

RESSALVA

Atendendo solicitação do(a) autor(a), o texto completo será disponibilizado somente a partir de 24/08/2019.



UNESP - Universidade Estadual Paulista
“Júlio de Mesquita Filho”
Faculdade de Odontologia de Araraquara



HÉRCULES BEZERRA DIAS

**PROPRIEDADES ANTIBACTERIANAS, FÍSICAS E MECÂNICAS DE
UMA RESINA COMPOSTA MODIFICADA COM NANOPARTÍCULAS DE
ZnO E TiO₂, PURAS E DECORADAS COM PRATA, OBTIDAS POR
DIFERENTES SÍNTESES.**

Araraquara
2017



UNESP - Universidade Estadual Paulista
“Júlio de Mesquita Filho”
Faculdade de Odontologia de Araraquara



HÉRCULES BEZERRA DIAS

**PROPRIEDADES ANTIBACTERIANAS, FÍSICAS E MECÂNICAS DE
UMA RESINA COMPOSTA MODIFICADA COM NANOPARTÍCULAS DE
ZnO E TiO₂, PURAS E DECORADAS COM PRATA, OBTIDAS POR
DIFERENTES SÍNTESES.**

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciências Odontológicas – Área de Concentração em Dentística Restauradora, da Faculdade de Odontologia de Araraquara, da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – UNESP, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Ciências Odontológicas.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Alessandra Nara de Souza Rastelli

Araraquara
2017

Dias, Hércules Bezerra

Propriedades antibacterianas, físicas e mecânicas de uma resina composta modificada com nanopartículas de ZnO e TiO₂, puras e decoradas com prata, obtidas por diferentes sínteses / Hércules Bezerra
Dias.-- Araraquara: [s.n.], 2017

108 f. ; 30 cm.

Tese (Doutorado em Dentística Restauradora) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Odontologia

Orientadora: Profa. Dra. Alessandra Nara de Souza Rastelli

Co-Orientador: Prof. Dr. Antônio Carlos Hernandez

1. Nanotecnologia 2. Nanoestruturas 3. Resinas compostas
4. Produtos com ação antimicrobiana I. Título

HÉRCULES BEZERRA DIAS

PROPRIEDADES ANTIBACTERIANAS, FÍSICAS E MECÂNICAS DE
UMA RESINA COMPOSTA MODIFICADA COM NANOPARTÍCULAS DE
ZnO E TiO₂, PURAS E DECORADAS COM PRATA, OBTIDAS POR
DIFERENTES SÍNTESES.

COMISSÃO JULGADORA

Tese para obtenção do grau de Doutor

Presidente e Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Alessandra Nara de Souza Rastelli

2º Examinador: Profa. Dra. Ângela Cristina Cilense Zuanon

3º Examinador: Profa. Dra. Patrícia Petromilli Nordi Sasso Garcia

4º Examinador: Profa. Dra. Taís Maria Bauab

5º Examinador: Dra. Maria Inês Basso Bernardi

Araraquara, 24 de Agosto de 2017.

Dados Curriculares

HÉRCULES BEZERRA DIAS

NASCIMENTO:	16/05/1983 – Manaus, Amazonas
FILIAÇÃO:	Maria Bezerra Dias José Ferreira Dias
2001-2005:	Curso de Graduação em Química pela Universidade Federal do Amazonas – UFAM.
2004-2009:	Curso de Graduação em Odontologia pela Universidade do Estado do Amazonas – UEA.
2011-2014:	Curso de Especialização em Ortodontia pelo Instituto de Ensino Superior Pinelli Henriques, Bauru, SP.
2012-2014:	Curso de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Área de Concentração em Desenvolvimento e Caracterização de Materiais, nível Mestrado, pela Universidade de São Paulo – USP de São Carlos.
2014-2015:	Curso de Atualização em Dentística Estética na Fundação Araraquarense de Ensino e Pesquisa em Odontologia- UNESP de Araraquara.
2014-Atual:	Curso de Pós-Graduação em Ciências Odontológicas, Área de Concentração em Dentística Restauradora, nível Doutorado, pela Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – UNESP de Araraquara.
2017-Atual:	Professor de ensino superior no Centro Universitário do Norte, Manaus, AM.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho primeiramente **A Deus**, minha rocha e fortaleza contra as intempéries do destino.

Aos meus pais, **José Ferreira Dias e Maria Bezerra Dias**, por me permitirem o acesso ao conhecimento, pelo caráter em mim forjado e pelo incentivo em cada dia dessa jornada.

AGRADECIMENTOS

À Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – UNESP, na presença de seu Magnífico Reitor, **Prof. Dr. Sandro Roberto Valentini**.

À Faculdade de Odontologia de Araraquara – UNESP, representada pela **Profª. Drª. Elaine Maria Sgavioli Massucato** (Diretora) e **Prof. Dr. Edson Alves de Campos** (Vice-Diretor).

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Odontológicas, da Faculdade de Odontologia de Araraquara, coordenado pelo **Profa. Dra. Fernanda Lourenção Brighenti**.

Aos docentes da disciplina de Dentística Restauradora: **Profª. Drª. Alessandra Nara de Souza Rastelli**, **Profª. Drª. Andréa Abi Rached Dantas**, **Prof. Dr. Edson Alves de Campos**, **Prof. Dr. José Roberto Cury Saad**, **Prof. Dr. Marcelo Ferrarezi Andrade**, **Prof. Dr. Osmir Batista de Oliveira Júnior** e **Prof. Dr. Sizenando de Toledo Porto Neto** pelo suporte e ensinamentos ao longo desse curso.

À **Profª. Drª. Alessandra Nara de Souza Rastelli**, minha orientadora, pela amizade e ensinamentos ao longo do doutorado.

Aos colegas de pós-graduação, em especial à **Tamara Trevisan**, **Maria Tereza Tavares**, **Ricardo Tangari**, **Keren Jordão**, **Daniele Wajngarten**, **Thaís Piragibe**, **Cristiina Presoto**, **Camila de Foggi**, **Luís Carlos Santana**, **Jonleno Pitombo**, **Tiago Fonseca**, **Mariana Mena**, **Lauriê Garcia** e **Vinícius de Paiva** pela amizade e agradável convivência na FOAr.

À **Profª. Drª. Taís Maria Bauab**, Docente do Departamento de Ciências Biológicas da Faculdade de Ciências Farmacêuticas da UNESP de Araraquara,

por disponibilizar seu laboratório para realização de parte da pesquisa, amizade e ensinamentos.

Aos alunos de pós-graduação e pós-doutorado do laboratório de Microbiologia do Departamento de Ciências Biológicas da Faculdade de Ciências Farmacêuticas da UNESP de Araraquara, **Matheus Ramos, Bruna Bonifácio, Larissa Spósito, Luciani Toledo, Anderson Noronha e Patrícia Bento** pela amizade e ajuda no laboratório.

Ao meu querido **Fábio Regis**, pelo apoio, por tornar os meus dias mais felizes e esta caminhada mais agradável.

Aos funcionários da Seção de Pós-Graduação da Faculdade de Odontologia de Araraquara – UNESP, **José Alexandre Garcia e Cristiano Lamounier**, pela atenção e prestatividade.

Aos funcionários do Departamento de Odontologia Restauradora da Faculdade de Odontologia de Araraquara – UNESP, **Creuza, Dona Cida, Alessandra (*in memorian*), Marinho e Vanderlei**, pela disponibilidade e ajuda.

À **Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Amazonas**, pela bolsa de estudos concedida para realização do doutorado.

Ao Grupo de Crescimentos de Cristais e Materiais Cerâmicos (IFSC-USP), especialmente ao **Prof Dr. Antônio Carlos Hernandez e Dra. Maria Inês Bernardi**, pela amizade e disponibilização da estrutura física para a realização de parte da pesquisa.

Aos amigos do Grupo de Crescimentos de Cristais e Materiais Cerâmicos (IFSC-USP), especialmente **Lílian Menezes, Ariadne Cato e Luís Fernando da Silva**, pela amizade, ensinamentos e agradável convivência em São Carlos.

Aos amigos **Paula Daniele Corrêa, Dayane Portilho, Rodrigo de Castro e Bruno Batista**, ainda que distantes, sempre se fazendo presentes com palavras de carinho e incentivo, meus sinceros agradecimentos.

Ao **Dr. Sebastião Pratavieira**, do Grupo de Óptica do Instituto de Física de São Carlos, pela ajuda para obtenção das imagens da Microscopia Confocal a Laser.

E a todos que de alguma forma colaboraram com este trabalho.

Dias HB. Propriedades antibacterianas, físicas e mecânicas de uma resina composta modificada com nanopartículas de ZnO e TiO₂ puras e decoradas com prata, obtidas por diferentes sínteses [Tese de Doutorado]. Araraquara: Faculdade de Odontologia da UNESP; 2017.

RESUMO

Estudos recentes relatam que resinas compostas contendo nanopartículas (NPs) de óxidos metálicos, tais como óxido de zinco (ZnO) e dióxido de titânio (TiO₂) têm potencial antibacteriano e podem controlar a formação do biofilme oral cariogênico. O objetivo desse estudo foi avaliar a capacidade antibacteriana de uma resina composta modificada por NPs de óxido de zinco e dióxido de titânio puras e decoradas com prata (ZnO, ZnO/Ag, TiO₂ e TiO₂/Ag), bem como, avaliar as propriedades de resistência à compressão e à tensão diametral, estabilidade de cor, rugosidade superficial e grau de conversão após modificação da resina composta com as NPs. As NPs foram sintetizadas pelos métodos dos precursores poliméricos e hidrotermal assistido por micro-ondas, e caracterizadas por DRX, área de superfície BET, FTIR e MET. A resina Filtek™ Z350XT modificada com 0,5; 1 e 2% (em massa) foi testada sobre *Streptococcus mutans* por meio do teste do contato direto (UFC/mL) para determinação da menor concentração inibitória e então avaliada em biofilme de 7 dias por meio decontagem das unidades formadoras de colônias (UFC/mL). As resistências à compressão e à tração diametral da resina composta modificada (n=40) foram avaliadas utilizando-se máquina de ensaio universal (EMIC). O grau de conversão (n=25) foi realizado por análise em FTIR e a leitura da rugosidade superficial (n=50) foi realizada utilizando-se rugosímetro portátil. A estabilidade de cor (n=180) foi avaliada por leitura espectrofotométrica após imersão dos espécimes em solução de café e saliva artificial. Os dados foram analisados utilizando-se o software IBM SPSS Statistics 20.0 (SPSS Inc. Chicago, EUA) por ANOVA a um fator para a atividade antibacteriana e testes mecânicos; ANOVA a dois fatores e teste de Tukey para o grau de conversão; ANOVA de medidas repetidas e pós teste com ajuste de Bonferroni para estabilidade de cor e teste de rugosidade superficial, com nível de significância de 5%. A

inclusão de 2% (em massa) de NPs de ZnO e TiO₂ puros e decorados com Ag na resina composta inibiu o crescimento do biofilme de *S. mutans*, sem drásticas alterações nas propriedades mecânicas e físicas. Melhora nas propriedades mecânicas foi alcançada após a inclusão de TiO₂/Ag. O grau de conversão permaneceu inalterado após a modificação da resina com todas as NPs testadas e a rugosidade superficial não foi significativamente alterada após a inclusão de TiO₂/Ag (PREC POL). A estabilidade de cor da resina foi afetada após a inclusão das nanopartículas, especialmente quando armazenada em solução de café e após 90 dias. O desenvolvimento de um material restaurador dental antibacteriano que iniba a formação do biofilme de *S. mutans* sobre sua superfície sem sacrificar suas propriedades mecânicas e físicas poderia evitar a progressão de cáries secundárias.

PALAVRAS-CHAVE: *Nanotecnologia. Nanoestruturas. Resinas compostas. Produtos com ação antimicrobiana.*

Dias HB. Antibacterial, physical and mechanical properties of a composite resin modified with pure and silver-decorated ZnO and TiO₂ nanoparticles, obtained by different synthesis [Tese de Doutorado]. Araraquara: Faculdade de Odontologia da UNESP; 2017.

ABSTRACT

Different methods to inhibit biofilm formation on dental restorative materials have been studied for decades and recent studies report that composite resins containing metal oxide nanoparticles (NPs), such as zinc oxide (ZnO) and titanium dioxide (TiO₂), have antibacterial potential and can control the formation of cariogenic oral biofilm. In this way, the purpose of this study was to evaluate the antibacterial capacity of a resin modified by pure and silver decorated ZnO and TiO₂ (ZnO, ZnO/Ag, TiO₂ and TiO₂/Ag) NPs and to evaluate the compressive and diametral tensile strength, color stability, surface roughness and degree of conversion after modification of the composite resin with the NPs. The NPs were synthesized by polymeric precursor and microwave-assisted hydrothermal methods, characterized by XRD, BET surface area, FTIR and MET. The direct contact test with Filtek™ Z350XT modified with 0.5; 1 and 2% (by mass) of NPs against *Streptococcus mutans* was performed in order to choose the minor concentration to perform the other tests. The modified resin was tested against the 7-days *S. mutans* biofilm.

The compressive strength and diametral tensile strength of the modified composite resin (n = 40) was tested using a universal test machine (EMIC). The degree of conversion (n = 25) was performed by FTIR analysis and the surface roughness reading (n = 50) was performed using a portable surface roughness tester. The color stability (n=180) was evaluated by spectrophotometric readings after storage in coffee solution and artificial saliva. The data was analyzed using the software IBM SPSS Statistics 20.0 (SPSS Inc. Chicago, USA). One-way ANOVA were performed to antibacterial and mechanical tests data, two-way ANOVA for degree of conversion and a mixed model repeated measurements ANOVA and a post hoc test for repeated measures with adjustment of Bonferroni were performed for surface roughness and

color stability test. All tests were performed at 5% significance level. The inclusion of 2% (wt%) of ZnO and ZnO/Ag NPs from different synthesis provide *S. mutans* biofilm formation control without sacrificing of mechanical and physical properties of the composite resin, when the inclusion of pure and Ag decorated TiO₂ into the composite resin can decrease *S. mutans* biofilm formation over the resin surface. An enhancement of mechanical properties was achieved after inclusion of TiO₂/Ag. The degree of conversion remains unchanging after resin modification with all tested NPs and the surface roughness was not significantly increased after inclusion of TiO₂/Ag (PREC POL). Regarding the color stability, after inclusion of nanoparticles, the color stability was affected, especially when stored in coffee solution after 90 days. The development of an antibacterial dental restorative material that hind *S. mutans* biofilm without sacrificing mechanical and physical properties could decrease the progression of secondary caries.

KEYWORDS: *Nanotechnology. Nanostructures. Composite resins. Products with antimicrobial action.*

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
2 PROPOSIÇÃO	17
3 ARTIGOS.....	18
3.1 Artigo 1: The use of TiO₂ and TiO₂/Ag nanoparticles as an anti <i>Streptococcus mutans</i> filler content for composite resins.	18
3.2 Artigo 2: Antibacterial, physical and mechanical properties of a composite resin modified by ZnO and ZnO/Ag nanoparticles.	48
3.3 Artigo 3: Color stability of a composite resin modified by metal oxides antibacterial nanoparticles.	77
4 CONCLUSÃO.....	100
REFERÊNCIAS	101
APÊNDICE	103

1 INTRODUÇÃO

Materiais compósitos podem ser definidos como um composto de dois ou mais materiais diferentes com propriedades que são superiores ou intermediárias àquelas dos constituintes individualmente (Anusavice³, 2013). Resinas compostas são compósitos que contém como constituintes principais matriz polimérica e partículas inorgânicas de carga, além de um agente de ligação que promove a ligação entre as partículas de carga e a matriz resinosa, um agente iniciador necessário para a polimerização e inibidor da mesma reação. As resinas compostas podem ser distinguidas, dentre outros fatores, pelas características de suas partículas de carga e em particular pelo seu tamanho (Ferracane⁹, 2001).

Sua formulação evoluiu significativamente desde que foram introduzidas na Odontologia há mais de 50 anos. Até recentemente, as mudanças mais importantes envolveram as partículas de carga do material (Anusavice³, 2013; Ferracane⁹, 2001), com o desenvolvimento de compósitos nanoparticulados, contendo apenas partículas em nanoescala, além de compósitos nanohíbridos que incluem nanopartículas em sua composição. O desenvolvimento de novas formulações de resinas compostas evoluiu constantemente nos últimos anos. Dessa forma, resinas compostas nanoparticuladas e nanohíbridas representam o estágio mais avançado em termos de composição de partículas desses materiais (Ferracane⁹, 2001).

Nanopartículas são unidades moleculares tipicamente definidas como tendo diâmetros compreendidos entre 0,1 e 100 nm, tendo seu uso disseminado na formulação de resinas compostas, por propiciarem melhor resistência flexural e microdureza superficial, além de melhor estética após confecção de restaurações, quando comparadas às resinas híbridas e microparticuladas (Ferracane⁹, 2001; Saunders²², 2009). Resinas compostas nanoparticuladas são compostas por partículas de carga entre 20 e 75 nanômetros (Ferracane⁹, 2001). Nessas, as partículas se distribuem adequadamente dentro do compósito dental, permitindo assim melhora na viscosidade do material. Além disso, essas resinas mostram melhor dureza e resistência à abrasão (Conceição⁶, 2007; Saunders²², 2009). As propriedades reológicas favoráveis desses materiais facilitam a manipulação e inserção no preparo cavitário a ser restaurado. Resinas compostas nanoparticuladas se mostram mais resistentes e com menor contração de polimerização, mantendo a baixa viscosidade. Proporcionam maior lisura superficial após acabamento e polimento, quando comparadas às antecessoras e esse aspecto aliado à sua elevada resistência mecânica, tem influenciado na

sua utilização clínica, tanto em dentes posteriores quanto anteriores (Conceição⁶, 2007; Klapdohr, Moszner¹³, 2005; Saunders²², 2009; Schneider et al.²³, 2006).

Apesar das excelentes propriedades e vantagens em utilizar resinas compostas nanoparticuladas, seus componentes têm pouco ou nenhum efeito antibacteriano (Hojati et al.¹¹, 2013). Pesquisas laboratoriais e clínicas demonstraram que, comparando-se com outros materiais restauradores e tecidos dentários duros, a resina composta proporciona maior acúmulo de biofilme, o que resulta em maior prevalência de cáries secundárias nas margens de restaurações confeccionadas com esse material (Chen et al.⁵, 2012; Fermanian⁸, 1984; Hojati et al.¹¹, 2013). Um dos métodos para prevenir lesões cáries nas margens das restaurações é o uso de materiais resistentes ao acúmulo bacteriano. Dessa forma, estudos recentes têm focado na atividade antibacteriana desses materiais, a fim de minimizar o risco do aparecimento de lesões cáries secundárias (Chen et al.⁵, 2012; Hojati et al.¹¹, 2013).

Dentre os agentes utilizados para promover ação antibacteriana em resinas compostas, nanopartículas de metais (como prata e zinco) e polímeros antimicrobianos ganharam interesse significativo ao longo dos anos, devido às notáveis propriedades antimicrobianas (Sahu et al.²¹, 2013). O excelente efeito antibacteriano destes agentes contendo nanopartículas é atribuído, principalmente, à grande área de superfície que possuem em relação ao volume, permitindo maior presença de átomos na superfície, o que proporciona o máximo contato das partículas com o meio. Além disso, o pequeno tamanho dessas partículas torna a penetração através das membranas celulares mais fácil, afetando processos intracelulares, resultando em maiores reatividade e atividade antimicrobiana (Sahu et al.²¹, 2013).

Nos últimos anos, pesquisas têm sido focadas na modificação de partículas de carga para se obter resinas compostas com propriedades antibacterianas (Allaker¹, 2010; Hojati et al.¹¹, 2013; Liang et al.¹⁵, 2012). Dentre os métodos usados para a síntese de nanopartículas, destaca-se o método dos precursores poliméricos, uma modificação da síntese de Pechini (Pechini¹⁹, 1967; Walton²⁴, 2002). Partículas inorgânicas, como a prata (por exemplo, íon prata e nanopartículas de prata) são agentes antibacterianos de amplo espectro e seu mecanismo antibacteriano está associado com a sua interação com o grupo tiol de compostos de células bacterianas. A ligação da prata com a parede celular inibe o processo de respiração. Pura ou como dopante de outros agentes, têm mostrado resultados particularmente encorajadores como antibacterianos. Um estudo que avaliou a adição de nanopartículas de prata (Ag), de benzoato de prata, sílica dopada com prata, materiais

híbridos zinco-prata, e óxido de zinco mostraram que todos forneceram compósitos odontológicos com atividade antibacteriana (Chen et al.⁵, 2012).

Com potencial antibacteriano, o ZnO além de possuir excelentes propriedades físicas e químicas, exhibe, provavelmente, a maior variedade de diferentes nanoestruturas, tais como: *nanowires*, *nanorods*, *nanobelts*, *nanopencils*, *nanosprings*, *nanocombs*, *nanoboxes*, *nanorings* entre outros. A atividade antibacteriana de nanopartículas de ZnO é dependente do tamanho das mesmas mostrando efeito antibacteriano em bactérias gram-positivas e negativas (Raghupathi et al.²⁰, 2011; Sahu et al.²¹, 2013). O estudo das propriedades antibacteriana, física e mecânica de resinas compostas do tipo *flow* contendo nanopartículas de ZnO, realizado por Hojati et al.¹¹ (2013), revelou significativa inibição do crescimento de *Streptococcus mutans* pela resina modificada, além de observarem insignificantes alterações nas propriedades mecânicas com a inclusão de pequenas quantidades (cerca de 1%) de nanopartículas (Sahu et al.²¹, 2013).

O TiO₂ é um material fotocatalítico que ocorre como dois importantes polimorfos: a fase rutilo estável e a anatase metaestável. Estes polimorfos exibem propriedades diferentes e, conseqüentemente, diferentes performances fotocatalíticas (Cui et al.⁷, 2012). Nanopartículas de TiO₂ têm demonstrado eficácia multifuncional. Com a diminuição do tamanho das partículas, especialmente menores que 50 nm, elas apresentam atividades fotoinduzidas, liberando energia que pode ser expressa quimicamente na forma de radicais livres e que pode ser aplicada em atividades fotocatalíticas incluindo inibição de bactérias e vírus (Fu et al.¹⁰, 2005). No estudo de Cai et al.⁴ (2014), foi avaliado in vitro a inativação fotocatalítica de biofilme de *Streptococcus mutans* em adesivo dental contendo nanopartículas de TiO₂. Utilizando 8,43 J/cm² de dose de radiação UV-A, observaram que o novo adesivo foi capaz de reduzir o número de células bacterianas viáveis em ordem de magnitude correspondente a 90% dessas células. Além disso, a resistência a adesão do adesivo não foi afetada com a inclusão de até 30% em peso de nanopartículas de TiO₂ (Cai et al.⁴, 2014)

Nanotubos de TiO₂ sintetizados por oxidação eletroquímica sobre bloco de titânio puro exibiram atividade anti *Streptococcus mutans* (Cui et al.⁷, 2012). Híbridos de titânio-prata (TiO₂.Ag) testados em bactérias altamente patogênicas como *Escherichia coli* mostraram significativa atividade antimicrobiana, que deve estar ligada à mesoporosidade, alta área superficial e energia de *band gap* do TiO₂, aliando-se à capacidade antimicrobiana da Ag (Liu et al.¹⁶, 2008).

Embora a incorporação de nanopartículas de metais e óxidos metálicos em compósitos dentais proporcionem atividade antibacteriana como demonstrado por alguns estudos, podem afetar adversamente diferentes propriedades desses materiais (Allaker¹, 2010; Lepri, Palma-Dibb¹⁴, 2012; Liang et al.¹⁵, 2012; Lizenboim et al.¹⁷, 2008; Melo et al.¹⁸, 2013). Outra desvantagem pode ser a pobre estabilidade de cor obtida em materiais contendo nanopartículas metálicas tornando essa propriedade provavelmente clinicamente inaceitável em se tratando de materiais estéticos (Chen et al.⁵, 2012).

Observa-se que, apesar dos estudos atuais abordarem a capacidade antibacteriana de resinas compostas e outros materiais dentários contendo nanopartículas, suas propriedades físicas e mecânicas não foram amplamente estudadas, bem como a inserção de híbridos como ZnO.Ag e TiO₂.Ag, uma vez que as propriedades como efeitos fotocatalítico e antibacteriano de híbridos, devem ser diferente daquelas exibidas por cada material isoladamente (Allaker¹, 2010; Hojati et al.¹¹, 2013; Liang et al.¹⁵, 2012; Lizenboim et al.¹⁷, 2008; Melo et al.¹⁸, 2013)..

Dessa forma, o domínio das técnicas de síntese, caracterização e conhecimento das propriedades físico-químicas dos nanomateriais usados como partículas de carga em resinas compostas, pode levar a obtenção de um compósito que demonstre atividade antibacteriana sem alteração nas propriedades mecânicas e ópticas originais. O desenvolvimento de um material restaurador dental antibacteriano que iniba a formação do biofilme de *S. mutans* sobre sua superfície, poderia evitar a progressão de cáries secundárias.

4 CONCLUSÃO

O teste antibacteriano envolvendo biofilme maduro e contagem de unidades formadoras de colônia é o padrão ouro dentro das pesquisas, além disso biofilmes maduros podem ser até 500 vezes mais resistentes a produtos com ação antimicrobiana que células livres crescendo de forma planctônica, o que favorece os resultados obtidos nesse estudo. O uso de nanocompósitos tais como ZnO/Ag e TiO₂/Ag melhoraram o efeito antibacteriano do material provavelmente por meio do efeito sinérgico existente entre a prata e esses óxidos de metais. Esse efeito sinérgico, associado às propriedades físicas dessas nanopartículas, tais como área superficial e morfologia, permitiram ainda maior contato entre a superfície do nanomaterial e a célula bacteriana, além de aumentar sua capacidade de inibição celular. As alterações nas propriedades físicas e mecânicas são dependentes da concentração de nanopartículas utilizada e da presença ou não da prata. As drásticas alterações de cor, estão ainda, relacionadas ao fato do contato contínuo da resina composta com as soluções corantes. Ainda que significativamente afetadas pela inclusão das nanopartículas à resina composta, outras propriedades como a resistência à compressão foram melhoradas a partir do tratamento de superfície com um agente organossilano, e associando-se esses achados ao fator antibacteriano comprovado, sugere-se que o uso de nanopartículas de ZnO e TiO₂, decoradas ou não com Ag, podem ser boas opções de partículas de carga no desenvolvimento de resinas compostas restauradoras dentais, desde que bem definidas a concentração e composição ideal. Os achados desse estudo servirão como dados preliminares para a realização de uma série de pesquisas que podem levar à formulação de uma resina composta com propriedade antibacteriana.

REFERÊNCIAS*

1. Allaker RP. The use of nanoparticles to control oral biofilm formation. *J Dent Res*. 2010; 89(11): 1175-86.
2. American National Standards Institute and American Dental Association. Standards n.27. for resin-based filling materials. Chicago: ADA; 1993.
3. Anusavice KJ. Phillip's science of dental materials. 12. ed. Rio de Janeiro: W.B. Saunders; 2013.
4. Cai Y, Strmme M, Melhus A, Engqvist H, Welch K. Photocatalytic inactivation of biofilms on bioactive dental adhesives. *J Biomed Mater Res-A*. 2014; 102B(1): 62-7.
5. Chen L, Shen H, Suh I. Antibacterial dental restorative materials: a state-of-the-art review. *Am J Dent*. 2012; 25(6): 337-46.
6. Conceição EN. Dentística: saúde e estética. 2.ed. Porto Alegre: Artmed; 2007.
7. Cui CX, Gao X, Qi YM, Liu SJ, Sun JB. Microstructure and antibacterial property of in situ TiO₂ nanotube layers/titanium biocomposites. *J Mech Behav Biomed*. 2012; (8): 178-83.
8. Fermanian J. Measure de l'accord entre deux juges: cas quantitatif. *Rev Epidemiol Sante Publique*. 1984; (32): 408-13.
9. Ferracane JL. Resin composite: state of the art. *Dent Mater*. 2011; 27(1): 29–38.
10. Fu G, Vary PS, Lin CT. Anatase TiO₂ nanocomposites for antimicrobial coatings. *J Phys Chem B*. 2005;109(18): 8889–98.
11. Hojati ST, Alaghemand H, Hamze F, Babaki FA, Rajab-Nia R, Rezvani MB, et al. Antibacterial, physical and mechanical properties of flowable resin composites containing zinc oxide nanoparticles. *Dent Mater*. 2013; 29(5): 495–505.
12. International Organization for Standardization. ISO 4049 – 2000: Dentistry-polymer based filling, restorative and luting materials. 3. ed. Geneva: ISO; 2000.
13. Klapdohr S, Moszner N. New inorganic components for dental filling composites. *Monatshefte fuer Chemie*. 2005; 136: 21-45.
14. Lepri CP, Palma-Dibb RG. Surface roughness and color change of a composite: Influence of beverages and brushing. *Dent Mat J*. 2012; 31(4): 689–96.
15. Liang C, Hong S, Suh, IB. Antibacterial dental restorative materials: a state-of-the-art review. *Am J Dent*. 2012; 25(6): 337-46.
16. Liu Y, Wang X, Yang F, Yang X. Excellent antimicrobial properties of mesoporous anatase TiO₂ and Ag/TiO₂ composite films. *Micropor Mesopor Mat*. 2008; (114): 431-9.

*De acordo com o Guia de Trabalhos Acadêmicos da FOAr, adaptado das Normas Vancouver. Disponível no site da Biblioteca: <http://www.foar.unesp.br/Home/Biblioteca/guia-de-normalizacao-marco-2015.pdf>

17. Lizenboim HKDK, Roth S, Zalsman B, McHale WA, Jaffe M, Griswold K. Performance enhancement of dental composites using electrospun nanofibers. *J Nanomater.* 2008; (2008): 1-6.
18. Melo MAS, Guedes SFF, Xu HHK, Rodrigues LKA. Nanotechnology-based restorative materials for dental caries management. *Trends Biotechnol.* 2013; 31(8): 459-67.
19. Pechini MP, inventor; Sprague Electric Co., cessionário. Method of preparing lead and alkaline earth-titanates and niobates and coatings method using the same to form a capacitor. United States patent US 3330697. 1967 Jul 11.
20. Raghupathi KR, Koodali RT, Manna AC. Size-dependent bacterial growth inhibition and mechanism of antibacterial activity of zinc oxide nanoparticles. *Langmuir.* 2011; 27(7): 4020–8.
21. Sahu, DR, Liu CP, Wang RC, Kuo CL, Huang JL. Growth and application of ZnO nanostructures. *Int J Appl Ceram Technol.* 2013; 10(5): 814–38.
22. Saunders SA. Current practicality of nanotechnology in dentistry. part 1: focus on nanocomposite restoratives and biomimetics. *Clin Cosm Investig Dent.* 2009; 1: 47–61.
23. Schneider LF, Consani S, Correr-Sobrinho L, Correr AB, Sinhoreti MA. Halogen and LED light curing of composite temperature increase and Knoop hardness. *Clin Oral Invest.* 2006; 10(1): 66–71.
24. Walton RI. Subcritical solvothermal synthesis of condensed inorganic materials. *Chem Soc Rev.* 2002; 31(4): 230-8.