

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS  
INSTITUTO DE CIÊNCIAS BIOLÓGICAS E DA SAÚDE  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS DA SAÚDE

**CLARISSIANE SERAFIM CARDOSO**

**Investigação de um cimento de ionômero de vidro modificado por uma argila lamelar nanométrica do tipo hidróxido duplo lamelar fluoretado (HDL-F)**

Maceió-AL  
2022

CLARISSIANE SERAFIM CARDOSO

**Investigação de um cimento de ionômero de vidro modificado por uma argila lamelar nanométrica do tipo hidróxido duplo lamelar fluoretado (HDL-F)**

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências da Saúde da Universidade Federal de Alagoas, como um dos requisitos para obtenção do grau de doutora em Ciências da Saúde, com ênfase em odontopediatria.

Orientadora: Profa. Dra. Camila Braga Dornelas

Coorientador: Prof. Dr. Fabio Correia Sampaio

Catálogo na Fonte  
Universidade Federal de Alagoas  
Biblioteca Central  
Divisão de Tratamento Técnico

Bibliotecário: Marcelino de Carvalho Freitas Neto – CRB-4 – 1767

C268i Cardoso, Clarissiane Serafim.

Investigação de um cimento de ionômero de vidro modificado por uma argila lamelar nanométrica do tipo hidróxido duplo lamelar fluoretado (HDL-F) / Clarissiane Serafim Cardoso. – 2022.  
129 f. : il., grafs., tabs. color.

Orientadora: Camila Braga Dornelas.

Co-orientador: Fabio Correia Sampaio.

Tese (doutorado em ciências da saúde) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Ciências Biológicas e da Saúde. Programa de Pós-Graduação em Ciências da Saúde. Maceió, 2022.

Bibliografia: f. 83-94.

Apêndices: f. 95-128.

Anexos: f. 129.

1. Cárie dentária. 2. Hidrotalcitas. 3. Cimentos de ionômeros de vidro. I.  
Título.

CDU: 616.314-002



## Folha de Aprovação

CLARISSIANE SERAFIM CARDOSO


Investigação de um cimento de ionômero de vidro modificado por uma argila lamelar nanométrica do tipo hidróxido duplo lamelar fluoretado (HDL-F)

Tese submetida ao corpo docente do Programa de Pós-Graduação em Ciências da Saúde da Universidade Federal de Alagoas e aprovada em 29 de novembro de 2022.

### Banca Examinadora

Documento assinado digitalmente  
 CAMILA BRAGA DORNELAS  
Data: 12/12/2022 12:00:49 -0100  
Verifique em <https://verificatel.br/>

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> CAMILA BRAGA DORNELAS - (Orientadora)

Documento assinado digitalmente  
 ISABEL CRISTINA CELERINO DE MORAES PC  
Data: 09/12/2022 18:22:38 -0100  
Verifique em <https://verificatel.br/>

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> ISABEL CRISTINA CELERINO DE MORAES PORTO – (UFAL)

Documento assinado digitalmente  
 LUCAS MEILI  
Data: 09/12/2022 18:40:04 -0100  
Verifique em <https://verificatel.br/>

Prof. Dr. LUCAS MEILI - (UFAL)

Documento assinado digitalmente  
 NATANAEL BARBOSA DOS SANTOS  
Data: 12/12/2022 18:30:01 -0100  
Verifique em <https://verificatel.br/>

Prof. Dr. NATANAEL BARBOSA DOS SANTOS - (UFAL)

Documento assinado digitalmente  
 RODRIGO BARROS ESTEVES LINS  
Data: 12/12/2022 13:00:44 -0100  
Verifique em <https://verificatel.br/>

Prof. Dr. RODRIGO BARROS ESTEVES LINS - (UFAL)

Dedico

*Ao meu filho Olavo, o amor da minha vida, que me fez renascer e me redescobrir em um novo mundo com um olhar mais crítico, justo, correto e empático.*

## AGRADECIMENTOS

*A DEUS e a Nossa Senhora, pelas constantes bênçãos;*

*Aos meus pais, por acreditarem sempre em mim. Sou grata por todo o amor recebido, incentivo e dedicação de sempre. Pais professores, que sempre me ensinaram que a educação tem o poder transformador. Sem ela, não trilharíamos pelos melhores caminhos. Obrigada, Pai. Obrigada, Mãe.*

*Ao meu esposo Luis Marinho, pelo seu amor, carinho e respeito sempre dedicados a mim, sou imensamente grata. Sempre muito incentivador, ensinou-me que as conquistas na vida são reflexos de bastante dedicação, esforços e perseverança. Obrigada por estar sempre ao meu lado, por me proporcionar momentos inigualáveis e sempre muito felizes. Para ele: “nada vem de graça; esteja pronta que a oportunidade chega pra quem está preparada! Siga no seu propósito!” Ele é o meu incentivador, meu exemplo e minha motivação diária. Amo você!*

*Ao meu filho, Olavo, por me tornar uma pessoa e mulher mais forte, resiliente, determinada, guerreira, crítica, justa e tantas outros adjetivos. A maternidade é inexplicável. Renasci e me redescobri em um novo mundo. E que mundo! São 3 anos e 4 meses, de aprendizados diários, pura doação e resistência. Em meio a uma cultura do desmame, seguimos com amamentação em livre demanda e somos felizes! Sua presença é o meu combustível diário. Te amo, meu filho!*

*A minha orientadora Camila Braga Dornelas, por ter me oferecido a oportunidade de crescer cientificamente e por ter acreditado na minha vontade de fazer ciência desde nosso primeiro contato. Agradeço pela confiança, atenção e dedicação na efetivação deste e de outros trabalhos. Sua expertise científica sempre me foram motivo de inspiração e motivação. Ainda, sou grata pela sua amizade e companheirismo de sempre. Certeza que além da pesquisa, a maternidade nos uniu ainda mais e o melhor, pra toda vida! Obrigada por tudo!*

*Ao meu coorientador Fábio Correia Sampaio do Laboratório de Biologia Bucal (LABIAL) da Universidade Federal da Paraíba (UFPB), sou imensamente grata. Sempre atencioso e com um sorriso no rosto, me recebeu no LABIAL todas as vezes da melhor maneira possível. Agradeço sua colaboração, atenção, parceira e dedicação de sempre para a construção deste estudo. É uma inspiração de professor, cientista, pesquisador, clínico e pessoa. Sou sua fã! Gratidão!*

*Aos professores que sempre me acolheram e foram bem solícitos para esclarecer dúvidas, ajudar no desenvolvimento do experimento e contribuir na minha formação profissional: Lucas Meili do Laboratório de Processos – LAPRO (UFAL), Isabel Cristina Celerino de Moraes e Natanael Barbosa dos Santos, ambos da FOUFAL (UFAL), Andressa Feitosa Bezerra do*

*Laboratório de Histologia da UFPB e ao Johnnatan Duarte do Instituto Federal de Alagoas (IFAL). Muito obrigada pelas valiosas contribuições!*

*A todos os colegas que contribuíram de alguma maneira para meu crescimento pessoal e profissional e participaram sobremaneira deste trabalho; em especial, a amiga Naile dos Santos (TecNano - UFAL), Bruna Saraiva (Universidade Federal de São Paulo – UNIFESP) e o técnico Alexandre (LABIAL - UFPB), ainda as queridas: Lilia e Vitória, do LABIAL, obrigada pela parceria.*

*Ao CNPq, FAPEAL, FINEP e CAPES pelo apoio financeiro.*

*A todas as pessoas que contribuíram direta ou indiretamente para realização desse sonho.*

*Muito obrigada!*

*Epígrafe*

*“Porque aos seus anjos dará ordem a teu respeito,  
para te guardarem em todos os teus caminhos.”*

*Salmo 91*



## RESUMO

A doença cárie atinge grande parte da população mundial e estratégias visando a prevenção e o controle desta doença tem sido intensamente estudadas, a exemplo do aprimoramento de materiais beneficiados pela nanotecnologia. Nesse sentido, o cimento de ionômero de vidro (CIV), é muito bem utilizado na técnica do tratamento restaurador atraumático (ART) e destaca-se pela boa adesão dentária e liberação de fluoreto ( $F^-$ ). No entanto, necessita de melhores propriedades físico-químicas para uma melhor eficácia clínica. Assim, o objetivo deste trabalho foi caracterizar e avaliar *in vitro* e *ex vivo* um CIV contendo 1, 2, 5 e 10% em peso de uma argila nanométrica do tipo hidróxido duplo lamelar fluoretado (HDL-F). Os grupos ficaram assim designados: CIV/HDL-F 1%; CIV/HDL-F 2%; CIV/HDL-F 5%, CIV/HDL-F 10% e o grupo controle: CIV. Foram confeccionados corpos de prova, estes triturados e tamizados para caracterização através das técnicas de difração de raios-X (DRX), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e espectrometria de fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDX). A avaliação mecânica foi realizada nos corpos de prova através do teste de compressão axial (CS), segundo a norma ISO 9917-1:2007. A liberação do  $F^-$  foi avaliada por leitura de eletrodo específico e os perfis de liberação foram avaliados utilizando os modelos cinéticos: ordem zero, primeira ordem, Higuchi e Korsmeyer-Peppas com ajuda do software Statistica 13.3. Ainda, foi avaliada a área sobre a curva (UAC) usando o Graphpad Prism 7. A microinfiltração das amostras foi analisada utilizando dentes humanos do Banco de Dentes – UFPB de modo qualitativo e quantitativo, utilizando o software ImageJ. Os dados foram submetidos ao teste estatístico ANOVA, pos-hoc de Tukey e Kruskal-Wallis utilizando o software SPSS 26.0 e nível de significância de 5% ( $p < 0,05$ ). De modo estrutural, a argila apresentou-se cristalina diferente do controle e dos produtos modificados que seguiram um padrão amorfo. Bandas espectrais foram observadas no FTIR características dos materiais estudados. A análise elementar de EDX revelou a predominância do magnésio e alumínio para a argila e para o cimento foi visto o cálcio, silício, alumínio, fósforo e sódio. Para os produtos, além destes, o magnésio se fez presente, caracterizando a presença da argila nos compósitos. A análise de compressão axial revelou produtos híbridos menos resistentes em relação ao controle (37,80 MPa). A liberação do fluoreto, revelou uma liberação lenta e sustentada para os produtos e o modelo cinético que mais se ajustou foi o de Korsmeyer-Peppas com predominância pra formulações do tipo Fick com difusão lenta através da camada externa do material. A microinfiltração demonstrou eficiência dos CIV's modificados, com redução da infiltração quando comparado ao controle. Concluiu-se que dentre os produtos analisados, o que mais se destacou foi o CIV/HDL-F 5%, com menor grau de infiltração na interface dente-restauração, podendo ser indicado como material restaurador de uso clínico. Ademais, sugere-se estudos *in vivo* para melhor elucidar o uso e aplicabilidade clínica desse material com vistas a redução de lesões iniciais e secundárias de cárie.

**Palavras-chave:** Cárie Dentária; Hidrotalcita; Cimento de Ionômero de Vidro.

## ABSTRACT

Caries disease affects a large part of the world population and strategies aimed at the prevention and control of this disease have been intensively studied, such as the improvement of materials benefited by nanotechnology. In this sense, glass ionomer cement (GIC) is very well used in the technique of atraumatic restorative treatment (ART) and stands out for its good dental adhesion and fluoride release ( $F^-$ ). However, it needs better physicochemical properties for better clinical efficacy. Thus, the objective of this study was to characterize and evaluate *in vitro* and *ex vivo* a GIC containing 1, 2, 5 and 10% by weight of a nanometric clay of the type fluoridated layered double hydroxide (LDH-F). The groups were thus designated: GIC/LDH-F 1%; GIC/LDH-F 2%; GIC/LDH-F 5%, GIC/LDH-F 10% and the control group: GIC. Specimens were made, crushed and processed for characterization by X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy with Fourier transform (FTIR) and energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry (FSX). The mechanical evaluation was performed on the specimens through the axial compression test (CS), according to ISO 9917-1:2007. The release of  $F^-$  was evaluated by specific electrode reading and the release profiles were evaluated using kinetic models: zero order, first order, Higuchi and Korsmeyer-Peppas with the help of software Statistic 13.3. Also, the area over the curve (UAC) was evaluated using the Graph pad Prism 7. The microleakage of the samples was analyzed using human teeth from the Tooth Bank – UFPB in a qualitative and quantitative way, using the software ImageJ. The data were submitted to the statistical test ANOVA, Tukey and Kruskal-Wallis post-hoc using the software SPSS 26.0 and significance level of 5% ( $p < 0.05$ ). Structurally, the clay presented different crystalline control and modified products that followed an amorphous pattern. Spectral bands were observed in the FTIR characteristics of the materials studied. The elemental analysis of EDX revealed the predominance of magnesium and aluminum for clay and cement was seen calcium, silicon, aluminum, phosphorus and sodium. For the products, in addition to these, magnesium was present, characterizing the presence of clay in the composites. Axial compression analysis revealed less resistant hybrid products compared to control (37.80 MPa). The fluoride release revealed a slow and sustained release for the products and the kinetic model that best fit was the Korsmeyer-Peppas with predominance of Fick formulations with slow diffusion through the outer layer of the material. The microleakage demonstrated efficiency of modified GIC's, with reduced infiltration when compared to control. It was concluded that among the products analyzed, what stood out most was the GIC/LDH-F 5%, with a lower degree of infiltration in the tooth-restoration interface, and may be indicated as a restorative material for clinical use. In addition, *in vivo* studies are suggested to better elucidate the use and clinical applicability of this material with a view to reducing initial and secondary caries lesions.

**Keywords:** Dental Caries; Hydrotalcite; Glass Ionomer Cement.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Reação de presa de um cimento de ionômero de vidro convencional. ....	21
Figura 2 - Classificação dos nanomateriais de acordo com sua composição. ....	24
Figura 3 - Classificação de nanomateriais de acordo com a quantidade de dimensões fora da nanoescala. Em A: 0D (fulereno), B: 1D (nanotubo de carbono) e C: 2D (argila lamelar). ....	25
Figura 4 - Estrutura esquemática da brucita e da hidrotalcita. ....	28
Figura 5 - Fluxograma dos experimentos. ....	35
Figura 6 - Análise da resistência à compressão axial de uma amostra de CIV antes (a) e após (b) a ruptura. ....	41
Figura 7 - Etapas do procedimento experimental para avaliação da infiltração marginal. ....	47
Figura 8 - Amostra sendo cortada na cortadeira de precisão (Labcut 1010). ....	48
Figura 9 - Difratogramas da amostra controle CIV em A e da argila HDL-F em B. ....	51
Figura 10 - Difratogramas das amostras experimentais com variação da concentração do ativo (HDL-F) ao CIV. ....	53
Figura 11 - Espectro de FTIR/KBr. Em A: CIV e B: HDL-F. ....	55
Figura 12 - Espectros de FTIR/KBr das amostras experimentais nas diferentes concentrações. ....	57
Figura 13 - Valores da resistência a compressão axial (CS) das amostras estudadas. ....	58
Figura 14 - Liberação do acumulativo de fluoreto em porcentagem (%) por 21 dias para as amostras estudadas – teste imediato. ....	67
Figura 15 - Liberação do acumulativo de fluoreto em porcentagem (%) por 21 dias para as amostras estudadas – pós-cura (24h). ....	68
Figura 16 - Comparação gráfica dos valores médios da infiltração nos grupos estudados (n=14). ....	77
Figura 17 - Representação gráfica da infiltração por área (mm <sup>2</sup> ). ....	78
Figura 18 – Exemplos de amostras representativas para a microinfiltração. ....	79

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Estudos envolvendo cimentos de ionômero de vidro beneficiados pela .....	26
Tabela 2 - Combinações de cátions bivalente e trivalente que podem compor as lamelas dos HDLs. ....	29
Tabela 3 - Alguns ânions interlamelares que podem estar entre as lamelas de HDLs. .	30
Tabela 4 - Ânions interlamelares e seus valores de espaçamento basal. ....	31
Tabela 5 - Condições de acondicionamento dos corpos de prova para realização das análises.....	38
Tabela 6 – Produtos modificados descritos como foco no presente trabalho.....	39
Tabela 7 - Lista das amostras a serem avaliadas no teste de microinfiltração marginal. ....	46
Tabela 8 - Escores para os diferentes graus de microinfiltração.....	49
Tabela 9 - Quantificação elementar (%) das amostras estudadas nas concentrações estudadas. ....	54
Tabela 10 - Média (desvio padrão) e mediana (intervalo interquartil) da resistência a compressão axial (CS) (n=6) do CIV controle e os produtos híbridos nas diferentes concentrações estudadas. ....	58
Tabela 11 - Quantificação de flúor total (ppm) das amostras estudadas (HMDS). ....	64
Tabela 12 - Liberação de fluoreto em $\mu\text{gF}/\text{cm}^2$ nos dias estabelecidos para as amostras estudadas (teste-imediato).....	66
Tabela 13 - Liberação de fluoreto em $\mu\text{gF}/\text{cm}^2$ nos dias estabelecidos para as amostras estudadas (pós-cura). ....	66
Tabela 14 - Parâmetros cinéticos de liberação de fluoreto (Pós-molde). ....	72
Tabela 15 - Parâmetros cinéticos de liberação de fluoreto (Pós-cura). ....	72
Tabela 16 - Média e desvio padrão dos escores referentes a infiltração dos grupos estudados (n=14).....	77
Tabela 17 - Distribuição das amostras com os escores correspondentes as microinfiltrações.....	78

## LISTA DE APÊNDICES

APÊNDICE A - Condições testes experimentais de acondicionamento dos corpos de prova para realização das análises. ....	95
APÊNDICE B - Difrátogramas das amostras experimentais. Em a: teste imediato, em b e c: pós-cura 25°C (meio seco) e 37°C (H <sub>2</sub> O), respectivamente. ....	96
APÊNDICE C - Difrátogramas das amostras experimentais. Em a, b e c: pós-cura à 25°C com controle de umidade (dessecador). Em b e c: condição adicional: meio seco e água, respectivamente. ....	97
APÊNDICE D - Difrátogramas das amostras: HDL-F (a), CIV (b) e CIV/HDL-F 50% (c). ....	98
APÊNDICE E - Quantificação elementar das amostras estudadas em todas as condições. ....	99
APÊNDICE F - Espectros de FTIR/KBr das amostras experimentais. Em a: teste imediato, em b e c: pós-cura 25°C (meio seco) e 37°C (H <sub>2</sub> O), respectivamente.....	100
APÊNDICE G - Espectros de FTIR/KBr das amostras experimentais. Em a, b e c: pós-cura à 25°C com controle de umidade (dessecador). Em b e c: condição adicional: meio seco e água, respectivamente. ....	101
APÊNDICE H - Espectros de FTIR/KBr das amostras HDL-F (a); CIV (b) e CIV/HDL-F 50% (c).....	102
APÊNDICE I - Valores da resistência a compressão axial (CS) das amostras estudadas. Em a) teste imediato; em b) pós-cura – 24h/25 °C –condição B; c) pós-cura – 24h/H <sub>2</sub> O à 37 °C – condição C e d) pós-cura – 24h/dessecador à 25 °C – condição D.....	103
APÊNDICE K - Gráficos de tensão versus deslocamento das amostras estudadas para CONDIÇÃO D referentes a resistência compressão axial (CS) – 24h/dessecador/25°C. Em A: CIV; em b: CIV/HDL-F1% e em C: CIV/HDL-F 2%. ....	104
APÊNDICE L - Gráficos de tensão versus deslocamento das amostras estudadas para CONDIÇÃO D referentes a resistência compressão axial (CS). Em a: CIV/HDL- F 5% e em b: CIV/HDL-F 10%. ....	105
APÊNDICE M - Representação gráfica do ajuste cinético de acordo com os modelos matemáticos estudados – amostra CIV ( <i>Pós-molde</i> ).....	106
APÊNDICE N - Representação gráfica do ajuste cinético de acordo com os modelos matemáticos estudados – amostra CIV/HDL-F 1% ( <i>Pós-molde</i> ). ....	108

APÊNDICE O - Representação gráfica do ajuste cinético de acordo com os modelos matemáticos estudados – amostra CIV/HDL-F 2% ( <i>Pós-molde</i> ). .....	109
APÊNDICE P - Representação gráfica do ajuste cinético de acordo com os modelos matemáticos estudados – amostra CIV/HDL-F 5% ( <i>Pós-molde</i> ). .....	110
APÊNDICE Q - Representação gráfica do ajuste cinético de acordo com os modelos matemáticos estudados – amostra CIV/HDL-F 10% ( <i>Pós-molde</i> ). .....	111
APÊNDICE R - Representação gráfica do ajuste cinético de acordo com os modelos matemáticos estudados – amostra CIV ( <i>Pós-cura</i> ). .....	112
APÊNDICE S - Representação gráfica do ajuste cinético de acordo com os modelos matemáticos estudados – amostra CIV/HDL-F 1% ( <i>Pós-cura</i> ). .....	113
APÊNDICE T - Representação gráfica do ajuste cinético de acordo com os modelos matemáticos estudados – amostra CIV/HDL-F 2% ( <i>Pós-cura</i> ). .....	126
APÊNDICE U - Representação gráfica do ajuste cinético de acordo com os modelos matemáticos estudados – amostra CIV/HDL-F 5% ( <i>Pós-cura</i> ). .....	127
APÊNDICE V - Representação gráfica do ajuste cinético de acordo com os modelos matemáticos estudados – amostra CIV/HDL-F 10% ( <i>Pós-cura</i> ). .....	128

## LISTA DE ANEXOS

ANEXO A - Parecer do Comitê de Ética em Pesquisa (UFPB).....	129
--------------------------------------------------------------	-----

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>15</b>
<b>2</b>	<b>DESENVOLVIMENTO</b> .....	<b>17</b>
<b>2.1</b>	<b>O fluoreto (F<sup>-</sup>) e sua ação anticárie</b> .....	<b>17</b>
2.1.1	Cimento de ionômero de vidro (CIV) .....	19
<b>2.2</b>	<b>Hidróxidos duplos lamelares (HDL)</b> .....	<b>27</b>
<b>3</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	<b>33</b>
<b>3.1</b>	<b>Objetivo Geral</b> .....	<b>33</b>
3.1.1	Objetivos Específicos .....	33
<b>4</b>	<b>MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	<b>33</b>
<b>4.1</b>	<b>Delineamento do estudo</b> .....	<b>33</b>
<b>4.2</b>	<b>Material</b> .....	<b>36</b>
<b>4.3</b>	<b>Procedimentos da Pesquisa</b> .....	<b>36</b>
4.3.1	Preparo das amostras controles de cimento de ionômero de vidro (CIV) e hidróxido duplo lamelar fluoretado (HDL-F) .....	36
4.3.2	Preparo e acondicionamento do cimento de ionômero de vidro modificado/híbrido (CIV/HDL-F) .....	37
4.3.3	Caracterização .....	39
4.3.4	Ensaio mecânico .....	40
4.3.5	Medição de íons fluoreto (F <sup>-</sup> ) .....	41
4.3.6	Microinfiltração marginal .....	45
4.3.7	Análise estatística .....	49
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>49</b>
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES</b> .....	<b>81</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>82</b>
	<b>APÊNDICES</b>	
	<b>ANEXOS</b>	



## 1 INTRODUÇÃO

A cárie dentária é uma das doenças bucais mais comuns no mundo todo (ZHU et al., 2022) que afeta uma grande proporção de crianças, adultos e idosos, especialmente nos países da América Latina e do Caribe (SAMPAIO et al., 2021a; FILHO et al., 2021) e representa um grande problema de saúde pública global (SAMPAIO et al., 2021b).

De modo multifatorial, é conduzida por fatores biológicos, comportamentais, psicossociais e ambientais (MACHIULSKIENE et al., 2020). Ademais, é não transmissível, não infecciosa, crônica e dependente de bactérias, as quais constituem uma comunidade, formando um biofilme cariogênico (KIDD; FEJERSKOV, 2004; NEEL et al., 2015). Este, forma-se à partir de um desequilíbrio ecológico (disbiose) que acontece no meio bucal, devido à exposição frequente das bactérias a carboidratos fermentáveis advindos da dieta. Produtos metabólicos então são gerados, incluindo os ácidos lático e acético, os quais reduzem o pH na superfície do dente a baixos níveis, e, por conseguinte, propicia uma perda mineral dental e o desenvolvimento da lesão cariada (FILHO et al., 2021; INNES et al., 2016; SCHWENDICKE et al., 2016; PARADELLA, 2004).

O aumento do consumo de açúcares refinados e a mudança no comportamento social e dos padrões alimentares impulsionam a pandemia dessa doença (PAIVA et al. 2021). E, apesar dos rápidos avanços na compreensão da cárie dentária, esta continua ainda sendo muito presente em vários lugares (FILHO et al., 2021) mesmo tendo sido observado uma diminuição na sua prevalência em vários países (SAMPAIO et al., 2021b). Segundo Paiva et al. (2021) lesões de cárie não-tratadas em dentes permanentes atingem 2,3 bilhões de pessoas, enquanto em dentes decíduos atingem 532 milhões de crianças em todo o mundo.

Nesse contexto, a filosofia da mínima intervenção na odontologia preconiza estratégias clinicamente eficazes e simples para prevenir, controlar e/ou tratar lesões iniciais de cárie, através de um diagnóstico precoce e tratamento minimamente invasivo com foco na remineralização do esmalte dentário e procedimentos restauradores minimamente invasivos (PHILIP, 2019; MACHIULSKIENE et al., 2020). Ainda, o comportamento individual controlado de ingestão de açúcar e a manutenção dos níveis

adequados de fluoreto na cavidade bucal, são considerados fatores pertinentes capazes de prevenir a doença cárie em todas as idades (SAMPAIO et al., 2021b).

A presença de fluoreto na cavidade oral reduz a desmineralização, além de aumentar a remineralização dentária. Nesse sentido, diferentes abordagens de fornecer fluoreto no meio bucal são possíveis, podendo ser classificadas em diferentes categorias com base no nível de ação: nível comunitário (fluoretação da água, do sal e do leite), nível individual (fluoreto em dentifrícios e enxaguantes bucais) e intervenções clínicas (gel, verniz, espuma) (FILHO et al., 2021). Ademais, quando da incorporação do fluoreto em produtos dentários de uso profissional, pesquisadores e clínicos objetivam uma ação remineralizadora mediada pela liberação deste íon em baixas concentrações, por períodos prolongados de tempo (MUNGARA, 2013).

Com base nisso, o cimento de ionômero de vidro (CIV) se destaca por apresentar boas características para a prática clínica e, quando em sua forma convencional, apresenta-se com um baixo custo em relação as resinas e não necessita do uso de equipamentos especiais, demandando, por conseguinte, menor número de etapas clínicas (SALINOVIC et al., 2019; BONIFÁCIO et al., 2009). É um material que apresenta boa adesividade ao dente por meio de ligação química, apresenta uma expansão térmica semelhante a estrutura dentária e promove a absorção e liberação do fluoreto, além de apresentar boa biocompatibilidade (YUNUS et al., 2021).

Assim, o CIV é bem utilizado como material restaurador para métodos simples e eficazes no controle do desenvolvimento da lesão de cárie, como o tratamento restaurador atraumático (*atraumatic restorative treatment – ART*) (BOTELHO, 2003; HOLMGREN; ROUX; DOMÉJEAN, 2013; BONIFÁCIO et al., 2009; YUNUS et al., 2021). Esta indicação, portanto, visa à mínima intervenção dentária, que engloba um mecanismo para o tratamento da lesão de cárie usando apenas instrumentos manuais, por meio da remoção do esmalte macio e completamente desmineralizado além da dentina superficial ou infectada (INNES et al., 2016).

No entanto, ainda que este material reúna as referidas vantagens, apresenta limitações (DE CALUWÉ et al., 2017) envolvendo: baixa resistência mecânica, podendo apresentar trincas ou fraturas, com risco de microinfiltração, o que favorece a existência de microorganismos na superfície, e por conseguinte, possibilita o aparecimento de uma

lesão secundária de cárie (KIDD; FEJERSKOV, 2004; MJÖR et al., 2002). Além disso, possui uma liberação maior de fluoreto nas horas iniciais, o que compromete a longevidade da liberação continuada desse íon, o que se relaciona ao seu efeito anticárie por períodos prolongados (PUPO et al., 2015). Dessa forma, novas formulações do CIV vêm sendo investigadas com o intuito de aprimorar suas propriedades mecânicas, adesivas e de liberação de fluoreto.

Nesse contexto, nanomateriais inorgânicos do tipo hidróxido duplo lamelar fluoretado (HDL-F), os quais reúnem em sua composição cátions di e trivalente (magnésio e alumínio) e o ânion fluoreto interlamelar, apresentam resultados favoráveis quanto a longevidade de liberação desse íon, de forma lenta e controlada (CARDOSO et al., 2021). Ademais, pela sua estrutura lamelar, são reconhecidos por suas boas propriedades mecânicas (CRESPALDI e VALIM, 1998) e possuem pequeno tamanho, com conseqüente grande área superficial, o que resulta em maior contato com o meio em que estão inseridas e melhor penetração no biofilme dentário (WAGER, 2011). Assim, espera-se que estes sejam potenciais aditivos em formulações do CIV.

Desta forma, o fundamento do trabalho é que a associação do HDL-F ao CIV, proporcione melhorias nas propriedades mecânicas, adesivas e de liberação de fluoreto, visando um material restaurador bem mais eficaz na prática clínica odontológica.

## **2 DESENVOLVIMENTO**

### **2.1 O fluoreto (F<sup>-</sup>) e sua ação anticárie**

O flúor está presente no ar, no solo e nas águas e é o 13º elemento mais abundante na natureza, além do mais eletronegativo dos halogênios, com grande capacidade de reagir com outros elementos químicos e formar compostos orgânicos e inorgânicos (NARVAI, 2000).

É bem sabido, a forte ação do elemento flúor na odontologia, em sua forma iônica (fluoreto – F<sup>-</sup>) (GHAFAR et al., 2020). Isto, deve-se ao seu efeito protetor contra a lesão de cárie dentária, esta considerada biofilme - açúcar dependente e que ainda acomete grande parte da população mundial (PITTS et al., 2017; SAMPAIO et al., 2021b).

Mais especificamente, a doença cárie é uma alteração no equilíbrio da microbiota existente no meio bucal, caracterizando-se como uma disbiose. Os microorganismos então se beneficiam do uso frequente de carboidratos fermentáveis levando a uma mudança do biofilme de baixa cariogênicidade pra um biofilme maduro cariogênico e, conseqüentemente, maior produção de ácidos, acarretando na perda mineral (INNES et al., 2016; SCHWENDICKE et al., 2016).

Nesse contexto, o  $F^-$  atua na redução da desmineralização e favorece o processo de remineralização dentária (BINI et al., 2020; FILHO et al., 2021). Primeiramente, é capaz de se ligar ao cálcio e fosfato, os quais foram perdidos da hidroxiapatita ( $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ ), mineral natural do dente, formando em seguida a fluorapatita ( $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$ ), mais resistente e menos solúvel em meio ácido. Isso ocorre devido ao tamanho semelhante dos íons fluoreto ( $F^-$ : 1,36 Å) e dos íons hidroxila ( $OH^-$ : 1,40 Å), os quais são trocados nesse processo (FEATHERSTONE, 1999). Além disso, reservas de fluoreto de cálcio se formam sob os dentes, formando uma película protetora e contínua de liberação desse íon, atuando no ciclo de des-remineralização (TENUTA et al., 2008; TEN CATE; FEATHERSTONE, 1991).

A concentração fisiológica de flúor na saliva varia de 0,02 a 0,05 ppm de fluoreto, no entanto, o efeito protetor desse íon contra a lesão de cárie dentária (diminuição da desmineralização), relaciona-se a níveis de concentração de aproximadamente 0,025 a 2 ppm, advindos de fontes tópicas de aplicação como a água e produtos fluoretados (TEN CATE; FEATHERSTONE, 1991; FEATHERSTONE, 1999; HOXHA et al., 2020; HOXHA et al., 2019; HOXHA et al., 2021). Para a Organização Mundial da Saúde (OMS) níveis de 0,5 a 1,5 mg/L são sugestivos de melhorias pra saúde bucal (BALA et al., 2017).

E quando se trata da ingestão total de  $F^-$  na dieta, recomenda-se 250 ppm para a proteção da cárie. Já para os dentifrícios, a concentração varia entre 1000 e 1500 ppm por g do dentifrício, com base na avaliação de risco de cárie do paciente (GHAFAR et al., 2020).

Sua ação local, portanto, tem boa eficácia e segurança pois age diretamente na superfície dos dentes e algumas das fontes mais comuns de fluoreto são os dentifrícios e os enxaguantes bucais que se apresentam em diferentes concentrações. Além destes, a administração de produtos de modo profissional, que também atuam localmente como

o verniz fluoretado e materiais restauradores, a exemplo do cimento de ionômero de vidro e resina composta, são algumas fontes desse íon (BINI et al., 2020).

Assim, considerando a prática da mínima intervenção na odontologia, a necessidade do uso de materiais restauradores para o controle e tratamento de lesões de cárie ainda é uma das principais necessidades do tratamento infantil (TIWARI et al., 2016) e sabendo da importância do fluoreto nesta área, o desenvolvimento de novos materiais mais aprimorados, com melhores características de liberação desse íon e propriedades físico-químicas, tem atraído o interesse de pesquisadores (HOXHA et al., 2021). Ademais, a literatura revela que 60% da substituição das restaurações ocorre pela existência de uma lesão secundária de cárie, podendo ser por falha do material restaurador empregado (WIEGAND; BUCHALLA; ATTIN, 2007; BORGES et al., 2010).

Logo, materiais restauradores de uso clínico, devem ser capazes de inibir lesões recorrentes de cárie (G. VERMEERSCH, 2007) e a liberação de fluoreto destes é importante devido ao provável efeito inibitório para progressão da lesão (ASMUSSEN; PEUTZFELDT, 2002). Existem alguns materiais restauradores contendo fluoreto comercialmente vendidos, já supracitados, como os cimentos de ionômero de vidro (CIV) convencional e modificados por resina, as resinas compostas e selantes (WIEGAND; BUCHALLA; ATTIN, 2007). E, ainda, segundo Wiegand; Buchalla; Attin (2007), a propriedade cariostática dos materiais restauradores estão frequentemente associadas à quantidade de fluoreto liberado.

Dessa forma, levando em consideração, o fácil uso clínico, sendo bem utilizado na prática do tratamento restaurador atraumático (ART) com práticas minimamente invasivas, tendo boas propriedades adesivas e de biocompatibilidade, o cimento de ionômero de vidro se destaca e é o foco do presente trabalho (SABER; EL-HOUSSEINY; ALAMOUDI, 2019; SAURO; PASHLEY, 2016).

### **2.1.1 Cimento de ionômero de vidro (CIV)**

Os CIVs surgiram em 1969 por Wilson e Kent, e são materiais restauradores muito bem utilizados na dentição decídua devido a sua capacidade de liberação de fluoreto, natureza adesiva aos dentes, compatibilidade térmica com o esmalte dentário,

biocompatibilidade e baixa citotoxicidade (PORTER et al., 2020; TEN CATE; BUZALAF, 2019; SABER; EL-HOUSSEINY; ALAMOUDI, 2019; NAJEEB et al., 2016; SAURO; PASHLEY, 2016; XIE et al., 2000; MOSHAVERINIA et al., 2008; MOSHAVERINIA et al., 2011; MENEZES-SILVA et al., 2019). É usado há mais de 50 anos e já possui potencial ação inibitória comprovada contra a lesão de cárie dentária (G. VERMEERSCH, 2007; WIEGAND; BUCHALLA; ATTIN, 2007). Além disso, são comumente encontrados e indicados para restaurações anteriores de classes III e V, usados para cimentação de coroas e aparelhos ortodônticos e como material de forramento em cavidades profundas (NAJEEB et al., 2016).

Mais recentemente, foram considerados materiais bioativos, pois são capazes de lixiviar íons por meio da dissolução de partículas de vidro de aluminossilicato de cálcio, o que pode potencialmente promover a interação do cimento com a hidroxiapatita do dente, resultando em uma biomineralização e adesão interfacial (VALLITTU et al., 2018; SALINOVIC et al., 2019).

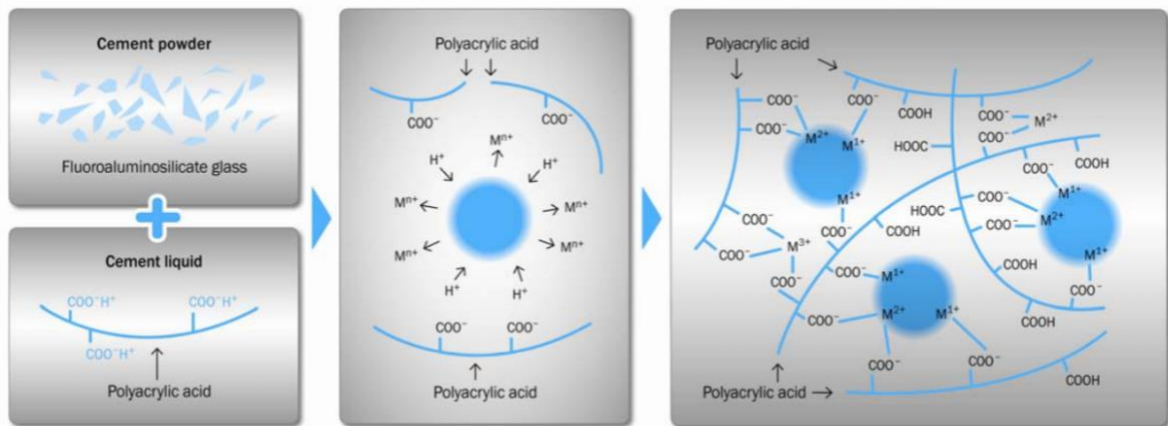
Ainda segundo Najeeb et al. (2016), a bioatividade implica na indução do crescimento celular, proliferação e formação de tecido por um biomaterial, além de uma ação antibacteriana que previna ou cure infecções nos tecidos.

No entanto, estudos têm avaliado métodos e estratégias de melhoramento desses materiais visando potencializar sua bioatividade (NAJEEB et al., 2016) visto que são materiais que apresentam uma baixa resistência à compressão, baixa resistência ao desgaste, dificuldade de manuseio e sensibilidade à água, o que os torna inadequados para uso em áreas de suporte de alta tensão como um material restaurador (XIE et al., 2000).

São materiais que possuem como elementos principais: um pó de partículas de vidro de sílica ( $\text{SiO}_2$ ) e alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), misturadas a um fundente, o fluoreto de cálcio e uma solução aquosa contendo ácidos policarboxílicos, que possuem como componente principal o ácido poliacrílico. O ácido maleico e itacônico podem estar presentes para facilitar a manipulação (NAJEEB et al., 2016). A reação que ocorre é do tipo ácido-base entre o pó das partículas de vidro e o líquido contendo o ácido poliacrílico. Essa reação permite a liberação de prótons ( $\text{H}^+$ ) que irão interagir com as partículas de vidro e liberar os íons metálicos:  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Al}^{3+}$ , os quais se ligarão ao grupamento carboxil, gerando uma

reticulação das cadeias de ácido polimérico, gerando sais insolúveis, causando o endurecimento do cimento (Figura1) (NICHOLSON; HAWKINS; SMITH, 1993; SIDHU; NICHOLSON, 2016). Forma-se, portanto, uma matriz reticulante com uma quantidade considerável das partículas de vidro que não reagiram, que atuam como reforço dessa matriz polimérica. Assim que essa configuração inicial é concluída, várias são as mudanças que acontecem com o passar do tempo como por exemplo: aumento da resistência à compressão, declínio da opacidade e aumento da translucidez (NICHOLSON, 2018).

**Figura 1 – Reação de presa de um cimento de ionômero de vidro convencional.**



**Fonte:** adaptado de Lohbauer (2010).

A reação vai se estabelecendo logo após a mistura do material (pó e líquido) e durante as 24h iniciais. Se o material for exposto prematuramente à umidade ou se ocorrer em ambiente seco, poderá ter sua resistência comprometida. Para tentar evitar tal perda, utiliza-se vaselina, vernizes ou sistemas adesivos para proteger o cimento durante o seu endurecimento (HESSE et al. 2018).

Os CIVs podem ser auto ou fotopolimerizáveis, além de serem divididos em materiais de alta, média e baixa viscosidade de acordo com a proporção de pó, parte líquida e quantidade de  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Al}^{3+}$  (SALINOVIC et al., 2019; MENEZES-SILVA et al., 2019). Esse conceito de alta viscosidade é mais atual e refere-se a versões modernas desses materiais que conferem a presença do ácido no pó do material, de modo que a

solução líquida não seja muito viscosa, garantindo um cimento com melhores propriedades de manipulação e resistência, logo que manipulado (NICHOLSON, 2018).

Apresenta como uma de suas principais vantagens, a adesão dentária (LOHBAUER, 2010). A literatura reporta que essa adesão está relacionada a capacidade química do cimento de se ligar ao dente, isto devido a reação dos íons de poliacrilato com a apatita (deslocando cálcio e fosfato) ou se ligam diretamente com o cálcio da apatita. Com relação a união à dentina, pode ser uma ligação do hidrogênio ao colágeno, em adição a uma união iônica à apatita no interior da estrutura de dentina.

As propriedades físicas dos CIVs são influenciadas pela forma como o cimento é preparado, incluindo a proporção pó e líquido, a concentração do ácido, o tamanho da partícula de pó de vidro e o tempo do material (SIDHU; NICHOLSON, 2016). As propriedades mecânicas são geralmente estimadas por medidas de resistência à compressão e dureza e estão associadas à microestrutura do material (DIEM et al., 2014). A resistência à fratura é uma medida de fragilidade de um material, e os CIV's se mostram com valores baixos, 0,37 – 0,53 MPa (DIEM et al., 2014). Já para a compressão, com base no padrão ISO, o valor mínimo estimado que o CIV deve apresentar é de 100 MPa (SIDHU; NICHOLSON, 2016 ; DE LIMA NAVARRO et al., 2021).

Assim, visando superar as fracas propriedades mecânicas dos CIV's, diversas modificações têm sido utilizadas no pó e no líquido do cimento, como beneficiamento por apatita, zircônia, zinco, óxido de estrôncio, fibras, aço inoxidável, sílica, dióxido de titânio, etc. (KERBY; BLEIHOLDER, 1991; ROSALINA TJANDRAWINATA, MASAO IRIE, 2004, CIBIM et al., 2017). No entanto, estas modificações podem ser mais caras e não ser capazes de aumentar nenhuma propriedade mecânica e muitas vezes comprometer a manipulação do material (MENEZES-SILVA et al., 2019).

Com relação a liberação de fluoreto, esses materiais apresentam esta forte vantagem, porém configuram um padrão de uma liberação rápida inicial ('efeito burst') seguido por uma liberação sustentada baseada no mecanismo de difusão (SIDHU; NICHOLSON, 2016), porém por poucos período de tempo.

Ademais, são materiais passíveis de microinfiltração, que apesar de boas propriedades adesivas, citadas acima, apresentam o risco de apresentar falhas na interface dente-restauração. E, clinicamente, a microinfiltração torna-se indesejável visto



que se torna uma porta de entrada para substâncias, restos de alimentos e microorganismos, sendo potencial risco pra desenvolvimento de lesões secundárias de cárie e fraturas (BAHROLOLOOMI; RAZAVI; SOLEYMANI, 2014).

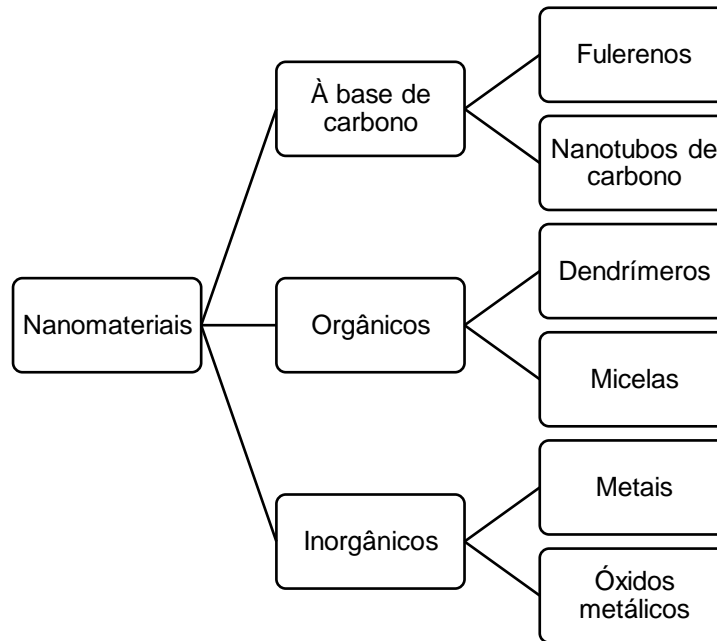
Busca-se, portanto, a inovação destes materiais com “função bioativa” e melhores propriedades físico-químicas, para proporcionar efeitos preventivos e terapêuticos mais eficazes na prática clínica (IMAZATO, 2009). Logo, várias tentativas têm sido feitas para aprimorar este material, a exemplo do uso de biomateriais cerâmicos, poliméricos e nanomateriais como aditivos em sua composição (SENTHIL KUMAR et al., 2017; MOSHAVERINIA et al., 2008; MOSHAVERINIA et al., 2011).

#### **2.1.1.1 Cimentos de ionômero de vidro beneficiados pela nanotecnologia**

A nanotecnologia é uma área multidisciplinar da ciência que nos últimos 20 a 30 anos, tem atraído o interesse de pesquisadores com o objetivo de aprimorar as propriedades físico, químicas e biológicas dos materiais, tornando-os cada vez mais promissores na área da saúde, em especial no desenvolvimento de nanomateriais, para fins de diagnóstico, tratamento e entrega de medicamentos (SAFARI; ZARNEGAR, 2014; ARRABITO et al., 2019; UMAPATHY et al., 2022).

Compreende o estudo e desenvolvimento de materiais em uma pequena escala (nanométrica) de tamanho, na faixa de 1 – 100 nm (HANNIG; HANNIG, 2012; UMAPATHY et al., 2022), os quais, são classificados de acordo com a - i: composição - à base de carbono, orgânicos e inorgânicos (Figura 2); ii: dimensão - 0D, 1D e 2D (Figura 2); iii: origem - natural ou sintéticos e iv: método de síntese (ARRABITO et al., 2019; JEEVANANDAM et al., 2018).

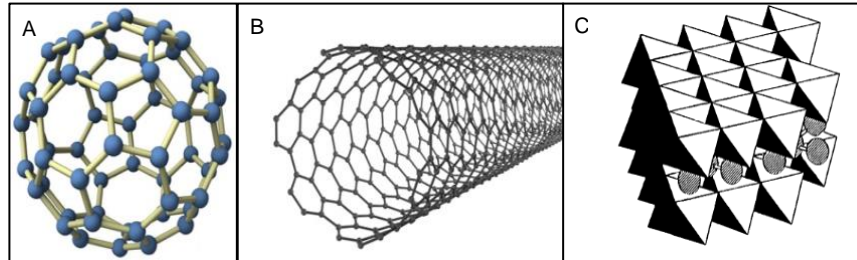
**Figura 2 - Classificação dos nanomateriais de acordo com sua composição.**



**Fonte:** adaptado de Jeevanandam et al., 2018.

Com relação ao dimensionamento, os nanomateriais se diferenciam através do movimento do elétron ao longo das dimensões, sendo os 0D os que não possuem nenhuma das dimensões fora da escala nanométrica com elétrons aprisionados em um espaço adimensional a exemplo das nanopartículas, fulerenos e quantum dots. Já os nanomateriais do tipo 1D, possuem uma das dimensões fora da escala nanométrica com elétrons que podem se mover ao longo do eixo x, a exemplo dos nanotubos de carbono. Por fim, os nanomateriais do tipo 2D (folhas de grafeno e as argilas lamelares) possuem duas dimensões fora da escala nanométrica, com movimento ao longo do eixo x-y (JEEVANANDAM et al., 2018; LOW et al., 2014; NARENDAR; GOPALAKRISHNAN, 2010; LOW et al., 2014). A figura 3, representa alguns exemplos de nanomateriais nas diferentes dimensões.

**Figura 3 - Classificação de nanomateriais de acordo com a quantidade de dimensões fora da nanoescala. Em A: 0D (fulereno), B: 1D (nanotubo de carbono) e C: 2D (argila lamelar).**



**Fonte:** adaptado de Low et al., 2014.

Na odontologia, a nanotecnologia, tem atraído o interesse de muitos pesquisadores nos últimos anos (NAGUIB; NASSAR; HAMED, 2022) com destaque para criação de placas e implantes dentários; melhoramento de resinas para fins estéticos e melhorias nas suas propriedades; cimentos endodônticos, tratamentos periodontais, ortodônticos e na prevenção de lesões de cárie (ALKAHTANI, 2018; BISPO, 2010; MOK; PROCTOR; THANOU, 2021). Ainda, segundo Neel et al. (2015) e ZHU et al. (2022), a nanotecnologia oferece novas abordagens para terapias preventivas para doenças bucais, em especial, a cárie dentária e a doença periodontal. Nesse sentido, permite a exploração de variadas nanopartículas para aplicação e testes odontológicos, com diversas abordagens a depender das características das partículas (UMAPATHY et al., 2022).

Os nanomateriais, portanto, devido ao pequeno tamanho e à alta área de superfície que apresentam, são capazes de liberar altos níveis de íons com atividade antimicrobiana maior e melhores propriedades físicas, com maior resistência e durabilidade, quando comparados aos materiais convencionais (WAGER, 2011). Desse modo, nanopartículas metálicas conferem tais características, quando da incorporação da prata, ouro ou titânio em biomateriais, por exemplo (UMAPATHY et al., 2022). Assim, nanopartículas inorgânicas, compostas predominantemente por metais e óxidos metálicos demonstram ter potencial uso como cargas em nanocompósitos dentários (SCHABES-RETKIMAN et al., 2006).

Nesse contexto, com foco preventivo, estudos recentes tem se preocupado em aprimorar a qualidade de materiais restauradores, a exemplo, dos cimentos de ionômero de vidro (NOORI; KAREEM, 2020; ALATAWI; ELSAYED; MOHAMED, 2019; KIM et al.,

2017; HESSE et al., 2018). Isso, devido aos benefícios decorrentes do pequeno tamanho de partícula com conseguinte permeação em lesões mais profundas, grande área superficial para uma maior bioatividade, maior resistência mecânica, antimicrobiana, desempenho funcional e estético melhorados e liberação controlada de moléculas ou ativos, a exemplo do íon fluoreto (WAGER, 2011; MOK; PROCTOR; THANOU, 2021; GROBLER; ROSSOUW; VAN WYK KOTZE, 1998; CREANOR; CARRUTHERS; SAUNDERS; STRANG; FOYE, 1994; CARDOSO et al., 2021).

A incorporação de nanopartículas antimicrobianas em materiais restauradores aumenta sua eficácia na prática clínica, visto que, microorganismos patogênicos como o *Streptococcus mutans* (*S. mutans*), podem desenvolver colônias na interface dente-restauração, resultando em microinfiltrações, com possíveis lesões secundárias de cárie e até perda dentária (UMAPATHY et al., 2022). Logo, para eliminar esses riscos, nanopartículas são usadas em compósitos dentários, a fim de melhorar a qualidade mecânica, antimicrobiana e aumentar a força de ligação à dentina e ao biomaterial (NEEL et al., 2015; UMAPATHY et al., 2022).

A tabela 1 apresenta alguns estudos descritos na literatura envolvendo cimentos de ionômero de vidro beneficiados pela nanotecnologia.

**Tabela 1 - Estudos envolvendo cimentos de ionômero de vidro beneficiados pela nanotecnologia.**

<b>CIV - Especificações</b>	<b>Ativo incorporado</b>	<b>Proporções (wt%)</b>	<b>Autor/ano</b>
Fuji IX (GC)	Nanocristais de celulose	1	(MOHAMMADI; FATTAH; BORAZJANI, 2022)
Fuji II (GC); Ionoglass Cem (Harvard)	Nanopartículas de óxido de magnésio	0,0, 0,3, 0,5 e 1	(NAGUIB; NASSAR; HAMED, 2022)
Fuji IX (GC)	Nanopartícula de cobre	1, 2, 3 e 4	(AGUILAR-PEREZ et al., 2020)
Fuji IX GP (GC); Ketac Universal Aplicap (3M) e Riva Self Cure (SDI)	Nanopartículas de prata	6, 10 e 24 µg Ag	(PORTER et al., 2020)
Fuji IX (GC)	Nanopartículas de grafeno e prata	0,05, 0,1, 0,5, 1 e 2	(CHEN et al., 2020)
Maxxion R (DFL); Vidrion R (SS White); Vitro Molar (DFL);	Nanocelulose	0,2	(MENEZES-SILVA et al., 2019)

Ketac Molar Easy Mix (3M); Gold Label 9 R Fuji (GC).			
Riva Self Cure (SDI)	Nanopartícula de hidroxiapatita	1, 3, 5, 8, 10	(ALATAWI; ELSAYED; MOHAMED, 2019)
Fuji IX (GC)	Nano-hidroxiapatita-sílica	5, 10, 15, 20	(MOHEET et al., 2018)
HY-Bond Glaslonomer CX SET (SHOFU)	Nanopartículas de vidro bioativo com e sem quitosana	0.5, 5	(KIM et al., 2017)
Fuji II (GC)	Nanoquitosana	10	(SENTHIL KUMAR et al., 2017)
Vidrion R (SS White)	Nanocristais de celulose	3,5; 6,7; 9,8	(SILVA et al., 2016)
Fuji II (GC)	Nanopartícula de fluorapatita e de hidroxiapatita	5 e 8	(BARANDEHFARD et al., 2016)
Gold Label 2 Fuji (GC)	Hidroxiapatita deficiente de nanocristais de cálcio	5, 10 e 15	(GOENKA; BALU; SAMPATH KUMAR, 2012)
Fuji II (GC)	Nanohidroxiapatita e nanofluorapatita	5	(MOSHAVERINIA et al., 2008)

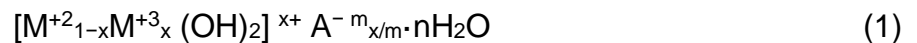
**Fonte:** própria autoria, 2022.

De modo geral, o desenvolvimento de nanomateriais com fins odontológicos pode mudar as ideias e métodos atuais de tratamento de lesões de cárie no futuro (ZHU et al., 2022), visto que a diversidade de nanopartículas existentes com variadas possibilidades de uso e incorporação em materiais convencionais, traz boas perspectivas. Nesse sentido, a fim de inovar e vencer limitações ainda existentes nos cimentos de ionômero de vidro, argilas aniônicas do tipo hidróxidos duplos lamelares (2D), se destacam por terem a capacidade de atuar no transporte de substâncias ativas de forma direcionada para o local de ação desejado (AMEENA SHIRIN et al., 2021; CARDOSO et al., 2021).

## 2.2 Hidróxidos duplos lamelares (HDL)

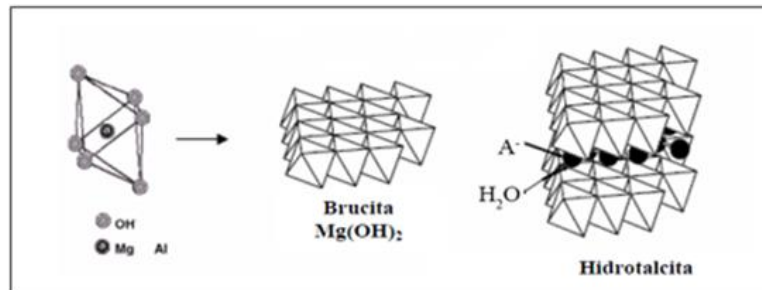
Os hidróxidos duplos lamelares são nanomateriais conhecidos como argilas aniônicas ou compostos do tipo hidrotalcita, descobertos em meados do século 19, na Suécia, que apresentam uma grande área de superfície (20 – 120 m<sup>2</sup>/g) e alta capacidade

de troca aniônica (3,0 – 4,8 meq/g) (TEJANI et al., 2022). São materiais tanto sintéticos como naturais e contêm em seu domínio interlamelar ânions capazes de neutralizar os cátions presentes em suas lamelas. Além disso, possibilitam um grande número de combinações de elementos, sendo de fácil obtenção e de baixo custo (BUKHTIYAROVA, 2019; MISHRA; DASH; PANDEY, 2018; CREPALDI e VALIM, 1998; CUNHA, 2010). São representados pela seguinte fórmula geral:



Como visto na fórmula acima, há em sua composição dois cátions, sendo um bivalente e o outro trivalente:  $M^{2+}$  e  $M^{3+}$ , respectivamente e  $A^{-m}$  que representa um ânion interlamelar. Ademais, apresentam uma estrutura derivada da brucita (mineral de fórmula  $Mg(OH)_2$ ), onde os cátions estão localizados no centro de octaedros, possuindo ânions hidroxila em seus vértices (Figura 4) (CRESPALDI e VALIM, 1998).

**Figura 4 - Estrutura esquemática da brucita e da hidrotalcita.**



**Fonte:** adaptado de Cardoso, 2002.

São materiais que apresentam características peculiares como boa biocompatibilidade, alta estabilidade química e solubilidade dependente do pH (KUTHATI; KANKALA; LEE, 2015). Ademais, possuem aplicações potenciais em sistemas de liberação de fármacos, devido a sua alta versatilidade química, fácil síntese laboratorial e alta eficiência no transporte de fármacos (ZHANG et al., 2014).

Quanto a síntese destas nanoestruturas, pode ser via método de co-precipitação em pH constante, sol-gel, sal-óxido, síntese hidrotérmica ou substituição do ânion interlamelar por troca ânionica (à partir de um precursor previamente preparado) (PRASAD; KAMATH; VIJAYAMOHANAN, 2011; BENÍCIO et al., 2015). Com base nisso, diversos íons podem compor as lamelas, como pode ser visto na tabela 2.

**Tabela 2 - Combinações de cátions bivalente e trivalente que podem compor as lamelas dos HDLs.**

<b>Cátions bi/trivalente</b>	<b>Al</b>	<b>Fe</b>	<b>Cr</b>	<b>Co</b>	<b>Mn</b>	<b>Ni</b>	<b>Sc</b>	<b>Ga</b>	<b>Ti</b>
<b>Mg</b>	X	X	X				X		
<b>Ni</b>	X	X	X	X		X			
<b>Zn</b>	X		X						
<b>Cu</b>	X		X						
<b>Co</b>	X			X					X
<b>Mn</b>	X				X			X	
<b>Fe</b>	X	X							
<b>Ca</b>	X								
<b>Li</b>	X								

**Fonte:** adaptado de Crespaldi e Valim, 1998.

Ademais, quando os cátions bivalentes são isomorficamente substituídos por cátions trivalentes, a lamela apresenta uma carga residual positiva, necessitando, portanto, da presença de um ânion interlamelar para que o sistema adquira a neutralidade eletrônica (CREPALDI; VALIM, 1998; MISHRA; DASH; PANDEY, 2018). Assim, um grande número de ânions de diferentes tamanhos (3–50 Å) pode ocupar o espaço interlamelar do HDL, como mostra a tabela 3. Segundo Cardoso (2002), o empilhamento de camadas carregadas positivamente, com ânions ocupando o domínio interlamelar é comum a todos os hidróxidos duplos lamelares.

**Tabela 3 - Alguns ânions interlamelares que podem estar entre as lamelas de HDLs.**

<b>Espécies aniônicas</b>	<b>Exemplos</b>
Ânions inorgânicos	F <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , I <sup>-</sup> , CO <sup>-2</sup> <sub>3</sub> , NO <sup>-3</sup> , SO <sup>-2</sup> <sub>4</sub> , CrO <sup>-2</sup> <sub>4</sub> , HPO <sup>-2</sup> <sub>4</sub>
Ânions orgânicos	alquilsulfatos, carboxilatos, porfirinas
Ânions complexos	[Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>-4</sup> , [NiCl <sub>4</sub> ] <sup>-2</sup>
Biomoléculas	DNA, RNA, vitaminas

**Fonte:** adaptado de Mishra, Dash e Pandey, 2018.

Com relação à estabilidade da estrutura lamelar, esta se associa ao ânion interlamelar presente e quanto maior a capacidade de estabilização desse ânion, mais fácil o HDL se formará (CARDOSO, 2002). Assim, a sequência de interação dos ânions inorgânicos pode ser assim representada em ordem crescente de estabilização da estrutura: CO<sup>-2</sup><sub>3</sub> / OH<sup>-</sup> / F<sup>-</sup> / Cl<sup>-</sup> / SO<sup>-2</sup><sub>4</sub> / Br<sup>-</sup> / NO<sup>-3</sup> / I<sup>-</sup> (REIS, 2004; MIYATA, 1983).

Nesse contexto, quanto mais fraca a interação do ânion com a lamela do HDL, maior será a facilidade de obtenção de novos compostos através da troca iônica de HDLs pré-formados, em que é possível obter compostos mais estáveis (MISHRA; DASH; PANDEY, 2018). Ainda nesse método, é comum utilizar uma solução concentrada do ânion a ser intercalado e geralmente o HDL precursor mais utilizado é o que contém o íon cloreto em sua composição (CREPALDI; VALIM, 1998).

Ademais, a partir do tamanho, orientação e força de ligação entre os ânions e os grupos hidroxilas da camada lamelar, uma distância conhecida como espaçamento basal é formada, podendo variar os valores a depender do ânion interlamelar (CUNHA; CORRÊA, 2011). A tabela 4 representa os valores de espaçamento basal referente a cada ânion.



**Tabela 4 - Ânions interlamelares e seus valores de espaçamento basal.**

Ânions	Espaçamento Basal (Å)
OH <sup>-</sup>	7,55
CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup>	7,65
F <sup>-</sup>	7,66
Cl <sup>-</sup>	7,83
Br <sup>-</sup>	7,95
I <sup>-</sup>	8,16
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	8,79
SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	8,58
ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	9,20

**Fonte:** adaptado de Vieira, 2009.

A literatura reporta diversos estudos em que se utiliza o fluoreto como ânion interlamelar na composição de HDLs para diversas finalidades (TEJANI et al., 2022; THEISS et al., 2014; CHANG et al., 2011; KAMEDA; OBA; YOSHIOKA, 2015; FAN; XU; ZHENG, 2007; LV et al., 2006; LV et al., 2007).

Theiss et al. (2014), Chang et al. (2011) e Lv et al. (2007), avaliaram a capacidade de adsorção de fluoreto no tratamento de águas residuais utilizando HDLs fluoretados. Assim como, Kameda; Oba; Yoshioka (2015), que também visando a remoção do excesso de fluoreto das águas, avaliaram a remoção desse íon de uma solução de fluoreto de sódio utilizando HDLs (NO<sub>3</sub>.Mg-Al HDL e Cl.Mg-Al HDL). Para tanto, realizaram a técnica de troca iônica do F<sup>-</sup> pelo NO<sub>3</sub><sup>-</sup> ou Cl<sup>-</sup> intercalados no meio interlamelar e os resultados mostraram redução do F<sup>-</sup> na solução, em que, diminuiu de 100 pra 5,2 mg/L em 60 minutos quando foi utilizado o NO<sub>3</sub>.Mg – Al HDL, enquanto que, para o Cl.Mg-Al HDL, houve uma redução de F<sup>-</sup> de 100 para 3,3 mg/L em 120 minutos. Observou-se, então, que ambos HDLs adsorveram íons fluoreto via troca iônica, sendo o HDL um bom aliado na remoção de íons fluoreto das águas.

Outros estudos utilizando um HDL calcinado (Mg, Al-CO<sub>3</sub> HDL), também para fins de remoção de íons fluoreto de uma solução aquosa, são descritos na literatura (FAN;

XU; ZHENG, 2007; LV et al., 2006). Lv et al. (2006) verificaram a capacidade de adsorção de um HDL calcinado com razão molar de 1,68 em que foi encontrado aproximadamente 200 mg/g em uma concentração de fluoreto de 275 mg/L, sugerindo que o mecanismo de adsorção de flúor é possível a partir de um precursor calcinado.

Já Tamaro et al. (2014), realizaram um estudo de preparação e caracterização de uma resina contendo um composto de HDL intercalado com íons fluoreto (BisGMA/TEGMA/ZnAl-HDL-F) e obtiveram um material restaurador com propriedades físicas e biológicas melhoradas, além de uma lenta e constante liberação de fluoreto na cavidade bucal com o passar do tempo, o que é de interesse na odontologia, para manutenção da saúde oral. Mais recentemente, Hoxha et al. (2020), também na busca por uma resina com um melhor perfil de liberação de fluoreto, com potencial de prevenir lesões de cárie em estágio inicial e secundária, através da capacidade melhorada de liberação de fluoreto, avaliaram um compósito experimental híbrido com HDL (MgAl e CaAl).

Ainda, com fins de melhoramento de um material restaurador, Calarco et al. (2015), incorporaram um HDL/MgAl em um compósito de resina comercial e demonstraram liberação de fluoreto ao longo de 3 semanas, sendo alcançada uma taxa de liberação desse íon mais baixa e controlada quando comparado ao compósito de vidro com flúor. Ademais, Wei Su; Lin; Yen Uan (2019), também investigaram a liberação e recarga de fluoreto de uma resina composta (RX; Esthet-X Flow e CC; Dyract flow, Dentsply, USA) beneficiada por um HDL LiAl em 3 e 5% em peso ao longo de 90 dias. A incorporação de HDLs em resinas tem mostrado ser um meio pertinente de liberação controlada de fluoreto (TAMMARO et al., 2020; HOXHA et al., 2021).

Já, Yokogawa et al. (2017), visando a redução da halitose, investigaram a liberação de fluoreto de 0,1g de pó de HDL de MgFe sozinho e imerso em sulfeto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S), para absorção de compostos de enxofre voláteis. Esse HDL liberou 8 ppm de fluoreto e absorveu enxofre volátil completamente ao longo de 8h.

É visto, portanto, o forte interesse dos pesquisadores em desenvolver formulações capazes de fornecer de forma controlada, baixas quantidades de fluoreto por longos períodos de tempo, visando atingir um efeito profilático ideal contra a lesão de cárie dentária (PERIOLI et al., 2013; HOXHA et al., 2019). Ademais, o interesse em ter um

material recarregável de flúor incorporado em vários materiais dentários como restauradores e vernizes, por exemplo, permitirá que o material seja recarregado quando o paciente usar, com uma possível liberação sustentada, o que inibiria ou impediria a ocorrência de lesões de cárie em estágio inicial (HOXHA et al., 2021).

A atuação dos hidróxidos duplos lamelares em materiais já existentes, em especial, os cimentos de ionômeros de vidro, ainda são escassos na literatura e, portanto, se faz importante estudar.

Com base nisto, este estudo visou desenvolver um cimento ionomérico modificado a partir da incorporação de hidróxidos duplos lamelares fluoretados, objetivando um material melhorado que atue na prevenção e controle de lesões de cárie dentária.

### **3 OBJETIVOS**

#### **3.1 Objetivo Geral**

Investigar, com base em estudos *in vitro* e *ex vivo*, um cimento de ionômero de vidro convencional Maxxion R A2 (FGM – Joinville, SC, Brasil) modificado a partir da incorporação de hidróxidos duplos lamelares fluoretados (HDL-F).

#### **3.1.1 Objetivos Específicos**

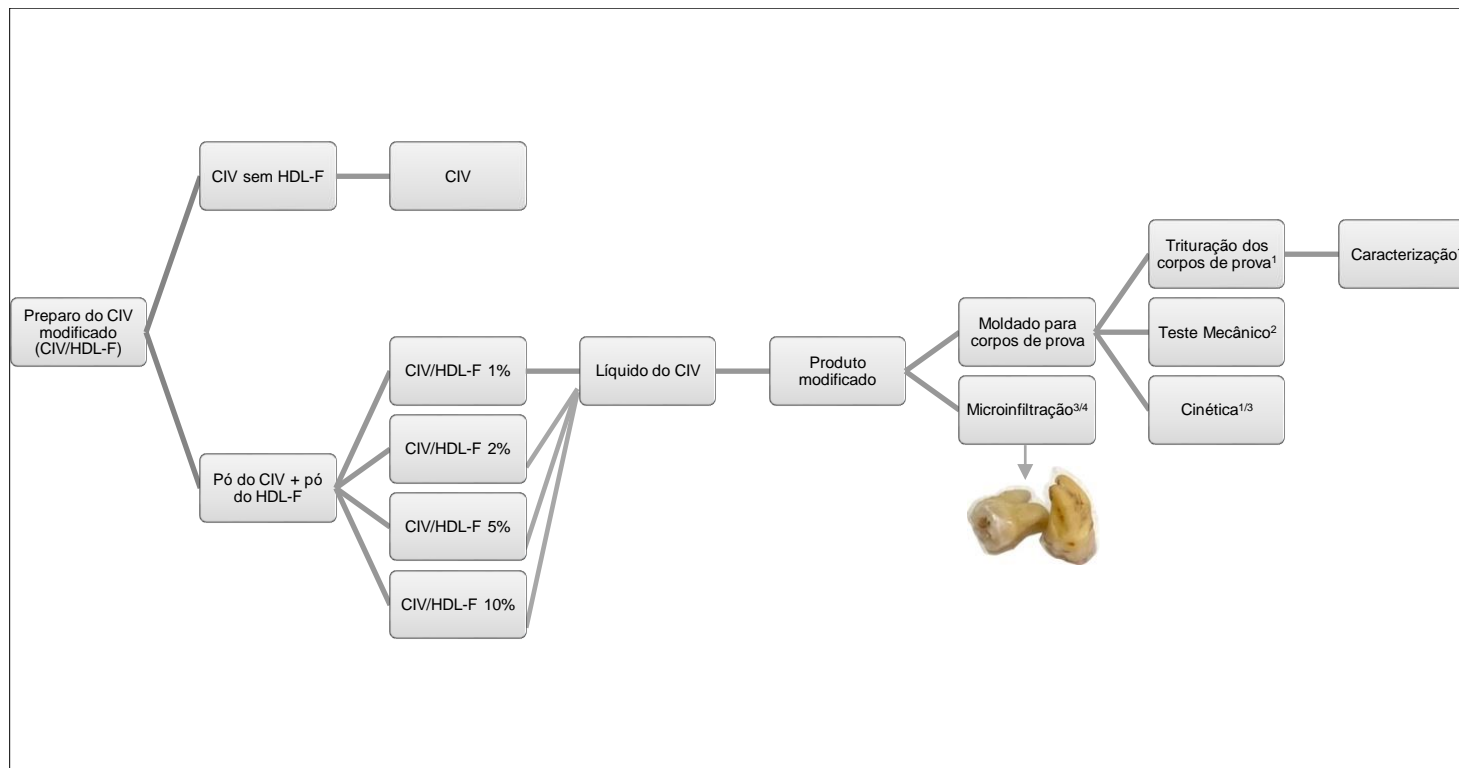
- Preparar um cimento de ionômero de vidro convencional modificado a partir da incorporação de hidróxido duplo lamelar fluoretado (CIV/HDL-F) em diferentes concentrações 1, 2, 5 e 10 wt%;
- Caracterizar os produtos obtidos;
- Avaliar a resistência mecânica através da compressão axial (CS);
- Avaliar o perfil cinético de liberação de fluoreto dos produtos modificados;
- Avaliar a microinfiltração marginal das amostras do estudo.

### **4 MATERIAL E MÉTODOS**

#### **4.1 Delineamento do estudo**

Trata-se de um estudo experimental, laboratorial e descritivo (LAKATOS; MARCONI, 2017). A figura 5 representa o fluxograma referente aos experimentos desenvolvidos no presente trabalho

**Figura 5 - Fluxograma dos experimentos.**



**Nota** - Os experimentos foram realizados nos seguintes espaços físicos: 1. Laboratório de Tecnologia de Nanossistemas Carreadores de Substâncias Ativas (TecNano), localizado no Instituto de Ciências Farmacêuticas (ICF) da Universidade Federal de Alagoas (UFAL), Campus A. A. Simões, Maceió/AL; 2. Laboratório de Estruturas e Materiais (LEMA), localizado no Centro de Tecnologia (CTEC) da Universidade Federal de Alagoas (UFAL), Campus A. A. Simões, Maceió/AL; 3. Laboratório de Biologia Bucal (LABIAL) e 4. Laboratório de Técnicas Histológicas Profa. Maria Selma Feitosa Ventura, ambos localizados no Centro de Ciências da Saúde (CCS) da Universidade Federal da Paraíba (UFPB), Campus I – Castelo Branco III, João Pessoa/PB.

**Fonte:** própria autoria, 2019.

## 4.2 Material

Cimento de ionômero de vidro (CIV) convencional de média viscosidade (MENEZES-SILVA et al., 2019c) Maxxion R (A2), fornecido pela FGM (Joinville, SC, Brasil) o qual consiste em dois frascos: pó e líquido. O pó é composto por partículas de vidro de alumino-flúor-silicato. O líquido contém o ácido poliacrílico, fluoreto de cálcio e água (DE LIMA NAVARRO et al., 2021).

Argila lamelar do tipo hidróxido duplo lamelar fluoretado (HDL-F) obtida através de síntese laboratorial (CARDOSO et al., 2021), de composição a base de cloreto de magnésio -  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  (Sigma-Aldrich® - Steinheim, Alemanha) e cloreto de alumínio -  $AlCl_3 \cdot 6H_2O$  (Sigma-Aldrich® - Steinheim, Alemanha), hidróxido de sódio - NaOH (VETEC – Rio de Janeiro, Brasil) e fluoreto de sódio - NaF (Merck®, Darmstadt, Alemanha) além de água Milli-Q (Direct-Q® Water Purification System, São Paulo, Brasil). Todos os reagentes apresentaram grau de pureza analítico.

Para análise de quantificação de fluoreto ( $F^-$ ) os reagentes utilizados foram: ácido acético -  $CH_3COOH$  (Merck®, São Paulo, Brasil), ácido sulfúrico -  $H_2SO_4$  - (Sigma-Aldrich®, Steinheim, Alemanha), hexametildisiloxano - HMDS (Sigma-Aldrich®, Steinheim, Alemanha), cloreto de sódio – NaCl (Sigma-Aldrich®, Steinheim, Alemanha) e ácido trans-1,2- diaminociclohexano-N, N, N, N' - tetraacético monohidratado – CDTA (Sigma-Aldrich®, Steinheim, Alemanha).

## 4.3 Procedimentos da Pesquisa

### 4.3.1 Preparo das amostras controles de cimento de ionômero de vidro (CIV) e hidróxido duplo lamelar fluoretado (HDL-F)

- **CIV**

O cimento de ionômero de vidro convencional (CIV) foi preparado misturando o pó e o líquido em uma proporção de 1:1 (pó/líquido) de acordo com as recomendações do fabricante. Para a mistura, utilizou-se uma espátula de plástico e uma placa de vidro em

temperatura ambiente. A mistura foi então colocada em moldes cilíndricos padronizados, seguindo a *International Organization for Standardization – ISO 9917-1* (ISO 9917-1, 2007), com dimensões de 6 mm de altura por 4 mm de diâmetro. Em seguida, foi colocada uma placa de vidro sobre o molde para compressão e evitar o aparecimento de bolhas. O CIV foi então deixado por 30 minutos no molde, depois removido, pesado e separado em dessecador por 24h para realização das análises (adaptado de BARANDEHFARD et al., 2016).

- **HDL-F**

O HDL fluoretado foi sintetizado utilizando um HDL precursor nanométrico cloretado (Mg, Al – Cl) através da síntese indireta pela técnica de troca iônica, segundo Tammaro et al. (2014). Para tanto, o precursor (colóide) de concentração 4mg/mL (CHENG, 2013) foi adicionado a uma solução de fluoreto de sódio (NaF) 500 mg/L (preparada previamente em água deionizada) e mantido sob forte agitação por 24h à 40 °C. A concentração da mistura correspondeu a 3,5 mg/mL (FAN; XU; ZHENG, 2007). O pH inicial das amostras foi de 11, não necessitando de ajustes. O produto foi centrifugado (Sigma 6-15, Rio de Janeiro, Brasil) a 4.500 rpm/30 min e lavado 6 (seis) vezes com água deionizada. Em seguida, foi seco em estufa (NOVA instruments, São Paulo, Brasil) por 3 h à 60°C e, por fim, triturado, tamisado e reservado para caracterização e incorporação no CIV.

#### **4.3.2 Preparo e acondicionamento do cimento de ionômero de vidro modificado/híbrido (CIV/HDL-F)**

O cimento de ionômero de vidro híbrido (CIV/HDL-F) foi obtido misturando-se o pó do cimento ao pó do HDL-F, nas concentrações de 1, 2, 5 e 10% (m/m) à temperatura ambiente. Em seguida, à mistura dos pós, foi adicionado o líquido do CIV, formando o produto o qual foi moldado para obtenção dos corpos de prova do material híbrido (CIV/HDL-F), também seguindo as recomendações do fabricante. Em seguida, as amostras foram retiradas dos moldes após 30 min e os espécimes foram submetidos a

condições de acondicionamento variando o tempo, a temperatura e umidade e reservadas para caracterização e análises (adaptado de Barandehfard et al. (2016)). Para os testes que utilizaram as amostras na forma de pó, os corpos de prova foram triturados em almofariz e tamizados (FREIRE et al., 2013).

As condições para análises, portanto, foram assim designadas: teste imediato (30' pós-molde/condição A) e pós-cura do material (24 horas–condições B, C, D, E e F), como pode ser visto na tabela 5.

**Tabela 5 - Condições de acondicionamento dos corpos de prova para realização das análises.**

Condição	Tempo	Acondicionamento	Temperatura	Condição adicional	Referência
A	30' (pós-molde)	Meio seco	25°C	-	Própria autoria
B	24h (pós-cura)	Meio seco	25°C	-	ARITA et al. (2011); PAGANO et al. (2019)
C	24h (pós-cura)	Imerso em água	37°C	-	ALATAWI; ELSAYED; MOHAMED (2018), PAIVA et al., (2018), ŠALINOVIĆ et al. (2019); MENEZES-SILVA et al. (2019)
D	24h (pós-cura)	Dessecador	25°C	-	Adaptado de GUPTA et al.(2019)
E	24h (pós-cura)	Dessecador	25°C	24h/meio seco/25°C	Própria autoria
F	24h (pós-cura)	Dessecador	25°C	24h/imerso em água/37°C	Adaptado de KIM et al. (2017)

**Fonte:** própria autoria, 2019.

No entanto, para o presente trabalho, a fim de dar prosseguimento com as análises propostas, foi escolhida a condição D, visto que é que mais mimetiza o meio bucal. O cimento de ionômero de vidro sofre sinérese e embebição (perda e ganho de água), e, portanto, é necessário o controle de sua umidade (BACCHI; BACCHI; ANZILIERO, 2013).



Assim, os produtos mantidos em dessecador por 24h à temperatura ambiente (adaptado de GUPTA et al.(2019), foram os escolhidos como foco do presente trabalho (Tabela 6). Os resultados para caracterização e avaliação mecânica das outras condições pode ser visto no apêndice de A – L. Ademais, foi adicionado 50% do ativo (HDL-F) ao cimento, como avaliação teste e os resultados podem ser conferidos nos apêndices.

**Tabela 6 – Produtos modificados descritos como foco do presente trabalho.**

<b>Produto</b>	<b>Condicionamento do corpo de prova</b>
CIV/HDL-F 1 %	24h/Dessecador/25°C
CIV/HDL-F 2 %	24h/Dessecador/25°C
CIV/HDL-F 5 %	24h/Dessecador/25°C
CIV/HDL-F 10 %	24h/Dessecador/25°C

**Fonte:** própria autoria, 2022.

### **4.3.3 Caracterização**

Para a caracterização dos materiais, foram realizados os testes de difração de raios X (DRX), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) espectrometria de fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDX).

- **Difração de raios X (DRX):**

Os difratogramas foram obtidos a partir de um difratômetro de raios X (Shimadzu DRX 7000, Kyoto, Japão). Para tanto, utilizou-se 0,1g da amostra na forma de pó, a qual foi colocada no porta-amostra e analisada nas seguintes condições: 30 kV, 30 mA CuK $\alpha$  ( $\lambda= 0,15406$  nm), em intervalos de  $0,02^\circ$  ( $2\theta$ ) na faixa de 3 a  $90^\circ$ . O objetivo dessa análise permitiu verificar os planos cristalinos da argila lamelar (HDL), a conformidade estrutural do CIV, bem como o que acontece após sua modificação.

- **Espectrometria de fluorescência de raios X por energia dispersiva (*Energy Dispersive X-ray Detector – EDX*):**

Esta análise foi realizada em um espectrômetro de fluorescência de raios X por energia dispersiva – EDX 7000 (Shimadzu, Kyoto, Japão), sob vácuo, com colimador 10 mm. O emprego desta técnica objetivou caracterizar de modo qualitativo e quantitativo os elementos: cálcio (Ca), silício (Si), alumínio (Al), fósforo (P), sódio (Na) e magnésio (Mg) presentes no material, dentro do valor de detecção baseado na medida das intensidades dos raios X característicos emitidos pelos elementos que constituem a amostra.

- **Espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy - FTIR*):**

Os espectros de infravermelho foram obtidos em Espectrômetro Thermo Scientific (Nicolet™ iS™ 10 FT-IR Spectrometer, Madison, USA), na faixa de 4.000-500  $\text{cm}^{-1}$ , utilizando pastilhas de brometo de potássio (KBr) – 2 mg da amostra - 200mg de KBr seco. Através dessa análise foi possível a identificação dos principais grupos funcionais presentes no material.

#### **4.3.4 Ensaio mecânico**

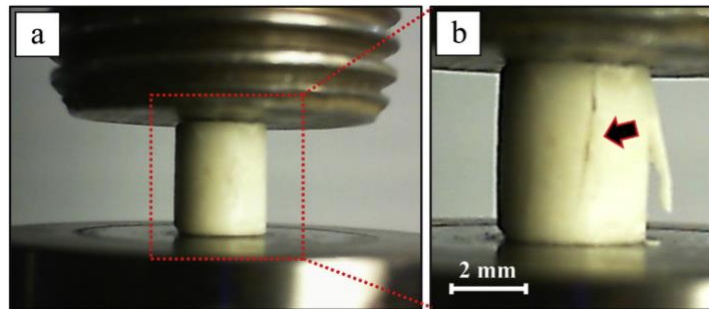
- **Compressão**

Foi realizado o ensaio mecânico de resistência à compressão axial nos corpos de prova ( $n = 6$ ) (ZANDI KARIMI; REZABEIGI; DREW, 2019) em uma máquina universal de ensaios Shimadzu com capacidade máxima de carga de 10 tf, segundo as especificações ISO 9917-1:2007. Esse ensaio teve como objetivo verificar a força de ruptura máxima no material e avaliar sua resistência a forças compressivas no seu longo eixo (axial).

A resistência à compressão axial (CS) foi calculada, em MPa, através da Equação 1, onde F corresponde à força de ruptura (N) e d o diâmetro da amostra (mm). As amostras foram colocadas com os lados planos em contato com as placas, como mostra a figura 6.

$$CS = 4F/\pi d^2 \quad (1)$$

**Figura 6 - Análise da resistência à compressão axial de uma amostra de CIV antes (a) e após (b) a ruptura.**



**Fonte:** ZANDI KARIMI; REZABEIGI; DREW (2019).

#### 4.3.5 Medição de íons fluoreto (F<sup>-</sup>)

Para realização da análise de liberação do fluoreto das amostras, inicialmente o fluoreto total foi quantificado através da análise indireta por hexametildisiloxano (HMDS) correspondendo aos 100% de flúor. Em seguida, foi realizada a cinética de liberação desse íon onde para análise do flúor livre liberado foi realizada a análise direta do F<sup>-</sup>. Ambas análises utilizaram um elétron específico pra íons fluoreto (Orion 9609) acoplado a um potenciômetro (Orion, 720 A).

- **Análise indireta por hexametildisiloxano (HMDS):**

Foi realizada a técnica indireta de microdifusão facilitada por hexametildisiloxano (HMDS) segundo Teves (1968) em que as amostras na forma de pó foram colocadas em

placa de Petri plásticas. Na tampa de cada placa foram colocados 50  $\mu\text{L}$  de 0,05 M de NaOH, distribuídos em 5 gotas. As placas foram então seladas com vaselina e por um orifício feito previamente na tampa, foram colocados 2 mL de hexametildisiloxano, preparado previamente. O orifício foi logo selado com vaselina e parafilme. Em seguida as placas foram colocadas em mesa agitadora orbital plana por 24h. Após esse período, as tampas foram removidas, invertidas e as gotas de NaOH foram combinadas em uma única gota. Foram adicionados 20  $\mu\text{L}$  de 0,2 M de ácido acético com a finalidade de tamponar o NaOH. O volume final foi ajustado para 75  $\mu\text{L}$  com água deionizada, utilizando-se uma pipeta. A solução final contendo todo o fluoreto da amostra foi analisada com o eletrodo íon específico e um micro eletrodo de referência, ambos acoplados ao potenciômetro (Orion, 720 A). A leitura foi feita colocando o eletrodo em contato com a solução na parte interna da tampa da placa.

Os resultados da leitura foram obtidos em milivolts (mV), os quais foram transferidos para uma planilha eletrônica (Microsoft Excel Office) e convertidos em partes por milhão (ppm).

Esta técnica permite a determinação quantitativa do flúor total presente nas amostras, que expõe todo o flúor por difusão ácida, sendo considerada uma técnica “padrão ouro” de quantificação de flúor com vantagens de separar todo o flúor da amostra, eliminando interferentes, e ao mesmo tempo, concentrando-os, o que reforça a detecção de  $\text{F}^-$  pelo eletrodo sensível (MARIA; MEIRA, 2015).

- **Cinética de liberação do fluoreto ( $\text{F}^-$ ):**

O ensaio de cinética de liberação de fluoreto dos corpos de prova foi realizado durante 21 dias, segundo Wei Su; Lin; Yen Uan (2019), com adaptações. Para tanto os corpos de prova foram distribuídos individualmente em recipientes plásticos e armazenados com 3 mL de água deionizada à temperatura ambiente (25°C). Para medição dos íons fluoreto, uma alíquota (1mL) foi retirada de cada amostra nos intervalos pré-determinados: 6h, 1, 2, 3, 5, 7, 14 e 21 dias, filtrada (BIOFIL Syringe Filter – 0.22 $\mu\text{m}$ ) e levada para análise (ALLAM; ABD EL-GELEEL, 2018).

Este ensaio teve como objetivo simular e quantificar através do método direto de quantificação de flúor a liberação desse ânion iônico das amostras fluoretadas, sem a interferência da saliva, ou seja, livre da força iônica de diversos outros elementos existentes no fluido salivar (SILVA; DUARTE; SAMPAIO, 2010).

As condições estabelecidas para realização dessa análise foram cinética pós-molde (teste imediato de liberação) e pós-cura, pós controle de umidade (24h do material em dessecador). O ensaio foi feito em 3 repetições totalizando quinze (15) amostras para cada dia (grupo controle CIV e os grupos experimentais nas concentrações estudadas 1, 2, 5 e 10%).

A quantidade de flúor nas soluções foi medida usando um eletrodo sensível de íons flúor (Orion, modelo 9609) acoplado a um aparelho analisador digital de pH/F<sup>-</sup> (Procyon AS-720), previamente calibrados com uma série de soluções padrão com as seguintes concentrações de flúor (0,4; 0,8; 1,6; 3,2 e 6,4 ppm de flúor). Para análise do flúor liberado, 1 mL da amostra foi utilizada com 1 mL do *Total Ionic Strength Adjustment Buffer II* (TISAB II) (DANELON et al., 2017; HOXHA et al., 2021).

O TISAB II é composto por: 57 mL de ácido acético (glacial) - CH<sub>3</sub>COOH, 58 g de cloreto de sódio - NaCl, 4 g de ácido trans-1,2-diaminociclohexano-N, N, N, N'-tetraacético monohidratado - CDTA e 20 g de NaOH e tem como objetivo manter um meio constante de resistência iônica e decompor o flúor que possa ter formado complexos com outros íons (FRANT; ROSS, 1968).

Os valores obtidos em milivolts (mV) das análises feitas foram digitados em uma planilha de cálculos (Microsoft Excel Office) contendo os dados padrões com concentrações conhecidas de F<sup>-</sup>, obtendo-se, por conseguinte, a quantidade de flúor liberada, em ppm (mg/L). Em seguida, os dados foram recalculados com base na área superficial do corpo de prova (cilindro: 6 x 4mm) para obtenção dos valores em µgF/cm<sup>2</sup> de acordo com a fórmula matemática (Equação 2, 3 e 4):

$$AT = AL + 2Ab \quad (2)$$

$$AL = 2\pi rh \quad (3)$$

$$Ab = \pi r^2 \quad (4)$$

Onde: AT = área total, AL = área lateral e Ab = área da base. Ademais, para análise do acumulativo de liberação do F<sup>-</sup> durante os 21 dias, os dados foram convertidos em porcentagem (%) a partir da quantificação do flúor total (HMDS). A leitura das amostras foi feita em triplicata. Estas análises foram realizadas no laboratório de biologia bucal da universidade federal da paraíba (LABIAL/UFPB).

Ainda para investigar o mecanismo de liberação de fluoreto, o ajuste cinético foi avaliado onde os dados obtidos foram analisados de acordo com os seguintes modelos matemáticos: ordem zero (Equação 5), primeira ordem (Equação 6), Higuchi (Equação 7) e Korsmeyer-Peppas (Equação 8). Os cálculos estatísticos foram determinados usando a regressão não linear através do *software* Statistica 13.3 pelo método Quasi-Newton com a geometria lamelar do HDL (BOUAZIZ et al., 2018).

$$q_t = k_z * t \quad (5)$$

$$q_t = q_e * \exp(-k_F * t) \quad (6)$$

$$q_t = k_H * \sqrt{t} \quad (7)$$

$$\frac{M_t}{M_\infty} = k_P * t^n \quad (8)$$

Onde  $q_t$  é a quantidade de droga dissolvida no tempo (t);  $q_e$  é a quantidade inicial de medicamento na solução;  $k_z$  é a constante cinética de liberação de ordem zero;  $k_f$  é a constante cinética de liberação de primeira ordem;  $k_h$  é a constante de liberação de Higuchi;  $M_t$  é a quantidade cumulativa de droga liberada no tempo (t); e  $M_\infty$  é a carga inicial da droga.

Por fim, para avaliar a magnitude de liberação de fluoreto (F<sup>-</sup>) de cada amostra, foram obtidos valores referentes ao parâmetro cinético da área sob a curva – ASC ( $\mu\text{g/mL} \times \text{h}$ ) (*área under the curve – AUC*), proposto por Khan e Rhodes (1975). Para tanto o

programa computacional Graphpad Prism 7 foi utilizado para obtenção dos gráficos e valores.

#### **4.3.6 Microinfiltração marginal**

- **Considerações éticas**

O presente estudo teve aprovação do Comitê de Ética em Pesquisa do Centro de Ciências da Saúde (CCS) da Universidade Federal da Paraíba – CAAE: 55591322.9.0000.5188 (Anexo - A). Para tanto, foram utilizados 75 dentes terceiros molares humanos extraídos por razões ortodônticas ou por impactação e pertencentes ao Banco de Dentes Humanos da UFPB, os quais foram previamente doados com consentimento dos pacientes, para serem utilizados pra fins de pesquisa e ensino.

- **Procedimentos para infiltração marginal**

##### **A) Preparação dos elementos dentais**

Após a coleta dos dentes, estes foram limpos com curetas periodontais para remoção dos restos dos tecidos periodontais aderidos na superfície dentária (CURY; REBELLO; DEL BEL CURY, 1997) em temperatura ambiente por 30 dias.

Os elementos dentais foram examinados com lupa para averiguação de possíveis trincas, rachaduras ou qualquer alteração de esmalte dentário que inviabilize seu uso. Dentes em tal situação foram excluídos da amostra.

##### **B) Preparo cavitário e restaurações**

Todos os elementos dentais receberam limpeza coronária com pasta de pedrapomes e água, com taça de borracha montada em peça de mão em baixa rotação. Foram lavados com jato de ar/água e secados com jato de ar.

Foram realizadas cavidades padronizadas, tipo Classe V, com margem em esmalte dentário nas faces vestibular e lingual de cada dente, confeccionadas com auxílio

de uma ponta diamantada 2294 (KG Sorensen, São Paulo, Brasil) montada em caneta de alta rotação com constante refrigeração (Figura 7). As cavidades foram padronizadas em 1,5 mm de profundidade e 1,5 mm de diâmetro pela própria ponta ativa da broca. Após o preparo foi realizada uma nova limpeza das cavidades com pedra-pomes e água com taça de borracha em baixa rotação.

Os espécimes foram divididos aleatoriamente em 5 grupos experimentais com 15 elementos dentais em cada (triplicata) totalizando 75 elementos dentais distribuídos de acordo com a tabela 7.

**Tabela 7 - Lista das amostras a serem avaliadas no teste de microinfiltração marginal.**

GRUPO	(%)	DESCRIÇÃO
G0	0	CIV
G1	1	CIV/HDL-F 1%
G2	2	CIV/HDL-F 2%
G3	5	CIV/HDL-F 5%
G4	10	CIV/HDL-F 10%

**Nota:** G0 será o grupo controle negativo (CIV sem HDL-F); G1 – CIV beneficiado por HDL-F 1%; G2 – CIV beneficiado por HDL-F 2%; G3 – CIV beneficiado por HDL-F 5% e G4 – CIV beneficiado por HDL-F-10%.

O material restaurador foi manipulado e inserido nas cavidades de acordo com as instruções recomendadas pelo fabricante (Maxxion R, FGM - Joinville, SC, Brasil). Após a realização das restaurações, foi realizado acabamento com tira de lixa para remoção de eventuais excessos proximais.

### **C) Microinfiltração marginal**

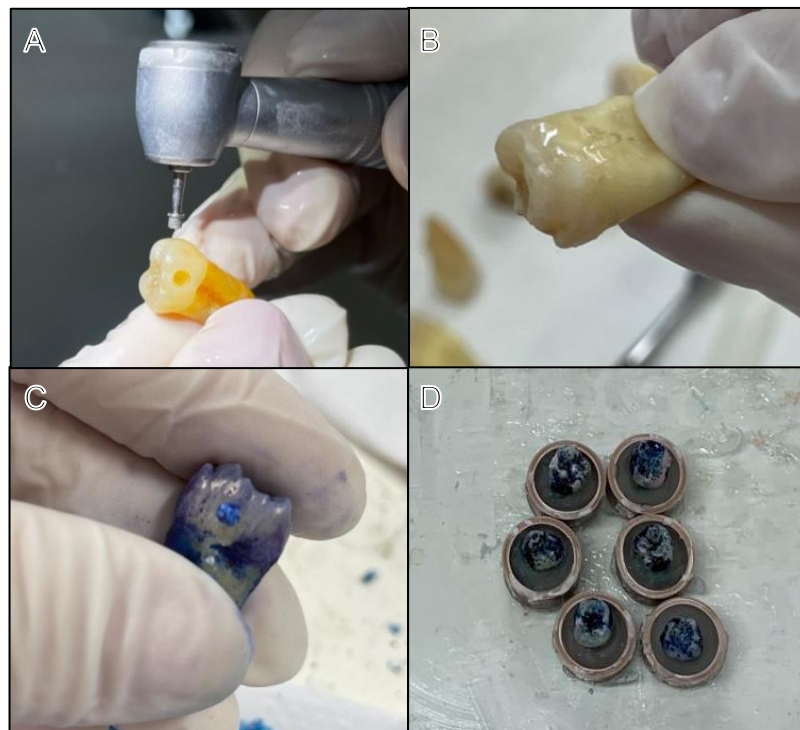
Após o preparo do dente, o ápice radicular foi impermeabilizado com resina epóxica (Araldite Ultra-rápido – Brascola, Brasil) e no restante do espécime foram aplicadas duas camadas de esmalte de unha (Risqué, São Paulo, Brasil), preservando-se 2 mm ao redor da interface dente-restauração.



Os dentes foram armazenados submersos em solução corante de azul de metileno a 2%, pH 7 a 37°C por 6 horas, lavados em água corrente e secos com papel toalha (DELIPERI; BARDWELL; WEGLEY, 2007).

Depois de secos, a película impermeabilizadora de esmalte foi removida por raspagem e os dentes foram então fixados em cilindros de PVC (Tigre, Joinville, SC, Brasil) com altura de 9 mm e diâmetro de 20 mm de. A fixação dos dentes ao cilindro foi feita com uso de resina acrílica autopolimerizável (IDEAL FAST, São Paulo, Brasil) manipulada de acordo com as instruções do fabricante e vertida no interior do cilindro, os quais foram fixados em um torno (Tools Exchange, 2) para secção. A secção foi realizada longitudinalmente ao meio no sentido vestibulo-lingual e, em seguida, na junção amelocementária, gerando duas amostras da coroa para cada material, com auxílio de um disco de corte diamantado 4" x 0.012" x 1/2" (ERIOS®, São Paulo, Brasil) acoplado a um micromotor de uma máquina cortadeira de precisão (Labcut 1010), através de um mandril, sob refrigeração a água, o que resultou em 2 secções (Figura 8). Após, foram submetidos à etapa de acabamento com lixas d'água (220, 320, 400 e 600) em ordem decrescente de abrasividade.

**Figura 7 - Etapas do procedimento experimental para avaliação da infiltração marginal.**



**Nota** – Em A: realização da classe V no elemento dentário; em B: cavidade restaurada com o material a ser avaliado; em C: restauração corada após o tempo de imersão no corante azul de metileno 2% e em D: dentes fixados no cilindro de PVC.

**Fonte:** própria autoria, 2022.

**Figura 8 - Amostra sendo cortada na cortadeira de precisão (Labcut 1010).**



**Nota** - Dente posicionado perpendicularmente ao disco de corte diamantado 4" x 0.012" x 1/2" (ERIOS®, São Paulo, Brasil).

**Fonte:** própria autoria, 2022.

## **D) Métodos de avaliação da microinfiltração**

### **- Método de avaliação quantitativa**

Para esta avaliação as secções com grau máximo de infiltração foram analisadas através de imagens obtidas por uma câmera fotográfica Canon T3i com uma Lente Canon EF Macro 100 mm, usando as configurações ISO: 1600, abertura: 2.8 e velocidade: 125. As imagens foram classificadas de acordo com o grau de penetração do corante azul de metileno a 2%. O grau de infiltração foi atribuído empregando-se os critérios de escores

(ALGAILANI et al., 2022; DELIPERI; BARDWELL; WEGLEY, 2007), com os seguintes valores de infiltração descritos na tabela 8.

**Tabela 8 - Escores para os diferentes graus de microinfiltração.**

<b>Escore</b>	<b>DESCRIÇÃO</b>
<b>0</b>	sem penetração do corante;
<b>1</b>	Penetração parcial do corante (até a metade) da parede oclusal ou gengival;
<b>2</b>	Penetração do corante (envolvendo mais da metade) ao longo da parede oclusal ou gengival;
<b>3</b>	Penetração do corante envolvendo a parede axial.

#### **- Método de avaliação qualitativa**

Para este método de avaliação, foi utilizado o programa ImageJ IJ1.46r, para obtenção da área (mm<sup>2</sup>) para todas as microinfiltrações fotografadas.

#### **4.3.7 Análise estatística**

Os dados foram analisados com o programa SPSS (*Statistical Package for the Social Sciences*) versão 26.0 (SPSS. Inc. Chicago, IL, USA). A análise descritiva foi expressa em média e desvio padrão para as variáveis com distribuição paramétricas e em mediana e intervalo interquartil para as variáveis não paramétricas. A normalidade dos dados foi avaliada pelo teste Shapiro-Wilk. A comparação dos grupos foi feita pelo Teste de Tukey (ANOVA – post-hoc) para as amostras paramétricas e pelo Mann-Whitney – teste de Kruskal-Wallis para as amostras não paramétricas. O valor de  $p < 0,05$  foi considerado estatisticamente significativo.

## **5 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Métodos de prevenção e controle de lesões de cárie cada vez mais conservadores e menos invasivos, além de materiais restauradores com melhores propriedades, tem sido bem discutidos e estudados, visando uma odontologia de mínima intervenção na prática clínica, em especial, na odontopediatria (MOHAMMADI; FATTAH; BORAZJANI, 2022).

Nesse contexto, os cimentos de ionômero de vidro são bem utilizados por possuírem propriedades de liberação de fluoreto, biocompatibilidade e capacidade de aderir às estruturas dentárias (MENEZES-SILVA et al., 2019c). Uma revisão sistemática recente, mostrou que pacientes com restaurações com CIV, apresentaram uma menor incidência de lesões de cárie em comparação com outros tipos de materiais restauradores, demonstrando que as restaurações com esse material tem um melhor efeito preventivo contra a doença (XINGYUN et al., 2022).

A literatura reporta poucos estudos que avaliaram o potencial uso de HDL's na odontologia (HOXHA et al., 2021). E, nenhum deles, estudaram a modificação de um cimento de ionômero de vidro com base na incorporação de argilas lamelares do tipo HDL fluoretado. Assim, o presente estudo tratou da obtenção de CIV's modificados ou híbridos, em que foram produzidos e caracterizados com sucesso, visando um potencial uso clínico como agentes preventivos e terapêuticos no controle e desenvolvimento da lesão de cárie dentária.

O CIV de escolha para o estudo foi o Maxxion R A2 (FGM - Joinville, SC, Brasil). Apresenta-se como um material bioativo, na linha dos cimentos restauradores convencionais de média viscosidade, sendo mais acessível e disponível no mercado e serviços de saúde, onde a prática do *ART* é bem comum (SABER; EL-HOUSSEINY; ALAMOUDI, 2019). Já a argila em questão, foi obtida de forma simples, com baixo custo e utilizando água como solvente, mostrando-se um pó homogêneo e de fácil manuseio (CARDOSO et al., 2021).

Os resultados, portanto, da caracterização estrutural dos materiais: CIV, da argila lamelar e dos produtos híbridos podem ser vistos a seguir.

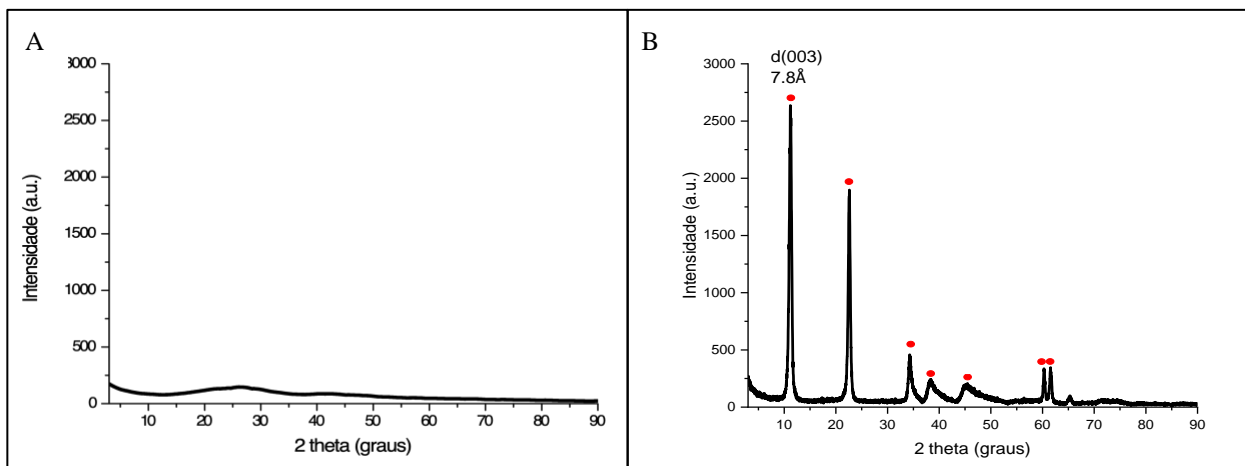
Os difratogramas do controle CIV e da argila HDL-F, são representados na figura 9. O padrão comportamental, visto através da difração de raio X, mostrou que a natureza

do cimento é amorfa assim como relatado na literatura por Moshaverinia et al. (2008), Tu; Su; Ran (2016), Goenka; Balu; Sampath Kumar (2012) e Loy et al. (2017). Segundo Kim et al. (2017), o espectro exibe um amplo pico amorfo entre  $2\theta = 15^\circ$  e  $35^\circ$ , característico do material.

Diferentemente, na argila do tipo HDL ou hidrotalcita, picos intensos são obtidos devido a cristalinidade do material. Este comportamento, portanto, corrobora com os trabalhos vistos na literatura (CUNHA, 2012, BINI et al., 2020, TAMMARO et al., 2014), assim como descrito por Komarala et al. (2018) com a observação dos planos basais: (003), (006), (012), (015), (018), (110) e d (113) e Hoxha et al. (2021), quando do HDL fluoretado.

O valor do espaçamento basal d(003) para o HDL fluoretado foi de  $7,8 \text{ \AA}$ , o que se assemelha com os valores descritos na literatura quando da presença do ânion fluoreto (KAMEDA; OBA; YOSHIOKA, 2015a; KAMEDA; OBA; YOSHIOKA, 2015b; TAMMARO et al., 2014; HOXHA et al., 2021). Ainda segundo Hoxha et al. (2021), o espaçamento basal varia dependendo do tamanho do ânion dentro da intercâmara e da extensão da hidratação.

**Figura 9** - Difratogramas da amostra controle CIV em A e da argila HDL-F em B.



**Fonte:** própria autoria, 2020.

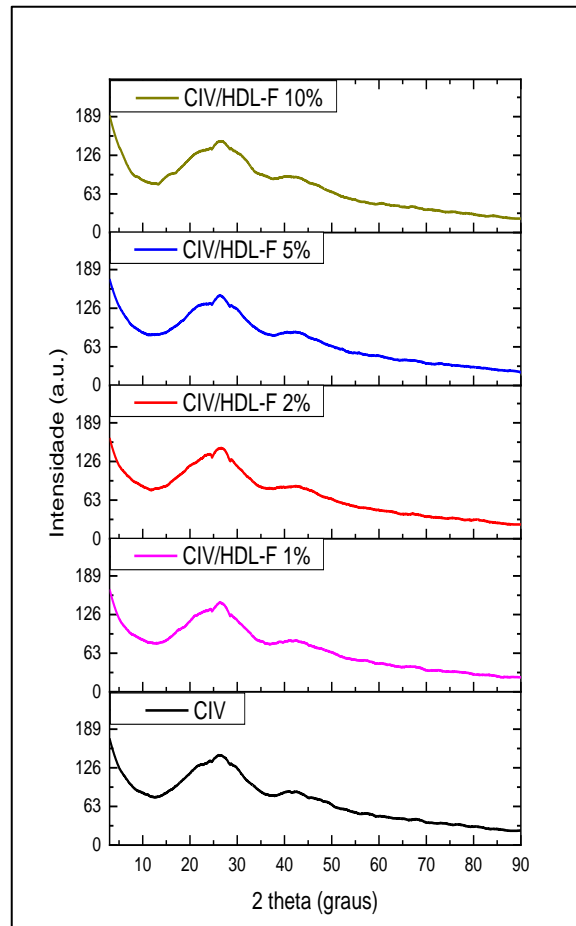
Os difratogramas dos ionômeros híbridos nas concentrações estudadas podem ser vistos na figura 10. É perceptível que, de modo geral, não houve diferença no padrão

difratográfico entre os produtos. Vê-se, portanto, que eles seguem a mesma tendência amorfa que o controle isento de HDL-F e que a adição da argila lamelar nas concentrações estudadas não foi capaz de mudar a estrutura vítrea do cimento.

Moshaverinia et al. (2008) avaliaram a incorporação de 5% de nanopartículas do tipo hidroxiapatita e fluorapatita a um CIV convencional Fuji II (GC International, Tokyo, Japan) e observaram que o cimento apresentou-se com padrão amorfo, corroborando com os resultados do presente trabalho e quando da incorporação das nanocerâmicas houve uma pequena mudança no comportamento vítreo do ionômero, aparecendo picos característicos da estrutura cristalina da hidroxiapatita e fluorapatita entre  $20^{\circ}$  (2 theta) e  $35^{\circ}$  (2 theta).

Goenka et al. (2012) também incorporaram hidroxiapatita a um ionômero de vidro do tipo comercial Fuji II (GC Gold Label 2, Japan) nas concentrações de 5, 10 e 15% e obtiveram o aparecimento de picos relativos ao material cristalino incorporado quando do beneficiamento de 15% da hidroxiapatita. Os autores observaram o aumento do aparecimento de picos com o aumento da concentração. Fato este não observado no presente trabalho quando da incorporação de até os 10% do HDL-F no cimento.

**Figura 10 - Difratomogramas das amostras experimentais com variação da concentração do ativo (HDL-F) ao CIV.**



**Nota** - Análise realizada após o tempo de cura do material (24h) e controle de umidade em dessecador, à 25°C.

**Fonte:** própria autoria, 2020.

Em seguida, a fim de confirmar a formação dos materiais, foi verificada a análise elementar através do EDX. Na tabela 9 é possível observar os valores tanto para o controle CIV isento de HDL, como para os produtos híbridos.

Os dados mostram a presença dos elementos cálcio (Ca), silício (Si), alumínio (Al), fósforo (P) e sódio (Na) para o CIV e para os cimentos experimentais, observa-se além destes, a presença do magnésio (Mg), este sendo o cátion bivalente, característico da estrutura lamelar. Vê-se, portanto, que à medida que a concentração da argila foi incorporada ao cimento, mais quantidade de magnésio foi obtida.

**Tabela 9 - Quantificação elementar (%) das amostras nas concentrações estudadas.**

<b>Amostras/Elementos</b>	<b>Ca</b>	<b>Si</b>	<b>Al</b>	<b>P</b>	<b>Na</b>	<b>Mg</b>
CIV	31,4	27,8	25,3	8,0	5,7	-
CIV/HDL-F 1%	33,1	27,2	24,6	8,0	4,5	0,4
CIV/HDL-F 2%	33,0	26,7	23,7	7,8	4,2	0,5
CIV/HDL-F 5%	33,9	26,3	24,4	7,6	3,9	2,0
CIV/HDL-F 10%	30,9	26,8	25,8	8,1	2,7	3,8

**Nota** - Análise realizada após o tempo de cura do material (24h) e controle de umidade em dessecador, à 25°C.

**Fonte:** própria autoria, 2020.

Segundo Oliveira (2005) o reforço com metais confere melhor radiopacidade ao cimento de ionômero de vidro, assim, sugere-se que os produtos beneficiados pelo HDL-F que apresentam o acréscimo do elemento magnésio em sua estrutura, possam vir a ser mais radiopacos que o controle isento da argila, o que traz boas perspectivas de uso clínico. Ao passo, que são melhor vistos no exame radiográfico, melhorando a assertividade no diagnóstico e acompanhamento de lesões secundárias de cárie.

Os espectros de FTIR da amostra controle CIV e da argila HDL-F são mostrados abaixo (Figura 11A e B).

Observa-se, portanto, no espectro referente ao CIV, bandas referentes a 1471 e 1392  $\text{cm}^{-1}$  que são atribuídas aos estiramentos simétricos das ligações COO-Al e COO-Ca, respectivamente e que estão relacionadas ao ácido poliacrílico. Isso confirma que as ligações Si-O-Al da rede vítrea foram hidrolisadas pelo ácido poliacrílico, formando o poliacrilato de alumínio e o poliacrilato de cálcio, formado pela complexação dos íons  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{Ca}^{2+}$  liberados da rede vítrea, assim como descrito na literatura por Menezes-silva et al. (2019) e De Oliveira et al. (2019). E segundo Valliant et al. (2016), a banda característica do ácido poliacrílico livre  $\text{COO}^-$  (não coordenada com um íon metálico) correspondente a 1634  $\text{cm}^{-1}$  também foi identificada no espectro em questão.

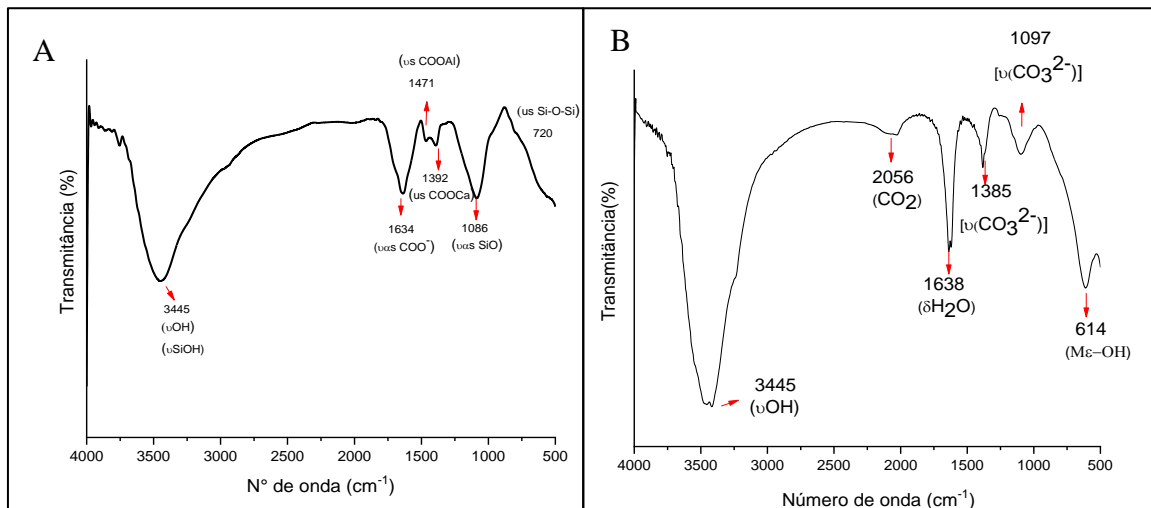
Ademais, as bandas localizadas na região de 3445  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas ao estiramento da ligação O-H e Si-OH, referentes ao modo vibracional da água. Na região de 1086  $\text{cm}^{-1}$  encontra-se uma banda intensa referente ao estiramento assimétrico das



ligações Si-O da rede vítrea e as bandas localizadas na região de 720 a 700  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas ao estiramento simétrico das ligações Si-O-Si (FREIRE et al., 2013; MAEYER; VERBEECK; VERCRUYSSSE, 2002; BERTOLINI et al., 2005; (MENEZES-SILVA et al., 2019; ZANDI KARIMI; REZABEIGI; DREW, 2019).

Já para a argila (Figura 11B), é possível observar no espectro a formação dos seguintes sinais: banda larga centrada em 3445  $\text{cm}^{-1}$  característica de um modo de deformação axial assimétrica dos grupos hidroxilas ( $\nu\text{OH}$ ) das lamelas e das moléculas de água interlamelares. Em 2056  $\text{cm}^{-1}$  aparece uma banda característica do  $\text{CO}_2$  do meio. Em 1638  $\text{cm}^{-1}$  ocorre um sinal de deformação angular ( $\delta\text{H}_2\text{O}$ ) correspondente ao grupo OH de moléculas de água adsorvida ou da água interlamelar (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 1962; CHOUDARY et al., 2002; ISLAM; PATEL, 2009). Além disso, ocorre uma fraca absorção no espectro em 1355  $\text{cm}^{-1}$  que é atribuída ao modo de estiramento ou deformação axial assimétrica do ânion carbonato [ $\nu(\text{CO}_3^{2-})$ ] que pode ter se formado devido à absorção de gás  $\text{CO}_2$  atmosférico durante a lavagem (ISLAM e PATEL, 2009; XU et al., 2006), assim como também em 1097  $\text{cm}^{-1}$  (ELHALIL et al., 2016). Na região em torno de 800  $\text{cm}^{-1}$  são observadas bandas relativas à presença de metal, neste caso, Mg e Al, ligados a grupos hidroxila (CHOUDARY et al., 2002; ISLAM e PATEL, 2009; KLOPROGGE; FROST, 1999).

**Figura 11 - Espectro de FTIR/KBr. Em A: CIV e B: HDL-F.**



**Nota** - Análise realizada após o tempo de cura do material (24h) e controle de umidade em dessecador, à 25°C.

**Fonte:** própria autoria, 2020.

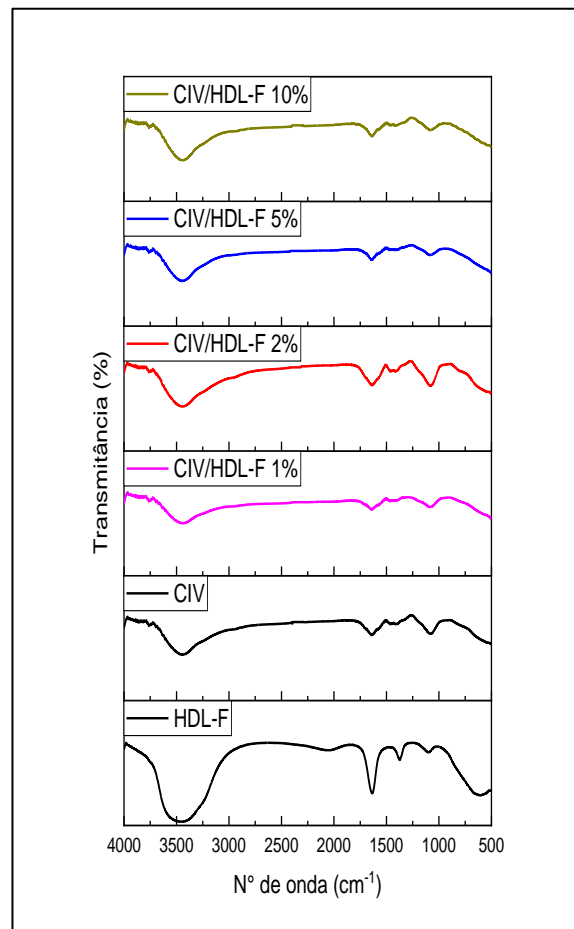
Os espectros dos ionômeros híbridos estudados estão representados na figura 12.

Os gráficos mostram que de modo geral os espectros de infravermelhos seguiram o mesmo padrão entre as amostras apresentando as mesmas bandas espectrais, seguindo o mesmo comportamento do controle CIV. Assim como descrito no estudo de Menezes-Silva et al. (2019) em que os autores avaliaram a incorporação de nanocristais de celulose em ionômeros de vidro comerciais do tipo: Maxxion, Vidrion R, Vitro Molar, Ketac Molar Easy Mix e Fuji Gold Label 9 reforçados com 0,2% m/m. Os espectros de FTIR se mostraram semelhantes, não sendo possível observar mudança nas bandas para nenhum dos CIV e produtos estudados.

No estudo realizado por Goenka; Balu; SAmpanth Kumar (2012) quando da incorporação de nanohidroxiapatita no CIV nas concentrações de 5, 10 e 15%, os autores observaram que ocorreu uma diminuição na banda relativa a sílica no espectro de infravermelho com o aumento da concentração, sugerindo a mudança do ionômero modificado para a natureza semi-cristalina, fato este não visto para as amostras do presente estudo até a concentração de 10%.

Quando da incorporação de nanomateriais metálicos em CIV, Noori e Kareem (2019) ao incorporar nanopartículas de óxido de magnésio (MgO) nas concentrações de 1, 2.5, 5 e 10% ao pó de um CIV convencional da 3M Ketac™ Molar Easy Mix observaram no espectro de infravermelho bandas relativas às vibrações de estiramento dos óxidos metálicos, indicando a incorporação das nanopartículas na matriz do CIV. Fato este que pôde ser observado também para o produto CIV/HDL-F 50% (Apêndice H) que apresentou a banda relativa a presença do metal Mg-O, que segundo Islam e Patel (2009), na região em torno de  $800\text{ cm}^{-1}$  é observado uma banda relativa à presença do metal (Mg e Al) no espectro da argila, indicando, portanto, uma incorporação do HDL-F bem sucedida na matriz do CIV.

**Figura 12 - Espectros de FTIR/KBr das amostras experimentais nas diferentes concentrações.**



**Nota:** Análise realizada após o tempo de cura do material (24h) e controle de umidade em dessecador, à 25°C.

**Fonte:** própria autoria, 2020.

A propriedade mecânica avaliada para o CIV controle e seus híbridos nas diferentes concentrações do ativo - HDL-F (1, 2, 5 e 10%) foi determinada medindo a resistência à compressão axial (CS). Os resultados estão listados na tabela 10 e ilustrados na figura 13, a seguir.

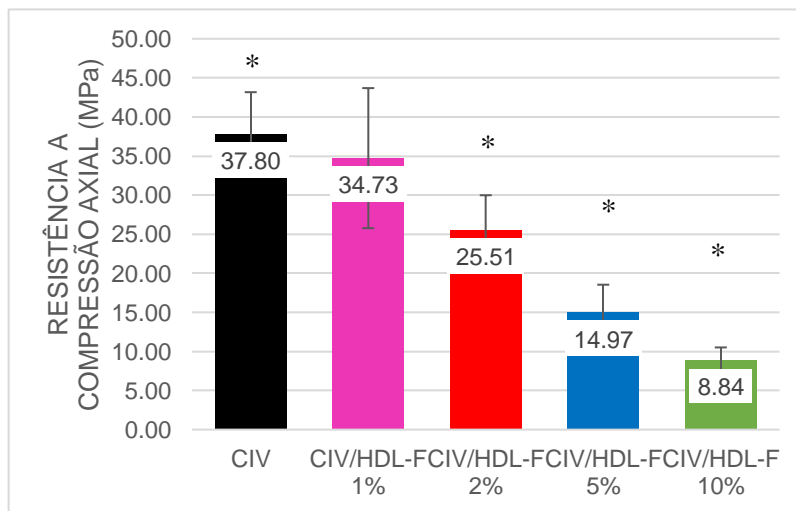
**Tabela 10 - Média (desvio padrão) e mediana (intervalo interquartil) da resistência a compressão axial (CS) (n=6) do CIV controle e os produtos híbridos nas diferentes concentrações estudadas.**

Grupo/CS	CIV	CIV/HDL-F 1%	CIV/HDL-F 2%	CIV/HDL-F 5%	CIV/HDL-F 10%	p
Dessecador	37,80 [32,16 - 41,59] *	34,73 [25,30 - 43,44]	25,51 [21,97 - 29,14] *	14,97 [10,78 - 18,72] *	8,84 [7,71 - 9,76] *	0,001

**Nota:** Análise mecânica realizada após 24 horas da confecção do corpo de prova, este mantido sob controle de umidade em dessecador à temperatura ambiente; o asterisco sobrescrito na mesma linha nos diferentes grupos indica que houve diferença significativa ( $p < 0,05$ ).

**Fonte:** própria autoria, 2020.

**Figura 13 - Valores da resistência a compressão axial (CS) das amostras estudadas.**



**Nota:** Análise mecânica realizada após 24 horas da confecção do corpo de prova, este mantido sob controle de umidade em dessecador à temperatura ambiente; o asterisco representado nos diferentes grupos indica que houve diferença significativa ( $p < 0,05$ ).

**Fonte:** própria autoria, 2020.

Os resultados mostram que, de modo geral, o valor da resistência a compressão para o controle CIV (Maxxion R) foi maior que as amostras experimentais. Ainda, de acordo com o teste ANOVA - Tukey (post-hoc) houve diferença estatisticamente

significante no grupo estudado para todas as amostras híbridas, com exceção apenas para o CIV/HDL-F 1% ( $p < 0,05$ ) (Tabela 10).

Segundo Alatawi; Elsayed; Mohamed (2019), a resistência à compressão é uma característica importante para o CIV a ser usado como material restaurador, devido ao processo mastigatório ao qual é submetido. Para De lima Navarro et al. (2021), o teste de resistência à compressão é o único teste especificado para o CIV na Organização Internacional para Padronização – ISO. Esta propriedade está vinculada a diversos fatores, como a composição química, estrutura do vidro, concentração, tamanho de partícula e peso molecular do ácido policarboxílico, viscosidade e a proporção de pó/líquido (HUANG et al., 2012; NOMOTO; MCCABE, 2001).

No estudo de Alatawi; Elsayed; Mohamed (2019), os autores adicionaram nanopartículas de hidroxiapatita a um CIV (Riva Sel Cure, SDI, Austrália) nas concentrações de 1, 3, 5, 8 e 10% e obtiveram maiores valores de resistência mecânica à compressão nos produtos híbridos com maior peso de nanomaterial incorporado (10% = 149,7 MPa e CIV = 136,4 MPa). Já Noori e Kareem (2020), objetivaram também melhorar as propriedades mecânicas de um cimento de ionômero de vidro (Ketac Molar Easymix 3M) e adicionaram 1, 2,5, 5 e 10% de nanopartículas de óxido de magnésio (MgO) ao cimento. Obtiveram, portanto, um aumento da CS quando da incorporação de 1%, comparado ao controle. Para os autores, o aumento na quantidade de nanopartículas de MgO levou a uma diminuição na resistência do cimento. Ainda segundo eles, o aumento da resistência mecânica está associado ao ajuste criterioso da adição do ativo no cimento, pois o aumento na quantidade de nanopartículas além do nível ideal afetará negativamente a resistência do material. Esses resultados são coerentes com estudos descritos na literatura, em que demonstram que a modificação de CIV's pela adição de nanopartículas é benéfica até certo nível e, a além de certa quantidade, as propriedades de resistência do cimento começam a diminuir.

No estudo relatado por ARITA et al. (2011), os autores avaliaram o comportamento de um CIV convencional Fuji IX GP® (GC, Tokyo, Japão) que foi beneficiado com 8% de hidroxiapatita em três tamanhos variados de partículas (41,3; 23,4 e 21,8 nm). Os resultados mostraram que não houve diferença estatística entre o controle ( $181 \pm 19,4$  MPa) e os produtos beneficiados pelas partículas de maiores tamanhos (41,3 nm); já para

as menores partículas de 23,4 e 21,8 nm os valores foram estatisticamente significativos para CS mesmo apresentando menores valores de resistência em relação ao controle ( $148 \pm 20$  MPa e  $131 \pm 10$  MPa), respectivamente. No presente estudo, portanto, sugere-se que o tamanho da partícula possa ter interferido na melhoria da CS para os grupos híbridos, já que segundo Suwa (1994), a resistência do cimento é influenciada pelo tamanho das partículas, levando a recomendação de que as partículas não devem ser muito finas ou muito grandes para obter alta resistência.

A solução aquosa do ácido poliacrílico do CIV é conhecida como polieletrólito sendo responsável pela reologia e pelo tempo de endurecimento dos cimentos. Durante esta reação, a reticulação das cadeias poliméricas ocorre como resultado do ácido polimérico na superfície do vidro, levando à dissolução e à lixiviação de íons (PAIVA et al., 2018). Segundo Gupta et al. (2019), para que o aditivo adicionado ao CIV aumente a resistência do cimento, ele deve ser adicionado em uma concentração ideal para que não interfira com a matriz normal do cimento, mas sim reforce a matriz formada. Para tanto, avaliaram o efeito da adição de 5, 10, 15 e 20% (m/m) de cerâmica nas propriedades físicas, reológicas e mecânicas de dois CIV's disponíveis comercialmente – GC Fuji I (GC, Tóquio, Japão) e Ketac Cem Radiopaque (3M ESPE AG). O ensaio de compressão mostrou que a adição de 5% da cerâmica não foi capaz de melhorar a resistência à compressão dos materiais (120 MPa - Fuji I e 81,92 MPa - Ketac Cem). Esta só aumentou significativamente ( $p < 0,05$ ) com a adição de 10% do aditivo, correspondendo a 153,42 MPa e 104,73MPa para Fuji I e Ketac Cem, respectivamente. E quando da incorporação de 15 e 20% do aditivo, houve um decréscimo significativo ( $p < 0,05$ ) nos dois cimentos com relação aos controles. Os autores confirmaram com a microscopia de varredura que o aditivo a 10% agiu como um material de enchimento, sendo esta a concentração ideal para formação e reforço das matrizes. Já quando do aumento da concentração, os autores sugerem ter havido uma deficiência do pó da matriz, podendo esta ter sido dificultada. Logo, o reforço estaria suficiente, porém a matriz a ser reforçada insuficiente. Assim, para que ocorra um aumento na CS, deve haver uma concentração ótima da matriz do CIV como aditivo cerâmico.

Moheet et al. (2018), avaliaram a adição de 5, 10, 15 e 20% de nanopartículas de hidroxiapatita (HA)-sílica( $\text{SiO}_2$ ), sendo 89% HA-11%  $\text{SiO}_2$ ; 79% HA-21%  $\text{SiO}_2$  e 65% HA-

35% SiO<sub>2</sub> em um CIV convencional Fuji IX GP (GC, Japão) e obtiveram para a análise da CS, maiores valores de resistência para todos produtos híbridos quando comparado ao controle 119,82 ( $\pm$  20,36 MPa), com exceção para os CIV's beneficiados com 11% de sílica para as amostras de 15 e 20% e quando da incorporação de 21% de sílica, a amostra de 20% apresentou-se menos resistente que o controle. Ainda segundo estes autores, o cimento de ionômero de vidro é um material cerâmico com propriedades mecânicas baseadas no entendimento das fraturas. Para os autores, a quebra desses materiais pode ser explicada pela formação e propagação de trincas.

Segundo Mohammadi; Fattah; Borazjani (2022) devido a grande área específica dos nanomateriais, são necessárias concentrações muito pequenas do ativo para promover melhorias em suas propriedades mecânicas. No estudo de MENEZES-SILVA et al. (2017), os autores observaram que concentrações de 1%, foram suficientes para promover um aumento considerável nas propriedades mecânicas do CIV (Vidrion R, SS White, Brasil), quando da incorporação de nanopartículas de celulose. Ainda, de acordo com os autores, quando as concentrações do ativo foram superiores a 1%, as nanopartículas se agregavam, causando falhas em suas propriedades.

Ainda, El-wassefy; El-mahdy; El-kholany (2018), adicionaram nanopartículas de prata em concentrações de 1, 3 e 5 wt% em um CIV convencional Fuji IX (GP, Japão) e ao avaliar a CS obtiveram menores valores de resistência quando comparado ao controle (136 MPa). Os autores relatam que devido ao tamanho nanométrico do ativo, houve uma dispersão das partículas ao redor das cadeias poliméricas do cimento enfraquecendo a formação da matriz. Com base nisso, acredita-se que tal fato possa ter acontecido no presente trabalho quando da incorporação do HDL-F no CIV.

Pagano et al. (2019), também com a finalidade de melhorar as propriedades mecânicas, térmicas e biológicas de um cimento de ionômero de vidro (Fuji II, GC, Tóquio, Japão), avaliaram a adição de 4% de nanohidroxiapatita, 6% de zinco carnosina e 1,5% de ciprofloxacino na matriz do cimento. A CS foi avaliada nos corpos de prova mantidos a temperatura ambiente em meio seco e úmido após 24h da obtenção. Os autores obtiveram para o CIV controle, maior valor de resistência à compressão para a amostra seca (36,6  $\pm$  6,9 MPa) do que para a amostras úmida (28,1  $\pm$  6,8 MPa) ( $p < 0.05$ ).

Foi visto que de modo geral o comportamento dos materiais parece ter sido afetado pela condição do ambiente.

Já, Menezes-Silva et al. (2019), também avaliaram a CS de um CIV Maxxion, porém nesse caso, e nesse caso mesmo o corpo de prova imerso em água destilada por 23h a 37°C antes do teste, apresentou aproximadamente o valor desejado para CS na dentição decídua com 98,42 MPa ( $\pm 3,67$  – n = 10). Segundo Williams e Billington (1989), os materiais restauradores utilizados nos dentes posteriores devem ser capazes de resistir a uma força mastigatória mínima de 125 MPa e na dentição decídua 100 MPa. Já valores semelhantes ao presente estudo para CS foram encontrados no estudo de Allam e Abd el-geleel (2018) em que avaliaram um CIV do tipo AquaCem (Dentsply, Alemanha) mantidos sob controle de umidade por 23h até a realização da análise e obtiveram 52.45 MPa ( $\pm 1.8$ ).

Bellis et al. (2018), adicionaram partículas de hexametáfosfato-clorexidina (0, 1, 2, 5 e 10% m/m) em um CIV Diamond Carve (Kemdent, Reino Unido). Para o teste de CS as amostras ficaram também sob umidade, mantidas a 37°C por 7 dias até a realização da análise. Os resultados mostraram que não houve diferença estatisticamente significativa entre a resistência do controle e as amostras de 1 e 2%. Já as amostras de 5 e 10% foram significativas, porém de menor valor que o controle, ou seja, até 2% não tiveram impacto da CS em comparação com a amostra controle, enquanto de 5% ou mais tiveram um impacto, porém negativo. Para os autores, ao adicionar materiais como sais de clorexidina aos CIVs, é importante considerar o efeito que a dissolução dos sais pode ter nas propriedades mecânicas do material. E quanto maior a concentração do aditivo, maior a probabilidade de um efeito adverso em propriedades como a resistência. Os autores sugerem ainda que a redução na CS dos materiais testes, pode ser explicada devido ao aumento da porosidade no material, como também relatado por Moheet et al. (2018), ao relatar que a resistência a compressão diminuiu com o aumento do enchimento do ativo no cimento, pois resulta em defeitos e poros, levando à falha. Com base nessas observações, os resultados reduzidos da CS do presente estudo, podem estar relacionados a presença inerente de poros do HDL (CREPALDI; VALIM, 1998).

Ainda, segundo a literatura, os estudos mostram que a adição de vidro bioativo contendo  $Al^{3+}$ , diminuiu acentuadamente a resistência mecânica dos CIV, já que este



elemento é fundamental para a reticulação de sua matriz (MATSUYA; MAEDA; OHTA, 1996; HUANG et al., 2012). No estudo De caluwé et al. (2017), os autores adicionaram vidro bioativo contendo alumínio ( $Al^{3+}$ ) na composição de um CIV visando melhorias nas suas propriedades mecânicas e viram que quanto maior a quantidade desse aditivo, menor foi a CS dos produtos. Esse efeito pode ser atribuído à substituição parcial do alumínio da partícula de vidro de aluminossilicato na fase total de pó, portanto a quantidade relativa de alumínio na mistura de vidro diminui e ligações menos fortes entre o ácido poliacrílico e outros íons liberados, como  $Ca^{2+}$ , são formados. Assim, menos quantidade de alumínio na matriz reticulante é presente. A ligação entre os grupos  $Al^{3+}$  e o grupo carboxílico ( $COO^-$ ) é quase covalente, enquanto a ligação entre  $Ca^{2+}$  e  $COO^-$  é meramente eletrostática e mais fraca. Segundo os autores isso pode explicar por que as combinações do vidro bioativo-CIV se tornam mais fortes a medida que mais  $Al^{3+}$  é incorporado. O mesmo comportamento foi observado no estudo de (HUANG et al., 2012).

Ainda, segundo Lohbauer (2010), a incorporação do metal sódio no cimento, tem influência nas propriedades mecânicas do cimento, pois ele compete com o cálcio e alumínio pelo grupo carboxil do ácido e, portanto, inibem o processo de reticulação da matriz. Tais fatos assemelham-se com os resultados do presente estudo, ao passo que a estrutura da argila é formada pelos cátions bi e trivalente,  $Mg^{2+}$  e  $Al^{3+}$ , respectivamente. Sugerindo que o  $Al^{3+}$  da estrutura lamelar esteja se combinando com os grupos carboxílicos do ácido, reduzindo a ligação do  $Al^{3+}$  da matriz reticulante do cimento com o ácido e, por conseguinte, menos resistente torna-se o material híbrido formado.

No estudo realizado por MENEZES-SILVA et al. (2019), os autores incorporaram 0,2% de nanocristais de celulose (CN) em alguns CIVs (Maxxion, Vidrion R, Vitro Molar, Ketac Molar Easy Mix and Fuji Gold Label 9) e de modo geral, houve melhora nas propriedades mecânicas para os produtos beneficiados. Segundo os autores, o reforço obtido do cimento, pode ser atribuído à natureza aniônica dos nanocristais de celulose que leva a uma forte interação eletrostática entre as cargas positivas do CIV e as cargas negativas dos nanocristais. Já para o presente estudo, é sabido da carga positiva para o HDL-F (+32,6) (CARDOSO, 2018), logo, sugere-se uma repulsão com a matriz positiva do CIV e, por isso, uma redução nas propriedades mecânicas para o CIV híbrido beneficiado pela argila. Ainda, para Mohammadi; Fattah; Borazjani (2022), a melhoria nas

propriedade mecânicas do cimento, pode estar relacionado a capacidade das nanopartículas de celulose se ligarem aos grupos hidroxilas das partículas de vidro e aos grupos carboxílicos do ácido poliacrílico, por meio de ligações de hidrogênio. No caso do HDL-F, sugere-se que inexista a ligação entre a argila e as partículas de vidro do cimento, já que ambas estruturas estão rodeadas por grupamentos de hidroxilas, os quais, se repelem.

Em suma, SUN et al. (2018), relataram que CIVs são quebradiços e geralmente falham pelos vazios e rachaduras da matriz. Logo, é necessário reforçá-lo com cargas para melhorar seu desempenho mecânico e prolongar sua longevidade. No estudo em questão, o valor da CS encontrado para o CIV controle foi de 37,84 MPa (32,16 - 41,59), estando, portanto, abaixo dos valores almejados pela norma ISO, necessitando, portanto, de reforços aditivos que melhorem suas propriedades mecânicas, com base na concentração ideal do ativo, tamanho de partícula, porosidade, acondicionamento dos corpos de prova até análise, competitividade de íons, forças eletrostáticas e de ligação. Todos aspectos relevantes a serem considerados em próximos estudos que visem melhoria da resistência mecânica do CIV utilizando HDL-F.

Os dados relativos à quantificação do fluoreto podem ser vistos na tabela 11. Esta apresenta os valores quantitativos de flúor total (ppm) das amostras estudadas para 1g de pó das amostras, assim como para um corpo de prova (6mm x 4mm) em peso.

**Tabela 11 - Quantificação de flúor total (ppm) das amostras estudadas (HMDS).**

Amostra	Flúor total – (ppm/g)	Peso do corpo de prova (g) – Média ( $\pm$ DP)	Flúor Total – (ppm/corpo de prova)
CIV	28416,40	0,1619 ( $\pm$ 0,01)	<b>4600,61</b>
CIV/HDL-F 1%	55030,52	0,1557 ( $\pm$ 0,01)	<b>8568,23</b>
CIV/HDL-F 2%	58450,40	0,1512 ( $\pm$ 0,01)	<b>8837,70</b>
CIV/HDL-F 5%	60765,20	0,1439 ( $\pm$ 0,01)	<b>8744,11</b>
CIV/HDL-F 10%	75145,20	0,1135 ( $\pm$ 0,00)	<b>8528,98</b>

**Fonte:** própria autoria, 2020.

Observa-se que à medida que a concentração do produto híbrido aumentou, também aumentou a quantidade de flúor total presente no material, quando pra 1g. Porém, quando foi avaliado o quantitativo do fluoreto por corpo de prova, viu-se que os valores não seguiram esse mesmo comportamento de aumento de flúor, e isso, deve-se à densidade dos materiais, sendo 0,55 g/mL e 0,83 g/mL, do CIV e HDL-F, respectivamente.

Com relação aos dados de liberação do  $F^-$ , as tabelas 12 e 13 representam os perfis de liberação deste íon para o teste imediato e após o tempo de endurecimento do material (pós-cura) em  $\mu gF/cm^2$ , totalizando os 21 dias. Estes dados foram obtidos através do cálculo da área total superficial do corpo de prova que foi de  $1\text{ cm}^2$  e os valores então foram expressos em média (desvio padrão) e mediana (intervalo interquartil). Já as figuras 14 e 15, mostram a representação gráfica dessa mesma liberação em porcentagem, pelo mesmo período de tempo.

**Tabela 12 - Liberação de fluoreto em  $\mu\text{gF}/\text{cm}^2$  nos dias estabelecidos para as amostras estudadas (teste-imediato).**

Tempo	CIV	CIV/HDL-F 1%	CIV/HDL-F 2%	CIV/HDL-F 5%	CIV/HDL-F 10%	p
6 horas	0	0,012 (0,08 - 1)	0	0	0	<b>0,018</b>
1 dia	0,004 (0,03 – 0,04)	0,294 (2,1 – 4,7)	0,065 (0,54 – 0,86)	0,017 (0,16 – 0,24)	0,007 (0,06 -0,07)	<b>0,009</b>
2 dias	0	0,036 (0,26 – 0,77)	0	0	0	<b>0,018</b>
3 dias	0,025 (0,22 – 0,3)	0,411 (3,38 – 5,95)	0,134 (1,10 – 1,63)	0,0005 (0,56 – 0,62)	0,039 (0,37 – 0,44)	<b>0,010</b>
5 dias	1,307 ( $\pm$ 8,3)	1,140 ( $\pm$ 2,7)	1,229 ( $\pm$ 16,9)	0,901 ( $\pm$ 4,2)*	0,805 ( $\pm$ 5,1)*	<b>0,001</b>
7 dias	0,946 ( $\pm$ 2,1)	1,019 ( $\pm$ 11,59)	1,100 ( $\pm$ 9,4)	0,776 ( $\pm$ 7,7)	0,598 ( $\pm$ 3,4)*	<b>0,001</b>
14 dias	1,687 ( $\pm$ 2,2)	1,910 ( $\pm$ 24,6)	1,912 ( $\pm$ 12,7)	1,596 ( $\pm$ 7,5)	1,149 ( $\pm$ 10)*	<b>0,001</b>
21 dias	1,533 ( $\pm$ 8,6)	1,341 ( $\pm$ 16)	1,346 ( $\pm$ 1,2)	1,156 ( $\pm$ 9,8)*	0,830 ( $\pm$ 8,1)*	<b>0,001</b>

**Nota:** O asterisco (\*) sobrescrito na mesma linha nos diferentes grupos indica que houve diferença significativa com o controle ( $p < 0,05$ ).

Fonte: própria autoria, 2020.

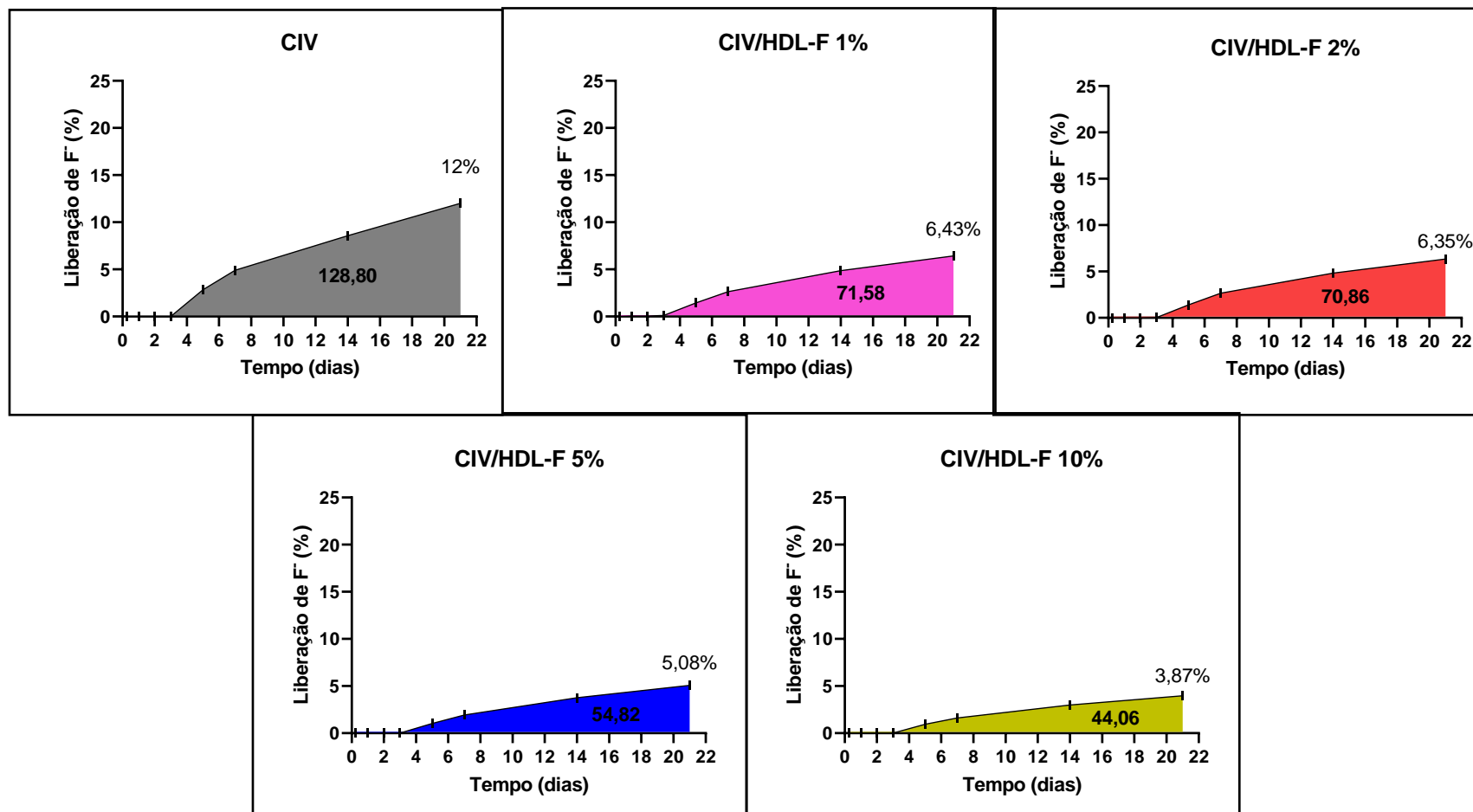
**Tabela 13 - Liberação de fluoreto em  $\mu\text{gF}/\text{cm}^2$  nos dias estabelecidos para as amostras estudadas (pós-cura).**

Tempo	CIV	CIV/HDL-F 1%	CIV/HDL-F 2%	CIV/HDL-F 5%	CIV/HDL-F 10%	p
6 horas	1,03 (9,85 – 10,86)	0,92 (8,38 – 9,50)	0,842 (8,13 – 8,68)	0,808 (4,04 -8,22)	0,617 (5,80 – 6,25)	<b>0,039</b>
1 dia	0,993 ( $\pm$ 0,3)	1,056 ( $\pm$ 0,1)	1,171 ( $\pm$ 1,3)	0,996 ( $\pm$ 0,4)	0,765 ( $\pm$ 0,5)	<b>0,12</b>
2 dias	1,269 ( $\pm$ 0,8)	1,037 ( $\pm$ 0,9)*	1,017 ( $\pm$ 0,4)*	0,950 ( $\pm$ 0,7)*	0,682 ( $\pm$ 0,5)*	<b>0,001</b>
3 dias	1,006 (9,74 – 10,12)	0,866 (8,14 – 9,09)	0,802 (7,93 – 8,23)	0,630 (3,15 – 7,10)	0,538 (5,28 – 5,63)	<b>0,028</b>
5 dias	1,504 (14,54 – 15,12)	1,301 (12,01 – 13,52)	1,188 (11,68 – 12,46)	1,137 (5,68 – 11,53)	0,778 (7,58 – 8,18)	<b>0,035</b>
7 dias	1,231 ( $\pm$ 0,7)	1,308 ( $\pm$ 2,9)	0,989 ( $\pm$ 0,4)	0,558 ( $\pm$ 4,86)	0,640 ( $\pm$ 0,3)	<b>0,017</b>
14 dias	0,1932 ( $\pm$ 0,9)	1,631 ( $\pm$ 1,8)	1,144 ( $\pm$ 5,7)	0,529 ( $\pm$ 5,75)*	0,783 ( $\pm$ 3,05)*	<b>0,008</b>
21 dias	1,483 ( $\pm$ 0,6)	1,004 ( $\pm$ 2,4)	1,050 ( $\pm$ 1,63)	0,634 ( $\pm$ 5,55)*	0,680 ( $\pm$ 0,18)*	<b>0,027</b>

**Nota:** O asterisco (\*) sobrescrito na mesma linha nos diferentes grupos indica que houve diferença significativa com o controle ( $p < 0,05$ ).

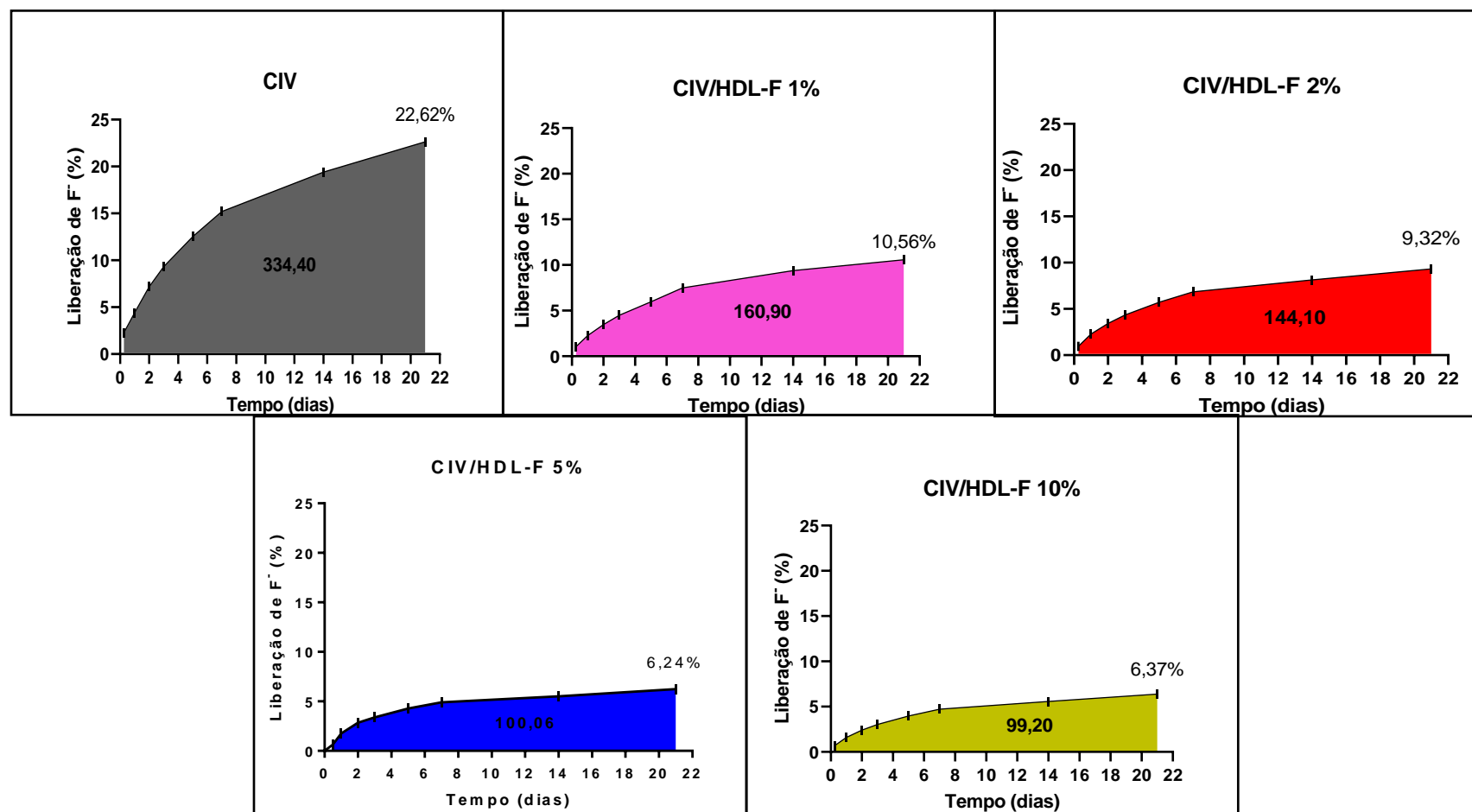
Fonte: própria autoria, 2020.

Figura 14 - Liberação do acumulativo de fluoreto em porcentagem (%) por 21 dias para as amostras estudadas – teste imediato.



Fonte: própria autoria, 2020.

Figura 15 - Liberação do acumulativo de fluoreto em porcentagem (%) por 21 dias para as amostras estudadas – pós-cura (24h).



Fonte: própria autoria, 2020.

Os resultados então mostraram que, para o teste imediato ou pós-molde de liberação de  $F^-$  (Tabela 12), todos os grupos mostraram diferença estatisticamente significativa em todos os intervalos de tempo ( $p < 0,05$ ). E quando se comparou as amostras entre si (Tukey e Mann-Whitney) foi possível observar que a amostra CIV/HDL-F 10% nos dias 5, 7, 14 e 21 foi a que se mostrou significativa em relação ao controle CIV totalizando  $3,428 \mu gF/cm^2$  ao término dos 21 dias e a amostra CIV/HDL-F 5% foi significativa no 5 e 21 dias. Já as amostras com 1 e 2%, não tiveram impacto estatístico quando comparado ao controle para nenhum dos dias de liberação.

Já, os resultados de liberação pós-cura (Tabela 13) revelaram significância estatística para todas as amostras com o controle CIV, no 2 (segundo) dia de liberação. As amostras CIV/HDL-F 5 e 10% foram significativas em relação ao controle para 14 e 21 dias de liberação, com valores variando de  $0,529$  a  $0,783 \mu gF/cm^2$ .

Na representação gráfica (Figura 14 e 15), relacionou-se a porcentagem do fluoreto liberada dos produtos versus o tempo decorrido durante o experimento. Assim, foi possível observar o comportamento *in vitro* dos materiais, envolvendo parâmetros relacionados à quantidade máxima de  $F^-$  liberada (%) durante o tempo pré-estabelecido; a velocidade de liberação do  $F^-$  e magnitude de liberação desse íon (AUC).

Assim, foi visto que, o padrão de liberação do  $F^-$  foi semelhante para todos os produtos híbridos e para o controle CIV, corroborando com a literatura (SIDHU; NICHOLSON, 2016). Além disso, foi possível observar que de modo geral, o acumulativo de  $F^-$  durante os 21 dias para os corpos de prova que passaram pelo período de cura do material apresentaram uma maior liberação, chegando a quase o dobro quando comparado à liberação de fluoreto do teste imediato. Tal comportamento era de se esperar já que após o tempo de endurecimento do material mais flúor esteve em contato com o ácido do líquido e reagiu. Segundo Nicholson; Czarnecka; Limanowska-Shaw (1999), a liberação de fluoreto dos ionômeros aumenta em condições ácidas, o que também acontece pra o HDL fluoretado que tem uma melhor liberação desse ânion também em meio ácido, já visto no estudo de Cardoso et al. (2021).

Fazendo uma associação da liberação de fluoreto com as propriedades mecânicas do material, alguns estudos na literatura correlacionam uma alta liberação de  $F^-$  com baixas propriedades mecânicas, o que relacionam a estrutura e composição do material

(XU; BURGESS, 2003; MOREAU; XU, 2010). Segundo Nicholson (2018), os cimentos de ionômero de vidro passam por um rápido endurecimento inicial e continuam a sofrer alterações por algum tempo, após a finalização desse endurecimento. Esse processo, então é conhecido como maturação ou cura do cimento.

Quando se comparam as amostras entre si, ou seja, na figura 15, onde a cinética foi realizada após as 24h de obtenção do corpo de prova, pode ser visto que o perfil de liberação do CIV isento de argila, mostrou uma liberação mais acentuada de fluoreto com ~15% da liberação do ânion, nos primeiros 7 dias. Em contrapartida, os CIV's híbridos, liberaram menos de 10% no mesmo período de tempo. Este perfil de liberação sugere um padrão de liberação sustentada. Tal fato acredita-se estar associado ao "aprisionamento" do fluoreto pelo HDL, podendo estar intercalado ou mesmo adsorvido na superfície da matriz.

Sendo o HDL um material usado pra liberação controlada de ativo (MISHRA; DASH; PANDEY, 2018) acredita-se que a menor liberação de fluoreto pode ser explicada pela capacidade da argila lamelar (HDL) absorver o flúor da matriz e proporcionar uma liberação lenta e controlada desse íon (TAMMARO et al., 2014). Ainda, a capacidade de um material recarregar e liberar fluoreto vem a ser mais importante do que o flúor total liberado, isto porque, níveis baixos e constante de fluoreto disponíveis por períodos prolongados, tem um potencial anticárie superior a uma alta liberação desse íon em curtos períodos de tempo (TEJANI et al., 2022).

Ademais, ainda para o CIV na análise pós-molde, a partir do sétimo dia percebe-se uma liberação contínua e crescente chegando a 22,62% ao término dos 21 dias. Já os produtos híbridos, tendem a alcançar um patamar lento e constante de liberação, mais perceptível nas amostras de CIV/HDL-F 5 e 10%, com 6,24 e 6,37% ao final dos 21 dias.

Já o perfil de liberação das amostras para o teste imediato (Figura 14), observou-se a liberação do fluoreto a partir do 3 dia, em que na 1 semana (7 dias) a liberação do F<sup>-</sup> para o CIV foi em torno dos 5%. Já para os CIV's híbridos, nesse mesmo período de tempo, menos que 5% de liberação foi observado. Também foi visto o mesmo comportamento de liberação contínua e lenta para os produtos híbridos com o aumento da concentração do HDL, configurando valores de 5,08 e 3,87%, pra 5 e 10%,



respectivamente. Tal comportamento é de interesse na clínica odontológica, visando o controle da cárie dentária com a manutenção constante de íons fluoreto no meio bucal.

Os valores da área sob à curva (AUC) também podem ser observados nos gráficos (Figura 14 e 15) representando a magnitude de liberação. E, afim de melhor entender o mecanismo de liberação do fluoreto, as tabelas 14 e 15, representam os resultados referentes aos dados do ajuste cinético e as figuras do apêndice de M à U, trazem a representação gráfica deste ajuste, para cada modelo cinético estudado, enfatizando o que melhor se ajustou: o de Korsmeyer-Peppas.

Tabela 14 - Parâmetros cinéticos de liberação de fluoreto (Pós-molde).

Amostra	Modelo cinéticos								
	Ordem-zero		Primeira-ordem		Higuchi		Korsmeyer-Peppas		
	K <sub>Z</sub>	R <sup>2</sup>	K <sub>F</sub>	R <sup>2</sup>	K <sub>H</sub>	R <sup>2</sup>	n	K <sub>P</sub>	R <sup>2</sup>
CIV	26,68628	0,98084	-0,106664	0,92363	91,94601	0,86751	1,085372	0,004576	0,98226
CIV/HDL-F 1%	27,10368	0,98228	-0,104456	0,92095	93,67650	0,87224	1,065151	0,002640	0,98314
CIV/HDL-F 2%	27,73300	0,97931	-0,104814	0,91609	95,72190	0,86848	1,067906	0,002599	0,98025
CIV/HDL-F 5%	21,44949	0,98116	0,10841749	0,92544	73,48188	0,86098	1,12227449	0,00174622	0,98394
CIV/HDL-F 10%	16,67294	0,9792	-0,104951	0,91631	57,54954	0,86849	1,067590	0,001621	0,98013

Tabela 15 - Parâmetros cinéticos de liberação de fluoreto (Pós-cura).

Amostra	Modelo cinéticos								
	Ordem-zero		Primeira-ordem		Higuchi		Korsmeyer-Peppas		
	K <sub>Z</sub>	R <sup>2</sup>	K <sub>F</sub>	R <sup>2</sup>	K <sub>H</sub>	R <sup>2</sup>	n	K <sub>P</sub>	R <sup>2</sup>
CIV	61,115380	0,74578	-0,057780	0,88549	238,7603	0,99273	0,475993	0,054943	0,99354
CIV/HDL-F 1%	54,18162	0,71012	-0,056061	0,87272	212,6536	0,98869	0,462300	0,027140	0,99082
CIV/HDL-F 2%	49,78368	0,58011	-0,052217	0,85842	197,7383	0,97766	0,422372	0,026872	0,98836
CIV/HDL-F 5%	34,01435	0,08869	-0,046250	0,61662	137,6687	0,933728	0,369114	0,021399	0,97662
CIV/HDL-F 10%	33,01786	0,53976	-0,051291	0,85625	131,4821	0,97427	0,413605	0,018897	0,98808

Fonte: própria autoria, 2021.

Viu-se, portanto, que o modelo que mais se ajustou aos dados de liberação, através do coeficiente de correlação ( $R^2$ ) foi o de Korsmeyer-Peppas. Os modelos cinéticos têm o objetivo de entender os diferentes processos físicos envolvidos no transporte de substâncias de uma matriz (JOY et al., 2017).

Nesse contexto, de acordo com o ajuste cinético, os produtos do tipo Fick caracterizam uma difusão lenta do fluoreto através da camada externa de HDL (KIM; LEE; PARK, 2018). Já o mecanismo não-Fick compreende tanto o inchaço/relaxamento do HDL, quanto a difusão de fluoreto. Por último, o Caso II ou Super Caso II, a liberação está relacionada ao intumescimento, difusão e erosão da matriz, onde ocorre uma liberação mais acentuada devido à quebra das cadeias internas da matriz e, portanto, uma liberação mais fácil de  $F^-$  (JAIPAL et al., 2016). O  $n$  é o expoente de liberação que, de acordo com o valor numérico, caracteriza o mecanismo de liberação do ativo, sendo  $n < 0,45$  corresponde ao controle da difusão do fármaco (difusão Fick ou Caso I);  $0,45 < n < 0,89$  indicam uma combinação de dois mecanismos (difusão não-Fick ou anômala): difusão da droga e dissolução da matriz e  $n > 0,89$  atribui-se ao fenômeno de relaxamento/dissolução da matriz (transporte Caso II) (LOPES et al., 2005; JOY et al., 2017; AKBARI et al., 2014).

Assim, na tabela 15, é visto que o valor do expoente de liberação ( $n$ ) para os produtos híbridos pós-cura foram de 0,47 e 0,46, para o CIV e CIV/HDL-F 1%, respectivamente. Configurando, portanto, um comportamento não-Fick (anômalo), ou seja, uma liberação mais acentuada do fluoreto através do inchaço/relaxamento da matriz e a difusão do  $F^-$ . Já para os CIV's híbridos de maior concentração (2, 5 e 10%), o valor de  $n$  foi de 0,42, 0,36 e 0,41, configurando um comportamento Fick de liberação, ou seja, uma difusão lenta do fluoreto através da matriz em questão, o que é de interesse na odontologia para o comportamento do material.

Já os parâmetros cinéticos de liberação do fluoreto no pós-molde (tabela 14), configurou valores de  $n$  maiores que 1, caracterizando um mecanismo do tipo transporte Caso II, ou seja, intumescimento da matriz com relaxamento mediante erosão (LOPES et al., 2005). Tal comportamento, pode-se relacionar a liberação do fluoreto ainda de uma matriz imatura, já que a reação não se consolidou totalmente e o flúor não foi exposto a matriz reticulante, estando ainda ligado as partículas vítreas do material.

Dessa forma, essa diferença entre os padrões de liberação do CIV e dos produtos híbridos, relaciona-se a constituição da matriz reticulante do cimento que expõe o fluoreto facilmente pra o meio bucal, configurando uma liberação menos sustentada (não-Fick). Já, com a presença do HDL, este “encapsula” o ânion  $F^-$  pra sua estrutura lamelar, levando a uma difusão mais lenta do ativo (transporte Fickiano). Tal comportamento, foi visto no estudo de Komarala et al. (2018), quando estudou a liberação de um antibiótico da matriz de um HDL Mg/AL e também obtiveram uma liberação lenta e sustentada com o uso do nanomaterial.

Para Seftel; Cool; Lusic (2013), o mecanismo de liberação de um ativo da matriz de um HDL se inicia na parte externa com difusão das substâncias adsorvidas, já a liberação das substâncias internas leva mais tempo. Este mesmo comportamento também foi visto por wei Su; Lin; Yen Uan (2019), quando avaliaram uma resina do tipo Esthet-X Flow beneficiada por HDL-F (LiAl-F) onde as amostras controle e beneficiadas por 3 e 5% da argila, foram mantidas em água deionizada a 37°C, para realização da análise, compreendendo um período de 90 dias. Observaram, portanto, um efeito “*burst*” inicial (primeiros 30 dias) onde a resina isenta de HDL liberou 0,25 ppm de  $F^-$  e quando beneficiada por 3 e 5% do ativo, tiveram 0,86 e 1,13 ppm de liberação, respectivamente. Nas semanas seguintes, a liberação de fluoreto estabilizou para cada amostra, assim, foi relatado dois processos de liberação: de curto prazo ocorrendo na superfície do material e de longo prazo que vem da parte interna do material exibindo liberação mais lenta ou prolongada. Quando da liberação da resina isenta do HDL apresentaram uma rápida declinação da liberação de flúor, já nos materiais híbridos, foi visto uma liberação mais lenta e prolongada.

Tamaro (2014) também avaliou uma resina (Kerr) beneficiada por HDL-F (MgAl-F : 0,7; 5; 10 e 20%) visando uma indução celular da polpa, proliferação e mineralização e observaram uma rápida liberação do fluoreto no início do experimento, seguido por uma liberação constante e linear. Os autores relacionam a liberação a concentração de argila, em que grandes cristais são formados com o aumento da concentração e dessa forma e os íons fluoreto ficam menos disponíveis. Os autores relatam que a argila proporciona uma ancoragem do ativo no composto lamelar inorgânico permitindo uma liberação mais lenta. Comportamento também observado no presente estudo e no trabalho desenvolvido

por Hoxha et al. (2020), quando desenvolveu uma resina beneficiada por HDL do tipo MgAIF e CaALF.

O efeito “*burst*” (explosão) inicial observado pelos autores é conhecido como um fenômeno geral que frequentemente envolve uma liberação rápida inicial da substância do substrato. Essa liberação inicial é favorável pra o processo de remineralização mineral, por restabelecer o cálcio e o fosfato perdidos durante a desmineralização, formando assim, um mineral mais resistente e menos solúvel: a fluorapatita (ARIFA; EPHRAIM; RAJAMANI, 2019). Ademais, Xu; Burgess (2003), relacionam esse efeito inicial do fluoreto a uma ação bactericida. Já a liberação de fluoreto lenta e prolongada, garante reservas de fluoreto de cálcio na superfície dentária que atua continuamente no controle e prevenção do processo cariioso (SILVA et al., 2021).

Novos estudos são necessários para avaliar o comportamento desses novos materiais na saliva artificial (*in vitro*), além de também estudos que avaliem o comportamento destes materiais no ambiente oral, utilizando modelos *in situ* e *in vivo* para um melhor entendimento e compreensão de sua ação remineralizadora e conseqüentemente, prevenção e controle do aparecimento de lesão iniciais e secundárias de cárie dentária.

Os fatores que influenciam o sucesso das restaurações incluem microinfiltração, lesões recorrentes de cárie e fratura da restauração na interface dente e material restaurador (ALREFEAI et al., 2022). A microinfiltração marginal é definida como difusão de líquidos, bactérias, moléculas e íons entre a parede da cavidade e o material restaurador (BACCHI; BACCHI; ANZILIERO, 2013). A longevidade da restauração é essencial devido ao bom selamento marginal, reduzindo assim a infiltração que pode ser a causa de hipersensibilidade, lesões de cárie secundária, deteriorização marginal e patologia pulpar (MIGLANI; GROVER, 2011; SINGLA et al., 2012). Assim, ao longo do tempo, os materiais dentários vêm sendo modificados para proporcionar uma boa vedação marginal.

Nesse contexto, a fim de analisar esse quesito nas amostras estudadas do presente trabalho, os seguintes resultados mostrarão a média do escore e da área de infiltração nos dentes em estudo, assim como o percentual do escore da infiltração entre as amostras do grupo. É importante considerar uma perda amostral ocorrida durante o

processo de corte do dente, assim como gaps existentes na interface dente-restauração. As amostras, portanto, que permaneceram com suas restaurações em perfeita condição, foram consideradas para o estudo e o quantitativo pode ser visto na tabela 15. Para avaliação da média e desvio padrão, a escolha das amostras totalizou o mínimo amostral de  $n=14$  e para os grupos com  $n > 14$ , foi realizado um sorteio de modo aleatório para escolha das amostras e análise estatística dos dados.

Este estudo é o primeiro que avalia a microinfiltração de restaurações de cimento de ionômero de vidro modificado por hidróxidos duplos lamelares fluoretados. Os resultados mostraram que houve uma maior infiltração do corante para o grupo controle CIV, com uma média referente a 2,07 ( $\pm 1,20$ ) de escore. Os grupos experimentais com 2, 5 e 10% revelaram valores menores que 1, configurando, em sua maioria, ausência de infiltração na interface dente-restauração ( $n=14$ ) (Tabela 16; Figura 16). Ainda, de acordo com o teste ANOVA – Tukey (post-hoc) houve diferença estatisticamente significativa para todos os grupos quando comparados ao controle, com exceção apenas para o grupo CIV-HDL-F1% ( $p > 0.05$ ). Ainda, a área de infiltração ( $\text{mm}^2$ ) também pôde ser avaliada e os valores estão descritos também na tabela 16 e na figura 17, onde todos os grupos foram estatisticamente significativos com relação ao controle ( $p = 0,003$ ).

Ademais, na tabela 17, é possível observar quantitativamente a porcentagem de infiltração por grupo. Cinquenta e sete por cento (57,1%) das amostras para o controle CIV apresentaram penetração do corante envolvendo até a parede axial da cavidade. Já os produtos híbridos (CIV/HDL-F) nas concentrações estudadas: 1, 2, 5 e 10% apresentaram redução na infiltração, com 28,5; 27,7; 0 e 6,6%, respectivamente, quando da análise do maior grau de infiltração (score 3). Observou-se, que com o aumento da concentração do ativo, a infiltração foi diminuída. No entanto, para a amostra CIV/HDL-F 10%, houve uma retomada do grau de infiltração, podendo estar associada a menor resistência mecânica, para a concentração em questão.

A figura 18, representa exemplos de imagens de amostras representativas para a microinfiltração em cada grupo.

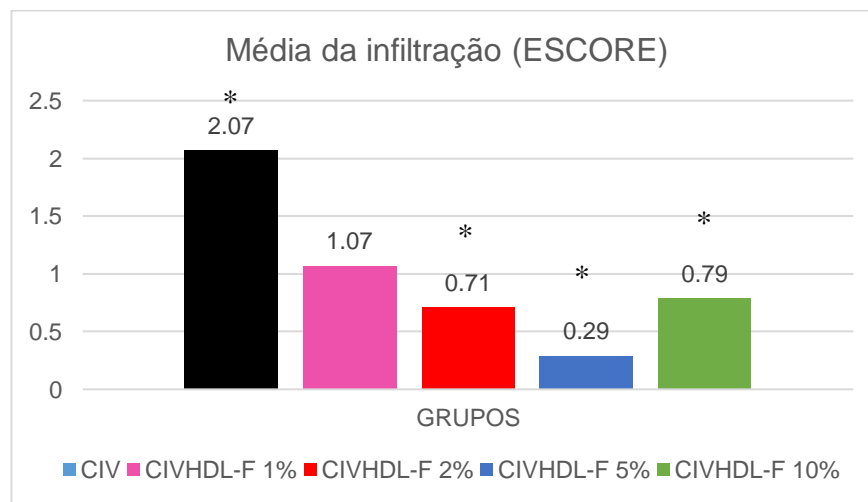
**Tabela 16 - Média e desvio padrão dos escores referentes a infiltração dos grupos estudados (n=14).**

Grupos/Variável	CIV	CIV/HDL-F1%	CIV/HDL-F2%	CIV/HDL-F5%	CIV/HDL-F10%	p
Média da infiltração (score)	2,07* (±1,20)	1,07 (±1,38)	0,71* (±1,26)	0,29* (±0,46)	0,79* (±0,97)	0,001
Área infiltrada (mm <sup>2</sup> )	0,5351* (±0,67)	0,1432* (±0,21)	0,1384* (± 0,26)	0,0437* (± 0,09)	0,0991* (± 0,12)	0,003

**Nota:** O asterisco sobrescrito nos diferentes grupos indica que houve diferença significativa entre eles ( $p < 0.05$ ).

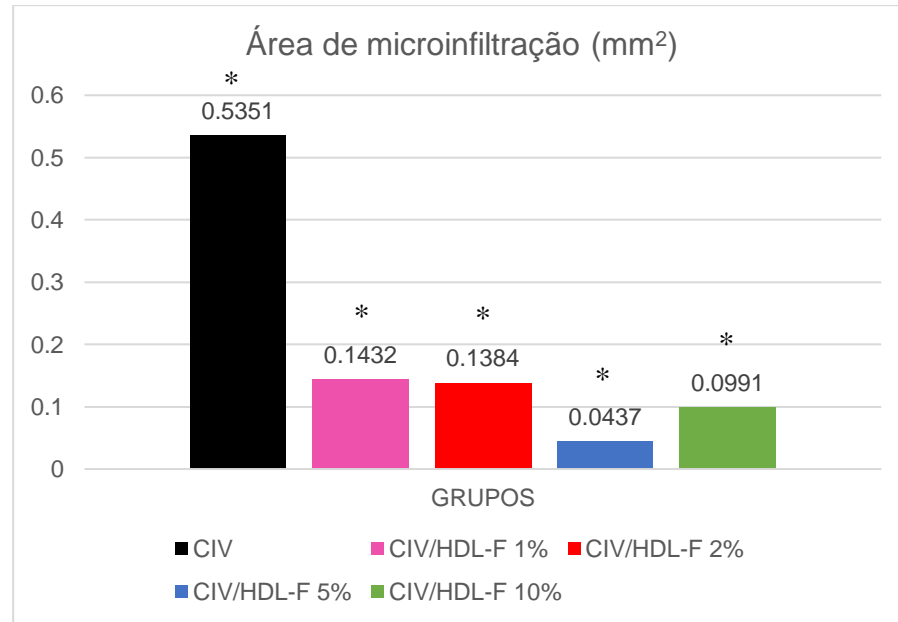
**Fonte:** própria autoria, 2022.

**Figura 16 - Comparação gráfica dos valores médios da infiltração nos grupos estudados (n=14).**



**Nota:** O asterisco sobrescrito representado no gráfico representa que houve diferença significativa com o controle ( $p < 0.05$ ).

**Fonte:** própria autoria, 2022.

**Figura 17** - Representação gráfica da infiltração por área (mm<sup>2</sup>).

**Nota:** O asterisco sobrescrito representado no gráfico representa que houve diferença significativa com o controle ( $p < 0.05$ ).

**Fonte:** própria autoria, 2022.

**Tabela 17** - Distribuição das amostras com os escores correspondentes as microinfiltrações.

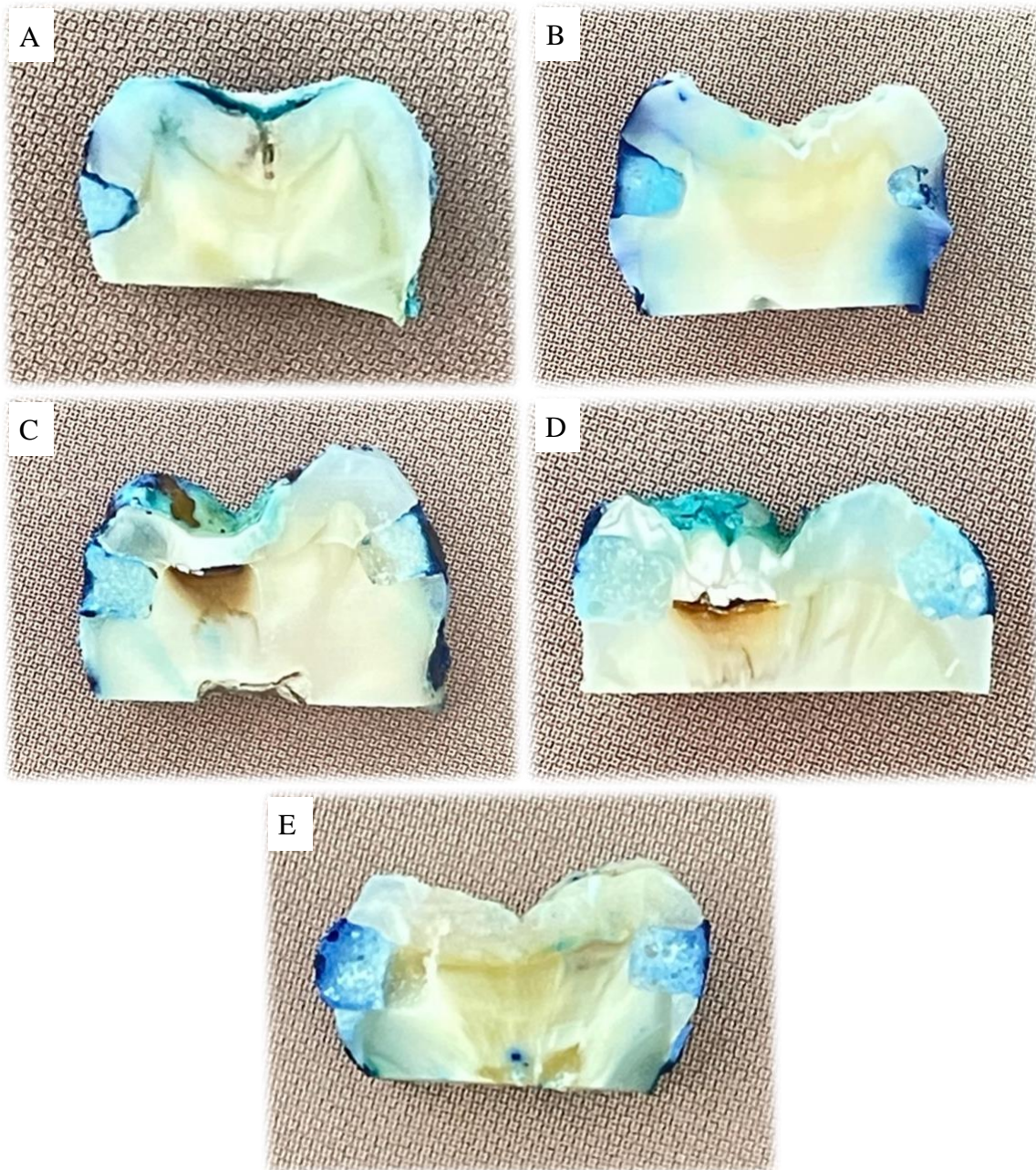
Grupo	Número de amostras	Escore para microinfiltração (%)			
		0	1	2	3
CIV	14	2 (14,4)	3 (21,4)	1 (7,1)	8 (57,1)
CIV/HDL-F 1%	14	8 (57,1)	1 (7,1)	1 (7,1)	4 (28,5)
CIV/HDL-F 2%	18	12 (66,6)	1 (5,5)	0	5 (27,7)
CIV/HDL-F 5%	24	19 (79,1)	5 (20,8)	0	0
CIV/HDL-F 10%	15	7 (46,6)	5 (33,3)	2 (13,3)	1 (6,6)
Valor de p	0,001				

**Nota:** CIV: cimento de ionômero convencional; CIV/HDL-F 1%: cimento modificado com 1% de HDL-F; CIV/HDL-F 2%: cimento modificado com 2% de HDL-F; CIV/HDL-F 5%: cimento modificado com 5% de HDL-F; CIV/HDL-F 10%: cimento modificado com 10% de HDL-F. Valor de p (0,001) estatisticamente significativo ( $p < 5$ ).

**Fonte:** própria autoria, 2022.



**Figura 18** – Exemplos de amostras representativas para a microinfiltração.



**Nota:** Em A: amostra CIV, com escore 3 - penetração do corante envolvendo a parede axial; em B: amostra CIV/HDL-F 1, % com escore 2 – penetração do corante envolvendo mais da metade ao longo da parede oclusal; em C: amostra CIV/HDL-F 2%, com escore 1 – penetração parcial do corante até a metade da parede oclusal ou gengival; em D: amostra CIV/HDL-F 5%, com escore 0: sem penetração do corante; em E: amostra CIV/HDL-F 10%, com escore 0: sem penetração do corante.

**Fonte:** própria autoria, 2022.

A adesão química do CIV ao dente é alcançada através da reação de quelação do grupo carboxilato do ácido poliacrílico com o cálcio da apatita do esmalte e da dentina e essa adesão tem sido citada na literatura como a vantagem principal do cimento (LOHBAUER, 2010; SILVA et al., 2013; SINGLA et al., 2012). Segundo Wilson; Prosser; Powis (1983), a adesão se dá através do mecanismo de ligação iônica entre o ácido do cimento e o dente e se fundamenta na força de união aos tecidos dentais, sendo maior no esmalte, devido a maior quantidade de hidroxiapatita presente.

Quando da incorporação de 0,2% de nanocristais de celulose a um cimento de ionômero de vidro, autores relataram que existiu uma variação na distribuição de tamanho de partículas e então, o ativo, nesse caso, a celulose, pôde ocupar os espaços vazios entre as partículas de vidro não reagidas da matriz e puderam, então, disponibilizar mais grupos carboxílicos para promover ligações adicionais do ácido poliacrílico ao dente e, assim, reforçar a adesão do cimento ao dente (MENEZES-SILVA et al., 2019c). O mesmo foi relato, por Mohammadi; Fattah; Borazjani (2022), quando incorporaram 1% de nanocristais de celulose em um CIV Fuji IX (CG), a fim de avaliar a microfiltração do material e também obtiveram melhorias na propriedade adesiva, fundamentando-se na mesma consideração da heterogeneidade das partículas e, por conseguinte, mais grupamento carboxílicos disponíveis pra se ligar ao dente.

Acredita-se, portanto, que o fato citado acima, se assemelhe aos dados obtidos no presente estudo. Ao passo que, o HDL-F presente na matriz do CIV, ocupe o espaço entre as partículas de vidro, limitando a reação destas com as cadeias poliméricas do ácido, promovendo maior disponibilidade dos grupamentos carboxílicos ao dente, gerando mais adesão na interface dente-restauração. No entanto, como já visto anteriormente, a resistência mecânica (CS) do material fica comprometida, pois sugere-se que nessa “ocupação” do HDL, o  $Al^{3+}$  reaja com o grupo carboxílico primeiro, ao invés, do  $Ca^{2+}$  ser prioridade nessa ligação, o qual é responsável pela presa inicial do material e o seu endurecimento (LOHBAUER, 2010). Além disso, exista a presença de poros característicos do HDL, assim como a repulsão das hidroxilas da argila com as partículas vítreas do cimento.

Uma outra razão provável para aumentar a adesão dos produtos híbridos ao dente, é que o inchaço do HDL-F com a solução de ácido poliacrílico aumenta a

reatividade da argila com a estrutura do dente, isto porque existem muitos grupos hidroxilas na estrutura química do HDL. Assim, provavelmente aumentam as ligações químicas entre os grupos hidroxila da lamela da argila e os íons cálcio e fosfato da estrutura dental. Esta suposição, assemelha-se com o descrito na literatura quando da incorporação da nanocelulose ao cimento e melhoria de sua adesão (SILVA et al., 2013).

Tomando como entendimento, que o preenchimento da argila acontece por entre as partículas de vidro do cimento, existe a melhora na adesão do material ao dente, além de permitir uma liberação sustentada de flúor a longo prazo, onde segundo Lohbauer (2010), essa liberação de fluoreto especialmente nas lacunas marginais entre o material restaurador e o dente, ajuda a prevenir lesões de cáries secundárias.

Em suma, os resultados obtidos no presente estudo *in vitro* e *ex vivo*, pode não ser diretamente atribuído a condição clínica vivenciada no consultório. Porém, criam algumas informações importantes sobre o desempenho dos materiais restaurados analisados. Com base nisso, o CIV modificado por HDL-F vem a ser um material restaurador odontológico favorável para ser utilizado para aplicação clínica geral, em odontopediatria e na dentição permanente sem esforço. Para confirmar as propriedades e características superiores observadas nas restaurações com cimento modificado por HDL-F, estudos com tamanho amostrais maiores, avaliando outras propriedades como biocompatibilidade, microbiológico, estabilidade de cor, e também estudos clínicos *in vivo* são sugeridos.

## 6 CONCLUSÕES

A caracterização do cimento de ionômero de vidro e dos cimentos modificados pela argila do tipo hidróxido duplo lamelar fluoretado, representou de forma estrutural o comportamento dos materiais como amorfo. Ainda, a composição química dos grupos estudados, configurou a presença de grupos funcionais e elementos inerentes ao material, em especial o magnésio (Mg) nos produtos híbridos.

Não houve melhora significativa da resistência à compressão axial nas amostras estudadas com relação ao controle. A liberação do fluoreto (F<sup>-</sup>) configurou um comportamento sustentado e controlado desse íon ao longo dos 21 dias. Para os

produtos modificados, a percentagem de liberação foi inversamente proporcional à concentração do ativo adicionado ao cimento, ou seja, à medida que a concentração do HDL-F aumentou, menor foi a taxa de liberação no tempo pré-estabelecido, configurando uma liberação do tipo Fick para os produtos: CIV/HDL-F 2, 5 e 10% pós-cura, com uma difusão lenta do fluoreto através da camada externa de HDL, o que é de interesse na prática clínica odontológica.

Os escores de microinfiltração foram menores que o controle CIV para os cimentos modificados, configurando uma redução significativa da infiltração com o aumento da concentração do ativo, até a adição de 5%.

Em suma, a liberação sustentada do íon fluoreto, associada a redução da resistência mecânica e a melhora da adesão dos produtos, relacionam-se a propriedades e características do tipo e concentração do ativo, porosidade do material, competitividade de ânions, aprisionamento do fluoreto, ligações eletrostáticas e químicas, tamanho das partículas, composição das estruturas, entre outros.

Assim, conclui-se que a adição do hidróxido duplo lamelar fluoretado ao cimento de ionômero de vidro mostrou ser um forte aliado na melhoria das propriedades de liberação do fluoreto ( $F^-$ ), assim como na adesão. E o produto CIV/HDL-F 5% melhorou significativamente a adesão do cimento de ionômero de vidro ao elemento dentário. Logo, pode ser sugerido como um potencial material restaurador de uso na prática clínica odontológica. No entanto, é plausível, que novos estudos, *in vivo*, venham a ser desenvolvidos, visando conhecer seu comportamento em meio bucal, além de estratégias que visem fortalecer sua resistência mecânica.

Nesse sentido, esses materiais podem ser também utilizados como selantes para dentes ainda em irrupção, onde a resistência é de menor importância e a liberação contínua e sustentada de fluoreto é considerada benéfica para o controle e a prevenção de lesões de cárie.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGUILAR-PEREZ, D. et al. Antibacterial activity of a glass ionomer cement doped with copper nanoparticles. **Dental Materials Journal**, v. 39, n. 3, p. 389–396, 2020.
- AKBARI, J. et al. Formulation and characterization of Cetylpyridinium Chloride bioadhesive tablets. **Advanced Pharmaceutical Bulletin**, v. 4, n. 4, p. 385–390, 2014.
- ALATAWI, R. A. S.; ELSAYED, N. H.; MOHAMED, W. S. Influence of hydroxyapatite nanoparticles on the properties of glass ionomer cement. **Journal of Materials Research and Technology**, n. x x, p. 6–11, 2018.
- ALATAWI, R. A. S.; ELSAYED, N. H.; MOHAMED, W. S. Influence of hydroxyapatite nanoparticles on the properties of glass ionomer cement. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 8, n. 1, p. 344–349, 2019.
- ALGAILANI, U. et al. Comparing occlusal and cervical microleakage in class V restorations using two different nanohybrid resin composite with different insertion techniques. **Materials Today: Proceedings**, v. 60, p. 1736–1740, 2022.
- ALKAHTANI, R. N. The implications and applications of nanotechnology in dentistry: A review. **Saudi Dental Journal**, v. 30, n. 2, p. 107–116, 2018.
- ALLAM, G.; ABD EL-GELEEL, O. Evaluating the Mechanical Properties, and Calcium and Fluoride Release of Glass-Ionomer Cement Modified with Chicken Eggshell Powder. **Dentistry Journal**, v. 6, n. 3, p. 40, 2018.
- ALREFEAI, M. H. et al. Influence of methylene blue, Riboflavin, and indocyanine green on the bond strength of caries affected dentin when bonded to resin-modified glass ionomer cement. **Photodiagnosis and Photodynamic Therapy**, v. 38, n. March, p. 102792, 2022.
- AMEENA SHIRIN, V. K. et al. Advanced drug delivery applications of layered double hydroxide. **Journal of Controlled Release**, v. 330, n. August 2020, p. 398–426, 2021.
- ARIFA, M. K.; EPHRAIM, R.; RAJAMANI, T. Recent Advances in Dental Hard Tissue Remineralization: A Review of Literature. **International Journal of Clinical Pediatric Dentistry**, v. 12, n. 2, p. 139–144, 2019.
- ARITA, K. et al. Hydroxyapatite particle characteristics influence the enhancement of the mechanical and chemical properties of conventional restorative glass ionomer cement. **Dental Materials Journal**, v. 30, n. 5, p. 672–683, 2011.
- ARRABITO, G. et al. Layered double hydroxides: A toolbox for chemistry and biology. **Crystals**, v. 9, n. 7, 2019.
- ASMUSSEN, E.; PEUTZFELDT, A. Long-term fluoride release from a glass ionomer cement, a compomer, and from experimental resin composites. **Acta Odontologica Scandinavica**, v. 60, n. 2, p. 93–97, 2002.
- BACCHI, A. C.; BACCHI, A. C.; ANZILIERO, L. O cimento de ionômero de vidro e sua utilização nas diferentes áreas odontológicas. **Perspectiva local Erechin março/ 2013**,

v. 37, n. 137, p. 103–114, 2013.

BAHROLOLOOMI, Z.; RAZAVI, F.; SOLEYMANI, A. A. Comparison of micro-leakage from resin-modified glass ionomer restorations in cavities prepared by Er: YAG (Erbium-doped Yttrium Aluminum Garnet) laser and conventional method in primary teeth. **Journal of Lasers in Medical Sciences**, v. 5, n. 4, p. 183–187, 2014.

BALA, W. A. et al. Investigation of anti-bacterial activity and cytotoxicity of calcium fluoride nanoparticles. **Journal of Fluorine Chemistry**, v. 193, p. 38–44, 2017.

BARANDEHFARD, F. et al. The addition of synthesized hydroxyapatite and fluorapatite nanoparticles to a glass-ionomer cement for dental restoration and its effects on mechanical properties. **Ceramics International**, v. 42, n. 15, p. 17866–17875, 2016.

BELLIS, C. A. et al. Glass ionomer cements with milled, dry chlorhexidine hexametaphosphate filler particles to provide long-term antimicrobial properties with recharge capacity. **Dental Materials**, p. 1–10, 2018.

BENÍCIO, L. P. F. et al. Hidr??xidos duplos lamelares: Nanomateriais para aplica????es na agricultura. **Revista Brasileira de Ciencia do Solo**, v. 39, n. 1, p. 1–13, 2015.

BERTOLINI, M. J. et al. Caracterização de cimento odontológico obtido a partir de um vidro preparado pelo método dos precursores poliméricos. **Quimica Nova**, v. 28, n. 5, p. 813–816, 2005.

BINI, M. et al. Layered double hydroxides intercalated with fluoride and methacrylate anions as multifunctional filler of acrylic resins for dental composites. **Applied Clay Science**, v. 197, n. July, 2020.

BISPO, L. B. RESINA COMPOSTA NANOPARTICULADA : HÁ SUPERIORIDADE NO SEU EMPREGO ? Nanoparticle Composite : Is there superiority in its use ? p. 21–24, 2010.

BONIFÁCIO, C. C. et al. Physical-mechanical properties of glass ionomer cements indicated for atraumatic restorative treatment. **Australian Dental Journal**, v. 54, n. 3, p. 233–237, 2009.

BORGES, F. T. et al. Gels on Root Dentin. v. 18, n. 5, p. 453–460, 2010.

BOTELHO, M. G. Inhibitory effects on selected oral bacteria of antibacterial agents incorporated in a glass ionomer cement. **Caries Research**, v. 37, n. 2, p. 108–114, 2003.

BOUAZIZ, Z. et al. Chemosphere Dual role of layered double hydroxide nanocomposites on antibacterial activity and degradation of tetracycline and oxytetracycline. **Chemosphere**, v. 206, p. 175–183, 2018.

BUKHTIYAROVA, M. V. A review on effect of synthesis conditions on the formation of layered double hydroxides. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 269, p. 494–506, 2019.

CALARCO, A. et al. Long-term fluoride release from dental resins affects STRO-1+ cell behavior. **Journal of Dental Research**, v. 94, n. 8, p. 1099–1105, 2015.

CARDOSO, C. S. et al. Layered double hydroxides for controlled fluoride release. **Brazilian Oral Research**, v. 35, p. 1–13, 2021.

CARDOSO, L. P. Estudo da remoção de compostos orgânicos derivados da produção de poliéster presentes em efluentes industriais, por meio de sorção em hidróxidos duplos lamelares do sistema Mg-Al-CO<sub>3</sub>. p. 107, 2002.

CHANG, Q. et al. Sono-assisted preparation of magnetic magnesium-aluminum layered double hydroxides and their application for removing fluoride. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 18, n. 2, p. 553–561, 2011.

CHEN, J. et al. Antibacterial and mechanical properties of reduced graphene-silver nanoparticle nanocomposite modified glass ionomer cements. **Journal of Dentistry**, v. 96, n. April, p. 103332, 2020.

CHOUDARY, B. M. et al. The first example of heterogeneous oxidation of secondary amines by tungstate-exchanged Mg-Al layered double hydroxides: A green protocol. **Green Chemistry**, v. 4, n. 3, p. 279–284, 2002.

CIBIM, D. D. et al. Novel nanotechnology of TiO<sub>2</sub> improves physical-chemical and biological properties of glass ionomer cement. **International Journal of Biomaterials**, v. 2017, 2017.

CREANOR S.L.A · CARRUTHERS L.M.C.A · SAUNDERS W.P.B · STRANG R.C · FOYE R.H. **Fluoride Uptake and Release Characteristics of Glass Ionomer Cements**, [s.d.].

CREPALDI, E. L.; VALIM, J. B. Hidróxidos duplos lamelares: Síntese, estrutura, propriedades e aplicações. **Química Nova**, v. 21, n. 3, p. 300–311, 1998.

CUNHA, 2012. Materiais híbridos orgânico-inorgânico: espécies de interesse farmacológico imobilizadas em hidróxidos duplo lamelares. p. 1–134, 2012.

CUNHA, M. A. Síntese e caracterização de Hidroxiapatita nanoestruturada obtidos por aspersão de solução em chama. p. 60, 2010.

CUNHA, M. V. P. O.; CORRÊA, J. A. M. Síntese e caracterização de hidróxidos duplos a partir da lama vermelha (Synthesis and characterization of layered double hydroxides from red mud). **Cerâmica**, v. 57, p. 85–93, 2011.

DANELON, M. et al. Effect of fluoride toothpaste with nano-sized trimetaphosphate on enamel demineralization: An in vitro study. **Archives of Oral Biology**, v. 78, p. 82–87, 2017.

DE CALUWÉ, T. et al. Addition of bioactive glass to glass ionomer cements: Effect on the physico-chemical properties and biocompatibility. **Dental Materials**, v. 33, n. 4, p. e186–e203, 2017.

DE LIMA NAVARRO, M. F. et al. Consensus on glass-ionomer cement thresholds for restorative indications. **Journal of Dentistry**, v. 107, n. February, 2021.

DE OLIVEIRA, B. M. B. et al. Influence of external energy sources on the dynamic setting process of glass-ionomer cements. **Dental Materials**, v. 35, n. 3, p. 450–456,

2019.

DELIPERI, S.; BARDWELL, D. N.; WEGLEY, C. Restoration Interface Microleakage Using One Total-etch and Three Self-etch Adhesives. **Operative Dentistry**, v. 32, n. 2, p. 179–184, 2007.

DIEM, V. T. K. et al. The effect of a nano-filled resin coating on the 3-year clinical performance of a conventional high-viscosity glass-ionomer cement. **Clinical Oral Investigations**, v. 18, n. 3, p. 753–759, 2014.

E.A.P. DE MAEYER<sup>1</sup>, R.M.H. VERBEECK<sup>2</sup>, AND C. W. J. V. Infrared Spectrometric Study of Acid-degradable Glasses. p. 552–556, 2002.

EL-WASSEFY, N. A.; EL-MAHDY, R. H.; EL-KHOLANY, N. R. The impact of silver nanoparticles integration on biofilm formation and mechanical properties of glass ionomer cement. **Journal of Esthetic and Restorative Dentistry**, v. 30, n. 2, p. 146–152, 2018.

ELHALIL, A. et al. Defluoridation of groundwater by calcined Mg/Al layered double hydroxide. **Emerging Contaminants**, v. 2, n. 1, p. 42–48, 2016.

FAN, J.; XU, Z.; ZHENG, S. Comment on “Factors influencing the removal of fluoride from aqueous solution by calcined Mg-Al-CO<sub>3</sub>layered double hydroxides”. **Journal of Hazardous Materials**, v. 139, n. 1, p. 175–177, 2007.

FEATHERSTONE, J. D. B. Prevention and reversal of dental caries: Role of low level fluoride. **Community Dentistry and Oral Epidemiology**, v. 27, n. 1, p. 31–40, 1999a.

FEATHERSTONE, J. D. B. Prevention and reversal of dental caries: Role of low level fluoride. **Community Dentistry and Oral Epidemiology**, v. 27, n. 1, p. 31–40, 1999b.

FILHO, A. P. R. et al. Community interventions and strategies for caries control in Latin American and Caribbean countries. **Brazilian Oral Research**, v. 35, p. 1–17, 2021.

FREIRE, W. P. et al. Desenvolvimento e caracterização microestrutural e mecânica de cimentos de ionômero de vidro. v. 2, p. 87–95, 2013.

G. VERMEERSCH, G. L. & J. V. Fluoride release from glass–ionomer cements, compomers and resin composites. **Journal of Oral Rehabilitation**, v. 28, n. 1, p. 26–32, 2007.

GHAFFAR, H. et al. Development and Characterization of Bioadhesive Film Embedded with Lignocaine and Calcium Fluoride Nanoparticles. **AAPS PharmSciTech**, v. 21, n. 2, p. 1–12, 2020.

GOENKA, S.; BALU, R.; SAMPATH KUMAR, T. S. Effects of nanocrystalline calcium deficient hydroxyapatite incorporation in glass ionomer cements. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v. 7, p. 69–76, 2012.

GORSETA, K. et al. The effect of petroleum jelly, light-cured varnish and different storage media on the flexural strength of glass ionomer dental cements. **Acta Biomaterialia Odontologica Scandinavica**, v. 2, n. 1, p. 55–59, 2016.



- GROBLER, S. R.; ROSSOUW, R. J.; VAN WYK KOTZE, T. J. A comparison of fluoride release from various dental materials. **Journal of Dentistry**, v. 26, n. 3, p. 259–265, 1998.
- GUPTA, A. A. et al. Assessing the effect of ceramic additives on the physical, rheological and mechanical properties of conventional glass ionomer luting cement – An in-vitro study. **Heliyon**, v. 5, n. 7, p. e02094, 2019.
- HANNIG, M.; HANNIG, C. Nanotechnology and its role in caries therapy. **Advances in dental research**, v. 24, n. 2, p. 53–57, 2012.
- HESSE, D. et al. Clinical wear of approximal glass ionomer restorations protected with a nanofilled self-adhesive light-cured protective coating. **Journal of applied oral science : revista FOB**, v. 26, p. e20180094, 2018.
- HOLMGREN, C. J.; ROUX, D.; DOMÉJEAN, S. Minimal intervention dentistry: Part 5. Atraumatic restorative treatment (ART)-a minimum intervention and minimally invasive approach for the management of dental caries. **British Dental Journal**, v. 214, n. 1, p. 11–18, 2013.
- HOXHA, A. et al. Layered double hydroxide fluoride release in dental applications: A systematic review. **Dentistry Journal**, v. 7, n. 3, p. 1–14, 2019.
- HOXHA, A. et al. Novel fluoride rechargeable dental composites containing MgAl and CaAl layered double hydroxide (LDH). **Dental Materials**, v. 36, n. 8, p. 973–986, 2020.
- HOXHA, A. et al. Fluoride rechargeable layered double hydroxide powders for dental applications. **Applied Clay Science**, v. 200, n. October 2020, p. 105863, 2021.
- HUANG, X. et al. Anti-biofilm effect of glass ionomer cements incorporated with chlorhexidine and bioactive glass. **Journal Wuhan University of Technology, Materials Science Edition**, v. 27, n. 2, p. 270–275, 2012.
- IMAZATO, S. Bio-active restorative materials with antibacterial effects: New dimension of innovation in restorative dentistry. **Dental Materials Journal**, v. 28, n. 1, p. 11–19, 2009.
- INNES, N. P. T. et al. Managing Carious Lesions: Consensus Recommendations on Terminology. **Advances in dental research**, v. 28, n. 2, p. 49–57, 2016.
- ISLAM, M.; PATEL, R. Nitrate sorption by thermally activated Mg/Al chloride hydrotalcite-like compound. **Journal of Hazardous Materials**, v. 169, n. 1–3, p. 524–531, 2009.
- JAIPAL, A. et al. Controlled release effervescent buccal discs of buspirone hydrochloride: In vitro and in vivo evaluation studies. **Drug Delivery**, v. 23, n. 2, p. 452–458, 2016.
- JEEVANANDAM, J. et al. Review on nanoparticles and nanostructured materials: History, sources, toxicity and regulations. **Beilstein Journal of Nanotechnology**, v. 9, n. 1, p. 1050–1074, 2018.
- JOY, M. et al. Layered double hydroxide using hydrothermal treatment: morphology

evolution, intercalation and release kinetics of diclofenac. **Frontiers of Materials Science**, v. 11, n. 4, p. 395–408, 2017.

KAMEDA, T.; OBA, J.; YOSHIOKA, T. Continuous treatment of boron and fluoride in aqueous solutions using a column loaded with granulated Mg-Al layered double hydroxides intercalated with nitrates. **Journal of Water Process Engineering**, v. 8, n. 3, p. 195–201, 2015.

KERBY, R. E.; BLEIHOLDER, R. F. Physical Properties of Stainless-steel and Silver-reinforced Glass-ionomer Cements. **Journal of Dental Research**, v. 70, n. 10, p. 1358–1361, 1991.

KIDD, E. A. M.; FEJERSKOV, O. What constitutes dental caries? Histopathology of carious enamel and dentin related to the action of cariogenic biofilms. **Journal of Dental Research**, v. 83, n. SPEC. ISS. C, 2004.

KIM, A. R.; LEE, S. L.; PARK, S. N. Properties and in vitro drug release of pH- and temperature-sensitive double cross-linked interpenetrating polymer network hydrogels based on hyaluronic acid/poly (N-isopropylacrylamide) for transdermal delivery of luteolin. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 118, n. 2017, p. 731–740, 2018.

KIM, D. et al. Sol – gel-derived bioactive glass nanoparticle-incorporated glass ionomer cement with or without chitosan for enhanced mechanical and biomineralization properties. **Dental Materials**, v. 33, n. 7, p. 805–817, 2017.

KLOPROGGE, J. T.; FROST, R. L. Fourier transform infrared and Raman spectroscopic study of the local structure of Mg-, Ni-, and Co-hydroxycalcites. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 146, n. 2, p. 506–515, 1999.

KOMARALA, E. P. et al. Studies on drug release kinetics and antibacterial activity against drug-resistant bacteria of cefotaxime sodium loaded layered double hydroxide-fenugreek nanohybrid. **New Journal of Chemistry**, v. 42, n. 1, p. 129–136, 2018.

KUTHATI, Y.; KANKALA, R. K.; LEE, C. H. Layered double hydroxide nanoparticles for biomedical applications: Current status and recent prospects. **Applied Clay Science**, v. 112–113, n. October 2017, p. 100–116, 2015.

LOHBAUER, U. Dental Glass Ionomer Cements as Permanent Filling Materials? — Properties, Limitations and Future Trends. p. 76–96, 2010.

LOPES, C. M. et al. Formas farmacêuticas de liberação modificada : polímeros hidrofílicos. v. 41, 2005.

LOW, J. et al. Two-dimensional layered composite photocatalysts. **Chemical Communications**, v. 50, n. 74, p. 10768–10777, 2014.

LOY, C. W. et al. Investigation of the siliceous hydrogel phase formation in glass-ionomer cement paste. **Physica B: Condensed Matter**, 2017.

LV, L. et al. Factors influencing the removal of fluoride from aqueous solution by calcined Mg–Al–CO<sub>3</sub> layered double hydroxides. **Journal of Hazardous Materials**, v.

133, n. 1–3, p. 119–128, 2006.

LV, L. et al. Treatment of high fluoride concentration water by MgAl-CO<sub>3</sub> layered double hydroxides: Kinetic and equilibrium studies. **Water Research**, v. 41, n. 7, p. 1534–1542, 2007.

MACHIULSKIENE, V. et al. Terminology of Dental Caries and Dental Caries Management: Consensus Report of a Workshop Organized by ORCA and Cariology Research Group of IADR. **Caries Research**, v. 54, n. 1, p. 7–14, 2020.

MARIA, K.; MEIRA, S. Dentifrícios Fluoretados : Estudos De Interferentes Na Concentração E Análise De Flúor Por Potenciometria. 2015.

MENEZES-SILVA, R. et al. Biocompatibility of a new dental glass ionomer cement with cellulose microfibrils and cellulose nanocrystals. **Brazilian Dental Journal**, v. 28, n. 2, p. 172–178, 2017.

MENEZES-SILVA, R. et al. Effects of the reinforced cellulose nanocrystals on glass-ionomer cements. **Dental Materials**, v. 35, n. 4, p. 564–573, 2019a.

MENEZES-SILVA, R. et al. Effects of the reinforced cellulose nanocrystals on glass-ionomer cements. **Dental Materials**, v. 35, n. 4, p. 564–573, 2019b.

MENEZES-SILVA, R. et al. Effects of the reinforced cellulose nanocrystals on glass-ionomer cements. **Dental Materials**, v. 35, n. 4, p. 564–573, 2019c.

MIGLANI, A.; GROVER, S. Comparative study of microleakage of three different flowable restorative materials and light-cure glass ionomer cement in class V cavities: An in-vitro study. **Journal of Pierre Fauchard Academy (India Section)**, v. 25, n. 4, p. 212–216, 2011.

MISHRA, G.; DASH, B.; PANDEY, S. Layered double hydroxides: A brief review from fundamentals to application as evolving biomaterials. **Applied Clay Science**, v. 153, n. December 2017, p. 172–186, 2018.

MIYATA, S. Anion-Exchange Properties of Hydrotalcite-Like Compounds. **Clays and Clay Minerals**, v. 31, n. 4, p. 305–311, 1983.

MJÖR, I. A. et al. Placement and replacement of restorations in general dental practice in Iceland. **Operative Dentistry**, v. 27, n. 2, p. 117–123, 2002.

MOHAMMADI, N.; FATTAH, Z.; BORAZJANI, L. V. Nano-cellulose Reinforced Glass Ionomer Restorations: An In Vitro study. **International Dental Journal**, v. 0, p. 1–8, 2022.

MOHEET, I. A. et al. Evaluation of mechanical properties and bond strength of nano-hydroxyapatite-silica added glass ionomer cement. **Ceramics International**, v. 44, n. 8, p. 9899–9906, 2018.

MOK, Z. H.; PROCTOR, G.; THANOU, M. Emerging nanomaterials for dental treatments. **Emerging Topics in Life Sciences**, v. 4, n. 6, p. 613–625, 2021.

MOREAU, J. L.; XU, H. H. K. Fluoride releasing restorative materials: Effects of pH on

mechanical properties and ion release. **Dental Materials**, v. 26, n. 11, p. e227–e235, 2010.

MOSHAVERINIA, A. et al. Effects of incorporation of hydroxyapatite and fluoroapatite nanobioceramics into conventional glass ionomer cements ( GIC ). v. 4, p. 432–440, 2008.

MOSHAVERINIA, A. et al. A review of powder modifications in conventional glass-ionomer dental cements. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, n. 5, p. 1319–1328, 2011.

NAGUIB, G. H.; NASSAR, H. M.; HAMED, M. T. Antimicrobial properties of dental cements modified with zein-coated magnesium oxide nanoparticles. **Bioactive Materials**, v. 8, n. January 2021, p. 49–56, 2022.

NAJEEB, S. et al. Modifications in glass ionomer cements: Nano-sized fillers and bioactive nanoceramics. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 17, n. 7, 2016a.

NAJEEB, S. et al. Modifications in glass ionomer cements: Nano-sized fillers and bioactive nanoceramics. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 17, n. 7, 2016b.

NARENDAR, S.; GOPALAKRISHNAN, S. Nonlocal scale effects on ultrasonic wave characteristics of nanorods. **Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures**, v. 42, n. 5, p. 1601–1604, 2010.

NARVAI, P. C. Cárie dentária e flúor: uma relação do século XX. **Ciência & Saúde Coletiva**, v. 5, n. 2, p. 381–392, 2000.

NEEL, E. A. A. et al. Nanotechnology in dentistry: Prevention, diagnosis, and therapy. **International Journal of Nanomedicine**, v. 10, p. 6371–6394, 2015.

NICHOLSON, J. W. Maturation processes in glass-ionomer dental cements. **Acta Biomaterialia Odontologica Scandinavica**, v. 4, n. 1, p. 63–71, 2018.

NICHOLSON, J. W.; CZARNECKA, B.; LIMANOWSKA-SHAW, H. The long-term interaction of dental cements with lactic acid solutions. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 10, n. 8, p. 449–452, 1999.

NICHOLSON, J. W.; HAWKINS, S. J.; SMITH, J. E. The incorporation of hydroxyapatite into glass-polyalkenoate (“glass-ionomer”) cements: a preliminary study. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 4, n. 4, p. 418–421, 1993.

NOMOTO, R.; MCCABE, J. F. Effect of mixing methods on the compressive strength of glass ionomer cements. **Journal of Dentistry**, v. 29, n. 3, p. 205–210, 2001.

NOORI, A. J.; KAREEM, F. A. The effect of magnesium oxide nanoparticles on the antibacterial and antibiofilm properties of glass-ionomer cement. **Heliyon**, v. 5, n. 10, p. e02568, 2019.

NOORI, A. J.; KAREEM, F. A. Setting time, mechanical and adhesive properties of magnesium oxide nanoparticles modified glass-ionomer cement. **Journal of Materials**

**Research and Technology**, v. 9, n. 2, p. 1809–1818, 2020a.

NOORI, A. J.; KAREEM, F. A. Setting time, mechanical and adhesive properties of magnesium oxide nanoparticles modified glass-ionomer cement. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 9, n. 2, p. 1809–1818, 2020b.

PAGANO, S. et al. Biological, thermal and mechanical characterization of modified glass ionomer cements: The role of nanohydroxyapatite, ciprofloxacin and zinc L-carnosine. **Materials Science and Engineering C**, v. 94, n. August 2018, p. 76–85, 2019.

PAIVA, L. et al. Antibacterial properties and compressive strength of new one-step preparation silver nanoparticles in glass ionomer cements (NanoAg-GIC). **Journal of Dentistry**, v. 69, n. July 2017, p. 102–109, 2018.

PAIVA, S. M. et al. Dental caries experience and its impact on quality of life in Latin American and Caribbean countries. **Brazilian Oral Research**, v. 35, p. 1–15, 2021.

PARADELLA, T. Cimentos de Ionômero de Vidro na Odontologia Moderna. **Revista de odontologia de UNESP**, v. 33, n. 4, p. 157–16, 2004.

PERIOLI, L. et al. Hydrotalcite composites for an effective fluoride buccal administration: A new technological approach. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 454, n. 1, p. 259–268, 2013.

PHILIP, N. State of the Art Enamel Remineralization Systems: The Next Frontier in Caries Management. **Caries Research**, v. 53, n. 3, p. 284–295, 2019.

PITTS, N. B. et al. Dental caries. **Nature Reviews Disease Primers**, v. 3, n. May, 2017.

PORTER, G. C. et al. Anti-biofilm activity of silver nanoparticle-containing glass ionomer cements. **Dental Materials**, v. 36, n. 8, p. 1096–1107, 2020.

PRASAD, B. E.; KAMATH, P. V.; VIJAYAMOHANAN, K. Anion exchange reaction potentials as approximate estimates of the relative thermodynamic stabilities of Mg/Al layered double hydroxides containing different anions. **Langmuir**, v. 27, n. 22, p. 13539–13543, 2011.

REIS, M. J. DOS. Estudo da adsorção de tensoativos aniônicos sulfonados em hidróxidos duplos lamelares. **Dissertação de Mestrado**, v. USP, 2004.

ROSALINA TJANDRAWINATA, MASAO IRIE, Y. Y. AND K. S. Effect Modified of Adding Spherical Silica Cement Filler on Physico-mechanical Properties of Resin Rosalina TJANDRAWINATA , Masao IRIE , Yasuhiro YOSHIDA and Kazuomi SUZUKI Department of Biomaterials , Okayama University Graduate School of Medicine and De. v. 23, n. 2, p. 146–154, 2004.

SABER, A. M.; EL-HOUSSEINY, A. A.; ALAMOUDI, N. M. Atraumatic restorative treatment and interim therapeutic restoration: A review of the literature. **Dentistry Journal**, v. 7, n. 1, p. 1–10, 2019.

SAFARI, J.; ZARNEGAR, Z. Advanced drug delivery systems: Nanotechnology of health design A review. **Journal of Saudi Chemical Society**, v. 18, n. 2, p. 85–99, 2014.

- ŠALINOVIĆ, I. et al. Mechanical properties of high viscosity glass ionomer and glass hybrid restorative materials. **Acta Stomatologica Croatica**, v. 53, n. 2, p. 125–131, 2019.
- SAMPAIO, F. C. et al. Dental Caries in Latin American and Caribbean countries: urgent need for a regional consensus. **Brazilian Oral Research**, v. 35, n. September 2020, p. 1–3, 2021a.
- SAMPAIO, F. C. et al. Dental caries prevalence, prospects, and challenges for Latin America and Caribbean countries: a summary and final recommendations from a Regional Consensus. **Brazilian Oral Research**, v. 35, n. c, p. 1–15, 2021b.
- SAURO, S.; PASHLEY, D. H. Strategies to stabilise dentine-bonded interfaces through remineralising operative approaches – State of The Art. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 69, p. 39–57, 2016.
- SCHABES-RETCHKIMAN, P. S. et al. Biosynthesis and characterization of Ti/Ni bimetallic nanoparticles. **Optical Materials**, v. 29, n. 1, p. 95–99, 2006.
- SCHWENDICKE, F. et al. Managing Carious Lesions: Consensus Recommendations on Carious Tissue Removal. **Advances in dental research**, v. 28, n. 2, p. 58–67, 2016.
- SEFTEL, E. M.; COOL, P.; LUTIC, D. Mg-Al and Zn-Fe layered double hydroxides used for organic species storage and controlled release. **Materials Science and Engineering C**, v. 33, n. 8, p. 5071–5078, 2013.
- SENTHIL KUMAR, R. et al. Nanochitosan modified glass ionomer cement with enhanced mechanical properties and fluoride release. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 104, p. 1860–1865, 2017.
- SIDHU, S.; NICHOLSON, J. A Review of Glass-Ionomer Cements for Clinical Dentistry. **Journal of Functional Biomaterials**, v. 7, n. 3, p. 16, 2016.
- SILVA, A. P. et al. Fluoride concentrations in water consumed in the Region of Murcia are not sufficient to prevent dental caries. **Enfermeria Global**, v. 20, n. 1, p. 131–138, 2021.
- SILVA, F. D. S. M. E; DUARTE, R. M.; SAMPAIO, F. C. Liberação e recarga de flúor por cimentos de ionômero de vidro. **Revista Gaúcha de Odontologia LOCAL Porto alegre MES out/dez**, v. 58, n. 4, p. 437–443, 2010.
- SILVA, R. M. et al. Effects of cellulose fibers on the physical and chemical properties of glass ionomer dental restorative materials. **Materials Research Bulletin**, v. 48, n. 1, p. 118–126, 2013.
- SILVA, R. M. et al. Dental glass ionomer cement reinforced by cellulose micro fibers and cellulose nanocrystals. **Materials Science & Engineering C**, v. 58, p. 389–395, 2016.
- SINGLA, T. et al. An evaluation of microleakage of various glass ionomer based restorative materials in deciduous and permanent teeth: An in vitro study. **Saudi Dental Journal**, v. 24, n. 1, p. 35–42, 2012.

- SUN, L. et al. Improvement of the mechanical , tribological and antibacterial properties of glass ionomer cements by fluorinated graphene. **Dental Materials**, v. 34, n. 6, p. e115–e127, 2018.
- TAMMARO, L. et al. Effect of layered double hydroxide intercalated with fluoride ions on the physical, biological and release properties of a dental composite resin. **Journal of Dentistry**, v. 42, n. 1, p. 60–67, 2014.
- TAMMARO, L. et al. Multifunctional bioactive resin for dental restorative materials. **Polymers**, v. 12, n. 2, 2020.
- TEJANI, T. H. et al. The effect of layered double hydroxide on fluoride release and recharge from a commercial and an experimental resin varnish. **Dental Materials**, v. 38, n. 1, p. e1–e9, 2022.
- TEN CATE, J. M.; BUZALAF, M. A. R. Fluoride Mode of Action: Once There Was an Observant Dentist... **Journal of Dental Research**, v. 98, n. 7, p. 725–730, 2019.
- TEN CATE, J. M.; FEATHERSTONE, J. D. B. Mechanistic aspects of the interactions between fluoride and dental enamel. **Critical Reviews in Oral Biology and Medicine**, v. 2, n. 3, p. 283–296, 1991.
- THEISS, F. L. et al. A review of the removal of anions and oxyanions of the halogen elements from aqueous solution by layered double hydroxides. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 417, p. 356–368, 2014.
- TIWARI, S. et al. Antibacterial activity and fluoride release of glass-ionomer cement, compomer and zirconia reinforced glass-ionomer cement. **Journal of Clinical and Diagnostic Research**, v. 10, n. 4, p. ZC90–ZC93, 2016.
- TU, X. MING; SU, B. HUI; RAN, J. GUO. Preparation by sol-gel method and evaluation of lanthanum-containing filling glass ionomer cement powder. **Materials Letters**, v. 183, p. 236–239, 2016.
- UMAPATHY, V. R. et al. Current trends and future perspectives on dental nanomaterials – An overview of nanotechnology strategies in dentistry. **Journal of King Saud University - Science**, v. 34, n. 7, p. 102231, 2022.
- VALLIANT, E. M. et al. Fourier transform infrared spectroscopy as a tool to study the setting reaction in glass-ionomer cements. **Materials Letters**, v. 185, p. 256–259, 2016.
- VALLITTU, P. K. et al. Bioactive dental materials—Do they exist and what does bioactivity mean? **Dental Materials**, v. 34, n. 5, p. 693–694, 2018.
- WAGER, M. G. T. AND J. F. S. Nanotechnology-based restorative materials for dental caries management. **Bone**, v. 23, n. 1, p. 1–7, 2011.
- WEI SU, L.; LIN, D. J.; YEN UAN, J. Novel dental resin composites containing LiAl-F layered double hydroxide (LDH) filler: Fluoride release/recharge, mechanical properties, color change, and cytotoxicity. **Dental Materials**, v. 35, n. 5, p. 663–672, 2019.
- WIEGAND, A.; BUCHALLA, W.; ATTIN, T. Review on fluoride-releasing restorative materials-Fluoride release and uptake characteristics, antibacterial activity and influence

on caries formation. **Dental Materials**, v. 23, n. 3, p. 343–362, 2007a.

WIEGAND, A.; BUCHALLA, W.; ATTIN, T. Review on fluoride-releasing restorative materials-Fluoride release and uptake characteristics, antibacterial activity and influence on caries formation. **Dental Materials**, v. 23, n. 3, p. 343–362, 2007b.

WILLIAMS, J. A.; BILLINGTON, R. W. Increase in compressive strength of glass ionomer restorative materials with respect to time: a guide to their suitability for use in posterior primary dentition. **Journal of Oral Rehabilitation**, v. 16, n. 5, p. 475–479, 1989.

WILSON, A. D.; PROSSER, H. J.; POWIS, D. M. Mechanism of Adhesion of Polyelectrolyte Cements to Hydroxyapatite. p. 0–2, 1983.

XIE, D. et al. Mechanical properties and microstructures of glass-ionomer cements. **Dental Materials**, v. 16, n. 2, p. 129–138, 2000.

XINGYUN, K. et al. The preventive effect of glass ionomer restorations on new caries formation : A systematic review and meta-analysis. **Journal of Dentistry**, v. 125, n. July, p. 104272, 2022.

XU, X.; BURGESS, J. O. Compressive strength, fluoride release and recharge of fluoride-releasing materials. **Biomaterials**, v. 24, n. 14, p. 2451–2461, 2003.

XU, Z. P. et al. Dispersion and Size Control of Layered Double Hydroxide Nanoparticles in Aqueous Solutions. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 34, p. 16923–16929, 2006.

YOKOGAWA, Y. et al. VSC sorption onto Mg-Fe-F layered double hydroxide and its fluoride release in aqueous solution. **Key Engineering Materials**, v. 720, p. 37–40, 2017.

YUNUS, G. et al. A comparative survival analysis of high viscosity glass ionomer restorations using conventional cavity preparation and atraumatic restorative treatment technique in primary molars: A randomized clinical trial. **Dental Research Journal**, v. 18, n. 1, p. 95, 2021.

ZANDI KARIMI, A.; REZABEIGI, E.; DREW, R. A. L. Glass ionomer cements with enhanced mechanical and remineralizing properties containing 45S5 bioglass-ceramic particles. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v. 97, n. May, p. 396–405, 2019.

ZHANG, K. et al. Potential for layered double hydroxides-based, innovative drug delivery systems. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 15, n. 5, p. 7409–7428, 2014.

ZHU, T. et al. Functional nanomaterials and their potentials in antibacterial treatment of dental caries. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 218, n. July, p. 112761, 2022.



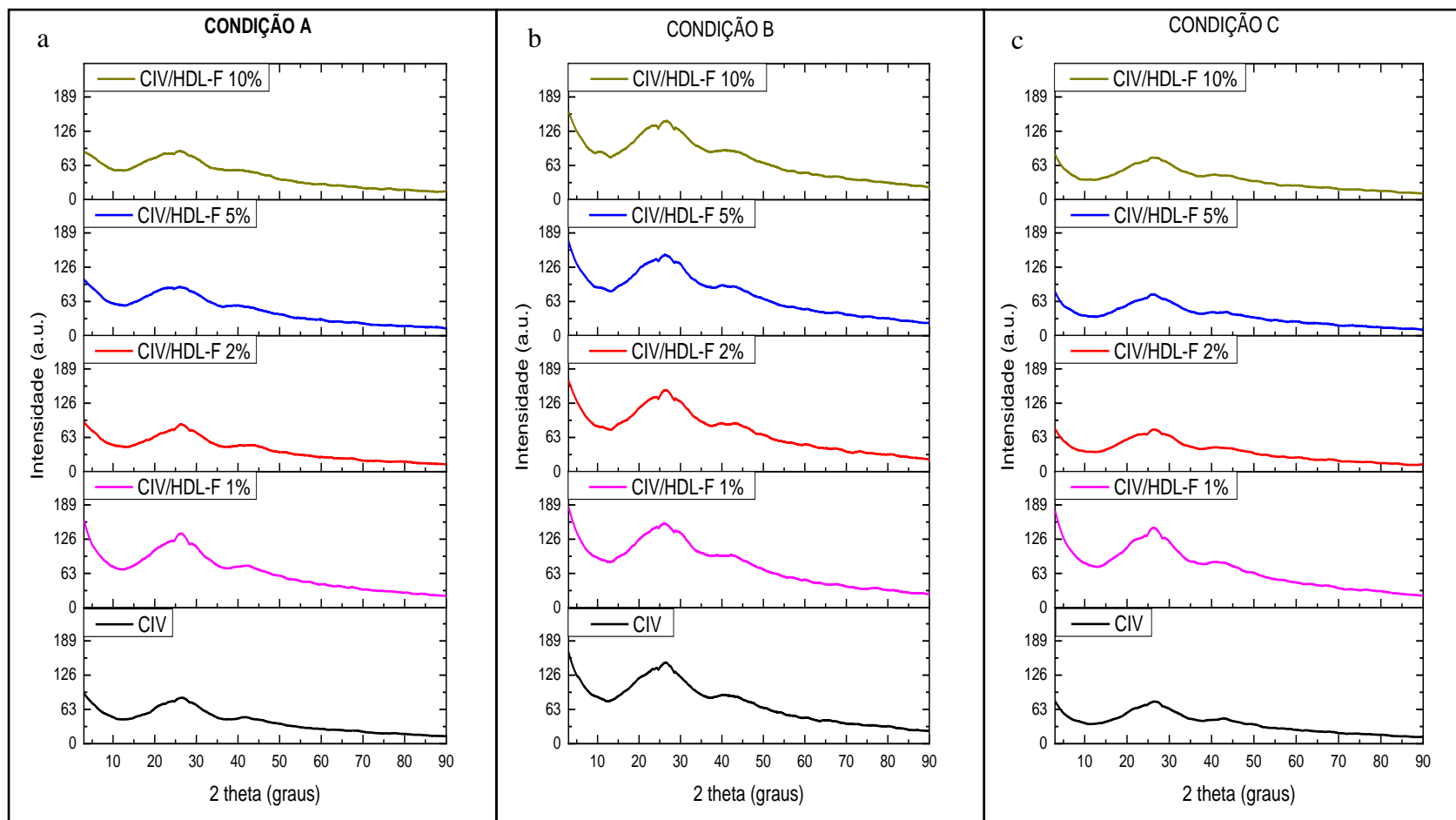
## APÊNDICES

### APÊNDICE A - Condições testes experimentais de acondicionamento dos corpos de prova para realização das análises.

Condição	Tempo	Acondicionamento	Temperatura	Condição adicional	Referência
A	30' (pós-molde)	Meio seco	25°C	-	Própria autoria
B	24h (pós-cura)	Meio seco	25°C	-	ARITA et al. (2011); PAGANO et al. (2019)
C	24h (pós-cura)	Imerso em água	37°C	-	ALATAWI; ELSAYED; MOHAMED (2018), PAIVA et al., (2018), ŠALINOVIĆ et al. (2019); MENEZES- SILVA et al. (2019)
D	<b>24h (pós-cura)</b>	<b>Dessecador</b>	<b>25°C</b>	-	<b>Adaptado de GUPTA et al.(2019)</b>
E	24h (pós-cura)	Dessecador	25°C	24h/meio seco/25°C	Própria autoria
F	24h (pós-cura)	Dessecador	25°C	24h/imerso em água/37°C	Adaptado de KIM et al. (2017)

Nota: a condição D foi a escolhida como condição ideal para dar prosseguimento aos experimentos pós-

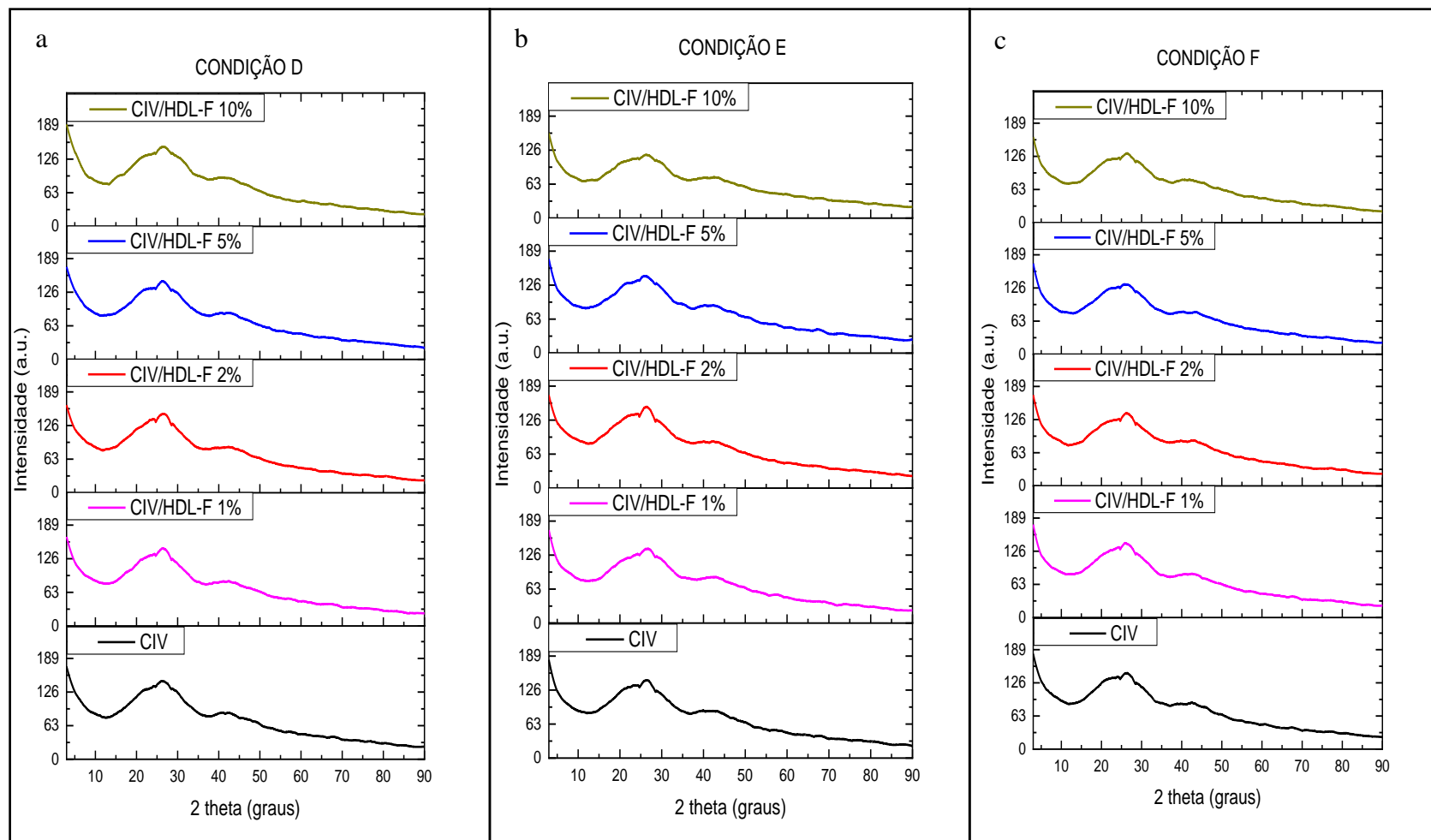
**APÊNDICE B - Difratogramas das amostras experimentais. Em a: teste imediato, em b e c: pós-cura 25°C (meio seco) e 37°C (H2O), respectivamente.**



Fonte: própria autoria, 2020.

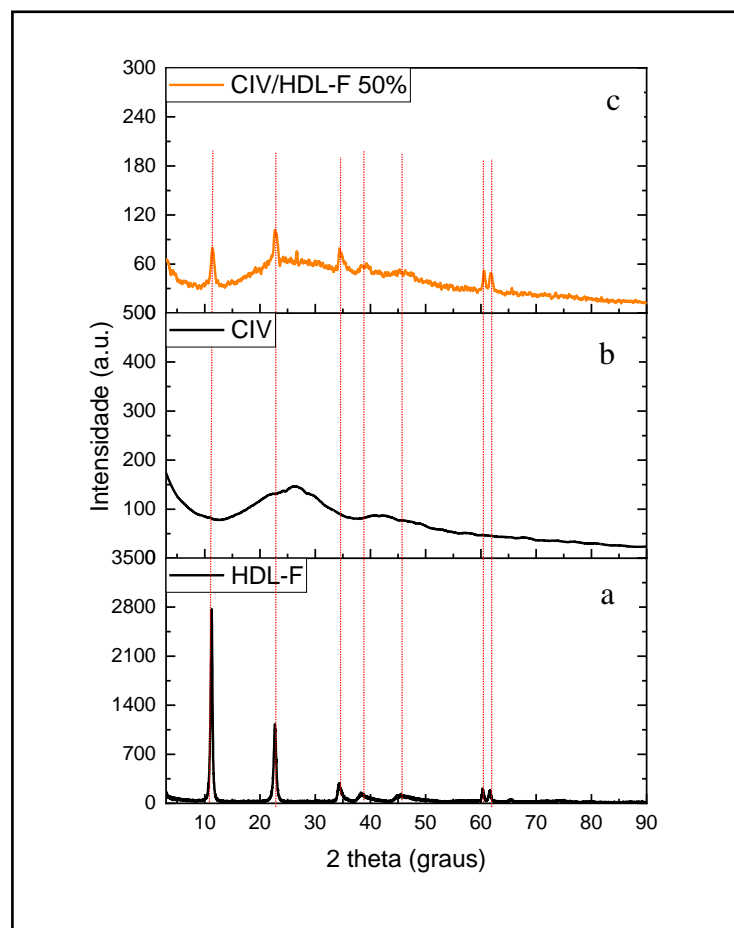
Nota: a condição D foi a escolhida como condição ideal para dar prosseguimento aos experimentos pós-

**APÊNDICE C - Difratogramas das amostras experimentais. Em a, b e c: pós-cura à 25°C com controle de umidade (dessecador). Em b e c: condição adicional: meio seco e água, respectivamente.**



Fonte: própria autoria, 2020.

Nota: a condição D foi a escolhida como condição ideal para dar prosseguimento aos experimentos pós-

**APÊNDICE D - Difratoogramas das amostras: HDL-F (a), CIV (b) e CIV/HDL-F 50% (c).**

Fonte: própria autoria, 2020.

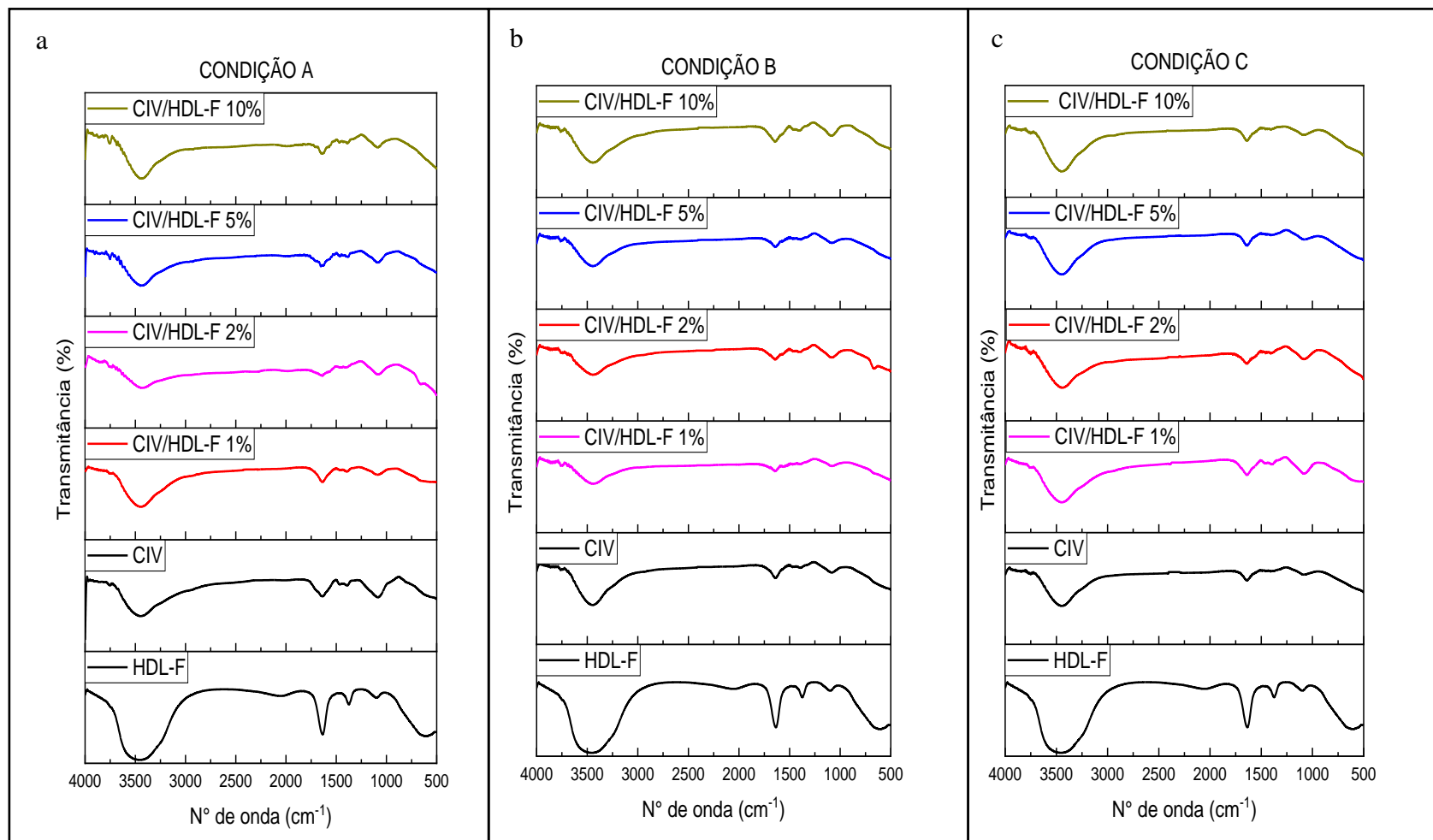
Nota: a condição D foi a escolhida como condição ideal para dar prosseguimento aos experimentos pós-

### APÊNDICE E - Quantificação elementar das amostras estudadas em todas as condições.

Quantificação elementar (%)							
Condição	Amostras	Ca	Si	Al	P	Na	Mg
<b>A</b>	CIV	32,2	26,2	25,0	7,4	6,9	-
	CIV/HDL-F 1%	32,7	25,9	24,4	7,0	6,8	0,6
	CIV/HDL-F 2%	32,0	25,8	24,4	6,8	7,3	0,8
	CIV/HDL-F 5%	31,5	26,3	23,9	7,0	6,2	1,7
	CIV/HDL-F 10%	32,2	24,3	24,0	6,3	6,1	3,5
<b>B</b>	CIV	32,8	26,2	24,2	7,3	6,6	-
	CIV/HDL-F 1%	31,2	26,4	24,3	7,1	7,5	0,5
	CIV/HDL-F 2%	34,7	26,4	25,7	7,1	7,0	2,9
	CIV/HDL-F 5%	31,3	24,7	25,1	6,6	6,3	3,0
	CIV/HDL-F 10%	31,4	25,2	25,3	6,5	4,5	4,1
<b>C</b>	CIV	31,4	27,5	25,5	7,9	5,6	-
	CIV/HDL-F 1%	32,5	27,3	25,2	8,0	4,9	0,7
	CIV/HDL-F 2%	32,2	27,0	25,5	7,4	5,3	1,3
	CIV/HDL-F 5%	32,2	26,1	25,7	7,3	4,8	2,5
	CIV/HDL-F 10%	31,3	25,9	26,5	6,9	2,9	5,1
<b>D</b>	CIV	31,4	27,8	25,3	8,0	5,7	-
	CIV/HDL-F 1%	33,1	27,2	24,6	8,0	4,5	0,4
	CIV/HDL-F 2%	33,0	26,7	23,7	7,8	4,2	0,5
	CIV/HDL-F 5%	33,9	26,3	24,4	7,6	3,9	2,0
	CIV/HDL-F 10%	30,9	26,8	25,8	8,1	2,7	3,8
<b>E</b>	CIV	35,5	27,2	23,5	8	4	-
	CIV/HDL-F 1%	33,7	27,1	24,5	8,6	4	0,6
	CIV/HDL-F 2%	35,2	26,9	23,4	8,2	3,6	1,0
	CIV/HDL-F 5%	36,2	26,2	23,7	8,1	1,8	2,0
	CIV/HDL-F 10%	37	23,1	24,2	6,3	2,3	4,4
<b>F</b>	CIV	35,6	27	22,5	8,6	4,5	-
	CIV/HDL-F 1%	36,8	25,8	23,0	8,3	3,8	0,5
	CIV/HDL-F 2%	40,2	26,5	22,5	8,2	-	0,9
	CIV/HDL-F 5%	41,3	24,2	23,2	7,1	-	1,9
	CIV/HDL-F 10%	39,6	24,2	23,1	6,4	-	4,1

~~Nota: a condição D foi a escolhida como condição ideal para dar prosseguimento aos experimentos pós-~~

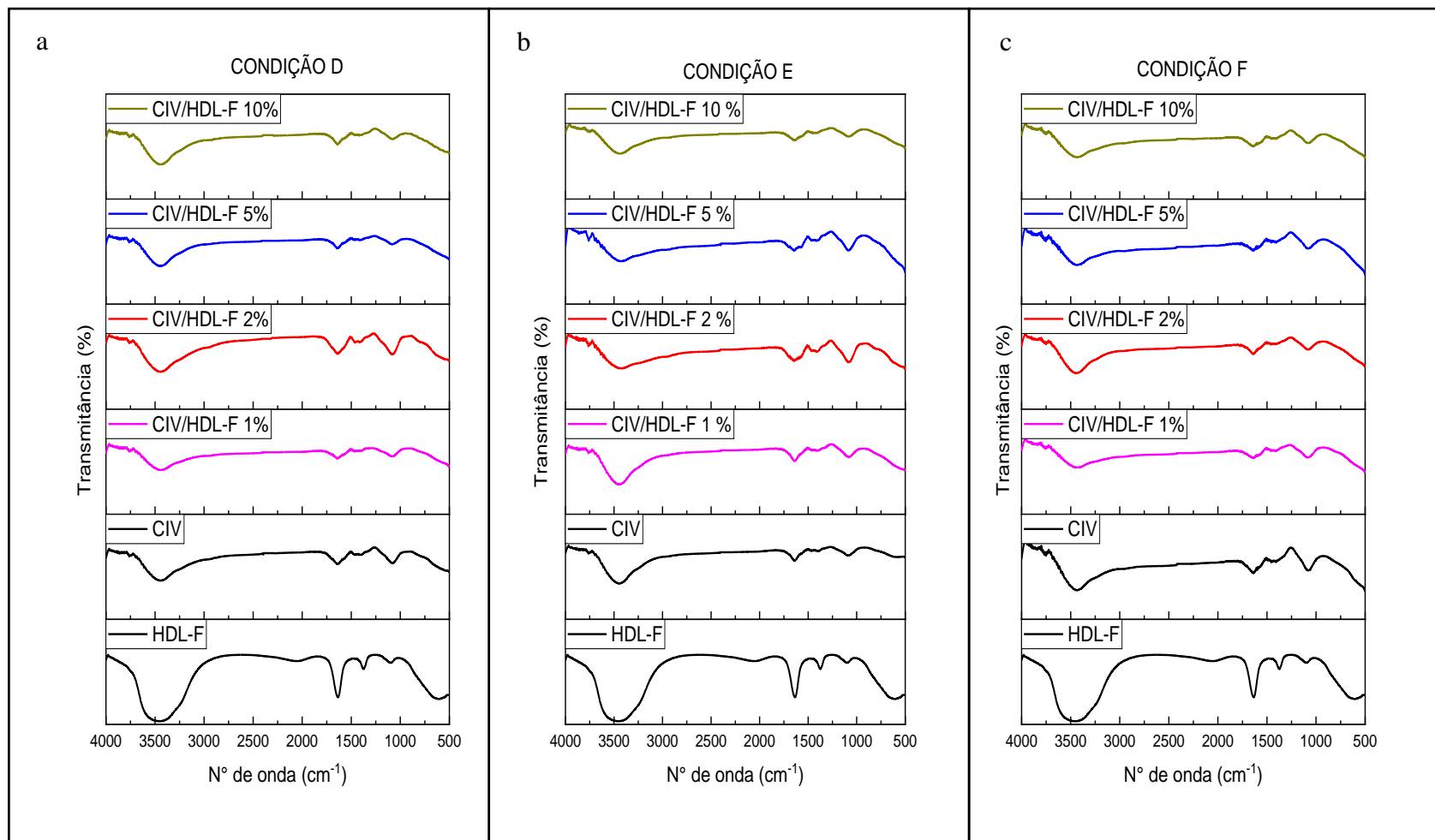
**APÊNDICE F - Espectros de FTIR/KBr das amostras experimentais. Em a: teste imediato, em b e c: pós-cura 25°C (meio seco) e 37°C (H<sub>2</sub>O), respectivamente.**



Fonte: própria autoria, 2020.

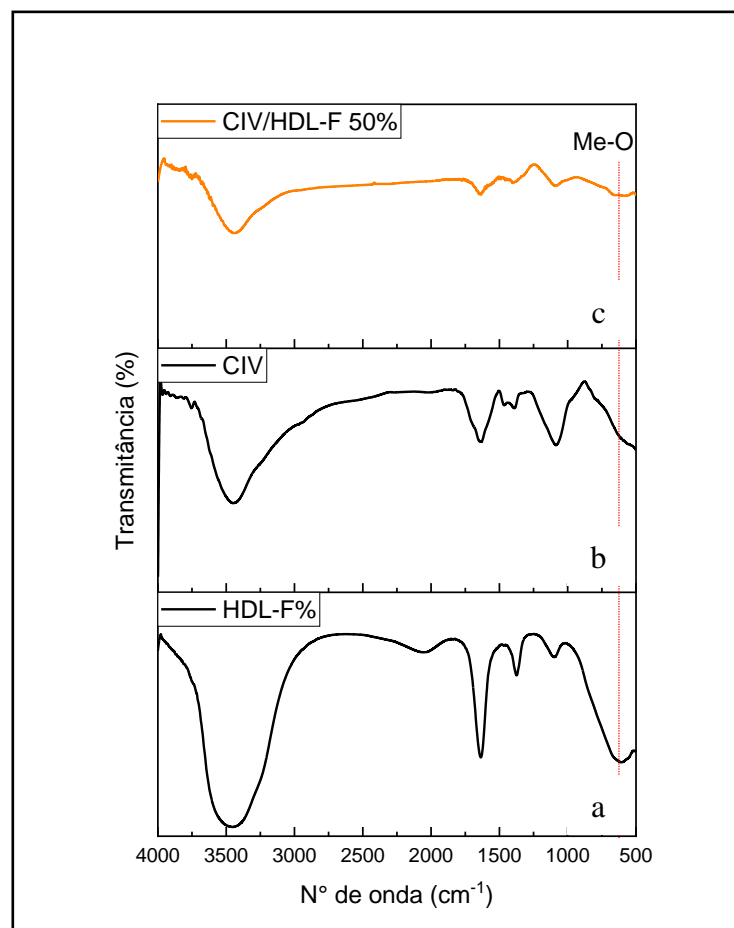
Nota: a condição D foi a escolhida como condição ideal para dar prosseguimento aos experimentos pós-

**APÊNDICE G - Espectros de FTIR/KBr das amostras experimentais. Em a, b e c: pós-cura à 25°C com controle de umidade (dessecador). Em b e c: condição adicional: meio seco e água, respectivamente.**



Fonte: própria autoria, 2020.

Nota: a condição D foi a escolhida como condição ideal para dar prosseguimento aos experimentos pós-

**APÊNDICE H - Espectros de FTIR/KBr das amostras HDL-F (a); CIV (b) e CIV/HDL-F 50 % (c).**

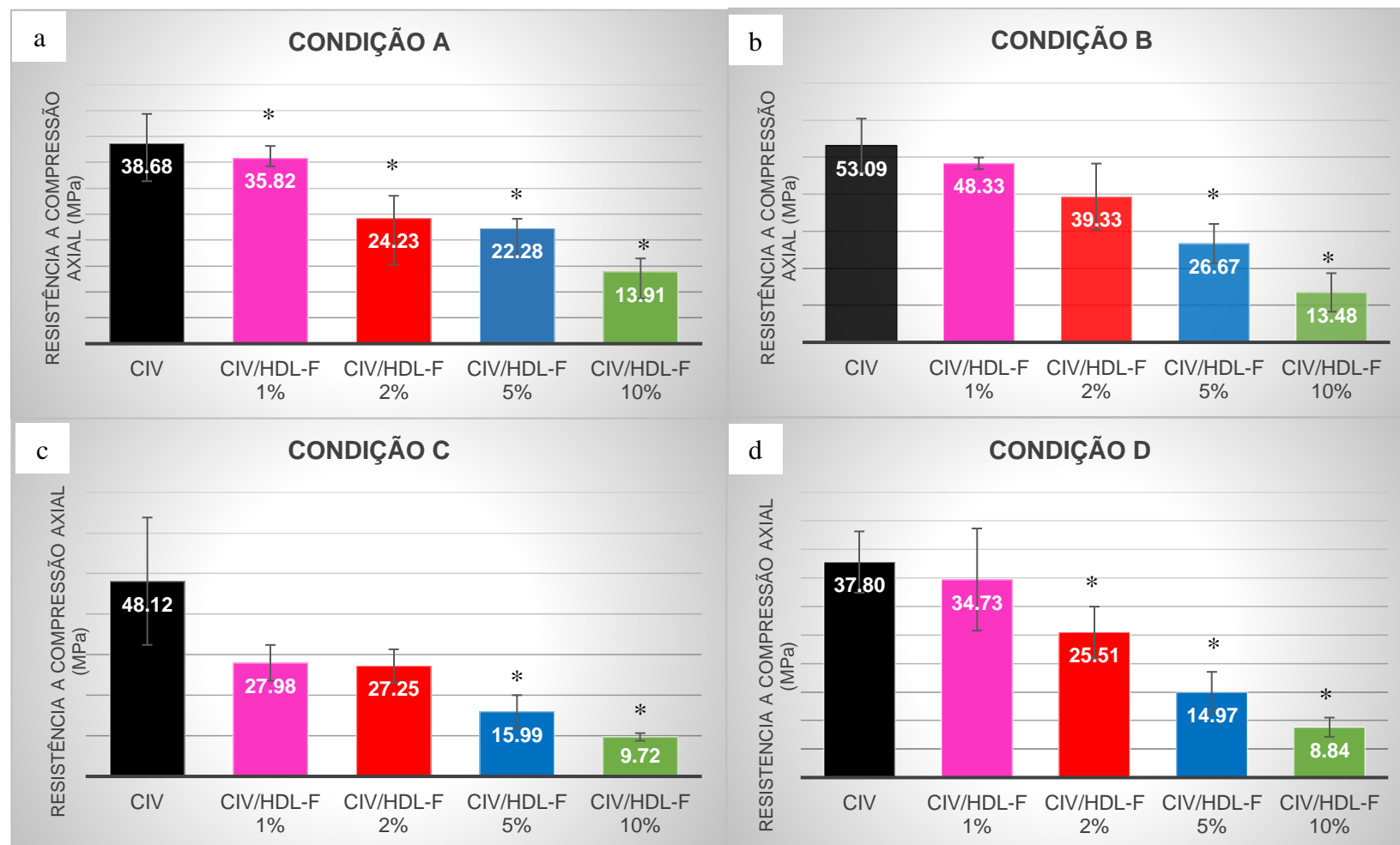
**Nota:** ✦ redução da banda relativa a sílica (SiO) no produto híbrido de 50% e presença da banda relativa a presença do metal MgO/AlO referente ao hidróxido duplo lamelar.

**Nota:** a condição D foi a escolhida como condição ideal para dar prosseguimento aos experimentos pós-



Fonte: própria autoria, 2020.

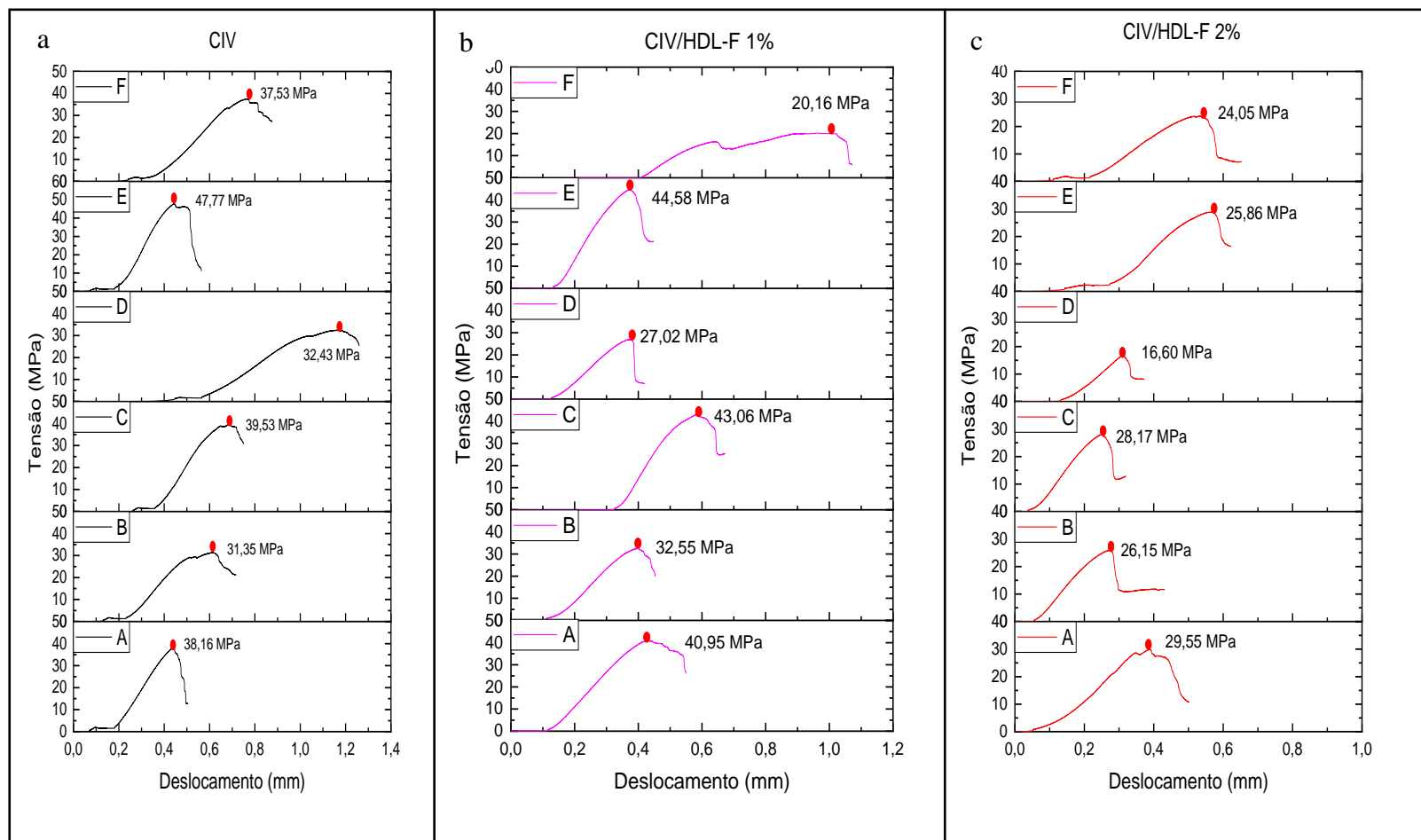
**APÊNDICE I - Valores da resistência a compressão axial (CS) das amostras estudadas. Em a) teste imediato; em b) pós-cura – 24h/25 °C – condição B; c) pós-cura – 24h/H<sub>2</sub>O à 37 °C – condição C e d) pós-cura – 24h/dessecador à 25 °C – condição D.**



Nota: a condição D foi a escolhida como condição ideal para dar prosseguimento aos experimentos pós-

Fonte: própria autoria, 2020.

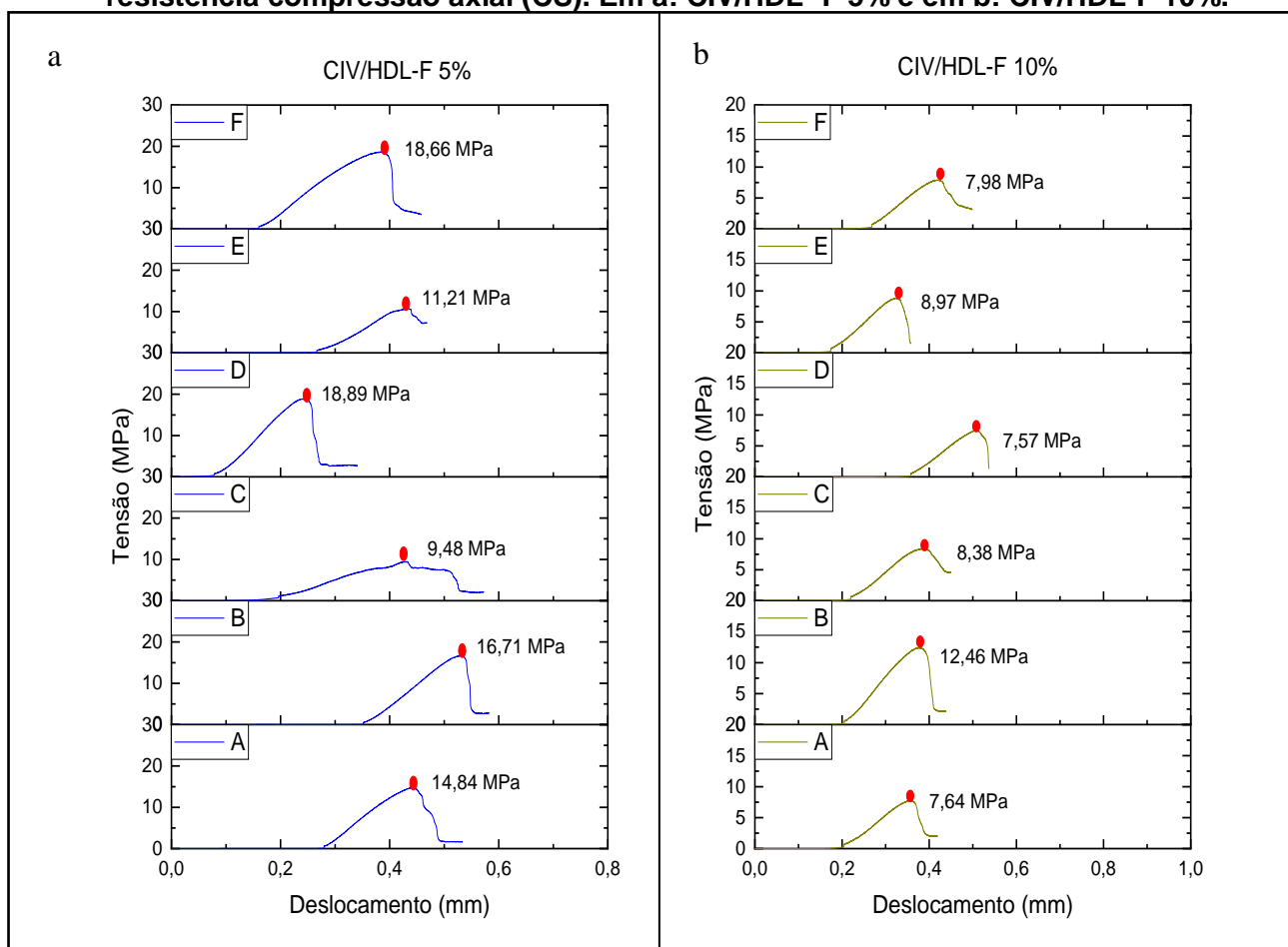
**APÊNDICE J - Gráficos de tensão versus deslocamento das amostras estudadas para CONDIÇÃO D referentes a resistência compressão axial (CS) – 24h/dessecador/25°C. Em A: CIV; em b: CIV/HDL-F1% e em c: CIV/HDL-F 2%.**



**Nota: a condição D foi a escolhida como condição ideal para dar prosseguimento aos experimentos pós-**

Fonte: própria autoria, 2020.

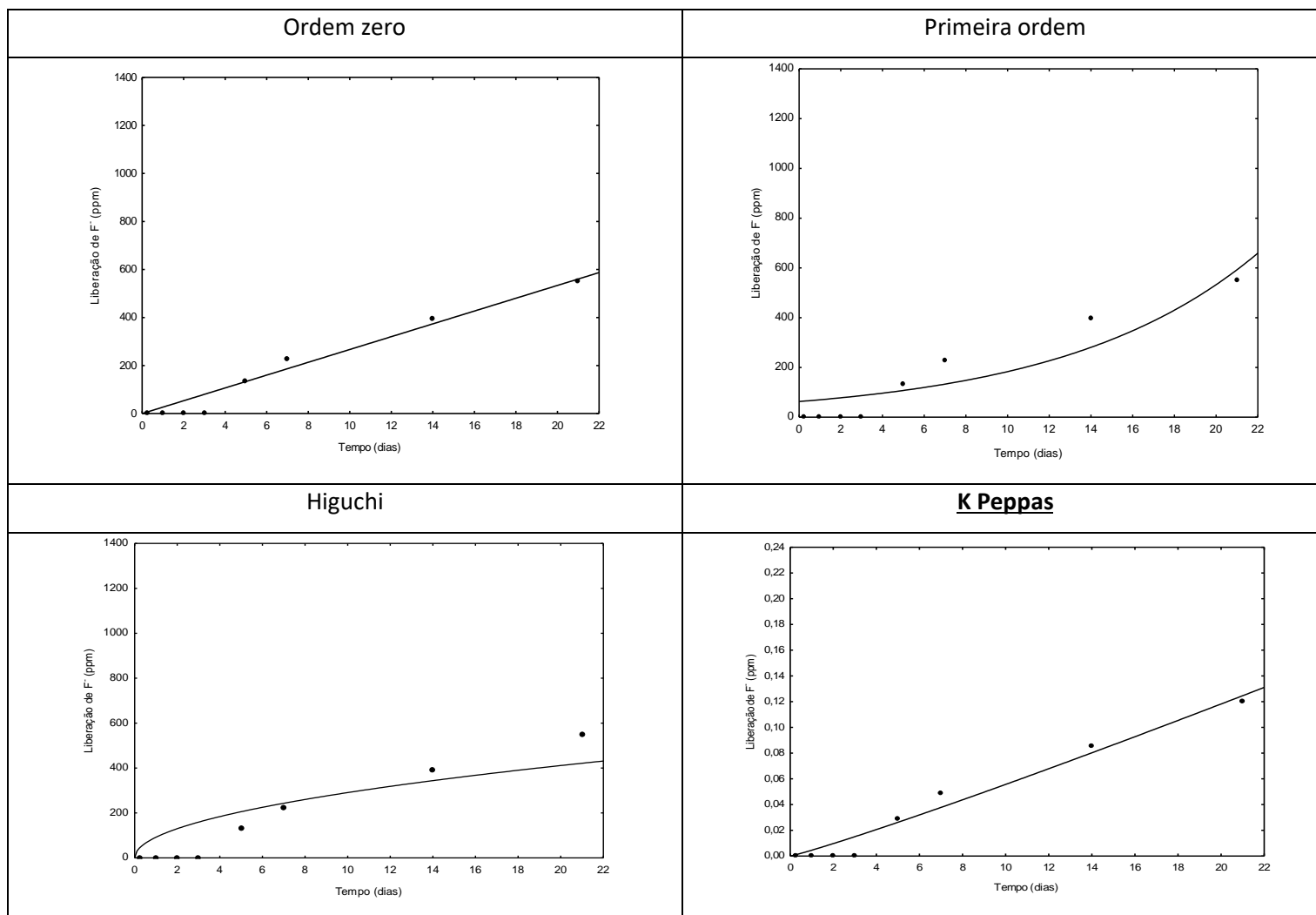
**APÊNDICE K - Gráficos de tensão versus deslocamento das amostras estudadas para CONDIÇÃO D referentes a resistência compressão axial (CS). Em a: CIV/HDL-F 5% e em b: CIV/HDL-F 10%.**



**Nota: a condição D foi a escolhida como condição ideal para dar prosseguimento aos experimentos pós-**

Fonte: própria autoria, 2020.

**APÊNDICE L - Representação gráfica do ajuste cinético de acordo com os modelos matemáticos estudados – amostra CIV (Pós-molde).**

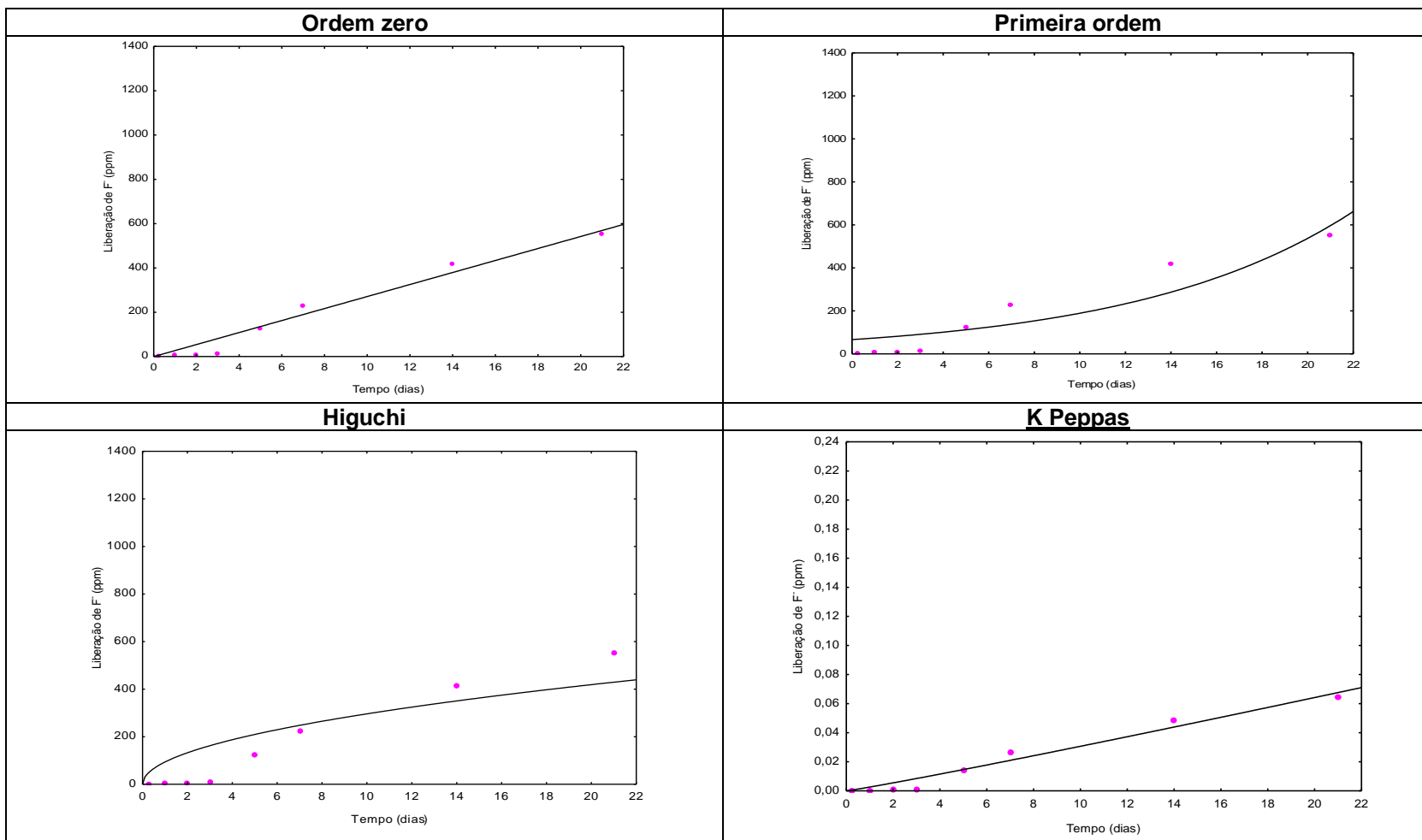


Nota: a condição D foi a escolhida como condição ideal para dar prosseguimento aos experimentos pós-

**Fonte:** própria autoria, 2021.

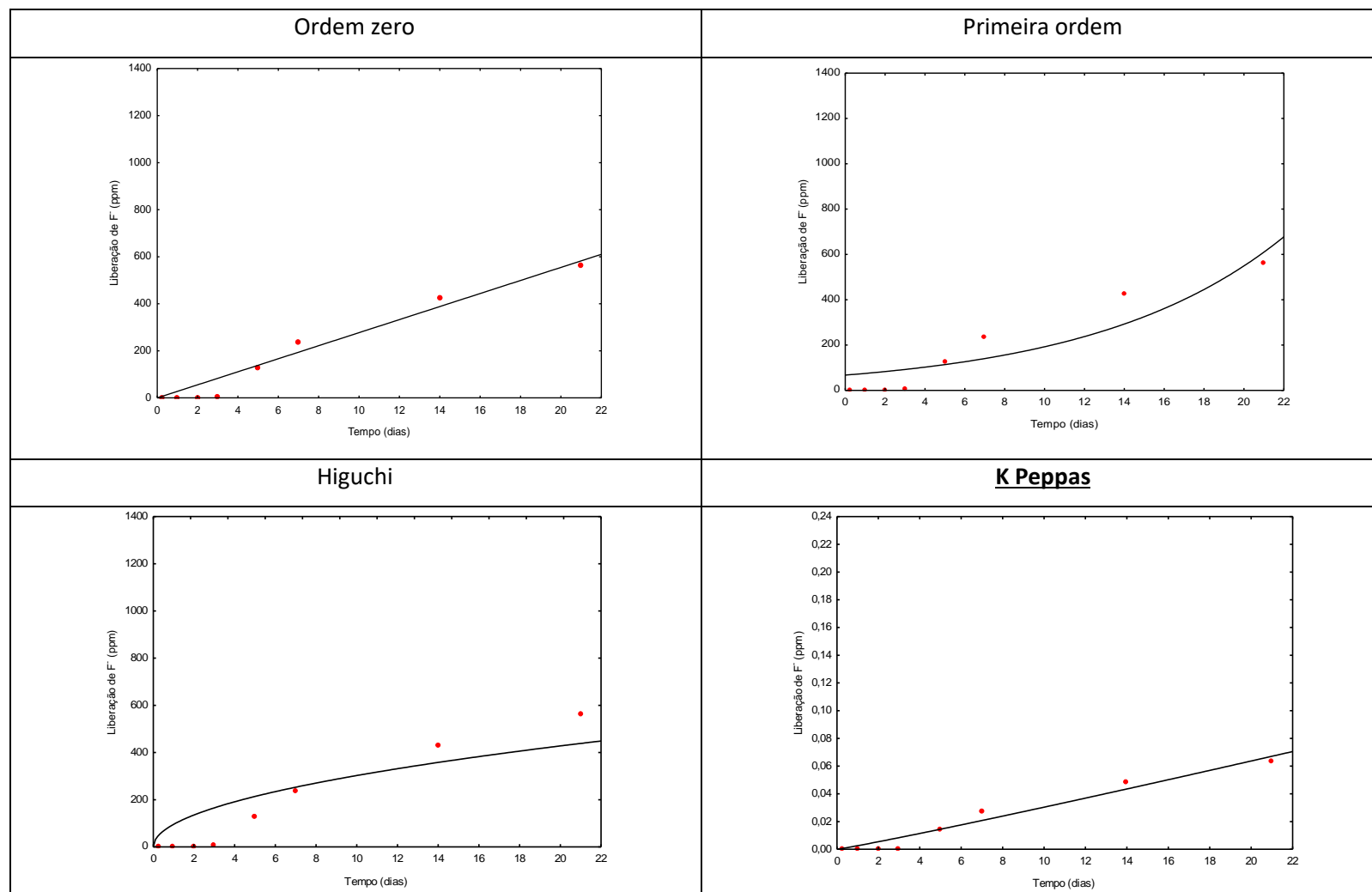
**Nota:** a condição D foi a escolhida como condição ideal para dar prosseguimento aos experimentos pós-

**APÊNDICE M - Representação gráfica do ajuste cinético de acordo com os modelos matemáticos estudados – amostra CIV/HDL-F 1% (Pós-molde).**



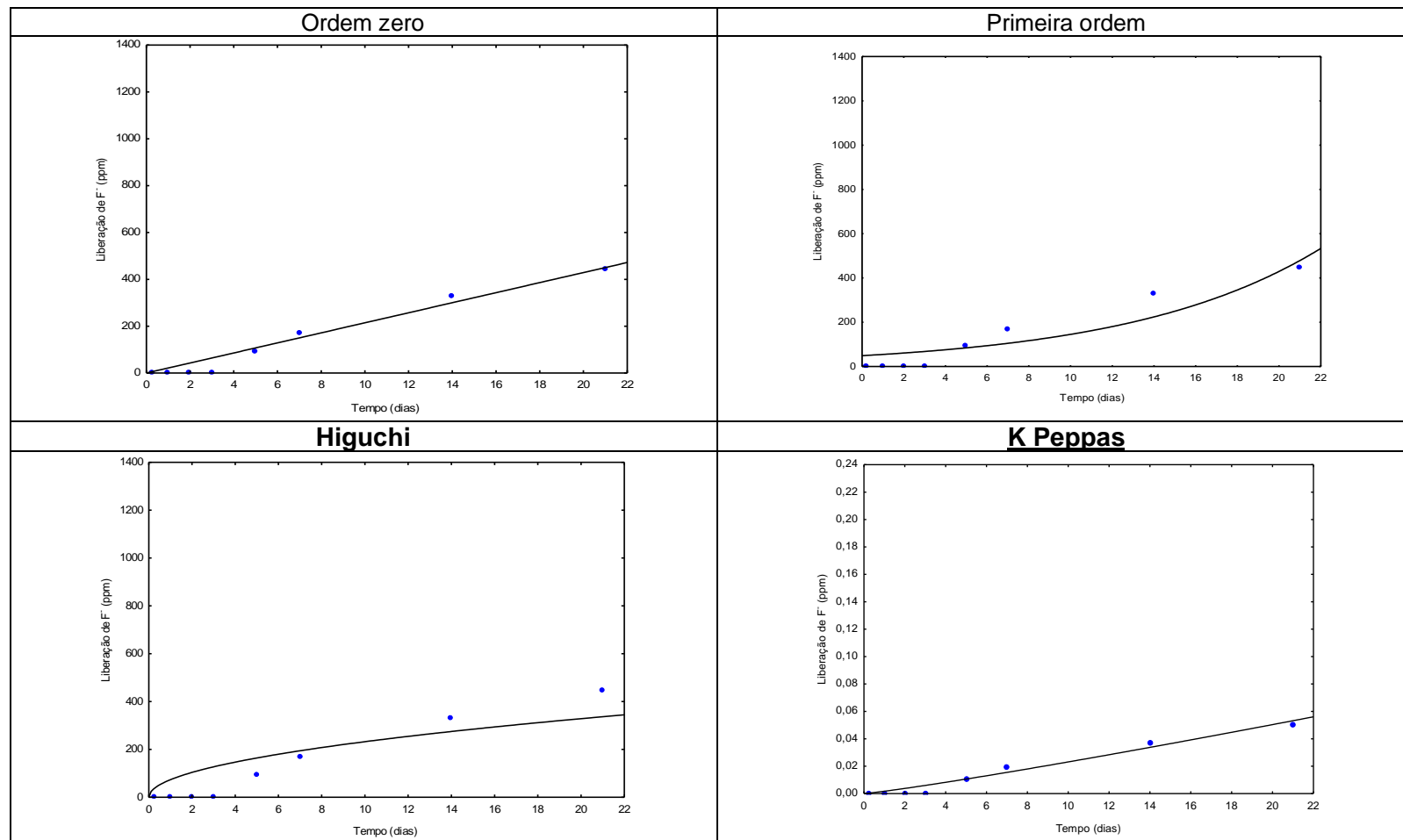
Fonte: própria autoria, 2021.

**APÊNDICE N - Representação gráfica do ajuste cinético de acordo com os modelos matemáticos estudados – amostra CIV/HDL-F 2% (Pós-molde).**



Fonte: própria autoria, 2021.

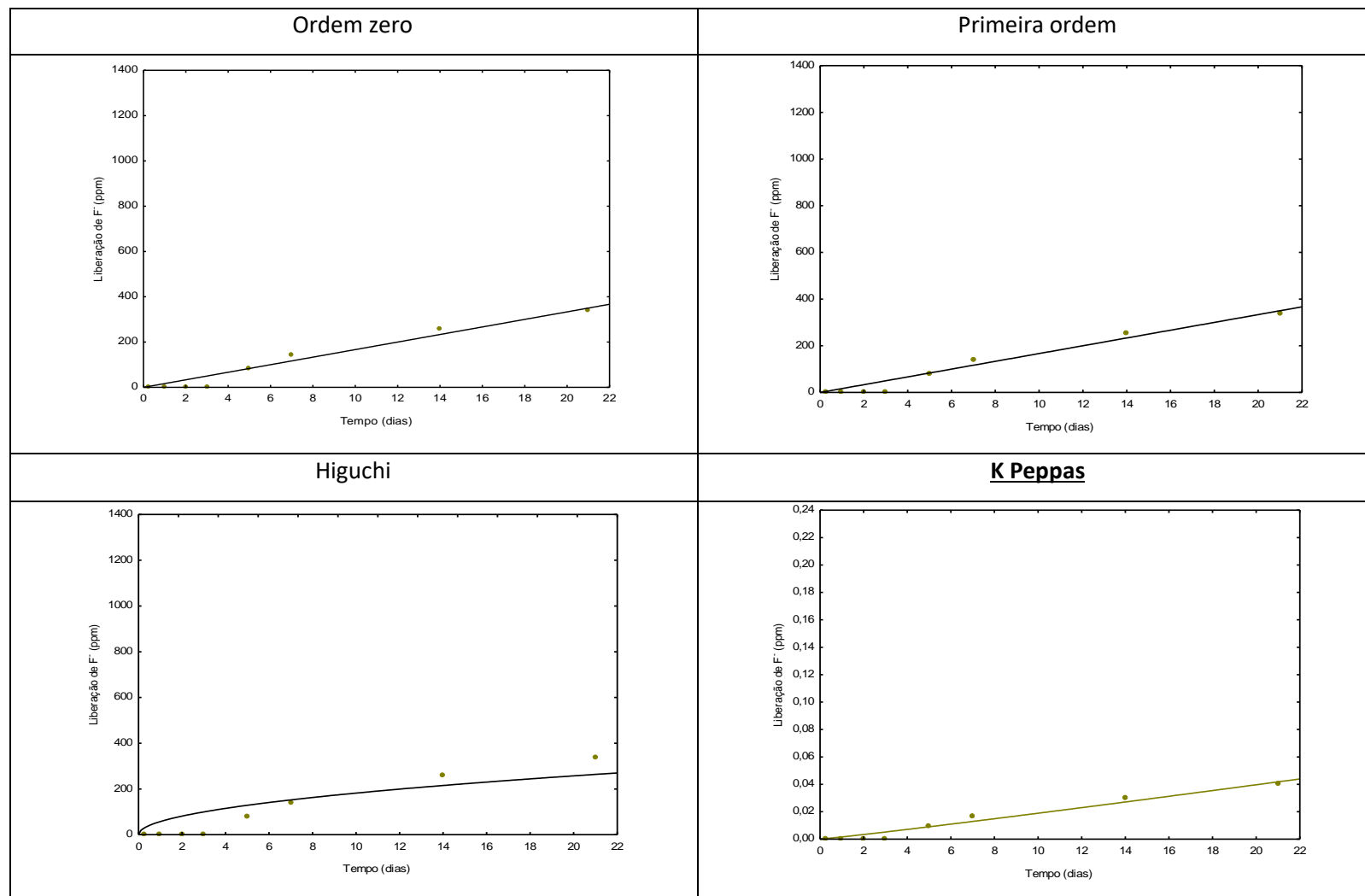
**APÊNDICE O - Representação gráfica do ajuste cinético de acordo com os modelos matemáticos estudados – amostra CIV/HDL-F 5% (Pós-molde).**



Fonte: própria autoria, 2021.

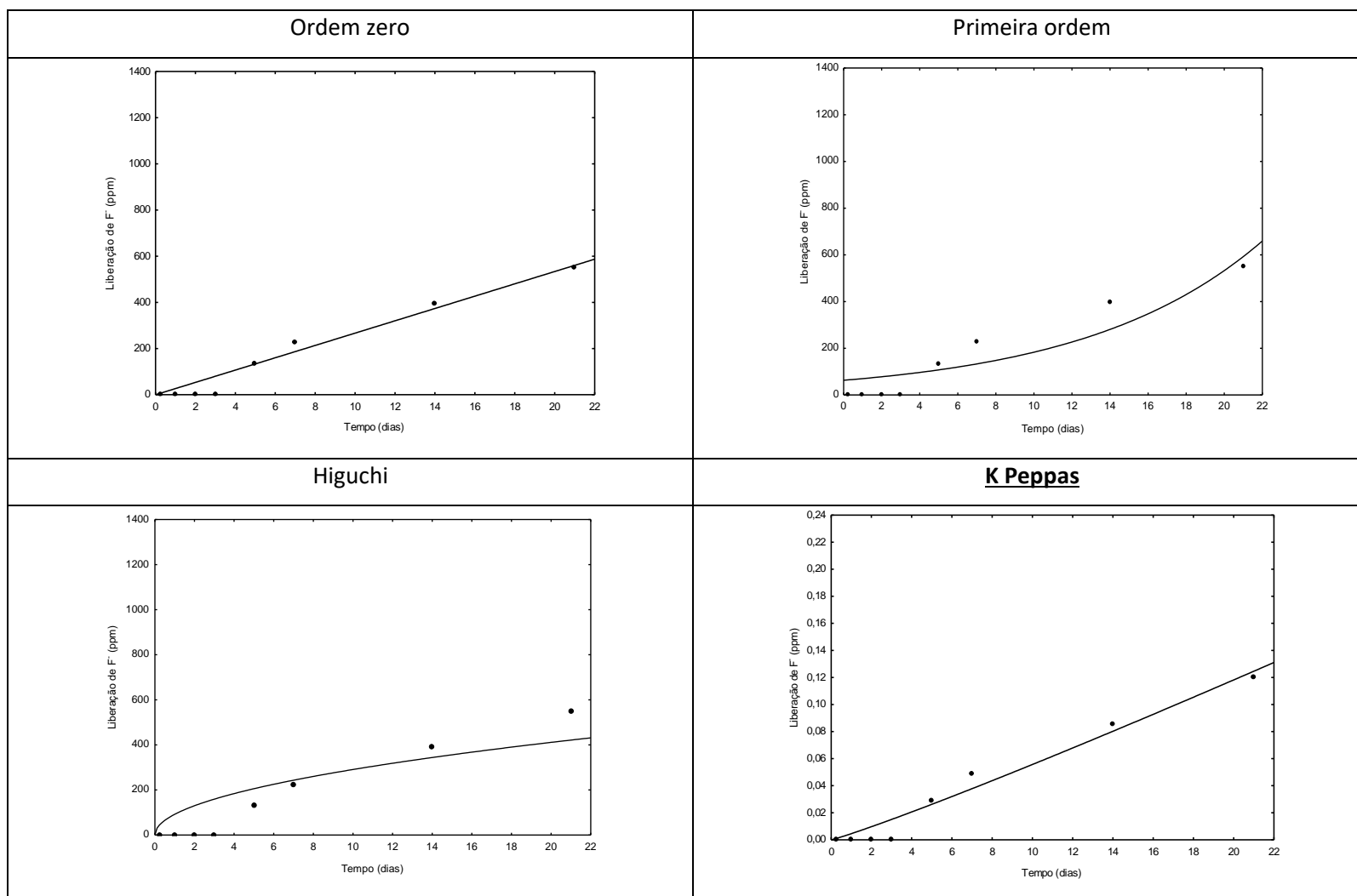


**APÊNDICE P - Representação gráfica do ajuste cinético de acordo com os modelos matemáticos estudados – amostra CIV/HDL-F 10% (Pós-molde).**



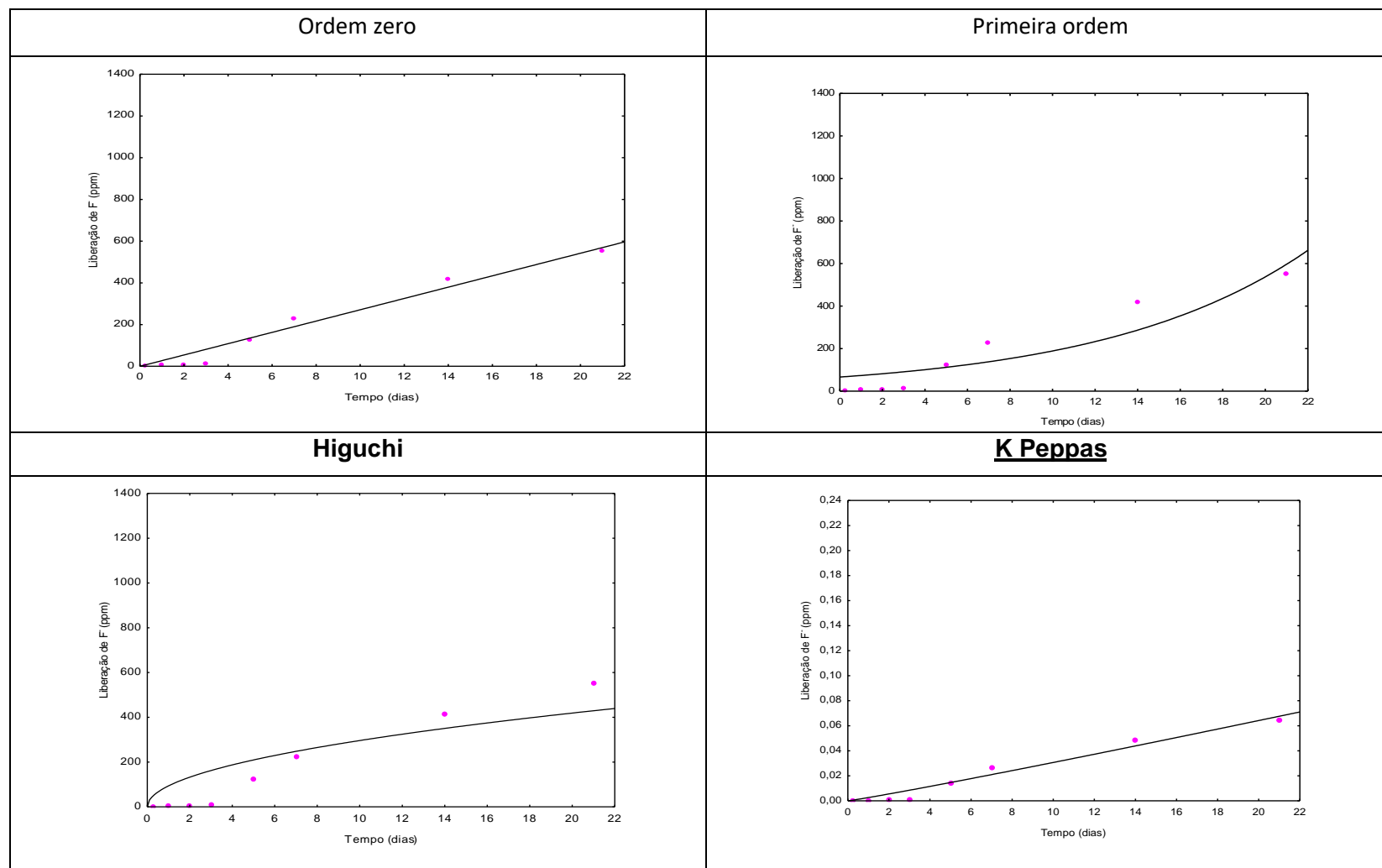
Fonte: própria autoria, 2021.

**APÊNDICE Q - Representação gráfica do ajuste cinético de acordo com os modelos matemáticos estudados – amostra CIV (Pós-cura).**



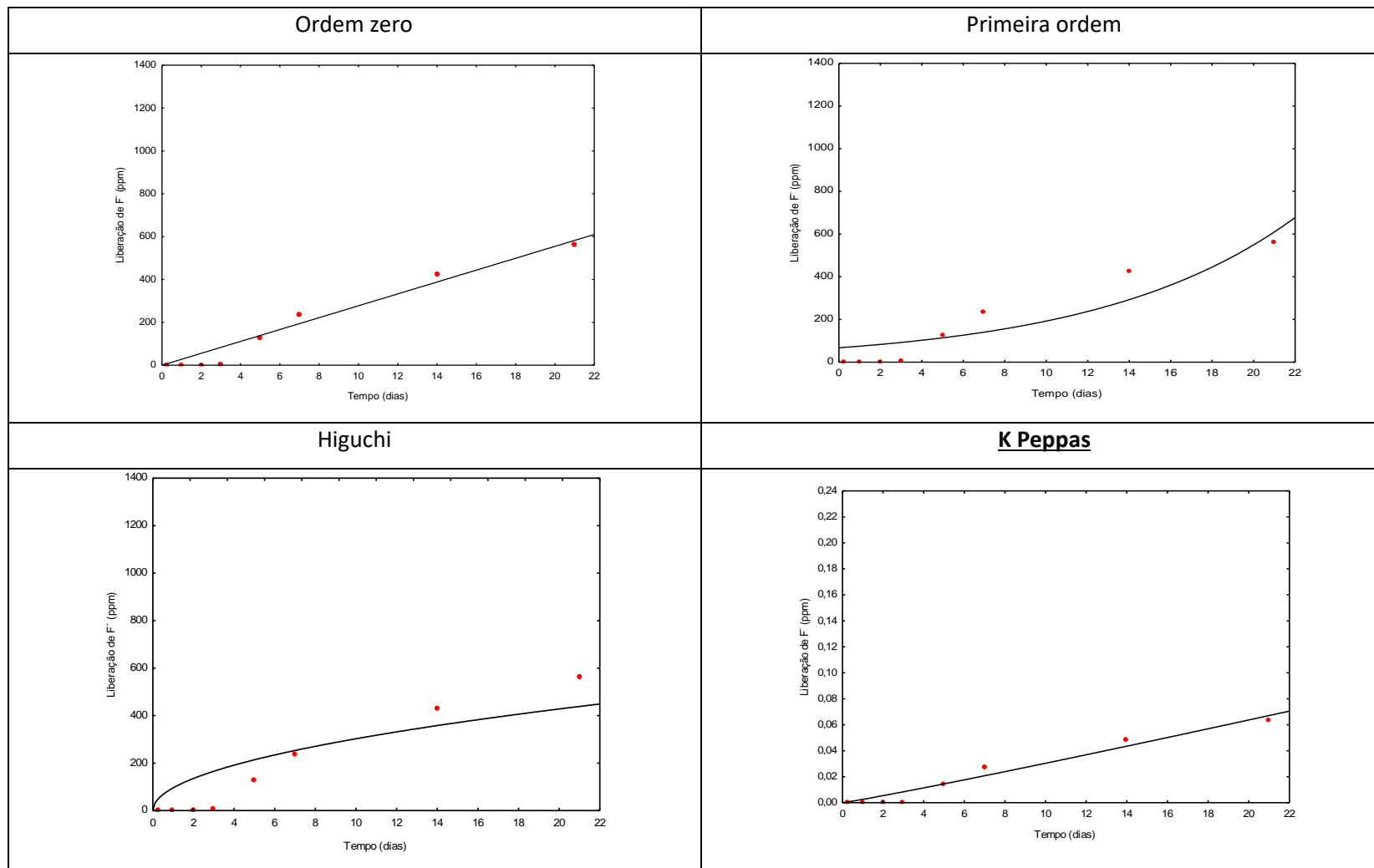
Fonte: própria autoria, 2021.

**APÊNDICE R - Representação gráfica do ajuste cinético de acordo com os modelos matemáticos estudados – amostra CIV/HDL-F 1% (Pós-cura).**



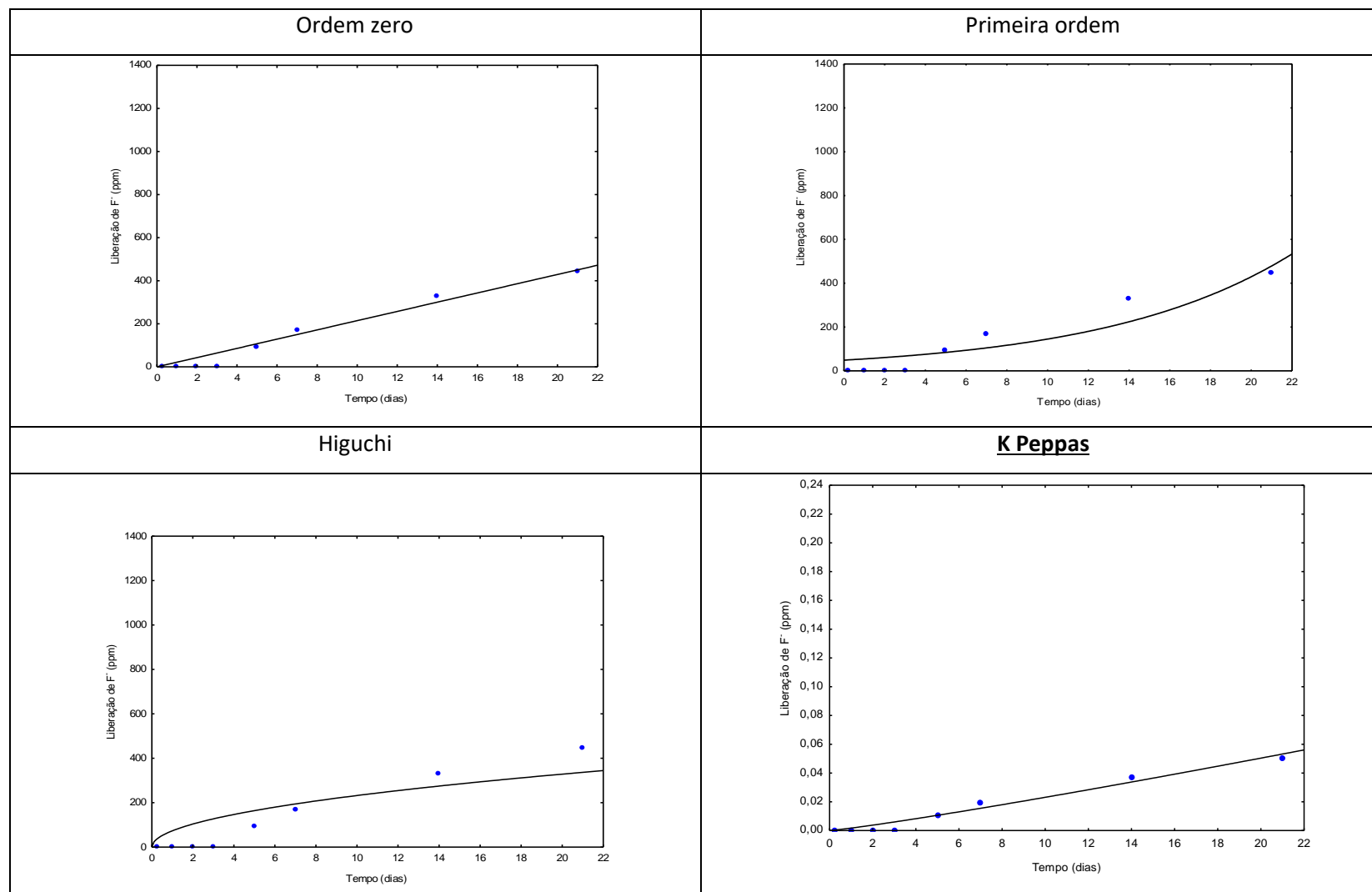
Fonte: própria autoria, 2021.

**APÊNDICE S - Representação gráfica do ajuste cinético de acordo com os modelos matemáticos estudados – amostra CIV/HDL-F 2% (Pós-cura).**



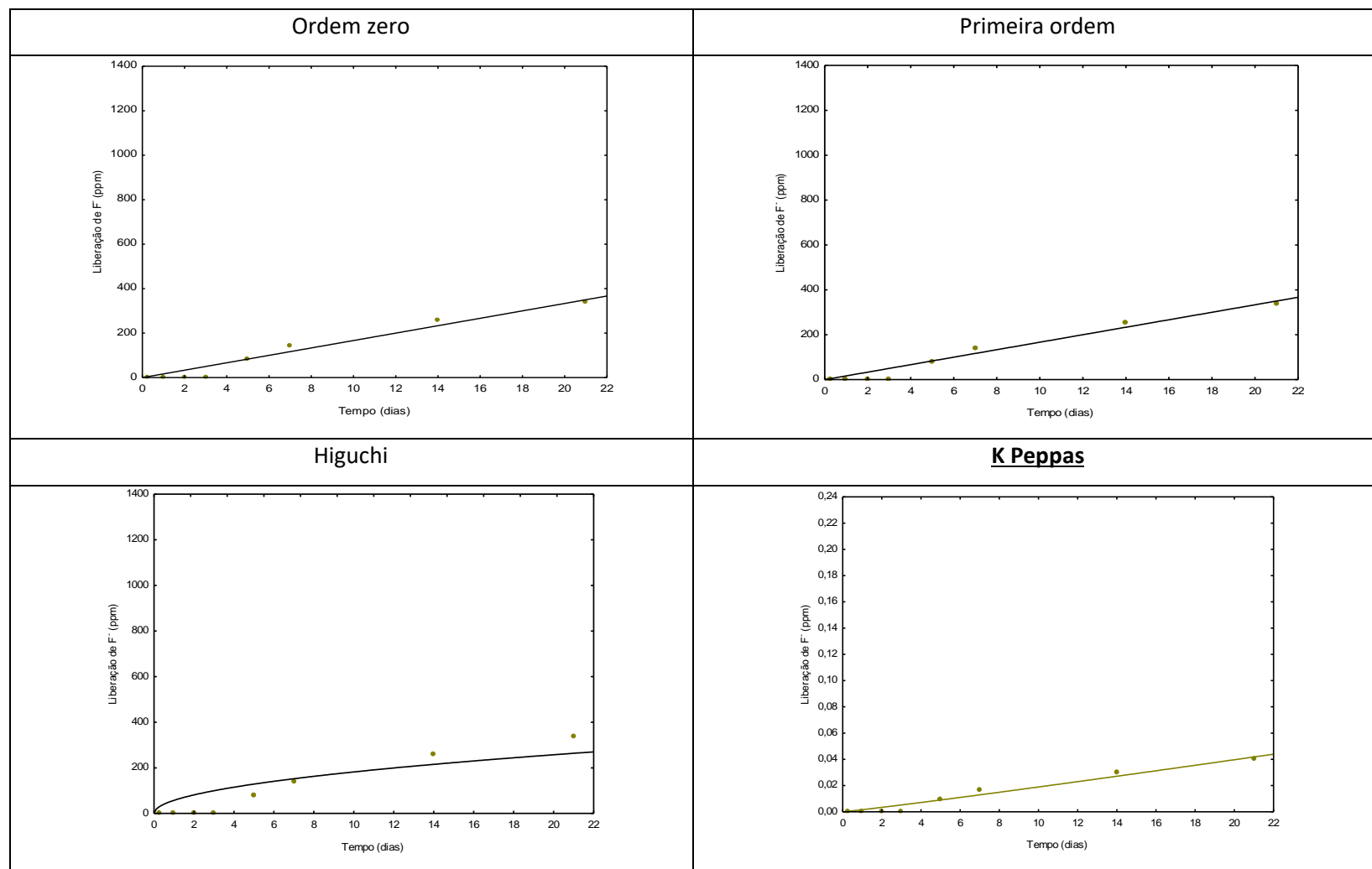
Fonte: própria autoria, 2021.

**APÊNDICE T - Representação gráfica do ajuste cinético de acordo com os modelos matemáticos estudados – amostra CIV/HDL-F 5% (Pós-cura).**



Fonte: própria autoria, 2021.

**APÊNDICE U - Representação gráfica do ajuste cinético de acordo com os modelos matemáticos estudados – amostra CIV/HDL-F 10% (Pós-cura).**



Fonte: própria autoria, 2021.

## ANEXOS

### ANEXO A - Parecer do Comitê de Ética em Pesquisa (UFPB)

CENTRO DE CIÊNCIAS DA  
SAÚDE DA UNIVERSIDADE  
FEDERAL DA PARAÍBA  
CCS/UFPB



#### PARECER CONSUBSTANCIADO DO CEP

##### DADOS DO PROJETO DE PESQUISA

**Título da Pesquisa:** Cimento de Ionômero de Vidro modificado com Hidróxido Duplo Lamelar Fluoretado (HDL-F): um estudo in vitro.

**Pesquisador:** Fabio Correia Sampaio **Área Temática:**

**Versão:** 1

**CAAE:** 55591322.9.0000.5188

**Instituição Proponente:** Centro De Ciências da Saúde

**Patrocinador Principal:** Financiamento Próprio

##### DADOS DO PARECER

**Número do Parecer:** 5.253.858

##### Apresentação do Projeto:

A cárie é uma doença biofilme-açúcar dependente, que apesar de sua redução ainda acomete grande parte da população mundial e tem o fluoreto (F-) como principal agente preventivo e terapêutico das lesões de cárie. Materiais restauradores fluoretados vêm sendo bem utilizados na clínica odontológica, com destaque para o cimento de ionômero de vidro (CIV) que apresenta adesividade à estrutura dentária, boas propriedades mecânicas e capacidade de liberação e recarga desse íon (F-). Nesse sentido, novas formulações do CIV vêm sendo desenvolvidas visando o seu aprimoramento mecânico, antimicrobiano e de cinética de liberação de F-. Logo, o objetivo desse estudo é investigar, com base em estudos in vitro um cimento de ionômero de vidro modificado a partir da incorporação de hidróxidos duplos lamelares fluoretados (HDL-F).

**Hipótese:** Não há alteração qualitativa ou quantitativa na microinfiltração marginal (in vitro) entre os diferentes CIVs. H1: Há alteração qualitativa ou quantitativa na microinfiltração marginal (in vitro) entre os diferentes CIVs.

##### Objetivo da Pesquisa:

Investigar, com base em estudos in vitro, qualitativamente e quantitativamente a microinfiltração marginal em restaurações de cimento de ionômero de vidro comercial modificado a partir da incorporação de Hidróxidos Duplos Lamelares Fluoretados (HDL-F).

Endereço: Prédio da Reitoria da UFPB 4 1º Andar  
Bairro: Cidade Universitária CEP: 58.051-900  
UF: PB Município: JOAO PESSOA  
Telefone: (83)3216-7791 Fax: (83)3216-7791 E-mail: comitedeetica@ccs.ufpb.br

