



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL**  
**FACULDADE DE ODONTOLOGIA**



**Daniela Guerra Andrioli**

Trabalho de Conclusão de Curso

**INCORPORAÇÃO DE HIDROXIAPATITA NANOESTRUTURADA EM UMA  
RESINA ADESIVA EXPERIMENTAL**

**Porto Alegre, 2011.**

DANIELA GUERRA ANDRIOLI

**INCORPORAÇÃO DE HIDROXIAPATITA NANOESTRUTURADA EM  
UMA RESINA ADESIVA EXPERIMENTAL**

Trabalho de Conclusão do Curso de Odontologia da  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul, apresentado  
como pré-requisito para obtenção do Diploma de  
Cirurgião-Dentista.

Orientadora: **Prof<sup>ª</sup> Dr<sup>ª</sup> Susana Maria Werner Samuel**

Porto Alegre, 2011.

## AGRADECIMENTOS

À *Deus*, que conduz e ilumina meus passos.

Aos meus pais, *Nair* e *Inácio*, pelo amor incondicional, por serem exemplos inigualáveis de determinação e pelos preciosos valores que me foram transmitidos.

À minha irmã, *Giordanna*, que é, e sempre será, acima de tudo, minha amiga e minha inspiração.

Ao meu irmão, *João Paulo*, de quem tanto me orgulho, por me fazer feliz.

Ao *Vicente*, companheiro dos meus sonhos, pelo amor e apoio nessa trajetória.

Aos integrantes do *Laboratório de Materiais Dentários* da Faculdade de Odontologia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, pelos conhecimentos transmitidos e pelo auxílio prático e teórico para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos integrantes do *Laboratório de Materiais Cerâmicos* da Faculdade de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, pelo fornecimento do material..

À Professora *Susana Maria Werner Samuel*, orientadora, pela dedicação e tempo dispensados a este trabalho, pelo crescimento pessoal e oportunidades a mim proporcionadas ao longo desta pesquisa.

## RESUMO

O desenvolvimento de sistemas adesivos com características clínicas melhores vem sendo objeto de diversos estudos. A busca pelo aprimoramento das características destes materiais é alvo de interesse da comunidade científica e de empresas. As apatitas sintéticas são muito semelhantes às encontradas na composição dos tecidos mineralizados como a dentina e o esmalte, apresentando vantagens para serem incorporadas como carga inorgânica em materiais odontológicos. **Objetivo:** Desenvolver um adesivo odontológico com a incorporação de hidroxiapatita nanoestruturada e avaliar as propriedades do material. **Materiais e Métodos:** Um adesivo experimental foi formulado com 50% de Bis-GMA, 25% de TEGDMA e 25% HEMA, em peso. Para formar os grupos experimentais foram adicionados à resina base 0%; 0,5%; 1%; 2%; 5%; 10% e 20%, em peso, de hidroxiapatita nanoestruturada silanizada. A radiodensidade foi avaliada utilizando um sistema digital com placas de fósforo e analisada através do software Photoshop. O amolecimento após a imersão em solvente foi avaliado através de microdureza Knoop em um microdurômetro automático HMV-2. Foram obtidos os valores de dureza 24 horas após a fotoativação e após 4 horas de imersão em etanol absoluto. Foram utilizados os mesmos corpos de prova confeccionados para o teste de radiodensidade e foram feitas 3 endentações por corpo. O grau de conversão foi avaliado através de Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier. O ensaio de resistência à flexão foi realizado de acordo com a ISO 4049/2009, com a exceção das dimensões dos corpos de prova que foram reduzidas. A radiodensidade e a resistência à flexão foram analisadas com ANOVA de uma via. Os valores da dureza inicial foram comparados utilizando ANOVA de uma via e teste de comparações múltiplas de Tukey. Já os valores iniciais e finais de dureza foram comparados entre cada grupo com teste t de Student pareado. Os percentuais de redução dos valores de dureza foram comparados com Kruskal-Wallis e Student-Newman-Keuls. Para todos os testes foi adotado um nível de significância de 5%. **Resultados:** A densidade de pixels encontrada no ensaio de radiopacidade variou de 44,04 a 53,45, não apresentando diferença estatística em relação à 1 mm de alumínio (55,09). A dureza superficial dos adesivos experimentais foi maior conforme as concentrações de hidroxiapatita nanoestruturada foram aumentadas. Após a imersão em solvente, todos os grupos tiveram diminuição nos valores de dureza. O percentual de redução foi menor a medida que as concentrações de hidroxiapatita aumentaram. Todos os grupos apresentaram percentuais de conversão superiores a 50% em 60 segundos de fotoativação. Os valores de

resistência à flexão não apresentaram diferença estatisticamente significativa ( $p>0,05$ ) entre os grupos e o controle (sem adição de substâncias). **Conclusão:** É possível desenvolver um adesivo odontológico com a incorporação de hidroxiapatita nanoestruturada, uma vez que sua incorporação (até 20%), não prejudicou as propriedades avaliadas, além de reduzir significativamente a porcentagem de redução da dureza, após imersão em solvente, do adesivo experimental, em relação ao grupo sem carga.

**Palavras-chave:** hidroxiapatita, sistemas adesivos, nanopartículas.

## ABSTRACT

The development of dental adhesives with better clinic characteristics have been studied by many researches. The scientific community, as some companies, have been showing their interest in this subject. The synthetic apatites are similar to the natural apatites found in mineralized tissues as dentin and enamel, so they have advantages to be incorporated as inorganic content in odontological materials. **Objective:** To develop an **dental** adhesive with nanostructured hydroxyapatite and characterize it. **Materials and Methods:** An experimental adhesive was formulated using 50% of Bis-GMA, 25% of TEGDMA e 25% of HEMA, in weight. To make the experimental groups, silanized nanostructured hydroxyapatite was added in concentrations of 0%; 0,5%; 1%; 2%; 5%; 10% and 20%, in weight. The radiopacity was tested using a digital system with Phosphorous plaques and analysed by the software Photoshop. The decrease in hardness after solvent immersion was measured by Knoop hardness and was evaluated by an automatic HMV-2 microdurometer. The hardness values were obtained after 24 hours of photopolymerization and 4 hours of immersion in absolute ethanol, from the same samples used in the radiopacity test. For these hardness values, 3 indentations were made in each sample. The conversion degree was evaluated by Fourier Transformation Infrared Spectroscopy. The flexural strength test was realized according to ISO 4049/2009, but the dimensions of the samples were reduced. The radiopacity and flexural strength were tested with one-way ANOVA. The hardness values were compared using ANOVA and Tukey test. The initial and final hardness values were compared among each group with t-Student test. The percentage of reduction of the hardness values was compared using Kruskal-Wallis and Student-Newman-Keuls. A 5% significant level will be considered to all the tests. **Results:** The pixels density found in radiopacity test ranged from 44.04 to 53.45, showing no statistical difference in relation to 1 mm of aluminum (55.09). The surface hardness of the experimental adhesives was higher as nanostructured hydroxyapatite concentrations were increased. After immersion in solvent, all groups had a decrease in hardness. The percentage of reduction was smaller as increased the concentrations of hydroxyapatite. All groups showed higher conversion percentage to 50% within 60 seconds of polymerization. The flexural strength values showed no statistically significant difference ( $p > 0.05$ ) between the test groups and the control (no added substances). **Conclusion:** It is possible to develop dental adhesives with addition of nanostructured hydroxyapatite, as its addition didn't reduce the properties of the matrix that were tested in this work. Besides, the

addition of hydroxyapatite reduced the decrease of hardness of the experimental adhesive after immersion in a solvent, comparing to the group without nanoparticles.

**Keywords:** Hydroxyapatite, Adhesives Systems, Nanoparticles.

# SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b>	8
<b>2. OBJETIVOS</b>	10
2.1 <i>Geral</i>	10
2.2 <i>Específicos</i>	10
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS</b>	11
3.1 <i>Reagentes</i>	11
3.2 <i>Produção de hidroxiapatita nanoestruturada</i>	11
3.3 <i>Formulações</i>	11
3.4 <i>Radiopacidade</i>	12
3.5 <i>Microdureza e Amolecimento em Solvente</i>	12
3.6 <i>Grau de Conversão</i>	13
3.7 <i>Resistência à Flexão</i>	14
3.8 <i>Análise dos Resultados</i>	14
<b>4. RESULTADOS</b>	16
<b>5. DISCUSSÃO</b>	19
<b>6. CONCLUSÃO</b>	22
<b>REFERÊNCIAS</b>	23

## 1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de sistemas adesivos com características clínicas melhores vem sendo objeto de diversos estudos. A busca pelo aprimoramento das características destes materiais é alvo de interesse tanto da comunidade científica como da indústria.

Dentre as características dos materiais restauradores, a radiopacidade deve ser suficiente para permitir a distinção entre o material restaurador da estrutura dental normal e a estrutura descalcificada (Collares *et al.*, 2009). Essa necessidade é ainda maior para estabelecer diagnósticos corretos de cárie recorrente ou secundária, excessos e degraus proximais de restaurações, uma vez que os adesivos dentinários possuem radiopacidade distinta à do material restaurador (Krejci *et al.*, 1991; Schulz *et al.*, 2008). Esta situação pode dificultar diagnósticos, principalmente em restaurações de cavidades de classe II, nas quais a clara determinação de cárie recorrente pode ser comprometida, através da impossibilidade de diferenciar o adesivo dentinário da lesão de cárie (Murchison *et al.*, 1999).

A efetividade da adesão formada está diretamente relacionada à qualidade do polímero formado e a correlação entre as propriedades mecânicas e o grau de conversão durante a polimerização tem sido demonstrada (Ferracane, 1985; Andrzejewska, 2001).

O grau de conversão representa o consumo de ligações alifáticas entre carbonos durante a polimerização do material (Peutzfeldt, 1994) e é determinado através de espectroscopia de infravermelho (Ferracane, 1985; Halvorson *et al.*, 2003). Altas percentagens de ligações alifáticas não reagidas indicam que o material apresenta uma estrutura mais aberta, ou seja, mais suscetível à degradação (Ferracane, 2006), comprometendo, assim, propriedades mecânicas do material (Floyd, 2006; Calheiros *et al.*, 2008).

A resistência dos adesivos deve ser suficiente para resistir à contração de polimerização do compósito sem criar microfissuras, espaços vazios ou qualquer outra descontinuidade na interface dente/restauração (Kim *et al.*, 2005). Acredita-se que a adição de partículas de carga pode, além de melhorar os valores de resistência dos adesivos, reduzir o número de defeitos estruturais que conduzem a falhas catastróficas. Diferentes composições dos sistemas adesivos podem interferir no grau de conversão final do polímero e na resistência à flexão aumentando o número de ligações duplas não convertidas, diminuindo a resistência à flexão e, conseqüentemente, podem alterar a longevidade da adesão de materiais resinosos à estrutura dentária. (Collares, *et al.*, 2009)

A hidroxiapatita nanoestruturada é considerada um dos materiais mais biocompatíveis e bioativos e ganhou grande aceitabilidade na Medicina e na Odontologia nos anos recentes (Hanning, 2010). Além disso, apresenta vantagens para a incorporação em compósitos odontológicos, como a radiopacidade intrínseca e boa lisura superficial (Labella *et al.*, 1994; Arcis *et al.*, 2002). O grande diferencial da hidroxiapatita sintética para a incorporação em materiais restauradores odontológicos é que se trata de um material muito semelhante ao encontrado na composição dos tecidos dentais como a dentina e o esmalte (Vandiver *et al.*, 2005). Apesar de a hidroxiapatita ter sido utilizada no desenvolvimento de compósitos experimentais, a literatura carece de estudos que incorporem esse material inorgânico em adesivos odontológicos.

## **2. OBJETIVOS**

### ***2.1 Geral***

O objetivo do presente estudo foi desenvolver um adesivo odontológico com a incorporação de hidroxiapatita nanoestruturada e caracterizar o material resultante.

### ***2.2 Específicos***

- Avaliar a radiopacidade dos adesivos confeccionados com hidroxiapatita nanoestruturada em diferentes concentrações;
- Avaliar a microdureza dos adesivos desenvolvidos e o amolecimento dos mesmos após imersão em solvente;
- Avaliar o grau de conversão;
- Avaliar a resistência à flexão dos materiais desenvolvidos.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

Este estudo foi realizado no Laboratório de Materiais Dentários (LAMAD) da Faculdade de Odontologia da UFRGS. É um estudo experimental *in vitro* e controlado.

O número amostral de cada ensaio foi calculado através do programa de análise estatística Sigma Stat com um nível de significância de 5% e um poder de estudo de 80%. Os dados em que se basearam os cálculos foram obtidos através de estudos prévios com a mesma resina base.

#### 3.1 Reagentes

Bisfenol A Glicerolato Dimetacrilato (Bis-GMA), Dimetacrilato de Trietilenoglicol (TEGDMA), Metacrilato de 2-hidroxietila (HEMA), Canforoquinona (CQ) e 4-dimetilaminobenzoato de etil (EDAB) foram adquiridos de Aldrich Chemical Co (Milwaukee, USA) e usados como recebidos. Para realizar a fotoativação do monômero foi utilizado um fotopolimerizador LED (Ratii Cal – SDI, Bayswater, Austrália) com intensidade de luz entre 440 e 480 nm.

#### 3.2 Hidroxiapatita nanoestruturada

A produção da hidroxiapatita nanoestruturada foi realizada conforme o preconizado por Trommer *et al.*, em 2009 e o material foi fornecido pelo autor.

#### 3.3 Formulações

Um adesivo experimental foi formulado proporcionando 50% de Bis-GMA, 25% TEGDMA, e 25% HEMA, em peso. Foram adicionados 1% de Canforoquinona e 1% de EDAB, em mol, em todos os grupos.

A hidroxiapatita nanoestruturada foi submetida ao processo de silanização, para melhorar a interface de adesão entre as partículas de carga e a matriz, sendo utilizados 5% de silano e 95% de solvente (acetona), em peso (Sideridou, 2009). As amostras foram, então, armazenadas por 24 horas a 37<sup>0</sup>C para a completa evaporação do solvente.

Para a confecção dos sete grupos do estudo foram adicionados ao adesivo experimental: 0% (HA<sub>0%</sub>); 0,5% (HA<sub>0,5%</sub>); 1,0% (HA<sub>1%</sub>); 2,0% (HA<sub>2%</sub>); 5,0% (HA<sub>5%</sub>); 10,0% (HA<sub>10%</sub>); e, 20,0% (HA<sub>20%</sub>) de hidroxiapatita nanoestruturada, em peso.

### **3.4 Radiopacidade**

Com a finalidade de avaliar a densidade radiográfica foram confeccionados corpos de prova com 6,0 mm ( $\pm$  0,5 mm) de diâmetro por 1,0 mm ( $\pm$  0,2 mm) de espessura, utilizando uma matriz de polivinilsiloxano. A fotopolimerização dos corpos de prova foi feita durante 20 segundos de cada lado dos corpos. Os exames radiográficos de todos os grupos foram realizados com o sistema digital com placas de fósforo VistaScan (Dürr Dental GmbH & CO. KG, Bietigheim-Bissingen, Alemanha), em regime de 70 kVp, 8 mA, 0,6 s de exposição e distância focal de 400 mm. Foram realizadas cinco tomadas radiográficas. Sobre as placas, foi posicionado um corpo de prova de cada grupo, totalizando sete amostras em cada placa. Uma escala de alumínio foi posicionada juntamente com os corpos de prova em todas as tomadas radiográficas. A escala de alumínio utilizada é composta por, no mínimo, 98% de Alumínio e sua espessura varia de 0,5 mm até 5 mm, com dez incrementos de 0,5 mm.

As imagens resultantes foram transferidas para o computador utilizando o scanner do sistema VistaScan, armazenadas em disco no formato TIFF e analisadas no programa Photoshop CS (Adobe Systems Incorporated, San Jose, CA, EUA). Os valores médios e os desvios padrão dos níveis de cinza (em densidade de *pixels*) dos corpos de prova e da escala de alumínio foram obtidos em uma área padronizada por corpo de prova, previamente estabelecida, de 2 mm<sup>2</sup>.

### **3.5 Microdureza e Amolecimento em Solvente**

Os corpos de prova para a avaliação da microdureza foram os mesmos utilizados inicialmente para a determinação da radiopacidade. A microdureza Knoop dos adesivos experimentais foi obtida através de um microdurômetro automático HMV-2 (Shimadzu, Japão) com uma carga de 25g, por 15 segundos. Três endentações foram realizadas na superfície da cada corpo de prova. O cálculo do valor da dureza se deu através da equação 1:

$$\text{Dureza Knoop} = \frac{14228 \cdot c}{d^2} \quad (1)$$

Na qual:

**14228** é uma constante

**c** é a carga em gramas

**d** é o comprimento da diagonal maior do losango formado, em  $\mu\text{m}$ .

O valor de microdureza atribuído a cada corpo de prova foi a média aritmética das três mensurações.

Após o cálculo da dureza inicial, os corpos de prova foram imersos em etanol absoluto por um período de 4 horas. Passadas as 4 horas de imersão, repetiu-se o ensaio de microdureza. A partir da subtração dos valores referentes à dureza inicial de cada grupo pela dureza após a imersão em solvente, calculou-se a redução, em percentual, da dureza.

### **3.6 Grau de conversão**

O grau de conversão dos materiais experimentais foi avaliado usando espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier em tempo real (RT-FTIR) em um espectrômetro (Shimadzu Prestige21) equipado com ATR (reflectância total atenuada) composto por um cristal horizontal de ZnSe, formando um ângulo de  $45^\circ$  com o espelho. Um suporte acoplado ao espectrômetro para fixar a unidade de fotopolimerização garantiu a padronização da distância entre a ponta da fibra ótica e a amostra em 5 mm. O software IRSolution foi utilizado em modo de varredura monitorada, usando a apodização Happ-Genzel, em um espectro de 1750 e  $1550 \text{ cm}^{-1}$ , resolução de  $8 \text{ cm}^{-1}$  e velocidade de espelho de 2,8mm/s. Com esta configuração, uma varredura foi feita a cada 1 segundo durante o processo de fotoativação e a análise executada em uma sala com temperatura controlada de  $23^\circ\text{C}$  e 60% de umidade relativa. A amostra ( $3\mu\text{L}$ ) foi diretamente dispensada no cristal de ZnSe e a foto-ativação executada por 60 segundos.

A porcentagem de ligações duplas carbono-carbono não reagidas (%C=C) foi determinada através do quociente das intensidades de absorbâncias entre as ligações duplas de carbono alifáticas (pico em  $1640\text{cm}^{-1}$ ) e o padrão interno, antes e durante a fotopolimerização das amostras. A absorbância da ligação aromática carbono-carbono (pico em  $1610\text{cm}^{-1}$ ) foi usada como padrão interno. O grau de conversão (GC) foi determinado por

meio da subtração da %C=C, de 100%. Para a obtenção do grau de conversão utilizou-se a equação 2:

$$GC = 1 - \left[ \frac{\text{absorbância (1640 cm}^{-1}) / \text{absorbância (1610 cm}^{-1}) \text{ polímero}}{\text{absorbância (1640 cm}^{-1}) / \text{absorbância (1610 cm}^{-1}) \text{ monômero}} \right] \times 100 \quad (2)$$

### 3.7 Resistência à flexão

As amostras para o ensaio de resistência à flexão foram produzidas de acordo com a normatização 4049/2009 da International Organization of Standardization (ISO), exceto pelas dimensões que foram de 12,0 x 2,0 x 2,0 mm (Yap *et al.*, 2003). Os adesivos experimentais foram dispensados dentro de uma matriz posicionada sobre uma tira de poliéster. As amostras foram então foto-ativadas em duas janelas de irradiação de 20 segundos de cada lado. Após a polimerização, os corpos de prova foram removidos da matriz e após acabamento foram armazenados em água destilada a  $37 \pm 1$  °C por 24 horas. O ensaio foi realizado em uma máquina de ensaios mecânicos universal (Emic, São José dos Pinhais, PR, Brasil) a uma velocidade de carregamento de 1,0 mm/min. A resistência à flexão ( $\sigma$ ) foi calculada, em megapascal (MPa), de acordo com a equação 3:

$$\sigma = 3FL/2BH^2 \quad (3)$$

Na qual:

**F** é a força máxima, em Newtons;

**L** é a distância, em milímetros, entre os suportes;

**B** é a largura, em milímetros, da amostra medida imediatamente antes do teste;

**H** é a altura, em milímetros.

### 3.8 Análise dos Resultados

A normalidade dos valores obtidos foi testada através do teste Kolmogorof-Smirnoff. Os valores de radiopacidade e resistência à flexão foram comparados utilizando ANOVA de uma via. Os resultados iniciais de microdureza foram analisados com ANOVA de uma via e

teste de comparações múltiplas de Tukey. Os valores iniciais e finais de microdureza, com a mesma concentração foram comparados através de teste t de Student pareado. As diferenças percentuais da microdureza inicial e final foram comparadas com Kruskal-Wallis e Student-Newman-Keuls. Para todos os testes foi considerado um nível de significância de 5%.

## 4. RESULTADOS

Os resultados referentes à radiopacidade dos diferentes grupos estão apresentados na figura 1. A densidade de pixels encontrada variou de 44,04 a 53,45, não apresentando diferença estatística em relação à 1 mm de alumínio (55,09).

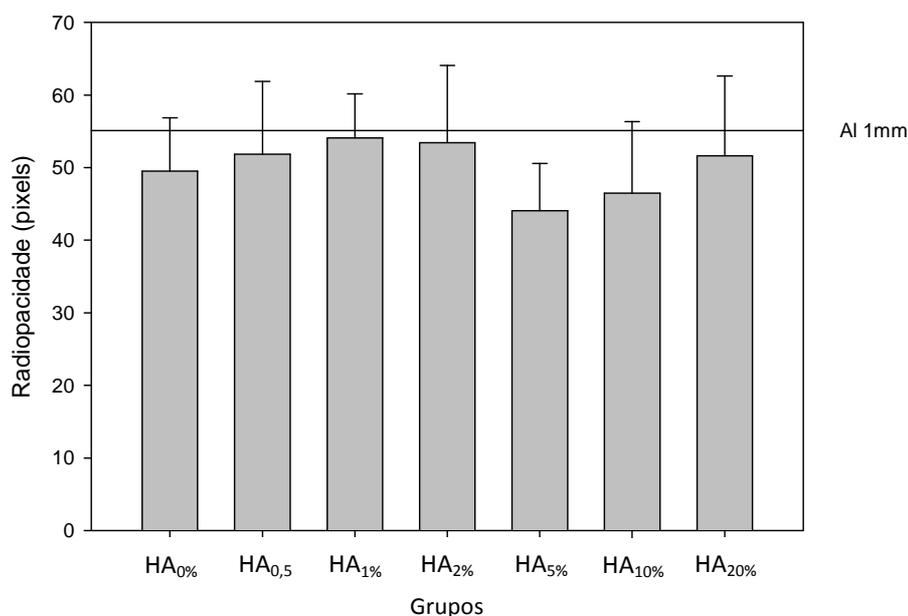


Figura 1. Média e desvio padrão dos valores da radiopacidade em densidade de pixels dos corpos de prova dos grupos de adesivo experimental em comparação com a espessura de 1 mm de alumínio.

Os resultados referentes à dureza e amolecimento em solvente estão apresentados na Tabela 1. A dureza superficial dos adesivos experimentais foi maior conforme as concentrações de hidroxiapatita nanoestruturada foram aumentadas. Após a imersão em solvente, todos os grupos tiveram diminuição nos valores de dureza. O percentual de redução da dureza diminuiu de 32,35% a 9,62% à medida que aumentou-se a concentração de hidroxiapatita, mostrando diferença estatística significativa do grupo HA<sub>0%</sub> (32,35%) em relação a todos ou outros grupos e, também, do grupo HA<sub>20%</sub> (9,62%), em relação a todos os outros grupos. Já entre os grupos HA<sub>0,5%</sub>, HA<sub>1%</sub>, HA<sub>2%</sub>, HA<sub>5%</sub> e HA<sub>10%</sub>, não houve diferença estatística significativa.

Tabela 1. Avaliação da dureza superficial dos adesivos experimentais antes (KHN1) e após permanência em solvente (KHN2) e percentual (%) de amolecimento.

<b>Grupos</b>	<b>KHN1</b>	<b>KHN2</b>	<b>%</b>
<b>HA0%</b>	22,58 ( $\pm 0,55$ ) <sup>Ba</sup>	15,3 ( $\pm 2,42$ ) <sup>b</sup>	32,35 ( $\pm 9,59$ ) <sup>C</sup>
<b>HA0,5%</b>	22,84 ( $\pm 1,38$ ) <sup>Ba</sup>	18,5 ( $\pm 0,82$ ) <sup>b</sup>	18,70 ( $\pm 7,00$ ) <sup>B</sup>
<b>HA1%</b>	22,65 ( $\pm 0,38$ ) <sup>Ba</sup>	18,86 ( $\pm 0,65$ ) <sup>b</sup>	16,73 ( $\pm 2,95$ ) <sup>B</sup>
<b>HA2%</b>	23,17 ( $\pm 0,34$ ) <sup>Ba</sup>	18,64 ( $\pm 1,04$ ) <sup>b</sup>	19,55 ( $\pm 4,65$ ) <sup>B</sup>
<b>HA5%</b>	23,43 ( $\pm 0,43$ ) <sup>Ba</sup>	20,15 ( $\pm 0,56$ ) <sup>b</sup>	13,99 ( $\pm 1,87$ ) <sup>B</sup>
<b>HA10%</b>	23,91 ( $\pm 0,19$ ) <sup>Aa</sup>	20,73 ( $\pm 0,27$ ) <sup>b</sup>	13,27 ( $\pm 1,10$ ) <sup>B</sup>
<b>HA20%</b>	25,13 ( $\pm 0,81$ ) <sup>Aa</sup>	22,69 ( $\pm 0,82$ ) <sup>b</sup>	9,62 ( $\pm 4,73$ ) <sup>A</sup>

Valores seguidos por letras maiúsculas diferentes na mesma coluna mostram diferenças estatísticas significativas. Valores seguidos por letras minúsculas diferentes na mesma linha mostram diferenças estatísticas significativas ( $p < 0,05$ ).

Os valores de grau de conversão são apresentados na Tabela 2 e variaram de 52,21 a 63,84. Todos os grupos apresentaram percentuais de conversão superiores a 50% após 20 segundos de fotoativação.

Tabela 2. Grau de conversão dos adesivos com hidroxiapatita nanoestruturada em suas diferentes concentrações.

<b>Grupos</b>	<b>Grau de Conversão</b>
<b>HA0%</b>	57,84
<b>HA0,5%</b>	58,76
<b>HA1%</b>	63,84
<b>HA2%</b>	59,81
<b>HA5%</b>	61,78
<b>HA10%</b>	63,61
<b>HA20%</b>	52,21

Os valores de resistência à flexão, conforme apresentado na Tabela 3, não apresentaram diferença estatisticamente significativa ( $p > 0,05$ ) entre os grupos com adição de hidroxiapatita nanoestruturada e o controle (sem adição de substâncias).

Tabela 3. Média e desvio padrão da resistência à flexão dos adesivos com hidroxiapatita nanoestruturada em suas diferentes concentrações, expressa em MPa.

<b>Grupos</b>	<b>Resistência à Flexão</b>
<b>HA0%</b>	137,54( $\pm$ 24,14) <sup>A</sup>
<b>HA0,5%</b>	143,42( $\pm$ 22,14) <sup>A</sup>
<b>HA1%</b>	136,37( $\pm$ 18,38) <sup>A</sup>
<b>HA2%</b>	142,12( $\pm$ 16,93) <sup>A</sup>
<b>HA5%</b>	139,05( $\pm$ 15,24) <sup>A</sup>
<b>HA10%</b>	128,57( $\pm$ 18,39) <sup>A</sup>
<b>HA20%</b>	123,29( $\pm$ 23,39) <sup>A</sup>

Letras iguais indicam ausência de diferença estatisticamente significativa ( $p > 0,05$ ).

## 5. DISCUSSÃO

A adição de carga em materiais restauradores representa um incremento nas propriedades do polímero formado. À medida que a fração volumétrica de conteúdo inorgânico aumenta, a fração de matriz resinosa diminui, diminuindo problemas relacionados à contração de polimerização, sorção e solubilidade, levando a uma menor degradação do material. Partículas nanoestruturadas apresentam uma grande área superficial, em pequenas frações volumétricas, inseridas na matriz resinosa, tornando difícil sua dispersão dentro do polímero. Assim, a quantidade a ser incorporada é limitada.

Uma das funções e requisitos dos materiais restauradores é a substituição do tecido mineralizado perdido por um material com as propriedades biológicas mais próximas possíveis do tecido dentário. A adição de hidroxiapatita nanoestruturada a adesivos odontológicos realizada neste estudo mostrou diminuir o percentual de redução da dureza após imersão em solvente além de não afetar as propriedades da resina adesiva experimental.

O grau de conversão de um polímero, que representa a conversão de ligações alifáticas de carbono durante a polimerização do material (Peutzfeldt, 1994), possui correlação direta com o comportamento de uniões adesivas ao substrato dentário (Bae *et al.*, 2005). Uma baixa conversão pode levar a um polímero suscetível a degradação (Ferracane, 2006) com suas propriedades mecânicas comprometidas (Floyd *et al.*, 2006; Calheiros *et al.*, 2008). A adição de partículas de carga em um material pode influenciar no grau de conversão do polímero, visto que podem atuar como dispersores de luz, dificultando a sua penetração, principalmente com partículas cujo tamanho é aproximado ao comprimento de onda da unidade de luz utilizada para polimerização (Turssi *et al.*, 2005; Rodrigues *et al.*, 2008b).

Neste estudo, o grau de conversão dos adesivos com adição de hidroxiapatita nanoestruturada apresentou valores compatíveis com o encontrado na literatura (Santerre, 2001), provavelmente pelo tamanho das partículas adicionadas (tamanho médio de partícula de 24,8 nm) e pela sua adequada dispersão na matriz, evitando a formação de aglomerados que poderiam interferir na penetração da luz.

Entretanto, polímeros com grau de conversão semelhante podem mostrar diferentes densidades de ligações cruzadas devido às diferenças na linearidade das cadeias. A densidade de ligações cruzadas de um polímero pode ser diretamente obtida através da mensuração de sua temperatura de transição vítrea (Soh *et al.*, 2004; Emami *et al.*, 2005). Entretanto, para

esta avaliação são necessários testes complexos e equipamentos especiais. Alguns estudos têm utilizado a dureza do material antes e depois da imersão em solvente (softenin test) como uma alternativa para esta avaliação (Asmussen *et al.*, 2003; Yap *et al.*, 2004). São realizadas repetidas mensurações de dureza antes e após a imersão dos corpos de prova em solventes orgânicos. Polímeros com grande número de ligações cruzadas são mais resistentes à degradação causada pelo solvente, enquanto que em polímeros lineares o solvente difunde-se mais em sua estrutura (Ferracane, 2006), o que pode resultar em uma diminuição da dureza do material (Asmussen *et al.*, 2003).

Os polímeros a base de metacrilatos incham quando expostos aos solventes. As forças de atração entre as cadeias de polímeros são excedidas pelas forças de atração entre as moléculas do solvente e os componentes das cadeias (Ferracane, 2006) levando à penetração na matriz resinosa e sua expansão. Esta capacidade do solvente de penetrar está relacionada aos parâmetros de solubilidade (habilidade de penetrar e dissolver outra substância) do solvente e do polímero (Ferracane, 2006; Ferracane, 1994). Quando há uma pequena diferença entre os parâmetros de solubilidade do solvente e do polímero, ocorre uma maior absorção do solvente (Ferracane, 2006; McKinney *et al.*, 1985). O parâmetro de solubilidade da resina é diretamente dependente da formulação da sua matriz orgânica. Com a adição de hidroxiapatita nanoestruturada nos adesivos experimentais, não se observou diferença entre os grupos na dureza inicial. Porém, após a imersão em solvente, conforme aumentou a concentração de hidroxiapatita, menor foi o percentual de redução da dureza. Com a adição de cargas inorgânicas na matriz resinosa, a fração volumétrica de resina diminuiu.

A adição de partículas de carga pode não somente aumentar as propriedades mecânicas do polímero, como também reduzir o número de defeitos estruturais que podem levar a falhas das restaurações (McCabe *et al.*, 1986; Rodrigues *et al.*, 2008a). No presente estudo, as substâncias adicionadas não alteraram a resistência à flexão dos adesivos experimentais, quando comparados ao grupo controle de 0% ( $p > 0,05$ ).

A radiopacidade dos materiais resinosos é uma importante propriedade a ser observada quando tais materiais são empregados na prática odontológica (Bouschlicher *et al.*, 1999) para permitir que se estabeleça uma diferenciação da estrutura dentária e do material (Krejci *et al.*, 1991; Schulz *et al.*, 2008). A radiopacidade de uma substância está relacionada com o número atômico do elemento químico e sua configuração espacial (Bowen *et al.*, 1972; Aoyagi *et al.*, 2005). Elementos com alto número atômico podem absorver ou refletir mais radiação X, gerando uma imagem radiopaca (Aoyagi *et al.*, 2005). No presente estudo a adição de hidroxiapatita nanoestruturada não mostrou diferença de radiopacidade da resina

sem adição de carga. Entretanto, a normatização da ISO 4049 sugere que para os materiais possuírem uma radiopacidade semelhante à dentina, sua radiopacidade deve ser superior a 1mm de alumínio. A comparação dos níveis de cinza das resinas experimentais com adição de hidroxiapatita não mostraram diferença em relação a 1mm de Alumínio. Apesar de a hidroxiapatita apresentar elementos com números atômicos pequenos (p.ex., Ca=20, P=15), sua estrutura hexagonal bipiramidal pode contribuir para um aumento da radiopacidade com maiores concentrações, como nos tecidos ósseo e dentário. A radiopacidade apresentada pelas resinas adesivas experimentais é comparável com a maioria dos materiais adesivos encontrados no mercado (Hotta, 2009), que variaram entre 0,055 e 0,92 mm de Alumínio.

O processo de hibridização ocorre com a desmineralização do substrato dentário e substituição do tecido perdido por monômeros polimerizáveis (DeMunck, 2005). Entretanto, vários estudos demonstraram que a interface dente/restauração sofre degradação hidrolítica ao longo do tempo (DeMunck 2003; Hashimoto, 2000; Hashimoto 2005). Além disso, uma camada de colágeno que não é envolta pelo arcabouço de monômeros sofre degradação enzimática através das metaloproteinases da matriz (MMP's) (Pashley, 2004). Apesar de os sistemas adesivos atuais serem menos suscetíveis à hidrólise e substâncias que inibam a ação das MMP's terem demonstrado o aumento da longevidade das adesões (Hebling, 2005; Loguércio, 2009) não se sabe se a substantividade destas substâncias seria capaz de evitar esta degradação ao longo do tempo. A remineralização biomimética desta zona de colágeno desnuda apresentada por Tay & Pashley, em 2009, poderia ocorrer com a disponibilização de hidroxiapatita nanoestruturada para esta camada de colágeno. Portanto, a adição de hidroxiapatita nanoestruturada a sistemas adesivos pode ser uma forma inicial de desenvolvimento de materiais que possuam a capacidade de remineralização biomimética da camada de colágeno desnuda abaixo da camada híbrida, aumentando a longevidade das interfaces de união com o tecido dentário.

## **7. CONCLUSÃO**

Com base nos resultados deste trabalho é lícito concluir que é possível desenvolver um adesivo odontológico com a incorporação de hidroxiapatita nanoestruturada, uma vez que sua incorporação (até 20%), reduziu significativamente a porcentagem de redução da dureza, após imersão em solvente, do adesivo experimental, em relação ao grupo sem carga além de não prejudicar as propriedades de radiopacidade, grau de conversão e resistência à flexão.

## REFERÊNCIAS

ANDRZEJEWSKA, E. Photopolymerization kinetics of multifunctional monomers. **Prog. Polym. Sci.**, v.26, n.4, May, p.605-665. 2001.

ARCIS, R. W., A. LOPEZ-MACIPE, *et al.* Mechanical properties of visible light-cured resins reinforced with hydroxyapatite for dental restoration. **Dent. Mater.**, v.18, n.1, Jan, p.49-57. 2002.

ASMUSSEN E., PEUTZFELDT A. Two-step curing: influence on conversion and softening of a dental polymer. **Dent. Mater.**, v.19 p.466–470. 2003.

AOYAGI Y., TAKAHASHI H., IWASAKI N., HONDA E., KURABAYASHI T. Radiopacity of experimental composite resins containing radiopaque materials. **Dent. Mater. J.**, v.24, n.3, Sep, p.315-320. 2005.

BAE J. H., CHO B. H., KIM J.S., *et al.* Adhesive layer properties as a determinant of dentin bond strength. **J. Biomed. Mater. Res. B Appl. Biomater.**, v.74, n.2, Aug, p.822-828. 2005.

BOWEN R. L., CLEEK G. W. A new series of x-ray-opaque reinforcing fillers for composite materials. **J. Dent. Res.**, v.51, n.1, Jan, p.177-182. 1972.

BOUSCHLICHER M. R., COBB D. S., BOYER D. B. Radiopacity of compomers, flowable and conventional resin composites for posterior restorations. **Oper. Dent.**, v.24, p.20-25. 1999.

CALHEIROS F. C., DARONCH M., RUEGGERBERG F. A., BRAGA R. R. Degree of conversion and mechanical properties of a BisGMA:TEGDMA composite as a function of the applied radiant exposure. **J. Biomed. Mater. Res. Part B Appl. Biomater.**, v.82, p.89–92. 2008.

COLLARES, F M; LEITUNE, V C B; OGLIARI, F A; PIVA, E; FONTANELLA, V; SAMUEL, S M W. The composition influence on conversion kinetics, flexural strength and radiodensity of an experimental adhesive. **Rev. Odonto Ciênc.** v. 24, p. 414-419, 2009.

DE MUNCK J, VAN MEERBEEK B, YOSHIDA Y, INOUE S, VARGAS M, SUZUKI K, *et al.* Four-year water degradation of total-etch adhesives bonded to dentin. **J. Dent. Res.**, v.82, p.136-140. 2003.

DE MUNCK J, VAN LANDUYT K, PEUMANS M, INOUE S, POITEVIN A, LAMBRECHTS P, BRAEM M, *et al.* A critical review of the durability of adhesion to tooth tissue: methods and results. **J. Dent. Res.**, v.84, p.118-132. 2005.

EMAMI N., SÖDERHOLM K. J. Dynamic mechanical thermal analysis of two light-cured dental composites. **Dent. Mater.**, v.21, p.977-983. 2005.

FERRACANE, J. L. Correlation between hardness and degree of conversion during the setting reaction of unfilled dental restorative resins. **Dent. Mater.**, v.1, n.1, Feb, p.11-14. 1985.

FERRACANE J. L. Elution of leachable components from composites. **J. Oral Rehabil.**, v.21, p.441-452. 1994.

FERRACANE J. L. Hygroscopic and hydrolytic effects in dental polymer networks. **Dent. Mater.**, v.22, p.211-222. 2006.

FLOYD C. J., DICKENS S. H. Network structure of Bis-GMA- and UDMA-based resin systems. **Dent. Mater.**, v.22, p.1143-1149. 2006.

HALVORSON R. H., ERICKSON R. L., DAVIDSON C. L. The effect of filler and silane content on conversion of resin-based composite. **Dent. Mater.**, v.19, p.327-333. 2003.

HANNIG M., HANNIG C. Nanomaterials in preventive dentistry. **Nat. Nanotechnol.**, v.5, p.565-569. 2010.

HASHIMOTO M, OHNO H, KAGA M, ENDO K, SANO H, OGUCHI H. In vivo degradation of resin-dentin bonds in humans over 1 to 3 years. **J. Dent. Res.**, v.79, p.1385-1391. 2000.

HASHIMOTO M, TAY FR, OHNO H, SANO H, KAGA M, YIU C, *et al.* SEM and TEM analysis of water degradation of dentin hybrid layers in vivo. **J. Dent. Res.**, v.84, p.741-746. 2005.

HEBLING J, PASHLEY DH, TJÄDERHANE L, TAY FR. Chlorhexidine arrests subclinical degradation of dentin hybrid layers *in vivo*. **J. Dent. Res.**, v.84, p.741-746. 2005.

HOTTA M., YAMAMOTO K. Comparative radiopacity of bonding agents. **J. Adhes. Dent.**, n.11, n.3, Jun, p.207-212. 2009.

INTERNATIONAL STANDARDS ORGANIZATIONS. ISO 4049. In: Dentistry: Polymer-based restorative materials. 4<sup>th</sup> ed. Geneva, Switzerland. 2009.

KIM J. S., CHO B. H., LEE I. B., UM C. M., LIM B. S., OH M. H., *et al.* Effect of the hydrophilic nanofill loading on the mechanical properties and the microtensile bond strength of an ethanol-based one-bottle dentin adhesive. **J. Biomed. Mater. Res. Part B Appl. Biomater.**, v.72B, p.284-291. 2005.

KREJCI, I., LUTZ F., *et al.* The x-ray opacity of tooth-coloring inlay materials and composite cements. **Schweiz. Monatsschr. Zahnmed.**, v.101, n.3, p.299-304. 1991.

LABELLA, R., BRADEN M., *et al.* Novel hydroxyapatite-based dental composites. **Biomaterials**, v.15, n.15, Dec, p.1197-1200. 1994.

LOGUÉRCIO A. D., STANISLAWCZUK R., COSTA J. A., MICHEL M. D., REIS A. Influence of chlorhexidine digluconate and application time on resin-dentin Bond strength durability. **Eur. J. Oral. Sci.**, v.117, p.1-10. 2009.

MCCABE J. F., CARRICK T. E. A statistical approach to the mechanical testing of dental materials. **Dent. Mater.**, v.2, p.139-143. 1986.

MCKINNEY J. E., WU W. Chemical softening and wear of dental composites. **J. Dent. Res.**, v.64, p.1326–1331. 1985.

MURCHISON, D. F., CHARLTON D. G., *et al.* Comparative radiopacity of flowable resin composites. **Quintessence Int.**, v.30, n.3, Mar, p.179-184. 1999.

PASHLEY D. H., TAY F. R., YIU C., HASHIMOTO M., BRESCHI L., CARVALHO R. M., *et al.* Collagen degradation by host-derived enzymes during aging. **J. Dent. Res.**, v.83, p.216-221. 2004.

PEUTZFELDT A. Quantity of remaining double bonds of propanal-containing resins. **J. Dent. Res.**, v.73, p.1657-1662. 1994.

a-RODRIGUES-JUNIOR S. A., FERRACANE J. L., DELLA BONA A. Flexural strength and Weibull analysis of a microhybrid and nanofill composite evaluated by 3- and 4-point bending tests. **Dent. Mater.**, v,24, p.426–431. 2008.

b-RODRIGUES-JUNIOR S. A., SCHERRER S. S., FERRACANE J. L., DELLA BONA A. Microstructural characterization and fracture behavior of a microhybrid and a nanofill composite. **Dent. Mater.**, v,24, p.1281–1288. 2008.

SANTERRE J. P., SHAJII L., LEUNG B. W. Relation of dental composite formulations to their degradation and the release of hydrolyzed polymeric-resin-derived products. **Crit. Rev. Oral Biol. Med.**, v.12, p.136-151. 2001.

SCHULZ H., SCHIMMOELLER B., *et al.* Radiopaque dental adhesives: Dispersion of flame-made Ta(2)O(5)/SiO(2) nanoparticles in methacrylic matrices. **J. Dent.**, v.36, n.8, Aug, p.579-587. 2008.

SIDERIDOUI I. D., KARABELA M. M. Effect of the amount of 3-methacyloxypropyl trimethoxysilane coupling agent on physical properties of dental resin nanocomposites. **Dent. Mater.**, v.25, p.1315–1324. 2009.

SOH M. S., YAP A. U. Influence of curing modes on crosslink density in polymer structures. **J. Dent.**, v.32, p.321–326. 2004.

TAY F. R. AND PASHLEY D. H. Biomimetic Remineralization of Resin-bonded Acid-etched dentin. **J. Dent. Res.**, v.88, n.8, Aug, p.719-724. 2009.

TROMMER R. M., SANTOS L. A., BERGMANN C. P. Nanostructured hydroxyapatite powders produced by a flame-based technique. **Mater. Sci. Eng.** p. 1770–1775. 2009.

TURSSI C. P., FERRACANE J. L., VOGEL K. Filler features and their effect on wear and degree of conversion of particulate dental resin composites. **Biomaterials**, v.26, v.4932–4937. 2005.

VANDIVER J., DEAN D., PATEL N., BONFIELD W., ORTIZ C. Nanoscale variation in surface charge of synthetic hydroxyapatite detected by chemically and spatially specific high-resolution force spectroscopy. **Biomaterials**, v.26, p.271-283. 2005.

YAP A. U., TEOH S. H. Comparison of flexural properties of composite restoratives using the ISO and mini-flexural tests. **J. Oral Rehabil.**, v.30, n.2, Feb, p.171-177. 2003.

YAP A. U., SOH M. S., HAN V. T., SIOW K. S. Influence of curing lights and modes on cross-link density of dental composites. **Oper. Dent.**, v.29, p.410–415. 2004.