



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

---

---



**FACULTAD DE ODONTOLOGÍA**

DESCRIPCIÓN DE RESINAS COMPUESTAS CON  
NANOTUBOS DE ALUMINOSILICATO (HALOISITA).

**T E S I N A**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

**C I R U J A N O   D E N T I S T A**

P R E S E N T A:

LUIS DANIEL ANDRADE VALENCIA.

TUTORA: Esp. MÓNICA PEÑA CHÁVEZ.

Vob



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## **DEDICATORIA**

A mi padre Fermín Andrade Espinosa por su amor, apoyo incondicional, por darme la oportunidad de alcanzar mi sueño de tener una carrera universitaria, por ser mi ejemplo y demostrarme que con esfuerzo todo es posible.

A mis hermanos Jonathan, Pablo y Monse por su apoyo y motivación para seguir estudiando y nunca rendirme.

A mi tía María Andrade Espinosa por su amor y apoyo en los momentos más difíciles.

A Cintia por su amor y apoyo en esta última etapa, por creer en mí y motivarme a ser mejor cada día.

A la Dra. Claudia Sheinbaum por su apoyo e interés en mi desarrollo como profesional.

A la Universidad Nacional Autónoma de México y a la Facultad de Odontología por permitirme formar parte de esta gran comunidad y por brindarme los recursos materiales y humanos para mi formación académica.

A la Esp. Mónica Peña Chávez por guiarme y aportarme su gran conocimiento para la elaboración de este trabajo.

A mis pacientes por su confianza al permitirme poner en práctica todos los conocimientos adquiridos durante mi formación profesional.

A mi peluchin por darme tan felicidad en momentos difíciles y ser más que una sola mascota.

## ÍNDICE

INTRODUCCIÓN.....	5
PROPÓSITO.....	6
CONTENIDO TEMÁTICO.....	7
CAPÍTULO I NANOCOMPUESTOS POLIMÉRICOS Y ARCILLAS.....	7
1.1. Nanocompuestos poliméricos.....	7
1.2. Arcillas.....	8
1.2.1. Definición.....	8
1.2.2. Estructura.....	8
1.2.3. Clasificación.....	10
1.2.4. Aplicación en medicina.....	11
CAPÍTULO II RESINAS COMPUESTAS.....	12
2.1. Definición.....	12
2.2. Clasificación.....	12
2.3. Composición.....	12
2.3.1. Matriz orgánica.....	13
2.3.2. Matriz inorgánica.....	14
2.3.2.1 Rellenos funcionales para resinas compuestas.....	15
2.3.3. Agente de acoplamiento.....	17
2.4. Propiedades de las resinas compuestas.....	18
2.5. Propiedades mecánicas.....	18
2.5.1. Resistencia a la flexión.....	18
2.5.2. Módulo de elasticidad.....	19
2.5.3. Resistencia a la compresión.....	19
CAPÍTULO III ARCILLAS EN RESINAS COMPIESTAS.....	20
3.1. Montmorillonita.....	20

3.1.1. Descripción .....	20
3.1.2. Uso en resinas compuestas.....	21
3.2. Paligorskita .....	23
3.2.1. Descripción .....	23
3.2.2. Uso en resinas compuestas.....	24
3.3. Haloisita .....	25
3.3.1. Descripción .....	25
3.3.2. Morfología .....	26
2.3.4. Modificación de superficie.....	29
3.3.4.1. Modificación de superficie externa .....	29
3.3.4.1.1. Acoplamiento de silano.....	29
3.3.4.2. Modificación del lumen.....	30
3.3.5. Propiedades biológicas .....	30
3.3.5.1. Biocompatibilidad y toxicidad .....	30
3.3.5.2. Encapsulación y liberación de agentes activos.....	31
3.3.6. Agentes antimicrobianos de interés odontológico.....	32
3.3.6.1. Triclosán .....	33
3.3.6.2. Clorhexidina .....	34
3.3.6.3. Farnesol .....	35
3.3.6.4. Quitosano.....	36
3.3.6.5. Nanopartículas de plata .....	37
3.3.7. Nanotubos de haloisita en resinas compuestas.....	38
CONCLUSIONES.....	43
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	44

## **INTRODUCCIÓN.**

En los últimos años el desarrollo de la nanotecnología ha tenido un impacto considerable en la formulación de nuevos materiales dentales. El desarrollo de materiales de restauración con mejores propiedades mecánicas y estéticas además de la incorporación de características específicas como remineralización y propiedades antimicrobianas son de interés para la odontología en general. La incorporación de nanomateriales podría ser la clave para el desarrollo de nuevos materiales de restauración con mejores propiedades mecánicas, antibacterianas y remineralizantes.

Las arcillas son aluminosilicatos hidratados ampliamente disponibles en la naturaleza que han sido utilizados como nanomaterial de relleno que refuerza las propiedades mecánicas de nanocompuestos poliméricos, por tal motivo se ha investigado su uso en la formulación de resinas compuestas.

Las resinas compuestas, actualmente son el material de restauración de primera elección por su gran estética, fácil manipulación y biocompatibilidad. A pesar de estar en constantes modificaciones siguen teniendo limitaciones, tales como menores propiedades mecánicas en comparación con la amalgama dental, baja actividad antimicrobiana y remineralizante lo que conduce al fracaso de la restauración a consecuencia de las fracturas y formación de caries secundaria.

Las resinas compuestas reforzados con arcillas como montmorillonita, paligorskita y haloisita en porcentajes bajos (1 a 5% en peso) muestran una mejora significativa en las propiedades mecánicas de dichos materiales.

Haloisita es una arcilla natural ampliamente estudiada para la formulación de medicamentos de liberación sostenida. Su característica fundamental es ser un reservorio seguro para la encapsulación y liberación de fármacos terapéuticos, así como su nula toxicidad, biocompatibilidad, alta resistencia mecánica, fácil procesamiento y purificación, lo que la

convierten en un relleno bifuncional potencial para la formulación de resinas compuestas.

Por tal motivo la fabricación de resinas compuestas dentales incorporando como relleno halosita cargada con agentes antimicrobianos (triclosán, clorhexidina, farnesol, quitosano, nanopartículas de plata, etc.) conllevaría a una nueva clase de resinas compuestas con mejores propiedades biológicas resistentes a la formación de caries secundaria y mejoradas propiedades mecánicas que aumenten su rendimiento y vida útil en la cavidad oral.

## **PROPÓSITO**

El presente trabajo tiene como propósito analizar la información disponible sobre la inclusión de la arcilla halosita en resinas compuestas dentales. Describir los resultados de las investigaciones debido a su prometedora aplicación como nanomaterial de relleno capaz de encapsular y liberar sostenidamente agentes antimicrobianos; así como el efecto que tiene sobre las propiedades mecánicas.

## CONTENIDO TEMÁTICO

### CAPÍTULO I NANOCOMPUESTOS POLIMÉRICOS Y ARCILLAS

#### 1.1. Nanocompuestos poliméricos

Los nanocompuestos son materiales formados por dos o más componentes y en donde al menos uno de ellos tiene dimensiones en el intervalo de los nanómetros ( $10^{-9}$ ). (1)

Los nanocompuestos poliméricos han generado gran interés por sus diferentes aplicaciones en biomedicina y biotecnología. Los nanocompuestos poliméricos se definen como materiales formados de matrices orgánicas reforzadas con nanorellenos inorgánicos. En comparación con los materiales compuestos convencionales, estos materiales híbridos pueden mejorar las propiedades mecánicas de los polímeros con bajos contenidos de nanorellenos (2-8%), estos pueden clasificarse de acuerdo con sus dimensiones en tres tipos:

1. Nanopartículas isodimensionales. Las tres dimensiones están en escala nanométrica y por lo general asumen una forma esférica.
2. Nanotubos o nanofibras. Dos dimensiones están en la escala nanométrica y la tercera es más grande formando una estructura alargada.
3. Nanoláminas. Solo tiene una dimensión en el intervalo de los nanómetros, dando la forma de láminas de unos cuantos nanómetros de espesor.

Los nanorellenos más utilizados son nanotubos de carbono, silicatos (como las arcillas), metales, óxidos metálicos y cerámicas. Los nanorellenos derivados de arcillas se han considerado como materiales de refuerzo muy eficaces para el diseño de nanocompuestos poliméricos debido a su estructura laminar y a su alta superficie específica. (1–3)



## **1.2. Arcillas**

Las arcillas, son minerales naturales abundantes en gran parte del mundo con propiedades interesantes como su tamaño extremadamente pequeño, morfología laminar, su alta superficie específica, capacidad de intercambio catiónico y capacidad de absorción que permite su aplicación como absorbentes de contaminantes del agua, pinturas, cerámica, materiales de construcción, cosméticos y más recientemente en la encapsulación y liberación sostenida de fármacos y como relleno para reforzar matrices poliméricas entre otras. (3–5)

### **1.2.1. Definición**

Las arcillas son minerales naturales de aluminosilicatos hidratados (Al, Si, O, H) de tamaño inferior a 2 micras. Contienen cantidades significativas de hierro, magnesio, níquel, calcio y otros cationes dentro de su estructura cristalina. Cuando se mojan se vuelven plásticas y endurecen por evaporación de agua. (6,7)

Las arcillas son componentes esenciales de gran parte de los suelos y sedimentos debido a que son productos finales de la meteorización de los silicatos que formados a mayores presiones y temperaturas en el medio exógeno se hidrolizan. (8)

### **1.2.2. Estructura**

Las arcillas presentan una estructura básica que consta de una capa de aluminosilicato. Esta a su vez formada por láminas (también llamadas hojas) tetraédricas de sílice (T) y octaédricas de alúmina (O) unidas entre sí.

Un tetraedro consiste en un catión de sílice ( $\text{Si}^{4+}$ ) a cuerpo centrado unido a cuatro oxígenos en los vértices. Un octaedro consta de un catión

de aluminio o magnesio ( $\text{Al}^{3+}$  o  $\text{Mg}^{2+}$ ) centrado en el cuerpo, unido con seis oxígenos en los vértices. (6,7)

De tal modo que una lámina se forma cuando, ya sea tetraedros u octaedros individuales, se unen a través de las esquinas compartiendo bordes. (Figura1)

Dependiendo de las condiciones geográfica y climáticas estas láminas adquieren un ordenamiento distinto que genera diferentes estructuras nanométricas, laminar, esférica, fibra, tubular, etc. (8)

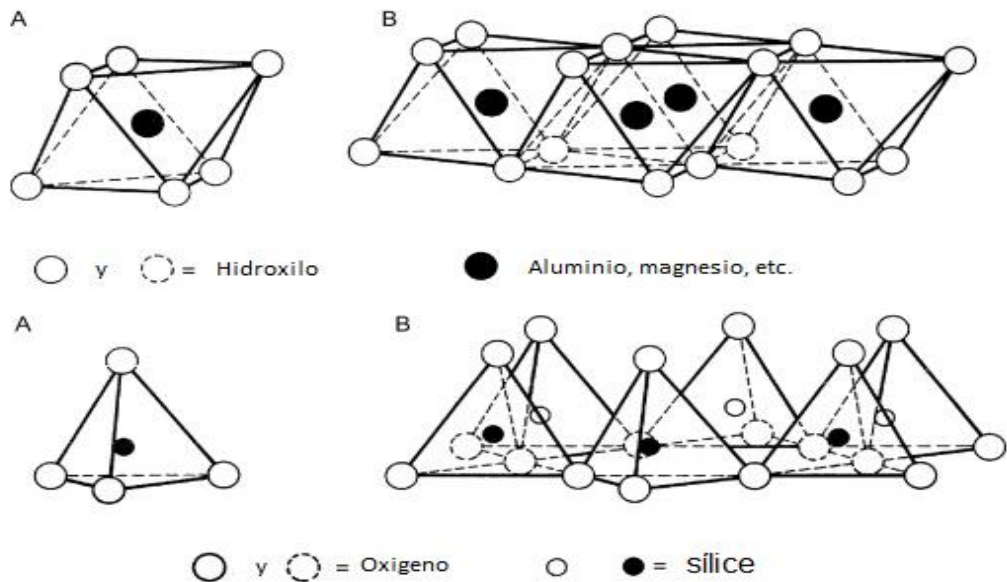


Figura 1. Representación esquemática Arriba: (A) un octaedro de alúmina. (B) una hoja octaédrica de alúmina. Abajo: (A) un tetraedro de sílice. (B) una hoja tetraédrica de sílice. (7)

### 1.2.3. Clasificación

Las arcillas se pueden clasificar de acuerdo al número de láminas tetraédricas y octaédricas que componen una capa en:

- Bilaminares: Por la unión de una lámina tetraédrica más una octaédrica denominadas 1:1 o T:O.
- Trilaminares: Por la unión de una lámina octaédrica más dos tetraédricas denominadas 2:1 o T:O: T.
- Fibrilar: Por la unión de una lámina octaédrica más dos tetraédricas 2:1 unidas en sus bordes en forma de cinta.

Disposición de capa	grupo	Arcilla
Bilaminar T:O 1:1	CAOLÍN	Caolinita Nacrita Dickita <b>Haloisita</b>
Trilaminar T:O: T 2:1	ESMECTITA	<b>Montmorillonita</b> Beidelita Nontronita
2:1 en cinta	FIBROSO	<b>Paligorskita</b> Sepiolita

Tabla 1. Clasificación de arcillas de acuerdo con sus capas T (Si) y O (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). (4,7,8)

#### **1.2.4. Aplicación en medicina.**

Las arcillas son un grupo de compuestos minerales naturales que se han utilizado para aplicaciones médicas desde la antigüedad. En tiempos pasados las arcillas se usaban para el tratamiento de padecimientos menores como infecciones, dolores, molestias e intoxicaciones alimentarias. (5)

En la actualidad el uso de las arcillas en medicina se debe a sus propiedades únicas como su alta capacidad de absorción, capacidad de intercambio iónico, su origen natural, biocompatibilidad y su baja toxicidad para administración oral. Las arcillas más representativas son caolinita, montmorillonita, sepiolita, paligorskita y haloisita. Se han utilizado, por ejemplo, como tratamiento oral de la diarrea, como protector gastrointestinal o para aplicaciones dermatológicas tópicas como aditivos en elaboración de cremas faciales, bloqueadores solares, champús y maquillajes. Además, han encontrado aplicación como diluyentes, lubricantes, correctores de sabor, portadores de ingredientes activos. (5,9)

En los últimos años se ha incrementado el interés por la utilización de arcillas como portadores de fármacos con una liberación controlada o sostenida. Entre todas las arcillas las más estudiadas para esta aplicación están la montmorillonita y con un interés nuevo la haloisita. La montmorillonita se ha utiliza como sistema portador de fármacos por su alta capacidad de absorción que contribuye a aumentar el atrapamiento de fármacos y la liberación sostenida de estos para una administración por vía oral o tópica. La haloisita ha tenido incremento en su estudio, debido a su peculiar morfología. Tiene forma tubular hueca otorgándole la capacidad de cargarse con agentes activos, y liberarlos de forma controlada o sostenida. Se han realizado varias investigaciones donde se utiliza como nanocontendor de antibacterianos, analgésicos, enzimas, proteínas, antineoplásicos, y ADN. (5,10,11)

## CAPÍTULO II RESINAS COMPUESTAS

### 2.1. Definición.

Se define como un material con gran densidad de entrecruzamientos poliméricos, reforzados por la dispersión de partículas inorgánicas que se unen a la matriz orgánica gracias a un agente de conexión. (12)

### 2.2. Clasificación.

De acuerdo con la especificación de la norma no. 27 de la Asociación Dental Americana (ADA) se clasifican en:

- Clase A: restauraciones en caras oclusales.
- Clase B: para todos los demás usos.

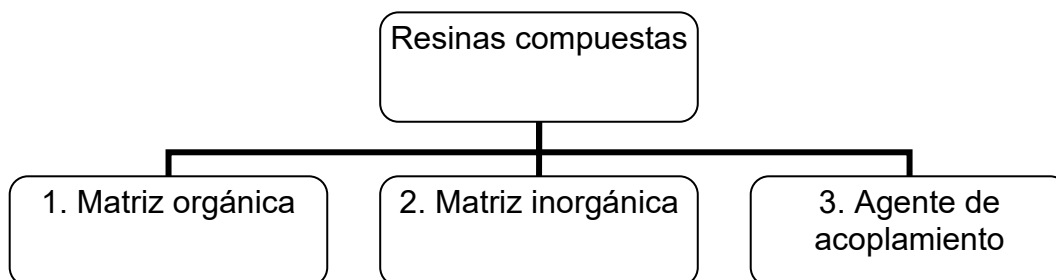
Estas pueden ser del tipo:

Tipo I. Quimiopolimerizables: Son resinas compuestas de polimerizado químico basados en un sistema de peróxido–amina. Estas se presentan en forma de dos pastas (base y catalizador) al mezclarse en la proporción correcta, se endurecen.

Tipo II. Fotopolimerizables: son resinas compuestas que fotopolimerizan por medio de luz azul. Se incluyen también las que se activan por ambas formas llamadas polimerización dual. (13)

### 2.3. Composición.

Hay tres componentes estructurales en las resinas compuestas:



Esquema 1. Componentes estructurales de las resinas compuestas. (13-14)

### 2.3.1. Matriz orgánica.

Está constituida por monómeros reactivos de dimetacrilato alifáticos y/o aromáticos los cuales dan lugar a polímeros altamente entrecruzados. Algunos de ellos son: el metacrilato de bisfenol A glicidil (Bis-GMA), el dimetacrilato de tri- etilenglicol (TEGDMA), el dimetacrilato de uretano (UDMA), el bisfenol etoxilado a dimetacrilato de glicol (Bis-EMA) y el metacrilato de hidroxietilo (HEMA). cuyas estructuras moleculares se aprecian en la figura 2.

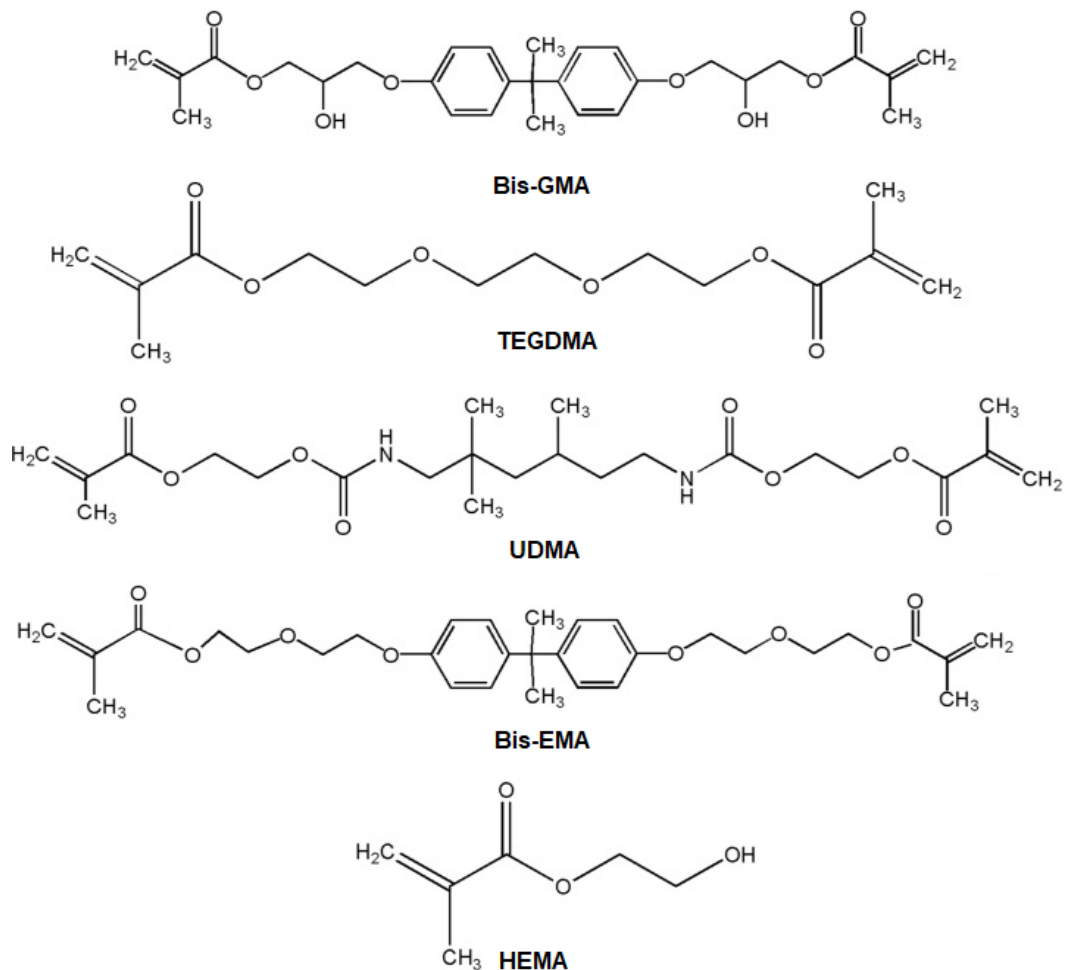


Figura 2. Estructura molecular de diferentes monómeros usados en resinas compuestas. (15)

Algunos proporcionan rigidez o baja contracción, mientras que otros se utilizan como diluyentes para poder incluir cargas de partículas de relleno altas y propiedades de manipulación adecuadas. (14)

Otros elementos que completan la matriz orgánica son los iniciadores, co-iniciadores e inhibidores que previenen la polimerización, además de pigmentos para la gama de colores de los dientes. (14,15)

Las resinas compuestas que fotopolimerizan mediante luz azul es gracias a la presencia del sistema iniciador en cantidades que varían de 0,1% a 1% en peso. El fotoiniciador más común es la canforquinona. Se prefiere su uso, debido a que tiene amplio rango de absorbanza de luz visible, de 360 a 510 nm con un pico de absorbanza de 468nm. Se han utilizado otros iniciadores como la fenilpropanodiona, el lucerín e Ivocerín<sup>TM</sup>. (16)

Iniciadores como la canforquinona necesitan una amina terciaria donadora electrones para generar los radicales libres con el fin de iniciar la polimerización. (14)

### **2.3.2. Matriz inorgánica**

Consta de partículas de tamaño y forma variable que se obtienen a través de diferentes procesos de fabricación (pulverización, trituración y molido) se añaden y se dispersan en la matriz de la resina. (15)

Varias propiedades de las resinas compuestas se mejoran mediante la incorporación de rellenos, estos actúan como partículas de refuerzo. Aumentan la resistencia a la flexión, la resistencia a la fractura y disminuyen la inestabilidad dimensional (contracción de polimerización / coeficiente de expansión térmico. (17) Las partículas de relleno más utilizados en resinas compuestas son sílice coloidal, cuarzo, vidrio de sílice con contenido de bario, estroncio y zirconio. (12)

Se pueden clasificar de acuerdo con el tamaño del relleno en: macrorelleno de un tamaño de partícula de 10-50µm, microrelleno con un tamaño de partícula de 40-50 nm, híbridos que tenían partículas del tamaño de macrorelleno y microrelleno 10-50 µm + 40 nm, relleno medio

1-10 $\mu\text{m}$  + 40 nm, microhíbridas con tamaño de partículas de 0.6-1  $\mu\text{m}$  + 40nm, nanorelleno con tamaño de partícula de 5–100nm y nanohíbridas con un tamaño de partícula de 0.6-1 $\mu\text{m}$  + 5-100nm. (12,14,15) figura 3

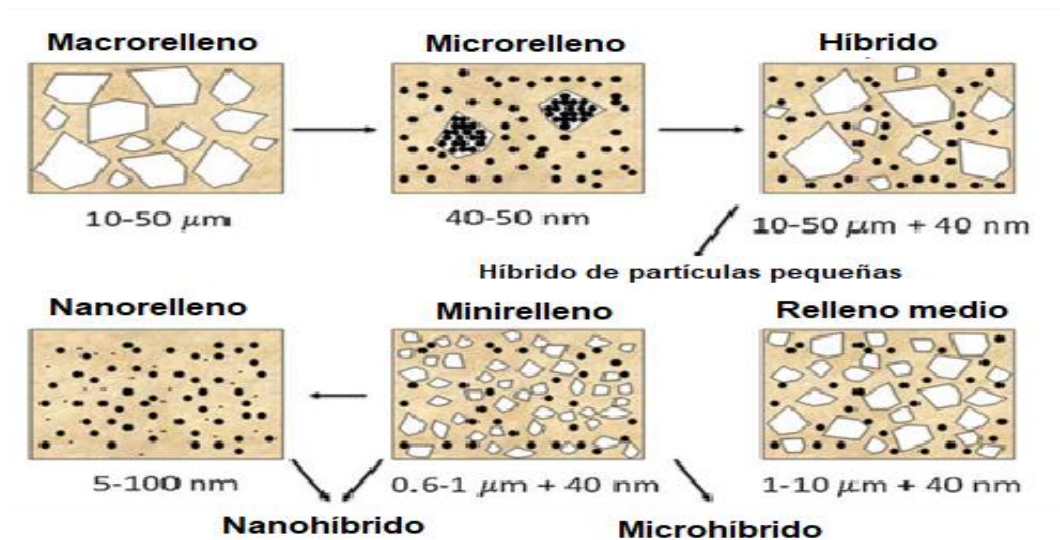


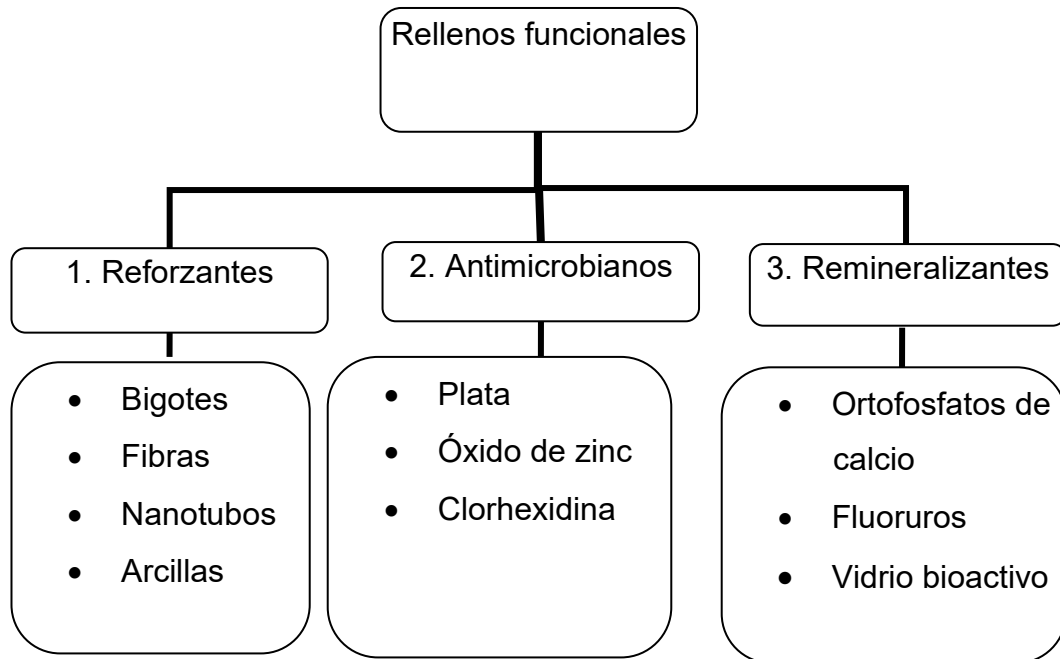
Figura 3. Clasificación de los distintos tamaños de las partículas de relleno incorporadas a resinas compuestas desde macrorelleno hasta nanorelleno. (15)

### 2.3.2.1 Rellenos funcionales para resinas compuestas

Las resinas compuestas han sido adoptadas como material de restauración de primera elección para restauraciones directas en dientes anteriores y posteriores por su gran estética, fácil manipulación y biocompatibilidad. A pesar de estar en constantes actualizaciones estos compuestos siguen teniendo desventajas tales como contracción de polimerización, bajo grado de conversión, propiedades mecánicas deficiente en comparación con la amalgama dental y bajas propiedades biológicas (antibacteriana y remineralizante) lo que las hace susceptibles a la fractura y a la formación de caries secundarias y por ende conduce a que haya un fracaso en la restauración. Para hacer frente a este problema se han estudiado y experimentado varios nanomateriales de relleno con



funciones específicas. Estos rellenos se dividen en reforzantes, antimicrobianos y remineralizantes. (18)



Esquema 2. Clasificación de los rellenos funcionales investigados para el desarrollo de resinas compuestas; 1 reforzantes, 2 antimicrobianos y 3 remineralizantes. (18,24,25)

**Reforzantes:** ayudan a mejorar las propiedades mecánicas de las resinas compuestas algunos ejemplos son: bigotes de nitruro de silicio, nanofibras de nailon-6, fibras de vidrio (vidrio E y vidrio S), nanotubos de carbono y arcillas como montmorillonita, paligorskita y haloisita.

**Antimicrobianos:** evitan la acumulación y proliferación de bacterias en la superficie dental impidiendo la formación de caries secundaria algunos ejemplos son; nanopartículas de plata, nanopartículas de óxido de zinc y clorhexidina.

**Remineralizantes:** promueven la deposición o precipitación de minerales en la dentina afectada entre los que encontramos; fosfato de calcio amorfo, fluoruros y vidrio bioactivos. (18–20)

Estos rellenos son agregados directamente a las matrices poliméricas para mejorar el rendimiento mecánico y biológico y alargar el tiempo de vida útil de dichos materiales.

### 2.3.3. Agente de acoplamiento

Para lograr la unión entre las fases orgánica e inorgánica de la resina compuesta, se usa un agente de acoplamiento llamado silano órgano funcional. La mayoría de los silanos utilizados son moléculas bifuncionales: un extremo presenta grupos reactivos (metacrilatos) para unirse con la fase orgánica, mientras que el otro extremo se puede unir a grupos hidroxilo (-OH) en la superficie de la fase inorgánica Figura 4. El silano que se utiliza con mayor frecuencia es el  $\gamma$ - metacril-oxipropil trimetoxi-silano (3-MPS o  $\gamma$ -MPS) que se utiliza para modificar las superficies de las partículas de relleno para mejorar la relación interfacial con el polímero. (17)

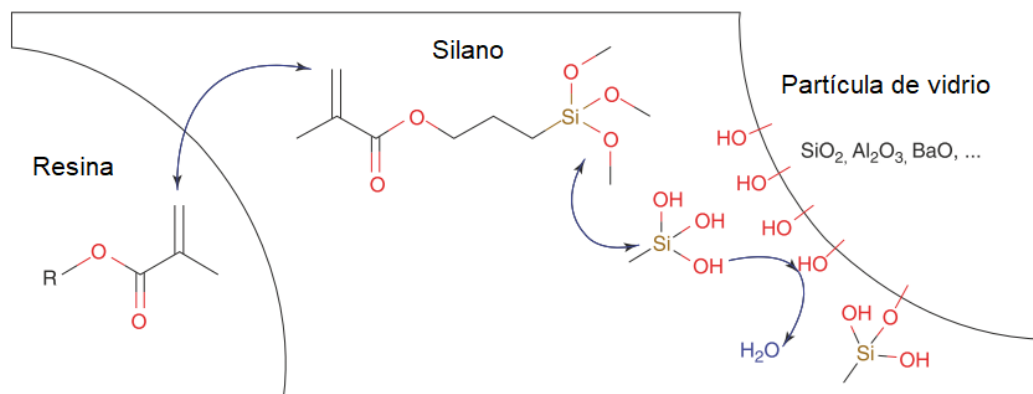


Figura 4. Representación esquemática de una molécula de silano ( $\gamma$ -MPS) con un extremo metacrilato para reaccionar con la resina y otro extremo para reaccionar con la superficie de la partícula inorgánica. (17)

Las resinas compuestas actuales que se encuentran en el mercado contienen entre un 20-30% en peso de matriz orgánica y entre un 70-80% en peso de relleno inorgánico. (18)

## **2.4. Propiedades de las resinas compuestas**

Las resinas compuestas deben cumplir con ciertas propiedades entre las que tenemos:

- Resistencia al desgaste
- Textura superficial
- Coeficiente de expansión térmica
- Sorción acuosa y expansión hidrostática
- Resistencia a la fractura
- Módulo de elasticidad
- Estabilidad del color
- Radiopacidad

Además, son necesarias consideraciones biológicas que incluyen biocompatibilidad, ausencia de dolor posoperatorio o hipersensibilidad. (21,22)

## **2.5. Propiedades mecánicas**

Las propiedades mecánicas determinan la resistencia a la fractura o deformación bajo una fuerza o carga aplicada.

### **2.5.1. Resistencia a la flexión.**

La resistencia a la flexión mide la cantidad de carga que se requiere para deflexionar el material antes de romperse. La norma ISO 4049 establece como mínimo 80 MPa para resinas compuestas. La mayoría de las resinas compuestas que hay en el mercado tienen una resistencia a la flexión en el rango de 100-150 MPa. (23)

### **2.5.2. Módulo de elasticidad**

El módulo de elasticidad (o también llamado módulo de Young) representa el grado de rigidez o elasticidad de un cuerpo. Mientras más alto sea, más rígido será el cuerpo o, a la inversa, menos elástico. El módulo elástico de la mayoría de las resinas compuestas es menor que el módulo elástico de los tejidos dentales (esmalte, 94GPa; dentina, 19 GPa), lo que los hace menos satisfactorios para su uso como materiales de restauración posterior. (23,24)

La prueba de flexión de tres puntos es la más utilizada para medir tanto la resistencia a la flexión y el módulo de elasticidad. Está descrito por la norma ISO-4049.

### **2.5.3. Resistencia a la compresión**

Es la capacidad demostrada por un material para resistir presiones verticales; es decir, la tensión máxima que puede soportar un material antes de fracturarse. Se debe tener en cuenta esta propiedad mecánica, ya que durante el acto masticatorio o movimientos parafuncionales la mayoría de las fuerzas transmitidas en la región posterior de nuestra boca son particularmente compresiva. La resistencia a compresión del esmalte (384 MPa), de la dentina (297 MPa) pueden servir como padrón mecánico para seleccionar la resistencia ideal de las resinas compuestas la resistencia a la compresión de las resinas compuestas oscila entre 235 y 260 MPa. (25)

## CAPÍTULO III ARCILLAS EN RESINAS COMPIESTAS

Gracias a su amplia disponibilidad, bajo costo de obtención, propiedades fisicoquímicas únicas; como alta área superficial, alta resistencia las arcillas han sido utilizadas como un nanorelleno de refuerzo que ha demostrado mejorar el rendimiento mecánico de las resinas compuestas cuando se añaden en cantidades relativamente pequeñas 1 al 5%. Entre las distintas arcillas las que figuran para esta aplicación son la montmorillonita, paligorskita y haloisita.

### 3.1. Montmorillonita

#### 3.1.1. Descripción

La montmorillonita es una arcilla laminar 2:1 del grupo de la esmectita formada por la unión de varias capas de aluminosilicatos que están constituidas por dos láminas tetraédricas de sílice y una lámina octaédrica de alúmina (T: O: T) figura 4. Con una superficie específica de 80-300 m<sup>2</sup>/g, el grosor de cada hoja es de 1 nm y una longitud de 100-1000 nm. La sustitución de sílice y alúmina en cada capa da una carga negativa neta que se equilibra mediante el intercambio de cationes de Na<sup>+</sup> y Ca<sup>2+</sup> entre capas, lo que está relacionado con las propiedades de hidrofilia, hinchamiento y absorción de la montmorillonita. (5,8)

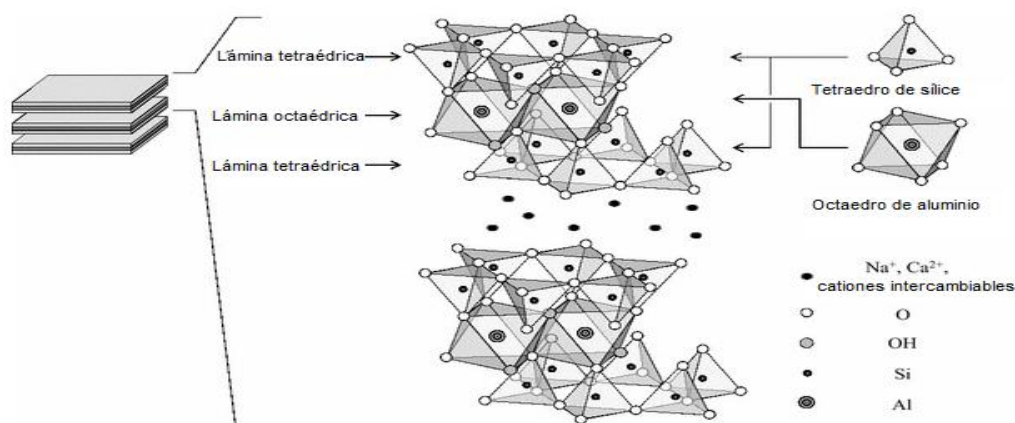


Figura 4. Estructura molecular de la montmorillonita. (5)

La montmorillonita es la arcilla más investigada para la formulación de resinas compuestas. Se ha observado que debido a su naturaleza hidrófila se dificulta su dispersión homogénea en la matriz polimérica. Por tal motivo se modifica con iones de amonio cuaternario mediante una reacción de intercambio iónico para tener una mejor dispersión en la matriz polimérica.

### **3.1.2. Uso en resinas compuestas**

Mahmoodian et al (26) evaluaron las propiedades mecánicas de resistencia a la flexión, así como su módulo de flexión en compuestos de resinas Bis-GMA/ TEGDMA reforzados con tres tipos de montmorillonita modificadas: Cloisite® 30B, Cloisite® Na<sup>+</sup> y Cloisite® 93A a distintas concentraciones (0, 1, 3, 5 y 10% en peso). Los valores de resistencia a la flexión y módulo de flexión en los nanocompuestos que contenían cloisite 93A 5-10% y cloisite 30B 5-10%, aumentaron un 55% en comparación con la resina control. Sin embargo, fue diferente para los nanocompuestos con Cloisite Na<sup>+</sup>, sus valores fueron considerablemente más bajos que las del control, debido a una mala dispersión en la matriz polimérica.

Munhoz et al (27) analizaron las propiedades mecánicas de una resina compuesta a base de UDMA / TEGDMA / Bis-GMA con vidrio de bario silanizado reforzada con montmorillonita modificada en distintas concentraciones (0, 1, 2.5, 5 y 7.5% en peso). Se mostró que la incorporación de montmorillonita modificada tiene un efecto beneficioso en el aumento del módulo elástico y resistencia a la flexión de las resinas compuestas, pero la presencia de arcilla interfiere con la transmisión de la luz, lo que afecta la dureza Vickers y los niveles de absorción de agua.

Mucci et al (28) evaluaron la resistencia a la compresión y módulo de flexión de dos resinas compuestas a base de Bis-EMA Y UDMA utilizando como diluyente TEGDMA incorporando montmorillonita modificada orgánicamente (Claylone APA) en distintas cantidades 0, 1, 3, y 5 % en peso. Los resultados mostraron que la presencia de la arcilla no tenía un efecto importante sobre el módulo de flexión y la resistencia a la compresión de las resinas compuestas. Lo cual se debió a la aglomeración de la montmorillonita en todas las formulaciones.

Encalada et al (29) evaluaron las propiedades resistencia a la flexión y la resistencia a la compresión de una resina compuesta a base Bis- GMA / TEGDMA incorporando montmorillonita modificada orgánicamente (Cloisite ® 30B) en diferentes cantidades (0, 2, 4, 6, 8 y 10 % en peso). Los resultados mostraron una mejora significativa en la resistencia a la flexión y la resistencia a la compresión con un contenido inferior a 4% de montmorillonita.

Cidreira et al (30) evaluaron las propiedades mecánicas resistencia la flexión y módulo de elasticidad, además del grado de conversión y la actividad antibacteriana (*Staphylococcus aureus*, *Streptococcus mutans* y *Porphyromonas gingivales*) de una resina compuesta a base de Bis-GMA / TEGDMA incorporando montmorillonita organomodificada (Cloisite 30B) cargado con clorhexidina en distintas concentraciones (2.5, 5 y 10% en peso). El resultado fue que el grado de conversión osciló entre el 70% y el 74%. En tanto el módulo de elasticidad osciló entre 5.7 y 8.1 GPa. Mientras la resistencia a la flexión osciló entre 61.4 y 74.7 MPa. Los tres compuestos presentaron inhibición del crecimiento bacteriano para las tres concentraciones estudiadas y se observó que todas las concentraciones presentaron liberación de clorhexidina durante 28 días analizados.

## 3.2. Paligorskita

### 3.2.1. Descripción

La paligorskita también llamada atapulguita es un mineral de arcilla, se caracteriza por una morfología de fibra, baja carga superficial, alto contenido de magnesio, alta superficie específica y pronunciadas propiedades de absorción. Con un diámetro de 10 a 25 nm y una longitud de 100–3000 nm. Su fórmula química es:  $\text{Si}_8 \text{O}_{20} (\text{Al}_2 \text{Mg}_2) (\text{OH}_2)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . (31) figura 5 La paligorskita se encuentra a menudo en suelos de ambientes áridos y semiáridos. El nombre paligorskita fue utilizado por Vzon Shevchenko en 1862 al informar de la primera aparición del mineral de Palygorsk en Rusia. (32)

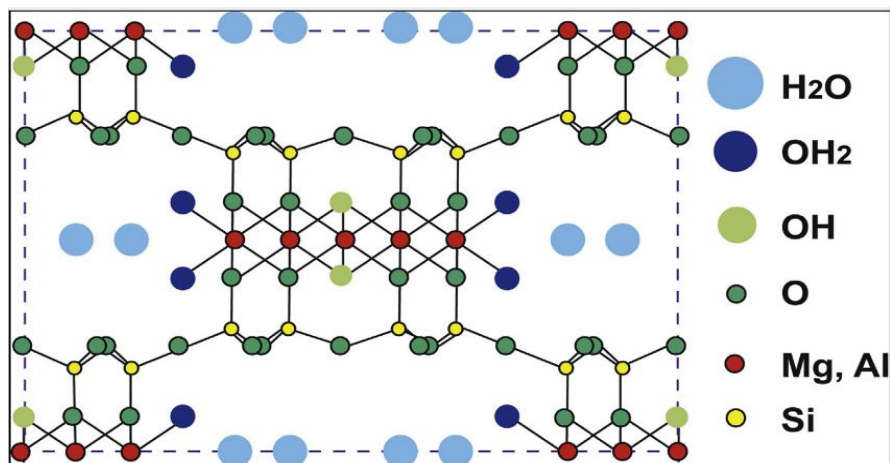


Figura 5. Estructura molecular de la paligorskita. (31)

La paligorskita se ha utilizado como relleno en la preparación de nanocompuestos poliméricos. Sin embargo, estas arcillas muestran una falta de afinidad por los polímeros orgánicos hidrófobos.



### 3.2.2. Uso en resinas compuestas

Hay pocos trabajos de investigación donde se utilice paligorskita para elaborar resinas compuestas.

Macouzet (33) evaluó la resistencia a la flexión y módulo de flexión de resinas compuestas a base de Bis-GMA / TEGDMA con distintas cantidades de paligorskita (1, 2, 3, 4, y 5 % en peso). Los resultados mostraron que la resistencia a la flexión y módulo de flexión mejoraron significativamente con una cantidad de 2% de paligorskita, mientras que a cantidades mayores a 3% las propiedades se veían disminuidas.

Tian et al (34,35) evaluaron las propiedades mecánicas (resistencia a la flexión, módulo elástico y resistencia a la fractura) de resinas compuestas de Bis-GMA /TEGDMA reforzados con rellenos de vidrio y nylon 6 con distintas cantidades de paligorskita (0, 2, 4, 6, 8 y 10% en peso) teniendo como resultado la mejora de las propiedades mecánicas se dio al incorporar fracciones pequeñas de paligorskita (1-4%). Pero por otra parte una mayor incorporación (8) no mejoró más las propiedades.

Pacheco (36) evaluó la resistencia a la flexión y módulo de flexión de resinas compuestas experimentales a base de Bis-GMA / TEGDMA con distintas cantidades de paligorskita (1, 2, 3, 4 y 5%). Los resultados mostraron que cantidades menores a 3 % mostraron una mejora en la resistencia a la flexión y módulo de flexión mientras que cantidades superiores a 5% no mejoraban más las propiedades.

### **3.3. Haloisita**

#### **3.3.1. Descripción**

Haloisita es una arcilla de origen natural de color blanco que se forma por la meteorización o la alteración hidrotermal de varios tipos de rocas ígneas y no ígneas. (37) Descrita por primera vez por Berthier como un mineral de arcilla de octaédrica 1:1 del grupo del caolín. La haloisita puede ser considerada como un polimorfo hidratado de la caolinita con láminas curvadas que es capaz de ubicar moléculas de agua en el espaciado interlaminar de fórmula química  $(Al_2 Si_2 O_5 (OH)_4 \cdot nH_2 O)$ . (38) El nombre "haloisita" fue acuñado por Berthier en honor a su descubridor, Omalius d'Halloy, quien identificó por primera vez un mineral de forma tubular en una muestra obtenida de un depósito natural que se encuentra en la ciudad de Angleur, Lieja, Bélgica. (39)

Está disponible en proporciones de miles de toneladas en gran parte del mundo particularmente en regiones tropicales y subtropicales húmedas en países como China, Francia, Bélgica, Estados Unidos, México, Brasil y Nueva Zelanda. (40)

La haloisita se extrae de depósitos naturales como materia (piedras blancas que asemejan a la tiza, ver figura 7), contiene impurezas como cuarzo, caolinita y feldespato, que deben ser eliminados con métodos de purificación. Estos métodos se basan en la técnica de dispersión-centrifugación-secado. (37,39)

Algunos depósitos naturales tienen un grado de pureza del 95-98% de contenido de haloisita, como el depósito Dragon Mine en Utah, Estados Unidos. (41)

Haloisita es un material de bajo costo que oscila entre los 3-4 dólares por kilogramo para aplicaciones químicas finas. (40,42)

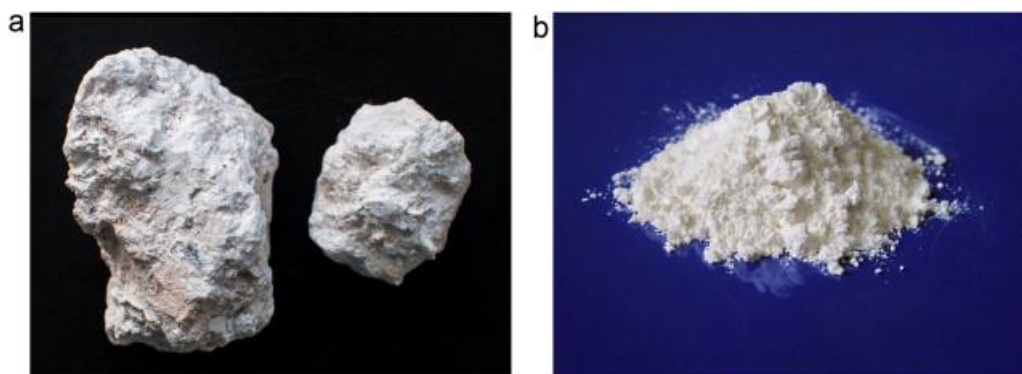


Figura 7. a haloisita cruda. b haloisita molida y purificada. (39)

Hasta el 2001 la haloisita tenía su principal aplicación como materia prima para la fabricación de cerámica de alta calidad. Con el desarrollo de la nanotecnología la haloisita ha sido estudiada a nivel nanométrico destacando sus características fisicoquímicas, biocompatibilidad, capacidad para ser un reservorio para la encapsulación de agentes activos y su alta resistencia mecánica lo cual ha permitido su aplicación en distintas disciplinas, incluyendo biomedicina, ciencias ambientales y catálisis.

### 3.3.2. Morfología

La haloisita se puede encontrar en nanopartículas de forma tubular, esférica y laminar. Siendo la morfología de nanotubos la más representativa y común. (11)

Los Nanotubos de haloisita son aluminosilicatos estratificados de entre 10-15 capas del tipo 1:1 con estructura tubular hueca. Con un diámetro externo que oscila de 40 a 70 nm, un diámetro interno 10 a 30 nm y una longitud de 0.5 a 1.5 $\mu$ m. Cada capa está compuesta por estructuras moleculares tetraédricas (Si-O) y una octaédrica (Al-OH) separadas por moléculas de H<sub>2</sub>O. (42) Su superficie externa, está cargada negativamente compuesta por grupos de siloxano, una superficie interna cargada positivamente compuesta por grupos aluminol y un lumen interno

vacío que se define como un canal o espacio interno de una estructura tubular. (40,42) Figura 8

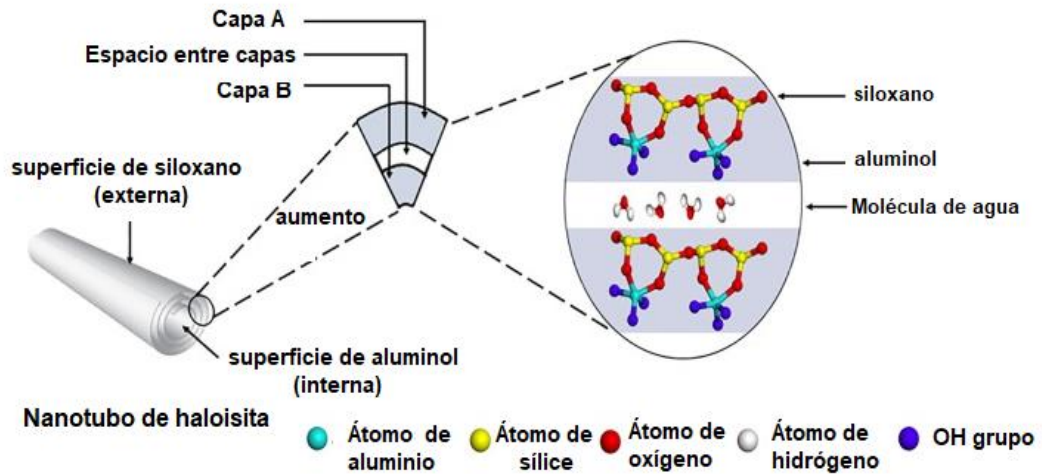


Figura 8. Estructura de un nanotubo de haloisita (11)

Los nanotubos se presentan en dos estados:

1.  $(Al_2 Si_2 O_5 (OH)_4 \cdot 2 H_2 O)$  que representa que los nanotubos están hidratados con una capa de agua en los espacios entre capas y se le denomina nanotubos de haloisita Diez Armstrongs ( $10\text{\AA}$ ).
2.  $(Al_2 Si_2 O_5 (OH)_4 \cdot H_2 O)$  cuando se pierde el agua entre capas de forma irreversible a consecuencia de un calentamiento a temperatura de  $30-110^\circ$  y se denomina nanotubos de haloisita Siete Armstrongs ( $7\text{\AA}$ ) siendo esta última la más utilizada debido a su estabilidad. (40,42)

### 3.3.3. Propiedades fisicoquímicas.

La haloisita posee muchas propiedades fisicoquímicas únicas que determinan los campos de aplicación de este mineral. (tabla 2)

Fórmula química	$(Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot nH_2O)$
Longitud	0.5 a 1.5 $\mu m$
Diámetro externo	40 a 70 nm
Diámetro interno	10 a 30 nm
Relación de aspecto (L/D)	10-50
Módulo de elasticidad	140 GPa
Tamaño medio de partícula en solución acuosa	143 millas náuticas
Rango de tamaño de partícula en solución acuosa	50-400 nm
Espacio de lumen	11-39%
Densidad	2.14-2.59 $g/m^3$
Temperatura de evaporación de agua estructural	400-600° C

Tabla 2. Propiedades fisicoquímicas de los nanotubos de haloisita. (11,39)

La morfología tubular, las dimensiones nanométricas (diámetro externo 40 70 nm, diámetro interno 10 a 30 nm y longitud 0,5 a 1.5  $\mu m$ ), su alto módulo de elasticidad (140 GPa) y la química diferente de la superficie externa e interna de los nanotubos de haloisita los convierte en un refuerzo potencial para nanocompuestos poliméricos. La mejora de las propiedades mecánicas se atribuye a que la carga externa se transfiere de mejor manera desde la matriz polimérica a los nanotubos. (39)

### **2.3.4. Modificación de superficie**

La diferencia química entre las superficies externa e interna permite la funcionalización de los nanotubos de haloisita con varios modificadores de superficie como: los agentes de acoplamiento de silano, fosfonatos, tensoactivos y ácidos para la mejora de la capacidad de carga y liberación de agentes activos, así como para aumentar las relaciones interfaciales con materiales poliméricos. (43)

#### **3.3.4.1. Modificación de superficie externa**

La presencia de grupos siloxano en la superficie externa permite unirse con diferentes grupos funcionales a través de interacciones electrostáticas, enlaces de hidrógeno debido a esto se puede inmovilizar distintas moléculas en su superficie como: biopolímeros (quitosano), nanopartículas (de metal y óxidos de metal), organosilano y tensoactivos. (44)

##### **3.3.4.1.1. Acoplamiento de silano**

La modificación más común de la superficie externa y los bordes de los nanotubos de haloisita es la unión de silanos mediante condensación entre los silanos hidrolizados y los grupos hidroxilo de la superficie de los nanotubos para mejorar la dispersión en disolventes y polímeros aumentando su compatibilidad interfacial. Esta reacción ocurre en mezclas de tolueno o agua-alcohol. Se han unido varios silanos en nanotubos cuando se preparan compuestos poliméricos. (39)

Se han utilizado silanos como gamma-glicidoxipropiltrimetoxisilano (GPTS), (3-animopropil) trietoxisilano (ATPES), metacrilato de 3-(trimetoxisilil) propilo (MAPTS) en nanotubos de haloisita para aumentar la adhesión interfacial cuando están inmersos en resinas compuestas. (44,45)

### **3.3.4.2. Modificación del lumen**

Una alternativa para aumentar la capacidad de carga dentro del lumen de los nanotubos de haloisita es el tratamiento de las láminas de óxidos de aluminio con ácidos fuertes, aumentando así su capacidad de carga hasta 30%. Los ácidos fuertes como el sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) y clorhídrico (HCL) ocasionan la pérdida de capas de óxido de aluminio sin alterar las capas de sílice. Dicho tratamiento permite ampliar el diámetro interno de 15 a 25 nm sin modificar el diámetro externo lo que se traduce en una mayor capacidad de carga. (46,47)

### **3.3.5. Propiedades biológicas**

#### **3.3.5.1. Biocompatibilidad y toxicidad**

Se ha realizado una gran cantidad de trabajos para comprobar la biocompatibilidad de los nanotubos de haloisita para su posible uso en la industria médica y química. En general los nanotubos de haloisita se consideran seguros Hasta 0.2 mg/mL. Se ha comprobado su toxicidad mediante estudios sobre su integración con algunas células. Los resultados demuestran que no existe daño celular, ni inhibición de su proliferación. Son materiales seguros para usarse en formulaciones farmacéuticas. (5,40,41)

Por otro lado, se han comparado los efectos de toxicidad de los nanotubos de haloisita y otras nanoarcillas como la montmorillonita, caolín y bentonita, resultando que los nanotubos de haloisita son una de las arcillas más seguras para aplicaciones biológicas. (11)

### 3.3.5.2. Encapsulación y liberación de agentes activos.

Los nanotubos de haloisita tienen estructuras tubulares perfectas lo que les permite almacenar dentro del lumen distintos agentes terapéuticos. Se han cargado con éxito diversos tipos de agentes activos terapéuticos y antibacterianos logran su liberación controlada y sostenida. (5,11,41,46) ver tabla 3

<b>Tipo de agente activo</b>	<b>Fármaco</b>
<b>Antibacteriano</b>	Amoxicilina Clorhexidina Doxiciclina Gentamicina Yodo Triclosán Farnesol
<b>Antineoplásico</b>	Curcumina Adriamicina Paclitaxel
<b>Analgésico</b>	Aspirina Ibuprofeno
<b>Nanopartículas de metales nobles</b>	Nanopartículas de plata Nanopartículas de zinc

Tabla 3. Algunos agentes activos cargados con éxito dentro del lumen de los nanotubos de haloisita. (5, 11, 41, 46)

El fármaco liberado por los nanotubos de haloisita puede durar entre 30 y 100 veces más que el fármaco solo o en otros portadores. (48) Los lúmenes vacíos de la haloisita corresponden a aproximadamente el 20% del volumen total, lo que los hace adecuados para cargar con aproximadamente el 10-15% y 20-30% modificando el lumen.(46)



Los nanotubos de haloisita se pueden cargar de moléculas de tres formas diferentes:

1. Absorción a las paredes externas e internas de los tubos.
2. Carga en el lumen.
3. Intercalación de sustancia entre capas.

El más importante de ellos es la carga en el lumen, ya que proporciona la mayor capacidad de carga y permite la liberación del agente activo desde el interior hacia el exterior de una forma controlada. El procedimiento general para cargar el lumen, consiste en (41,46):

- La haloisita se mezcla con la solución saturada (altamente concentrada) del agente activo disuelto en líquidos de baja viscosidad como por ejemplo agua, acetona o alcohol.
- La mezcla se agita y se transfiere a un recipiente con una bomba de vacío durante 10-30 min, de este modo se las burbujas de aire dentro de los poros de la haloisita.
- Una vez que se inicia el vacío, la solución ingresa al lumen. Esto se repite generalmente de tres a cuatro veces para aumentar la eficiencia de carga.
- Los nanotubos de haloisita se lavan para eliminar/disolver los restos de los agentes activos no incluidos, y se secan a 70°C.

La liberación de muchos fármacos incluidos en los nanotubos de haloisita tarda de 10 a 200 horas. (11,41,46)

### **3.3.6. Agentes antimicrobianos de interés odontológico.**

Es bien conocido que el inicio y desarrollo de la caries secundaria en las restauraciones de resina compuesta están asociadas con la formación de la biopelícula. Siendo así *Streptococcus mutans* el principal patógeno de la formación de caries.(49) Por lo tanto, los materiales de restauración que contienen agentes antimicrobianos podrían tener beneficios en

términos de una mayor durabilidad. A continuación, se describen algunos agentes antimicrobianos utilizados el campo de la odontología contra la formación de biopelícula oral que fueron capaces de ser cargados en nanotubos de haloisita.

### 3.3.6.1. Triclosán

El triclosán (2,4,4-tricloro-2-hidroxi-difenil éter) es un compuesto lipofílico con propiedades antibacterianas utilizado en productos de higiene oral (enjuagues bucales y pastas dentales) como agente profiláctico para reducir la formación de biopelículas dentales y el desarrollo de gingivitis en concentraciones desde 0.1 al 0.3%. El triclosán ha demostrado ser eficaz contra microorganismos grampositivos como por ejemplo *Streptococcus mutans*, *Staphylococcus aureus*, *Lactobacillus spp.* y *Actinomyces spp.*, implicados en el proceso de la caries dental. A baja concentración es bacteriostático y bactericida a concentraciones altas. En concentraciones bajas actúa inhibiendo la actividad de la enoil-acil reductasa bacteriana una enzima crucial en la biosíntesis de lípidos bacterianos. En concentraciones bactericidas ocasiona daño en la membrana bacteriana. (49,50)

En actualidad se investiga la incorporación de triclosán en nanotubos de haloisita para su uso como relleno antimicrobiano en resinas y adhesivos dentales, según Cunha et al (51) y Degrazia et al (50,52) lograron incorporar exitosamente triclosán en nanotubos de haloisita por medio de la técnica carga del lumen. Comprobaron la incorporación de triclosán a los nanotubos mediante microscopia electrónica de transmisión (TEM).

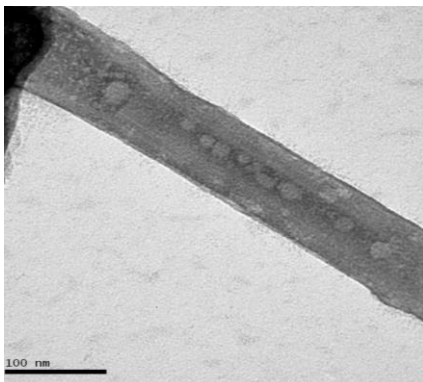


Figura 9. Micrografía (TEM) muestra la presencia de nanopartículas de Triclosán dentro de un nanotubo de haloisita. (50)

### 3.3.6.2. Clorhexidina

La clorhexidina es una bis-biguanida catiónica. Es una base fuerte, poco soluble en agua, por lo que se utiliza en forma de sal (diacetato, diclorhidrato y digluconato). Empleada como adyuvante para el control de la placa, se puede aplicar como enjuagues bucales, pastas dentales aerosoles y barnices a una concentración entre el 0,12 y el 0,2%. Posee un amplio espectro contra bacterias grampositivas y gramnegativas. A bajas concentraciones, la clorhexidina es bacteriostática y provoca la fuga de sustancias de bajo peso molecular de la célula microbiana e inhibe la reproducción. En concentraciones más altas, la clorhexidina es bactericida y causa la muerte celular al precipitar el contenido citoplasmático de la célula microbiana. (49) además de su actividad antimicrobiana la clorhexidina es un inhibidor de metaloproteinasas de matriz que son responsables de la degradación del colágeno en la unión dentina-restauración. Por tal motivo se estudió su incorporación en nanotubos de haloisita para el su uso como relleno antimicrobiano e inhibidor de metaloproteinasas de matriz en adhesivos dentales experimentales

Karczewski et al (45) Feitosa et al (53) y Kalagi et al (54) reportaron con éxito la incorporación de clorhexidina en nanotubos de haloisita por medio del método de carga del lumen comprobando su incorporación a través de la microscopia electrónica de transmisión.

### 3.3.6.3. Farnesol

El farnesol ( $C_{15} H_{26} O$ ) es un alcohol que se encuentra en los aceites esenciales de varias plantas como la manzanilla y el árnica. Se informa que esta sustancia tiene diferentes actividades farmacológicas, como efectos antimicrobianos, antitumorales y antioxidantes.

El farnesol presenta una elevada actividad antimicrobiana contra especies bacterianas y fúngicas. Entre la que destaca su uso actividad antimicrobiana contra *S. mutans*. El farnesol altera la permeabilidad de protones de la membrana de *S. mutans*, afectando su actividad glucolítica, producción de glucosiltransferasas microbianas y acidez (55) En odontología se ha investigado su aplicación para reducir la formación de la biopelícula oral, incorporándolo en nanopartículas para una liberación en PH ácido y en un ionómero de vidrio además en soluciones de irrigación y medicamentos endodónticos. (55)

Barot et al (56) lograron incorporar farnesol en los nanotubos de haloisita con éxito mediante la técnica carga del lumen para la formulación del complejo nanotubo- farnesol con actividad antimicrobiana sobre *S mutans*. Para su uso como relleno en la formulación de una resina compuesta experimental. Comprobando su incorporación mediante microscopia electrónica de transmisión.

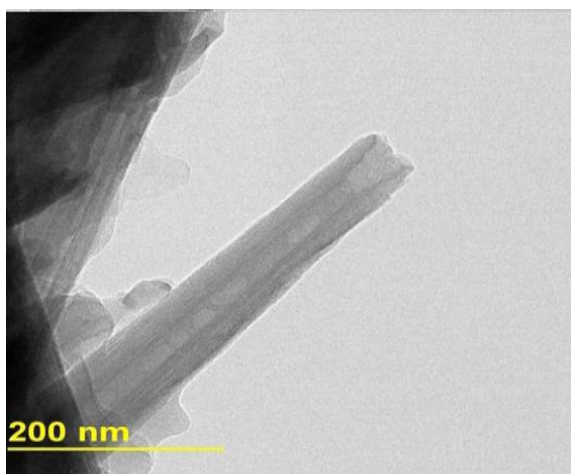


Figura 10. Micrografía (ETM) de un nanotubo de haloisita cargado con farnesol. (56)

#### 3.3.6.4. Quitosano

El quitosano es una forma desacetilada de quitina, el segundo biopolímero natural más abundante. El quitosano tiene una amplia gama de actividad antimicrobiana frente a hongos y bacterias Grampositivas y Gramnegativas. El quitosano se utiliza en biomedicina debido a su biocompatibilidad, biodegradabilidad y propiedades antimicrobianas. El quitosano se ha utilizado en odontología para controlar las biopelículas orales (*S. mutans*) en materiales como barnices dentales y apósitos de hidróxido de calcio entre citas para el tratamiento de conductos radiculares.(57) La naturaleza policatiónica de quitosano permite interactuar con las paredes o membranas celulares bacterianas cargadas negativamente lo que causa un deterioro de las actividades bacterianas vitales. Se ha estudiado integración quitosano en la superficie exterior de nanotubos de haloisita mediante interacción electrostática del quitosano (carga +) y superficie exterior (carga -). (43)

Cho et al (58) incorporaron exitosamente quitosano en la superficie exterior de los nanotubos de haloisita mediante interacciones electrostáticas. Para el desarrollo del complejo nanotubos-quitosano con actividad antimicrobiana sobre *S mutans*. Usado en la formulación de una resina experimental con propiedades antimicrobianas.

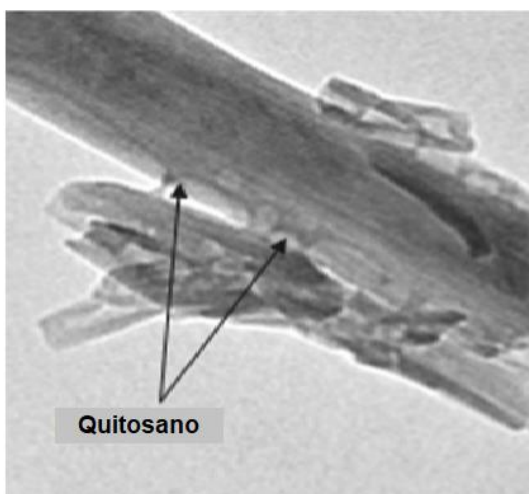


Figura 11. Micrografía (TEM) incorporación de quitosano en la superficie exterior de un nanotubo de haloisita. (58)

### 3.3.6.5. Nanopartículas de plata.

Son grupos de átomos de plata que varían en diámetro de 1 a 100 nm y que muestran propiedades antibacterianas. Se han utilizado en medicina para aplicaciones como el cuidado de quemaduras, vendajes para heridas, infecciones orales y cutáneas(59). En odontología se ha utilizado como material de prevención de caries en adhesivos dentales, resinas compuestas, ionómero de vidrio, dentífrico entre otros debido a su efecto antimicrobiano sobre *Streptococcus mutan* y *Candida albicans*.(60) Las nanopartículas de plata se adhieren a las bacterias y posteriormente penetran en su interior. Esto causa cambios en la estructura de la bacteria formando poros en la membrana celular bacteriana, lo que resulta en una permeabilidad celular variada y muerte celular. (60) Su tamaño pequeño y su alta actividad antibacteriana lo hacen un candidato para la formulación de resinas compuestas con propiedades antibacterianas.

Barot et al (61) inmovilizaron nanopartículas de plata en la superficie exterior de los nanotubos de haloisita por medio de la reducción del precursor nitrato de plata ( $\text{AgNO}_3$ ) con una solución fría de borohidruro de sodio ( $\text{NaBH}_4$ ). Para la formación del complejo nanotubo-AG con actividad antimicrobiana usado para la formulación de una resina compuesta experimental

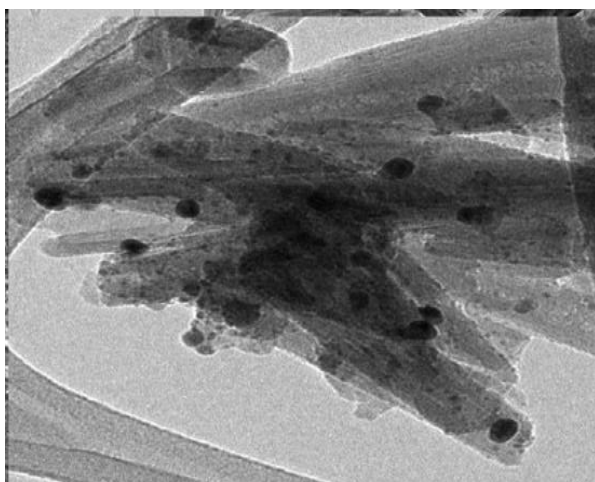


FIGURA 12. Micrografía (TEM)  
Nanopartículas de plata  
inmovilizadas en la superficie de  
nanotubos de haloisita. (61)

### 3.3.7. Nanotubos de haloisita en resinas compuestas.

Según Barot et al (56,61), Cho et al (58) y Cunha et al (51) los dos efectos principales de la adición de nanotubos de haloisita sobre las propiedades de las resinas compuestas son:

- Los nanotubos de haloisita actúan como relleno de refuerzo en resinas compuestas mejorando las propiedades mecánicas (resistencia a la flexión, módulo de flexión, resistencia a la compresión).
- Los nanotubos de haloisita cargados con un agente antimicrobiano incorporados en resinas compuestas promueven que el material de restauración tenga la capacidad antimicrobiana sobre *S. mutans*

<b>Autor</b>	Cunha et al (51)
<b>propiedades</b>	Resistencia a la flexión Módulo de flexión Antimicrobiana ( <i>S. mutans</i> )
<b>Resinas estudiadas</b>	Resina 1 (R1): Bis-GMA / TEGDMA + 80% relleno de sílice Resina 2 (R2): Bis-GMA / TEGDMA + 72% relleno de sílice + 8% nanotubos-triclosán Resina 3 (R3): Filtek Z-350XT
<b>Metodología</b>	ISO 4049/2000 Ensayo de microbiología (conteo de unidades formadoras de colonia <i>S. mutans</i> )

<b>Resultados</b>	<p>La resistencia a la flexión de la R2 Y R3 fue mayor a la resina R1. Mientras el módulo de flexión no mostro diferencias significativas.</p> <p>Resistencia a la flexión (MPa): R1: 75.9 R2: 107.2 R3: 101.4</p> <p>Módulo de flexión (GPa): R1: 6.8 R2: 7.5 R3: 6.8</p> <p>Antimicrobiana</p> <p>El conteo de unidades formadoras de colonias (UFC/mm) no presento diferencia significativa entre los grupos experimentados</p> <p>R1: 6.9267 R2: 6.8733 R3: 6.8867</p>
<b>Conclusiones</b>	<p>La incorporación de 8% de nanotubos de haloisita mejora las propiedades mecánicas de la resina compuesta experimental.</p> <p>La resina compuesta que contiene 8% en peso de nanotubos-triclosán parece ser un material de restauración adecuado tal como la resina comercial estudiada.</p>

<b>Autor</b>	Barot et al (56)
<b>Propiedades</b>	<p>Resistencia a la flexión</p> <p>Módulo de flexión</p> <p>Resistencia a la compresión</p> <p>Antimicrobiana (S. mutans)</p>
<b>Resina experimental a base de 50% Bis-GMA/TEGDMA</b>	<p>Resina 1 (R1): 50% de vidrio</p> <p>Resina 2 (R2): 49% de vidrio + 1% NTH-FA</p> <p>Resina 3 (R3): 47% de vidrio + 3% NTH-FA</p> <p>Resina 4 (R4): 43% de vidrio + 7% NTH-FA</p> <p>Resina 5 (R5): 40% de vidrio + 10% NTH-FA</p>



	<p>Resina 6 (R6): 37% de vidrio + 13% NTH-FA</p> <p>Resina 7 (R7): 33% de vidrio + 17% NTH-FA</p> <p>Resina 8 (R8): 30% de vidrio + 20% NTH-FA</p>
<b>Metodología</b>	<p>ADA NO. 27 (ISO-4049)</p> <p>Difusión en disco (zona de inhibición mm)</p>
<b>Resultados</b>	<p>Propiedades mecánicas</p> <p>Se observó que las propiedades mejoraron significativamente con la adición de NTH-FA (1-7%), mientras adiciones mayores a 13% mostraron malas propiedades mecánicas.</p> <p>Los mejores resultados los presentó la resina compuesta que tenía 7% NTH-FA en comparación a la muestra control</p> <p>Resistencia a la flexión (MPa): R1: 104.2 R4: 115.9</p> <p>Módulo de flexión (GPa): R1: 6.5 R4: 7</p> <p>Resistencia a la compresión (MPa): R1: 280 R4 310</p> <p>Antimicrobiana</p> <p>Todas las resinas que contenían NTH-FA presentaron propiedades antimicrobianas. Observando que la zona de inhibición aumentaba con una mayor presencia de NTH-FA desde los 6 mm para la resina que contenía 1% hasta los 13 mm para aquella que tenía 20% de NTH-FA</p>
<b>Conclusiones</b>	<p>La incorporación de NTH-FA mejora las propiedades mecánicas y biológicas de las resinas compuestas.</p> <p>Lo que promueve la formulación de resinas multifuncionales para posibles aplicaciones dentales</p>

NTH-FA Nanotubos de haloisita cargados con farnesol

<b>Autor</b>	Cho k. et al (58)
<b>Propiedades</b>	Resistencia a la flexión Módulo de flexión Antimicrobiana
<b>Resina experimental A base de UDMA + TEGDMA</b>	Resina 1 (R1): 45% vidrio + 5 % fibras de vidrio S Resina 2 (R2): 45% vidrio + 5% fibras de vidrio S + 1% nanotubos-quitosano Resina 3 (R3): 45% vidrio + 5% fibras de vidrio S + 2% nanotubos-quitosano
<b>Metodología</b>	ISO 4049:2019 Conteo de unidades formadoras de colonias ( <i>S. mutans</i> )
<b>Resultados</b>	Resistencia a la flexión (MPa) R1: 140.04    R2: 145.19    R3:151.35 Módulo de flexión (GPa) R1: 5.12    R2: 5.84    R3: 6.0 Antimicrobiana (CFU/ mm <sup>2</sup> ) R1: 21566    R2: 15683    R3: 13166
<b>Conclusiones</b>	La incorporación de nanotubos-quitosano demostró mejora el rendimiento mecánico y biológico de resinas compuestas lo que proporciona nuevas oportunidades para el desarrollo de resinas compuestas multifuncional.

<b>Autor</b>	<b>Barot et al (61)</b>												
<b>Propiedades</b>	Resistencia a la flexión (RF) Módulo de flexión (MF) Resistencia a la compresión (RC) Antimicrobiana ( <i>S. mutans</i> )												
<b>Resinas experimentales A base de 30% Bis-GMA /TEGDMA</b>	Resina 1 (R1): 70% vidrio de borosilicato de bario Resina 2 (R2): 69% vidrio + 1% NTH-Ag Resina 3 (R3): 67.5% vidrio + 2.5% NTH-Ag Resina 4 (R4): 65% vidrio + 5% NTH-Ag Resina 5 (R5): 62.5% vidrio + 7.5% NTH-Ag Resina 6 (R6): 60% vidrio + 10% NTH-Ag												
<b>Metodología</b>	ISO 4049 Difusión en disco												
<b>Resultados</b>	<p>La incorporación de NTH-Ag en cantidades 1-5% mejoraron la RF, MF y RC en comparación con la resina control, mientras que la incorporación mayor a 7.5% disminuían las propiedades mecánicas</p> <p>Las mejores propiedades se observaron 5% NTH-Ag</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th></th> <th>RF (MPa)</th> <th>MF (GPa)</th> <th>RC (MPa)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Resina 1:</td> <td>86.5</td> <td>4.1</td> <td>182.2</td> </tr> <tr> <td>Resina 4:</td> <td>133.4</td> <td>5.7</td> <td>278.6</td> </tr> </tbody> </table> <p>Antimicrobiana</p> <p>Todas las muestras que contenían NTH-Ag inhibieron el crecimiento de <i>S. mutans</i>, observando que a mayor contenido de NTH-Ag mayor zona de inhibición.</p> <p>Desde un radio de inhibición de 6 mm 1% hasta los 11 mm</p>		RF (MPa)	MF (GPa)	RC (MPa)	Resina 1:	86.5	4.1	182.2	Resina 4:	133.4	5.7	278.6
	RF (MPa)	MF (GPa)	RC (MPa)										
Resina 1:	86.5	4.1	182.2										
Resina 4:	133.4	5.7	278.6										
<b>Conclusiones</b>	La incorporación de NTH-Ag en resinas compuestas dio como resultado una mejora en las propiedades mecánicas y biológicas para su aplicación multifuncional dentales.												

*NTH-Ag: Nanopartículas de plata inmovilizadas en nanotubos de haloisita*

## CONCLUSIONES.

Después de la revisión bibliográfica y elaboración de este trabajo se puede concluir que:

- Las resinas compuestas son el material de restauración más utilizado en la actualidad estas deben poseer múltiples propiedades mecánicas y biológicas que les permitan prolongar su rendimiento y durabilidad en cavidad oral.
- Los nanotubos de haloisita son un medio apropiado para la incorporación y liberación sostenida de distintos agentes antimicrobianos de interés en la odontología
- La incorporación de nanotubos de haloisita en resinas compuestas en cantidades menor al 10 % en peso mejoran las propiedades mecánicas de dichos materiales principalmente la resistencia a la flexión, módulo de flexión y resistencia a la compresión
- Resinas compuestas basadas en nanotubos de haloisita cargados con agentes antimicrobianos se perfila como un nuevo material de restauración con mejores propiedades mecánicas y biológicas que pueden competir con las resinas comerciales actuales.
- Los nanotubos de haloisita podrían convertirse en un relleno funcional para desarrollar otros materiales a base de resinas como adhesivos dentales, selladores de fosetas y fisuras entre otros con propiedades mecánicas y biológicas mejoradas
- Es necesario realizar más estudios del uso de la haloisita como un relleno bifuncional (reforzante y antimicrobiana) para el desarrollo de resinas compuestas.
- Se necesitan más investigaciones para comprobar el tiempo y efecto antimicrobiano a largo plazo de resinas compuestas basadas en nanotubos de haloisita cargados con agentes antimicrobianos.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Belgaonkar S, Kandasubramanian B. Hyperbranched Polymer-based Nanocomposites: Synthesis, Progress, and Applications. *Eur Polym J* [Internet]. 2021 [citado 16 mzo 2021]; 147. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2021.110301>.
2. Alexandre M, Dubois P. Polymer-layered silicate nanocomposites: Preparation, properties and uses of a new class of materials. *Mater Sci Eng* [Internet]. 2000 [citado 5 feb 2021]; 28. Disponible en: [https://doi.org/10.1016/S0927-796X\(00\)00012-7](https://doi.org/10.1016/S0927-796X(00)00012-7)
3. Tripathy J. Polymer Nanocomposites for Biomedical and Biotechnology Applications. In: D.K. Tripathy BPS editor. *Properties and Applications of Polymer Nanocomposites: Clay and Carbon Based Polymer Nanocomposites*. Springer-Verlag; 2017. p. 57–76.
4. García E, Suárez M. *Las arcillas: propiedades y usos*. Ed.1 Madrid: 538-544; 2002
5. Massaro M, Colletti CG, Lazzara G, Riela S. The use of some clay minerals as natural resources for drug carrier applications. *J Funct Biomater* [Internet]. 2018 [consultado 13 feb 2021];9(4). Disponible en: <https://doi.org/10.3390/jfb9040058>
6. Bergaya F, Lagaly G. General introduction: Clays, clay minerals, and clay science. In: Bergaya F, Lagaly G, editors. *Developments in Clay Science* [Internet]. Elsevier B.V.; 2013. Disponible en : <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-098258-8.00001-8>
7. Theng B. The clay minerals. In: Theng BKG, editor. *Developments in Clay Science* [Internet]. 2nd ed. Elsevier B.V.; 2012. p. 3–45. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53354-8.00001-3>.
8. Huggett JM. Clay minerals. In: *Encyclopedia of Geology* [Internet]. 2nd ed. Elsevier; 2021. p. 341–9. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-409548-9.11855-X>
9. Dias JD, silvana A, Cuffini silvia lucia, Ducart DF, Bretzke PE, Leoardi GR. Clay minerals: Properties and applications to dermocosmetic products and perspectives of natural raw materials for therapeutic

- purposes — A review. *Int J Pharm* [Internet]. 2017 [citado 13 feb 2021]; 534(1–2). Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2017.10.031>.
10. Park JH, Shin HJ, Kim MH, Kim JS, Kang N, Lee JY, et al. Application of montmorillonite in bentonite as a pharmaceutical excipient in drug delivery systems. *J Pharm Investig* [Internet]. 2016 [citado 15 feb 2021]; 46(4):363–75.
11. Satish S, Tharmavaram M, Rawtani D. Halloysite nanotubes as a nature's boon for biomedical applications. *Nanobiomedicine* [Internet] 2019 [citado 15 feb 2021]; 6:1–16.
12. anusavicekj, Shen C, Rawls HR. *Phillips's science of dental materials*[Internet]. Missouri: Elsevier; 2013
13. Barcelo FH, Palma JM. *Materiales Dentales conocimientos básicos aplicados*. 3ª ed. México: Trillas; 2008.
14. Pratap B, Gupta RK, Bhardwaj B, Nag M. Resin based restorative dental materials: characteristics and future perspectives. *Jpn Dent Sci Rev* [Internet]. 2019 [citado 16 feb 2021]; 55(1):126–38. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.jdsr.2019.09.004>
15. Ferracane JL. Resin composite - State of the art. *Dent Mater* [Internet]. 2011 [citado 20 feb 2021]; 27(1):29–38. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.dental.2010.10.020>
16. Kowalska A, Sokolowski J, Bociong K. The Photoinitiators Used in Resin Based Dental Composite—A Review and Future Perspectives. *Polymers* [Internet] 2021 [citado 20 feb 2021];13(3). Disponible en: <https://doi.org/10.3390/polym13030470>
17. Miletic V. *Dental composite materials for direct restorations* [Internet]. Cham: Springer; 2018
18. Wang Y, Zhu M, Zhu XX. Functional fillers for dental resin composites. *Acta Biomater* [Internet] 2021 [citado 20 feb 2021]; 122:50–65. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2020.12.001>
19. Zhang K, Zhang N, Weir MD, Reynolds MA, Bai Y, Xu HHK. Bioactive Dental Composites and Bonding Agents Having Remineralizing and Antibacterial Characteristics. *Dent Clin North Am* [Internet]. 2017 [citado 2

mzo 2021]; 61(4): 669–87.

20. Li X, Liu W, Sun L, Aifantis KE, Yu B, Fan Y, et al. Resin composites reinforced by nanoscaled fibers or tubes for dental regeneration. *Biomed Res Int* [Internet]. 2014 [citado 3 mzo 2021]; 2014. Disponible en: <https://doi.org/10.1155/2014/542958>

21. Loarte Merino GJ, Perea Corimaya E, Portilla Miranda S, Juela Moscoso C. Fundamentos Para Elegir Una Resina. *Rev OACTIVA UC Cuenca* [Internet]. 2019 [citado 24 feb 2021]; 4: 55–62. Disponible en: <http://oactiva.ucacue.edu.ec/index.php/oactiva/article/view/408>

22. Lulian A. *Handbook of Bioceramics and Biocomposites* [Internet]. cham: Springer; 2016 [citado 25 feb 2021]. Disponible en: <https://doi-org.pbidi.unam.mx:2443/10.1007/978-3-319-12460-5>

23. Freedman G. *Contemporary esthetic dentistry* [Internet]. St. Louis, Missouri: Elsevier; 2012 [citado 26 feb 2021].

24. Sabbagh J, Vreven J, Leloup G. Dynamic and static moduli of elasticity of resin-based materials. *Dent Mater* [Internet]. 2002 [citado 2 mzo 2021]; 18(1): 64–71. Disponible en: [https://doi-org.pbidi.unam.mx:2443/10.1016/S0109-5641\(01\)00021-5](https://doi-org.pbidi.unam.mx:2443/10.1016/S0109-5641(01)00021-5)

25. Nogueira P, Rabelo J, Ribeiro M, Candido A, Candido S. Efecto del envejecimiento artificial acelerado sobre la resistencia a compresión de resinas compuesta. *Acta Odontológica Venez* [Internet] 2009 [citado 2 mzo 2021]; 47(1):1–7.

26. Mahmoodian M, Pourabbas B, Amirhosein Baghaee Arya. Preparation and characterization of Bis-GMA/TEGDMA/Clay nanocomposites at low filler content regimes. *J Compos Mater* [Internet]. 2010 [citado 3 mzo 2021]; 44(11): 1379–95. Disponible en: <https://journals-sagepub-com.pbidi.unam.mx:2443/doi/pdf/10.1177/0021998309353675>

27. Munhoz T, Fredholm Y, Rivory P, Balvay S, Hartmann D, da Silva P, et al. Effect of nanoclay addition on physical, chemical, optical and biological properties of experimental dental resin composites. *Dent Mater* [Internet]. 2017 [citado 3 mzo 2021]; 33(3): 271–9. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1016/j.dental.2016.11.016>

28. Mucci V, Pérez J, Vallo CI. Preparation and characterization of light-cured methacrylate/montmorillonite nanocomposites. *Polym Int* [Internet]. 2011;60(2):247–54.
29. Encalada J, Veranes Y, Uribe J., Cauich J., Cervantes J. Effect of Type and Concentration of Nanoclay on the Mechanical and Physicochemical Properties of Bis-GMA/TTEGDMA Dental Resins. *Polymers*[Internet] 2020 [citado 4 mzo 2021]; 12(3).
30. Cidreira L, Mello L, Henrique G, Ribeiro dos Santos T, Marques P, Sugii M, et al. Antibacterial resin-based composite containing chlorhexidine for dental applications. *Dent Mater* [Internet]. 2019 [citado 6 mzo 2021]; 35(6): 909–18. Disponible en: <https://journals-sagepub-com.pbidi.unam.mx:2443/doi/pdf/10.1177/0021998309353675>
31. Gueye R, Davy CA, Cazaux F, Ndiaye A, Diop MB, Skoczylas F, et al. Mineralogical and physico-chemical characterization of Mbodiene palygorskite for pharmaceutical applications. *J African Earth Sci* [Internet]. 2017 [citado 7 mzo 2021]; 135: 186–203. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.jafrearsci.2017.08.019>
32. Darvishi Z, Morsali A. Sonochemical preparation of palygorskite nanoparticles. *Appl Clay Sci* [Internet]. 2011 [citado 11 mzo 2021]; 51(1–2): 51–3.
33. Macouzet J. Preparación y evaluación de resinas dentales con base bis-gma/tegdma mezcladas con atapulgita. Tesis de licenciatura. México: UNAM; 2017
34. Tian M, Gao Y, Liu Y, Liao Y, Hedin NE, Fong H. Fabrication and evaluation of Bis-GMA/TEGDMA dental resins/composites containing nano fibrillar silicate. *Dent Mater* [Internet] 2008 [citado 11 mzo 2021]; 24(2): 235–43. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.dental.2007.05.002>
35. Tian M. et al. Bis-GMA/TEGDMA dental composites reinforced with electrospun nylon 6 nanocomposite nanofibers containing highly aligned fibrillar silicate single crystals. *Polymer (Guildf)* [Internet]. 2007;48(1): 2720–8. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2007.03.032>
36. Pacheco M. Influencia de tres arcillas silanizadas en las propiedades



Físico mecánicas de una resina experimental a base de Bis/ TEGDMA. Tesis de licenciatura. México: Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo;2018

37. Joussein E. Geology and Mineralogy of Nanosized Tubular Halloysite. In: Yuan P, Thill A, Bergaya F, editors. *Developments in Clay Science* [Internet]. Elsevier; 2016. p. 12–48. Disponible en: <https://doi-org.pbidi.unam.mx:2443/10.1016/B978-0-08-100293-3.00002-9>

38. Carrillo A., Urruchurto C., Carriazo J., S.Moreno, Molina R. Caracterización Estructural y Textural de una Haloisita Colombiana. *Rev Mex Ing Qum* [Internet]. 2014 [citado 12 mzo 2021]; 13(3): 563–71. Disponible en: <http://www.scielo.org.mx/pdf/rmiq/v13n2/v13n2a20.pdf>

39. Liu M, Jia Z, Jia D, Zhou C. Recent advance in research on halloysite nanotubes-polymer nanocomposite. *Prog Polym Sci* [Internet]. 2014 [citado 12 mzo 2021]; 39(8): 1498–525. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2014.04.004>

40. Yuan P, Tan, DaoyongBergaya F. Properties and applications of halloysite nanotubes: Recent research advances and future prospects. *Appl Clay Sci* [Internet]. 2015 [citado 15 mzo 2021]; 112–113: 75–93. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.05.001>

41. Lvov Y, Aerov A, Fakhrullin R. Clay nanotube encapsulation for functional biocomposites. *Adv Colloid Interface Sci* [Internet]. 2014 [citado 16 mzo 2021]; 207(1): 189–98.

42. Massaro M, Noto R, Riela S. Past, Present and Future Perspectives on Halloysite Clay Minerals. *Molecules* [Internet]. 2020 [citado 17 mzo 2021];25(20):87–93.

43. Saadat S, Pandey G, Tharmavaram M, Braganza V, Rawtani D. Nano-interfacial decoration of Halloysite Nanotubes for the development of antimicrobial nanocomposites. *Adv Colloid Interface Sci* [Internet]. 2020 [citado 15 mzo 2021]; 275. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.cis.2019.102063>

44. Tharmavaram M, Pandey G, Rawtani D. Surface modified halloysite nanotubes: A flexible interface for biological, environmental and catalytic

- applications. *Adv Colloid Interface Sci* [Internet]. 2018 [citado 16 mzo 2021]; 261(1): 82–101. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.cis.2018.09.001>
45. Karczewski A, Kalagi S, Viana ÍEL, Martins VM, Duarte S, Gregory RL, et al. Resin-based dental materials containing 3-aminopropyltriethoxysilane modified halloysite-clay nanotubes for extended drug delivery. *Dent Mater* [Internet]. 2021 [citado 18 mzo 2021]; 37(3):508–15. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.dental.2020.12.011>
46. Abdullayev E, Lvov Y. Halloysite for Controllable Loading and Release. In: Yuan P, Thill A, Faïza Bergaya, editors. *Developments in Clay Science* [Internet]. 1st ed. Elsevier Ltd.; 2016. p. 554–605. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100293-3.00022-4>
47. Santos AC, Ferreira C, Veiga F, Ribeiro AJ, Panchal A, Lvov Y, et al. Halloysite clay nanotubes for life sciences applications: From drug encapsulation to bioscaffold. *Adv Colloid Interface Sci* [Internet]. 2018 [citado 18 mzo 2021]; 257: 58–70. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.cis.2018.05.007>.
48. Saibrosa J, Sousa A, Barud S, Silva E, Cunha L. Utilização de argilas fibrosas e tubulares para a liberação modificadas de fármacos: Uma revisão. *Rev Mater* [Internet]. 2016 [citado 20 mzo 2021]; 21(1): 204–12. Disponible en: <https://doi.org/10.1590/S1517-707620160001.0018>
49. Zhou X. *Dental caries* [Internet]. Berlín: Springer; 2016 [citado 21 mzo 2021]. Disponible en: <https://doi-org.pbidi.unam.mx:2443/10.1007/978-3-662-47450-1>
50. Degrazia FW, Leitune VCB, Takimi AS, Collares FM, Sauro S. Physicochemical and bioactive properties of innovative resin-based materials containing functional halloysite-nanotubes fillers. *Dent Mater* [Internet]. 2016 [citado 21 mzo 2021]; 32(9): 1133–43. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1016/j.dental.2016.06.012>
51. Cunha DA, Rodrigues N, Souza L, Lomonaco D, Rodrigues F, Degrazia F, et al. Physicochemical and microbiological assessment of an experimental composite doped with triclosan-loaded halloysite nanotubes.

Materials [Internet] 2018 [citado 22 mzo 2021];11(7). Disponible en: <https://doi.org/10.3390/ma11071080>

52. Degrazia FW, Genari B, Leitune VCB, Arthur RA, Luxan SA, Samuel SMW, et al. Polymerisation, antibacterial and bioactivity properties of experimental orthodontic adhesives containing triclosan-loaded halloysite nanotubes. J Dent [Internet]. 2018 [citado 22 mzo 2021]; 69:77–82. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.jdent.2017.11.002>

53. Feitosa SA, Palasuk J, Geraldeli S, Windsor LJ, Bottino MC. Physicochemical and Biological Properties of Novel Chlorhexidine-Loaded Nanotube-Modified Dentin Adhesive. J Biomed Mater Res B Appl Biomater [Internet] 2019 [citado 23 mzo 2021]; 107(3):868–75. Disponible en: <https://doi.org/10.1002/jbm.b.34183>

54. Kalagi S, Feitosa S, Münchow E, Martins V, Karczewski A, Cook N, et al. Chlorhexidine-modified nanotubes and their effects on the polymerization and bonding performance of a dental adhesive. Dent Mater [Internet]. 2020 [citado 1 abr 2021]; 36(5): 687–97. Disponible en: <https://doi-org.pbidi.unam.mx:2443/10.1016/j.dental.2020.03.007>

55. Horev B, Klein MI, Hwang G, Li Y, Kim D. pH-activated Nanoparticles for Controlled Topical Delivery of Farnesol to Disrupt Oral Biofilm Virulence. ACS Nano [Internet] 2015 [citado 2 abr 2021]; 9(3):2390–404.

56. Barot T, Rawtani D, Kulkarni P, Hussain CM, Akkireddy S. Physicochemical and biological assessment of flowable resin composites incorporated with farnesol loaded halloysite nanotubes for dental applications. J Mech Behav Biomed Mater [Internet]. 2020 [citado 3 abr 2021]; 104. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2020.103675>

57. Makvandi P, Ting J, Nazarzadeh E, Ashtari B, Moeini A, Tay FR, et al. Acta Biomaterialia Polymeric and inorganic nanoscopic antimicrobial fillers in dentistry. Acta Biomater [Internet]. 2020 [citado 4 abr 2021]; 101: 69–101. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2019.09.025>

58. Cho K, Yasir M, Jung M, Willcox MDP, Stenzel MH, Rajan G, et al. Hybrid engineered dental composites by multiscale reinforcements with chitosan-integrated halloysite nanotubes and S-glass fibers. Compos Part

B Eng [Internet] 2020 [citado 5 abr 2021];202. Disponible en: <https://doi-org.pbidi.unam.mx:2443/10.1016/j.compositesb.2020.108448>

59. Chaloupka K, Malam Y, Seifalian A. Nanosilver as a new generation of nanoproduct in biomedical applications. Trends Biotechnol [internet] 2010 [citado 6 abr 2021]; 28(11): 580–8. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2010.07.006>

60. Yin IX, Zhao IS, Mei ML, Li Q, Yu OY, Chu CH. Use of silver nanomaterials for caries prevention: A concise review. Int J Nanomedicine [Internet] 2020 [citado 6 abr 2021]; 15: 3181–91.

61. Barot T, Rawtani D, Kulkarni P. Physicochemical and biological assessment of silver nanoparticles immobilized Halloysite nanotubes-based resin composite for dental applications. Heliyon [Internet]. 2020 [citado 8 abr 2021]; 6(3). Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e03601>.