

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
FACULDADE DE ODONTOLOGIA

MARIA THAYLANNE AURORA LEONCIO LOPES

**ESTABILIDADE TÉRMICA DE UM ADESIVO DENTINÁRIO COM
NANOPARTICULAS DE PRATA BIOSINTETIZADAS COM PRÓPOLIS
VERMELHA DE ALAGOAS**



MACEIÓ-AL
2023.2

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
FACULDADE DE ODONTOLOGIA

MARIA THAYLANNE AURORA LEONCIO LOPES

**ESTABILIDADE TÉRMICA DE UM ADESIVO DENTINÁRIO COM
NANOPARTICULAS DE PRATA BIOSSINTEZADAS COM PRÓPOLIS
VERMELHA DE ALAGOAS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Faculdade de Odontologia
da Universidade Federal de Alagoas, como parte dos requisitos para
conclusão do curso de Bacharel em Odontologia.

Orientador: Isabel Cristina Celerino de Moraes Porto

MACEIÓ-AL

2023.2

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico
Bibliotecária: Gislaine da Silva Santos – CRB-4 – 1127

L864e Lopes, Maria Thaylanne Aurora Leoncio.
Estabilidade térmica de um adesivo dentinário com nanopartículas de prata biossintetizadas com própolis vermelha de alagoas / Maria Thaylanne Aurora Leoncio Lopes. – 2024.
19 f.: il.

Orientadora: Isabel Cristina Celerino de Moraes Porto.
Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso em Odontologia: Bacharelado) - Universidade Federal de Alagoas. Faculdade de Odontologia, Maceió, 2024.

Bibliografia: f. 18-19.

1. Adesivo dentinário. 2. Nanopartículas. 3. Própolis vermelha. 4. Calometria.
I. Título.

CDU: 616.314

AGRADECIMENTOS

Início expressando minha gratidão àquele que esteve sempre ao meu lado em cada jornada da vida: Deus. Recordo-me das minhas preces em busca da vaga na graduação, e Ele generosamente atendeu a essas súplicas, conforme nos ensina Mateus 7:11, "...quanto mais o seu Pai, que está nos céus, dará coisas boas aos que lhe pedirem!". Essas palavras sagradas ecoam como um testemunho do amor divino que permeia minha vida.

Expresso minha profunda gratidão àqueles que tornaram possível a minha jornada acadêmica, especialmente minha mãe e minha querida família. A trajetória na graduação é desafiadora; no entanto, eles fizeram todo o possível para que eu pudesse dedicar-me plenamente a esse caminho, oferecendo-me apoio incondicional. Reconheço a quão abençoada fui por contar com esse suporte fundamental.

Esta conquista é dedicada com todo o meu coração à minha querida avó Maria do Carmo, que, infelizmente, partiu no meio dessa jornada. Tenho a mais profunda certeza de que, lá de cima, ela está radiante de orgulho ao me ver alcançar esse feito. Minha "Vó nina", uma mulher simples que nunca teve a chance de aprender a ler, deixou-me um legado de ensinamentos que vai muito além do que posso compreender. A saudade é imensa, mas sua influência e amor permanecem vivos em cada passo deste caminho.

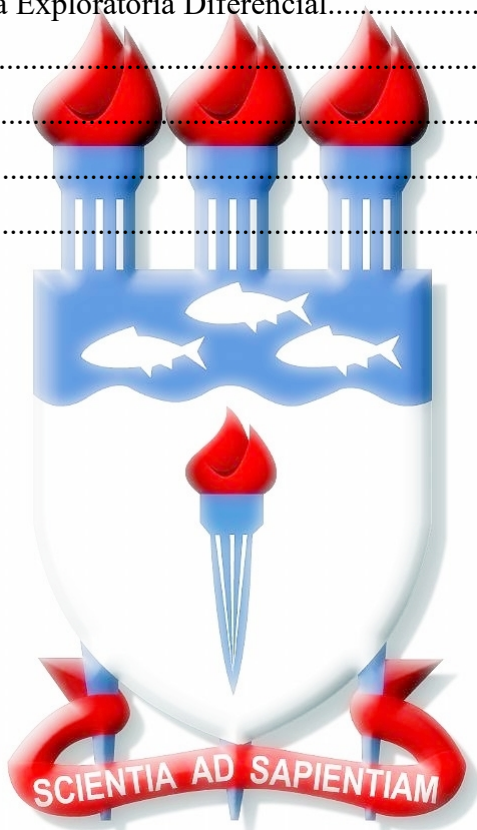
Aos meus valiosos amigos e professores, manifesto meus sinceros agradecimentos pelos ensinamentos enriquecedores e pelo acolhimento caloroso. Em particular, desejo expressar minha gratidão à professora Isabel Porto, que me guiou desde os primeiros passos na graduação. Sua orientação foi crucial para o meu crescimento acadêmico. Meus sinceros agradecimentos também à FAPEAL e CNPq que apoiaram e possibilitaram a realização desta pesquisa.

De fato, alcancei o lugar com o qual sonhei um dia, mas sei que não foi apenas por mérito próprio. Assim, estendo meu agradecimento profundo a todas as pessoas que, de alguma forma, contribuíram para a minha jornada. E em sintonia com as palavras de Isaac Newton "se eu vi mais longe, foi por estar sobre ombros de gigantes", tenham a certeza que cada um de vocês foi verdadeiramente um desses gigantes em minha vida.

SUMÁRIO

MANUSCRITO

1. PÁGINA DE IDENTIFICAÇÃO.....	7
2. RESUMO.....	8
3. ABSTRACT.....	9
4. INTRODUÇÃO.....	10
5. MATERIAL E MÉTODO.....	11
4.1 Síntese dos adesivos	11
4.2 Calorimetria Exploratória Diferencial.....	12
6. RESULTADOS.....	12
7. DISCUSSÃO.....	16
8. CONCLUSÃO.....	18
9. REFERÊNCIAS.....	19



MANUSCRITO

**ESTABILIDADE TÉRMICA DE UM ADESIVO DENTINÁRIO COM
NANOPARTICULAS DE PRATA BIOSINTETIZADAS COM PRÓPOLIS
VERMELHA DE ALAGOAS**

**THERMAL STABILITY OF A DENTIN ADHESIVE WITH SILVER NANOPARTICLE
BIOSYNTHESIZED WITH RED PROPOLIS FROM ALAGOAS**

Maria Thaylanne Aurora Leoncio Lopes¹

Isabel Cristina Celerino de Moraes Porto²

¹Aluna de Graduação, Faculdade de Odontologia, Universidade Federal de Alagoas, Campus AC Simões, Av. Lourival Melo Mota, S/N. Tabuleiro do Martins, Maceió/AL, Brasil.
maria.lopes@foufal.ufal.br

²Professora de Odontologia Restauradora, faculdade de Odontologia, Universidade Federal de Alagoas, Campus AC Simões, Av. Lourival Melo Mota, S/N. Tabuleiro do Martins, Maceió/AL, Brasil. isabel.porto@foufal.ufal.br

Autor para correspondência:

Isabel Cristina Celerino de Moraes Porto
Faculdade de Odontologia da Universidade Federal de Alagoas
Campus AC Simões. Av Lourival Melo Mota, S/N
Tabuleiro do Martins, Maceió/AL, Brasil
CEP: 57072-900
Telefone: (82) 3214-1169
E-mail: isabel.porto@foufal.ufal.br

1. RESUMO

Introdução: a própolis é um composto natural com atividade antioxidante e, assim como a prata, apresenta alta atividade antimicrobiana. **Objetivo:** O objetivo deste estudo foi avaliar a estabilidade térmica de um adesivo experimental (AE) com nanopartículas de prata obtidas por síntese convencional (NPAgC) e biossintetizadas com própolis vermelha de Alagoas (NPAgB). **Material e método:** Após a síntese de um AE com HEMA, BisGMA e sistema fotoiniciador de três passos, foram adicionadas NPAgC, NPAgB ou a mistura de extrato de própolis vermelha de Alagoas (EPV) com NPAgC. Foram testadas as seguintes combinações: AE puro (Controle); AE + NPAgB; AE + NPAgC; AE + NPAgC +EPV 250µg/mL; AE + NPAgC + EPV 300µg/mL; Single Bond Universal (3M/ESPE). A estabilidade térmica dos adesivos foi avaliada por calorimetria exploratória diferencial. **Resultados:** A estabilidade térmica de NPAgC > NPAgC + EPV250 > NPAgC + EPV300 > AE > NPAgB > SB. **Conclusão:** A estabilidade térmica dos adesivos com NPAgC, com ou sem extrato de própolis foi superior à estabilidade térmica dos adesivos com NPAgB.

Palavras-chave: Adesivos dentinários. Própolis. Nanopartículas Metálicas/Biossíntese. Calorimetria exploratória/DSC.

2. ABSTRACT

Introduction: Propolis is a natural compound with antioxidant activity and, like silver, exhibits high antimicrobial activity. **Objective:** The aim of this study was to evaluate the thermal stability of an experimental adhesive (AE) containing silver nanoparticles obtained by conventional synthesis (NPAgC) and biosynthesized with red propolis from Alagoas (NPAgB). **Materials and methods:** After the synthesis of an AE with HEMA, BisGMA, and a three-step photoinitiator system, NPAgC, NPAgB, or a mixture of red propolis extract from Alagoas (EPV) with NPAgC were added. The following combinations were tested: pure AE (Control); AE + NPAgB; AE + NPAgC; AE + NPAgC + EPV 250 μ g/mL; AE + NPAgC + EPV 300 μ g/mL; Single Bond Universal (3M/ESPE). The thermal stability of the adhesives was evaluated by exploratory differential scanning calorimetry. **Results:** The thermal stability of NPAgC > NPAgC + EPV250 > NPAgC + EPV300 > AE > NPAgB > SB. **Conclusion:** Consequently, the thermal stability of adhesives with NPAgC, with or without propolis extract, was superior to the thermal stability of adhesives with NPAgB.

Keywords: Dentin adhesives. Propolis. Metallic/Biosynthesized Nanoparticles. Exploratory Calorimetry/DSC.

3. INTRODUÇÃO

A descoberta do processo adesivo revolucionou a odontologia. Em 1955, Buonocore percebeu que fazer condicionamento com ácido fosfórico em esmalte faria com que houvesse uma maior ligação da estrutura dentária a materiais resinosos. Dessa forma, preparos que iam além da área danificada para garantir a retenção do material restaurador, puderam ser substituídos por preparos minimamente invasivos. A partir de então os sistemas adesivos têm passado por modificações, desde o sistema convencional, até os autocondicionantes e universais [1,2].

O processo adesivo se baseia na remoção de minerais da estrutura dentária pelo condicionamento com ácido fosfórico, que mais tarde serão substituídos por monômeros que farão a união entre dente e material restaurador. Além disso, são formadas microretenções devido a penetração dos monômeros nos túbulos dentinários que ajudam na adesividade do material, caracterizando a camada híbrida [3].

A incorporação de propriedades terapêuticas nos sistemas adesivos é uma proposta para melhoria das restaurações, principalmente com agentes antimicrobianos, já que grande parte das restaurações falham devido a cárie secundária [4,5,6]. A própolis vermelha de alagoas é o produto da ação de enzimas presentes na saliva de abelhas da espécie *Apis Mellifera* sobre a planta rabo-de-bugio (*Dalbergia ecastophyllum*), e possui propriedades antimicrobianas, anti-inflamatórias, antioxidantes, antivirais e antifúngicas [7,8,9,10]. A prata também possui propriedades de interesse para a odontologia, pois é antimicrobiana, podendo reduzindo a incidência de carie secundária nas restaurações [11,12].

É natural que os sistemas adesivos continuem sofrendo modificações em busca de melhorias, e a incorporação das propriedades da própolis e da prata como seus componentes resultaria no aumento da ação antibacteriana [13, 14] tornando-se um adesivo terapêutico. Por consequência, as restaurações seriam mais longevas e haveria uma melhor preservação da estrutura dental a longo prazo.

A nanotecnologia verde torna-se uma alternativa excelente para produção de nanopartículas de prata com própolis para a obtenção de tais propriedades combinadas. Essa técnica é uma alternativa sustentável, limpa e ecológica para a produção de

nanopartículas e pode ser feita com plantas, fungos, bactérias e actinomicetos [13].

Entretanto, a possibilidade de combater cárie secundária não é o único fator determinante para garantir uma boa longevidade da restauração, visto que se o material não for estável, poderá ocorrer falhas na interface dentina-adesivo, levando a deterioração da restauração e perda da integralidade marginal que poderá levar a sensibilidade dentinária [15,16,17].

Pensando nas variações térmicas durante a ingestão de alimentos, sólidos e líquidos, e na resposta dos materiais dentários a esses estímulos, esse estudo teve por objetivo estudar a estabilidade térmica de um adesivo dentinário com nanopartículas de prata biossintetizadas com própolis vermelha de Alagoas por meio de DSC (Differential Scanning Calorimetry).

4. MATERIAL E MÉTODO

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

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

4.1 Síntese dos adesivos experimentais

Neste estudo foi utilizado um adesivo experimental (AE) à base de metacrilatos, que foi a base para todos os adesivos experimentais e, foi sintetizado a partir da mistura dos

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

4.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Amostras de 2 mg dos adesivos foram colocadas em cadinhos de alumina, com o auxílio de micropipetas, e posteriormente fotoativadas por 20s com um aparelho LED, modelo Emitter A (Schuster Com Equip Odontológicos Ltda, RS, Brazil; 1250 mW/cm²). Os cadinhos com as amostras já fotopolimerizadas foram devidamente fechados e levados para a análise no equipamento DSC-60 Plus (Shimadzu, Tokyo, Japan). As amostras foram aquecidas de 25 °C a 200 °C, a uma taxa de aquecimento de 20 °C/min e sob uma vazão de gás nitrogênio de 100 ml/min. Os fenômenos térmicos na faixa de 25–200 °C foram registrados para cada amostra. Os dados termoanalíticos foram estudados através do software TasyS (Shimadzu, Tokyo, Japan).

5. RESULTADOS

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

A Tabela 1 resume todos os registros de temperaturas dos primeiros eventos

ocorridos na análise, visto que esses indicam o limite da estabilidade térmica do material. As figuras de 1 a 6 representam o termograma das amostras submetidas à análise de DSC.

Tabela 1 – Valores de temperatura e entalpia para os eventos das amostras de todos os adesivos testados na análise de DSC.

ADESIVO	EVENTO	ONSET (°C)	PEAK (°C)	ENDSET (°C)	HEAT (mJ)
AE	1	43.48	58.06	74.78	24.98
SB	1	18.55	42.31	76.17	20.19
NPAgB	1	32.90	103.51	193.0	-808.66
NPAgC	1	88.41	57.13	107.40	-7.39
NPAgC EPV250	+	73.25	112.06	140.38	-248.53
NPAgC EPV300	+	62.01	106.72	146.32	-244.28

Observa-se que o adesivo com NPAgB apresentou um evento com início a 32.90°C; peak à 103.51 °C; endset à 193 °C e heat - 808.66 mJ. Um evento exotérmico, caracterizando-se, portanto, como um material que libera energia ao meio. Assim como o adesivo com NPAgC, que descreveu a trajetória de um evento exotérmico, com os valores para onset, peak, endset e heat de 88.41 °C; 57.13 °C; 107.40 °C e -7.39 mJ, respectivamente.

Figura 1 – Termograma (DSC) do adesivo experimental puro (AE).

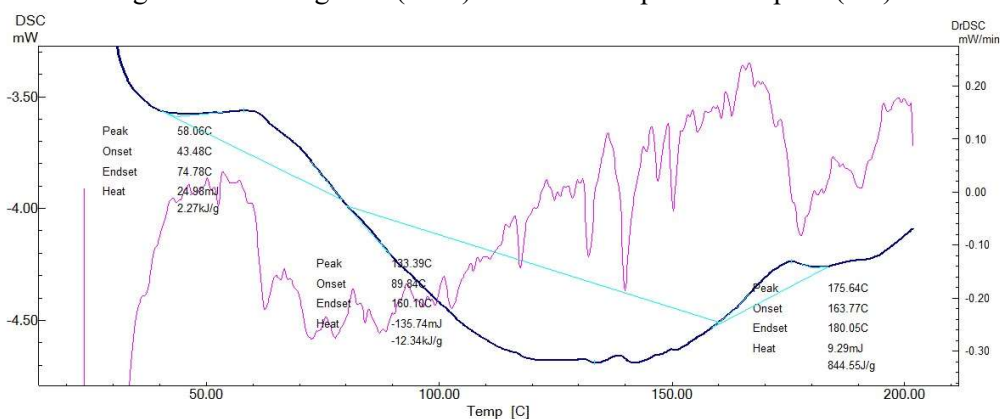


Figura 2 – Termograma (DSC) do adesivo comercial Single Bond (SB)

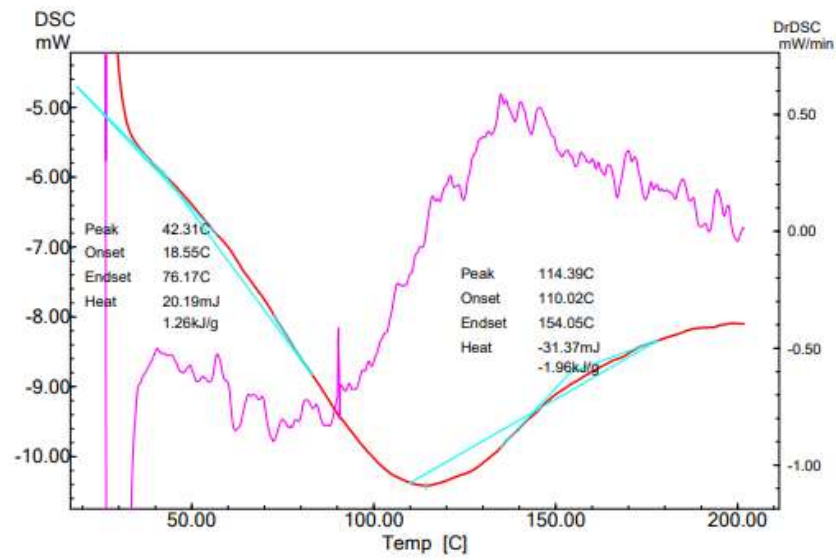


Figura 3 – Termograma (DSC) do adesivo AE +NPAGB

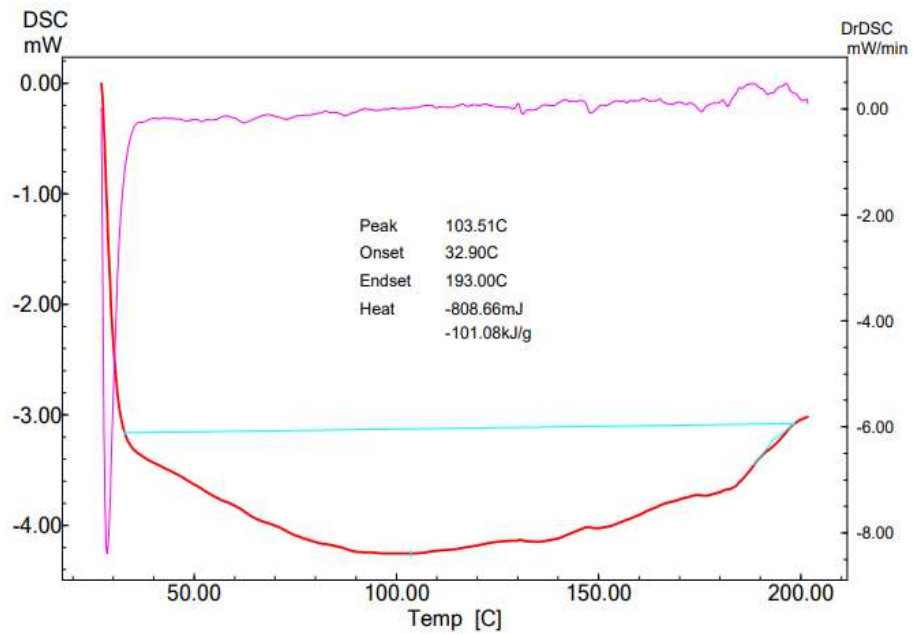


Figura 4 – Termograma (DSC) do adesivo AE + NPAGC

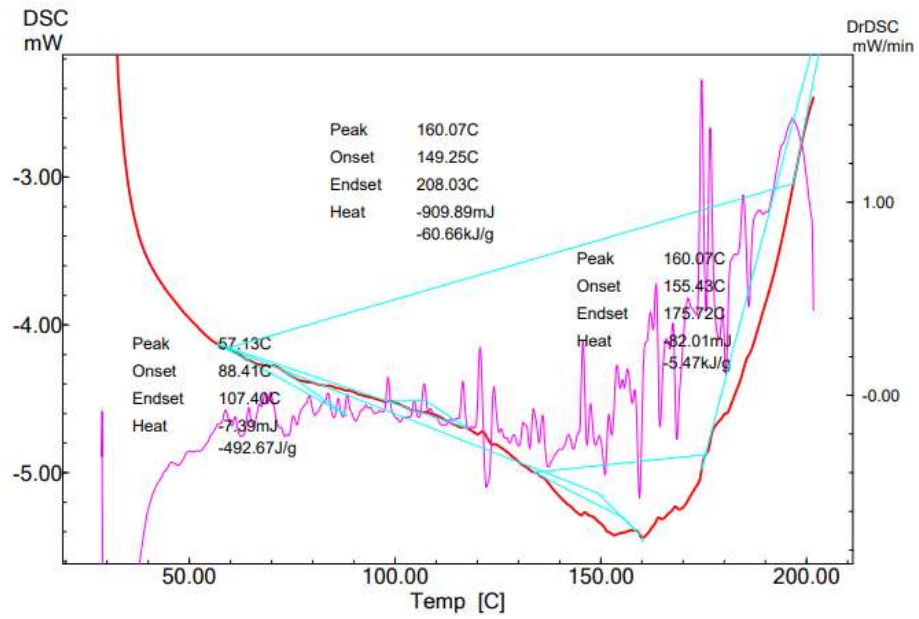


Figura 5 – Termograma (DSC) do adesivo AE +NPAGC + EPV250

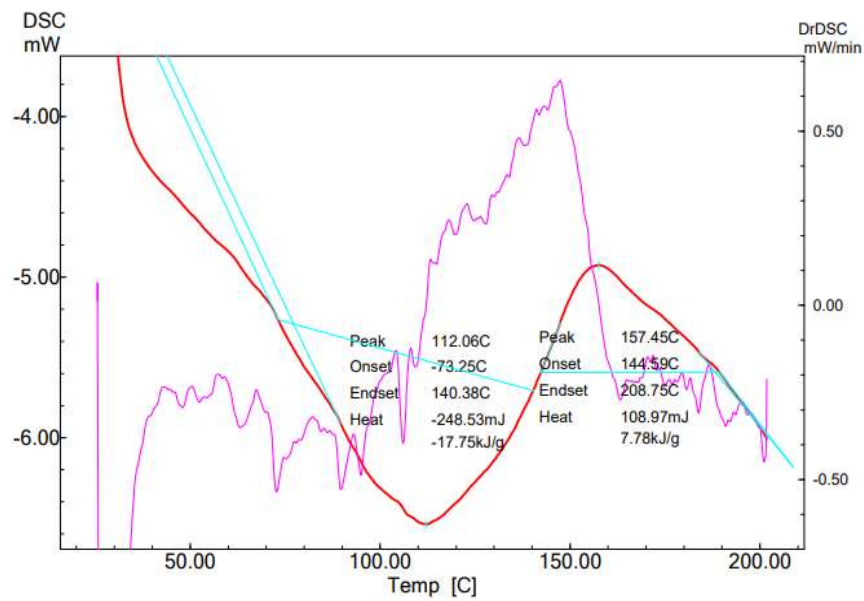
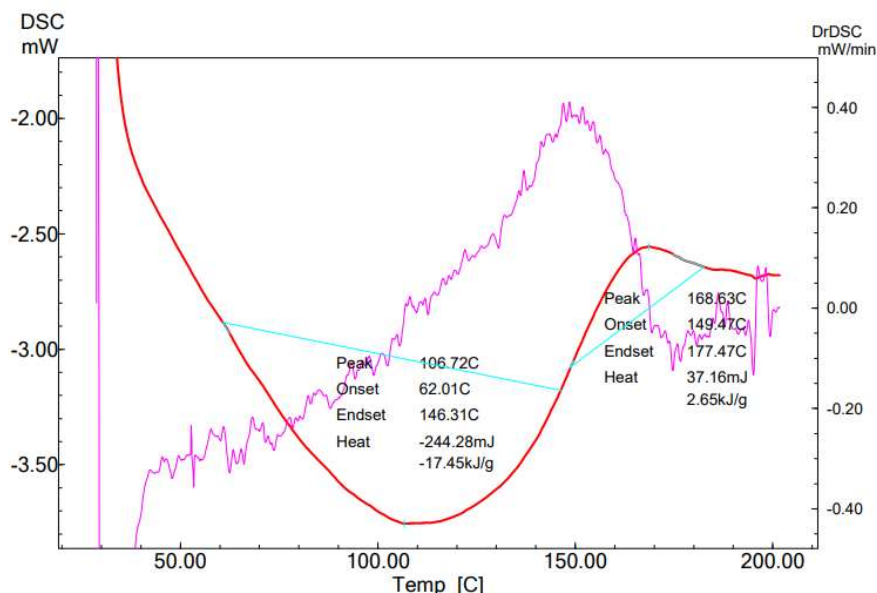


Figura 6 – Termograma (DSC) do adesivo AE +NPAgC + EPV300



6. DISCUSSÃO

A disparidade dos dados para as amostras NPAgB e NPAgC pode ser explicada pelo modo de síntese das nanopartículas. Enquanto a nanopartícula de prata biossintetizada com própolis vermelha de Alagoas (NPAgB) apresentou estabilidade até 32 °C, ponto que marca o início do primeiro evento, a nanopartícula de prata convencional (NAPgC) se manteve estável até 88.41 °C, quando ocorreu seu primeiro evento.

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

À vista disso, o adesivo experimental (AE), mesmo sem adição de nanopartículas ou

própolis, apresenta estabilidade térmica maior que SB e NPAgB. Todavia, NPAgC apresentou estabilidade térmica até 88.41 °C, superando a estabilidade das outras amostras. Também foram analisados os adesivos com nanopartículas de prata misturados com extrato de própolis nas concentrações de 250µg/mL (NPAgC + EPV250) e 300µg/mL (NPAgC + EPV300), com temperaturas iniciais de 73.25 °C e 62,01 °C, respectivamente. Com isso, tem-se a estabilidade térmica das amostras ranqueadas como descrito a seguir: NPAgC > NPAgC + EPV250 > NPAgC + EPV300 > AE > NPAgB > SB.

A técnica de análise térmica denominada DSC (Calorimetria Exploratória Diferencial) envolve a mensuração da diferença de energia fornecida a uma substância em relação a um material de referência termicamente estável, em uma faixa de temperatura predefinida. Existem duas formas de realizar a DSC: DSC com compensação de potência (amostra e material de referência são aquecidos em compartimentos separados sob condições isotérmicas, submetidos a variação igual de potência no forno) e DSC com fluxo de calor (tanto a amostra quanto o material de referência são acondicionados em cápsulas idênticas, posicionadas sobre o disco termoelétrico e aquecidas por uma única fonte de calor) [18]. Diferentes estudos se referem à análise térmica como método de caracterização, avaliação do comportamento térmico e estabilidade, podendo ser usada na verificação da qualidade de diversos produtos [19].

A nanobiotecnologia verde se apoia em uma produção limpa de nanopartículas a partir de processos biotecnológicos, usando mais frequentemente o uso de plantas, pois comparadas a outras técnicas é mais rápida e rentável. Para a produção de nanopartículas metálicas por essa técnica é preciso fazer uso de um agente redutor e um agente estabilizador, além de ter um meio definido para a reação ocorrer. A composição da própolis é rica em flavonoides e isso desempenha um papel essencial na formação de nanopartículas metálicas. Esses compostos não apenas facilitam a redução dos metais envolvidos, mas também contribuem significativamente para a estabilização do processo [13].

. Comparar estudos torna-se desafiador devido às variações de metodologia, e por ser um produto inovador não existem estudos para se comparar os adesivos com

nanopartícula de prata biossintetizados com própolis vermelha de alagoas.

Por outro lado, na pesquisa realizada por Reis (2010), foi constatado que um adesivo Single Bond permaneceu estável até atingir a temperatura de 25 °C. Entretanto, a partir desse ponto o estudo observou sua primeira perda de peso, temperatura esta similar à registrada no presente trabalho. Essa semelhança de resultados entre ambas as pesquisas destaca a sensibilidade do adesivo às variações térmicas, apoiando a relevância dos achados dessa investigação.

7. CONCLUSÃO

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

8. REFERÊNCIAS

1. ALEX G. **Universal adhesives: the next evolution in adhesive dentistry?** *Compend Contin Educ Dent.* 2015;36(1):15-26
2. VAN MEERBEEK B, De Munck J, Yoshida Y, Inoue S, Vargas M, Vijay P, et al. **Adhesion to enamel and dentin: current status and future challenges.** *Oper Dent.* 2003;28(3):215-35.
3. FERNANDES HGK, Marinho MA de S, Pereira EM, Ribeiro JCR, Moysés MR. **Evolução dos adesivos dentários: revisão de literatura.** *Revista da Universidade Vale do Rio Verde.* 2016;14(2):552–61.
4. ZHANG K, LI F, IMAZATO S, CHENG L, LIU H, AROLA DD, et al. **Dual antibacterial agents of nano-silver and 12-methacryloyloxydodecylpyridinium bromide in dental adhesive to inhibit caries.** *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials.* 2013;101:929-938.
5. RAMASETTY PA, TRIPATHI AP, SUGANDHAN S, NAIK VS, DEEPAK BM. **Nanotechnology in Dentin Disinfection: Can We Preserve the Bond?** *Int J Clin Pediatr Dent.* 2018;11(6):468-473
6. BOARO LC, GONÇALVES F, GUIMARÃES TC, FERRACANE JL, PFEIFER CS, BRAGA RR. **Sorption, solubility, shrinkage and mechanical properties of “low-shrinkage” commercial resin composites.** *Dent Mater* 2013;29(4):398–404.
7. MENDONÇA ICG, PORTO ICCM, NASCIMENTO TC, SOUZA NS, OLIVEIRA JMS, ARRUDA RES. et al. **Brazilian red propolis: phytochemical screening, antioxidant activity and effect against cancer cells: phytochemical screening, antioxidant activity and effect against cancer cells.** *BMC Complement Altern Med.* 2015;15:1-8.
8. ANAUATE-NETTO A, MARCUCCI MC, PAULINO N, ANIDO-ANIDO A, AMORE R, MENDONÇA S. et al. **Efeitos da própolis tipificada sobre estreptococos mutans e lactobacilos: um ensaio clínico randomizado.** *Brazilian Dental Science* vol. 16, p. 31–36, 2013.
9. LONGHINI R, RAKSA SM, OLIVEIRA ACP, SVIDZINSKI TIE, FRANCO SL. **Obtenção de extratos de própolis sob diferentes condições e avaliação de sua atividade antifúngica.** *Revista Brasileira de Farmacognosia*, vol. 17, n. 3, p. 388– 395, 2007.
10. BUENO-SILVA B, KOO H, FALSETTA ML, ALENCAR SM, IKEGAKI M, ROSALEN PL. **Efeito do neovestitol-vestitol contendo própolis vermelha brasileira no acúmulo de biofilme in vitro e no desenvolvimento de cárie dentária in vivo.** *Biofouling*, vol. 29, n. 10, p. 1233–1242, 2013.
11. IMAZATO S. **Bio-active restorative materials with antibacterial effects: New dimension of innovation in restorative dentistry.** *Dent Mater J* 2009;28:11–19.
12. IMAZATO S, TAY FR, KANESHIRO AV, TAKAHASHI Y, EBISU S. **An in vivo evaluation of bonding ability of comprehensive antibacterial adhesive system incorporating MDPB.** *Dent Mater* 2007;23: 170–176
13. BARBOSA VT, SOUZA JKC, ALVINO V, MENEGHETTI MR, FLOREZ-RODRIGUEZ PP, MOREIRA RE. et al. **Biogenic synthesis of silver nanoparticles using Brazilian propolis.**

Biotechnol Prog. 2019;35:e2888.

14. PORTO ICCM, ALMEIDA DCC, COSTA GVCO, DONATO TSS, NUNES LM, NASCIMENTO TG. et al. **Mechanical and aesthetics compatibility of Brazilian red propolis micellar nanocomposite as a cavity cleaning agent.** *BMC Complement Altern Med.* 2018;18:219
15. FRASSETTO A, BRESCHI L, TURCO G, MARCHESI G, LENARDA RD, TAY FR. et al. **Mechanisms of degradation of the hybrid layer in adhesive dentistry and therapeutic agents to improve bond durability--A literature review.** *Dent Mater.* 2016;32(2):e41–e53.
16. HILTON TJ. **Can modern restorative procedures and materials reliably seal cavities? In vitro investigations.** Part 1. *Am J Dent* 2002;15(3):198–210.
17. MANHART J. **Direct composite restorations in posterior region: a case history using a nanohybrid composite.** *Dent Today* 2004;23(11):66, 68–70
18. MACHADO LDB, MATOS JR. **Análise térmica diferencial e calorimetria exploratória diferencial.** In: CANEVAROLO JUNIOR., S.V., (Ed.). *Técnicas de caracterização de polímeros.* São Paulo: Artliber, 2004. p.229-261.
19. SILVA EC, PAOLA MVRV, MATOS JR. **Análise térmica aplicada à cosmetologia.** *Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas.* 2007 Sep;43(3).
20. REIS A, FERREIRA SQ, COSTA TR, KLEIN-JÚNIOR CA, MEIER MM, LOGUERCIO AD. **Effects of increase exposure times of simplified etch-and-rinse adhesives on the degradation of resin-dentin bonds and quality of the polymer network.** *Eur J Oral Sci.* 2010;118(5):502-509. Doi:10.1111/j.1600-0722.2010.00759.x