

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS

**DESENVOLVIMENTO DE UM COMPÓSITO DE  
BISGMA/TEGDMA E VIDRO DE SÍLICA DOPADO COM  
PRATA COMO MATERIAL DE RESTAURAÇÃO DENTAL  
COM PROPRIEDADES ANTIBACTERIANA**

**MARGARETE FRANKE**

Tese submetida à Universidade Federal de Santa Catarina para a  
obtenção do grau de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais

Florianópolis, Março de 2009

Catálogo na fonte pela Biblioteca Universitária da  
Universidade Federal de Santa Catarina

F829d Franke, Margarete

Desenvolvimento de um compósito de bisgma/tegdma e vidro de sílica dopado com prata como material de restauração dental com propriedades antibacterianas [tese] / Margarete Franke ; orientador, Márcio Celso Fredel. - Florianópolis, SC, 2009.

122 f.: il., tabs., grafs.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

Inclui bibliografia

1. Ciência dos materiais. 2. Engenharia de materiais. 3. Compósito polimérico. 4. Antibacteriano. 5. Vidro dopado com prata. 6. Cárie recorrente. I. Fredel, Marcio Celso. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. III. Título.

CDU 620.1

**DESENVOLVIMENTO DE UM COMPÓSITO DE BISGMA/TEGDMA E VIDRO DE SÍLICA DOPADO COM PRATA COMO MATERIAL DE RESTAURAÇÃO DENTAL COM PROPRIEDADES ANTIBACTERIANAS.**

**MARGARETE FRANKE**

ESTA TESE FOI JULGADA PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE  
DOUTOR EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

ESPECIALIDADE CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS E  
APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-  
GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

---

Prof. Dr. Ing. Márcio Celso Fredel – Orientador

---

Prof. Dr. Eng. Guilherme Mariz de Oliveira Barra – Co-orientador

---

Prof. Dr. Eng. Carlos Augusto S. de Oliveira- Coordenador do  
Programa

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof. Dr. Valdir Soldi – Presidente

---

Profa. Dra. Ana Helena de Almeida Bressiani

---

Prof. Dr. João Batista Rodrigues Neto

---

Prof. Dr. Ing. Humberto Gracher Riella

---

Profa. Dra. Cláudia Ângela Maziero Volpato

Ofereço este trabalho aos meus familiares, especialmente meus pais, Edgar e Marli, pelo carinho e compreensão prestados ao longo de toda a minha vida

## AGRADECIMENTOS

Ao Professor Márcio C. Fredel, pela orientação e contribuição para a realização deste trabalho.

Ao Professor Guilherme M. de Oliveira Barra, por todo o auxílio na orientação, além da paciência e tempo dedicados.

À UFSC, ao PGMAT e a Capes, pelo auxílio financeiro.

Aos professores Elza Albino Smânia e Artur Smânia Jr., do Departamento de Biologia da UFSC, pela gentil e importante colaboração e esclarecimentos.

As alunas do curso de Ciência e Engenharia de Materiais da UFSC, Eliza Pizzolatti e Marcela Oliveira Caldeira de Moura pela disponibilidade de seu tempo e dedicação com que muito contribuíram na fase laboratorial da pesquisa.

A Kênia Warmling Milanez por tão gentilmente ter me instruído e auxiliado no processo de obtenção do vidro bactericida.

Ao Professor Fernando Cabral, pela ajuda com as análises estatísticas dos resultados obtidos.

A todos que, direta ou indiretamente, colaboraram para a realização deste trabalho.

**SUMÁRIO**

<b>Lista de figuras</b>	x
<b>Lista de Tabelas</b>	xiii
<b>Abreviaturas e Siglas</b>	xv
<b>Resumo</b>	xvi
<b>Abstract</b>	xviii
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	5
Objetivo Geral	5
2.2 Objetivos Específicos	5
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	6
3.1 O uso da prata como agente antibacteriano	6
3.2 Processo sol-gel	10
3.3 Compósitos poliméricos Restauradores	14
3.3.1 Matriz Polimérica	15
3.3.2 Cargas Inorgânicas	19
3.3.3 Agentes de Acoplamento	23
3.3.4 Agentes Iniciadores de Polimerização	26
3.4 Materiais Restauradores com Função Terapêutica	28
3.4.1 Cáries Secundárias	28
3.4.2 Compósitos Liberadores de Íons Flúor	31
3.4.3 Compósitos Antibacterianos	34
4. MATERIAIS E MÉTODOS	43

4.1	Materiais	43
4.2	Vidro Antibacteriano	43
4.2.1	Síntese	43
4.2.2	Caracterização	45
4.2.2.1	Espectroscopias Raman e FTIR	45
4.2.2.2	Difração de Rx	46
4.2.2.3	Avaliação da Atividade Antibacteriana	46
4.2.2.4	Distribuição Granulométrica	48
4.2.2.5	Análise da Taxa de Lixiviação Iônica	49
4.3	Compósito	50
4.3.1	Preparação do Compósito Experimental	50
4.3.2	Caracterização do Compósito Experimental	50
4.3.2.1	Análise do Grau de Conversão de Polimerização	50
4.3.2.2	Microdureza Knoop	51
4.3.2.3	Absorção de Água e Cinética de Difusão	53
4.3.2.4	Análise da Taxa de Lixiviação Iônica	55
4.3.2.5	Análise Microbiológica	55
4.3.2.6	Análise das Propriedades Mecânicas	57
4.3.2.7	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	58
5.	RESULTADOS	60
5.1	Vidro	60
5.1.1	Espectroscopias Raman e FTIR	61
5.1.2	Difração de Rx	64

5.1.3	Avaliação da Atividade Antibacteriana	65
5.1.4	Distribuição Granulométrica	66
5.1.5	Análise da Lixiviação Iônica	67
5.2	Compósito	69
5.2.1	Análise do Grau de Conversão de Polimerização	64
5.2.2	Microdureza Knoop	70
5.2.3	Análise da Taxa de Lixiviação Iônica	71
5.2.4	Absorção de Água e Cinética de Difusão	72
5.2.5	Análise Microbiológica	75
5.2.6	Resistência Flexural	77
5.2.7	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	79
6.	DISCUSSÃO	81
7.	CONCLUSÕES	98
8.	SUGESTÕES	99
9.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	100
10.	ANEXOS	121

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Desenho esquemático da reação entre o íon metálico e a cadeia sulfidrila presente em enzimas	8
Figura 2	Gráfico onde se pode visualizar as etapas do processo sol-gel, desde a formação do sol, até a obtenção de um sólido denso.	11
Figura 3	Reações de hidrólise e condensação de um precursor alcóxido de silício	13
Figura 4	Estrutura química do monômero de Bis-GMA	15
Figura 5	Estrutura química dos monômeros de TEGDMA e UDMA	18
Figura 6	Classificação dos compósitos	22
Figura 7	Ligação do silano com a superfície de uma fibra	25
Figura 8	Diagrama mostrando como uma mudança em um fator ambiental chave pode propiciar o desequilíbrio da comunidade bacteriana do biofilme, favorecendo a seleção de bactérias cariogênicas e a ocorrência de episódios de desmineralização.	31
Figura 9	Ilustração de resultados de teste de difusão em disco de agar usando compósitos e <i>streptococos mutans</i> .	35
Figura 10	Estudo mostrando micrografia em MEV de células de <i>S. mutans</i> em contato direto com um compósito comercial.	36

Figura 11	Seqüência da preparação do sol a partir do TEOS	44
Figura 12	Figura mostrando a coloração do pó de acordo com o sistema de peneiramento aplicado antes do tratamento térmico	60
Figura 13	Espectro Raman completo do sol T-Ag obtido após as 3 horas em banho termostático sob agitação	61
Figura 14	Espectro Raman após a reação de hidrólise e condensação do sol T-Ag.	62
Figura 15	Análise Raman do vidro Ag-SiO <sub>2</sub> após tratamento térmico a 400 <sup>0</sup> C, mostrando uma ausência de bandas de absorção	63
Figura 16	Espectro em FTIR do pó de vidro após tratamento térmico a 400 <sup>0</sup> C, sob uma taxa de aquecimento de 1 <sup>0</sup> C por minuto	64
Figura 17	Padrão de difração de raios-x para o vidro Ag-SiO <sub>2</sub>	65
Figura 18	Resultado do teste de difusão em ágar do vidro para a espécie <i>S.mutans</i>	66
Figura 19	Curva da distribuição acumulada de tamanho das partículas do vidro Ag-SiO <sub>2</sub> .	67
Figura 20	Curva de liberação dos íons Ag <sup>+</sup> ao longo do tempo	68
Figura 21	Espectro Raman do co-polímero Bis-GMA/TEGDMA antes e após a cura	69

Figura 22	Curva não cumulativa da liberação dos íons de $\text{Ag}^+$ ao longo do tempo para o compósito e o vidro puro.	72
Figura 23	Gráfico da absorção de água (%) sofrida pelo polímero e compósito experimental ao longo do tempo	73
Figura 24	Gráfico de $M_t/M_\infty$ contra $t^{1/2}$ para o polímero puro.	74
Figura 25	Gráfico de $M_t/M_\infty$ contra $t^{1/2}$ para o compósito	75
Figura 26	Resultado do teste de difusão em ágar do compósito para a espécie <i>S.mutans</i>	76
Figura 27	Gráfico mostrando os valores médios e desvio padrão dos 4 grupos testados em flexão.	78
Figura 28	Imagem em MEV onde pode se observar a distribuição e forma das partículas de vidro na matriz polimérica	80
Figura 29	Detalhe da superfície do compósito, mostrando a interface matriz-carga, e presença de trincas e porosidades na matriz.	80

**LISTA DE TABELAS**

Tabela 1	Contração de polimerização dos monômeros utilizados na odontologia	16
Tabela 2	Correlação entre o peso molecular e viscosidade dos monômeros	16
Tabela 3	Divisão dos grupos para o teste de resistência à flexão, de acordo com o material e tempo de armazenagem	58
Tabela 4	Valores médios ( $\pm$ dp) de liberação da $Ag^+$ a partir do vidro armazenado em água deionizada nos períodos entre 24h e 30 dias	68
Tabela 5	Valores da média ( $\pm$ dp) de microdureza knoop	70
Tabela 6	Valores médios de liberação da $Ag^+$ (mg/L) a partir do compósito e vidro armazenados em água deionizada no período de 30 dias	71
Tabela 7	Valores médios ( $\pm$ dp) da absorção de água sofrida pelo polímero e pelo compósito experimental, em cada período de tempo testado, em fração de massa (%)	73
Tabela 8	Valores médios de solubilidade e coeficiente de difusão calculados para o polímero e o compósito experimental.	74
Tabela 9	Resultado da contagem bacteriana (em UFC) sobre as placas de compósito experimental e do	77

polímero (controle) no tempo inicial (T0) e após 24h (T24)

Tabela 10	Valores médios de resistência flexural para os 4 grupos testados	77
Tabela 11	Relação entre os valores de resistência flexural e absorção de água para o polímero e o compósito nos períodos de 24h e 21 dias.	79

## ABREVIATURAS E SIGLAS

Bis-GMA: Bisfenol A- diglicidil éter dimetacrilato

TEGDMA: Trietilenoglicol dimetacrilato

UDMA: Uretano dimetacrilato

HEMA: Hidroxietil-metacrilato

TEOS: Tetraetoxisilano

FTIR: Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

CIM: Concentração Inibitória Mínima

DRX: Difração de raios-x

MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura

DP: Desvio Padrão

## RESUMO

No presente trabalho foram preparados e caracterizados compósitos antibacterianos à base de BisGMA/TEGDMA e vidro de sílica dopado com prata. Em uma primeira etapa, foi realizada a síntese do vidro dopado com prata a partir do processo sol-gel. Este material foi caracterizado através das técnicas de espectroscopia Raman e no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), difração de raios-x (DRX), granulometria a laser, espectroscopia de absorção atômica e testes de cultura microbiológica (concentração inibitória mínima – CIM, e difusão em ágar). As análises realizadas através dos testes de cultura microbiológica mostraram que o vidro dopado com prata possui ação antibacteriana contra os *S.mutans*, as principais bactérias causadoras da cárie dental. Este material libera íons de prata em pequenas quantidades para o meio, mesmo após trinta dias de imersão. Uma vez caracterizado, o vidro dopado com prata foi incorporado em uma matriz de BisGMA/TEGDMA para a formação do compósito antibacteriano. O compósito experimental foi caracterizado através de espectroscopia Raman, microdureza Knoop, espectroscopia de absorção atômica, determinação da taxa de absorção de água, solubilidade e coeficiente de difusão do material, resistência à flexão, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise microbiológica através dos testes de difusão em ágar e contagem de células viáveis. As análises realizadas através dos testes de cultura microbiológica mostraram que o compósito apresentou atividade antibacteriana por meio de contato das bactérias com sua

superfície. A liberação dos íons de prata para o meio aquoso foi constante durante os trinta dias de imersão das amostras, no entanto, em um nível inferior à concentração inibitória mínima determinada. Os valores de absorção de água pela matriz do compósito e o coeficiente de difusão mostraram-se satisfatórios, porém os valores de solubilidade foram considerados altos. A resistência mecânica do polímero foi significativamente diminuída ( $p < 0,001$ ) com a incorporação das partículas de vidro, podendo no entanto, ser otimizada através do projeto microestrutural do compósito, como por exemplo, diminuição do tamanho das partículas, aumento da fração volumétrica na matriz e utilização de um agente de acoplamento para melhorar a transferência de tensões na interface carga-matriz. Através dos resultados obtidos neste trabalho, pode-se concluir que os compósitos desenvolvidos apresentaram atividade antibacteriana por meio de contato das bactérias com a sua superfície, sendo promissores para serem utilizados como materiais de restauração dental com propriedades antibacterianas.

## ABSTRACT

In this work, antibacterial composites based on BisGMA/TEGDMA and silver doped silica glass were prepared and characterized. In a first step, a silver doped silica glass was prepared by a sol-gel process. This material was characterized through Raman and infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD), laser granulometry, atomic absorption spectroscopy and microbiologic tests (minimum inhibitory concentration – MIC, and agar diffusion test). The microbiologic culture analyses showed that the silver doped glass has an antibacterial activity against the *S. mutans*, the main bacteria responsible for dental caries. This material releases silver ions in low concentrations even after thirty days on water immersion. Once characterized, the silver doped glass was incorporated in a BisGMA/TEGDMA matrix, to produce the antibacterial composite. The experimental composite was characterized through Raman spectroscopy, Knoop microhardness (KMH), atomic absorption spectroscopy, water sorption, solubility and the diffusion coefficient, flexural strength, scanning electron microscopy (SEM) and microbiologic analyzes through agar diffusion test and viable cell counting. The microbiologic culture analyses showed that the experimental composite presented antibacterial activity through the direct contact between bacteria and the material's surface. The silver ions release was constant during the thirty days of water immersion, but in a level inferior to the minimum inhibitory concentration. The water sorption values and the

diffusion coefficient were satisfactory but the solubility was considered high. The mechanical strength of the polymer was significantly lowered ( $p < 0,001$ ) after the glass incorporation, however, it can be optimized through the microestructural project of the composite, like for example, reducing the particles size, increasing their volumetric fraction at the resin matrix and using a coupling agent to improve the filler-resin bond. Based on the results attained in this work, it can be concluded that the composites developed presented antibacterial activity through the contact of the bacteria with its surface, being promissory to be used as a dental filling material with antibacterial properties.



## ***1. INTRODUÇÃO***

O desenvolvimento de materiais com propriedades antimicrobianas vem crescendo consideravelmente, principalmente em setores como o de materiais para uso doméstico, embalagens para alimentos, vestimentas esportivas e também na área biomédica. Nesta última, estas propriedades tornam-se especialmente interessantes quando aplicadas a materiais de uso hospitalar, como cateteres e cânulas, além de cimentos para próteses ortopédicas, lentes de contato e materiais para uso odontológico.

Em relação aos materiais odontológicos, com a crescente utilização de materiais a base de polímeros em detrimento aos materiais metálicos, há uma preocupação em relação aos efeitos terapêuticos que estes materiais poliméricos possam promover (Moszner, 2001, Imazato, 2003, Xu et al, 2005).

Os polímeros mais amplamente estudados e empregados na odontologia são baseados em monômeros acrílicos e metacrílicos, chamados genericamente de resinas. Estes são usados como base de próteses totais e parciais, próteses maxilofaciais, padrões para fundição, coroas, aparelhos ortodônticos, materiais restauradores, selantes, adesivos. As características estéticas, facilidade de manipulação, estabilidade química e custo reduzido justificam a grande utilização destes materiais na odontologia.

Para as restaurações dentais, os materiais mais utilizados são compósitos poliméricos, onde a matriz polimérica é constituída por polímeros termofixos obtidos a partir da reação de monômeros diacrilatos alifáticos ou aromáticos, sendo o {2,2-bis[4-(2-hidroxi-3-metacriloxipropoxi) fenil] propano} (Bis-GMA), o trietilenoglicoldimetacrilato (TEGDMA) e o uretano dimetacrilato (UDMA) os mais freqüentemente empregados. A

fase dispersa é normalmente composta por partículas de quartzo ou vidros.

Desde 1977 um grande número de estudos na área da odontologia tem examinado a atividade antibacteriana dos compósitos comerciais e seus constituintes, mostrando que os compósitos curados não liberam nenhum componente antibacteriano (Schmalz, 1977; Orstavik e Hensten-Pettersen, 1978; Tobias et al, 1988; Kawai et al. 1988; Friedl et al, 1992; Hansel et al, 1998; Yap et al, 1999; Kawai e Tsuchitani, 2000). A falta de propriedades antibacterianas dos compósitos resulta na ausência de efeito inibitório em relação ao acúmulo de placa bacteriana na sua superfície, e sendo assim, bactérias cariogênicas podem crescer facilmente sobre a superfície das restaurações (Imazato, 2003). O acúmulo de placa bacteriana sobre os materiais poderá causar as chamadas cáries recorrentes ou secundárias, podendo ainda levar a outras conseqüências, como irritação gengival e manchamento da restauração.

Este fato é bastante relevante quando se leva em consideração os estudos clínicos que apontam as cáries recorrentes como a principal causa na substituição de restaurações já existentes (Mjör e Moorhead, 1998; Burke et. al., 1999; Deligeorgi et. al., 2000; Deligeorgi et. al., 2001; Mjör et. al. 2002). Os achados relatados em vários estudos mostram que somente um terço do total de procedimentos restauradores executados em adultos é resultado de novas lesões (cáries primárias). Assim, o tempo restante do cirurgião-dentista seria gasto na substituição de restaurações prévias, caracterizando um ciclo de restaurações. Desta maneira, o futuro no desenvolvimento de materiais restauradores tende a caminhar em direção a materiais bioativos que inibam o acúmulo de placa, inibam as bactérias produtoras de cáries, e anulem os efeitos da queda de pH durante a atividade cariogênica.

Dentre os elementos que podem ser utilizados como agentes antimicrobianos, destaca-se o íon prata. As

propriedades antimicrobianas da prata são conhecidas há muito tempo. Os mecanismos da ação antibacteriana dos íons de prata são relativamente bem descritos na literatura. A prata metálica é inerte, e não reage com células microbianas ou humanas. Íons de prata, por outro lado, se ligam e reagem com proteínas e enzimas, causando mudanças estruturais na membrana e parede celular, o que resulta na desintegração celular e morte da bactéria. Além disso, a prata se une ao DNA e RNA bacteriano, inibindo assim os processos vitais (Bjarnsholt, et al., 2007).

Atualmente, a utilização de polímeros com ação antimicrobiana baseada na introdução da prata representa um grande desafio tanto para o mundo acadêmico como para a indústria (Kumar e Munstedt, 2005). Os compósitos de polímeros termoplásticos impregnados com prata combinam a excelente processabilidade dos termoplásticos, com a propriedade antimicrobiana inerente da prata (Kumar e Munstedt, 2005).

Vidros e cerâmicas dopados com prata são ótimos candidatos a materiais com propriedades antibacterianas, uma vez que estes apresentam alta durabilidade química unida a ação antibacteriana (Jeon et al, 2003). Estes materiais vêm sendo então utilizados como agentes de carga na confecção de compósitos poliméricos. Existem diversas técnicas para produzir vidros dopados com prata, tais como o método sol-gel, fusão a altas temperaturas, implantação iônica, troca iônica, sputtering, etc (Noriaki e Hideo, 1993; Tanahashi et al. 1995; Mennig et al. 1997; Magudapathy et al, 2001).

Neste estudo, um vidro com ação antibacteriana sintetizado por via sol-gel foi testado como material de carga no copolímero Bis-GMA/TEGDMA. Este vidro constituiu-se de sílica dopada com íons prata, e mostrou, em um trabalho anterior, ser eficaz quando testado na forma de pós e recobrimentos, contra as bactérias *Staphylococcus aureus* e *Escherichia coli* (Milanez, 2008). Porém ele nunca foi testado

na forma de aditivo, e tampouco contra as bactérias causadoras da cárie dental.

A hipótese nula testada neste trabalho, propõe que, através da liberação da prata iônica no meio úmido, o vidro exerça efeito letal contra as principais bactérias causadoras da cárie (*Streptococos mutans*). Além da ação antibacteriana, foi testado se a adição do vidro poderá interferir nas propriedades mecânicas do material. O maior desafio, no entanto, quando ocorre a adição de materiais que são lixiviados em meio úmido, consiste em encontrar um balanço entre a liberação dos componentes ativos e a durabilidade das restaurações. Portanto, a cinética de liberação dos íons  $\text{Ag}^+$  foi também estudada.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo geral**

Preparar e caracterizar compósitos poliméricos com ação antibacteriana a partir da incorporação de vidro dopado com prata na matriz de resina de Bis-GMA/TEGDMA.

### **2.2 Objetivos Específicos**

- Sintetizar o vidro Ag-SiO<sub>2</sub> através da via sol-gel;
- Caracterizar o vidro sintetizado e testar o seu efeito antibacteriano contra as principais bactérias causadoras da cárie dental (*S. mutans*);
- Preparar o compósito experimental, formado por matriz de Bis-GMA/TEGDMA e vidro de Ag-SiO<sub>2</sub> como aditivo antibacteriano;
- Caracterizar o compósito, analisando o grau de conversão de polimerização, microdureza, resistência flexural e morfologia;
- Estudar o comportamento do compósito em meio aquoso, determinando o coeficiente de difusão e analisando a cinética de liberação dos íons Ag<sup>+</sup>;
- Avaliar a ação antibacteriana dos compósitos desenvolvidos através de testes de cultura microbiológica realizados *in vitro*.

### 3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

#### 3.1 O USO DA PRATA COMO AGENTE ANTIBACTERIANO

O efeito antimicrobiano causado por pequenas quantidades de certos íons metálicos é conhecido há muito tempo (von Naegeli, 1893; Goetz, 1943; Pelkzar Jr. et al., 1998). Povos antigos, como os gregos e os romanos, observaram que o limo não crescia junto a objetos de cobre e de prata. Também era do conhecimento desses, que a água armazenada em jarros de prata permanecia potável por um intervalo de tempo maior do que aquela armazenada em jarros de argila. Esse efeito é conhecido como efeito oligodinâmico, que é definido como: “a capacidade que quantidades extremamente pequenas de certos metais, particularmente a prata, possuem para exercerem efeito letal sobre as bactérias” (Pelkzar Jr. et al., 1998). O termo origina-se do grego “oligos = pequeno” e “dinamikós = poder”. O estudo das propriedades oligodinâmicas foi iniciado por von Naegeli em 1893. Desde então, tem sido base para o desenvolvimento de muitos processos e produtos (Pratt, et al., 1989; McAllister, et al., 1992; Ohsumi, et al., 1995; Oku et al., 1998).

A prata é o elemento mais tóxico para os microorganismos na seguinte seqüência:  $Ag > Hg > Cu > Cd > Cr > Pb > Co > Au > Zn > Fe > Mn > Mo > Sn$  (Berger *et al.* 1976). No entanto, dentro do grupo dos metais pesados, a prata é o menos tóxico para as formas de vida superiores e não se tem evidência que seja prejudicial quando o seu uso é realizado em pequenas concentrações (Goetz, 1943; Williams et al, 1989; Mockers, 2002; Bosetti et al, 2002).

O efeito antimicrobiano dos íons  $Ag^+$  abrangem um amplo espectro de atividade incluindo fungos, bactérias e vírus.

Esta ação da  $\text{Ag}^+$  sobre microrganismos, pode variar desde a destruição quase instantânea do mesmo (ação microbiocida), até uma prolongada ação microbiostática, em que a sua multiplicação é impedida. Este efeito é dependente das características do microrganismo, das condições químicas e da forma como a prata é aplicada.

A prata é biocida somente se entrar em contato com a superfície da célula e quando os átomos da prata estiverem em seu estado excitado ou estado ionizado. Assim, o átomo de prata torna-se inofensivo quando forma compostos que não se dissociam, como por exemplo, o  $\text{Ag}_2\text{S}$  (Goetz, 1943).

Embora as condições sob as quais os íons prata destroem as células não estão totalmente elucidadas, existem três mecanismos que podem ser destacados (Lin 1998; Valls e Lorenzo, 2002). São eles:

### **A) Lesão na membrana citoplasmática**

A membrana citoplasmática de um microrganismo é, normalmente, o alvo de muitos agentes de controle microbiano. Esta membrana regula ativamente a passagem de nutrientes para dentro das células e a eliminação de detritos da mesma. O acúmulo de íons junto à parede celular desequilibra a permeabilidade da membrana citoplasmática, além de provocar danos à mesma, pois ocorrerão deslocamentos de íons do citoplasma na tentativa de neutralizar as cargas. Essa lesão poderá chegar ao extremo de causar o rompimento da membrana celular e a conseqüente perda do conteúdo citoplasmático ocasionando a morte da célula. Deve ainda ser salientado, que o envoltório celular (membrana citoplasmática + parede celular) é diferente entre os dois principais grupos de bactérias (Gram-positivas ou Gram-negativas). As diferenças na composição e espessura desse envoltório influenciam na maior ou menor facilidade da ação dos íons metálicos. As bactérias Gram-negativas possuem na parede celular uma

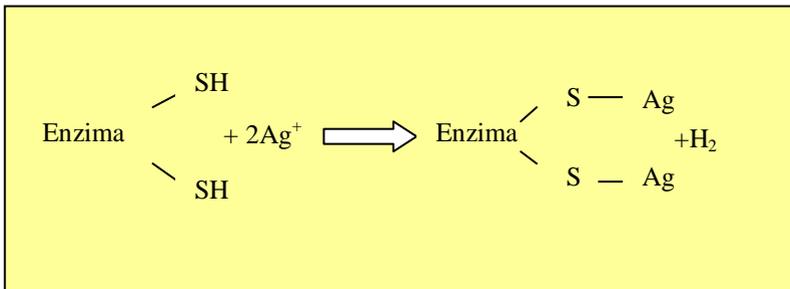
fração denominada de membrana externa, que confere a esses organismos maior resistência a ataques químicos.

## B) Inibição de uma enzima específica

As enzimas são moléculas protéicas vitais para todas as atividades celulares.

A inativação de uma enzima pode ocorrer por diversos motivos. Entre esses, pode-se citar a combinação de um de seus componentes, como o grupo tiol – SH, com íons metálicos como, por exemplo, a prata, o cobre e o mercúrio.

A prata, vinda de um sal (como o nitrato), liga-se com o enxofre do grupo SH, conforme o esquema apresentado na figura 1. Essa reação inativará a enzima podendo afetar a cadeia respiratória da bactéria.



**Figura 1** - Desenho esquemático da reação entre o íon metálico e a cadeia sulfidrilica presente em enzimas (Angioletto, 2003).

## C) Atuação sobre os ácidos nucléicos

Os ácidos nucléicos DNA e RNA são os responsáveis pela herança genética celular. Um distúrbio causado a esses componentes nucléicos pode ser letal para a célula, por acarretar prejuízos à replicação e outras funções metabólicas normais, como a síntese de enzimas.

Certos agentes químicos sintéticos e algumas substâncias naturais, como a prata, são poderosos inibidores da síntese do DNA e do RNA, inibindo assim os processos vitais da célula (Lansdown, 2002).

Uma vez que a terapia com prata apresenta um benefício clínico significativo no controle das infecções bacterianas, novos agentes contendo íons de prata em forma de cremes, soluções, nylon, pele artificial e cateteres vêm sendo desenvolvidos nas últimas décadas pelas indústrias médicas, farmacêuticas e biológicas (Deitch *et al.* 1983, Ersek & Denton 1988, Bhagava *et al.* 1992). Nesse sentido, o nitrato de prata é o composto mais comumente utilizado na clínica médica, principalmente no controle de infecções decorrentes de queimaduras e em feridas crônicas na pele (Zhao e Stevens, 1998, Bjarnsholt *et al.*, 2007). Há uma forte evidência na literatura de que o componente ativo deste sal de prata é o íon  $\text{Ag}^+$ , o qual é rapidamente liberado (Berger *et al.* 1976).

Foi observada a possibilidade da ocorrência de resistência bacteriana contra a prata, a qual seria causada por mecanismos geneticamente específicos (Gupta e Silver, 1998). Isto poderia eventualmente gerar problemas de resistência devido ao uso descontrolado de prata. Os mecanismos moleculares e bioquímicos envolvidos na resistência à prata vêm sendo documentados desde 1998 (Gupta e Silver, 1998; Silver *et al.*, 1999). No entanto, embora haja evidências esporádicas desta resistência bacteriana, existem poucos estudos de casos documentados para que se possa comprovar sua prevalência (Percival *et al.*, 2005). Segundo Zhao e Stevens (1998), a ação biocida da prata se caracteriza por um ataque imediato, um tempo de ação curto, e uma taxa rápida de morte. Este modo de ação sugere uma possível explicação para o fato das bactérias até agora não terem desenvolvido uma forte resistência à prata.

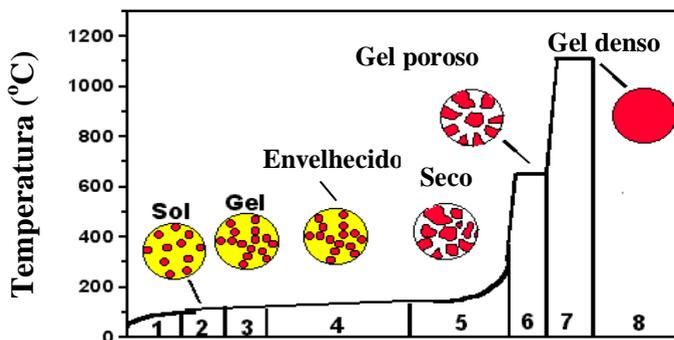
Por outro lado, a prata não exerce nenhum efeito físico grave no corpo humano. Poderia se esperar que altas

concentrações de prata, como as encontradas no tratamento de um ferimento, fossem causar uma toxicidade local, comprometendo assim a cicatrização. Entretanto, estudos clínicos demonstram que normalmente isto não ocorre, já que o excesso de prata é absorvido pelos exudatos e tecidos necróticos (Lansdown et al., 2005) ou secretado pela urina (Lansdown, 2002). Além disso, a prata iônica não apresenta nenhum potencial mutagênico (McCoy e Rosenkranz, 1978). Os efeitos à saúde mais comuns associados à exposição prolongada à prata são o desenvolvimento de uma pigmentação característica e irreversível na pele (argiria) e/ou nos olhos (argirose). A área afetada apresenta coloração azul-acizentada e é mais proeminente em áreas do corpo expostas à luz solar (Shelley et al., 1987; ATSDR, 1990; Gulbranson et al., 2000). Estudos mostram que a prata metálica tem um efeito mínimo no corpo humano enquanto compostos solúveis de prata são mais propensos a produzir argiria e argirose (Nordberg and Gerhardsson, 1988; Fung and Bowen, 1996; Gulbranson et al., 2000).

### ***3.2 PROCESSO SOL-GEL***

O processo sol-gel vem ganhando muita notoriedade nos últimos anos, por permitir a síntese de materiais vítreos, vitrocerâmicos e cerâmicos a temperaturas muito mais baixas que as utilizadas nos processos convencionais.

Este processo envolve a formação de uma suspensão coloidal (sol) seguida de sua geleificação, formando uma rede em uma fase líquida contínua (gel) (Lev et. al., 1995). A fase líquida do gel pode ser removida em um processo de secagem posterior. Por fim, o gel seco e poroso resultante, pode ser sinterizado a temperaturas relativamente baixas, normalmente entre 400<sup>0</sup>C e 1000<sup>0</sup>C, para formar um sólido amorfo e denso (Strawbridge e James, 1992) (Figura 2).



**Etapas do processo sol-gel**

**Figura 2** – Gráfico mostrando as etapas do processo sol-gel, desde a formação do sol, até a obtenção de um sólido denso.

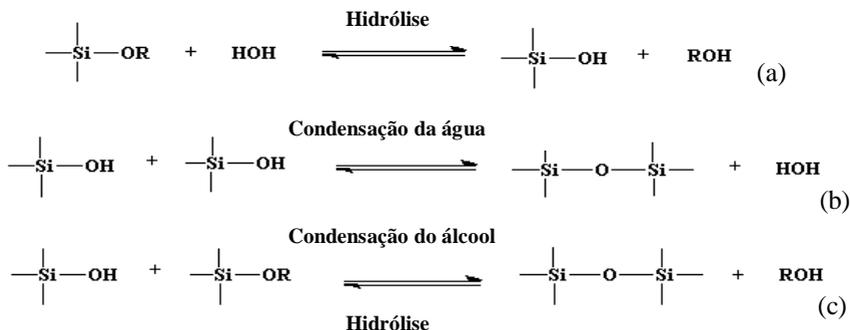
Como vantagens do processo sol-gel, pode-se citar a elevada pureza dos compostos obtidos, a diversidade de composições, a estabilidade química e térmica, as baixas temperaturas de densificação necessárias comparadas com as técnicas convencionais, e os diferentes produtos que podem ser obtidos, como fibras, recobrimentos, peças monolíticas, pós e membranas. Entre as desvantagens da técnica, incluem-se o alto custo dos materiais de partida e a dificuldade para se obter peças maciças e recobrimentos com uma espessura considerável, devido à elevada contração que o material sofre durante a secagem e sinterização (Mackenzie, 1982; Schmidt, 1998).

Para a preparação do sol, é necessária a seleção de precursores apropriados, os quais podem ser orgânicos (alcóxidos) ou inorgânicos. Os alcóxidos são compostos organometálicos precursores de monômeros inorgânicos, e são os precursores mais utilizados pelo fato de reagirem prontamente com a água. Os alcóxidos dissolvem-se no

solvente, que geralmente é um álcool, e depois da adição de água a solução converte-se em um sol, como resultado da formação de pequenas cadeias poliméricas a partir da hidrólise dos precursores (Schmidt, 1998). Os alcóxidos metálicos mais comumente utilizados são os alcoxisilanos, como o tetrametoxisilano (TMOS) e tetraetilortosilicato (TEOS). Entretanto, outros alcóxidos como aluminatos, titanatos e boratos também são comumente usados no processo sol-gel, sempre misturados com TEOS.

A nível de grupos funcionais, duas reações são usadas para descrever o processo sol-gel: a hidrólise e a condensação. Quanto a esta última, poderá ocorrer condensação de álcool ou condensação de água.

A hidrólise é a principal reação que conduz a transformação de precursores alcóxidos em óxidos, podendo ser definida como a reação que ocorre quando uma molécula de água interage com o alcóxido, substituindo um ligamento OR (onde R é um grupo alquila) por um grupo hidroxila (OH). A figura 3a mostra a reação de hidrólise para um alcóxido de silício, que é o mais estudado. Subseqüentemente, reações de condensação envolvendo os grupos silanóis (Si – OH) ocorrem, produzindo ligações do tipo siloxano (Si – O – Si) além dos produtos álcool, ou água (Figura 3b e 3c). Estas reações são afetadas pela relação água/alcóxido. Brinker (1988) estabeleceu que as relações água/alcóxido abaixo da estequiométrica favorecem a condensação do álcool, enquanto que as relações maiores que a estequiométrica favorecem a condensação da água.



**Figura 3:** Reações de hidrólise (a) e condensação (b ou c) de um precursor alcóxido de silício. R = grupo alquila.

O mecanismo de hidrólise de um alcóxido metálico é complexo e é afetado por parâmetros como o solvente, o catalisador, a agitação, a temperatura, os ligantes, os complexantes e o pH.

Na transição de sol a gel, o ponto de geleificação é um evento estatístico que indica a primeira aparição de um domínio que se expande no recipiente onde se encontra o sol, mas sem acompanhamento exotérmico ou endotérmico. A evolução química do sistema não é afetada pela geleificação. A composição, estrutura e propriedades do gel continuam mudando com o tempo em um processo denominado envelhecimento (Scherer, 1998). Uma vez produzido o gel, o próximo passo é promover uma secagem para remover os solventes residuais, como o álcool e a água, antes do tratamento térmico. No tratamento térmico o gel seco é tratado para ser convertido em vidro. Este processo requer um tratamento térmico acima da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ). Durante esta conversão, ocorrem as seguintes transformações químicas e estruturais: dessorção física da água e solventes das paredes dos microporos, carbonização e combustão de grupos orgânicos residuais, condensação-

polimerização, relaxação do volume e sinterização viscosa, sendo que as últimas três conduzem a densificação da peça (Strawbridge, 1992).

### **3.3            *COMPÓSITOS            POLIMÉRICOS*** ***RESTAURADORES***

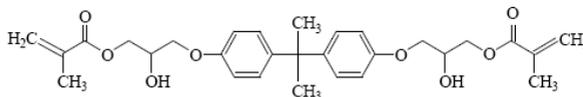
Restaurações dentais com a coloração semelhante aos dentes naturais têm se tornado cada vez mais populares. Para a restauração de dentes anteriores, assim como em lesões pequenas e de tamanho mediano em dentes da região posterior da boca, o material de eleição atualmente utilizado é um compósito polimérico. O desenvolvimento da tecnologia dos compósitos odontológicos foi uma das mais significantes contribuições para a odontologia. Compósitos unidos ao dente através de um adesivo, têm a vantagem de conservar estrutura dental sadia, com potencial de reforçar o dente, e ao mesmo tempo promover uma restauração esteticamente aceitável (Mitra et. al., 2003).

Por definição, um material compósito é obtido pela mistura física de dois ou mais materiais, imiscíveis entre si, combinados para formar um novo material de engenharia útil com propriedades diferentes aos componentes puros, podendo ser obtidos por combinações entre metais, cerâmicas ou polímeros (ASTM 3878, 1995). Em geral, os materiais compósitos são formados pela matriz, que é a fase contínua e de maior fração volumétrica da mistura, e a fase dispersa. No caso dos compósitos poliméricos utilizados para restauração dental, a matriz polimérica é constituída por polímeros termofixos obtidos a partir da reação de monômeros diacrilatos alifáticos ou aromáticos, sendo o {2,2-bis[4-(2-hidroxi-3-metacriloxipropoxi) fenil] propano} (Bis-GMA), o trietilenoglicoldimetacrilato (TEGDMA) e o uretano

dimetacrilato (UDMA) os mais freqüentemente empregados. A fase dispersa é normalmente composta por partículas de quartzo ou vidros. Além destas, outras partículas de carga também são utilizadas, como partículas de sílica coloidal ou pirogênica, e zircônia.

### 3.3.1 Matriz polimérica

O polímero mais utilizado na odontologia, em termos de materiais restauradores, é o {2,2-bis[4-(2-hidroxi-3-metacriloxipropoxi) fenil] propano} (Bis-GMA). Este monômero a base de acrilato, foi desenvolvido por Raphael L. Bowen, em 1962, sendo obtido através da reação do DGEBA (éter diglicídico de Bisfenol A) com o monômero olefínico metacrilato de metila (figura 4) (Sandner e Kammer, 1996).



Bis-GMA (MW=512,6)

**Figura 4-** Estrutura química do monômero de Bis-GMA.  
MW = peso molecular.

Os monômeros acrilato são um subconjunto da família vinil, com alta reatividade e versatilidade devido ao grupo ácido carboxílico (-COOH) ligado à dupla ligação carbono-carbono (Jacobs, 1992).

A molécula de Bis-GMA contém um grupo vinílico terminal em cada extremidade, podendo ser polimerizada via um mecanismo de radicais-livres, resultando em um polímero com ligações cruzadas. Este monômero possui uma estrutura com baixa mobilidade e alta rigidez, devido aos grupos

aromáticos presentes na molécula (Asmussen, 1998). Apresenta contração de polimerização em torno de 6%, devido ao extenso comprimento da cadeia. As hidroxilas (-OH) pendentes na porção alifática da molécula promovem ligações intermoleculares de hidrogênio, aumentando a interação entre as cadeias e, conseqüentemente, aumentando a viscosidade do monômero.

A contração de polimerização de monômeros de baixo peso molecular é mais pronunciada que em monômeros de alto peso molecular (tabela 1). Entretanto, monômeros de alto peso molecular são muito viscosos (tabela 2).

**Tabela 1-** Contração de polimerização dos monômeros utilizados na odontologia ( $\Delta V_p$ ) (Moszner e Salz, 2001)

Monômero	$\rho_{\text{mon}}^a$	$\rho_{\text{poli}}^b$	$\Delta v_p$ (%)
TEGDMA	1.072	1.250	-14.3
UDMA	1.110	1.190	-6.7
BisGMA	1.151	1.226	-6.1

$\rho_{\text{mon}}^a$  (g/cm<sup>3</sup>) = densidade do monômero

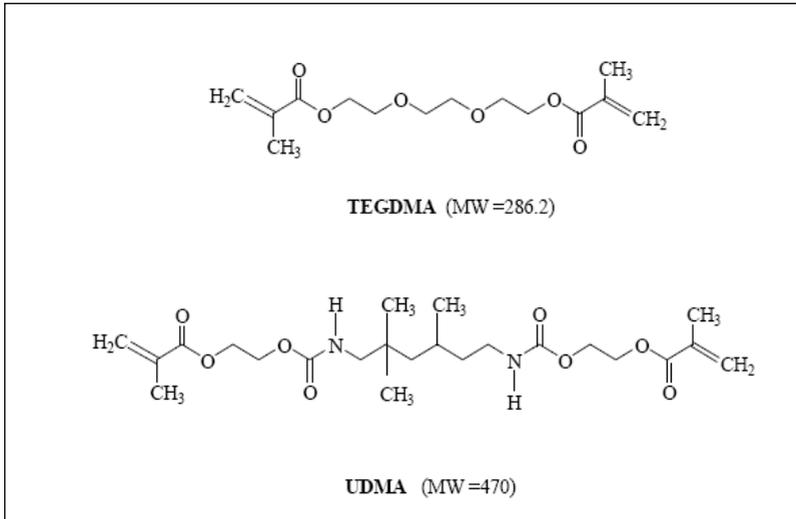
$\rho_{\text{poli}}^b$  (g/cm<sup>3</sup>) = densidade do polímero

**Tabela 2-** Correlação entre o peso molecular e viscosidade dos monômeros (Moszner e Salz, 2001).

Monômero	Peso molecular (g/mol)	Viscosidade(mPa.s)
TEGDMA	286	100
UDMA	470	5.000-10.000
Bis-GMA	512	500.000-800.000

O Bis-GMA é um monômero extremamente viscoso e precisa ser diluído antes do processamento em produtos comerciais. Para isto, é realizada a adição de co-monômeros diluentes como trietilenoglicoldimetacrilato (TEGDMA) e/ou bisfenol A-dimetacrilato (Bis-DMA). O uso de tais materiais, acarreta em um aumento na contração de polimerização, o que é indesejável. Por outro lado, sua adição resulta em menor quantidade de monômeros residuais, sendo neste aspecto, vantajoso. O TEGDMA, uma vez polimerizado, apresenta a maior densidade de ligações cruzadas, e é o polímero mais flexível, devido as suas unidades alifáticas (figura 5).

Uma resina alternativa, é uretano dimetacrilato (UDMA), a qual é similar, e pode ser utilizada sozinha ou em combinação com o Bis-GMA (figura 5). Os grupamentos uretano (NHCOO) na cadeia principal da molécula, tendem a se ligar por ligações de hidrogênio a cadeias adjacentes, fazendo com que a viscosidade seja menor do que a do BisGMA, porque a ligação intermolecular oriunda dos grupos NH e C=O é mais fraca do que a ligação formada pelos grupamentos hidroxila do BisGMA.



**Figura 5-** Estrutura química dos monômeros de TEGDMA e UDMA. MW = peso molecular.

Os compósitos restauradores sofrem uma série de modificações físicas como resultado da reação de polimerização e da subsequente interação com o meio oral úmido. Uma vez na boca, seguindo à polimerização, o movimento das moléculas de água para dentro do material causa uma mobilidade de íons na matriz, e uma saída de monômeros não reagidos e íons lixiviados dos componentes de carga e dos sistemas ativadores. Esta absorção de água pode causar efeitos indesejáveis, como um amolecimento e degradação da matriz, redução na estabilidade de cor (manchamento) e diminuição na resistência mecânica do material (Martin et al, 2003).

Além disso, a absorção de água irá causar também uma alteração nas dimensões e no peso do material curado. De fato, a relação entre sorção de água e alterações dimensionais foi estabelecida por Hirasawa et al (1983), o qual mostrou uma relação direta entre a massa de água absorvida e expansão

linear. Este evento pode, entretanto resultar em um efeito positivo, uma vez que a expansão da matriz pode compensar a contração de polimerização, melhorando o selamento marginal da restauração.

A maioria dos materiais compósitos poliméricos absorve água pela matriz através de um processo controlado pela difusão, sendo que um número de fatores irá determinar o coeficiente de difusão para estes tipos de materiais. Estes incluem: tipo de polímero, fração de carga, reatividade do vidro, e a presença de agentes de acoplamento silano ou não-silano (Martin et al, 2003).

Outro fator de importância fundamental no que diz respeito às propriedades físicas das resinas é o grau de conversão de polimerização. Em geral, quanto maior a conversão das duplas ligações em ligações simples, maior será a resistência mecânica do material. Além disso, os monômeros residuais não reagidos, podem ser lixiviados do polímero causando irritação aos tecidos moles e concentração de bactérias. Já os monômeros não reagidos que ficaram presos na matriz podem diminuir a vida útil do material, através da oxidação e degradação hidrolítica, que poderão se manifestar na forma de descoloração da restauração e desgaste acentuado (Tanaka et al, 1991).

### ***3.3.2 Cargas Inorgânicas***

A dureza superficial de um material polimérico, mesmo no caso de sistemas com alta quantidade de ligações cruzadas como é o caso do Bis-GMA, não é ainda suficiente para gerar uma restauração duradoura. Sendo assim, paralelamente com o desenvolvimento de polímeros especializados, a importância da utilização de materiais de carga de reforço se fez necessária, com o material polimérico agindo como uma matriz para o preenchimento com as partículas de carga.

A geometria da fase dispersa é um dos principais parâmetros a serem considerados em materiais compósitos, visto que as propriedades mecânicas destes materiais dependem da forma e das dimensões do reforço. Segundo Ratner et al.(1996) os compósitos podem ser classificados, dependendo da morfologia da fase dispersa utilizada, em compósitos fibrosos ou compósitos particulados. Normalmente, as fibras são as cargas de reforço mais eficientes. No entanto, na odontologia cargas particuladas são as mais utilizadas. Um componente é considerado particulado, ou não fibroso, quando sua razão de aspecto (relação entre a maior e menor dimensão do corpo L/D) for menor que 3 (Callister, 2002).

As cargas particuladas, de acordo com a capacidade de reforço, podem ser classificadas como carga de enchimento ou inerte, ou carga ativa ou de reforço. A carga de enchimento ou inerte é usada para modificar as propriedades da matriz polimérica e/ou reduzir custos, enquanto que a carga ativa ou de reforço é usualmente mais dura e resistente que a matriz e sua função é melhorar o desempenho mecânico do polímero.

Fatores importantes na escolha do tipo de partículas de reforço em um dado compósito para uso odontológico incluem a dureza superficial, quantidade e tamanho das partículas (determinando a resistência mecânica e à abrasão e grau de polimento permitido), radiopacidade, índice de refração semelhante entre resina e partícula (determinando estética e também profundidade de cura em sistemas fotoativados), reatividade química das partículas (determinando estabilidade na união resina-partícula), e difusividade térmica.

As partículas inorgânicas avaliadas e utilizadas em compósitos restauradores, normalmente incluem: quartzo, vidros pirex, vidros de bário/estrôncio aluminoborosilicato, sílica pirogênica, zircônia.

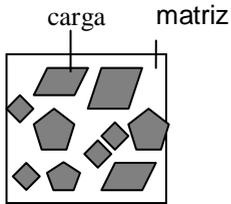
Devido à grande influência das partículas de carga nas propriedades físicas, a classificação dos compósitos para restauração dental é baseada no tipo das partículas usadas e no

seu tamanho (figura 6). Tradicionalmente, os compósitos são classificados como macroparticulados, híbridos e microparticulados (Lutz et al, 1983). Os compósitos de **macroparticulas** possuem grandes partículas de vidro ou quartzo variando de 15 a 100  $\mu\text{m}$ , enquanto que os de **microparticulas** possuem pequenas partículas de sílica amorfa (em média 0,04  $\mu\text{m}$ ), podendo incluir ainda um polímero pré-polimerizado preenchido com sílica amorfa, com tamanhos que variam de 0,7 - 3,6  $\mu\text{m}$  (figura 6a). O conceito de compósitos **híbridos** foi desenvolvido para associar a superioridade estética das microparticulas com as melhores propriedades mecânicas das macroparticulas, onde a carga de reforço é uma combinação da utilizada em um compósito convencional de macroparticulas (vidros, vitro-cerâmicas, etc), mas com sílica amorfa também incorporada na matriz. O tamanho médio das partículas varia em torno de 8 - 30  $\mu\text{m}$ .

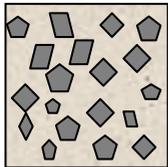
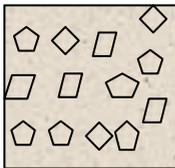
Esta classificação tradicional vem sendo consideravelmente modificada e expandida nos últimos anos. Mais recentemente, os materiais compósitos são classificados como densificados (com características dos chamados híbridos) ou microparticulados, apresentando algumas subcategorias (Willems et al, 1992) (figura 6b).

Sendo assim, os materiais **densificados** são ainda classificados em **microfinos** (tamanho médio  $> 3\mu$ ) ou **ultrafinos** (tamanho médio  $< 3\mu$ ), e de acordo com o volume de carga, são subdivididos em medianamente preenchidos ( $< 60\%$  vol de carga) ou compactamente preenchidos ( $> 60\%$  vol de carga). Os materiais densificados modernos, entretanto, tendem a serem produtos compactamente preenchidos e ultrafinos. Assim como na classificação tradicional, materiais **microparticulados** são aqueles em que o material inorgânico é sílica amorfa. Dependendo se partículas de polímero pré-polimerizado estão presentes ou não, haverá uma sub-classificação em **homogêneos** ou **heterogêneos**.

(a)

**Macropartículas**

Matriz com  sílica amorfa

**Híbrida**

**Micropartículas  
com partículas pré-  
polimerizadas**



**Micropartículas  
só com sílica  
amorfa**

(b)

**DENSIFICADOS**

Medianamente preenchidos (< 60% vol carga)  
Compactamente preenchidos (> 60% vol carga)

**MICROPARTICULADOS**

Heterogêneos  
Homogêneos

**Figura 6:** Classificação dos compósitos. (a): classificação tradicional em macroparticulados, híbridos e

microparticulados. **(b):** classificação modificada, em densificados e microparticulados (Willems et al, 1992).

Atualmente, um grande número de investigações está sendo conduzida com o intuito de desenvolver compósitos dentais que possam ser usados em todas as áreas da boca, apresentando grande polidez inicial, e mantendo esta qualidade de polimento por um longo período de tempo (típico dos compósitos microparticulados), assim como excelentes propriedades mecânicas permitindo seu uso em regiões que devam suportar grandes esforços mecânicos (típicos de compósitos híbridos) (Chen et. al., 2006; Mitra et. al., 2003; Moszner e Salz, 2001). Para este fim está sendo utilizada a nanotecnologia, com o desenvolvimento de novas nanopartículas com tamanho abaixo de 100nm e, por conseguinte, nanocompósitos.

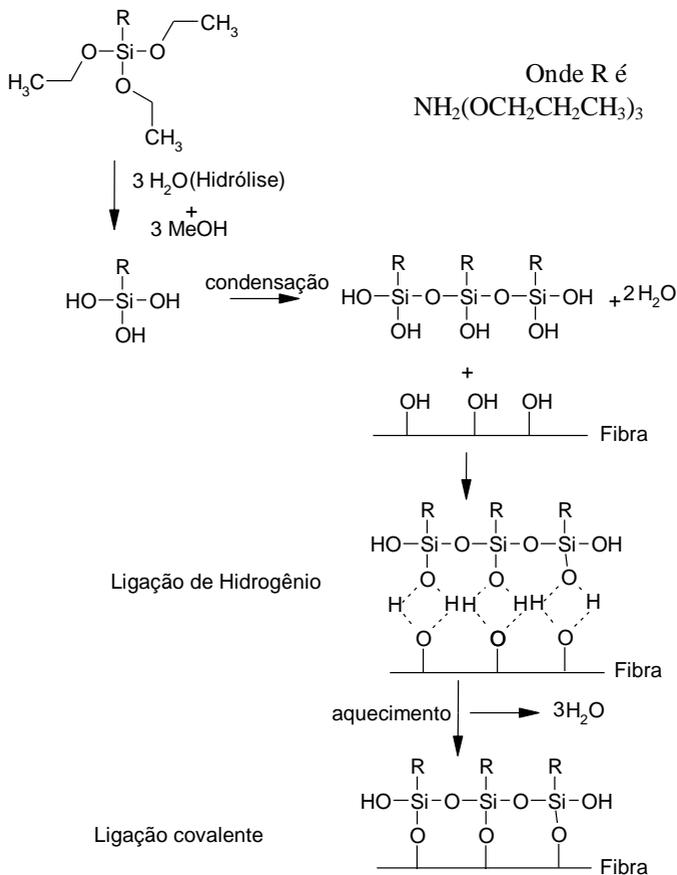
### ***3.3.3 Agentes de acoplamento***

A estrutura e as propriedades da interface matriz/carga influenciam significativamente as propriedades finais do material compósito. A boa adesão interfacial aumenta a transferência de tensão da matriz para a carga, aumentando o desempenho mecânico do compósito. Caso não haja esta interação, surgirão vazios na região interfacial, e o material estará sujeito a falhas catastróficas, como por exemplo, propagação de trincas em maiores escalas. Devido à falta de afinidade entre o polímero e a carga, a modificação superficial de uma das fases tem grande importância no desenvolvimento do compósito (Barra, 2004).

A modificação química da superfície das cargas tem sido o modo mais bem sucedido de ligar quimicamente a matriz ao agente de reforço (DiBenedetto, 2001). Esta modificação é realizada com os agentes de acoplamento, que promovem a ligação química entre as fases ou alteram a

energia superficial da carga, permitindo um molhamento eficiente.

A escolha dos agentes de acoplamento dependerá da estrutura química e composição da fibra ou partícula a ser modificada e da matriz do compósito. Para fibras ou partículas que contém como elemento principal o silício, como por exemplo, fibras de vidro, os agentes de acoplamento mais usados são os silanos. Os agentes silanos apresentam uma fórmula geral  $Y(CH_2)_nSi(OR)_3$ , onde OR é um grupo sílico-funcional (como  $-OCH_3$  ou  $-OC_2H_5$ ), enquanto que Y é um grupo organo-funcional (como  $-CH=CH_2$ ,  $-Cl$ ,  $-NH_2$  ou  $-N=C=O$ ). Segundo DiBenedetto (2001), a presença de grupos hidroxilas ( $-OH$ ) na superfície das fibras ou partículas é indispensável para promover a reação com agentes de acoplamento do tipo silano. A figura 7 ilustra a seqüência de reações na qual um aminosilano é levado a reagir com uma fibra de vidro que contém hidroxilas. Em uma primeira etapa ocorre a reação de hidrólise e condensação do agente silano. Após esta etapa, o alcoxisilano reage com as hidroxilas presentes na superfície da fibra, levando a formação de uma fina camada de siloxano unida à fibra, através de ligação covalente ou ligação de hidrogênio.



**Figura 7** - Ligação do silano com a superfície de uma fibra (DiBenedetto, 2001).

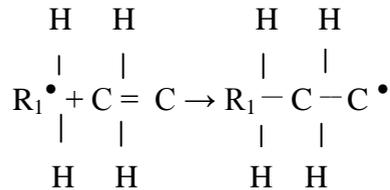
Nos compósitos para restauração dental, a ligação entre a partícula de carga inorgânica e a matriz orgânica é alcançada através do tratamento superficial da partícula com um agente silano, tipicamente o  $\gamma$ -metacriloxipropiltrimetoxissilano (MPTS). Esta molécula bifuncional contém um grupamento sílica éster em um terminal para união com a superfície inorgânica e um grupo metacrilato no outro terminal, tornando

a partícula inorgânica compatível com a resina antes da cura, prevenindo assim sua aglomeração ou agregação.

### 3.3.4. Agentes iniciadores de polimerização

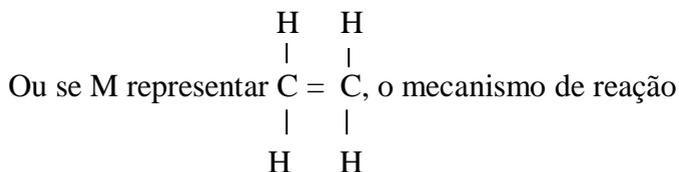
As resinas empregadas nos procedimentos dentários, são produzidas por polimerização por adição. Neste tipo de polimerização, as macromoléculas são formadas a partir das unidades menores, ou monômeros, sem alteração na composição, pois o monômero e o polímero têm as mesmas fórmulas empíricas (Phillips, 1986).

As reações de polimerização são iniciadas por moléculas ativadas. A ativação original das moléculas do monômero pode ser conseguida com luz, pelo calor ou por transferência da energia de outro composto ativado (ativação química). Como exemplo ilustrativo, pode-se usar o composto de etileno, que é o monômero mais simples capaz de polimerização. A ativação do derivado etilênico por outro composto ativado  $R_1 \bullet^*$  é descrita a seguir:

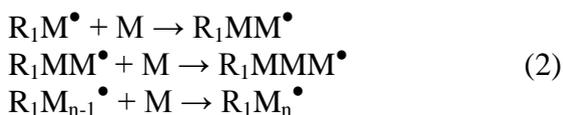


\*  $\bullet$  representa a condição de ativada.

A estrutura do etileno torna-se ativada, e as duplas ligações abrem-se.



A reação progride então:



Onde n é um número inteiro qualquer.

Na reação acima descrita, o agente químico ativador  $\text{R}_1$  não é um catalisador na forma em que este termo é normalmente definido, pois este participa da reação química e torna-se parte do composto final. Sendo assim, ele pode ser melhor denominado de iniciador (Phillips, 1986).

Este método de polimerização é dependente da formação de radicais livres. Radical livre é um composto com um elétron sem par, freqüentemente um fragmento de uma molécula maior que foi desmembrada, por exemplo, por aquecimento. Este elétron sem par torna-se um radical muito reativo. Quando um radical livre colide com uma dupla ligação como o  $\text{C}=\text{C}$ , pode constituir par com um dos elétrons da ligação extra, deixando livre o outro membro do par. Assim, o próprio monômero torna-se então um radical livre.

Várias substâncias capazes de gerar radicais livres são iniciadores potenciais da polimerização de resinas de metacrilato. O mais comumente empregado é o peróxido de benzoíla, que se decompõe em temperaturas relativamente baixas, para liberar radicais livres. A decomposição do

peróxido de benzoíla, que ocorre em alta velocidade entre 50<sup>0</sup> e 100<sup>0</sup>C, pode ser representada como:



Em lugar de usar o calor para ativar o peróxido de benzoíla, pode-se usar um ativador químico para a polimerização se completar a temperatura ambiente. Neste caso, normalmente é utilizada uma amina terciária, como a dimetil - *p* - toluidina, a qual pode ser adicionada em pasta separada da que contém o peróxido de benzoíla. Após a mistura dos dois, radicais livres são formados pelo peróxido de benzoíla, graças a uma reação com o dimetil - *p* - toluidina, prosseguindo assim a reação de polimerização.

Na atualidade, os sistemas fotopolimerizáveis são os mais utilizados, onde os agentes iniciadores são canforoquinonas ou uma outra diquetona. Quando estas são ativadas por uma luz visível com comprimento de onda que varia entre 420 a 480 nm, ocasionam uma interação reativa com uma amina terciária não aromática (agente redutor), formando radicais livres que irão se ligar com um monômero resinoso, iniciando assim o processo de polimerização (Phillips, 1986). A fotopolimerização pode ser alcançada utilizando-se lâmpadas halógenas de quartzo com um filamento de tungstênio, lâmpadas arco, LED ou um laser de Argônio.

### **3.4 MATERIAIS RESTAURADORES COM FUNÇÃO TERAPÊUTICA**

#### **3.4.1 Cáries Secundárias**

A causa mais freqüente para a troca das restaurações dentárias, independente do tipo do material utilizado, são as cáries secundárias ou recorrentes (Mjör e Moorhead, 1998; Burke et. Al., 1999; Deligeorgi et. al., 2000; Deligeorgi et. al., 2001; Mjör et. al. 2002). A placa bacteriana acumula-se em fendas formadas em torno da restauração, as quais ocorrem como conseqüência do desgaste causado no material após certo tempo em função, ou devido à contração de polimerização. Este acúmulo de placa pode resultar na formação de cáries secundárias (Moszner e Salz, 2001).

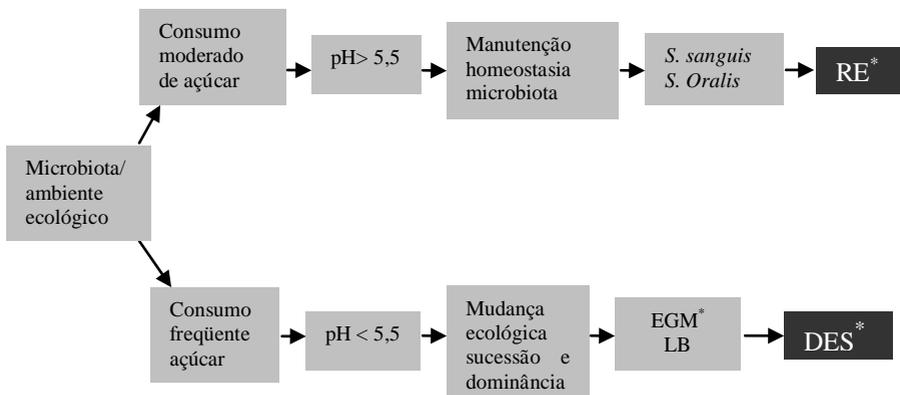
Há uma tendência em se considerar a contração de polimerização como a responsável pelo aparecimento das cáries secundárias sob as restaurações de compósitos poliméricos. Ou seja, com as tensões causadas pela contração de polimerização excedendo a resistência de união do adesivo que une o material compósito ao dente, uma fenda marginal se formará, permitindo assim uma microinfiltração, com a penetração de bactérias pelas paredes das restaurações, resultando em cáries secundárias. Com isto criou-se uma ênfase no desenvolvimento de polímeros que não sofram contração e no melhoramento dos sistemas adesivos.

No entanto, com o entendimento que se têm atualmente sobre a origem bacteriana das cáries, as cáries secundárias podem ser consideradas como uma falha biológica, e não uma falha do material (Sarret, 2005). O acúmulo de placa bacteriana sobre os materiais é o fator que poderá causar as cáries secundárias, podendo ainda levar a outras conseqüências como irritação gengival, e manchamento da restauração. Na ausência de bactérias, bem como na dependência de outros fatores que modulam a cárie, como uma dieta não cariogênica e a presença de flúor ativo na saliva, não haverá o seu desenvolvimento. Sendo assim, o desenvolvimento de compósitos com propriedades antibacterianas poderá ser mais efetivo na redução da cárie secundária que o desenvolvimento de compósitos que não apresentem contração de polimerização.

A placa bacteriana, ou placa dental, ou biofilme, é um termo geral para a complexa comunidade microbiana encontrada na superfície dos dentes, embutida em uma matriz de polímeros bacterianos de origem salivar. A placa é encontrada naturalmente nas superfícies dos dentes, e forma parte das defesas do hospedeiro (excluindo-se as espécies exógenas e freqüentemente patogênicas). Em algumas ocasiões, no entanto, a placa pode se acumular além de níveis compatíveis com a saúde oral, e isto pode levar a alterações na composição da microflora e predispor alguns locais à doença, sendo as mais comuns a cárie dental e as doenças periodontais (gingivite e periodontite) (Marsh e Martin, 2005).

Das várias bactérias que podem ser isoladas da placa dental, os *Streptococos* do grupo mutans, dentre os quais principalmente os *Streptococcus mutans* (*S. mutans*) e os *Streptococcus sobrinus* (*S. sobrinus*,) são os maiores responsáveis pelo aparecimento da cárie.

A cárie é uma consequência de mudanças no equilíbrio natural na microflora residente da placa, causada por uma alteração nas condições ambientais locais (p. ex., condições repetidas de muito açúcar e baixo pH da placa). O metabolismo freqüente de açúcares fermentáveis na placa dental produz condições regulares e prolongadas de pH baixo. Esta mudança ambiental na placa favorece o crescimento de bactérias ácido-tolerantes (tais como *streptococos mutans* e *lactobacilos*) a expensas de espécies associadas com esmalte saudável. Tal mudança na microflora predispõe a superfície dental à desmineralização (figura 8). Sendo assim, a doença pode ser prevenida não apenas por fatores que atinjam o patógeno responsável, mas também pela interferência com os fatores que dirigem sua seleção (Marsh e Martin, 2005).



**Figura 8:** Diagrama mostrando como uma mudança em um fator ambiental chave pode propiciar o desequilíbrio da comunidade bacteriana do biofilme, favorecendo a seleção de bactérias cariogênicas e a ocorrência de episódios de desmineralização. (Weyne, S. C. e Harrari, S., 2001).

\* EGM: Estreptococos do grupo mutans; LB: lactobacilos. RE: remineralização; DE: desmineralização.

Portanto, a tendência no desenvolvimento de materiais restauradores vem se dando em direção à materiais bioativos que inibam o acúmulo de placa, inibam as bactérias produtoras de cáries, e anulem os efeitos da queda de pH durante a atividade cariogênica.

### 3.4.2 Compósitos liberadores de íons flúor

Uma tentativa de se reduzir a quantidade de cáries recorrentes, é a incorporação de efeitos preventivos adicionais no material de restauração, com o intuito de evitar a desmineralização e auxiliar na remineralização da estrutura dental adjacente à restauração. Neste sentido, são utilizados os íons flúor, os quais são conhecidos por alterar a estrutura dental

através da substituição dos íons hidroxila na apatita formando fluorohidroxiapatita, tornando o esmalte menos solúvel aos ácidos produzidos pelas bactérias cariogênicas e ativando sua remineralização (Tem Cate, 1999; Chan et. al, 2006).

Na maioria dos casos, a incorporação e liberação de flúor são feitas pela parte inorgânica do compósito. Normalmente vidros de bário- ou estrôncio-alumino fluorossilicato são utilizados (Geurtsen et al, 1999).

Os materiais restauradores liberadores de flúor mais investigados, são os cimentos de ionômero de vidro. Estes são derivados essencialmente de uma reação ácido-base entre um vidro de fluoroaluminossilicato e um poliácido, sendo tipicamente um ácido poliacrílico com alguns aditivos como o ácido itacônico e tartárico para aperfeiçoar certas propriedades. Materiais híbridos, como os cimentos de ionômero de vidro modificados por resina também são muito estudados neste sentido. Estes combinam as químicas destes dois materiais (ionômero de vidro e resina), aonde a reação de cura se dá através da reação ácido-base, e através da polimerização que pode ser fotoativada e/ou quimicamente ativada (Wilson, 1990; Mitra, 1991; MacCabe, 1998). Além de atuar no processo de remineralização do esmalte, uma ação antibacteriana também é esperada nos cimentos de ionômero de vidro, a qual é normalmente atribuída à liberação de flúor, bem como ao baixo pH durante a reação de cura deste material (Vermeersch et al., 2005). O flúor teria efeitos inibitórios em numerosas enzimas e nas atividades fermentativas e viabilidade dos *S. mutans* (Germaine et al., 1986). No entanto, certos estudos, como o de Smales et al (1979) e Nassar et al. (1995), mostraram que o cimento de ionômero de vidro não apresentou efeito inibidor sobre a placa bacteriana, e concluem que ainda persiste a dúvida quanto a validade de se utilizar estes materiais, visando prevenir a formação de placa bacteriana.

Mais recentemente, compósitos poliméricos liberadores de flúor também foram lançados no mercado. No entanto,

resultados de estudos sobre a liberação de flúor destes materiais em comparação com os cimentos de ionômero de vidro e os cimentos de ionômero de vidro modificados por resina, mostram que os compósitos restauradores liberam flúor em menor quantidade, e sustentam esta liberação por menor tempo (Chan et al., 2006). Isto ocorre porque nos compósitos não há uma reação ácido-base, sendo que a única fonte de flúor é proveniente das partículas de vidro, resultando em um processo lento de liberação por difusão (Chan et al, 2006).

Em muitos casos, as restaurações com materiais liberadores de flúor podem ser “recarregadas” através da utilização de agentes de higiene oral que contém flúor (Itota, et al, 2004).

Em contraste com as investigações *in vitro*, que confirmam que particularmente os cimentos de ionômero de vidro têm um efeito preventivo contra a desmineralização da estrutura dental, estudos realizados *in vivo* não demonstraram os benefícios do cimento de ionômero de vidro (Wilson et al, 1997; Kakaboura et al, 1998; Burke et al, 1999). Além disso, os cimentos de ionômero de vidro não apresentam adequada resistência mecânica para suportar as forças mastigatórias, não sendo indicados para a utilização como materiais de restauração permanente nos dentes da região posterior da boca.

Um estudo feito por Persson et al., 2005, teve por objetivo avaliar *in vivo* a microflora cariogênica em restaurações envelhecidas realizadas com um compósito liberador de flúor, comparando-as com um compósito híbrido e o esmalte dental. O trabalho concluiu que o compósito liberador de íons não teve influência sobre o crescimento de microorganismos cariogênicos na placa dental.

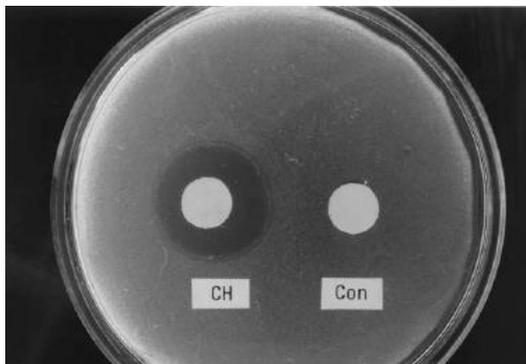
Por esta razão, apesar da remineralização pela liberação de flúor ser um candidato representativo na tentativa de diminuição das cáries secundárias, outro método importante seria a utilização de agentes antibacterianos, visto que a

inativação das bactérias representa uma estratégia direta na eliminação da causa das cáries dentais (Imazato, 2003).

### ***3.4.3 Compósitos antibacterianos***

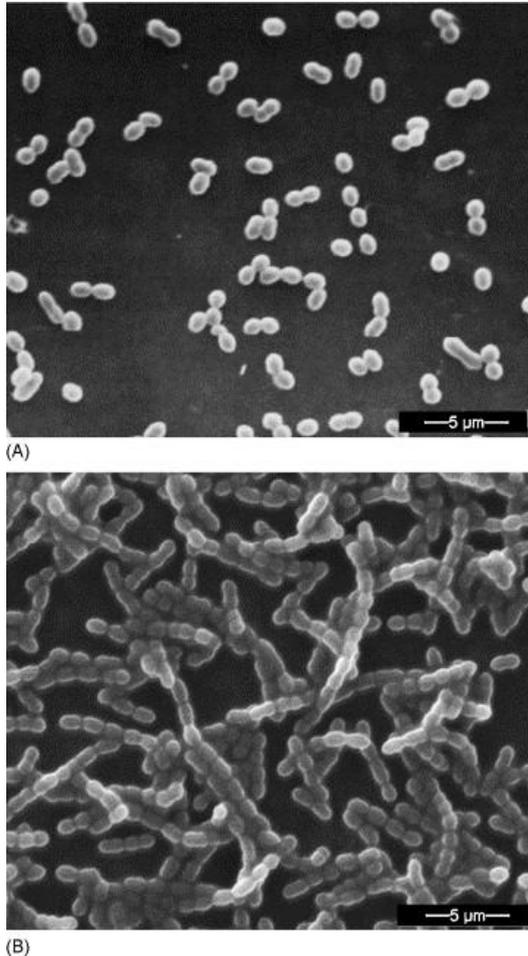
Desde 1977 um grande número de estudos tem examinado a atividade antibacteriana dos compósitos comerciais e seus constituintes (Schmalz, 1977; Orstavik e Hensten-Pettersen, 1978; Tobias et al, 1988; Kawai et al. 1988; Friedl et al, 1992; Hansel et al, 1998; Yap et al, 1999; Kawai e Tsuchitani, 2005, Beith et. al., 2007). Na maioria dos estudos foi demonstrado que os compósitos curados não liberam nenhum componente antibacteriano. Estes resultados não são surpreendentes, uma vez que os componentes fundamentais dos compósitos, isto é, partículas de carga a base de sílica ou zircônia, e monômeros metacrilatos de Bis-GMA ou UDMA e TEGDMA apresentam pouca ou nenhuma atividade bactericida/bacteriostática sobre as bactérias orais (Imazato, 2003).

Para investigar as propriedades antibacterianas dos compósitos após a reação de cura, testes de difusão em agar tem sido empregados, onde os materiais são inseridos em pratos Petri com o meio de cultura agar e inoculados com bactérias orais como *streptococos* ou *lactobacilos*. Nestes testes, uma zona de inibição em torno do material é produzida se algum componente de ação antibacteriana é solubilizado das amostras (figura 9).



**Figura 9:** Resultados de teste de difusão em disco de agar usando compósitos e *streptococos mutans*. CH: compósito experimental contendo 1% de clorexidina (agente antimicrobiano); Con: compósito comercial contendo matriz a base de Bis-GMA/TEG-DMA (Imazato, 2003).

A falta de propriedades antibacterianas dos compósitos curados resulta na ausência de efeitos inibitórios e sendo assim, bactérias do tipo *S. mutans* podem crescer facilmente sobre a superfície das restaurações (Figura 10) (Imazato, 2003). Este fato caracteriza os compósitos e os diferencia dos amálgamas e cimentos de ionômero de vidro, os quais apresentam alguma propriedade antibacteriana pela liberação de íons metálicos ou flúor. Muitos estudos reportam um maior acúmulo de placa ou aderência bacteriana em restaurações de compósitos em comparação com outros materiais (Skjörland et al, 1982; Svanberg et al, 1990; Forss et al, 1991, Beith et. al., 2007). A ocorrência freqüente de gengivite em restaurações de compósitos localizadas em áreas sub-gengivais também tem sido reportada (Van Dijken et al, 1987; Van Dijken et al, 1991).



**Figura 10:** Micrografia em MEV, de células de *S. mutans* em contato direto com um compósito comercial. (A) Estágio inicial do biofilme, após 1 h de incubação a 37<sup>0</sup>C. (B) Crescimento bacteriano e formação do biofilme após 16h de incubação (Beith et. al., 2007).

As pesquisas para se obter compósitos odontológicos com ação antibacteriana têm sido conduzidas através de duas formas: alteração nos componentes da matriz ou nos componentes de carga.

- **Alterações nos componentes da matriz**

A modificação nos componentes poliméricos inclui dois métodos: a adição de agentes antimicrobianos solúveis, e a imobilização de componentes antibacterianos na matriz.

A adição de agentes antimicrobianos solúveis na matriz polimérica é um modo simples de se alcançar a liberação dos agentes do material para o meio úmido. Para este objetivo, clorexidina é o agente mais frequentemente utilizado (Jedrychowski et al, 1983; Takemura et al, 1983). Foi demonstrado claramente em testes de difusão em agar a inibição bacteriana em torno dos compósitos contendo 1% ou mais de clorexidina (figura 9). Entretanto, resinas contendo agentes antimicrobianos solúveis mostram um perfil de liberação em que grandes quantidades do agente são liberadas em poucos dias, seguido de um decréscimo relevante na concentração (Addy e Thaw, 1982; Wilson e Wilson, 1993). Investigações realizadas por Takemura et al. (1983) sobre compósitos contendo clorexidina mostraram que a liberação do agente foi grandemente reduzida após 5 dias de imersão em água, embora a dissolução em baixas concentrações continuou por aproximadamente 20 dias. Isto mostra que o controle da cinética de liberação é difícil de se obter através da simples dispersão do agente por sí na matriz polimérica, e sendo assim, uma liberação do agente antimicrobiano a longo prazo não pode ser esperada (Imazato, 2003). Outro problema na incorporação de agentes antimicrobianos no monômero é uma influência negativa nas propriedades mecânicas. Jedrychowski et al. (1983) reportou que a adição de gluconato de clorexidina a 1% resultou na redução das resistências a compressão e tração. Segundo o autor, a razão para este fenômeno deve ser um distúrbio causado na reação de cura dos monômeros, ou uma interferência na interação entre a matriz polimérica e as partículas de carga causados pela incorporação do agente antimicrobiano. Além disso, está claro que a liberação do

agente produz poros no material (Addy , 1981), reduzindo assim as propriedades mecânicas com o tempo.

Leung et al., 2005 produziram compósitos cuja matriz era formada por uma solução de hidroxietil-metacrilato (HEMA) saturada com diacetato de clorexidina combinada com TEGDMA e UDMA. A intenção era obter compósitos com propriedades antibacterianas pela liberação de clorexidina, e reduzir a microinfiltração pela presença do agente hidrofílico HEMA, o qual permite uma maior absorção de água pelo polímero, diminuindo assim a fenda causada pela contração de polimerização. Os resultados mostraram que a adição de clorexidina aos compósitos reduziu o crescimento bacteriano de maneira mais eficiente que os cimentos dentais a base de fluor. Utilizando-se uma concentração de 81% de HEMA e 9% de clorexidina, conseguiu-se prevenir uma microinfiltração bacteriana e de polímeros salivares, devido a ação combinada da clorexidina com a expansão higroscópica capaz de compensar a contração de polimerização. No entanto, estas concentrações causaram um decréscimo muito acentuado na resistência dos compósitos.

A imobilização de um componente antibacteriano na matriz tem sido outra tentativa de se modificar os componentes resinosos. Através desta abordagem, não há a liberação dos componentes antibacterianos. Um novo monômero, brometo de 12-metacrilóiloxidodecilmiridina (MDPB) foi desenvolvido pela combinação de uma amônia quaternária (agente antibacteriano) e um grupo metacrilóil, e incorporado na matriz polimérica do compósito (Imazato et al, 1994; Imazato e MacCabe, 1994; Imazato et al, 1999). MDPB copolimeriza com outros monômeros após a cura do compósito e o agente antibacteriano é unido covalentemente à rede polimérica. O agente imobilizado não é lixiviado do material, agindo como um inibidor de contato contra as bactérias que se aderem à superfície.

Uma das vantagens do compósito com agente imobilizado é a ação antibacteriana de longa duração. Foi demonstrado que um compósito com agente antibacteriano imobilizado pela incorporação de MDPB a 0,2% apresentou efeitos inibitórios sobre o acúmulo de placa mesmo após 3 meses de imersão em água, sendo que a atividade foi mantida nos mesmos níveis (Imazato et al, 1994). A ausência de influência nas propriedades mecânicas e reação de cura foram outras vantagens demonstradas pelo compósito em que não há a liberação dos agentes antibacterianos (Imazato et al, 1994; Imazato e MacCabe, 1994).

Entretanto, materiais com agentes imobilizados apresentam os efeitos de inativação apenas contra as bactérias que entram em contato com as moléculas do agente antibacteriano. O efeito do agente imobilizado é principalmente bacteriostático, uma vez que o agente não pode penetrar através da parede ou membrana celular ao contrário dos agentes antimicrobianos livres. Assim, os efeitos dos compósitos contendo MDPB não são tão intensos como os apresentados pelos materiais que liberam agentes antimicrobianos (Imazato, 2003).

- **Alterações nos componentes de carga**

A modificação dos componentes de carga com o intuito de se alcançar compósitos antibacterianos vem sendo também estudada, sendo que muitos dos estudos empregaram a prata como agente antimicrobiano.

Yamamoto et al (1996) estudou a atividade antibacteriana de partículas de  $\text{SiO}_2$  com íons prata eletricamente implantados, contra bactérias orais. Estas partículas exibiram efeitos de inativação das bactérias orais. Sendo assim, bactérias do tipo *S sanguis*, *S.mitior*, ou *S oralis* foram completamente mortas pelo contato com as partículas de sílica com íons prata implantados em 12 horas. Estes resultados

sugerem que a adição de íons  $\text{Ag}^+$  aos agentes de carga utilizados em compósitos deve levar à uma proteção frente as cáries secundárias.

Kawashita et al. (2000) estudaram um vidro de sílica contendo prata e alumínio preparado pelo método sol-gel. Esta abordagem, do mesmo modo que a acima citada, tinha por objetivo a lixiviação de íons prata das partículas em ambiente úmido. No entanto, pelo fato da prata não ser simplesmente implantada, mas sim incorporada à estrutura do vidro de sílica no processo de síntese, esperou-se haver uma cinética de liberação mais eficiente, na qual pequenas quantidades de  $\text{Ag}^+$  são liberadas ao longo do tempo. As partículas contendo prata preparadas pelo método sol-gel mostraram atividade antibacteriana, e *S mutans* foram completamente mortos pelo contato com o compósito experimental contendo 70% do vidro com partículas de prata, em 12 h. A concentração de prata liberada pelo compósito foi extremamente baixa. Este trabalho não pesquisou, no entanto, a manutenção do nível de prata liberada por um período de tempo mais longo.

Materiais a base de prata vem sendo utilizados freqüentemente para promover efeitos antibacterianos em materiais de uso doméstico, como utensílios de cozinha, máquinas de lavar roupa, roupas, etc. Vários tipos de materiais como a zeólita, sílica-gel, fosfato de cálcio, fosfato de zircônio são empregados para suportar o íon prata. O controle da concentração de liberação é possível selecionando o material de suporte e a quantidade de prata incorporada (Imazato, 2003). Para compósitos dentais, a utilização de prata-zeólita, prata-apatita e prata suportada por fosfato de zircônio foram reportadas (Syafiuddin et al, 1995; Syafiuddin et al, 1997; Hotta et al, 1998; Yoshida et al, 1999; Tanagawa et al, 1999; Kawahara et al, 2000).

Prata-zeólita e prata-apatita mostram efeitos antibacterianos através de uma liberação lenta dos íons prata, onde é esperado que a manutenção destes efeitos perdurem por

um tempo mais prolongado em comparação com os materiais em que os componentes antibacterianos são simplesmente misturados. Syafiuddin et al. (1995), testou as atividades antibacterianas de compósitos de baixa viscosidade contendo Ag-Zn-zeólita e Ag-Zn apatita, reportando que ambos mantiveram efeitos inibitórios contra *S.mutans* mesmo após 7 dias armazenados em saliva artificial. Este grupo posteriormente examinou o efeito inibitório *in vitro* de compósitos experimentais contendo prata-apatita em cáries secundárias, utilizando um modelo de desmineralização com *S.mutans*. Foi mostrado que compósitos com 10% em peso de prata-apatita foram efetivos na inibição das cáries secundárias, indicando ausência de lesão nas margens oclusal e gengival das restaurações (Syafiuddin et al, 1997). Hotta et al (1998), incorporaram um agente de carga a base de SiO<sub>2</sub> e Ag-Zn-Zeólita à um monômero acrilato de uretano. Neste estudo, foi medido a inibição do crescimento de quatro bactérias orais (*S. mutans*, *S. mitis*, *S. salivarius*, *S. sanguis*), e a quantidade de íons Ag e Zn liberados pelo material. Os resultados indicaram que a ocorrência de infiltração marginal foi baixa para estes materiais. Houve atividade antibacteriana contra as bactérias *S. mutans* e *S. mitis*, sendo que contra as demais não houve ação. A quantidade de Ag e Zn liberados foi muito pequena, porém detectável através de espectroscopia de absorção atômica, mesmo após o período de quatro semanas de imersão.

A desvantagem da utilização da prata-zeólita e prata-apatita é a influência negativa na resistência mecânica. Como a concentração de liberação de íons prata destes materiais é baixa, a incorporação de 20% em peso ou mais para prata-zeólita, e de 10% em peso ou mais para prata-apatita era necessária para promover efeitos antibacterianos claros (Syafiuddin et al, 1995). A incorporação destes materiais nas concentrações de 10% ou mais mostrou reduzir a resistência à tração, compressão e módulo de elasticidade (Syafiuddin et al, 1997). Além disso, compósitos contendo prata-zeólita

descoloriram acentuadamente após apenas 1 dia de imersão em saliva artificial (Syafiuddin et al, 1995), indicando que este material não é clinicamente aceitável para uso como material estético. A descoloração dos compósitos experimentais contendo Ag-apatita se mostrou menor em relação ao material anterior (Syafiuddin et al, 1997).

Prata suportada por fosfato de zircônio e prata suportada por sílica gel também foram utilizados para promover atividade antibacteriana. A diferença na utilização destes em relação ao uso de prata-zeólita e da prata-apatita é que não ocorre a liberação do agente antibacteriano. Os efeitos antibacterianos da prata suportada por fosfato de zircônio e prata suportada por sílica gel se dão pela ativação do oxigênio, baseado na ação catalítica da prata (Imazato, 2003). Yoshida et al. (1999) e Tanagawa et al. (1999) reportaram que compósitos experimentais contendo 5% em peso de prata suportada por fosfato de zircônia e 7% em peso de prata suportada por sílica gel inibiram o crescimento de *S. mutans* que estavam em contato direto com os compósitos com prata, não sendo observado a liberação de íons de prata das amostras. Mesmo após 6 meses de armazenamento em água, foi detectada a liberação de quantidades extremamente pequenas de prata (menos que 1 ppb/cm<sup>2</sup>) (Tanagawa et al. 1999).

A idéia de utilizar o monômero antibacteriano MDPB - o qual foi anteriormente descrito para as alterações na composição dos monômeros - como carga pré-polimerizada de enchimento, também foi estudada (Imazato et al, 1999). Desta forma, é possível incorporar maiores quantidades de MDPB e imobilizar componentes antibacterianos em maior densidade do que no caso em que MDPB é adicionado na fase resinosa (Imazato et al, 1999).

## ***4. MATERIAIS E MÉTODOS***

### ***4.1 MATERIAIS***

Os materiais utilizados na preparação dos compósitos experimentais, bem como os meios de cultura e/ou armazenamento das amostras para os testes empregados foram usados como recebidos, e estão abaixo relacionados:

- **Monômeros:** BisGMA (Aldrich, USA), TEGDMA (Fluka)
- **Iniciador e ativador:** peróxido de benzoíla (Merk, Germany) e dimetil-p-toluidina (Aldrich, USA).
- **Agentes inorgânicos:** Tetraetilortosilicato (TEOS) (Merk, Germany), Nitrato de prata ( $\text{AgNO}_3$ ) (Fluka)
- **Meios de cultura (testes microbiológicos):** caldo de cérebro e coração (“brain heart infusion, BHI”), ágar BHI e ágar sangue. Todos os meios foram adquiridos dos Laboratórios Difco (Detroit, MI).

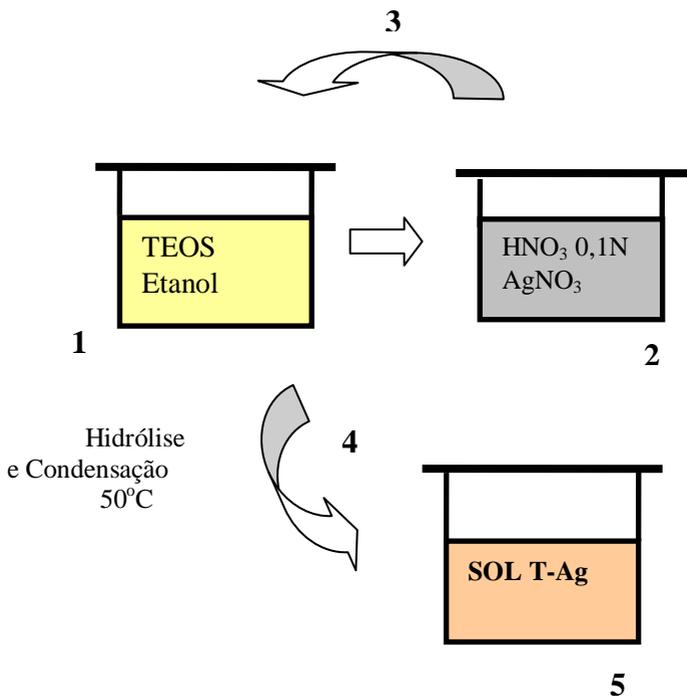
### ***4.2 VIDRO ANTIBACTERIANO***

#### ***4.2.1 Síntese***

O vidro de sílica dopado com prata foi sintetizado pelo método sol-gel, de acordo com o procedimento desenvolvido por Milanez, K. M. (2008). A solução precursora (sol) foi preparada a partir do tetraetilortosilicato (TEOS 98%, Merk), etanol, nitrato de prata ( $\text{AgNO}_3$  99%, Fluka), e ácido nítrico P. A. A relação molar entre o TEOS:  $\text{AgNO}_3$ :  $\text{H}_2\text{O}$ :  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  foi de 1: 0,01: 2: 1,17.

O nitrato de prata foi escolhido como precursor para a prata, devido à fácil decomposição dos nitratos durante o

aquecimento (Jeon et al., 2003). A relação molar Ag/Si de 0,01 (que será designada como 1%) foi a escolhida, em virtude de que esta relação produziu um sol estável, sem a ocorrência de precipitação de cristais de prata para a relação molar de TEOS/água de 1:2 (relação estequiométrica) (Milanez, 2008). Para produzir a hidrólise e condensação completa, uma solução aquosa de  $\text{HNO}_3$  0,1N foi utilizada. Primeiramente, TEOS e etanol foram misturados em temperatura ambiente, sob fraca agitação. O  $\text{AgNO}_3$  e o  $\text{HNO}_3$  0,1N foram misturados com um agitador magnético sob severa agitação, sendo esta solução então gotejada na solução anterior de TEOS e etanol. A figura 11 apresenta um esquema que ilustra a seqüência da preparação do sol a partir do TEOS.



**Figura 11:** Seqüência da preparação do sol a partir do TEOS:

1. TEOS e etanol são misturados;
2. Mistura de  $\text{AgNO}_3$  e  $\text{HNO}_3$  0,1N;
3. a solução 2 é adicionada na solução 1;
4. a solução resultante é mantida em banho termostático a  $50^\circ\text{C}$  por 3 horas, onde ocorre a reação de hidrólise e condensação;
5. Sol T - Ag.

A hidrólise do sol de TEOS foi então realizada a  $50^\circ\text{C}$ , por 3 horas, em um reator fechado, sob agitação magnética. A transformação de sol para gel ocorreu em um período de aproximadamente 10 horas.

O gel foi seco a  $50^\circ\text{C}$  por 24 horas. O material obtido foi moído manualmente, e peneirado utilizando uma peneira de 325 mesh (45  $\mu\text{m}$ ). O pó resultante sofreu tratamento térmico a uma temperatura de  $400^\circ\text{C}$  por 60 minutos, à uma taxa de aquecimento de  $1^\circ\text{C}/\text{min}$ .

## 4.2.2 Caracterização

### 4.2.2.1 Espectroscopias Raman e de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

As espectroscopias Raman e de infravermelho permitem, através de fenômenos diferentes, a identificação de moléculas através da informação dos modos de vibração, os quais são característicos para cada ligação molecular. Sendo assim, a análise dos espectros foi utilizada para acompanhar os passos da síntese do vidro de  $\text{Ag-SiO}_2$ .

A razão para utilizar os dois tipos de análise, deve-se ao fato de que o pó de vidro apresentou fluorescência ao laser utilizado no Raman.

Os espectros Raman foram obtidos em um microscópio Renishaw Raman. A fonte de excitação foi um laser de Ar que emite radiação em um comprimento de onda de 514,5nm, com

intensidade de  $1,1\text{mW}/\text{cm}^2$ . Para a calibração, foi utilizado o pico de Si a  $520, 7\text{ cm}^{-1}$ .

Os espectros de infravermelho foram obtidos em transmitância, através de um espectrômetro de infravermelho Perkin - Elmer 16, com transformada de Fourier. Para a análise, a amostra inorgânica foi misturada a brometo de potássio (KBr) para a obtenção de uma pastilha.

Foram analisadas amostras do material em 2 momentos diferentes:

- após 3 horas de reação do sol (análise em Raman);
- após o tratamento térmico (análise em FTIR).

#### ***4.2.2.2 Difração de Rx***

Os padrões de difração de raio-x fornecem os valores dos ângulos de Bragg e dos espaçamentos interplanares das redes cristalinas. A difração de raios-x foi utilizada para verificar a presença de precipitados de prata no vidro.

O equipamento utilizado foi um difratômetro Phillips X'pert, e as medidas foram realizadas com radiação  $K\alpha$  (Cu) ( $\lambda = 1,5406\text{ \AA}$ ). A operação de trabalho foi de 40 KV e 30mA. O intervalo de passo foi de  $0,05^\circ$  e o tempo de passo foi de 1s.

#### ***4.2.2.3 Avaliação da atividade antibacteriana***

##### ***Substâncias teste***

- Íons de prata;
- Vidro de  $\text{Ag-SiO}_2$ ;
- Meio de solubilização do vidro.

##### ***Meios de cultura***

Os meios de cultura empregados nos experimentos foram o caldo de cérebro e coração ("brain heart infusion,

BHI”) o ágar BHI e o ágar sangue, (Blood Agar Base, adicionado de 5% de hemáceas de carneiro). Todos os meios foram adquiridos dos Laboratórios Difco.

### ***Microorganismo***

Para todos os testes de atividade antibacteriana foi empregada a espécie *Streptococcus mutans* ATCC 25175 (“American Type Culture Collection”, Rockville, MD). Esta estirpe foi mantida em BHI a  $-20^{\circ}\text{C}$ , no Laboratório de Antibióticos da Universidade Federal de Santa Catarina.

### ***Inóculo bacteriano***

O inóculo bacteriano foi preparado a partir da transferência de 300  $\mu\text{L}$  de cada cultura estoque para 3 mL de BHI. A incubação foi mantida por 24 horas a  $36^{\circ}\text{C}$  em atmosfera de microaerofilia, sendo a pureza da cultura verificada após as primeiras 8 horas de incubação em meio de ágar sangue. A concentração da suspensão bacteriana foi ajustada com solução fisiológica estéril (0,9% cloreto de sódio) para as turvações correspondentes a  $10^8$  e  $10^6$  UFC/ml (unidades formadoras de colônias).

### **• *Teste de Difusão em Ágar***

Através desta análise, foi testado diretamente o vidro Ag-  $\text{SiO}_2$ , utilizando-se 3 réplicas, além de amostras do meio líquido resultante da imersão de 0,5mg de vidro em 20ml de água deionizada pelos períodos de 24h e 1 semana. Após os períodos determinados, o líquido era filtrado utilizando-se microfiltros, e levados para a análise microbiológica.

No método da difusão em ágar, uma quantidade do agente antimicrobiano foi colocada na superfície do ágar BHI contido numa placa de Petri e previamente inoculado com o microorganismo a testar. A cultura foi incubada por 24 horas a

36°C em atmosfera de microaerofilia e então foi realizada a leitura do experimento. Em caso de atividade antibacteriana, um halo (zona transparente) de inibição é formado em volta do material, onde não é visualizado crescimento do microrganismo.

- ***Concentração inibitória mínima***

A concentração inibitória mínima (CIM) foi determinada através do método da microdiluição em caldo. Dois miligramas de íons de prata foram dissolvidos em 100 µl de dimetilsulfóxido (DMSO), previamente esterilizado por autoclavação, e a solução foi adicionada de 900 µl de BHI. Posteriormente foram preparadas diluições seriadas com concentrações variando de 2,0 a 0,0156 mg/ml, as quais foram distribuídas em volumes de 100 µl em placa de microdiluição. Como controles de crescimento e de esterilidade foram usados apenas as misturas de meio de cultura e DMSO, sem a adição do agente antimicrobiano. Em cada orifício-teste e de controle de crescimento foram adicionados 5 µl de inóculo bacteriano. O experimento foi desenvolvido em duplicata e as placas foram incubadas por 24 horas a 36<sup>0</sup>C em atmosfera de microaerofilia. A leitura do experimento foi realizada com o uso de um revelador de crescimento microbiano, o p-iodo nitrotetrazolium. A CIM foi considerada a menor concentração do agente antimicrobiano para a qual já não se observou crescimento do microrganismo.

Como para este teste é utilizado o princípio ativo do material antimicrobiano, que neste caso são os íons de prata, optou-se em utilizar diretamente o AgNO<sub>3</sub>, devido a maior facilidade de dissolução do mesmo, em comparação com o vidro (que é solúvel somente em ácido fluorídrico).

#### ***4.2.2.4 Distribuição Granulométrica***

O tamanho médio das partículas do vidro, bem como a sua distribuição, foi obtido através de um analisador de pulso laser, da marca Cilas.

Este sistema de medida baseia-se fundamentalmente na dispersão que a luz sofre ao interagir com as partículas de um sólido em suspensão. Ao incidir sobre as partículas, o feixe de luz se dispersa em ângulos, que estão em função com o tamanho das partículas. Estes ângulos de dispersão são então coletados por detectores, determinando assim a distribuição granulométrica das partículas.

A suspensão utilizada neste teste foi feita em água, sendo que nenhum agente dispersante foi adicionado.

#### ***4.2.2.5 Análise da Taxa de Lixiviação Iônica***

A espectroscopia de absorção atômica é uma técnica que determina a concentração de elementos metálicos em solução. A absorção atômica é específica e característica de cada elemento. Sendo assim, quando um comprimento de onda específico de um elemento passa através de um vapor contendo átomos no estado fundamental deste mesmo elemento, parte desta radiação é absorvida. Isto irá gerar um decréscimo no sinal captado por um tubo fotomultiplicador, que é função da quantidade do elemento no vapor (Sibilia, 1988).

Para analisar a taxa de liberação dos íons prata em meio úmido ao longo do tempo, amostras do vidro foram armazenadas em água deionizada a 37<sup>0</sup>C. Sendo assim, foram preparados 3 recipientes contendo 1g de vidro em 40ml de solução cada. Os períodos de tempo testados foram de 1, 7, 14 e 30 dias.

Para cada intervalo de tempo decorrido, a suspensão dos frascos era vertida em microfiltros, sendo que as soluções filtradas eram separadas para proceder-se a análise

espectroscópica. Para evitar a precipitação da prata, 10% de ácido nítrico foi adicionado às soluções a serem analisadas. Após cada filtragem, nova solução de água deionizada (40 ml) era depositada nos frascos contendo o vidro, até decorrer os 30 dias. O conteúdo de prata de cada solução foi determinado em mg/L.

## **4.3 COMPÓSITO**

### ***4.3.1 Preparação do compósito experimental***

Os co-monômeros BisGMA (50% em massa) e TEGDMA (50% em massa), foram misturados manualmente obtendo-se assim um material pastoso. A esta pasta, foi incorporado 60% em massa do vidro de Ag-SiO<sub>2</sub>. O material foi espatulado manualmente até que uma dispersão uniforme das partículas do vidro na matriz polimérica fosse obtida.

A pasta resultante foi então separada em duas partes, as quais foram denominadas de pasta A e pasta B. Na pasta A foi acrescentado 0,40% em massa do ativador (dimetil – p – toluidina), e na pasta B 1% em massa do agente iniciador (peróxido de benzoíla). A polimerização do material se dava através da mistura entre as pastas A e B.

### ***4.3.2 Caracterização do compósito experimental***

#### ***4.3.2.1 Análise do grau de conversão de polimerização***

O grau de conversão de polimerização do polímero puro foi medido utilizando-se espectroscopia Raman.

Mudanças da intensidade das bandas relativas à ligação dupla entre átomos de carbono no espectro infravermelho ou Raman, têm sido utilizadas em diferentes trabalhos (Imazato et

al, 2001; Lloyd et al, 2001; Gonçalves et. al., 2008), para avaliar o grau de cura de compósitos odontológicos, uma vez que a redução da banda correspondente à dupla ligação entre os átomos de carbono do metacrilato ocorre quando da quebra desta ligação para formação da cadeia polimérica.

A análise do copolímero puro de Bis-GMA/TEG-DMA foi feita, a fim de avaliar se as proporções empregadas dos agentes iniciadores estavam levando a um grau satisfatório de conversão de polimerização.

Cinco amostras foram obtidas utilizando-se moldes de aço, contendo cavidades com 5mm de diâmetro e 2mm de espessura. O material foi inserido nas cavidades, recoberto por uma fita de poliéster e mantido sob leve pressão entre duas lâminas de vidro, até se dar a sua polimerização. Após serem removidos dos moldes, os corpos de prova foram armazenados em água destilada por 24h. As análises Raman foram feitas antes e após a polimerização do material.

O grau de conversão de polimerização (GC) foi determinado a partir da razão entre as intensidades das bandas de espalhamento referentes às ligações C-C do grupo aromático ( $1607\text{ cm}^{-1}$ ) e às ligações duplas C=C do metacrilato ( $1638\text{ cm}^{-1}$ ), antes e após a cura da resina, expressa pela equação 1, onde  $H_1$  corresponde à altura da banda  $1607\text{ cm}^{-1}$  e  $H_2$  à altura da banda  $1638\text{ cm}^{-1}$ . A média entre as taxas obtidas foi considerada.

$$GC = 1 - \left[ \frac{(H_2 / H_1)_{curada}}{(H_2 / H_1)_{n\tilde{a}o-curada}} \right] \times 100 \quad \text{Equação 1}$$

#### 4.3.2.2 Microdureza Knoop

Estudos demonstram que o grau de conversão de polimerização tem uma relação direta com a microdureza dos compósitos. Sendo assim, testes de microdureza também podem ser utilizados para testar indiretamente o grau de conversão de polimerização do material (Rueggeberg e Craig, 1988; Emami e Söderholm, 2003).

Como para o compósito a análise Raman não pôde ser realizada devido à fluorescência do vidro já citado anteriormente, e há também uma dificuldade no preparo da amostra de compósito para ser analisada por FTIR, optou-se por correlacionar o grau de cura deste material com a microdureza.

A microdureza Knoop baseia-se na resistência que o material oferece à penetração de uma ponta de diamante em forma de uma pirâmide alongada, a qual produz uma impressão microscópica no material analisado.

A expressão para calcular a microdureza Knoop é obtida usando-se a área projetada da impressão e descrita segundo a equação 2.

$$H_K = \frac{14,2 \cdot Q}{L_m^2} \times 100 \quad \text{Equação 2}$$

onde: Q denota a carga em gramas-força  
 $L_m$  a diagonal maior da impressão, em micrometro.

Para o ensaio, 5 amostras do polímero e 5 amostras do compósito apresentando 5mm de diâmetro X 2mm de espessura foram preparadas da mesma maneira que a descrita para a análise Raman. Uma vez polimerizadas, as amostras foram armazenadas por 24h em água destilada. Após este tempo, foram embutidas a frio com resina acrílica autopolimerizável e preparadas metalograficamente com uma seqüência de lixas de 200, 320, 600 e 1200 mesh, e polidas

com pasta de diamante. As medidas de microdureza Knoop foram realizadas utilizando-se um microdurômetro HMV 2 versão 1.23 (Shimadzu, Tokyo, Japão) com penetrador de diamante Knoop. Cinco indentações foram feitas para cada amostra. As cargas utilizadas foram de 25g por um tempo de 20s para as amostras do polímero, e 50g por 30s para os compósitos.

#### ***4.3.2.3 Absorção de água e cinética de difusão***

- ***Determinação da absorção/dessorção de umidade e solubilidade***

A metodologia empregada para este teste foi baseada na especificação ISO 4049, contida na norma 27 da American Dental Association (ADA) para materiais de restauração dental a base de resina. Sendo assim, foram utilizadas 5 amostras do polímero e 5 amostras do compósito experimental. Os corpos de prova apresentavam 5mm de diâmetro X 2mm de espessura, e foram preparadas da mesma maneira que a descrita no item 4.3.2 1. Uma vez polimerizadas e removidas do molde, as amostras foram colocadas em um dessecador contendo sílica gel, onde a cada 24h foram removidas e pesadas em uma balança de precisão, até que a perda de massa fosse considerada constante (não mais que 0,2 mg em 24h). Os discos foram então armazenados em água destilada, na temperatura de 37<sup>0</sup>C. Os períodos de tempo estabelecidos para o armazenamento foram de 1, 24, 72, 168, 336, 504h (os três últimos períodos correspondem respectivamente a 1, 2 e 3 semanas). Após cada período de imersão, os corpos de prova foram removidos e secos com papel absorvente, e pesados novamente. Em seguida, foi realizado o procedimento de dessorção, em que os corpos de prova foram transferidos novamente para o dessecador, e pesados até a obtenção de uma perda de massa constante.

A partir destas medidas, valores de absorção de água (Abs) foram calculados em % para cada corpo de prova, conforme a equação 3.

$$Abs = \frac{M2 - M3}{M1} \times 100 \quad \text{Equação 3}$$

Onde:

M2 é a massa da amostra, após o período de imersão em água;

M3 é a massa da amostra, após a dessorção;

M1 é a massa da amostra, antes de ser imersa em água.

Para calcular a solubilidade (Sol.) de cada corpo de prova, em %, utilizou-se a equação 4.

$$Sol. = \frac{M1 - M3}{M1} \times 100 \quad \text{Equação 4}$$

Onde:

M1 é a massa da amostra, antes de ser imersa em água;

M3 é a massa da amostra, após a dessorção;

- ***Determinação do coeficiente de difusão***

O coeficiente de difusão D foi obtido de acordo com a teoria clássica de difusão, expressa na equação 5, onde  $M_t$  é a quantidade de fluido absorvida no tempo t,  $M_\infty$  é a quantidade de fluido absorvida no equilíbrio, l é a espessura da amostra, D é o coeficiente de difusão e t é o tempo.

$$M_t/M_\infty = 2 (Dt/\pi l^2)^{1/2} \quad \text{Equação 5}$$

A partir da equação 5 pode-se calcular o coeficiente de difusão referente ao início do processo de difusão (quando  $M_t/M_\infty \leq 0,6$ ), no qual a cinética de absorção ainda apresenta comportamento Fickiano, ou seja, apresenta um comportamento linear em função do tempo.

#### ***4.3.2.4 Análise da Taxa de Lixiviação Iônica***

A espectroscopia de absorção atômica foi empregada, da mesma maneira que para o vidro puro, com o objetivo de analisar a taxa de lixiviação dos íons de prata em meio úmido ao longo do tempo.

Sendo assim, foram preparadas 12 amostras de compósito, na forma de discos de 5mm de diâmetro X 2mm de espessura. Cada disco, continha 0,25mg de vidro. Três recipientes contendo 40 ml de água deionizada foram utilizados para armazenar as amostras. Em cada recipiente, 4 amostras foram colocadas e mantidas a 37<sup>0</sup>C. Da mesma maneira que para o vidro puro, os períodos de tempo testados foram de 1, 7, 14 e 30 dias. Para cada intervalo de tempo, a solução dos frascos era removida para um novo frasco, onde o conteúdo de prata foi medido em mg/L através de espectroscopia de absorção atômica. O meio dos frascos contendo as amostras era renovado após cada intervalo transcorrido.

Os resultados, juntamente com os valores obtidos na análise da lixiviação iônica feita para o vidro puro, foram analisados estatisticamente através de análise de variância (ANOVA) a dois fatores, onde o fator material e o fator tempo de imersão foram considerados. As diferenças significantes foram consideradas para  $p < 0,05$ . Para avaliar as diferenças significantes, o teste LSD foi utilizado.

#### ***4.3.2.5 Análise Microbiológica***

Os meios de cultura, microorganismo e inóculo bacteriano empregados para os testes de atividade antibacteriana do compósito experimental foram os mesmos já descritos no item 4.2.2.3.

- ***Teste de difusão em Agar***

Para esta análise, foi testado o compósito não curado e o compósito curado. O polímero puro serviu como controle.

Sendo assim, três amostras curadas, de 5mm de diâmetro X 2mm de espessura do polímero puro e igualmente três amostras curadas do compósito experimental foram mantidas em água destilada a 37<sup>0</sup>C por 24h e por 1 semana. Após estes períodos, as amostras foram removidas da água, secas em papel absorvente e levadas para a análise microbiológica. Além disso, os líquidos onde as amostras de compósito ficaram imersas foram também levados para a análise microbiológica. As amostras de compósito não curado (n = 3) foram mantidas a seco.

Assim, cada amostra foi colocada na superfície do ágar BHI contido numa placa de Petri e previamente inoculado com o microorganismo a testar. A cultura foi incubada por 24 horas a 36°C em atmosfera de microaerofilia e então foi realizada a leitura do experimento. O resultado foi considerado positivo quando um halo (zona transparente) de inibição foi formado em volta do disco, indicando ausência de crescimento do microorganismo.

- ***Teste de contato (contagem de células viáveis)***

Para este teste três placas do polímero puro (controle) medindo 5cm de diâmetro X 1mm de espessura, e três placas similares do compósito experimental foram preparadas.

As placas foram esterilizadas por autoclavação e divididas, com caneta hidrográfica, em dois semi-círculos. O

semi-círculo A, de cada placa, foi contaminado com 10 $\mu$ l do inóculo contendo 10<sup>6</sup> UFC/mL. Imediatamente após a semeadura (T0) foi feita a recuperação das bactérias com auxílio de um “swab” o qual foi descarregado em 4,5 ml de caldo BHI. Esse mesmo procedimento foi realizado no semi-círculo B após 24 horas (T24). Cem microlitros de cada suspensão bacteriana gerada foram espalhados com alça de Drigauski, na superfície do ágar BHI. As placas foram incubadas por 24 horas a 36<sup>0</sup>C em atmosfera de microaerofilia e posteriormente procedeu-se a contagem do número de colônias. Para estimar o número de UFC remanescente em cada semi-círculo, o número de colônias foi multiplicado por 45 (fator de diluição). Assim, foi possível observar se ocorreu diferença entre a quantidade de microrganismos presentes no T0 e após a exposição aos agentes inibidores por 24 horas (T24), em comparação com as placas controle.

#### ***4.3.2.6 Análise das propriedades mecânicas***

- ***Ensaio de flexão***

Para avaliar a resistência mecânica do compósito experimental, foi realizado ensaio de flexão em três pontos, onde foram obtidos valores de resistência flexural. Para este teste, 20 amostras foram preparadas, sendo 10 amostras do polímero puro, e 10 do compósito. Para a obtenção das amostras, o material foi inserido em moldes de aço-inox, com as dimensões de 25 x 2 x 2 mm, de acordo com a ISO 4049 (International Standard), para materiais poliméricos odontológicos de preenchimento e selamento. O molde com o material foi mantido sob leve pressão entre duas lâminas de vidro por 15 minutos, para que ocorresse a sua polimerização. Após serem removidos do molde, os corpos de prova foram divididos em 4 grupos de 5 amostras cada, conforme o material

e o tempo de armazenagem (tabela 3). A temperatura de armazenagem foi de 37<sup>0</sup>C para todos os grupos.

**Tabela 3: Divisão dos grupos para o teste de resistência à flexão, de acordo com o material e tempo de armazenagem (n = 5).**

<b>GRUPOS</b>	<b>MATERIAL</b>	<b>TEMPO DE ARMAZENAGEM</b>
<b>P24h</b>	Polímero	24h
<b>P21d</b>	Polímero	21 dias
<b>C24h</b>	Compósito	24h
<b>C21d</b>	Compósito	21 dias

As análises de flexão foram realizadas em uma máquina de testes universal Instron 4444, com velocidade de deformação de 0,75 mm/min.

Os resultados de resistência flexural ( $\sigma$ ) foram obtidos em MPa, a partir da equação 6

$$\sigma = \frac{3.F.I}{2.b.h^2} \quad \text{Equação 6}$$

Onde: F= carga máxima exercida na amostra em N.

l = distância entre os suportes em mm.

b = largura da amostra em mm.

h = altura da amostra em mm

Os resultados foram analisados estatisticamente através de análise de variância a 2 fatores (ANOVA). Para determinar o nível de significância estatística das comparações, foi utilizado um valor de  $p < 0,05$ .

#### **4.3.2.7 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

Os corpos de prova fraturados no teste de resistência a flexão foram utilizados para a análise microestrutural do compósito através de MEV.

Sendo assim, duas amostras foram embutidas e preparadas metalograficamente utilizando lixas de 200 a 1200 mesh. O polimento foi dado com disco de feltro e pasta diamantada.

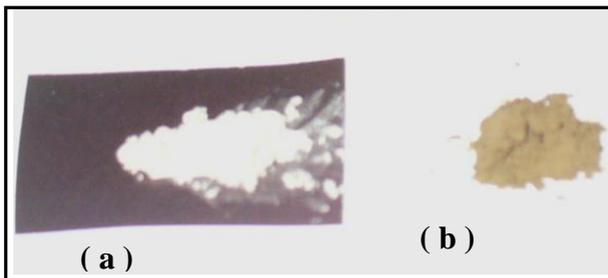
As amostras foram analisadas em um microscópio eletrônico de varredura Phillips modelo XL – 30 (Phillips, Eindhoven, The Netherlands).

## 5. RESULTADOS

Nesta seção, serão apresentados puramente os resultados decorrentes dos processos de síntese e caracterização: i) do vidro de  $\text{Ag-SiO}_2$ ; ii) do compósito experimental. A discussão dos resultados encontra-se na seção seguinte (item 6).

### 5.1 VIDRO

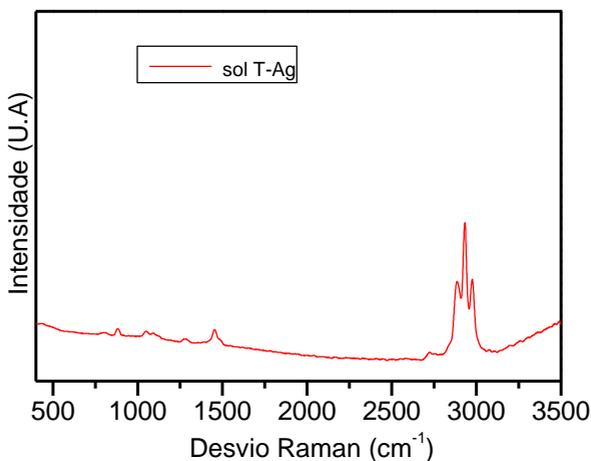
No processo de síntese do vidro foi observado que o momento de peneiramento do pó influenciava na cor final do material. Quando o pó era peneirado somente após o tratamento térmico, o resultado era um vidro com cor marrom clara, ou castanha (figura 12b). No entanto, quando o pó era peneirado antes do tratamento térmico, o vidro resultante apresentava uma cor branca (figura 12a).



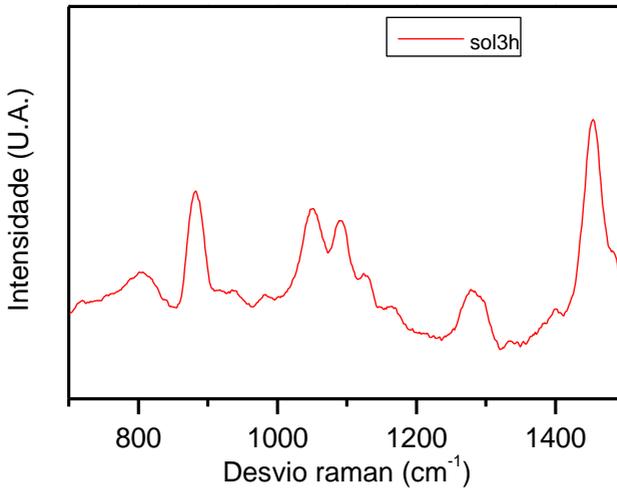
**Figura 12:** Figura mostrando a coloração do pó de acordo com o sistema de peneiramento aplicado: **(a)** O vidro seco foi peneirado em peneira de 325 mesh antes do tratamento térmico; **(b)** O vidro depois de seco foi moído, levado para tratamento térmico, e só depois peneirado em peneira de 325 mesh.

### 5.1.1 Espectroscopias Raman e de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

O espectro Raman da solução TEOS, etanol, água, ácido nítrico e 1% molar de prata, que será chamada T-Ag, obtido após 3 horas em banho termostático pode ser visualizado nas figuras 13 e 14.



**Figura 13:** Espectro Raman do sol T-Ag obtido após as 3 horas em banho termostático sob agitação.

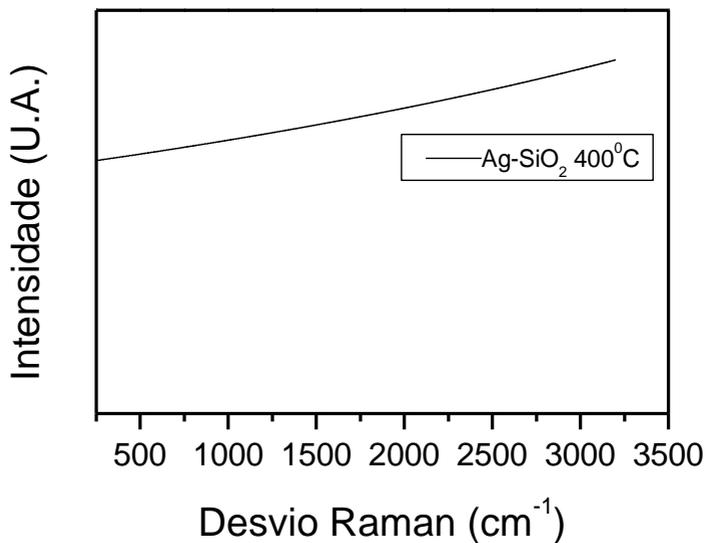


**Figura 14:** Espectro Raman na faixa de 700–1500  $\text{cm}^{-1}$ , após reação de hidrólise e condensação do sol T-Ag.

As bandas a 800, 885, 1050 e 1093  $\text{cm}^{-1}$  são características dos compostos de sílica (Martinez et. al., 1998). Assim, as bandas a 800 e 885  $\text{cm}^{-1}$  são decorrentes do estiramento dos grupos Si-O-Si e Si-OH, respectivamente. As bandas em 1050  $\text{cm}^{-1}$  e em 1093  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas ao estiramento simétrico e assimétrico do Si-O-Si.

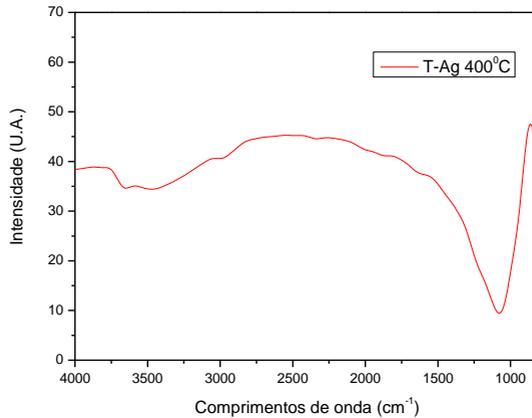
A banda em 1454  $\text{cm}^{-1}$  é atribuída à deformação do grupo C-H ou aos íons de  $\text{NO}_3^-$  (Jeon et. al., 2003). Da mesma forma, em 2977  $\text{cm}^{-1}$  pode ser observada uma banda referente ao estiramento assimétrico e em 2932 e 2883  $\text{cm}^{-1}$  ao modo de estiramento simétrico do C-H (Cheng, 2006). Estas bandas se devem à presença de compostos orgânicos no sol, mostrando assim que não ocorreu a evaporação dos mesmos durante este período.

O vidro Ag-SiO<sub>2</sub> após tratamento térmico a 400<sup>0</sup>C mostrou apenas uma forte fluorescência, não sendo possível observar o espalhamento Raman (figura 15).



**Figura 15:** Análise Raman do vidro Ag-SiO<sub>2</sub> após tratamento térmico a 400<sup>o</sup>C, mostrando a ausência de espalhamento.

Sendo assim, os espectros do vidro após o tratamento térmico foram obtidos através de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), e o resultado pode ser visto na figura 16.



**Figura 16:** Espectro em FTIR do pó de vidro após tratamento térmico a 400°C, sob uma taxa de aquecimento de 1°C por minuto.

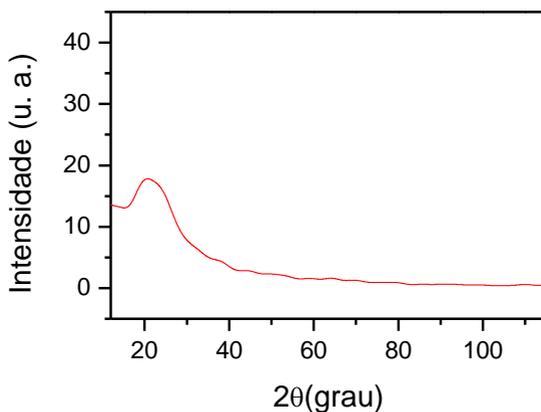
Na figura 16, observa-se uma banda larga de absorção a 1078 cm<sup>-1</sup>, correspondente a ligação Si-O-Si. Esta banda é resultado do alargamento das bandas a 1093 e 1050 cm<sup>-1</sup>, devido à formação de uma rede inorgânica de Si-O-Si no tratamento térmico.

Na região de 3460 cm<sup>-1</sup>, observa-se uma banda fraca referente ao modo de estiramento das ligações H-O-H da água (Bruni, 1999).

### 5.1.2 Difração de Rx

A figura 17 apresenta o padrão de difração de raios-x do pó após o tratamento térmico a 400°C. A ausência de picos de difração indica a natureza amorfa do material, ocorrendo somente um pico largo em torno de 23° correspondente a matriz de SiO<sub>2</sub> (Kawashita et. al., 2000; Jeon et. al, 2003). Sendo assim, pode-se confirmar que não houve a

formação de cristais de prata durante o processo de secagem e tratamento térmico do material.

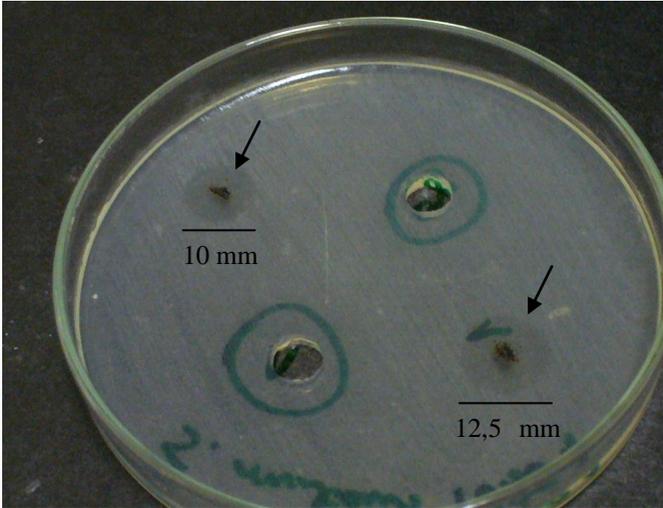


**Figura 17:** Padrão de difração de raios-x para o vidro Ag-SiO<sub>2</sub>.

### ***5.1.3 Avaliação da atividade antibacteriana***

- ***Difusão em agar***

Em relação ao teste de difusão em agar, o vidro tratado termicamente a 400<sup>0</sup>C mostrou atividade antibacteriana contra os *S. mutans*, formando halos de inibição  $\geq$  a 10mm de diâmetro (figura 18).



**Figura 18:** Resultado do teste de difusão em ágar para a espécie *S.mutans*. As setas mostram os halos de inibição formados em torno do vidro.

As amostras dos líquidos onde o pó de vidro foi solubilizado, também mostraram atividade, com a formação de halos de 30mm, tanto para o período de 24h, como para 1 semana.

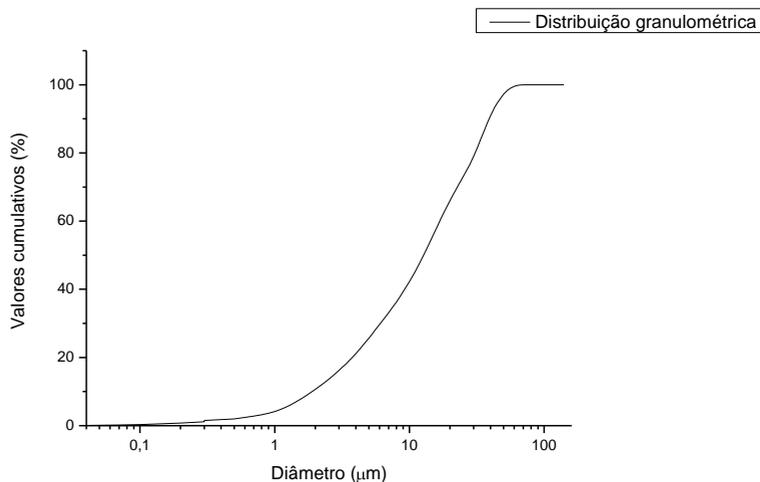
- ***Concentração inibitória mínima***

O teste de concentração inibitória mínima (CIM) para os íons de Ag, resultou em 0,03125 mg/mL para o *S. mutans*.

#### ***5.1.4 Distribuição Granulométrica***

O resultado da granulometria indicou que as partículas apresentaram um tamanho médio de 17 $\mu$ m.

A curva da distribuição granulométrica pode ser vista no gráfico da figura 19.



**Figura 19:** Curva da distribuição acumulada de tamanho das partículas do vidro Ag-SiO<sub>2</sub>.

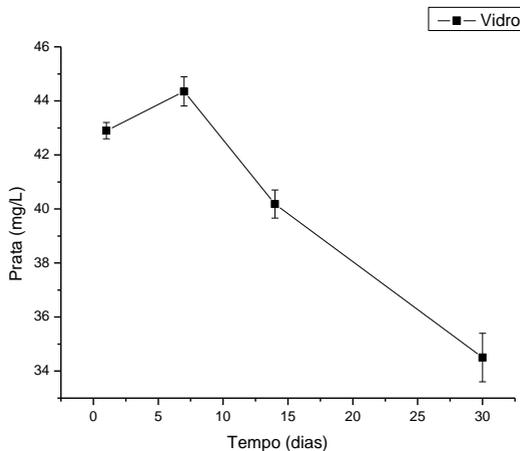
### ***5.1.5 Análise da Lixiviação Iônica***

Os resultados da análise de lixiviação dos íons de prata do vidro em solução, obtidos através de absorção atômica, encontram-se na tabela 4 e figura 20. A análise estatística dos dados encontra-se disposta no item 5.2.3, onde são expostos também os resultados da lixiviação iônica para os compósitos.

**Tabela 4:** Valores médios ( $\pm 2dp^*$ ) de liberação da  $Ag^+$  (mg/L) a partir do vidro armazenado em água deionizada nos períodos entre 24h e 30 dias. Os valores não são cumulativos ( $n = 3$ ).

<i>Amostra</i>	<i>Prata (mg/L)</i>
<i>Pó 24h</i>	<i>42,90 (<math>\pm 0,3</math>)</i>
<i>Pó 7 dias</i>	<i>44,35 (<math>\pm 0,54</math>)</i>
<i>Pó 14 dias</i>	<i>40,18 (<math>\pm 0,52</math>)</i>
<i>Pó 30 dias</i>	<i>34,50 (<math>\pm 0,9</math>)</i>

\*  $dp$  = desvio padrão. Os valores de  $2dp$  indicam que o limite de confiabilidade da média é de 95%.

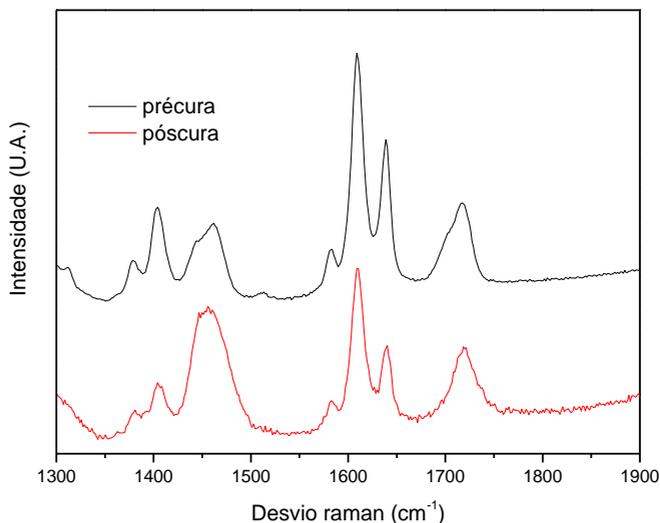


**Figura 20:** Curva de liberação dos íons  $Ag^+$  ao longo do tempo.

## 5.2 COMPÓSITO

### 5.2.1 Análise do grau de conversão de polimerização

O espectro Raman do co-polímero Bis-GMA/TEGDMA a 50/50 % em massa, é apresentado na figura 21, onde pode-se observar as bandas a  $1607\text{ cm}^{-1}$  e  $1638\text{ cm}^{-1}$ , que correspondem ao estiramento C-C do grupo aromático e C=C do metacrilato, respectivamente.



**Figura 21:** Espectro Raman do co-polímero Bis-GMA/TEGDMA antes e após a cura.

Comparando-se o espectro da resina antes e após a cura, torna-se aparente a diminuição da intensidade da banda a  $1638\text{ cm}^{-1}$ , devido à quebra da dupla ligação entre os átomos de carbono decorrente da reação de cura.

Através da equação 1, a média do grau de conversão de polimerização estimado para as amostras do polímero foi de 53,6%.

Da mesma maneira como ocorreu para o vidro puro, o espectro obtido com o compósito não permitiu a visualização do espelhamento Raman, devido à fluorescência da amostra.

### 5.2.2 *Microdureza Knoop*

Os resultados médios da microdureza Knoop (KHN) para o polímero puro e para o compósito encontram-se dispostos na tabela 5. Para o polímero, a média total ( $\pm 2dp$ ) das cinco medições realizadas nos três corpos de prova analisados foi de 19,44 ( $\pm 1,24$ ). Para o compósito a média total foi de 69,82 ( $\pm 8,16$ ).

**Tabela 5** - Valores da média ( $\pm 2dp$ ) de microdureza Knoop.

<i>Microdureza Knoop</i>	
<i>Polímero</i>	<i>Compósito</i>
19,44 (1,24)	69,82 (8,16)

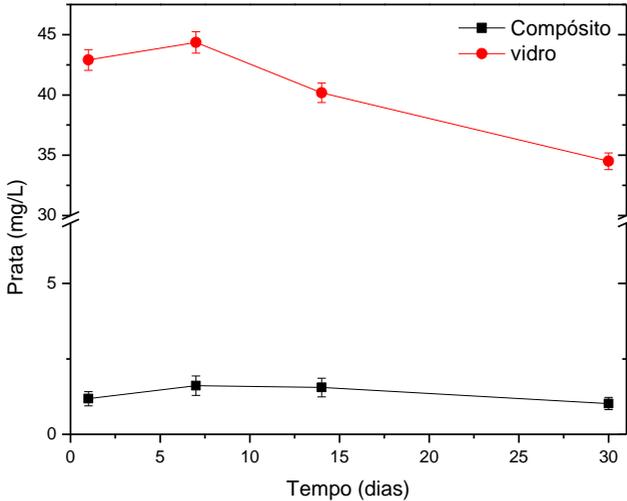
Os valores obtidos estão de acordo com os valores relatados na literatura para materiais a base de BisGMA/TEGDMA sem carga, os quais variam em torno de 15 a 25 KHN (Dennison e Powers, 1979; Kim et. al., 2002) e para materiais compósitos para restauração dentária, que variam em torno de 25 a 100 KHN (Phillips, 1986; Biomaterials Properties Database, 1996).

### 5.2.3 Análise da taxa de lixiviação iônica

Os valores da taxa de lixiviação da  $Ag^+$  do compósito em meio úmido são apresentados na tabela 6, juntamente com os valores já anteriormente expostos para o vidro puro. A curva de liberação da prata ao longo do tempo pode ser visualizada na figura 22. Os resultados estatísticos (ANOVA) mostraram que tanto o fator material quanto o fator tempo são significantes ( $p < 0,001$ ). Sendo assim, ocorreu uma redução significativa na liberação de prata para o meio quando o vidro foi incorporado na matriz polimérica para a formação do compósito. No entanto, os valores de  $F$  indicam que o fator tempo interfere de maneira diferente para cada material (anexo 1). Para analisar isoladamente o fator tempo, foi realizado o teste ANOVA a um fator para cada material. Neste caso, os resultados mostraram que para o compósito, o tempo não interfere na taxa de liberação de prata ( $p = 0,12$ ). Para o pó, o valor de  $p < 0,001$  indica que o tempo é significativo. Neste caso, o teste LSD foi aplicado, para verificar quais períodos de tempo eram diferentes entre si, e o resultado indicou que nenhum período de tempo foi equivalente ao outro. Portanto, o pico de liberação da prata pelo vidro ocorreu em 1 semana, e o menor valor se deu aos 30 dias. Para o compósito, a liberação se mantém em um nível constante até os 30 dias de imersão.

**Tabela 6:** Valores médios ( $\pm 2dp$ ) de liberação da  $Ag^+$  (mg/L) a partir do compósito e vidro armazenados em água deionizada por um período de até 30 dias ( $n = 3$ ).

	<b>1 dia</b> (mg/L)	<b>7 dias</b> (mg/L)	<b>14 dias</b> (mg/L)	<b>30 dias</b> (mg/L)
<b>Vidro</b>	42,90 ( $\pm 0,3$ )	44,35 ( $\pm 0,54$ )	40,18 ( $\pm 0,52$ )	34,50 ( $\pm 0,45$ )
<b>Compósito</b>	1,18 ( $\pm 0,22$ )	1,61 ( $\pm 0,36$ )	1,55 ( $\pm 0,84$ )	1,02 ( $\pm 0,36$ )



**Figura 22:** Curva não cumulativa da liberação dos íons de  $\text{Ag}^+$  ao longo do tempo para o compósito e o vidro puro.

#### 5.2.4 Absorção de água e cinética de difusão

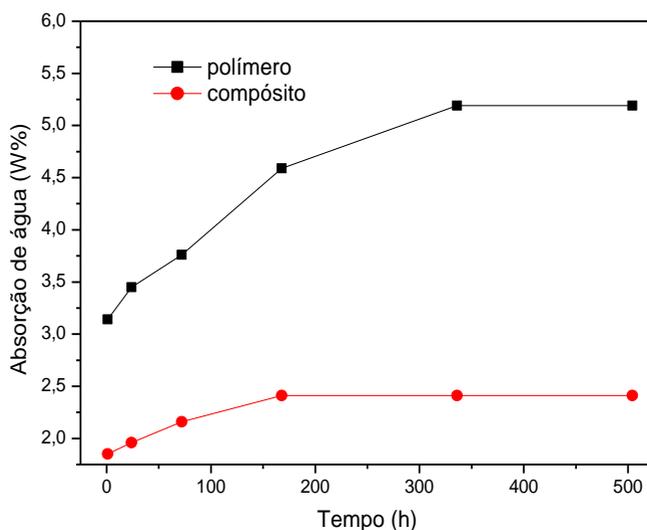
Os valores de absorção de água sofrida ao longo do tempo pelas amostras de polímero e de compósito experimental foram calculados através da equação 3, sendo que os valores médios encontram-se dispostos na tabela 7.

A figura 23 apresenta as curvas de absorção de água, mostrando que as amostras de compósito alcançaram a saturação em 168 horas de imersão, e as de polímero em 336 horas.

**Tabela 7:** Valores médios ( $\pm 2dp$ ) da absorção de água sofrida pelo polímero e pelo compósito experimental, em cada período

Absorção de água (%)	1h	24h	72h	168h	336h	504h
Polímero	3,14 ( $\pm 0,52$ )	3,45 ( $\pm 1,62$ )	3,76 ( $\pm 0,98$ )	4,59 ( $\pm 1,86$ )	5,19 ( $\pm 1,54$ )	5,19 ( $\pm 1,54$ )
Compósito	1,85 ( $\pm 0,14$ )	1,96 ( $\pm 0,38$ )	2,16 ( $\pm 0,02$ )	2,42 ( $\pm 0,28$ )	2,42 ( $\pm 0,28$ )	2,42 ( $\pm 0,28$ )

de tempo testado, em fração de massa (%) ( $n = 5$ ).



**Figura 23:** Gráfico da absorção de água (%) sofrida pelo polímero e compósito experimental ao longo do tempo.

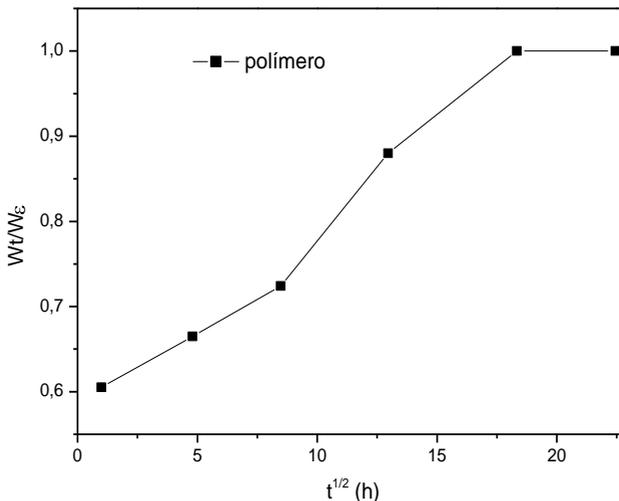
A solubilidade (%) para o polímero e o compósito, calculadas através da equação 4 e os coeficientes de difusão, calculados através da equação 5 são apresentados na tabela 8.

Após as 3 semanas de imersão em água, o compósito apresentou uma média de perda de massa de 1,53% ( $\pm 0,02$ ) e o polímero 2,18 % ( $\pm 2,44$ ).

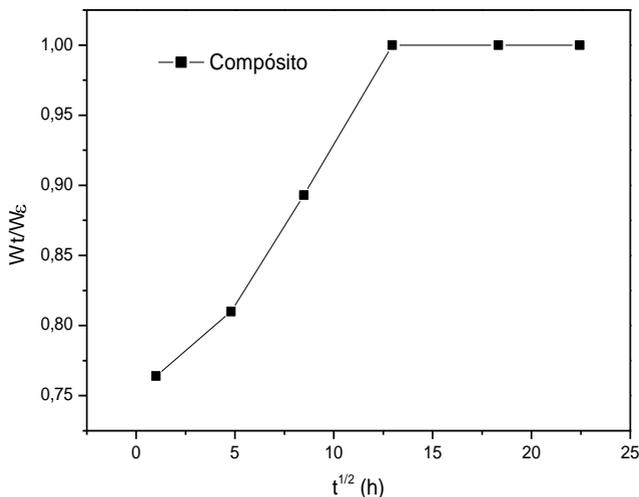
**Tabela 8:** Valores médios ( $\pm 2dp$ ) de solubilidade e coeficiente de difusão calculados para o polímero e o compósito experimental.

	Solubilidade (% massa perdida)	Coefficiente de Difusão ( $\text{mm}^2/\text{s}$ )
<b>Polímero</b>	2,18 ( $\pm 2,44$ )	$1,1 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$
<b>Compósito</b>	1,53 ( $\pm 0,02$ )	$3,4 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$

Os gráficos de  $M_t/M_\infty$  contra  $t^{1/2}$  para o polímero e o compósito estão dispostos nas figuras 24 e 25 respectivamente, onde observa-se uma linearidade na sua porção inicial.



**Figura 24:** Gráfico de  $M_t/M_\infty$  contra  $t^{1/2}$  para o polímero puro.

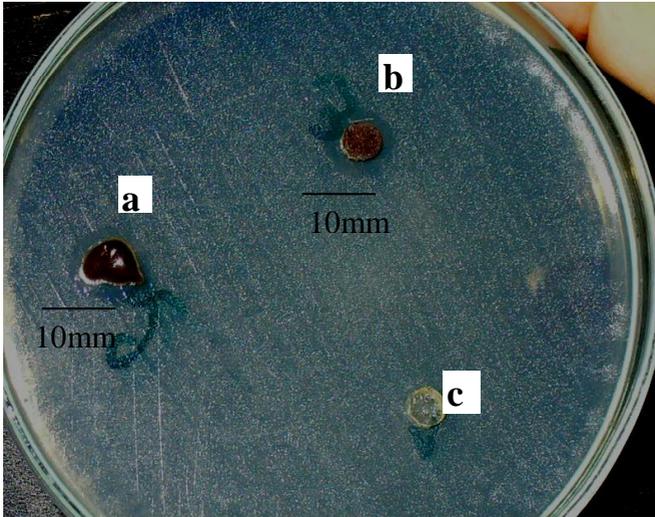


**Figura 25:** Gráfico de  $M_t/M_\infty$  contra  $t^{1/2}$  para o compósito.

### 5.2.5 Análise microbiológica

- **Teste de difusão em agar**

O teste de difusão em agar para as amostras de compósito não curado e curado apresentaram a formação de um halo de inibição de 10mm de diâmetro contra os *S. mutans* somente em duas amostras. O teste foi então repetido com novas amostras, e o resultado se repetiu. O mesmo não ocorreu para a amostra de polímero puro (controle), onde nenhum halo foi observado, confirmando a falta de propriedade antibacteriana deste material (figura 26).



**Figura 26:** Resultado do teste de difusão em Agar: **a-** compósito não polimerizado; **b-** compósito polimerizado; **c-** polímero (controle).

Os testes de difusão em agar realizados com os líquidos onde o compósito foi imerso, resultaram na formação de um halo de 27mm para o período de 1 dia, e 25mm para 1 semana.

- ***Teste de contato (contagem de células viáveis)***

Os resultados para o teste de contato através de contagem bacteriana estão expostos na tabela 9.

Observa-se que no T0 houve crescimento bacteriano tanto na superfície do polímero como na do compósito. No T24, ocorreu uma redução no número de bactérias sobre a placa do compósito em relação ao T0 e em relação ao controle.

Este resultado indica que houve atividade antibacteriana na superfície do compósito.

**Tabela 9:** Resultado da contagem bacteriana (em UFC) sobre as placas do compósito experimental e do polímero (controle) no tempo inicial (T0) e após 24h (T24).

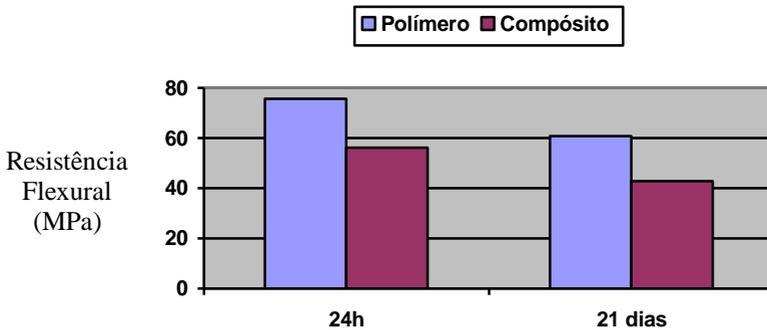
<b>Tempo (h)</b>	<b>Controle (UFC)</b>	<b>Compósito (UFC)</b>
T0	39	36
T24	18	1

### **5.2.6 Resistência Flexural**

Os resultados dos ensaios de flexão a três pontos podem ser observados na tabela 10 e no gráfico representado na figura 27, onde o grupo P24h apresentou um valor médio ( $\pm 2dp$ ) de resistência flexural de 75,0 ( $\pm 7,2$ ), e o grupo C24h apresentou um valor médio de 56,0 ( $\pm 10,6$ ). Para os grupos P21d e C21d, em que o polímero e o compósito respectivamente ficaram armazenados em água por 21 dias, os resultados médios foram de 61,0 ( $\pm 8,2$ ) para o grupo P21d e 43,0 ( $\pm 15$ ) para o grupo C21d.

**Tabela 10:** Valores médios de resistência flexural ( $\pm 2dp$ ) para os 4 grupos testados.

<b>Grupo</b>	<b>P24h</b>	<b>P21d</b>	<b>C24h</b>	<b>C21d</b>
<b>Média</b>	75	61	56	43
<b>Desvio padrão (2dp)</b>	7,2	8,2	10,6	15



**Figura 27:** Gráfico mostrando os valores médios e desvio padrão (2dp) dos 4 grupos testados em flexão.

A análise de variância (ANOVA) a dois fatores mostrou que tanto o fator material ( $p < 0,001$ ) como o fator tempo de envelhecimento em água ( $p < 0,001$ ) tiveram influência nos resultados, sendo que o fator material produziu uma influência mais significativa. Os dois fatores são, no entanto independentes.

Portanto, houve uma diferença estatisticamente significativa entre o polímero e o compósito, onde o polímero apresentou os resultados superiores. Em relação ao tempo de armazenamento, tanto o polímero quanto o compósito tiveram uma queda significativa na resistência flexural após 21 dias de armazenamento em água, sendo que o valor de resistência flexural apresentado pelo compósito após este período encontra-se abaixo do limite estipulado pela norma 27 da ADA, que é de 50MPa.

A tabela 11 relaciona a resistência flexural com o percentual de absorção de água após a armazenagem por 24h e 21 dias, onde pode se observar que os valores são inversamente proporcionais para os dois materiais.

**Tabela 11:** Relação entre os valores de resistência flexural e absorção de água para o polímero e o compósito nos períodos de 24h e 21 dias.

	<b>Resistência flexural (MPa)</b>	<b>Absorção de água (%)</b>
<b>Polímero 24h</b>	75	3,45
<b>Polímero 21dias</b>	61	4,60
<b>Compósito 24h</b>	56	2,00
<b>Compósito 21dias</b>	43	2,40

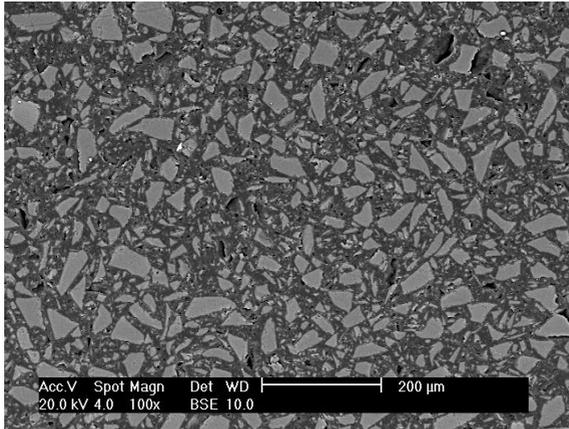
Nota-se na tabela 11 que apesar de absorver menos água, a resistência flexural do compósito é menor que a do polímero, o que vem a corroborar com os resultados da análise estatística de que o fator material foi mais significativa na resistência que o fator tempo de imersão.

### ***5.2.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)***

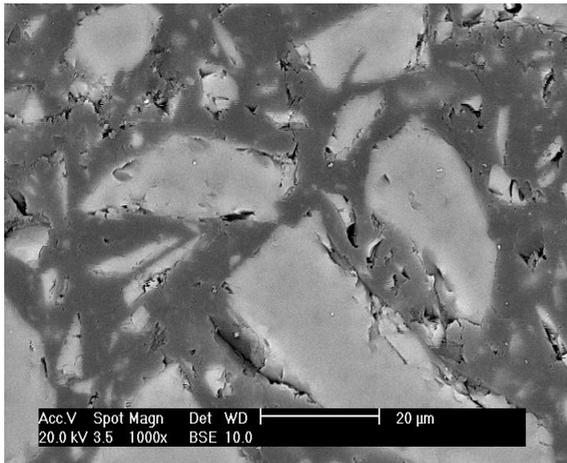
A figura 28 apresenta a imagem do compósito obtida em MEV. Através desta imagem, pode-se observar que há uma distribuição homogênea das partículas de vidro na matriz polimérica, sem que haja a sua aglomeração. A imagem mostra também que o vidro apresenta uma morfologia irregular e pontiaguda, típica de vidro moído.

Na imagem com maior aumento (figura 29), pode se observar que ocorrem defeitos e fissuras na área da matriz, provavelmente causadas pelo desprendimento das partículas de carga durante o lixamento e/ou polimento da amostra, bem como porosidades decorrentes do modo de preparação do

material. Na interface matriz-partícula, são verificadas áreas em que as partículas não se encontram em continuidade com a matriz.



**Figura 28:** Imagem em MEV onde pode se observar a distribuição e forma das partículas de vidro (área clara da imagem) na matriz polimérica (fundo escuro).



**Figura 29:** Detalhe da superfície do composto, mostrando a interface matriz-carga, e presença de trincas e porosidades na matriz.

## 6. DISCUSSÃO

Restaurações dentais com a coloração semelhante aos dentes naturais são uma realidade na odontologia moderna. Esta prática se tornou possível, a partir do desenvolvimento da tecnologia dos compósitos poliméricos a base de monômeros metacrílicos. Tal desenvolvimento representa uma das mais significativas contribuições para a área da odontologia.

Sendo assim, com a crescente utilização de materiais a base de polímeros em detrimento aos materiais metálicos, há uma preocupação em relação aos efeitos terapêuticos que estes materiais poliméricos possam promover, uma vez que estudos mostram que os compósitos curados não liberam nenhum componente antibacteriano (Schmalz, 1977; Orstavik e Hensten-Pettersen, 1978; Tobias et al, 1988; Kawai et al. 1988; Friedl et al, 1992; Hansel et al, 1998; Yap et al, 1999; Kawai e Tsuchitani, 2005). A falta de propriedades antibacterianas dos compósitos resulta na ausência de efeitos inibitórios em relação ao acúmulo de placa bacteriana na sua superfície, e sendo assim, bactérias cariogênicas podem crescer facilmente sobre a superfície das restaurações (Imazato, 2003). O acúmulo de placa bacteriana sobre os materiais poderá causar cáries recorrentes, podendo ainda levar a outras conseqüências como irritação gengival, e manchamento da restauração.

Os objetivos deste estudo foram estimar a atividade antibacteriana de um novo vidro de silicato de prata contra as bactérias causadoras da cárie dental, assim como de um compósito polimérico no qual este vidro foi incorporado, medindo também a solubilidade do agente antibacteriano, e os fatores que nela influenciam. Em adição, a influência da incorporação deste vidro nas propriedades mecânicas do material compósito foi também investigada.

No processo de síntese do vidro, o vidro tratado termicamente a 400<sup>0</sup>C, a uma taxa de aquecimento de 1<sup>o</sup>C/min,

resultava inicialmente, em um pó com coloração castanha, o que não seria viável para a utilização em um material odontológico estético.

Este vidro escuro foi avaliado quanto ao seu poder antibacteriano, resultando em uma resposta positiva, ou seja, houve a formação de um halo de inibição de 10mm em torno das bactérias *S. mutans*. Baseado neste resultado, concluiu-se, a princípio, que esta coloração não foi proveniente da precipitação de prata metálica, e sim da presença residual de carbono no pó.

A dificuldade na combustão do carbono residual foi então creditada a uma taxa de aquecimento muito rápida, principalmente na faixa entre 170°C até 300°C.

Desta maneira, a taxa de aquecimento foi alterada para 0,5°C/min, mas, no entanto, o material continuou escuro.

A hipótese de que a coloração escura do pó seria proveniente da prata, a qual estaria precipitando durante o tratamento térmico, foi então também considerada, apesar dos resultados da difração de raios-x não indicarem a formação de prata metálica (figura 17). Desta maneira, propôs-se alterar a temperatura de tratamento térmico para 600°C, baseado no trabalho de Jeon et al (2003), que diz que a prata é instável em temperaturas abaixo de 600°C. Segundo os autores, abaixo de 600°C, os íons  $Ag^+$  não estão completamente presos na matriz de sílica, que por sua vez também não encontra-se completamente densificada. Sendo assim, íons  $Ag^+$  seriam metalizados na superfície da rede de sílica quando tratados a temperaturas baixas.

Além de alterar a temperatura de tratamento térmico para 600°C, foi utilizada a seguinte taxa de aquecimento: 1°C até 170°C, diminuindo para 0,1°C na faixa de 170 a 300°C, e passando novamente para 1°C dos 300°C até os 600°C. No entanto, o vidro resultante apresentou novamente coloração acastanhada.

O vidro tratado a 600<sup>0</sup>C não mostrou atividade contra o *S. mutans*. Neste caso, foram testadas também outras bactérias (*Staphylococcus aureus*, *Staphylococcus epidermidis*, *Escherichia coli*) com o objetivo de verificar se o vidro não apresentava atividade bacteriana alguma. Os resultados destes testes indicaram atividade para a *E. coli* e para a *S. aureus*, com a formação de halos de inibição de 15mm 10mm respectivamente, e ausência de reação para a *S. epidermidis*.

É interessante observar que a bactéria *E. coli*, foi a que apresentou uma maior sensibilidade ao vidro tratado a 600<sup>0</sup>C. Este fato é curioso, uma vez que esta é a única bactéria gram negativa do grupo testado, e assim, seria esperado que esta fosse a mais resistente. Sendo assim, alterações ocorreram com o tratamento a 600<sup>0</sup>C que não permitiram sensibilizar os *S. mutans*. Foi realizado espectroscopia de infravermelho e difração de raios-x com este vidro, e os resultados destas análises se mostraram semelhantes ao vidro tratado a 400<sup>0</sup>C (anexo 2). É possível que a diferença esteja na quantidade de íons disponíveis, mas uma análise neste sentido não foi realizada. Um estudo mais aprofundado sobre as diferenças entre estas bactérias que resultam em uma maior ou menor sensibilidade frente ao agente antibacteriano a base de prata torna-se interessante, estando no entanto, além dos objetivos deste estudo.

Tendo em vista que as alterações na taxa de aquecimento e temperatura de tratamento térmico não estavam surtindo efeito, outra alternativa para facilitar a difusão do carbono residual para fora do material foi modificar o modo de trituração e peneiramento do pó previamente ao tratamento. Sendo assim, o pó, que anteriormente era triturado após a secagem, tratado termicamente, e só depois peneirado, passou a ser peneirado antes do tratamento térmico.

Este processo finalmente permitiu a combustão dos grupos orgânicos residuais, resultando em um vidro com cor clara.

Na figura 12 é possível observar as diferentes colorações obtidas após o tratamento térmico de acordo com a realização ou não do peneiramento antes do tratamento. Para estes pós, foi aplicado um tratamento térmico de 400<sup>0</sup>C por 1 hora, a uma taxa de aquecimento de 1<sup>0</sup>C por minuto. Pelo fato do vidro que sofreu tratamento térmico a 600<sup>0</sup>C não ter apresentado atividade antibacteriana contra as bactérias causadoras da cárie dental, o tratamento a 400<sup>0</sup>C foi o adotado.

O resultado das reações de hidrólise e condensação sofridas pelo material durante o processo sol-gel, foram acompanhadas através das espectroscopias Raman e de infravermelho (FTIR). Os espectros mostram que após o tratamento térmico, ocorre a densificação da rede de siloxano. Observando-se atentamente o espectro da figura 16, pode-se perceber uma banda fraca na faixa de 2990 cm<sup>-1</sup>, a qual indica a existência de resquícios das ligações C-H ainda presentes. Este carbono residual pode ser responsável pela coloração amarelada do vidro. Portanto, o processo de eliminação do carbono ainda deve ser aprimorado, a fim de se obter um vidro com coloração mais clara.

Na preparação do compósito, a pasta resultante da mistura entre o vidro e os monômeros, apresentou uma coloração escurecida. Para descartar a possibilidade de que esta alteração na cor era resultante de uma reação da prata com os monômeros, a síntese do vidro sem prata foi também testada, sendo que o resultado no escurecimento da coloração do polímero foi o mesmo que para o vidro com prata (anexo 3).

Este fato pode ser provavelmente atribuído ao tamanho e quantidade das partículas de carga no compósito, bem como à diferença no índice de refração entre a matriz e a carga. Estes fatores devem ser considerados para uma reprodução de cor semelhante à cor dos dentes naturais. Além disso, a utilização de corantes e pigmentos também é indicada.

A cor dos compósitos está associada com as características de absorção e espalhamento da luz, as quais irão

determinar as propriedades de translucidez e opalescência do material. Assim, quando a luz passa através de uma substância translúcida, como o esmalte dental ou o material restaurador estético, a luz é espalhada pelas inclusões presentes no material, e a absorção irá atenuar a intensidade da luz (Gralower et al. 1982). O espalhamento ocorre devido à refração e reflexão da luz na interface entre a matriz de resina e inclusões, como partículas de carga e porosidades.

Lim et al. (2008) mostraram uma correlação entre a quantidade de partículas e o brilho, coeficiente de espalhamento e índice de reflexão em resinas experimentais. No entanto os coeficientes de correlação entre quantidade de partículas e o valor e croma do material testado foi moderado. Sendo assim, segundo os autores, pigmentos devem ser adicionados nos compósitos a fim de simular a cor dos dentes naturais.

A determinação da cor e outras características ópticas de um material restaurador que vise mimetizar as características estéticas de um dente natural, é um processo complexo, dependente de muitas variáveis, não sendo o objetivo do presente estudo. No entanto, a otimização e estabilidade da cor do material antibacteriano são metas para próximos estudos. A baixa estabilidade de cor é um problema comum em materiais que contém prata, podendo ser um fator de exclusão para a aplicação deste material em compósitos com finalidade de restauração dental. A redução de tamanho do pó do vidro para a escala nanométrica (< que 100 nm) deve ser considerada como um fator que poderá ser positivo neste sentido.

Em relação às análises microbiológicas, o teste de difusão em agar para o vidro, comprovou a atividade antibacteriana do mesmo contra os *S. mutans.*, formando halos de inibição  $\geq 10$ mm. Já para o compósito, tanto polimerizado como não polimerizado, houve um resultado positivo, com formação de halos de inibição em torno de 10mm, mas a

repetibilidade destes resultados se mostrou instável, visto que nem todas as réplicas apresentaram tal resposta.

A resposta para esta questão provavelmente está relacionada com os resultados do teste de lixiviação dos íons de prata, e o teste de concentração inibitória mínima (CIM). Segundo o teste CIM, uma concentração de  $\text{Ag}^+$  de 0,03125 mg/ml (31,25mg/L) deve estar presente para a inibição dos *S. mutans*. Os valores de  $\text{Ag}^+$  liberados pelo pó alcançaram esta concentração, mesmo após trinta dias de imersão em água. O mesmo não ocorreu para o compósito, onde os níveis de prata liberados se mostraram bem abaixo da CIM. A liberação foi entretanto contínua, mesmo após 30 dias de imersão em água.

Deve-se considerar que o valor CIM de um dado agente antimicrobiano não é constante, sendo influenciado pela natureza do microrganismo testado, pela quantidade de inóculo, pelo tempo de incubação, pela composição do meio de cultura e pelas condições ambientais, tais como a temperatura, o pH e o arejamento (Grupo de ciências biológicas do IST). Estas variáveis podem estar influenciando na disparidade dos resultados, visto que algumas amostras de compósito apresentaram a formação de um halo de inibição ao crescimento bacteriano no teste de difusão em ágar, mesmo com a quantidade de íons liberados menor do que a indicada pelo teste CIM. Além disso, os líquidos onde amostras de compósito ficaram imersas por 24h e 1 semana, mostraram a formação de halos de inibição de 27mm e 25mm respectivamente.

Hotta et al. (1998) prepararam um material de restauração dental com diferentes taxas de Ag-Zn-Zeólita e testaram sua ação antibacteriana e sua correlação com a taxa de liberação de prata e zinco. Os resultados mostraram que a inibição dos *S. mutans* e *S. mitis* estavam relacionadas com a liberação de prata e zinco, mas o aumento no nível de liberação destes elementos não apresentou uma correlação positiva com a inibição do crescimento. Foi concluído então, que a liberação

de grandes quantidades de prata e zinco provavelmente não é necessária para produzir atividade antibacteriana.

Deve-se considerar que a liberação dos íons de prata pelo compósito é um processo complexo, que envolve vários fatores. A prata é oxidada a  $\text{Ag}^+$  em um meio aquoso. Portanto, espera-se que a taxa de difusão de água no compósito controle a liberação de  $\text{Ag}^+$  (Kumar e Munstedt, 2005). Comparando-se os gráficos das figuras 22 e 23, mostrando a taxa de lixiviação dos íons prata e o comportamento de absorção de água pelo compósito respectivamente, pode-se observar uma curva muito semelhante, sugerindo que a taxa de lixiviação dos íons depende da taxa de absorção de água pelo compósito.

A difusão de água no compósito é necessária para permitir a liberação da prata das partículas do vidro, seguido por um gradiente de difusão, que movimentará os íons para o meio externo (água e saliva). Assim, não só a quantidade de prata, mas o tipo e tamanho das partículas do vidro, bem como o tipo da matriz de resina, o tratamento com silano e porosidade podem ser fatores importantes na contribuição da liberação de prata (Wiegand et al. 2007).

Estudos mostram que em um compósito, a absorção de água se dá predominantemente pela matriz polimérica, sendo afetada pela estrutura e percentual desta fase no material (Fan et.al., 1985; Santos et.al., 2002). Sendo assim, o estudo da absorção de água e solubilidade do polímero puro bem como do compósito são importantes para entender o seu comportamento em meio úmido.

Vários fatores estão envolvidos com o processo de absorção de água por um polímero, incluindo a hidrofiliabilidade e a densidade de ligações cruzadas (Kalachandra e Kusy, 1991; Arima et. al, 1995, Tarume et. al, 1997). O coeficiente de difusão em sistemas com alta densidade de ligações cruzadas, como no caso dos dimetacrilatos é mais baixo que para sistemas que não possuem ligações cruzadas. Por outro lado, a incorporação de grandes quantidades de TEGDMA em resinas

a base de BISGMA, resulta em uma maior absorção de água, devido ao aumento na hidrofilicidade. Grupos hidrofílicos como os grupos etoxi no TEGDMA apresentam afinidade com as moléculas da água através de ligações de hidrogênio com o oxigênio. Além disso, TEGDMA permite a criação de uma rede mais densa, mas no entanto mais heterogênea e flexível, favorecendo uma maior absorção de água (Elliot et.al., 2001).

Neste estudo os resultados de absorção de água para o copolímero BISGMA/TEGDMA variaram de 3,14 ( $\pm 0,26$ ) % na primeira hora de imersão até 5,19 ( $\pm 0,93$ ) % após três semanas. O equilíbrio foi alcançado na segunda semana de imersão. Estes valores estão de acordo com valores reportados na literatura (Kalachandra e Kusy, 1991; Sankarapandian et. al., 1997). Com a adição de partículas de carga na matriz polimérica, é esperado que uma redução nos valores de absorção de água e solubilidade ocorra, uma vez que o percentual da fase orgânica é diminuído. Esta tendência se confirmou, e os resultados de absorção de água para o compósito, que apresentava 60% em massa de fase inorgânica e 40% de fase orgânica, variaram de 1,85 ( $\pm 0,07$ )% na primeira hora de imersão até 2,42 ( $\pm 0,14$ ) % após as três semanas de imersão. O equilíbrio foi alcançado já na primeira semana.

A solubilidade dos polímeros está relacionada com a lixiviação de monômeros não reagidos pela água. A solubilidade depende grandemente do grau de conversão de polimerização. Quanto maior o grau de conversão de polimerização, menor a quantidade de monômeros não reagidos, e portanto, menor a solubilidade.

Os valores de solubilidade no final do processo de envelhecimento em água, foram de 2,18 ( $\pm 2,44$ )% para o polímero e 1,53 ( $\pm 0,02$ )% para o compósito. Estudos com compósitos comerciais ou experimentais mostram resultados inferiores, na ordem de 0,1 a 0,3% (Santos et al, 2002; Asaoka

e Hirano, 2003). No entanto, segundo Domingo et al. (2003), valores entre 2 e 3% são considerados satisfatórios. Pelo fato de que neste estudo não foi realizado o tratamento superficial das partículas de vidro com agentes de acoplamento, poder-se-ia esperar uma solubilidade mais elevada do compósito em relação ao polímero, visto que uma adesão fraca das partículas de carga com a matriz levaria a um desprendimento destas na água. Este fato causaria também defeitos e lacunas na matriz, o que levaria a uma maior absorção de água. No entanto, a solubilidade do polímero se mostrou maior que a do compósito, e portanto o grau de conversão de polimerização, e não a solubilização do vidro é que deve ser o principal fator a estar influenciando nos resultados. O grau de conversão de polimerização obtido para o polímero foi de 53,6%. Segundo Chung (1990), o grau de conversão de polimerização dos compósitos usados na odontologia varia de 43,5 a 78,5%, dependendo da composição do sistema de monômeros. Já Ferracane e Greener (1984) indicam que este grau varia entre 55 e 72%. Sendo assim, o grau de cura apresentado pelo polímero preparado neste trabalho encontra-se próximo ao limite inferior dos valores aceitáveis, podendo portanto estar influenciando nos valores de solubilidade.

A absorção de água em polímeros vítreos pode ser descrita pela teoria de “dual-mode”. O primeiro modo é controlado pela simples dissolução da matriz do polímero de acordo com a lei de Henry, e o segundo, descreve que a água é aprisionada em microcavidades presentes no polímero, seguindo a isoterma de Langmuir. Entretanto, uma terceira teoria conhecida como teoria do volume livre combina as duas outras acima descritas. Esta sugere que polímeros vítreos normalmente têm um volume total livre em não-equilíbrio responsável pela absorção descrita por Henry e um volume livre extra em não-equilíbrio, congelado dentro do polímero, responsável pela absorção segundo Langmuir (Vrentas e Duda, 1977). Assim, os monômeros não reagidos podem ficar presos,

durante a polimerização, dentro dos micro-géis entre as cadeias poliméricas sendo absorvidos na rede circundante, ou eles são presos nas microcavidades internas (poças de monômeros). Os monômeros presos nas microcavidades são mais susceptíveis a serem lixiviados que os presos dentro dos micro-géis (Khosroshahi et al. 2007).

Outro fator importante a ser considerado, é a porosidade presente na matriz, decorrente do método de mistura entre as duas pastas do material, empregado neste trabalho. As imagens em MEV mostram a presença de porosidades e partículas de vidro em descontinuidade com a matriz, uma vez que estas foram misturadas manualmente. Assim uma quantidade adicional de água pode ser acomodada na interface entre estas partículas e a matriz. A presença de porosidades contribui na solubilidade, no sentido de que a polimerização pode ser inibida nas superfícies internas de bolhas de ar (Santos et. al., 2002).

Os resultados mostraram que o processo de absorção de água pela matriz polimérica estudada, é resultante de um processo controlado pela difusão, uma vez que os gráficos de  $M_t/M_\infty$  contra  $t^{1/2}$  mantiveram-se lineares nos estágios iniciais de absorção de água. Este resultado está de acordo com os relatos encontrados na literatura para compósitos poliméricos usados na odontologia (Braden e Clark, 1984; Musanje et. al., 2001; Asaoka e Hirano, 2003).

Para um sistema em que é desejável uma difusão de água na matriz a fim de permitir a difusão iônica no sentido inverso, as matrizes de dimetacrilatos apresentam uma hidrofiliabilidade baixa. Este fato explica a queda na liberação de íons de prata mostrada pela espectroscopia de absorção atômica quando o vidro é incorporado ao polímero.

Deve-se assim considerar, que a falta de evidência de atividade antibacteriana para algumas amostras usando o teste de difusão em agar, pode ser atribuída às características deste teste. Apesar de ser bastante utilizado para medir a

capacidade antibacteriana de materiais de restauração dental, este tipo de teste apresenta algumas desvantagens. Uma delas, é que ele depende das características de solubilidade e difusão tanto do material testado como do meio de cultura. Assim, para materiais de restauração dental, que devem apresentar baixa solubilidade e baixo coeficiente de difusão, o teste de difusão em agar pode não detectar as propriedades antibacterianas do material. Portanto, testes que utilizam o contato direto entre os microorganismos e os materiais testados, sem a dependência das propriedades de difusão, são mais indicados para testar materiais de restauração dental (Lewinstein et al., 2005). Além disso, este tipo de teste simula melhor a situação clínica, onde o microorganismo cariogênico fica em contato com o material restaurador.

Os resultados do teste de contagem bacteriana sobre a superfície do compósito mostraram que apesar da dificuldade de difusão dos íons para o meio, o número de íons ativos na superfície do material foi suficiente para promover uma atividade satisfatória. É importante salientar, que o objetivo na incorporação do agente antibacteriano, não é prover íons por toda a cavidade oral, e sim promover uma ação local e contínua. No entanto, o mecanismo de formação de um biofilme, inicia-se pela capacidade de adesão bacteriana. Assim, as primeiras bactérias colonizam e se aderem à superfície, criando condições para novas bactérias que não tem esta capacidade, unirem-se às primeiras. Se o material apresentar a propriedade de inibir as bactérias que a ele se aderem, então a formação do biofilme estará comprometida, e assim, a população bacteriana nas suas adjacências indiretamente também reduzirá. Além disso, o resultado do teste em agar com os líquidos que continham o produto de solubilização do compósito em 24h e 1 semana, sugere também que estará ocorrendo uma ação no meio circundante ao material.

Um material que independe da liberação de grandes quantidades do agente antibacteriano para o meio é vantajoso, visto que este deverá manter sua ação por um longo período de tempo, e sem interferir nas propriedades mecânicas do material. Este modo de ação é desejável na odontologia, levando em consideração que há uma dificuldade em estabelecer-se um equilíbrio entre a liberação do agente ativo para o meio, e a manutenção da propriedade antibacteriana. No entanto, deve-se também considerar que a redução dos efeitos devido à adsorção de proteínas na superfície pode ser uma desvantagem. Sendo assim, testes *in situ* seriam necessários no futuro, a fim de investigar esta possibilidade, além de investigar o comportamento das bactérias em um biofilme, visto que este é diferente do que o observado em células planctônicas.

Em relação ao grau de conversão de polimerização, conforme já citado, o resultado obtido para o polímero foi de 53,6%, estando de acordo com valores relatados na literatura (Ferracane e Greener, 1984; Chung, 1990; Sideridou et al., 2002), no entanto, próximo ao limite mínimo. A quantidade em massa dos agentes ativador e iniciador foi de 0,4% e 1% respectivamente. Ao tentar aumentar esta quantidade visando elevar o grau de cura do material, a reação tornou-se muito rápida, dificultando sobremaneira a preparação das amostras.

Pesquisas recentes explicam a conversão incompleta dos sistemas di-metacrilatos em termos de um complexo mecanismo de reação controlado pela difusão. Como a criação de uma rede polimérica com alta quantidade de ligações cruzadas limita a mobilidade de reação do sistema, o processo de cura pára antes que todas as duplas ligações sejam consumidas (Elliot et al., 2001).

Existe uma série de desvantagens associadas à cura incompleta das resinas dentais. A liberação de monômeros não reagidos da matriz pode estimular o crescimento de bactérias em torno da restauração além de promover reações alérgicas

em alguns pacientes (Spahl et. al., 1994; Hansel et al., 1998). Além disso, qualquer grupo funcional que permaneça na resina pode agir como um plastificador, reduzindo a resistência mecânica do material

Para os compósitos, não foi possível obter um espectro satisfatório do material utilizando a técnica de espectroscopia Raman, devido à fluorescência gerada pelo vidro. No entanto, diferentes técnicas têm sido usadas para avaliar o grau de conversão de polimerização, e entre elas está a análise da dureza do material (Rueggeberg e Craig, 1988; Oréfice et. al., 2003; Tsai et. el., 2004). Neste sentido, estudos mostram que existe uma correlação positiva entre a dureza e o grau de conversão de polimerização dos materiais (Rueggeberg e Craig, 1988). O valor médio de microdureza knoop medido para o compósito foi de 69,82 ( $\pm$  4,08). O valor obtido está de acordo com os valores relatados na literatura para materiais compósitos para restauração dentária, que variam em torno de 25 até 100 KHN (Phillips, 1986; Biomaterials Properties Database, 1996), dependendo da composição da fase inorgânica, do modo de ativação e da profundidade da camada em que é realizada a medição no caso dos compósitos fotopolimerizados. Estes resultados sugerem que o grau de conversão de polimerização da matriz polimérica nos compósitos foi satisfatório.

A diferença nos valores de microdureza obtidos para o polímero puro e para o compósito mostra a importância do papel que as partículas de carga promovem nas propriedades do material. Uma correlação positiva foi estabelecida entre a dureza e a quantidade da fração inorgânica em compósitos para restauração dental (Denyer e Shaw, 1982). Além disso, o tipo, tamanho e distribuição das partículas também devem ser considerados.

A resistência mecânica do compósito experimental foi avaliada através de ensaio de resistência à flexão, onde ensaios de flexão foram conduzidos tanto para amostras de polímero

puro como para do compósito. Conforme pode ser observado nos resultados mostrados na figura 27, os valores de resistência à flexão para o compósito foram 30% mais baixos que para o polímero ( $p < 0,001$ ). Este fato, a princípio, parece curioso, uma vez que em materiais compósitos, a fase inorgânica é a principal responsável pelas propriedades mecânicas do material. Desta maneira, com a introdução das partículas de vidro numa quantidade de 60% em peso na matriz do polímero, a tendência seria que houvesse um aumento na resistência mecânica do material compósito.

Entretanto, para um aditivo ser considerado agente de reforço, ele deve cumprir certos requisitos relacionados ao percentual, composição e dimensão das partículas, bem como ao tratamento superficial com agentes de acoplamento entre a fase orgânica e inorgânica. Desta forma, a resistência à compressão, dureza, resistência à flexão e módulo de elasticidade aumentam com a quantidade da fração inorgânica (Pallav et. al., 1989). No que diz respeito à morfologia das partículas, a forma esférica permite uma maior compactação na matriz polimérica do que partículas de forma irregular, resultando em um maior volume de preenchimento. Além disso, esta morfologia de partícula melhora também a resistência à fratura do compósito, uma vez que as tensões mecânicas tendem a se concentrar nos ângulos e protuberâncias das partículas de carga (Suzuki et. al. 1995). Em relação aos agentes de acoplamento, propriedades inferiores são esperadas em compósitos que contém partículas de carga sem tratamento superficial, porque as partículas que não estão quimicamente unidas à resina, não irão transferir de maneira eficiente os esforços para a matriz, promovendo assim um reforço mínimo. Sendo assim, se estes requisitos não forem observados, o material aditivo ao invés de agir como agente de reforço, passa a atuar como um concentrador de tensões, diminuindo as propriedades mecânicas do compósito.

Neste estudo, um controle mais específico destas características do componente de carga não foi realizado, uma vez que o objetivo principal do trabalho foi avaliar a fenomenologia por trás da ação antibacteriana do material. Desta forma, as partículas do vidro apresentaram um tamanho médio de 17 $\mu$ m encontrando-se bastante distantes do tamanho utilizado nos compósitos comerciais atuais, cuja tendência é apresentar um tamanho médio de partículas abaixo de 3  $\mu$ m. Para se chegar a estas dimensões, seria necessário um processo de cominuição. Como o processo de síntese do vidro resultava em uma quantidade pequena de material, além de utilizar materiais de custo elevado, não seria viável a obtenção de quantidades de vidro grandes o suficiente para um processo de moagem. O vidro foi então triturado manualmente, e a peneira de 45  $\mu$ m foi a menor peneira que possibilitou a passagem de pó assim triturado. Além disso, as partículas apresentaram uma forma irregular (figura 28), e a fração de preenchimento utilizada foi de 60% em massa. Os compósitos comerciais apresentam uma fração inorgânica normalmente de 70 a 80% em massa e em relação à morfologia das partículas, alguns compósitos comerciais apresentam partículas irregulares e outros, partículas esféricas.

A otimização destas características deverá ser estudada de modo a melhorar a resistência mecânica do material compósito.

Em relação ao envelhecimento das amostras em meio aquoso, após os 21 dias de imersão houve um decréscimo significativo nos valores da resistência ( $p < 0,001$ ), na ordem de 20,5% para o polímero e 28% para o compósito. Estes resultados sugerem que a diminuição na resistência é proveniente da degradação hidrolítica da matriz polimérica, e do efeito plastificador da água.

Além disso, para os compósitos, a lixiviação de partículas de carga também contribui neste sentido. Na análise por absorção atômica, a lixiviação de silício não foi avaliada,

somente a dos íons de prata. Em relação a estes, os resultados indicaram uma liberação em níveis bastante baixos, não devendo portanto interferir na resistência flexural do material.

Estes resultados são consistentes com outros estudos que reportam uma relação entre propriedades mecânicas e absorção de água ou solubilidade em compósitos (Mohsen e Craig, 1995; Soderholm et. al., 1996; Musanje et. al., 2001). As reduções nas propriedades mecânicas decorrentes da exposição à água são atribuídas aos seguintes efeitos: o efeito plastificador da água e a degradação hidrolítica da matriz polimérica; a lixiviação de monômeros não reagidos e produtos da degradação da matriz polimérica; a degradação do material de carga e a hidrólise do agente de acoplamento entre carga-matriz.

É importante também considerar que o grau de conversão de polimerização para o compósito não foi diretamente medido, sendo analisado de forma indireta através da microdureza. Assim, apesar dos valores satisfatórios de microdureza, é provável que o grau de conversão de polimerização do compósito seja levemente inferior aos 53,6% calculados para o polímero puro, visto que a incorporação do agente de carga pode ter um efeito inibidor na reação de polimerização (Eliades et.al., 1987; Ferracane, 1989). O grau de cura afeta a solubilidade do material, influenciando portanto também de modo negativo as propriedades mecânicas do compósito. A utilização de um sistema de ativação fotopolimerizável é mais indicada pelo fato de não implicar em uma mistura entre duas pastas, diminuindo assim a incorporação de bolhas no material.

Como consideração final pode-se ressaltar que há um forte interesse pela indústria dos mais variados setores, na incorporação de propriedades antibacterianas aos seus produtos. Esta é uma tendência mundial, e alguns setores já colocaram seus produtos no mercado, como por exemplo na área de eletrodomésticos, cosméticos e roupas esportivas. No

entanto, estudos sobre a efetiva ação destes materiais a longo prazo, além de um melhor entendimento no seu mecanismo de ação ainda são necessários antes que estes materiais possam ser considerados realmente eficientes.

## **7. CONCLUSÕES**

Baseado nos resultados obtidos neste estudo, foi possível concluir que:

1. O vidro de silicato de prata apresentou atividade contra as principais bactérias causadoras da cárie dental, sendo promissor para ser aplicado como aditivo em materiais utilizados na odontologia;
2. Os compósitos desenvolvidos a partir do vidro de silicato de prata e BisGMA/TEGDMA apresentaram uma vantajosa ação antibacteriana de contato, independente da quantidade do agente ativo liberado para o meio. Este modo de ação é desejável na odontologia, levando em consideração que há uma dificuldade em estabelecer-se um equilíbrio entre a liberação do agente ativo, e a manutenção das propriedades antibacterianas e mecânicas;
3. Para ser utilizado como material de carga de reforço em compósitos para restauração dental, torna-se necessário otimizar o projeto microestrutural do compósito, através, por exemplo, da diminuição do tamanho das partículas, aumento da fração volumétrica na matriz e utilização de um agente de acoplamento para melhorar a transferência de tensões na interface carga-matriz. A meta é a obtenção de nanopartículas.

## **8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

1. Avaliar a manutenção das propriedades antibacterianas do vidro e do compósito a longo prazo, sendo que este estudo já está em andamento;
2. Testar a estabilidade de cor do vidro Ag-SiO<sub>2</sub>;
3. Pesquisar a influência de agentes de união carga- matriz na manutenção da ação antibacteriana do compósito;
4. Investigar a interferência de outros agentes de carga aplicados juntamente com o vidro de Ag-SiO<sub>2</sub>, bem como determinar o percentual mínimo deste no compósito capaz de gerar ação antibacteriana;
5. Estudar o comportamento do vidro Ag-SiO<sub>2</sub> quando adicionado em outros materiais utilizados na odontologia;
6. Estudar a aplicação do vidro antibacteriano em polímeros e tintas utilizados nos equipamentos odontológicos, como cadeiras, unidades auxiliares, cuspideiras, puxadores, reservatórios de água; uma vez que estes equipamentos estão sujeitos a um alto nível de contaminação, sendo um meio de transmissão de infecções cruzadas nos consultórios odontológicos.

## 9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADDY M. In vitro studies into the use of denture base and soft liner materials as carriers for drugs in the mouth. **J Oral Rehabil**, v. 8, p.131–142, 1981.

ANGIOLETTO, E. **Desenvolvimento de processo de fabricação de cerâmicas com propriedades antimicrobianas**. 2003. 107 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

ARIMA T, HAMADA T, MCCABE JF. The effects of cross-linking agents on some properties of HEMA-based resins. **Journal of Dental Research**, v.74, p.1597–1601, 1995.

ASAOKA, K e HIRANO, S. Diffusion coefficient of water through dental composite resin. **Biomaterials**, v. 24, p. 975–979, 2003.

ASMUSSEN, E.; PEUTZFELDT, A. Influence of UEDMA, BisGMA and TEGDMA on selected mechanical properties of experimental resin composites. **Dent Mater**, v. 14, n. 1, p. 51-56, 1998.

ATSDR. **Toxicological Profile for Silver**: Agency for Toxic Substances and Disease Registry, TP-90-24. Atlanta, GA, 1990.

ANSI/ADA. American National Standard/American dental association specification n<sup>o</sup> 27 for resin based filling material. 1998.

ASTM. **Standard terminology of high modulus reinforcing fibers and their composites**. D3878-95c. 1995.

BARRA, G. M. O. **Compósito poliuretano/fibra natural**: preparação e estudo da viabilidade de utilização de fibra natural inorgânica. Monografia. Belo Horizonte, 2004.

BERGER TJ, SPADARO JA, CHAPIN SE, BECHER RO. Electrically generated silver ions: quantitative effects on bacterial and mammalian cells. **Antimicrob Agents Chemother**, v. 9, p. 357–8, 1976.

BEYTH, N.; DOMB, A. J. AND WEISS, E. I. An *in vitro* quantitative antibacterial analysis of amalgam and composite resins. **Journal of Dentistry**, v. 35, n. 3, p. 201-206, 2007.

BHAGAVA KB, SHIRALI GN, ABHYANKAR VS, GARDE KC. Treatment of allergic and vasomotor rhinitis by the local application of different concentrations of silver nitrate. **J Laryngol Otol**, v. 106, p. 699–701, 1992.

BIOMATERIALS PROPERTIES DATABASE, University of Michigan. Disponível em: [www.lib.umich.edu/dentlib/Dental\\_tables/toc.html](http://www.lib.umich.edu/dentlib/Dental_tables/toc.html). Acessado em 28/07/2008.

BJARNSHOLT, T.; KIRKETERP-MØLLER, K.; KRISTIANSEN, S.; PHIPPS, R.; NIELSEN, A. K.; JENSEN, P. Ø.; HØIBY, N. and GIVSKOV, M. Silver against *Pseudomonas aeruginosa* biofilms. **APMIS**; v.115, p.921–8, 2007.

[BOSETTI M](#), [MASSE A](#), [TOBIN E](#), [CANNAS M](#). Silver coated materials for external fixation devices: in vitro

biocompatibility and genotoxicity, **Biomaterials**, Feb; v. 23, n.3, p.887-92, 2002.

BRADEN, M. e CLARKE, R.L. Water absorption characteristics of dental microfine composite filling materials—I. Proprietary materials, **Biomaterials**, v. 5, p. 369–372, 1984.

BRINKER, C. J. Hydrolyses and condensation of silicates: effects of structure. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 100, n. 1-3, p.131-150, 1988.

BRUNI S, CARIATI F, CASU M, LAI A, MUSINU A, PICCALUGA G, SOLINAS S. IR and NMR study of nanoparticle–support interactions in Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> nanocomposite prepared by a sol–gel method. **Nanostruct Mater**; v. 11, p. 573–86, 1999.

BURKE, FJ; CHEUNG, SW; MJOR, IA; WILSON, NH. Restoration longevity and analysis of reasons for the placement and replacement of restorations provided by vocational dental practitioners and their trainers in the United Kingdom. **Quintessence Int.**, v. 30, p. 234-242, 1999.

CALLISTER, W. D. Jr. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma introdução**. Rio de Janeiro: LTC, 2002. 358-383.

CHAN, W. D.; YANG, L.; WAN, W.; RIZKALLA, A. S. Fluoride release from dental cements and composites: a mechanistic study. **Dental materials** v. 22, p. 366–373, 2006.

CHEN, M. H.; CHEN, C. R.; HSU, S. H.; SUN, S. P.; SU, W. F. Low shrinkage light curable nanocomposite for dental restorative material. **Dental Materials** v. 22, p. 138–145, 2006.

CHENG, Q., LI, C., PAVLINEK, V., SAHA, P., WANG, H. Surface-modified antibacterial TiO<sub>2</sub>/Ag<sup>+</sup> nanoparticles: Preparation and properties. **Applied Surface Science**, v. 252, p. 4154–4160, 2006.

CHUNG KH. The relationship between composition and properties of posterior resin composites. **J Dent Res**, Mar.; v. 69, n.3, p. 852-856, 1990.

DEITCH ED, MARINO AA, GILLESPIE TE, ALBRIGHT JA. Silver-nylon: a new antimicrobial agent. **Antimicrob Agents Chemother**, v. 23, p. 356–359, 1983.

DELIGEORGI, V., WILSON, NH, FOUZAS, D; KOUKLAKI, E; et al. Reasons for the placement and replacement of restorations in student clinics in Manchester and Athens. **Eur J Dent educ**; v. 4, p. 153-159, 2000.

DELIGEORGI, V., MJÖR, IA; WILSON, NH. An overview of reasons for the placement and replacement of restorations. **Prim Dent Care**; v. 8, p. 5-11, 2001.

DENYER R, SHAW DJ. Cure evaluation of visible light composites by Knoop hardness measurement [Abstract 833]. **J Dent Res**; v. 61 (sp. Issue): 271, 1982.

DIBENEDETTO, A. T. Tailoring of interfaces in glass fiber reinforced polymer composites: a review. **Materials Science and Engineering** A v. 302, n.1 , p. 74-82, 2001.

DOMINGO, C.; , R.W. ARCÍS, R. W.; OSORIO, E.; OSORIO, R.; FANOVICH, M. A.; RODRÍGUEZ-CLEMENTE, R.; TOLEDANO, M. Hydrolytic stability of

experimental hydroxyapatite-filled dental composite materials. **Dental Materials**, v. 19, p. 478–486, 2003.

ELIADES GC, VOUGIOUKLAKIS GJ, CAPUTO AA. Degree of double bond conversion in light cured composites. **Dent Mater**; v. 3, p. 19–25, 1987.

ELLIOTT, J. E.; LOVELL, L.G.; BOWMAN, C.N. Primary cyclization in the polymerization of bis-GMA and TEGDMA: a modeling approach to understanding the cure of dental resins. **Dental Materials** v. 17, p. 221-229, 2001.

EMAMI N, SÖDERHOLM KJ. How light irradiance and curing time affect monomer conversion in light cured resin composites. **Eur J Oral Sci**; v.11, p.536-542, 2003.

ERSEK RA, DENTON DR. Cross-linked silver-impregnated skin for burn wound management. **J Burn Care Rehabil**, v. 9, p. 476–481, 1988.

FAN, P.L.; EDAHL, A.; LEUNG, R.L.; STAN FORD, J.W. Alternative interpretation of water sorption values of composite resins. **J. Dent Res**, v. 64, n. 1, jan, p. 78-80, 1985.

FERRACANE, J.L.; GREENER, E.H. Fourier Transform Infrared Analysis of Degree of Polymerization in Unfilled Resins-Methods Comparison. **J Dent Res**, v. 63, n.8, p. 1093-1095, agosto, 1984.

FERRACANE JL. In vitro evaluation of composite resins. Structure–property relationships. Development of assessment. **Trans Acad Dent Mater**, v. 2, p. 6, 1989.

FORSS H, JOKINEN J, SPETS-HAPPONEN S, SEPPÄ L, LUOMA H. Fluoride and mutans streptococci in plaque grown

on glass ionomer and composite. **Caries Res**; v. 25, p.454–458, 1991.

FRIEDL, K H; SCHMALZ, G; HILLER, K A. The influence of dental materials on different phases of bacterial growth. **J Dent Res**; v. 26, p. 434-438, 1992.

FUNG, MC; BOWEN, DL. Silver products for medical indications: risk-benefit assessment. **J Toxicol Clin Toxicol.**; v. 34, n.1, p. 119-126, 1996.

GEURTSSEN, W.; LEYHAUSEN, G.; GARCIA-GODOY, F. Effect of storage media on the fluoride release and surface microhardness of four polyacid-modified composite resins (“compomers”). **Dent Mat**, v. 15, n. 3, p. 196-201, 1999.

GERMAINE GR, TELLEFSON LM. Role of the cell membrane in pH-dependent fluoride inhibition of glucose uptake by *Streptococcus mutans*. **Antimicrob Agents Chemother**. V.29, p. 58-61, 1986

GOETZ A., Water Sanitation With Silver, **J. American Water Works Association**, v.35, p. 579-584, 1943.

[GONÇALVES L](#), [FILHO JD](#), [GUIMARÃES JG](#), [POSKUS LT](#), [SILVA EM](#). Solubility, salivary sorption and degree of conversion of dimethacrylate-based polymeric matrixes. **J Biomed Mater Res B Appl Biomater.** , v. 85, n. 2, p. 320-325, 2008.

GRAJOWER R, WOZNIAK WT, LINDSAY JM. Optical properties of composite resins. **J Oral Rehabil**, v. 9, p.389–399, 1982.

Grupo de Ciências Biológicas do IST. **Quantificação da atividade antimicrobiana.** Disponível em: [www.e.escola.pt/site/topico.asp?topico=368](http://www.e.escola.pt/site/topico.asp?topico=368) Acessado em 25/10/2008.

GULBRANSON SH, HUD JA, HANSEN RC. Argyria following the use of dietary supplements containing colloidal silver protein. **Cutis**; v. 66, p. 373–376, 2000.

GUPTA A, SILVER S. Silver as a biocide: will resistance become a problem? **Nat Biotechnol**; v. 16, p.888, 1998.

HANSEL C, LEYHAUSEN G, MAI UEH, GEURTSSEN W. Effects of various resin composite (co)monomers and extracts on two caries-associated micro-organisms in vitro. **J Dent Res**; v. 77, p. 60–67, 1998.

HIRASAWA, T.; HIRANO, S.; HIRABATASHI, S.; HARASHIMA, I.; AIZAMA, M. Initial dimensional change of composites in dry and wet conditions. **J. Dent. Res**, v. 62, n. 1, 1983.

HOTTA, M., NAKAJIMA, H., YAMAMOTO, K., AONO, M. Antibacterial temporary filling materials: the effect of adding various ratios of Ag-Zn-Zeolite. **Journal of Oral Rehabilitation**; v. 25, p. 485-489; 1998.

IMAZATO, S. Antibacterial properties of resin composites and dentin bonding systems. **Dental Materials**, v.19, p. 449-457, 2003.

IMAZATO, S., MCCABE, J.F., TARUMI, H., EHARA, A., EBISU, S. Degree of conversion of composites measured by DTA and FTIR. **Dental Materials**. v.17, p.178-183, 2001.

IMAZATO S, TARUMI H, KATO S, EBISU S. Water sorption and colour stability of composites containing the antibacterial monomer MDPB. **J Dent**; v. 27, p. 279–283, 1999.

IMAZATO S, TORII M, TSUCHITANI Y, MCCABE JF, RUSSELL RRB. Incorporation of bacterial inhibitor into resin composite. **J Dent Res**; v. 73, p. 1437–1443, 1994.

IMAZATO S, MCCABE JF. Influence of incorporation of antibacterial monomer on curing behavior of a dental resin composite. **J Dent Res**; v. 73, p. 1641–1645, 1994.

ISO. International Organization for Standardization. **Dentistry: Polymer based filling, restorative and luting materials**. 4049, 2000.

ITOTA, T.; CARRICK, T. E.; YOSHIYAMA, M.; MCCABE, J. F. Fluoride release and recharge in giomer, compomer and resin composite. **Dental Materials** v. 20, p. 789–795, 2004.

JACOBS, P.F. **Rapid Prototyping & Manufacturing: Fundamentals of Stereolithography**. Michigan – USA: Society of Manufacturing Engineers, 1992.

JANDA R., ROULET, J-F; LATTA, M.; STEFFIN, G.; RUTTERMANN, S. Color stability of resin-based filling materials after aging when cured with plasma or halogen light. **Eur J Oral Sci**; v.113, p. 251–257, 2005.

JEDRYCHOWSKI JR, CAPUTO AA, KERPER S. Antibacterial and mechanical properties of restorative materials combined with chlorhexidines. **J Oral Rehabil**; v.10, p. 373–381, 1983.

JEON, H-J.; YI, S-C.; OH, S-G. Preparation and antibacterial effects of Ag-SiO<sub>2</sub> thin films by sol-gel method. **Biomaterials**, v. 24, p. 4921-4928, 2003.

KAKABOURA, A.; PAPAGIANNOULIS, L.; ELIADES, G. **J. Dent. Res** v. 77, p. 658, Abst 209, 1998.

KALACHANDRA S, KUSY RP. Comparison of water sorption by methacrylate and dimethacrylate monomers and their corresponding polymers. **Polymer**, v. 32, p. 2428-2434, 1991.

KAWAHARA K, TSURUDA K, MORISHITA M, UCHIDA M. Antibacterial effect of silver-zeolite on oral bacteria under anaerobic conditions. **Dent Mater**; v.16, p. 452-455, 2000.

KAWAI, K, TORII, M, TSUCHITANI, Y. Effect of resin components on the growth of Streptococcus mutans. **J Osaka Univ Dent Sch**; v. 28, p. 161-170, 1988.

KAWAI, K e TSUCHITANI, Y. Effects of resin composite components on glucosyltransferase of cariogenic bacterium. **J Biomed Mater Res**; v. 51, p.123-127, 2000.

KAWASHITA, M., TSUNEYAMA, S.; MIYAJI, F.; KOKUBO, T.; KOZUKA, H.; YAMAMOTO, K. Antibacterial silver-containing silica glass prepared by sol/gel method. **Biomaterials**, vol. 21, p. 393-398, 2000.

KHOSROSHAHI, M. E.; ATAI, M.; NOURBAKHS, M. S. Photopolymerization of dental resin as restorative material using an argon laser. **Lasers Med Sci**, 2007.

KUMAR, R., MUNSTEDT, H. M. Silver ion release from antimicrobial polyamide/silver composites. **Biomaterials**, v. 26, p. 2081–2088, 2005.

LANSDOWN A, WILLIAMS A, CHANDLER S, BENFIELD S. Silver dressings: absorption and antibacterial efficacy. **Nurs Times**, v. 101, p. 45–6, 2005.

LANSDOWN, AB. Silver. 2: Toxicity in mammals and how its products aid wound repair. **J Wound Care**, v.11, p.173–7, 2002.

LEUNG, D.; SPRATT, D.A.; PRATTEN, J.; GULABIVALA, K.; MORDAN, N.J.; YOUNG, A. M. Chlorhexidine-releasing methacrylate dental composite materials. **Biomaterials**, v. 26, p. 7145–7153, 2005.

LEV, O. et al. **Analytical Chemistry**, v. 67, n. 1, 22A-30A, 1995.

LEWINSTEIN, I; MATALON , S.; SLUTZKEY, S. E WEISS, E.I. Antibacterial properties of aged dental cements evaluated by direct-contact and agar diffusion tests. **The Journal of Prosthetic Dentistry** , [v. 93, n. 4](#), p. 364-371, 2005.

LIM, YK; LEE, YK; LIM, BS; RHEE, SH; YANG, HC. Influence of filler distribution on the color parameters of experimental resin composites. **Dental Materials**, v. 24, p. 67–73, 2008.

LIN, Y. E., VIDIC, R. D., STOUT J. E., MACCARTNEY, C. A. YU, V. L., Inactivation of mycobacterium Avium by copper and silver ions, **Wat. Res.** v. 32, N. 7, 1997-2000, 1998.

LLOYD, C.H., SCRIMGEOUR, S.N., CHUDEK, J.A., HUNTER, G., MACKAY, R.L. The application of magnetic resonance microimaging to the visible light curing of dental resins. Part 2. Dynamic imaging by the FLASH-MOVIE pulse sequence. **Dental Materials**. v.17, p.170-177, 2001.

LUTZ, F, PHILLIPS, R. W. A classification and evaluation of composite resin systems. **J. Prosthetic Dent.**, v. 50, p. 480-488, 1983.

MACKENZIE, J. D. Glasses from melts and glasses from gels, a comparison. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 48, n. 1, p. 1-10, mar. 1982.

MAGUDAPATHY P, GANGOPADHYAY P, PANIGRAHI BK, NAIR KGM, DHARA S. Electrical transport studies of Ag nanoclusters embedded in glass matrix. **Physica B**; v.299, p.142-6, 2001.

MARSH, P.; E MARTIN, M. V. **Microbiologia Oral**. 4<sup>o</sup> edição. São Paulo: Editora Santos. p. 58, 2005.

MARTIN, N.; JEDYNAKIEWICZ, N. M.; FISHER, A. C. Hygroscopic expansion and solubility os composite restoratives. **Dental Materials**, v. 19, p. 77-86, 2003.

MARTINEZ JR, RUIZ F, VOROBIEV YV, PEREZ-ROBLES F, GONZALEZ-HERNANDEZ J. Infrared spectroscopy analysis of the local atomic structure in silica prepared by sol-gel. **J Chem Phys**; v.109, p.7511-7514, 1998.

McCABE J.F. Resin-modified glass-ionomers. **Biomaterials**, v. 19, p. 521-7, 1998

McCOY EC, ROSENKRANZ HS. Silver sulfadiazine: lack of mutagenic activity. **Chemotherapy**; v. 24, p. 87–91, 1978.

MENNIG M, SCHMITT M, SCHMIDT H. Synthesis of Ag-colloids in sol-gel derived SiO<sub>2</sub>-coating on glass. **J Sol-Gel Sci Technol**; v.8, p. 1035–42, 1997.

MILANEZ, K. W. **Obtenção de materiais biocidas via processo sol-gel**. 2008. 122 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.

MITRA S.B. Adhesion to dentin and physical properties of a light-cured glass-ionomer liner/base. **J Dent Res**; v.70, p.72–4, 1991.

MITRA, S. B.; WU, D.; HOLMES, B. N. An application of nanotechnology in advanced dental materials. **The Journal of the American Dental Association**, v. 134, October, n. 10, 1382-1390, 2003.

MJÖR, I. A. E MOORHEAD, J. E. Selection of restorative materials, reasons for replacement, and longevity of restorations in Florida. **J. Am. Coll Dent**; v. 65, p. 27-33, 1998.

MJÖR, I. A, SHEN, C.; ELIASSON S. T.; RICHTER, S. Placement and replacement of restorations in general dental practice in Iceland. **Operative Dentistry**, v. 27, p. 117-123, 2002.

MOCKERS, O.; DEROZE, D.; Camps, J. Cytotoxicity of orthodontic bands, brackets and archwires in vitro. **Dental Materials**, v. 18, p. 311-317. 2002.

MOHSEN NM, CRAIG RG. Hydrolytic stability of silanated zirconia–silica–urathane. **J Oral Rehab**; v. 22, p. 213–220, 1995.

MOSZNER, N.; SALZ U. New developments of polymeric dental composites. **Prog. Polym. Sci.** v. 26, p. 535-576, 2001.

MUSANJE, L.; SHU, M. E DARVELL, B. W. Water sorption and mechanical behaviour of cosmetic direct restorative materials in artificial saliva, **Dent Mater**, v. 17, p. 394–401, 2001.

NASSAR U., MEYER A. E., OLGE R.E. e BAIER R.E. The effect of restorative and prosthetic materials on dental plaque. **Periodontology 2.000**, v.8, p. 114 -124, 1995.

NORDBERG G, GERHARDSSON L. Silver. In: Seiler HG, Sigel H, Sigel A. **Handbook on toxicity of inorganic compounds**. New York: Marcel Dekker, 1988. p. 619–624.

NORIAKI M, HIDEO H. Colloid formation effects on depthprofile of implanted Ag in SiO<sub>2</sub> glass. **Appl Phys Lett**; v.63, p.2050–2, 1993.

OKU, T., SHIGERU, K., YAZAWA, T., IJIMA, T., KUMAKURA, N. Anti-bacterial and Anti-fungal Glaze Composition for Ceramic Products, United States Patent 5,807,641, 1998.

ORSTAVIK, D; HENSTEN-PETTERSEN, A. Antibacterial activity of tooth colored restorative materials. **J. Dent Res**, v. 57, p. 171-174, 1978.

ORÉFICE RL, DISCACCIATI JAC, NEVES AD, MANSUR HS, JANSEN WC. In situ evaluation of the polymerization kinetics and corresponding evolution of the mechanical properties of dental composites. **Polymer Testing**, v. 22, p.77-81, 2003.

PALLAV P, DE GEE AJ, DAVIDSON CL, ERICKSON RL, GLASSPOOLE EA. The influence of admixing microfiller to small-particle composite resin on wear, tensile strength, hardness, and surface roughness. **J Dent Res.**, v. 68, p. 489-490, 1989.

PELKZAR JR, M. J., CHAN, E. C. S. , KRIEG, N. R., EDWARDS, D. D., PELCZAR, M. RF., **Microbiologia Conceitos e Aplicações**, v. 1, 2a Edição Makron Books do Brasil Editora LTDA, São Paulo, 1998.

PERCIVAL, S.L; BOWLER, P.G; RUSSELL, D. Bacterial resistance to silver in wound care. **Journal of Hospital Infection**, v.60, p. 1-7, 2005.

[PERSSON A](#), [CLAESSON R](#), [VAN DIJKEN JW](#). Levels of mutans streptococci and lactobacilli in plaque on aged restorations of an ion-releasing and a universal hybrid composite resin. **Acta Odontol Scand.**, feb; v. 63, n.1, p.21-5, 2005

PHILLIPS, R. W. Materiais dentários de Skinner. 8<sup>o</sup> edição, Rio de Janeiro: Editora Guanabara, 1986, 467 p.

PRAT, A. S., SMITH, P. R., Antimicrobial Compositions Consisting of Metallic Silver Combined With Titanium Oxide or Tantalum Oxide. United States Patent, 4, 849, 223, 1989.

RATNER, B.D.; HOFFMANN, A. S.; SCHOEN, F.J.; Lemons, J. E. **Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine**. New York, Academic Press, p. 95, 1996.

RUEGGEBERG FA, CRAIG RG. Correlation of parameters used to estimate monomer conversion in a light-cured composite. **J Dent Res**; v. 67, p. 932-937, 1988.

SANDNER, B. e KAMMER, S. Crosslinking copolymerization of epoxy methacrylates as studied by Fourier transform Raman spectroscopy. **Polymer**, v. 37,n. 21, p. 4705-4712, 1996.

SANKARAPANDIAN M, SHOBHA HK, KALACHANDRA S, MCGRATH JE, TAYLOR DF. Characterization of some aromatic dimethacrylates for dental composite applications. **J Mater Sci Mater Med**;v. 8, p.465–468, 1997.

SANTOS C, CLARKE RL, BRADEN M, GUITIAN F, DAVY KWM. Water absorption characteristics of dental composites incorporating hydroxyapatite filler. **Biomaterials**, v. 23, p.1897–1904, 2002.

SARRET, D. C. Clinical challenges and the relevance of materials testing for posterior composite restorations. **Dental materials**, v. 21, p. 9-20, 2005.

SCHERER, G.W. Aging and drying of gels. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 100, n.1-3, p. 77-92, 1998.

SCHMIDT, H. Chemistry of material preparation by sol-gel process. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 100, n.1-3, p. 51-67, 1998

SCHMALZ, G. The influence of various anterior tooth filling materials on the in vitro growth of *Streptococcus mutans*. **Dtsch Zahnärztl Z**; v. 32, p. 575-579, 1977.

SHELLEY WB, SHELLEY ED, BURMEISTER V. Argylria: the intradermal “photograph”, a manifestation of passive photosensitivity. **J Am Acad Dermatol**; v. 16, p. 211–17, 1987.

SIBILIA, J. P. **Materials characterization and chemical analysis**. VHC Publishers, Inc., New York. p. 259-261. 1988.

SIDERIDOU, I; TSERKI, V.; PAPANASTASIOU, G. Effect of chemical structure on degree of conversion in light-cured dimethacrylate-based dental resins. **Biomaterials**, v. 23, p. 1819–1829, 2002.

SILVER S, LO J-F, GUPTA A. Silver cations as an antimicrobial agent: clinical uses and bacterial resistance. **APUA Newsl**; v.17, p. 1-3, 1999.

SKJÖRLAND KKR, SÖNJU T. Effect of sucrose rinses on bacterial colonization on amalgam and composite. **Acta Odontol Scand**; v. 40,p.193–196, 1982.

SMALES R.J., NIXON K.C. e JOYCE K.P. Effects of subgingival restorations in beagle dogs. **J. Prosthet. Dent.**, v. 41, n. 4, p.401 - 409, April, 1979.

SODERHOLM K-JM, MUKHERJEE R, LONGMATE J. Filler leachability of composites stored in distilled water or artificial saliva. **J Dent Res**, v.75, p. 1692–1699, 1996.

SPAHL, W; BUDZIKIEWICZ, H; GEURSTEN, W. Extractable residual monomers from various resin materials – a qualitative study [abstract]. **J Dent Res**; v. 73, p. 295, 1994.

STRAWBRIDGE, I, JAMES, P. F. Glass formation from gels: High performance glasses. In: **High Performance Glasses**, Cable, M., Ed. Blackie; Glasgow, 1992

SUZUKI S, LEINFELDER KF, KAWAI K, TSUCHITANI Y. Effect of particle variation on wear rates of posterior composites. **Am J Dent**, v.8, p 173–178, 1995.

SVANBERG M, MJÖR IA, ORSTAVIK D. Mutans streptococci in plaque from margins of amalgam, composite, and glass-ionomer restorations. **J Dent Res**; v. 69, p. 861–864, 1990

SYAFIUDDIN T, IGARASHI T, TOKO T, HISAMITSU H, GOTO N. Bacteriological and mechanical evaluation of resin composites containing antibacterial filler (Apacider). **J Showa Univ Dent Soc**; v. 15, p. 119–25, 1995.

SYAFIUDDIN T, HISAMITSU H, TOKO T, IGARASHI T, GOTO N, FUJISHIMA A, MIYAZAKI T. In vitro inhibition of caries around a resin composite restoration containing antibacterial filler. **Biomaterials**; v.18, p.1051–1057, 1997.

TAKEMURA K, SAKAMOTO Y, STANINEC M, KOBAYASHI S, SUEHIRO K, TSUCHITANI Y. Antibacterial activity of a bis-GMA based composite resin and antibacterial effect of chlorhexidine incorporation. **Jpn J Conserv Dent**; v. 26, p. 540–547, 1983.

TANAGAWA M, YOSHIDA K, MATSUMOTO S, YAMADA T, ATSUTA M. Inhibitory effect of antibacterial

resin composite against *Streptococcus mutans*. **Caries Res**; v.33, p. 366–371, 1999.

TANAHASHI I, YOSHIDA M, MANABE Y, TOHDA T. Effects of heat treatment on Ag particle growth and optical properties in Ag/SiO<sub>2</sub> glass composite thin films. **J Mater Res**; v.10, p.362–5, 1995.

TANAKA K, TAIRA M, SHINTANI H, WAKASA K, YAMAKI M. Residual monomers (TEGDMA and Bis-GMA) of a set visible-light-cured dental composite resin when immersed in water. **J Oral Rehab**; v. 18, p. 353–362, 1991.

TARUMI H, IMAZATO S, KATO S et al. Water sorption and degree of conversion of Bis-GMA/TEGDMA co-polymer. **Journal of Dental Research**, v. 76(Special issue), p.77, 1997.

TEN CATE, J. M. Current concepts on the theories of the mechanism of action of fluoride. **Acta Odontol Esc**, v. 57, n. 6, p. 325-329, 1999.

TOBIAS, RS; RIPPIN, JW; BROWNE, RM; WILSON, CA. A further study of the antibacterial properties of dental restorative materials. **Int Endod J**; v. 21, p. 381-392, 1988.

TSAI PC, MEYERS IA, WALSH LJ. Depth of cure and surface microhardness of composite resin cured with blue LED curing lights. **Dent Mater**, v. 20, p.364-369, 2004.

VALLS, M., LORENZO V., Exploiting the genetic and biochemical capacities of bacteria for the remediation of heavy metal pollution, **FEMS Microbiology Reviews**, v. 26, p. 327-338, 2002.

VAN DIJKEN JWV, SJÖSTRÖM S, WING K. Development of gingivitis around different types of composite resin. **J Clin Periodontol**; v.14, p. 257–260, 1987.

VAN DIJKEN JWV, SJÖSTRÖM S. The effect of glass ionomer cement and composite resin filling on marginal gingiva. **J Clin Periodontol**; v. 18, p. 200–203, 1991.

VERMEERSCH G, LELOUP G, DELMÉE M, VREVEN J. Antibacterial activity of glass-ionomer cements, compomers and resin composites: relationship between acidity and material setting phase. **J Oral Rehabil.** May; v.32, n.5, p.368-374, 2005.

VRENTAS J, DUDA J. A free volume interpretation of the influence of the glass transition in diffusion in amorphous polymers. **J Polym Sci**, v. 22, p. 2325–2339, 1977.

VON NAEGEL, K. W., Ueber Oligodynamische Erscheinungen in Lebenden Zellen. Neue Denkschr. Allgemein. Schweiz. Gesellschaft Ges. **Naturweiss.** Bd XXXIII abt 1, p, 1893.

XU, X., LING, L., WANG, R., BURGESS, J. O. Formulation and characterization of a novel fluoride-releasing dental composite. **Dental Materials**, v.22, n. 11, p. 1014-1023, 2006.

WEYNE, S. C e Harrari, S. G. Cariologia – Implicações e Aplicações Clínicas. In: Baratieri et al. **Odontologia Restauradora – Fundamentos e Possibilidades.** 1<sup>o</sup> edição. São Paulo: Livraria Santos Editora Comp. Imp. Ltda, 2001. p. 3 – 29.

WIEGAND, A; BUCHALLA,W; ATTIN, T. Review on fluoride-releasing restorative materials—Fluoride release and

uptake characteristics, antibacterial activity and influence on caries formation. **Dental Materials**, v. 23, p. 343–362, 2007.

WILLEMS, G., LAMBRECHTS, P., BRAEM, M., CELIS, J. P., VANHERLE, G. A classification of dental composites according to their morphological and mechanical characteristics. **Dental materials**, v. 8, p. 310-319, 1992.

WILLIAMS RL, DOHERTY PJ, VINCE DG, GRASHO GJ, WILLIAMS DF. The biocompatibility of silver. **Crit Rev Biocomp**; vol. 5, p. 221- 243, 1989.

WILSON AD. Resin-modified glass-ionomer cements. **Int J Prosthodont**; v.3, p.425–9, 1990.

WILSON, N.H; BURKE, FJ; MJOR, IA. Reasons for placement and replacement of restorations of direct restorative materials by a selected group of practitioners in the United Kingdom. **Quintessence Int.**, v. 28, p. 245-248, 1997.

YAMAMOTO K, OHASHI S, AONO M, KOKUBO T, YAMADA I, YAMAUCHI J. Antibacterial activity of silver ions implanted in SiO<sub>2</sub> filler on oral streptococci. **Dent Mater**; v. 12, p. 227–229, 1996.

YAP AUJ, KHOR E, FOO SH. Fluoride release and antibacterial properties of new-generation tooth colored restoratives. **Oper Dent**; v. 24, p. 297–305, 1999.

YOSHIDA K, TANAGAWA M, ATSUTA M. Characterization and inhibitory effect of antibacterial dental resin composites incorporating silver supported materials. **J Biomed Mater Res**; V. 47, P. 516–522, 1999.

ZHAO, G. & STEVENS, S. E. Jr. Multiple parameters for the comprehensive evaluation of the susceptibility of *Escherichia coli* to the silver ion. **BioMetals**, v. 11, p. 27–32, 1998.

## 10. ANEXOS

### ANEXO 1

Resultado da análise de variância (ANOVA) de fator duplo com repetição,  
para os valores da taxa de lixiviação iônica a partir do pó de vidro e do compósito.

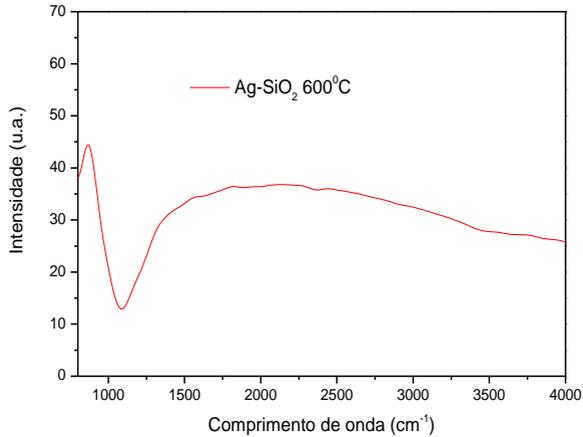
ANOVA

A

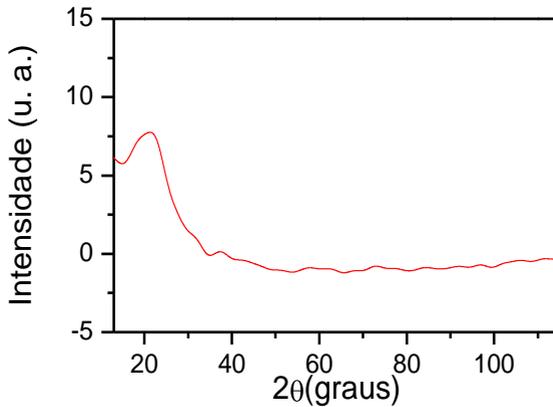
<i>Fonte da variação</i>		<i>Q</i>	<i>S</i>	<i>gl</i>	<i>Q</i>	<i>M</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
a	Amostr	1595	93,1	3	31,03865	264,9573	7,6E-14	3,238872	
s	Coluna	5,161	919	1	9195,161	78493,28	5,84E-31	4,493998	
ões	Interaç	7475	78,0	3	26,02492	222,1583	3,01E-13	3,238872	
	Dentro	4333	1,87	16	0,117146				
	Total	8,226	936	23					

## ANEXO 2

Resultados das análises em FTIR e DRX para o vidro de Ag-SiO<sub>2</sub> tratado a 600<sup>o</sup>C.



**Figura 1.1:** Espectro em FTIR do vidro tratado a 600<sup>o</sup>C.



**Figura 1.2:** DRX para o vidro Ag-SiO<sub>2</sub> tratado a 600<sup>o</sup>C.

### ANEXO 3

Figura onde pode-se observar a coloração dos vidros com prata e sem prata.



**Figura 2.1:** Imagem dos vidros após tratamento térmico a  $400^{\circ}\text{C}$ , onde **a:** vidro com prata; **b:** vidro sem prata.

