

RESSALVA

Atendendo solicitação do(a) autor(a), o texto completo desta dissertação será disponibilizado somente a partir de 20/02/2026.

LUIGI PEDRINI GUISSO

**Síntese e caracterização de um novo ciclofosfato contendo cálcio e seu efeito
em dentifrícios contra a erosão do esmalte *in vitro***

ARAÇATUBA
2024

LUIGI PEDRINI GUISSO

Síntese e caracterização de um novo ciclotrifosfato contendo cálcio e seu efeito em dentifrícios contra a erosão do esmalte *in vitro*

Dissertação apresentada à Faculdade de Odontologia da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus de Araçatuba, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciências - Área de Concentração: Biomateriais

Orientadora: Prof.^a Associada Thayse Yumi Hosida
Coorientadores: Prof. Titular Alberto Carlos Botazzo Delbem
Prof. Titular João Carlos Silos de Moraes

ARAÇATUBA
2024

Catálogo na Publicação (CIP)

Diretoria Técnica de Biblioteca e Documentação – FOA / UNESP

G967s Guisso, Luigi Pedrini.
Síntese e caracterização de um novo ciclofosfato contendo cálcio e seu efeito em dentifrícios contra a erosão do esmalte *in vitro* / Luigi Pedrini Guisso. - Araçatuba, 2024
44 f. : il. ; tab.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Odontologia de Araçatuba
Orientadora: Profa. Thayse Yumi Hosida
Coorientador: Prof. Alberto Carlos Botazzo Delbem
Coorientador: Prof. João Carlos Silos de Moraes

1. Esmalte dentário 2. Fosfatos 3. Cálcio 4. Fluoretos
5. Erosão dentária 6. Dentifrícios I. T.

Black D15
CDD 617.6

Claudio Hideo Matsumoto CRB-8/5550

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho,

Aos meus pais **Maria Lucia Pedrini Guisso** e **Maurício Guisso** pelo amor, educação e valores, que me formaram como ser humano.

À minha tia **Denise Pedrini Ostini** por todo apoio moral e acadêmico quando mais precisei e por todos incentivos e ensinamentos.

AGRADECIMENTOS ESPECIAIS

À Deus

Pela minha vida, minha inteligência e por me mostrar os caminhos que levam à Verdade e o Bem.

À toda a minha família,

Por terem me apoiado de todas as maneiras, acreditando em mim e por me acompanharem em todos desafios.

À minha orientadora,

Professora Thayse Yumi Hosida,

Por sempre estar presente, ter me ensinado e orientado de maneira atenciosa e paciente, ter me instruído em todas necessidades e ser um exemplo de professora. Serei eternamente grato.

Aos meus coorientadores,

Professor Alberto Carlos Botazzo Delbem e Professor João Carlos Silos de Moraes

Pelo auxílio nas diretrizes do projeto, a atenção aos detalhes, instruções nas análises e suas interpretações.

Aos docentes,

Ao **Professor Juliano Pelim Pessan**, à **Professora Cristiane Duque** e ao **Professor Robson Frederico Cunha**, pelos ensinamentos transmitidos, essenciais a minha formação acadêmica e profissional.

À Priscila, Caio e Liliana,

Pela amizade, paciência e por terem ensinado técnicas e minuciosidades que necessitei durante a execução do projeto

A todos os amigos da Pós-Graduação,

Pelo companheirismo, bons momentos no laboratório que tornaram o trabalho mais agradável e por sempre terem me ajudado quando precisei.

Aos funcionários do departamento,

Marcel, Mário e Luizinho

Por zelarem pelo bom ambiente e funcionamento do laboratório, propiciando execução das atividades.

Ao Técnicos de laboratório Elton José Souza da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – Campus de Ilha Solteira

Pela dedicação na leitura das amostras e utilização do aparelho de Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectrômetro de Difração de Raios-X.

À seção de Pós-Graduação,

Cristiane, Elis e Lucas muito obrigado por toda atenção e paciência.

À Faculdade de Odontologia de Araçatuba,

Nas pessoas dos professores: Prof. Titular Alberto Carlos Botazzo Delbem, digníssimo Diretor e Prof. Titular Glauco Issamu Miyahara, digníssimo Vice-Diretor.

Ao Curso de Pós-Graduação em Ciências da Faculdade de Odontologia de Araçatuba - UNESP,

Na pessoa do Coordenador Prof. Assoc. Juliano Pelim Pessan.

À Fundação Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES),

Pelo fornecimento da bolsa de pesquisa.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001

EPÍGRAFE

“Reverencie os deuses e ajude os homens. A vida é curta.”

Marco Aurélio

GUISSO, L. P. **Síntese e caracterização de um novo ciclofosfato contendo cálcio e seu efeito em dentifrícios contra a erosão do esmalte *in vitro***. 2024. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Odontologia de Araçatuba, Universidade Estadual Paulista, Araçatuba, 2024.

RESUMO

O objetivo do estudo foi determinar a melhor rota de síntese e caracterizar um novo ciclofosfato de cálcio e verificar seu efeito quando administrado em dentifrícios, sobre lesões iniciais de erosão no esmalte *in vitro*. Os ciclofosfatos contendo cálcio foram sintetizados por mistura de soluções de NaTMP com soluções de fontes de Ca^{+2} (nitrato de cálcio ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$) ou cloreto de cálcio (CaCl_2), ou utilizando cromatografia e adição de suspensão de hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). Os ciclofosfatos foram caracterizados por MEV e EDX. Para determinar o efeito sobre lesões erosivas, blocos de esmalte bovino sadios ($n=120$) foram selecionados por dureza de superfície inicial e divididos em 10 grupos experimentais (12 blocos/grupo) dos dentifrícios: [1] placebo (controle negativo); [2] 1100 ppm F (controle positivo); [3] 0,5% NaTMP; [4] 1% NaTMP; [5] 0,5% TMP- $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ e [6] 1% TMP- $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$; [7] 0,5% TMP- CaCl_2 e [8] 1% TMP- CaCl_2 ; [9] 0,5% TMP- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e [10] 1% TMP- $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Os blocos foram imersos em suspensão de dentifrícios experimentais durante 2 minutos, seguidos por 4 desafios erosivos (ácido cítrico, 0,75%, pH 3,5, por 1 minuto cada, sob agitação). Foi calculada a porcentagem de perda de dureza de superfície (%PDS) a cada desafio ácido. As variáveis foram submetidas à análise de variância de medidas repetidas a dois critérios e teste de Student-Newman-Keuls ($p<0,05$). O processo de síntese por cromatografia levou à substituição total dos átomos de sódio por átomos de cálcio, enquanto as sínteses por mistura ainda apresentaram sódio. Após o primeiro e segundo desafios ácidos, tratamentos com dentifrícios 1100 ppm F, 1% TMP- CaCl_2 , 0,5 e 1% NaTMP, 0,5% e 1% TMP- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ levaram a menor %PDS em comparação aos outros grupos, sem diferença estatística entre si. No terceiro e quarto desafios ácidos, os dentifrícios 0,5 e 1% TMP- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ levaram menor %PDS quando comparados aos outros grupos ($p<0,001$). Concluiu-se que a síntese por cromatografia possibilita a substituição total do sódio pelo cálcio e os dentifrícios de TMP- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ promoveram efeitos protetores superiores em comparação ao grupo 1100 ppm F e aos grupos contendo NaTMP na erosão inicial do esmalte *in vitro*.

Palavras-chave: Esmalte dentário, Fosfatos, Cálcio, Fluoretos, Erosão dentária, Dentifrícios.

GUISSO, L. P. **Synthesis and characterization of a new calcium cyclophosphate and its effect in toothpastes against enamel erosion *in vitro***. 2024. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Odontologia de Araçatuba, Universidade Estadual Paulista, Araçatuba, 2024.

ABSTRACT

The objective of the study was to determine the best synthesis route and characterize a new calcium cyclophosphate and verify its effect when administered in toothpastes, on initial enamel erosion lesions *in vitro*. Calcium-containing cyclophosphates were synthesized by mixing NaTMP solutions with solutions of Ca^{+2} sources (calcium nitrate ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$) or calcium chloride (CaCl_2), or using chromatography and addition of calcium hydroxide suspension ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). Cyclophosphates were characterized by SEM and XRD. To determine the effect on erosive lesions, blocks of healthy bovine enamel ($n=120$) were selected by initial surface hardness and divided into 10 experimental groups (12 blocks/group) of toothpastes: [1] placebo (negative control); [2] 1100 ppm F (positive control); [3] 0.5% NaTMP; [4] 1% NaTMP; [5] 0.5% TMP- $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ and [6] 1% TMP- $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$; [7] 0.5% TMP- CaCl_2 and [8] 1% TMP- CaCl_2 ; [9] 0.5% TMP- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and [10] 1% TMP- $\text{Ca}(\text{OH})_2$. The blocks were immersed in experimental dentifrice suspension for 2 minutes, followed by 4 erosive challenges (citric acid, 0.75%, pH 3.5, for 1 minute each, under agitation). The percentage of loss of surface hardness (%PDS) was calculated for each acid challenge. The variables were subjected to two-criteria repeated measures analysis of variance and the Student-Newman-Keuls test ($p<0.05$). The chromatographic synthesis process led to the total replacement of sodium atoms by calcium atoms, while mixture syntheses still presented sodium. After the first and second acid challenges, treatments with 1100 ppm F, 1% TMP- CaCl_2 , 0.5 and 1% NaTMP, 0.5% and 1% TMP- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dentifrices led to lower %PDS in comparison to the other groups, with no statistical difference between them. In the third and fourth acid challenges, the 0.5 and 1% TMP- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ toothpastes led to lower %PDS when compared to the other groups ($p<0.001$). It was concluded that synthesis by chromatography allows the total replacement of sodium by calcium and the TMP- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ toothpastes promoted superior protective effects compared to the 1100 ppm F group and the groups containing NaTMP in the initial erosion of enamel *in vitro*.

Key-words: Dental enamel, Phosphates, Calcium, Fluorides, Tooth erosion, Toothpaste

LISTA DE FIGURAS

- FIGURA 1** Fluxograma do preparo da coluna cromatográfica (1 e 2), da troca iônica de NaTMP (3), síntese e precipitação do TMP-Ca(OH)₂ (4, 5 e 6). 19
- FIGURA 2** Fotomicrografia de microscopia eletrônica de varredura das amostras NaTMP (A), TMP-Ca(OH)₂ (C), TMP-CaCl₂ (E) e TMP-Ca(NO₃)₂ (G) e respectivos histogramas de EDS (B, D, F, H). 24
- FIGURA 3** Letras distintas indicam diferença significativa entre os grupos. Barras denotam desvios padrões das médias (ANOVA, Student-Newman-Keuls, $p < 0,05$, $n = 12$). * indica diferença significativa entre diferentes tempos dentro de cada grupo experimental. Placebo (controle negativo); 1100 ppm F (controle positivo); 0,5% NaTMP; 1% NaTMP; 0,5% TMP-Ca(NO₃)₂ e 1% TMP-Ca(NO₃)₂ (fonte de Ca⁺² proveniente de Ca(NO₃)₂); 0,5% TMP-CaCl₂ e 1% TMP-CaCl₂ (fonte de Ca⁺² proveniente de CaCl₂); 0,5% TMP-Ca(OH)₂ e 1% TMP-Ca(OH)₂ (fonte de Ca⁺² proveniente de Ca(OH)₂). 26

LISTA DE TABELAS

TABELA 1	Valores médios (DP) de fósforo (P) iônico e total, cálcio (Ca) iônico e total, fluoreto (F ⁻) iônico e total e pH dos dentifrícios.	25
-----------------	---	----

SUMÁRIO

RESUMO	15
INTRODUÇÃO	16
OBJETIVO	17
MATERIAL E MÉTODOS	18
RESULTADOS	23
DISCUSSÃO	27
CONCLUSÃO	29
REFERÊNCIAS	29
ANEXO	34