

EBELE ADAOBI SILVA

**Análise da resistência à flexão de nanocompósitos
poli (metil metacrilato) / prata (PMMA / Ag)**

**Araçatuba – SP
2009**

EBELE ADAOBI SILVA

**Análise da resistência à flexão de nanocompósitos
poli (metil metacrilato) / prata (PMMA / Ag)**

Trabalho de Conclusão de Curso como parte dos requisitos para a obtenção do título de Bacharel em Odontologia da Faculdade de Odontologia de Araçatuba, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”.

Orientadora: Prof^a. Ass. Dr^a. Débora Barros Barbosa

**Araçatuba – SP
2009**

AGRADECIMENTOS

A *Deus* que me abençoou para alcançar e vencer mais esta etapa em minha vida.

À *Faculdade de Odontologia de Araçatuba – UNESP*, na pessoa de seu diretor *Prof. Dr. Pedro Felício Estrada Bernabé*, pela acolhida durante o curso de graduação.

À minha orientadora *Prof. Ass. Dra Débora Barros Barbosa* por ter confiado em mim para que eu desenvolvesse esse projeto, que me proporcionou um maior contato com a área da pesquisa.

A *Aline Satie Takamiya* e a *Douglas Roberto Monteiro*, que me ajudaram durante todo o período de execução do trabalho, tornando-o realmente viável.

Ao *Departamento de Materiais Odontológicos e Prótese* da Faculdade de Odontologia de Araçatuba – UNESP, representado por todos os seus professores e funcionários.

À minha mãe, *Diva*, que me garantiu toda permanência durante o período da graduação e que sempre esteve ao meu lado me dando carinho, força e muito amor.

A todos meus *amigos* que me garantiram 4 anos com agradáveis companhias. Adoro todos vocês.

Silva, EA. **Análise da resistência à flexão de nanocompósitos poli(metilmetacrilato) / prata (PMMA / Ag).** *Trabalho de conclusão de curso.* Faculdade de Odontologia da Universidade Estadual Paulista, Araçatuba, 2009.

RESUMO

O objetivo do presente estudo foi avaliar a resistência à flexão de nanocompósitos poli(metil metacrilato) / prata (PMMA / Ag). Para obtenção do nanocompósito, utilizou-se a resina acrílica termopolimerizável Lucitone 550 e solução coloidal de nanopartículas de prata com tamanhos médios de 5 e 10 nm, que foram obtidas por meio da redução dos íons prata do nitrato de prata pelo citrato de sódio. A forma e o tamanho das partículas foram confirmados por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão (MET). O colóide de nanopartículas de prata foi adicionado à resina em concentrações de 0% (0 µL), 0,05% (2 µL), 0,5% (20 µL) e 5% (200 µL) com base na massa do polímero. Para cada concentração e tamanho foram confeccionados 10 espécimes. Também foram confeccionados espécimes de resina acrílica nos quais foi adicionado água deionizada pura nas mesmas concentrações que as de solução coloidal. Após o processamento laboratorial, os espécimes foram armazenados em água deionizada à 37° C por 50 ± 2h até a realização do ensaio mecânico. Após este período os espécimes foram submetidos ao ensaio de flexão em três pontos em uma máquina de ensaio universal EMIC modelo DL 3000, com uma velocidade constante de 5mm/min, até que ocorresse a fratura. Esse equipamento registrou a resistência máxima (MPa) necessária para que ocorresse a fratura. Os valores de resistência à flexão foram avaliados pela ANOVA de um fator e em seguida foi aplicado o teste de Tukey com nível de significância de 5%. Os grupos onde foram adicionado a solução coloidal de nanopartículas de prata com tamanho de 5 nm diferiram de maneira estatisticamente significativa somente do grupo controle (sem adição de nenhuma solução) e do grupo onde a concentração de colóide adicionada foi de 5% ($P < 0,01$). Para nanopartículas de tamanho de 10 nm, todos os grupos apresentaram-se estatisticamente semelhantes entre si ($P > 0,05$). Ao se comparar os diferentes tamanhos em cada concentração não foi observada diferença estatisticamente significativa entre todos os tamanhos e o controle ($P > 0,05$) para as concentrações 0,05 e 0,5%. Para a concentração 5%, o grupo com nanopartículas de tamanho 5 nm ($P < 0,01$), e o grupo contendo água deionizada

($P < 0,01$) reduziram significativamente a resistência à flexão quando comparados com o grupo controle. Concluiu-se que a adição do colóide de nanopartículas de prata ao PMMA em concentração de 0,05% e 0,5% não interferiu nos valores de resistência à flexão, independentemente do tamanho das nanopartículas (5 e 10 nm). A adição de nanopartículas de prata tamanho 5 nm à resina acrílica em concentração de 5% diminuiu significativamente a resistência à flexão do material, entretanto, esta diminuição também ocorreu no grupo em que foi adicionado apenas água deionizada na mesma concentração, sugerindo que o volume de solução coloidal e não as nanopartículas em si é que alteraram a resistência do material.

Silva, EA. **Analysis of the flexural strength of nanocomposites poly (methyl methacrylate) / silver (PMMA / Ag).** *Work of completion.* São Paulo, State University; UNESP, Araçatuba, 2009.

ABSTRACT

The aim of this study was to evaluate the flexural strength of the nanocomposites poly (methyl methacrylate)/silver (PMMA/Ag). For attainment of the nanocomposite, it was used an acrylic resin heat-polymerized (Lucitone 550) and silver colloid nanoparticles (SNC) with average sizes of 5 and 10 nm. Silver nanoparticles were synthesized by silver nitrate by the sodium citrate. The form and the size of particles were confirmed by transmission and scanning electronic microscopy. The SNC were added to the resin in concentrations of 0% (0 μ L), 0.05% (2 μ L), 0.5% (20 μ L) and 5% (200 μ L) according to the weight of the polymer. For each concentration and size of SNC 10 specimens were fabricated. Also, acrylic resin specimens were made adding deionized water in the same concentrations used for SNC. After the laboratorial processing, the specimens were stored in deionized water at 37° C for 50 \pm 2h before the mechanical test. The specimens were submitted to the flexural test three points in a universal machine (EMIC, DL 3000), with a constant speed of 5mm/min, until the breaking occurred. This machine registered the strength (MPa) necessary for specimen breaking. The values of flexural strength were compared one way by ANOVA and the post-hoc Tukey test with level of 5%. The nanocomposites PMMA/Ag containing silver nanoparticles with size of 5 nm in all concentrations were statistically different from the control (with no addition of SNC or water), from the group where was added colloid concentration was 5% ($P < 0,01$). All the groups with silver nanoparticles with size of 10 nm statistically similar ($P > 0,05$). Comparing the different sizes in each concentration, there were no statistical significant difference between both sizes silver nanoparticles and the control ($P > 0,05$) for concentrations 0.05 and 0.5%. For concentration 5%, the group with nanoparticles of size 5 nm was statistically different among then containing deionized water ($P < 0,01$), which had significantly reduced flexural strength when compared with the group control. It was concluded that the addition of the SNC to the PMMA in concentrations of 0.05% and 0.5% did not interfere with the values of flexural strength, independently of the size of the nanoparticles (5 or 10 nm). The addition of SNC of 5 nm in 5% concentration significantly

reduced the flexural strength of the acrylic resin, however, this reduction also occurred in the group where only water deionized in the same concentrations were added, suggesting that the silver nanoparticles by it self may not change the resistance of this material.

SUMÁRIO

1. Introdução	9
2. Materiais e Métodos	11
3. Resultados	13
4. Discussão	14
5. Conclusão	17
Referências	18
Anexos	
Anexo A – Materiais e Métodos	22
Anexo B – Resultados	26

INTRODUÇÃO

O uso de próteses totais é indispensável para a reabilitação funcional e estética de pacientes edêntulos¹. O material mais utilizado atualmente para a confecção de bases protéticas é a resina acrílica à base de poli (metil metacrilato) (PMMA) e ela tem sido utilizada para a fabricação destas bases por mais de 50 anos principalmente por apresentar características físicas, mecânicas e estéticas adequadas², além de um baixo custo³.

Entretanto, o PMMA apresenta algumas limitações, dentre elas um potencial para suporte e formação de biofilme, devido à rugosidade e energia livre de superfície, que podem promover a adesão microbiana^{2,4}. A formação de biofilme é parte de um ciclo ecológico para muitos microrganismos, dentre eles os do gênero *Cândida*⁵. A presença de *Candida albicans* é um dos principais fatores relacionados com o mecanismo de desenvolvimento da estomatite protética¹ que é de longe a infecção fúngica mais comum em pacientes usuários de próteses⁶, atingindo de 25 a 67% desses pacientes⁷.

O tratamento tradicional da estomatite protética inclui o uso de agentes antifúngicos, reembasamento da prótese com material condicionador de tecido ou mesmo substituição das próteses¹. O uso de agente antifúngico contribui no tratamento desta patologia, entretanto, a recorrência geralmente é rápida a menos que a prótese seja substituída para eliminação completa do fungo *Candida*⁸.

Segundo Harrison et al. (2006) o biofilme de *Candida*, em comparação com suspensões de células planctônicas exibe uma resistência e/ou tolerância a desinfetantes, íons metálicos e drogas antifúngicas⁹. Além disso, o biofilme de *Candida albicans* mais especificamente produz uma sub-população de células metabolicamente quiescentes que são altamente tolerantes a drogas azólicas e à anfotericina B¹⁰.

A prata como agente antimicrobiano tem sido reconhecida como uma estratégia para reduzir a adesão bacteriana e prevenir a formação de biofilme, além disso, tem se mostrado efetiva contra células bacterianas e biofilme maduro. A prata elementar, prata zeolite e nanopartículas de prata podem constituir um efetivo biomaterial antimicrobiano para uma variedade de aplicações¹¹. Estudos prévios têm apresentado como opção de tratamento, especialmente contra cepas resistentes, formulações antimicrobianas na forma de nanopartículas que podem ser utilizadas como efetivos materiais antimicrobianos^{12,13}. Enquanto apresenta baixa toxicidade para as células humanas, a prata possui propriedades antimicrobianas para um largo espectro de microorganismos (bactérias, fungos e leveduras) que são encontrados em processos industriais bem como no corpo humano¹⁴.

Desde que foi provado que nanopartículas de óxidos de metais altamente reativos exibem excelente ação biocida contra bactérias, é de grande interesse investigar o uso de outras nanopartículas inorgânicas como materiais antimicrobianos¹⁵.

Kim et al.¹⁶ sintetizaram nanopartículas de prata com forma esférica e tamanho médio de 3 nm, e investigaram o efeito antifúngico, o modo de ação e o efeito hemolítico contra eritrócitos humanos destas nanopartículas. Encontraram que as nanopartículas de prata inibiram as células fúngicas de forma semelhante à anfotericina B e que causaram lise de 6% dos eritrócitos em concentração de 10µg/mL, enquanto a anfotericina B causou 10% de lise na mesma concentração. Segundo os autores, as nanopartículas de prata agem rompendo a membrana plasmática celular e inibindo processos normais da célula fúngica¹⁶. Acredita-se que íons prata interagem com grupos sulfúricos ou grupos tiol (-SH) nas membranas dos microorganismos, causando desregulação de sua permeabilidade e, com isso, a morte da célula microbiana¹⁷. Os íons prata também podem interagir com o ácido desoxirribonucléico (DNA) impedindo sua reprodução celular¹⁷.

Em outro trabalho recente, nanopartículas de prata em concentração inibitória de 80% (CI₈₀) (1 – 7 µg/mL) possuem uma significativa atividade antifúngica contra *T. mentagrophites* e *Candida ssp*. Sendo, que esta atividade foi similar à observada pela anfotericina B, e ao fluconazol¹⁸.

Monteiro et al.¹¹ citaram em sua revisão sobre o uso da prata como antimicrobiano, a síntese de nanopartículas de prata na forma coloidal preparadas com custo baixo. Rupp et al.¹⁹ também relataram a síntese de nanopartículas de prata a um custo bastante acessível e as mesmas mostraram-se efetivas contra espécies de *Candida*. Em função disso, esses últimos autores sugeriram testes adicionais e seu como nanomaterial biocida^{11,19}. Desta forma, a incorporação de nanopartículas de prata ao PMMA pode ser considerada uma medida viável para a prevenção de estomatite protética em pacientes portadores de próteses com base em resina acrílica. O objetivo do presente estudo foi avaliar o efeito da adição de diferentes concentrações de nanopartículas de prata sobre a resistência à flexão de uma resina acrílica para base protética. A hipótese nula considerada nesse trabalho é que as nanopartículas de prata não interferem na resistência à flexão do nanocompósito PMMA/Ag.

MATERIAIS E MÉTODOS

Síntese e caracterização do colóide de nanopartículas de prata

O método de síntese empregado foi baseado no proposto por Turkevich et al.²⁰. Nanopartículas de prata coloidal foram sintetizadas através da redução de íons prata do AgNO_3 (nitrato de prata) (Merck KGaA, Darmstadt, Hesse, Alemanha) pelo $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ (citrato de sódio) (Merck KGaA, Darmstadt, Hesse, Alemanha) com relações estequiométricas de 1:3, respectivamente. Em um balão de fundo redondo, 100 mL de solução de AgNO_3 ($1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) foram aquecidos até a temperatura de 97°C e em seguida adicionou-se 20 mL de solução de citrato de sódio ($1,5 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) com pH entre 8,0 e 8,5. A mistura foi mantida sob agitação magnética e aquecimento a 97°C por 10 minutos, até o aparecimento da coloração amarelo âmbar, que evidencia qualitativamente a formação de nanopartículas de prata²¹ (Figura 1).

Durante o processo de síntese, a formação das nanopartículas foi acompanhada por espectroscopia de absorção na região do Ultravioleta/Visível (UV/Vis) (Espectrofotômetro Shimadzu MultSpec-1501, Shimadzu Corporation, Tóquio, Japão) no intervalo de 190 a 800 nm e, posteriormente, por difração de raios-X (Difratômetro Rigaku DMax-2000PC, Rigaku Corporation, Tóquio, Japão) com anodo rotatório e radiação CuK_α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). A forma e a distribuição do tamanho das partículas foram confirmadas a partir de imagens de MEV e de MET (microscópio eletrônico FEG-VP Supra 35, Carl Zeiss, Jena, Turíngia, Alemanha)^{11,21} (Figura 2).

Preparação dos espécimes - nanocompósitos PMMA/prata

Utilizou-se a resina acrílica para base protética Lucitone 550 (Dentsply Ind. e Com. Ltda, Petrópolis, Rio de Janeiro, Brasil), e para padronização dos espécimes, utilizou-se uma matriz metálica vazada com as medidas recomendadas pela ISO/FDIS 1567 (Figura 3) para o ensaio mecânico de flexão em três pontos de resinas acrílicas²², incluída em gesso pedra III (Herodent, Vigodent S/A Ind. e Com., Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil) em mufla metálica (DCL n° 6, Dentária Campineira Ltda, Campinas, São Paulo, Brasil) (Figura 4). O proporcionamento da resina seguiu as recomendações do fabricante, e para cada espécime utilizou-se a proporção de 4 g de pó / 1,9 mL de líquido.

A solução coloidal de prata foi adicionada primeiramente ao componente líquido da resina acrílica (monômero). Este conjunto de soluções foi agitado com auxílio de uma espátula por 30 segundos em um recipiente fechado para se evitar a volatilização do monômero, e em seguida o pó (polímero) da resina foi lentamente adicionado a esta solução e

a massa polimérica formada foi homogeneizada constantemente até atingir a fase plástica.(Figura 5)

Foram utilizadas soluções coloidais com nanopartículas de prata com tamanhos médios de 5 e 10 nm. Essa solução foi adicionada ao componente líquido da resina acrílica nas concentrações de 0% (0 μ L), 0,05% (2 μ L), 0,5% (20 μ L) e 5% (200 μ L) baseadas na massa do polímero (4 g). Para cada concentração e tamanho foram confeccionados 10 espécimes (Tabela 1). Também foram confeccionados espécimes de resina acrílica onde foi adicionado água deionizada pura nas mesmas concentrações (0,05; 0,5 e 5%) que as de solução coloidal nos grupos de resina contendo nanopartículas. Como controle utilizou-se a resina acrílica Lucitone 550 sem as nanopartículas e a água deionizada (Tabela 1).

Ao atingir a fase plástica, a resina acrílica foi condensada no interior da matriz metálica incluída em gesso pedra no interior da mufla metálica. Em seguida, a resina foi prensada de forma lenta e gradual em uma prensa hidráulica (Delta, Vipi-Delta Máquinas Especiais, Pirassununga, São Paulo, Brasil) com carga de 1 tonelada por 30 minutos. Os espécimes foram, então, polimerizados em banho de água quente por 1,5 horas a 73°C seguidos de 30 minutos a 100°C em uma termopolimerizadora automática (Termopolimerizadora Solab, Solab Equipamentos para Laboratório Ltda, Piracicaba, São Paulo, Brasil). Após a polimerização, a mufla foi resfriada sobre bancada e os espécimes desincluídos.

Análise da resistência à flexão

Previamente ao ensaio mecânico, os espécimes foram armazenados em água deionizada à 37°C por 50 ± 2 h²². Cada espécime foi em seguida submetido ao ensaio de flexão em três pontos em uma máquina de ensaio universal EMIC modelo DL 3000 (EMIC – Equipamentos e Sistemas de Ensaio Ltda., São José dos Pinhais, PR, Brasil), com uma velocidade constante de 5 mm/min²², até ocorrer sua fratura (Figura 6). Esse equipamento registrou graficamente o comportamento do material e a força máxima (N) e a resistência máxima (MPa) necessárias para a fratura.

Foi verificada a normalidade dos valores de cada grupo e o teste da Análise de Variância (ANOVA) de um fator ($\alpha= 0,05$) foi aplicado para verificar se a adição das nanopartículas de prata ao PMMA interferiu na resistência à flexão do material. Em seguida, foi aplicado o teste de comparações múltiplas de Tukey, também com nível de significância de 5%.

RESULTADOS

Para a ANOVA assumir que os dados dos diferentes grupos apresentavam distribuição normal (Gaussiana), foi aplicado o teste de Kolmogorov and Smirnov. Após essa confirmação, a ANOVA assumiu que os dados dos grupos apresentavam desvios-padrão idênticos por meio do método de Bartlett, onde foi detectado o valor de P de 0,0251. Com esse valor, o teste de Bartlett indicou diferença estatisticamente significante entre os desvios-padrão dos grupos avaliados para um intervalo de confiança de 95%.

O teste *post hoc* de Tukey foi aplicado separadamente para a comparação entre diferentes concentrações em um mesmo tamanho de nanopartículas adicionadas, e entre diferentes tamanhos dentro da mesma concentração. As figuras 7 e 8 ilustram essas comparações entre os grupos.

Para os grupos onde foi adicionado a solução coloidal de nanopartículas de prata com tamanho de 5 nm, houve diferença estatisticamente significante somente entre o grupo controle (sem adição de nenhuma solução) e o grupo onde a concentração de colóide adicionada foi de 5% ($P < 0,01$). Já para o tamanho de 10 nm, todos os grupos apresentaram-se estatisticamente semelhantes entre si ($P > 0,05$).

Na comparação entre os diferentes tamanhos de nanopartículas em cada concentração, foram acrescentados grupos onde se adicionou ao PMMA concentrações (volumes) de água deionizada pura de forma semelhante às concentrações dos colóides de prata adicionados a resina (0,05; 0,5 e 5%). Dessa forma, buscou-se simular uma solução aquosa com nanopartículas de tamanho 0 nm, e assim, isolar o fator nanopartícula na ação sobre a resistência à flexão. Nessas condições, não foi observado diferença estatisticamente significante entre todos os tamanhos e o controle ($P > 0,05$) para as concentrações 0,05 e 0,5%. Contudo, para a concentração 5%, tanto as nanopartículas de tamanho 5 nm ($P < 0,01$), como o grupo contendo água deionizada ($P < 0,01$) reduziram significativamente a resistência à flexão quando comparados com o grupo controle. Ainda nessa concentração, o tamanho 10 nm apresentou resistência estatisticamente semelhante ($P > 0,05$) ao controle e superior ao tamanho 5 nm ($P < 0,05$).

DISCUSSÃO

A adição de nanopartículas de prata à resina acrílica termopolimerizável é consistente com a atual tendência de incorporação de agentes antimicrobianos a materiais odontológicos^{1,2,4,21}. Entretanto, a sua aplicabilidade está diretamente relacionada com a manutenção ou melhora das propriedades físicas, mecânicas e biológicas⁴.

As próteses totais estão sujeitas à ação repetida de forças flexurais que estão diretamente relacionadas com as fraturas medianas muito comuns aos pacientes usuários deste tipo de prótese. A resistência flexural da resina pode ser então considerada uma propriedade que é desafiada toda vez que a prótese é submetida ao ciclo de deformação funcional^{4,23}.

Assim, ao adicionarmos nanopartículas de prata em diferentes concentrações (0,05%, 0,5% e 5%) e tamanhos a uma resina acrílica para base protética, observou-se que estas partículas interferiram na resistência à flexão do nanocompósito, sendo, portanto, rejeitada a hipótese proposta na presente pesquisa.

Utilizou-se como controle a resina acrílica sem a adição da solução coloidal de prata para ser comparada com os nanocompósitos nas diferentes concentrações. Ainda, espécimes de resina acrílica com adição de água deionizada em concentrações semelhantes a da solução coloidal adicionadas a resina acrílica foram confeccionados buscando-se avaliar o efeito mais isolado das nanopartículas de prata sobre a resistência à flexão. Os resultados mostraram que a adição de nanopartículas de prata (tamanhos 5 e 10 nm), e água deionizada ao PMMA em concentrações de 0,05% e 0,5% não alterou significativamente os valores de resistência à flexão quando comparados com o grupo controle.

Ao se comparar os grupos contendo solução coloidal nos dois tamanhos de nanopartículas de prata com o grupo em que foi adicionado somente água deionizada, os valores de resistência à flexão foram estatisticamente semelhantes entre si, independentemente da concentração (volume) adicionado a resina (Figura 7). Esses dados sugerem que as nanopartículas em si não reduzem os valores de resistência à flexão. Ao contrário, para o grupo com nanopartículas de prata de tamanho 10 nm, embora não de maneira estatisticamente significante, os valores de resistência à flexão foram superiores em relação ao grupo contendo somente água deionizada e ao grupo com nanopartículas de 5 nm, independentemente da concentração adicionada ao polímero (Figura 7).

O volume adicionado de solução coloidal interferiu na resistência à flexão (reduziu significativamente a resistência) apenas para o tamanho de nanopartículas de prata de 5 nm.

Contudo, no grupo em que foi acrescentado o mesmo volume (200 µL) de água deionizada também ocorreram alterações nos valores de resistência à flexão quando comparados com o grupo controle (Figura 8).

A redução estatisticamente significativa da resistência à flexão confere com os resultados encontrados por Casemiro et al ao adicionarem à resina acrílica Lucitone 550 prata-zinco zeolite na concentração 5% em peso⁴. Também Dhir et al. ao adicionarem 10% de um monômero contendo fosfato à resina acrílica Lucitone 199 encontraram uma diminuição significativa de 5,25% da resistência à flexão deste material¹.

Cunha et al. ao avaliar a incorporação de fluoroalkil metacrilato, substância com propriedades antimicrobianas em concentrações de 10 e 20% do volume de monômero ao PMMA também observaram uma redução significativa da resistência à flexão². A redução da resistência à flexão pode resultar em aumento da incidência de fraturas por impacto ou mesmo pelas forças oclusais. Entretanto, no nosso caso, embora tenha sido observada uma redução significativa da resistência à flexão do PMMA após a adição das nanopartículas de prata (tamanho 5nm e concentração 5%) quando comparado com o controle, o valor médio da resistência apresentado por este grupo (66,63 MPa) está acima do valor mínimo recomendado pela especificação nº 12 da ADA e pela ISO 1567 (65 MPa).

Uma possível explicação para a redução da resistência à flexão observada nos grupos em que foram adicionados 200µL de solução coloidal de nanopartículas de prata com tamanho de 5 nm e água deionizada seria a formação de poros na resina acrílica causados pelo fato de que a solução coloidal e a água não foram adequadamente dispersas na massa polimérica. Essa dificuldade de dispersão do colóide e da água na massa polimérica poderia estar relacionada a diferença de polaridade entre as substâncias, ou seja, massa polimérica, praticamente apolar, e solução coloidal ou água que apresentam alto grau de polaridade. Observou-se durante o processamento laboratorial de preparação dos nanocompósitos que quanto maior o volume de solução coloidal ou água deionizada adicionado, maior foi a dificuldade de homogeneização destas substâncias na massa de resina acrílica²¹.

É importante ressaltar que são necessários novos estudos incorporando nanopartículas de prata em outras resinas acrílicas tanto termopolimerizáveis como autopolimerizáveis, bem como em materiais utilizados para reembasamento protético, já que neste estudo somente a resina Lucitone 550 foi testada.

Também se fazem necessários testes com as nanopartículas na forma liofilizada, o que poderia evitar o efeito da solução aquosa na formação de poros na resina interferindo na

propriedade mecânica de resistência à flexão. A obtenção de soluções coloidais contendo surfactante também é outro aspecto a ser considerado, visto que, provavelmente possibilitaria uma melhor homogeneização das nanopartículas na massa polimérica.

Com este trabalho foi possível observar que a adição das nanopartículas de prata em concentrações de 0,05 e 0,5% nos dois tamanhos (5 e 10 nm) e na concentração de 5% no tamanho 10 nm, não alteraram significativamente os valores de resistência à flexão. Ainda, resultados prévios de pesquisas realizadas pelo grupo de pesquisa indicam que as soluções coloidais de nanopartículas de prata nos mesmos tamanhos mostraram ação antimicrobiana contra o microrganismo *Candida albicans*. Desta forma, acredita-se que a utilização futura do nanocompósito PMMA/Ag como base de próteses deveria ser considerada como uma opção para auxiliar na prevenção e/ou controle de estomatite protética em pacientes usuários de próteses com este tipo de base.

CONCLUSÃO

Dentro das limitações do presente estudo in vitro, podemos concluir que a adição do colóide de nanopartículas de prata ao PMMA em concentração de 0,05% e 0,5% não interferiu nos valores de resistência à flexão, independentemente do tamanho das nanopartículas (5 e 10 nm). A adição de nanopartículas de prata tamanho 5 nm à resina acrílica em concentração de 5% diminuiu significativamente a resistência à flexão do material, entretanto, esta diminuição também ocorreu no grupo em que foi adicionado apenas água deionizada na mesma concentração, sugerindo que o volume de solução coloidal e não as nanopartículas em si é que alteraram a resistência do material.

AGRADECIMENTOS

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo apoio financeiro na forma de Bolsa de Iniciação Científica Processo nº 2008/08595-5, e ao CNPq pelo apoio financeiro na forma de Auxílio à Pesquisa (Edital MCT/CNPq nº62/2008-Jovens Pesquisadores (Nanotecnologia); processo nº 577163/2008-6).

REFERÊNCIAS

- (1) Dhir G et al. Physical properties of denture base resins potentially resistant to *Candida* adhesion. **J Prosthodontics**,v.16 ,n.6 ,p. 465-472nov-dec.2007.
- (2) Cunha TR, et al. Influence of incorporation of fluoroalkyl methacrylates on roughness and flexural strength of a denture base acrylic resin. **J Appl Oral Sci.**,v.17,n.2,p. 103-7,apr.2009.
- (3) Silva WJ et al. Effects of nystatin, fluconazole, and própolis on poly (metil metacrilato) resin surface. **Braz Dent J.**,v.19,n.3,p.190-196,2008.
- (4) Casemiro LA et. al. Antimicrobial and mechanical properties of acrylic resin with incorporated silver-zeolite – part I. **Gerodontology**,v. 25,n.3,p.187-194,2008.
- (5) Harrison JJ. A subpopulation of *Candida albicans* and *Candida tropicalis* biofilm cells are highly tolerant to chelating agents. **FEMS Microbiol Lett**,v.272,n.2,p.172-181,may. 2007.
- (6) Thein ZM, et al. Characteristics of dual species *Candida* biofilms on denture acrylic surfaces. **Archives of Oral Biology**,v. 52,n.12,p.1200-8,aug.2007.

- (7) Baran I et al. Self-reported denture hygiene habits and oral tissue conditions of complete denture wearers. **Archives of Gerontology and Geriatrics**,v. 49,n.2,p.237-241,sep-oct,2009.
- (8) Kulak Y, Arikan A, Delibalta N. Comparison of three different treatment methods for generalized denture stomatitis **J prosthet Dent.**,v.72, p.283-288,1994.
- (9) Harrison JJ, et al. Metal resistance in *Candida* Biofilms. . **FEMS Microbiol Lett.**,v. 272,n.2,p.172-181,may. 2007.
- (10) Laufleur et al. 2006 *Candida albicans* biofilms produce antifungal tolerant persister cells. . **Antimicrob Agents Chemotherapy**,v. 50,n.11,p.3839-46,nov.2006.
- (11) Monteiro DR, Gorup LF, Takamiya AS, Ruvollo-Filho AC, Camargo ER, Barbosa DB. The growing importance of metals that prevent microbial adhesion: antimicrobial effect of medical devices containing silver. **Int J Antimicrob Agents**,v .34,n.2,p.103-10,aug. 2009.
- (12) Fresta M, Puglisi G, Giammona G, Cavallaro G, Micali N, Furner PM. Pefloxacin mesilate- and ofloxacin-loaded polyethylcyanoacrylate nanoparticles: characterization of the colloidal drug carrier formulation. **J Pharm Sci.**,v. 84,n.7,p. 895-02,jul. 1995.
- (13) Gibbins B, Warner L. The role of antimicrobial silver nanotechnology [online information]. Portland: **AcryMed Inc**; 2005. Available from internet: <http://www.devicelink.com/mddi/archive/05/08/005.html>.

- (14) Lee D, Cohen RE, Rubner MF. Antibacterial properties of Ag nanoparticle loaded multilayers and formation of magnetically directed antibacterial microparticles. **Langmuir**,v. 21.n.21,p.9651-59,oct. 2005.
- (15) Stoimenov PK, Klinger RL, Marchin GL, Klabunde KJ. Metal oxide nanoparticles as bactericidal agents.**Langmuir**,v. 18,n.17,p.6679-86,jul. 2002.
- (16) Keuk-Jun K, Sung WS, Suh BK, Moon SK, Choi JS, Kim JG, Lee DG. Antifungal activity and mode of action of silver nano-particles on *Candida albicans*. **Biometals**,v.22,n.2,p.235-42,apr. 2009.
- (17) Damm C, Münstedt H, Rösch A. The antimicrobial efficacy of polyamide 6/silver-nano- and microcomposites. **Mater Chem Phys**,v.108,p.61-66,2008.
- (18) Keuk-Jun K, Sung WS, Moon SK, Choi JS, Kim JG, Lee DG. Antifungal Effect of Silver Nanoparticles on Dermatophytes. **J Microbiol Biotechnol.**,v.18,n.8,p. 1482-1484,2008.
- (19) Rupp ME, Fitzgerald T, Marion N, Helget V, Puumala S, Anderson JR, Fey PD. Effect of silver-coated urinary catheters: efficacy, cost-effectiveness, and antimicrobial resistance. **Am J Infect Control.**,v.32, n.8,p. 445-50,dec.2004.

(20) Turkevich J, Stevenson PC, Hillier J. A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold. **Discuss Faraday Soc**,v.11,p.55-75,1951.

(21) Monteiro DR. **Análise da incorporação de nanopartículas de prata a uma resina acrílica para base protética.**

98 f..Tese (Mestrado em Prótese Dentária)- Faculdade de Odontologia de Araçatuba, Universidade Estadual Paulista,Araçatuba, 2008.

(22) International Organization for Standardization. Dentistry: denture base polymers. Iso 1567:1998 (E). Switzerland, 1998.

(23) Sato S, Cavalcante MRS, Orsi IA, Zaniquelli O. Assessment of flexural strength and color alteration of heat polymerized acrylic resins after simulated use of denture cleansers. **Braz Dent J**,v.16,n.2,p.124-128,2005.

ANEXOS A – Materiais e Métodos

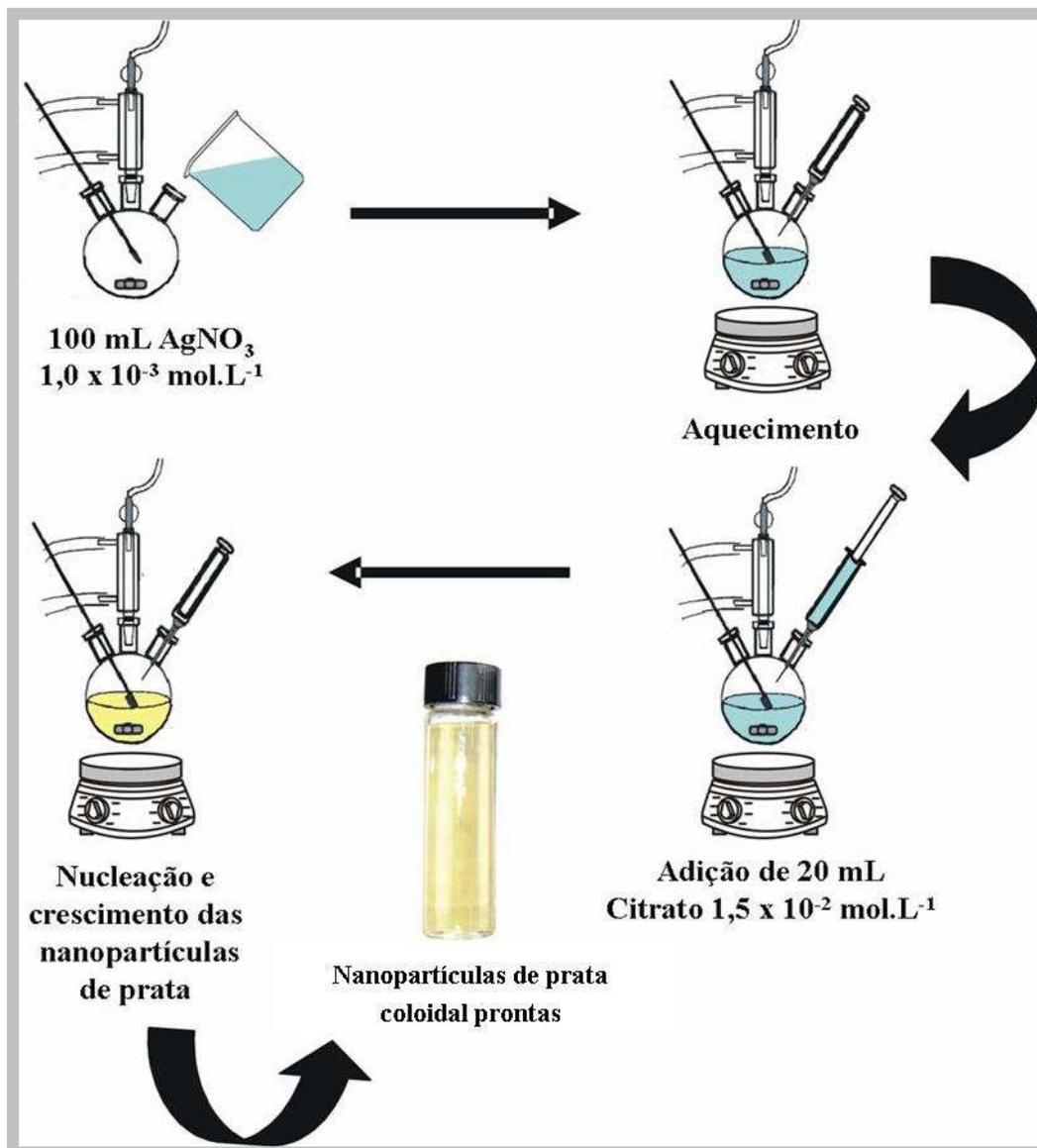


Figura 1. Ilustração esquemática da síntese de nanopartículas de prata na forma coloidal por meio da redução dos íons prata do nitrato de prata pelo citrato de sódio.

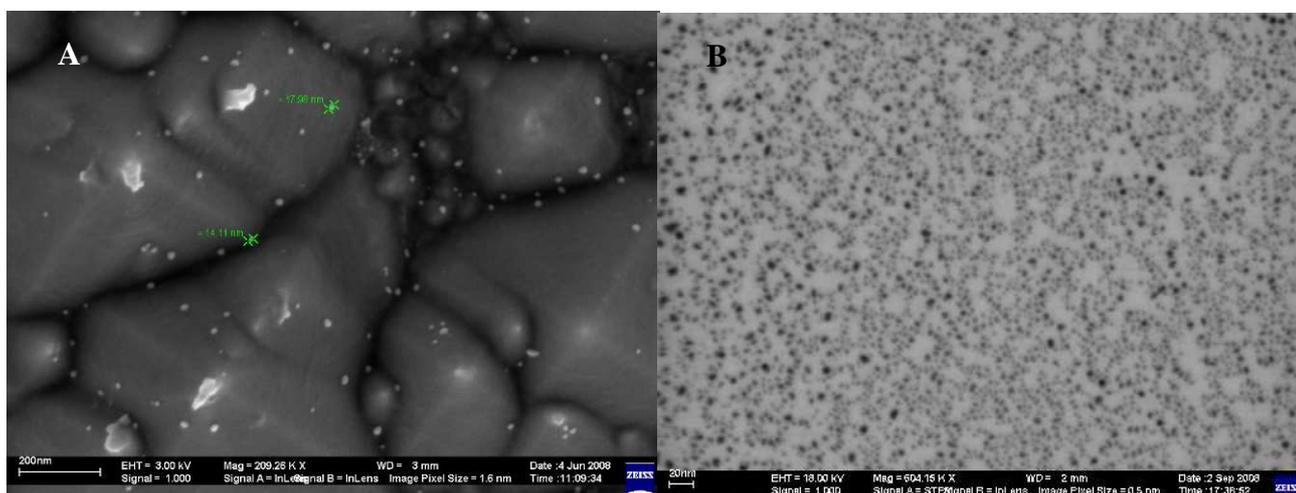


Figura 2. Micrografias para caracterização das nanopartículas de prata. A) Microscopia eletrônica de varredura (MEV) sobre substrato rugoso (silício degradado por KOH), indicando um tamanho médio aproximado das nanopartículas de 15nm (aumento de 209.26x, escala de 200nm) e B) Microscopia eletrônica de transmissão (MET) indicando tamanhos bem reduzidos das nanopartículas de prata (aumentado de 604.15x e escala de 20nm).

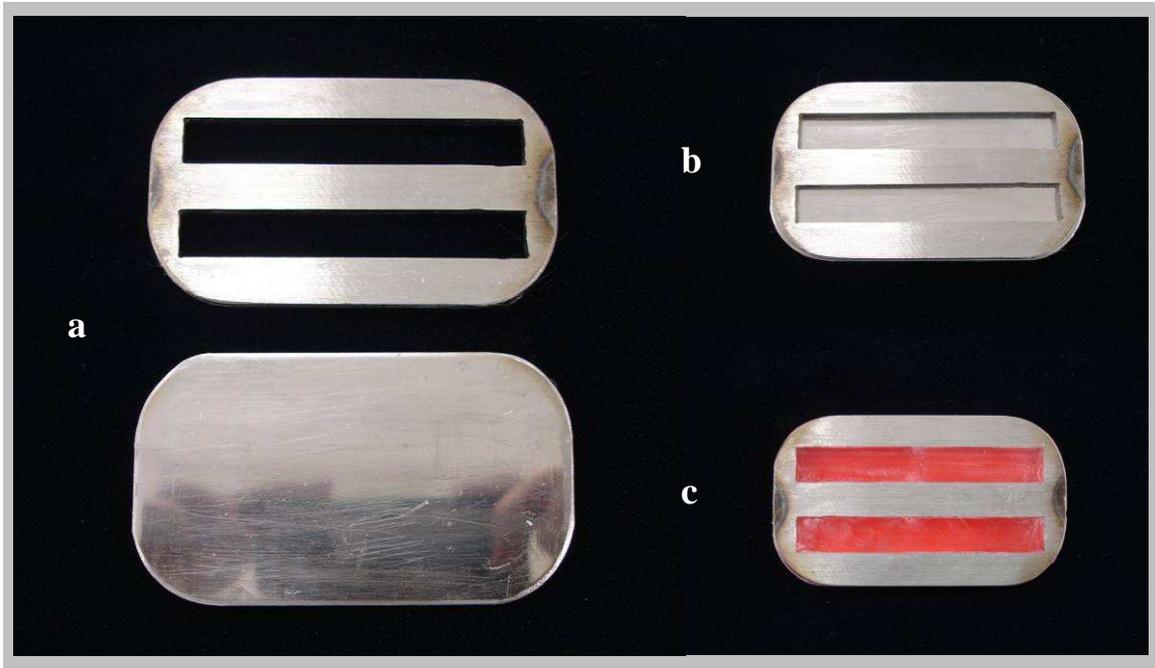


Figura 3. a) matriz e placa metálica utilizada para vedamento da matriz vazada e obtenção de uma superfície lisa do espécime; b) matriz posicionada sobre a placa metálica; c) matriz fixada lateralmente à placa com cera utilidade e molde da matriz preenchido com cera para impedir penetração de gesso no momento da inclusão.



Figura 4. Matriz metálica preenchida com cera utilidade incluída em gesso pedra tipo III em mufla metálica e com placa de vidro posicionada na contra mufla.

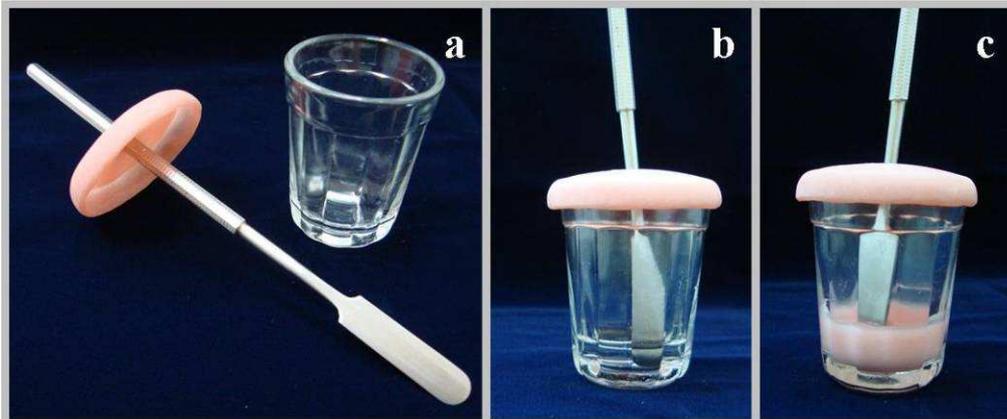


FIGURA 5. a) Espátula, pote de vidro e tampa utilizados para a mistura do polímero, monômero e colóide de prata; b) mistura da solução coloidal de nanopartículas de prata com o monômero; c) acréscimo do polímero à mistura.

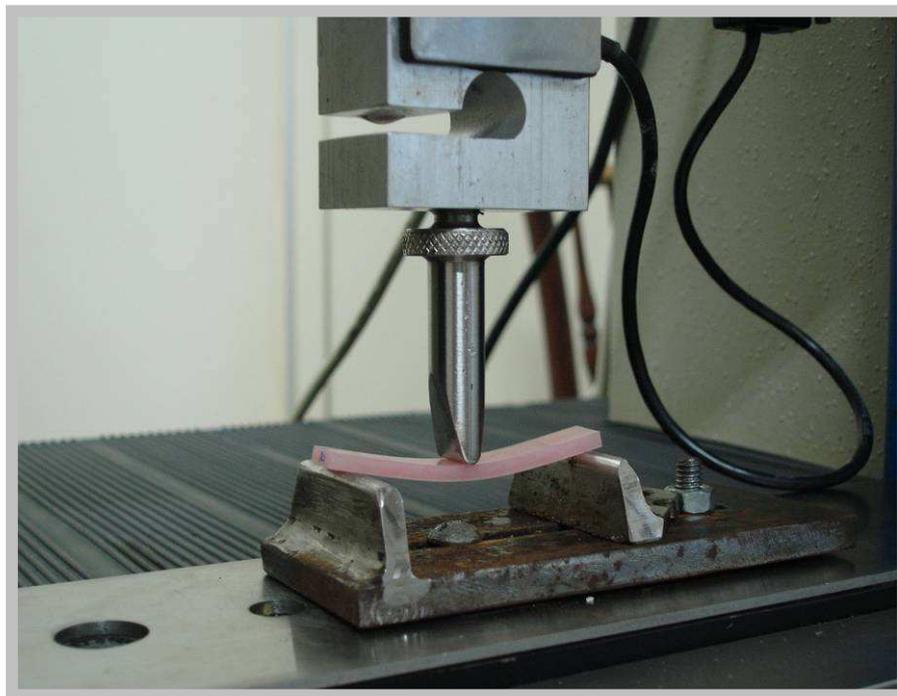


Figura 6. Ensaio de flexão em três pontos.

<i>Grupos</i>	<i>Polímero</i>	<i>Monômero</i>	<i>Solução coloidal</i>	<i>Água deionizada</i>
<i>Nanopartículas 5 nm</i>	4 g	1,9 mL	2 µL	---
	4 g	1,9 mL	20 µL	---
	4 g	1,9 mL	200 µL	---
<i>Nanopartículas 10 nm</i>	4 g	1,9 mL	2 µL	---
	4 g	1,9 mL	20 µL	---
	4 g	1,9 mL	200 µL	---
<i>Água deionizada 0 nm</i>	4 g	1,9 mL	---	2 µL
	4 g	1,9 mL	---	20 µL
	4 g	1,9 mL	---	200 µL
<i>Controle</i>	4 g	1,9 mL	---	---

Tabela 1. Grupos testados formados de acordo com o tamanho e concentração das nanopartículas de prata e água deionizada adicionadas à resina acrílica Lucitone 550.

ANEXOS B – Resultados

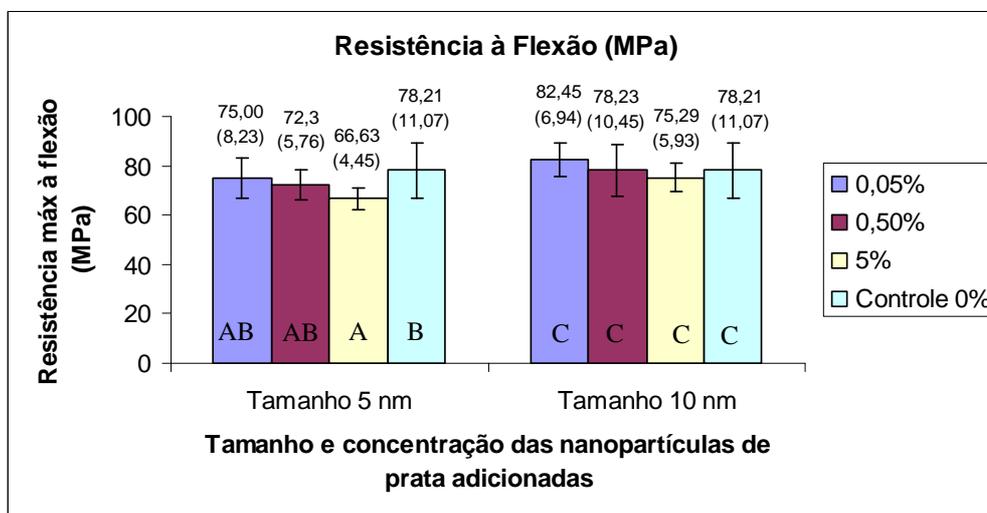


Figura 7. Valores médios de resistência à flexão e desvio padrão de acordo com o tamanho das nanopartículas de prata adicionadas ao PMMA.

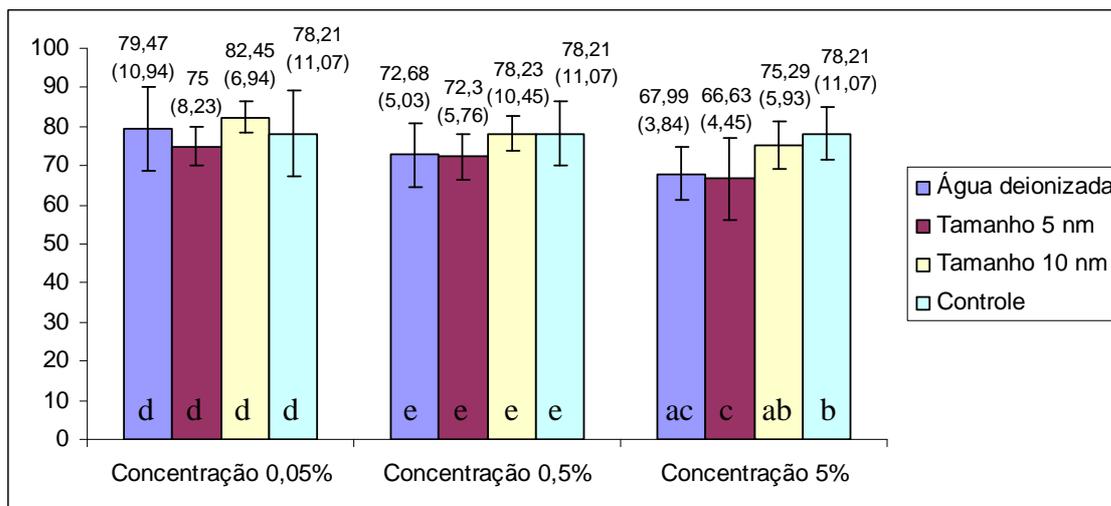


Figura 8. Valores médios de resistência à flexão e desvio padrão de acordo com a concentração de colóide e água deionizada adicionadas ao PMMA.

