

## SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS RESTAURADORES REMINERALIZANTES COM PARTÍCULAS DE IONÔMERO DE VIDRO-Ca PRÉ-REAGIDAS (PRG-Ca)

Amanda de O. Mendes<sup>1</sup>, Mariana A. Barros<sup>1</sup>, Eduardo M. da Silva<sup>2</sup>, Juliana N.S.M.D. Maia<sup>3</sup>

1. Graduada em Odontologia - Universidade Federal Fluminense
2. Prof. Dr. e Pesquisador - UFF – Departamento de Dentística / Orientador
3. Doutoranda - UFF – Departamento de Dentística

### Resumo:

O objetivo desta pesquisa foi sintetizar e caracterizar compósitos experimentais (CE) com partículas de ionômero de vidro-cálcio pré-reagidas (PRG-Ca) a partir da síntese do vidro de cálcio fluorossilicato e sua reação com ácido poliacrílico. A PRG-Ca foi silanizada produzindo 7 CE: E0, E1, E2, E3, E4, E5 e E6. A matriz orgânica (40%p/p) foi composta de Bis-GMA/TEGDMA. O compósito base (E0) possuía 60%p/p de partículas de BaBSi. Nos CE, o BaBSi foi substituído por 10, 20, 30, 40, 50 e 60%p/p de PRG-Ca. O compósito IPS Empress Direct (E7) foi o controle. Avaliação: grau de conversão (GC), dureza Knoop (DK), resistência à flexão (RF), módulo de elasticidade (ME), rugosidade (Ra), cor ( $\Delta E$ ), translucidez (T) e brilho (B). GC foi maior para E0 e E1. Em DK e Ra os CE não diferiram entre si. O aumento de PRG-Ca aumentou  $\Delta E$  e diminuiu RF e ME dos CE. Em ME,  $E7 < CE$ . Em T, E6 mostrou redução e  $E7 > CE$ . Dessa forma, há viabilidade para formular compósitos restauradores carregados com PRG-Ca.

**Palavras-chave:** compósitos remineralizantes; propriedades mecânicas; propriedades ópticas.

**Apoio financeiro:** CNPq

**Trabalho selecionado para a JNIC pela instituição:** UFF

### Introdução:

Compósitos restauradores são materiais muito utilizados na prática clínica que tem a capacidade de mimetizar as características ópticas dos tecidos dentais perdidos. Mas, ainda apresentam limitações relativas ao desempenho clínico devido ao alto índice de formação de cáries secundárias na interface dente-compósito.

Esses materiais são constituídos basicamente de uma matriz orgânica, partículas inorgânicas de carga e um agente de união

organo-silano que estabelece ligações químicas entre a matriz e as partículas de carga. Assim, a introdução de partículas de carga bioativas são modificações sugeridas para melhorar o desempenho desses materiais em relação a redução da desmineralização dos tecidos dentais duros. Destaca-se o desenvolvimento de materiais com nanopartículas bioativas capazes de liberar altas concentrações de  $Ca^{2+}$ ,  $PO_4^{3-}$  (precursores da hidroxiapatita – HA) e  $F^-$  para o ambiente oral, já que o mesmo está exposto à variações constantes de pH, favorecendo o processo de remineralização. O  $Ca^{2+}$  e o  $PO_4^{3-}$  supersaturam o meio, se incorporam a matriz do esmalte e aumentam a sua resistência ao ataque de ácidos produzidos pelo biofilme cariogênico.

No final da década dos anos noventa do século passado, uma nova partícula bioativa composta de fluoretos (*surface pre-reacted glass ionomer*, PRG) foi patenteada nos Estados Unidos da América. Tal partícula seria formada a partir da reação de um vidro de flúor com um ácido poliacrílico e atuaria como fonte sustentada de liberação de  $F^-$ .

Estudos mostraram que o aumento na concentração de PRG poderia levar a inibição do biofilme além de induzir a formação de cristais de apatita, aspecto fundamental no mecanismo de manutenção do conteúdo mineral dos tecidos dentais duros em um desafio acidogênico. Apesar disso, nenhuma informação foi encontrada a respeito da influência deste tipo de partícula na remineralização do esmalte e nas propriedades físico-químicas de compósitos indicados para restaurações permanentes. Com base nestas informações, crê-se justificável desenvolvimento do presente projeto com o objetivo de sintetizar e caracterizar compósitos experimentais carregados com partículas de PRG-Ca.

## Metodologia:

Uma mistura de SiO<sub>2</sub> (22%), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (18%), CaF<sub>2</sub> (35%) e SrF<sub>2</sub> (25%) (Alfa Aesar, Massachusetts, EUA) em água deionizada foi colocada em um cadinho de zircônia (Sahmcer Produtos Cerâmicos, São Paulo, Brasil) e fundida em forno tubular elétrico modelo FTE 1700 H (Fortelab, São Paulo, Brasil) a 1400 °C por 2 horas. Após, a mistura foi resfriada em água deionizada à temperatura ambiente e seca a 150 °C por 12 horas em estufa (modelo Q317M-22, Quimis, Rio de Janeiro, Brasil).

O vidro de cálcio fluorossilicato (Ca-FAISi) obtido foi triturado manualmente em almofariz de ágata e depois triturado mecanicamente em um micronizador por 5 minutos (Glen Creston – McCrone Micronising Mill, Londres, Reino Unido). O pó final de Ca-FAISi obtido apresentou tamanho médio de 4 µm. Em um beaker, foram adicionados e misturados com agitador magnético (modelo Q261A11, Quimis, Rio de Janeiro, Brasil) 5 g de partículas de Ca-FAISi, 43,67 ml de água deionizada e 27,84 g de uma solução aquosa de ácido poliacrílico a 35% (Sigma-Aldrich – Missouri, EUA) por 10 minutos.

A mistura obtida foi mantida a 48-52 °C por 24 horas. Após, foi medido o pH 4.4 e a mistura foi deixada por 72 horas à temperatura ambiente. O gel úmido foi congelado por 24 horas a -20 °C e depois liofilizado por 48 horas em liofilizador (modelo Terroni – Fauvel – LB 1500 TT, Terroni Equipamentos LTDA – São Paulo, Brasil), obtendo a partícula de PRG-Ca, que foi triturada manualmente em almofariz de ágata por 1 minuto com diâmetro médio de 5 µm. Após, 15,80 g de partículas de PRG-Ca foram silanizadas com 3-metacriloxipropiltrimetoxissilano (MTPS). A silanização das partículas foi realizada de acordo com a metodologia de Chen & Brauer, 1982.

As partículas de PRG-Ca, o silano (MTPS), o solvente (ciclohexano, 100 mL) e n-propilamina (0,1 g) foram misturados em temperatura ambiente por 30 minutos no agitador magnético (modelo Q261A11, Quimis, Rio de Janeiro, Brasil). A mistura foi colocada em um evaporador rotativo (modelo G344B1, Quimis, Rio de Janeiro, Brasil) para agitação por mais 30 minutos e posterior remoção do solvente e volatilização dos subprodutos com temperatura de 65 °C. O pó resultante foi então aquecido a 95 °C por 1 hora no evaporador e seco em estufa (modelo Q317M-

22, Quimis, Rio de Janeiro, Brasil) a 50 °C por 48 horas.

Foram sintetizados sete compósitos experimentais (CE): E0, E1, E2, E3, E4, E5 e E6. A matriz orgânica dos materiais (30 %p/p) foi composta de Bis-GMA/TEGDMA (70/30 %p/p) e canforoquinona / etil N,N-dimetil-4aminobenzoato (0,5/1 %p/p). O compósito base (E0) tem 60 %p/p de partículas de BaBSi de 0,7 µm e foi utilizado como controle. Nos CE E1, E2, E3, E4, E5 e E6, o vidro de BaBSi foi substituído por 10, 20, 30, 40, 50 e 60%p/p de partículas de PRG-Ca. A síntese dos CE foi feita em centrífuga dual (DAC 150.1 FVZ SpeedMixer), três ciclos de 1 min /1250 rpm. O compósito IPS Empress Direct (E7), com trifluoreto de itérbio, foi a referência comercial para as propriedades avaliadas

## Resultados e Discussão:

	E0	E1	E2	E3
GC(%)	74,2a (4,7)	74,9a (2,3)	62,9b (1,8)	62,9b (0,4)
ΔE	-	2,0a (1,2)	1,6a (0,5)	3,8ab (1,4)
TP	13,4a (2,9)	11,4ab (1,7)	12,4ab (1,0)	11,8ab (1,9)
Br (GU)	61,3a (3,7)	61,6a (1,7)	63,1a (2,6)	61,4a (2,8)
Ra (µm)	0,08a (0,02)	0,08a (0,01)	0,06a (0,02)	0,06a (0,01)
DK	40,4a (0,7)	40,6ab (0,09)	40,6ab (0,9)	42,2ab (2,3)
RF (MPa)	113,8a (3,6)	93,0bc (8,6)	100,6ab (7,0)	92,8bc (6,3)
ME (GPa)	4,7a (0,3)	4,6a (0,2)	4,6a (0,3)	4,6a (0,2)

	E4	E5	E6	E7
GC(%)	64,1b (1,2)	64,1b (1,9)	63,8b (2,8)	44,7c (1,7)
$\Delta E$	5,5b (1,6)	5,6b (2,2)	9,4c (1,3)	5,6b (0,6)
TP	8,7bc (1,6)	8,8bc (2,8)	6,7c (2,3)	17,9d (1,1)
Br (GU)	61,8a (2,9)	63,0a (5,1)	63,3a (1,4)	71,26b (5,0)
Ra ( $\mu\text{m}$ )	0,07a (0,02)	0,08a (0,02)	0,08a (0,02)	0,05a (0,01)
DK	42,4ab (0,8)	42,2ab (0,08)	41,9ab (0,4)	43,2b (2,3)
RF (MPa)	83,2c (7,3)	61,6d (5,7)	64,0d (5,7)	88,6bc (10,5)
ME (GPa)	4,4ab (0,2)	4,1b (0,2)	4,0b (0,2)	3,3c (0,1)

Em linhas, valores seguidos de mesma letra minúscula são similares.

Os valores de grau de conversão de E0 e E1 foram superiores aos demais compósitos experimentais, sendo todos superiores à Empress Direct.

A variação de cor ( $\Delta E$ ) foi avaliada através da diferença de cor entre o grupo controle (E0) e os demais grupos (E1-E7), e pôde-se observar que, com o aumento da concentração de PRG-Ca, maior foi a alteração de cor. O grupo E6 teve a maior ( $\Delta E$ ) e os grupos E4 e E5 foram estatisticamente semelhantes à referência comercial - Empress Direct. A translucidez diminuiu com o aumento da concentração de PRG-Ca nos compósitos experimentais e foi sempre inferior à Empress Direct.

Os valores de rugosidade dos compósitos avaliados neste estudo foram estatisticamente semelhantes, variando de

0,05 a 0,08 $\mu\text{m}$ . Em estudos anteriores Kimyai *et al.* (2011) encontraram valor médio de 0,05 $\mu\text{m}$  para Beautifull II, e Silva *et al.* (2013) encontraram 0,08  $\mu\text{m}$  para a Empress Direct. Segundo Bollen *et al.* (1997), as superfícies desgastadas e rugosas podem ser fatores retentivos de placa, permitindo acúmulo de biofilme e levando ao aumento do risco de cárie. O valor de rugosidade considerado facilitador do acúmulo de biofilme é de 0,2 $\mu\text{m}$ . Assim, podemos constatar que os compósitos avaliados, apresentaram valores bem abaixo de 0,2 $\mu\text{m}$ , tendo assim, uma lisura superficial favorável.

Neste estudo, os valores de dureza encontrados nos compósitos experimentais contendo diferentes concentrações de PRG-Ca foram semelhantes, apenas a referência comercial (E7) - Empress Direct, contendo trifluoreto de Itérbio e o grupo controle (E0) apresentaram diferença estatística. Naoum *et al.* (2011) analisaram a dureza de compósitos contendo fluoreto e, após armazenamento em água, observaram que a Beautifil II (Shofu / contendo S-PRG) foi maior que a Tetric EvoCeram (Ivoclar Vivadent / contendo trifluoreto de Itérbio), que foi maior que a Gradia Direct X (GC Co / contendo vidro de fluoraluminossilicato).

Além disso, observou-se que o aumento da concentração de PRG-Ca nos compósitos experimentais (CE) diminuiu o módulo de elasticidade, mas, ainda assim, os valores obtidos foram maiores do que da Empress Direct. Enquanto, Naoum *et al.* (2011) observaram módulo de elasticidade semelhante entre Beautifil II e Tetric EvoCeram e maiores que Gradia Direct X.

A resistência à flexão também diminuiu com o aumento da concentração de PRG-Ca nos CE. Mas, ainda assim, os valores de resistência à flexão de E0 à E4 foram melhores ou semelhantes à referência comercial.

### Conclusões:

A análise global dos resultados mostrou a viabilidade da formulação de compósitos restauradores carregados com partículas de PRG-Ca. A próxima etapa do projeto será a avaliação da remineralização dos tecidos dentais pelos compósitos experimentais através de microtomografia e utilização de um modelo *in situ*.

**Referências bibliográficas**

- D.C. Sarrett, Clinical challenges and the relevance of materials testing for posterior composite restorations, *Dent Mater* 21(1) (2005) 9-20.
- S. Kermanshahi, J.P. Santerre, D.G. Cvitkovitch, Y. Finer, Biodegradation of resin-dentin interfaces increases bacterial microleakage, *J Dent Res* 89(9) (2010) 996-1001.
- H.H. Xu, M.D. Weir, L. Sun, J.L. Moreau, S. Takagi, L.C. Chow, J.M. Antonucci, Strong nanocomposites with Ca, PO<sub>4</sub>, and F release for caries inhibition, *J Dent Res* 89(1) (2010) 19-28.
- H.H. Xu, J.L. Moreau, L. Sun, L.C. Chow, Strength and fluoride release characteristics of a calcium fluoride based dental nanocomposite, *Biomaterials* 29(32) (2008) 4261-7.
- L. Sun, L.C. Chow, Preparation and properties of nano-sized calcium fluoride for dental applications, *Dent Mater* 24(1) (2008) 111-6.
- M.D. Weir, L.C. Chow, H.H. Xu, Remineralization of demineralized enamel via calcium phosphate nanocomposite, *J Dent Res* 91(10) (2012) 979-84.
- H.H. Xu, J.L. Moreau, L. Sun, L.C. Chow, Nanocomposite containing amorphous calcium phosphate nanoparticles for caries inhibition, *Dent Mater* 27(8) (2011) 762-9.
- T.A. Roberts, K. Miyai, K. Ikemura, K. Fuchigami, T. Kitamura, Fluoride ion sustained release pre-formed glass-ionomer filler and dental compositions containing the same, *US Patent No. 5,883,153*;, 1999.
- K. Ikemura, F.R. Tay, T. Endo, D.H. Pashley, A review of chemical-approach and ultramorphological studies on the development of fluoride-releasing dental adhesives comprising new pre-reacted glass ionomer (PRG) fillers, *Dent Mater J* 27(3) (2008) 315-39.
- L. Han, T. Okiji, Evaluation of the ions release / incorporation of the prototype S-PRG filler-containing endodontic sealer, *Dent Mater J* (2011).
- Y. Hosoya, S. Ando, H. Otani, T. Yukinari, M. Miyazaki, F. Garcia-Godoy, Ability of Barrier Coat S-PRG coating to arrest artificial enamel lesions in primary teeth, *Am J Dent* 26(5) (2013) 286-290.
- S. Hahnel, D.S. Wastl, S. Schneider-Feyrer, F.J. Giessibl, E. Brambilla, G. Cazzaniga, A. Ionescu, Streptococcus Mutans Biofilm Formation and Release of Fluoride from Experimental Resin-based Composites Depending on Surface Treatment and S-PRG Filler Particle Fraction, *J Adhes Dent* (2014).
- S. Ito, M. Iijima, M. Hashimoto, N. Tsukamoto, I. Mizoguchi, T. Saito, Effects of surface pre-reacted glass-ionomer fillers on mineral induction by phosphoprotein, *J Dent* 39(1) (2011) 72-79.
- E.M. da Silva, J. Doria, J. da Silva Jde, G.V. Santos, J.G. Guimaraes, L.T. Poskus, Longitudinal evaluation of simulated toothbrushing on the roughness and optical stability of microfilled, microhybrid and nanofilled resin-based composites, *Journal of dentistry* 41(11) (2013) 1081-90.
- S. Naoum, A. Ellakwa, F. Martin, M. Swain, Fluoride release, recharge and mechanical property stability of various fluoride-containing resin composites, *Operative dentistry* 36(4) (2011) 422-32.
- S. Kimyai, S. Savadi-Oskoe, A.A. Ajami, A. Sadr, S. Asdagh, Effect of three prophylaxis methods on surface roughness of giomer, *Med Oral Patol Oral Cir Bucal* 16(1) (2011) e110-4.
- C.M. Bollen, P. Lambrechts, M. Quirynen, Comparison of surface roughness of oral hard materials to the threshold surface roughness for bacterial plaque retention: a review of the literature, *Dental materials : official publication of the Academy of Dental Materials* 13(4) (1997) 258-69.