosfato de cálcio não reforçam a resina. A resistência à fratura de resinas é reduzida pela incorporação de partículas de CaP pela falta de uma forte interação química e micromecânica entre a matriz de resina e as partículas o que acaba não permitindo uma distribuição de tensões. As partículas CaP se comportam como defeitos (inclusões), criando várias áreas propícias de iniciação de trincas no material, aumentando o risco de propagação dessas trincas sob baixos níveis de estresse. Partículas maiores de CaP são mais prejudiciais para a resistência à fratura do material, já o material com pequenas partículas mostrou resistência semelhante à de um ionômero de vidro modificado por resina ⁽²³⁾.

3. OBJETIVOS

Frente ao exposto, este estudo se propõe a avaliar o comportamento mecânico de matrizes resinosas contendo diferentes grupos de partículas de fosfato di-cálcico di-hidratado (DCPD) funcionalizadas com dimetacrilato de trietileno glicol (TEGDMA), tendo em vista o desenvolvimento de materiais restauradores remineralizadores. As partículas de DCPD funcionalizadas foram sintetizadas e caracterizadas em estudo anterior, que apresentava como fatores de variação o momento da funcionalização e a solução receptora de íons.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Manipulação dos materiais experimentais

Foram manipulados oito materiais experimentais com matriz orgânica à base de BisGMA (2,2bis[4-(2-hidroxi-3-metacriloxipropoxi)fenil]-propano, ESSTECH Technology Inc., Essington, PA) e TEGDMA (2-metil 2-ácido propenóico, ESSTECH) nas proporções 1:1 (em mol). Os fotoiniciadores DMAEMA, (Sigma-Aldrich Inc., St. Louis, MO, EUA) e canforoquinona (Sigma- Aldrich Inc., Steinhein, Alemanha) foram adicionados em 0,5% em peso. A esta matriz polimérica foi adicionada 20% em volume dos diferentes grupos de partículas de fosfato dicálcico dihidratado - DCPD em estudo (Tabela 1). Como controle, foram manipulados dois materiais resinosos: um material experimental sem a incorporação de nenhum tipo de partícula inorgânica e outro material experimental contendo partículas de vidro de bário silanizadas.

Tabela 1 – Grupos de nanopartículas de DCPD.

	<i>Solução receptora</i>	<i>Funcionalização</i>
Grupo A	Fosfato de amônio	Durante a síntese
Grupo B	Fosfato de amônia	Após a síntese
Grupo C (controle)	Fosfato de amônia	Sem Funcionalizante
Grupo D	Nitrato de cálcio	Durante a síntese
Grupo E	Nitrato de cálcio	Após a síntese
Grupo F (controle)	Nitrato de cálcio	Sem Funcionalizante

4.2 Resistência a flexão biaxial e módulo de elasticidade

Para realização do ensaio de flexão biaxial, foram confeccionados corpos de prova em forma de disco (n=10; 12 x 1,2 mm) em uma matriz de aço bipartida. Após a inserção do material resinoso, uma tira de poliéster foi posicionada sobre o material, seguida pela colocação de uma lâmina de microscópio. A fotoativação

foi realizada por 20 segundos em cada quadrante do corpo de prova utilizando-se os mesmos parâmetros já descritos. Em seguida, suas dimensões foram aferidas com um paquímetro digital. Os corpos de prova foram armazenados em umidade relativa a 37° C por 24 horas.

Para o teste de flexão biaxial, foi utilizado um dispositivo do tipo “pistão sobre três bolas”, cuja base apresenta esferas de aço de 2,5 mm de diâmetro dispostas em um círculo com 10 mm de diâmetro a 120° uma da outra. A carga foi aplicada no centro do corpo de prova por um pistão de ponta plana e 1,2 mm de diâmetro. Este dispositivo foi posicionado em uma máquina de ensaios universal (modelo 5565, Instron Corp, Canton MA, EUA), onde também foi acoplado um defletoômetro (modelo W-E401-E, Instron Corp., Norwood, MA, EUA) sob o centro do disco para monitorar o deslocamento naquela região.

O ensaio foi realizado com taxa de carregamento de 0,5 mm/min. A resistência à flexão biaxial foi calculada em MPa utilizando equações matemáticas. E os valores de módulo de elasticidade foram calculados utilizando a seguinte equação:

$$E = \frac{\beta P a^2}{\omega h^3}$$

Onde E é o módulo de elasticidade (em MPa), β é uma constante relacionada à deflexão do disco na região central (0.509), P é a carga aplicada (em N), a é o raio do disco (em mm), ω é a deflexão no centro e h é a espessura do disco (em mm).

4.3 Análise estatística

Os dados de grau de conversão, resistência à flexão e módulo flexural foram submetidos ao teste de aderência à curva normal e ao teste de homogeneidade de variância. Tendo sido todos os conjuntos de dados considerados normais e homocedásticos, foi aplicada a análise de variância (ANOVA), complementada pelo teste de Tukey para contraste entre as médias, com nível global de significância de 5 %.

5. RESULTADOS

Os resultados obtidos nos ensaios de resistência a flexão biaxial estão apresentados no Gráfico 1. Os maiores valores de resistência a flexão biaxial observados no estudo são dos grupos da matriz resinosa e do grupo contendo partículas de vidro de bário, que não apresentaram diferença estatística entre si. Somente o grupo D, dentre os grupos contendo partículas de DCPD, foi o que apresentou o melhor desempenho mecânico, sendo semelhante estatisticamente ao grupo contendo partículas de vidro de bário. Os demais grupos experimentais contendo partículas de DCPD apresentaram valores de resistência a flexão semelhantes entre si, variando entre 82,7 e 87,9 MPa.

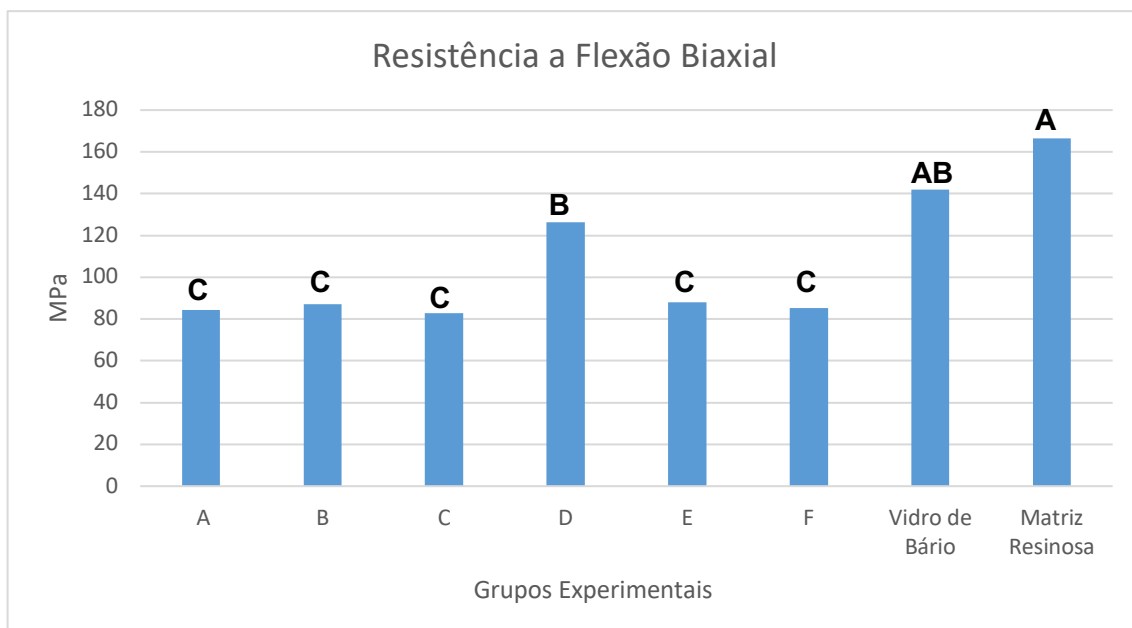


Gráfico 1. Resultados e análise estatística da resistência a flexão biaxial

Os resultados obtidos nos ensaios de módulo flexural estão apresentados no Gráfico 2. Dentre os valores do módulo de elasticidade os grupos C e F que não contém funcionalizantes apresentaram os maiores valores de módulo de

elasticidade dentre os grupos experimentais. Já o grupo A dentre os grupos que contém partículas funcionalizadas foi o que apresentou o maior valor e foi estatisticamente semelhante ao grupo E e aos grupos controles (vidro de bário e matriz). Os grupos B e D também apresentaram desempenho estatisticamente semelhante aos grupos controles, com os menores valores quando comparados com os demais grupos experimentais.

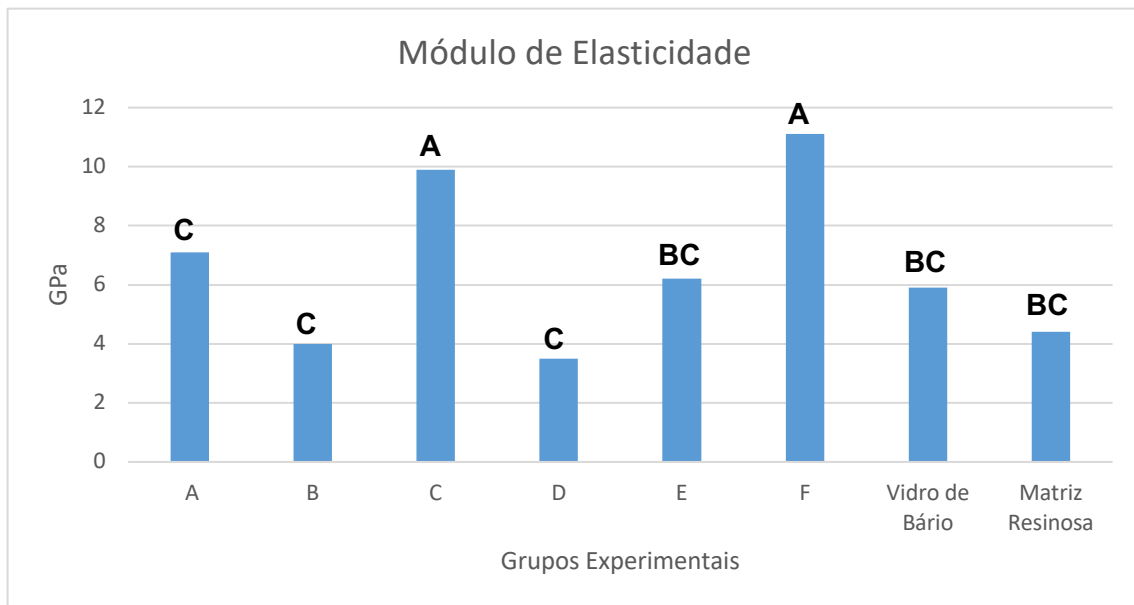


Gráfico 2. Resultados e análise estatística do módulo de elasticidade

6. DISCUSSÃO

As partículas de fosfato de cálcio são altamente biocompatíveis com os tecidos e quando entram em contato com os fluídos do meio bucal podem sofrer dissolução e disponibilizar íons cálcio (Ca^{2+}) e hidrogeno fosfato (HPO_4^{2-}) para o meio, por este motivo elas vêm sendo adicionadas a matrizes resinosas, com o intuito de impedir o desenvolvimento de novas lesões de cárie ⁽²¹⁾. Este estudo avaliou a incorporação de partículas de fosfato de cálcio como partículas inorgânicas em materiais resinosos, que apesar de liberarem íons para o meio durante a queda de pH, não são eficientes para promover as propriedades mecânicas dos materiais resinosos. Isso ocorre devido a falta de interação entre as fases do material: as partículas inorgânicas de fosfato de cálcio não apresentam interação química com a matriz resinosa em que estão inseridas ⁽⁸⁾. Na tentativa de resolução desta problemática a funcionalização das partículas de DCPD tem sido proposta com o objetivo de proporcionar uma interface de união entre estas partículas e a matriz resinosa ^(10, 12, 14).

A funcionalização das partículas de DCPD tem o intuito de diminuir a aglomeração das partículas e produzir partículas menores ou com maior área de superfície ⁽¹²⁾. Pelos resultados obtidos em estudo anterior observou-se que o grupo de partículas funcionalizado durante a síntese apresentou área de superfície cerca de cinco vezes maior ($42,7 \text{ m}^2/\text{g}$) quando comparadas ao grupo que não teve a funcionalização ($8,9 \text{ m}^2/\text{g}$) (dados ainda não publicados).

CHIARI et al. em sua pesquisa avaliou o efeito da substituição do vidro de bário por partículas de fosfato dicálcico di-hidratado (DCPD) nas propriedades mecânicas. Para avaliação substituíram percentuais de partículas de reforço

(vidro de bário) por partículas de DCPD em percentuais de 10% ou 20%. Foram feitos testes de resistência a flexão biaxial e módulo de elasticidade. Em seus resultados concluiu-se que a substituição de 10% de vidro de bário pelo DCPD resultou em reduções estatisticamente significativas na resistência à flexão. Foram observadas reduções maiores quando 20% DCPD foi adicionado (28-35%), em comparação com 10% DCPD (17-22%)⁽⁹⁾. O presente estudo relatou que nos valores de resistência a flexão biaxial foi observado que os grupos controle (somente com partículas de vidro de bário e o grupo contendo somente matriz resinosa) apresentaram valores estatísticos superiores (141,8 à 166,4 MPa) aos demais grupos os quais continham partículas de DCPD, com exceção do grupo D, que apresentou valores semelhantes ao controle vidro de bário (126,2 MPa).

Já RODRIGUES et al. também avaliou a resistência a flexão biaxial de materiais resinosos contendo partículas de DCPD e observou que houve um aumento de 32% na resistência mecânica do material com o uso de DCPD funcionalizado comparando com o material contendo partículas de DCPD não funcionalizadas⁽¹⁵⁾. NATALE et al. também relatou que o compósito contendo DCPD funcionalizado com DEGDMA, outro possível agente funcionalizante, apresentou resistência à fratura próxima a do material controle (vidro de bário)⁽²²⁾. Resultados semelhantes podem ser observados neste estudo quando avaliamos os resultados de resistência a flexão do grupo D (126 MPa) que apresentou um aumento significativo de até 35% comparado com os grupos sem funcionalizantes (C e F) que variaram de 82 à 85 MPa. A explicação para este resultado se deve aos dados obtidos na caracterização das partículas, em que

foi observado que o momento da funcionalização interferiu nas características finais das partículas, pois o grupo D apresentou área de superfície com valores que equivalem ao dobro do grupo de partículas que foi funcionalizado após a síntese (grupo E).

Em relação ao módulo de elasticidade, que avalia a interação das partículas entre si no material, CHIARI et al. relatou que o módulo não foi afetado pela substituição do vidro de bário por partículas DCPD ⁽⁹⁾. ROGRIGUES também relatou que a funcionalização não afetou o módulo dos materiais contendo DCPD, sugerindo que a propriedade não é influenciada pela interação carga-matriz, mas pela rigidez da carga e pelo impacto entre partículas ⁽¹⁵⁾.

Porém observou-se neste estudo que os grupos de materiais com DCPD não funcionalizados (grupos C e F) apresentaram os maiores valores de módulo variando entre 9,9 e 11,1 GPa, provavelmente por não possuírem o agente funcionalizante, e assim apresentarem um maior conteúdo efetivo de partículas, propiciando uma maior interação das partículas entre si. O grupo A (7,1 GPa) dentre os grupos que contém partículas funcionalizadas apresentou maior valor estatístico. Os grupos controles (grupo vidro de bário e matriz resinosa) apresentaram valores estatisticamente menores quando comparado aos grupos C e F, com seus valores variando entre 4,4 e 5,9 GPa. Por isso, foi observado neste estudo que o módulo de elasticidade foi influenciado pela funcionalização das partículas ou pelo simples fato de apresentar um maior conteúdo efetivo de partículas, em que os grupos funcionalizados com DCPD e os grupos controles apresentaram valores de módulos relativamente menores em comparação com os grupos não funcionalizados (C e F).

7. CONCLUSÃO

Em relação à resistência a flexão biaxial, o grupo D apresentou significativa melhoria no desempenho mecânico dos materiais resinosos, com valores semelhantes ao grupo controle vidro de bário, provavelmente por apresentar maiores valores de área de superfície de suas partículas.

Já o módulo de elasticidade dos materiais foi influenciado pela funcionalização das partículas, em que se observou que a presença de compostos funcionalizantes nas partículas diminui os valores de módulo de elasticidade do material resinoso em relação aos grupos sem funcionalizantes (grupos C e F). Os grupos controle (vidro de bário e matriz resinosa) também foram influenciados, apresentando valores estatisticamente menores.

APOIO FINANCEIRO

Bolsa de iniciação científica do Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq)

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Ferracane JL. Resin composite--state of the art. *Dent Mater.* 2011;27(1):29-38.
2. Skrtic D, Antonucci JM, Eanes ED. Improved properties of amorphous calcium phosphate fillers in remineralizing resin composites. *Dent Mater.* 1996;12(5):295-301.
3. Dickens SH, Flaim GM, Takagi S. Mechanical properties and biochemical activity of remineralizing resin-based Ca-PO₄ cements. *Dent Mater.* 2003;19(6):558-66.
4. Melo MA, Weir MD, Rodrigues LK, Xu HH. Novel calcium phosphate nanocomposite with caries-inhibition in a human in situ model. *Dent Mater.* 2013;29(2):231-40.
5. Skrtic D, Hailer AW, Takagi S, Antonucci JM, Eanes ED. Quantitative assessment of the efficacy of amorphous calcium phosphate/methacrylate composites in remineralizing caries-like lesions artificially produced in bovine enamel. *J Dent Res.* 1996;75(9):1679-86.
6. Xu HH, Moreau JL. Dental glass-reinforced composite for caries inhibition: calcium phosphate ion release and mechanical properties. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater.* 2010;92(2):332-40.
7. Xu HH, Weir MD, Sun L. Calcium and phosphate ion releasing composite: effect of pH on release and mechanical properties. *Dent Mater.* 2009;25(4):535-42.
8. Du M, Zheng, Ying. Modification of silica nanoparticles and their application in UDMA dental polymeric composites. *Polymer composites.* 2007;28(2):10.
9. Chiari MD, Rodrigues MC, Xavier TA, de Souza EM, Arana-Chavez VE, Braga RR. Mechanical properties and ion release from bioactive restorative composites containing glass fillers and calcium phosphate nano-structured particles. *Dent Mater.* 2015;31(6):726-33.
10. Labella R, Braden M, Deb S. Novel hydroxyapatite-based dental composites. *Biomaterials.* 1994;15(15):1197-200.
11. O'Donnell JN, Schumacher GE, Antonucci JM, Skrtic D. Structure-Composition-Property Relationships in Polymeric Amorphous Calcium Phosphate-Based Dental Composites. *Materials (Basel).* 2009;2(4):1929-59.
12. Rodrigues MC, Hewer TL, Brito GE, Arana-Chavez VE, Braga RR. Calcium phosphate nanoparticles functionalized with a dimethacrylate monomer. *Mater Sci Eng C Mater Biol Appl.* 2014;45:122-6.
13. Xu HH, Quinn JB. Whisker-reinforced bioactive composites containing calcium phosphate cement fillers: effects of filler ratio and surface treatments on mechanical properties. *J Biomed Mater Res.* 2001;57(2):165-74.
14. Xu HH, Weir MD, Sun L, Takagi S, Chow LC. Effects of calcium phosphate nanoparticles on Ca-PO₄ composite. *J Dent Res.* 2007;86(4):378-83.
15. Rodrigues MC, Xavier TA, Arana-Chavez VE, Braga RR. Polymer-based material containing calcium phosphate particles functionalized with a dimethacrylate monomer for use in restorative dentistry. *J Biomater Appl.* 2016.
16. Arcís RW, López-Macipe A, Toledano M, Osorio E, Rodríguez-Clemente R, Murtra J, et al. Mechanical properties of visible light-cured resins reinforced with hydroxyapatite for dental restoration. *Dent Mater.* 2002;18(1):49-57.
17. D K. Cell targeting by antibody-functionalized calcium phosphate nanoparticles. . In: S C, editor. *J Mater Chem.* 2012.
18. Liu Q, de Wijn JR, de Groot K, van Blitterswijk CA. Surface modification of nano-apatite by grafting organic polymer. *Biomaterials.* 1998;19(11-12):1067-72.
19. Skrtic D, Antonucci JM, Eanes ED. Amorphous Calcium Phosphate-Based Bioactive Polymeric Composites for Mineralized Tissue Regeneration. *J Res Natl Inst Stand Technol.* 2003;108(3):167-82.

20. M E, 20(1):18-23. Application of calcium phosphate nanoparticles in biomedicine. In: K G, editor. J Mater Chem.2010.
21. Cochrane NJ, Cai F, Huq NL, Burrow MF, Reynolds EC. New approaches to enhanced remineralization of tooth enamel. J Dent Res. 2010;89(11):1187-97.
22. Natale LC, Rodrigues MC, Alania Y, Chiari MDS, Boaro LCC, Cotrim M, et al. Mechanical characterization and ion release of bioactive dental composites containing calcium phosphate particles. J Mech Behav Biomed Mater. 2018;84:161-7.
23. Braga RR. Calcium phosphates as ion-releasing fillers in restorative resin-based materials. Dent Mater. 2019;35(1):3-14.