

## 4.02.019 – Materiais Odontológicos

**ESTABILIDADE TÉRMICA DE UM ADESIVO DENTINÁRIO COM NANOPARTÍCULAS DE PRATA BIOSINTETIZADAS COM PRÓPOLIS VERMELHA DE ALAGOAS.**Maria T. A. L. Lopes<sup>1</sup>, Isabel C. C. M. Porto<sup>2</sup>

1. Estudante da Faculdade de Odontologia da Universidade Federal de Alagoas (FOUFAL)
2. Professora e Pesquisadora da FOUFAL/Orientadora

**Resumo**

A própolis é um composto natural com atividade antioxidante e, assim como a prata, apresenta alta atividade antimicrobiana. O objetivo desse estudo foi avaliar a estabilidade térmica de um adesivo experimental (AE) com nanopartículas de prata obtidas por síntese convencional (NPAgC) e biossintetizadas com própolis vermelha de Alagoas (NPAgB). Após a síntese do AE, foram adicionadas NPAgC, NPAgB ou a mistura de extrato de própolis vermelha de Alagoas (EPV) com NPAgC. Foram testadas as seguintes combinações: AE puro (Controle); AE + NPAgB; AE + NPAgC; AE + NPAgC + EPV 250µg/mL; AE + NPAgC + EPV 300µg/mL; Single Bond Universal (3M/ESPE). A estabilidade térmica foi avaliada por calorimetria exploratória diferencial (DSC). Os resultados mostraram que a estabilidade térmica de NPAgC > NPAgC + EPV250 > NPAgC + EPV300 > AE > NPAgB > SB. A estabilidade térmica dos adesivos com NPAgC, com ou sem extrato de própolis foi superior à estabilidade térmica dos adesivos com NPAgB.

**Autorização legal:** protocolo SISGEN-A88DA2B

**Palavras-chave:** Restauração dentária permanente; Hibridização dentinária; Antimicrobianos.

**Apoio financeiro:** CNPq

**Trabalho selecionado para a JNIC:** Coordenação de Pesquisa – CPQ/Propep/Ufal

**Introdução**

A interação entre os sistemas adesivos e a estrutura dental trouxe muitas vantagens para a odontologia restauradora, dentre elas, maior conservação de tecido dental sadio. O processo de adesão se baseia na substituição de minerais removidos do esmalte e da dentina por monômeros resinosos, obtendo-se assim, uma retenção micromecânica pela infiltração desses monômeros nas microrretenções criadas pela remoção dos minerais. No entanto, diferentes e constantes desafios presentes no ambiente bucal, como por exemplo carga mastigatória, alterações térmicas e químicas, além da ação bacteriana, desafiam a durabilidade dessa união<sup>1</sup>. Além disso, grande parte das restaurações de resina falham precocemente devido à carie secundária<sup>2,3</sup>.

A Própolis Vermelha de Alagoas é um complexo composto resinoso, produto da ação de enzimas presentes na saliva de abelhas, brotos, seiva e pólen da planta *Dalbergia ecastophyllum* (rabo-de-bugio). Esse composto possui ação anti-inflamatória, antioxidante, cicatrizante e melhora o sistema imune. Possui, ainda, atividade contra microrganismos com potencial cariogênico e causadores de doença periodontal, como o *Streptococcus mutans* e *Actinomyces naeslundii*.<sup>4</sup>

As nanopartículas metálicas têm se destacado de modo especial por sua atividade antibacteriana em baixas concentrações. Dentre elas, destacam-se as nanopartículas de prata, que apresentam atividade antimicrobiana, alta efetividade e baixa resistência dos microrganismos.<sup>5</sup>

Prata e própolis têm efetiva ação antibacteriana contra microrganismos cariogênicos<sup>6,7,8</sup>, assim, esse estudo apresenta um produto inovador, com uma nova estratégia para prevenir falhas decorrentes de cáries secundárias em restaurações adesivas. Para a obtenção das nanopartículas biossintetizadas foi utilizada nanobiotecnologia verde, que se baseia em princípios limpos de sínteses de nanopartículas. As técnicas biológicas são limpas, rentáveis, atóxicas e ecologicamente corretas<sup>9,10</sup>.

O presente estudo teve por objetivo avaliar a estabilidade térmica de um adesivo experimental com nanopartículas de prata obtidas por síntese convencional e biossintetizadas com própolis vermelha de Alagoas.

**Metodologia**

Própolis vermelha de Alagoas foi coletada na cidade de Marechal Deodoro, Alagoas, Brasil, em julho de 2013 (coordenadas geográficas 9 44.5550 S, 35 52.0800 W, 18,1 m acima do nível do mar). O acesso e transporte da própolis foi autorizado por órgãos reguladores para o controle da Genética Brasileira Conservação do Patrimônio e da Biodiversidade (protocolo SISGEN-A88DA2B).

O extrato etanólico da própolis vermelha (EPV) foi obtido por maceração em etanol 80%, conforme descrito por Mendonça et al. (2018). O extrato bruto foi transferido para um funil de separação e 50 mL hexano foi adicionado para eliminar óleo e cera presentes no produto bruto. A camada de hexano foi removida em um funil de separação, e em seguida, solvente de acetato de etila (200 mL) foi adicionado em duas partes líquido-líquido para obter um extrato etílico enriquecido com os flavonoides e isoflavonoides da própolis, isentos de óleos e cera. O EPV foi levado ao rotaevaporador para obter uma massa semissólida de 4 g que foi diluída em etanol para se obter as concentrações usadas em todo o experimento.

### Síntese dos adesivos experimentais

Neste estudo foi utilizado um adesivo experimental (AE) à base de metacrilatos, que foi a base para todos os adesivos experimentais e, foi sintetizado a partir da mistura dos monômeros hidroxietilmetacrilato (HEMA) e 2,2-bis[4-(2-hidroxi-3-metacriloxipropoxi)fenil]-propano (BisGMA) 40/60 (m/m), com um sistema fotoiniciador de três componentes: canforoquinona (0.5%, m/m), etil (4-dimetilamino) benzoato (0.5%, m/m) e difeniliodonium hexafluorofosfato (1.0%, m/m). Ao AE foram adicionadas nanopartículas de prata obtidas por síntese convencional (NPAGC), nanopartículas de prata biossintetizadas com própolis vermelha de Alagoas (NPAGB), e a mistura de NPAGC com extrato de própolis vermelha de Alagoas (EPV) nas concentrações de 250 µg/mL e 300 µg/mL. O adesivo comercial Single Bond Universal (SB - 3M/ESPE, St. Paul, MN, USA) foi usado como referência para comparação dos resultados.

### Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Amostras de 2 mg dos adesivos foram colocadas em cadinhos de alumina, com o auxílio de micropipetas, e posteriormente fotoativadas por 20s com um aparelho LED, modelo Emitter A (Schuster Com Equip Odontológicos Ltda, RS, Brazil; 1250 mW/cm<sup>2</sup>). Os cadinhos com as amostras já fotopolimerizadas foram devidamente fechados e levados para a análise no equipamento DSC-60 Plus (Shimadzu, Tokyo, Japan). As amostras foram aquecidas de 25 °C a 200 °C, a uma taxa de aquecimento de 20 °C/min e sob uma vazão de gás nitrogênio de 100 mL/min. Os fenômenos térmicos na faixa de 25–200 °C foram registrados para cada amostra. Os dados termoanalíticos foram estudados através do software TasyS (Shimadzu, Tokyo, Japan).

### Resultados e Discussão

O registro dos eventos térmicos ocorridos durante a análise em DSC de cada adesivo estão representadas nas Figuras de 1 a 6. A derivada do gráfico é representada pela linha rosa e indica quando houve um evento. Através dela o programa consegue calcular as temperaturas de início (*onset*), fim (*endset*), pico (*peak*) e a energia envolvida (*heat*) no evento. Além disso, com o valor *heat* é possível classificar o evento como sendo exotérmico, caso haja liberação de energia na reação, ou endotérmico, caso haja absorção de energia. Para entalpia (variação de energia - *heat*) positiva o evento é endotérmico; quando a entalpia é negativa, tem-se um evento exotérmico.

A Tabela 1 resume todos os registros de temperaturas do início ao fim da análise. Observa-se que o adesivo com NPAGB apresentou um evento com início a 32.90 °C; *peak* à 103.51 °C; *endset* à 193 °C e *heat* - 808.66 mJ. Um evento exotérmico, caracterizando-se, portanto, como um material que libera energia ao meio. Assim como o adesivo com NPAGC, que descreveu a trajetória de um evento exotérmico, com os valores para onset, endset, peak e heat de 149.25°C; 208.03°C; 160.07°C e -909.89 mJ, respectivamente.

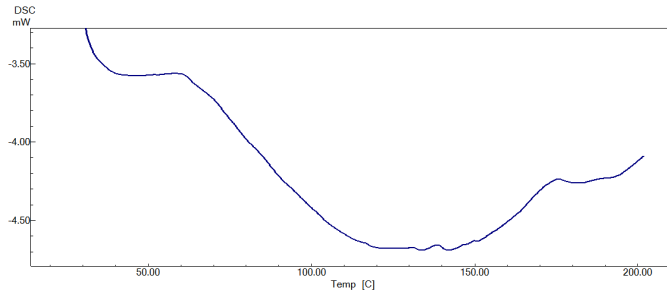
**TABELA 1** - Valores de temperatura e entalpia para os eventos das amostras de todos os adesivos testados na análise de DSC

ADESIVOS	EVENTO	ONSET (°C)	PEAK (°C)	ENDSET (°C)	HEAT (mJ)
AE	1	43.48	58.06	74.78	24.98
SB	1	18.55	42.31	76.17	20.19
NPAGB	1	32.90	103.51	193	-808.66
NPAGC	1	149.25	160.07	208.03	-909.89
NPAGC + EPV250	1	96,80 °C	112,06 °C	147,83 °C	-381,25 mJ
NPAGC + EPV300	1	62,01 °C	106,72 °C	146,31 °C	-244,28 mJ

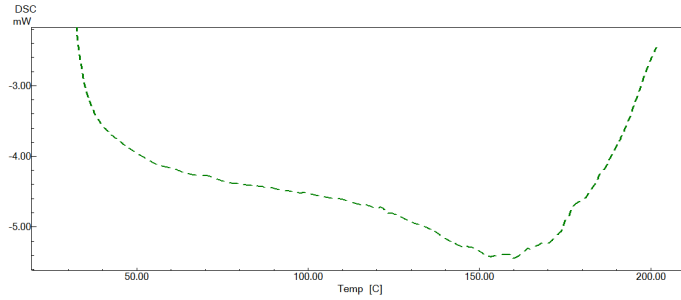
A disparidade dos dados para as duas amostras pode ser explicada pelo modo de síntese das nanopartículas. Enquanto a nanopartícula de prata biossintetizada com própolis vermelha de Alagoas (NPAGB) apresentou estabilidade até 32 °C, ponto que marca o início do primeiro evento, a nanopartícula de prata convencional (NPAGC) se manteve estável até 149.25 °C, quando ocorreu seu primeiro evento.

Os gráficos do adesivo experimental (AE) e do adesivo Single Bond revelaram que enquanto o AE apresentou três eventos, o SB apresentou apenas dois. Porém, o primeiro evento é de maior relevância para o estudo, uma vez que marca o fim da estabilidade térmica da amostra. AE teve seu evento inicial nas temperaturas de 43.48°C; 58.06°C; 74.78°C para *onset*, *peak* e *endset*, respectivamente, com entalpia de 24.98 mJ. Enquanto o SB iniciou com temperatura de 18.55°C; teve pico da reação em 42.31°C; terminou com 76.17°C e teve entalpia de 20.19 mJ.

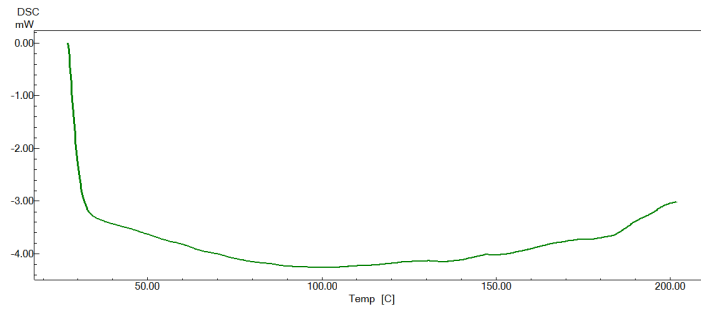
À vista disso, o adesivo experimental (AE), mesmo sem adição de nanopartículas ou própolis, apresenta estabilidade térmica maior que SB e NPAGB. Todavia, NPAGC apresentou estabilidade térmica até 149.25°C, superando a estabilidade das outras amostras. Também foram analisados os adesivos com nanopartículas de prata misturados com extrato de própolis nas concentrações de 250µg/mL (NPAGC + EPV250) e 300µg/mL (NPAGC + EPV300), com temperaturas iniciais de 96,8 °C e 62,01 °C, respectivamente. Com isso, tem-se a estabilidade térmica das amostras ranqueadas como descrito a seguir: NPAGC > NPAGC + EPV250 > NPAGC + EPV300 > AE > NPAGB > SB.



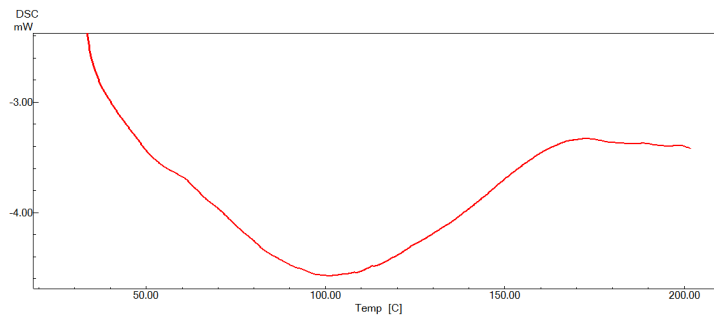
**Figura 1-** Termograma (DSC) do adesivo experimental puro (AE)



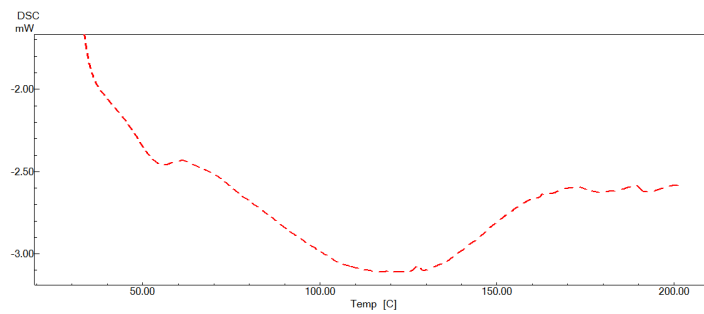
**Figura 2-** Termograma (DSC) do adesivo AE + NPAgC



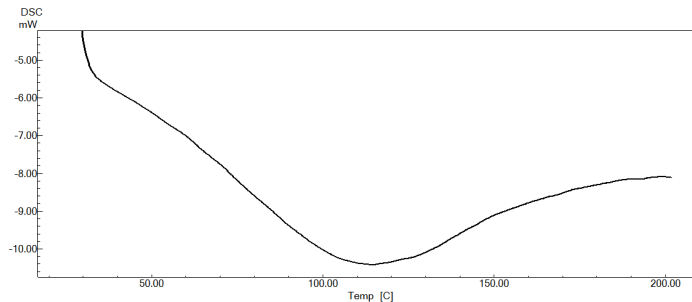
**Figura 3-** Termograma (DSC) do adesivo AE +NPAgB



**Figura 4-** Termograma (DSC) do adesivo AE +NPAgC + EPV250



**Figura 5-** Termograma (DSC) do adesivo AE +NPAgC + EPV300



**Figura 6-** Termograma (DSC) do adesivo comercial Single Bond (SB)

### Conclusões

Foi possível concluir que a estabilidade térmica dos adesivos com nanopartículas de prata, obtidas por síntese convencional, com ou sem própolis foi superior à estabilidade térmica dos adesivos com nanopartículas de prata biossintetizadas com própolis vermelha de Alagoas.

### Referências bibliográficas

1. FRASSETTO A, et al. **Mechanisms of degradation of the hybrid layer in adhesive dentistry and therapeutic agents to improve bond durability--A literature review.** *Dent Mater.* 2016;32(2):e41–e53
2. BOARO LC, et al. **Sorption, solubility, shrinkage and mechanical properties of “low-shrinkage” commercial resin composites.** *Dent Mater* 2013;29(4):398–404.
3. BOARO LC, et al. **Correlation between polymerization stress and interfacial integrity of composites restorations assessed by different in vitro tests.** *Dent Mater* 2014;30(9):984–92.
4. RODRIGUES NETO, E. M. et al. **Antimicrobial Efficacy of Propolis-Containing Varnish in Children: A Randomized and Double-Blind Clinical Trial.** *Evidence-based Complementary and Alternative Medicine*, v. 2021, 2021.
5. ZHANG K, et al. **Dual antibacterial agents of nano-silver and 12-methacryloyloxydodecylpyridinium bromide in dental adhesive to inhibit caries.** *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials.* 2013;101:929-938.
6. RAMASETTY PA, et al. **Nanotechnology in Dentin Disinfection: Can We Preserve the Bond?** *Int J Clin Pediatr Dent*, 2018;11(6):468-473.
7. PORTO ICCM, et al. **Mechanical and aesthetics compatibility of Brazilian red propolis micellar nanocomposite as a cavity cleaning agent.** *BMC Complement Altern Med.* 2018;18:219
8. MENDONÇA, ICG, et al. **Brazilian red propolis: phytochemical screening, antioxidant activity and effect against cancer cells: phytochemical screening, antioxidant activity and effect against cancer cells.** *BMC Complement Altern Med.* 2015;15:1-8.
9. RAI M. **Nanobiotecnologia verde: biossínteses de nanopartículas metálicas e suas aplicações como nanoantimicrobianos.** *Cienc Cult.* 2013;65:44-48.
10. BARBOSA, Valcilaine T. *et al.* **Biogenic synthesis of silver nanoparticles using Brazilian propolis.** *Biotechnol Prog.* 2019;35:e2888. doi: 10.1002/btpr.2888.