University of Mosul
College of Dentistry

# Effects of Nano-Chitosan loaded with Calcium Phosphate and Gallic Acid Bioactive Materials for Enhancement of Enamel Remineralization on Some Properties of Orthodontic Adhesive Primer

A Dissertation Submitted by

**Lara Riyadh Abdulraheem Al-Banaa**

To
The Council of College of Dentistry
University of Mosul
as a partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Philosophy Doctorate
In
Dental Sciences
Supervised by

**Prof. Dr.**
**Ali Rajih Mahmood**

**Prof. Dr.**
**Fawzi Habeeb Jabrail**

---

**2025 A.D** **1446 A.H.**

# ABSTRACT

**Background:** One of the most undesirable complications of comprehensive orthodontic treatment is the development of white spot lesions. Despite various preventive measures, their prevalence remains notably high at the time of brackets removal. Therefore, it is crucial to inhibit cariogenic bacterial activity while promoting enamel remineralization to effectively prevent and manage white spot lesions.

**Aims:** The aim of this study is to prepare and evaluate the effects of incorporating nano-chitosan loaded with bioactive materials (calcium phosphate and gallic acid alone or in combination) into orthodontic adhesive primer as an antimicrobial and remineralizing agent while preserving the physical, mechanical and chemical properties of orthodontic adhesive.

**Materials and Methods:** Nano-chitosan loaded with bioactive materials (tricalcium phosphate alone, gallic acid alone, and a combination of both) were prepared and incorporated into Transbond$^{TM}$ XT primer at 5% and 10 % by weight concentration to form a modified adhesive primer. The prepared materials were characterized by Fourier Transform Infrared spectroscopy (FTIR) and Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM) coupled with Energy-Dispersive X-ray spectroscopy (EDX). This study have seven groups: Group 1: (control group), group 2: (5% nano-chitosan/calcium phosphate primer), group 3: (10% nano-chitosan/calcium phosphate primer), group 4: (5% nano-chitosan/gallic acid primer), group 5: (10% nano-chitosan/gallic acid primer), group 6: (5% nano-chitosan/ calcium phosphate+ gallic acid primer), group 7: (10% nano-chitosan/ calcium phosphate+ gallic acid primer). The control and modified primer groups were characterized using FTIR and FESEM. Further assessments included shear bond strength testing and analysis of bonding failure modes, evaluation of the degree of monomer conversion, wettability, and the release

behavior of gallic acid and calcium phosphate. Antibacterial properties were investigated against *Streptococcus mutans* and *Lactobacillus acidophilus*. Remineralization of demineralized enamel was assessed using FESEM/EDX to detect mineral precipitation, analyze the shape of hydroxyapatite crystals, and measure the calcium and phosphate weight percentages along with the Ca/P ratio. Statistical significance was set at $p \leq 0.05$.

**Results:** The FTIR and FESEM/EDX analysis showed a successful preparation and loading of chitosan hydrogel with the bioactive materials. The orthodontic adhesive primer exhibited no chemical or structural changes upon the addition of nano-chitosan loaded with bioactive materials (calcium phosphate and gallic acid) and were homogeneously distributed within it. The results of shear bond strength and the degree of monomer conversion showed an increase in their values, with significant differences among the groups. However, no significant differences were observed regarding the adhesive remnant index and contact angle measurements. Additionally, modified orthodontic primer showed significant antibacterial activity against cariogenic *Streptococcus mutans* and *Lactobacillus acidophilus* particularly in the 10 % nano-chitosan/ calcium phosphate+ gallic acid primer group. Moreover 5 % nano-chitosan/ calcium phosphate+ gallic acid primer group showed the greatest calcium and phosphate weight percentage and Ca/P ratio than other groups. The release of calcium phosphate and gallic acid from the modified primer showed a slow and sustained release over four weeks, with a significant difference between the 5% and 10% groups at each weekly interval. The release of bioactive materials confirmed the antibacterial and remineralizing effects of the modified primer groups.

**Conclusions:** All orthodontic primer groups modified with nano-chitosan loaded with bioactive materials exhibited antibacterial and remineralizing properties. They also enhanced the physical, mechanical, and chemical adhesive properties. Among them, the primer containing 10% nano-chitosan/calcium phosphate with gallic acid showed the strongest antibacterial activity. In contrast, the 5% nano-chitosan/calcium phosphate with gallic acid primer showed the highest mineral contents, making it the most suitable option for enamel remineralization.

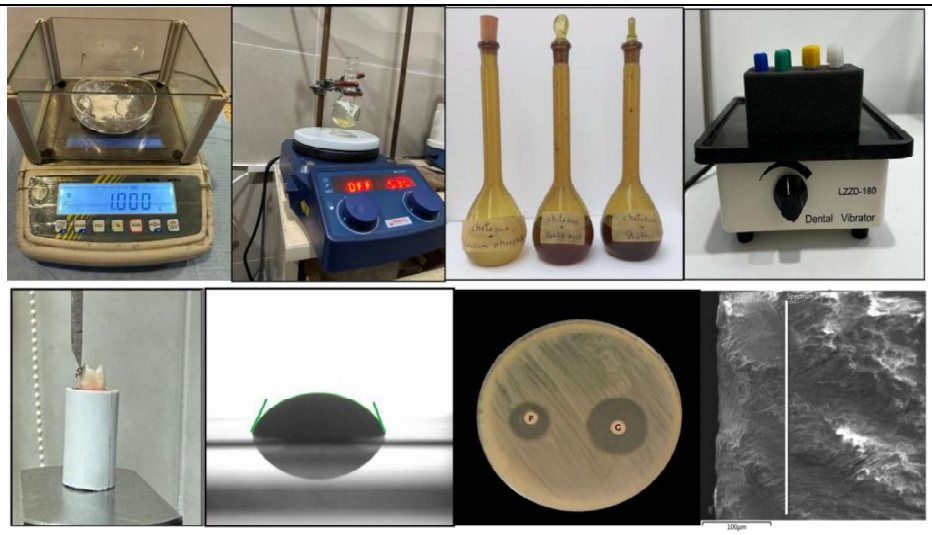
# Effects of Nano-Chitosan loaded with Calcium Phosphate and Gallic Acid Bioactive Materials for Enhancement of Enamel Remineralization on Some Properties of Orthodontic Adhesive Primer

**Author:** Lara Riyadh Abdulraheem Al-Banaa **Advisor:** Prof. Dr. Ali Rajih Mahmood & Prof. Dr. Fawzi Habeeb Jabrail **Publisher:** University of Mosul

## HIGHLITS

- The study highlighted the remineralization and antibacterial effects orthodontic primer modified with nano-chitosan loaded with bioactive materials
- The primer containing 10% nano-chitosan/calcium phosphate with gallic acid showed the strongest antibacterial activity.
- The 5% nano-chitosan/calcium phosphate with gallic acid primer showed the highest mineral contents,

## GRAPHICAL ABSTRACT




***Keywords:***

Antibacterial

Chitosan

Galic acid

Orthodontics

Remineralization

Tricalcium phosphate

White spot lesions

## ABSTRACT

**Aims:** The aim of this study is to prepare and evaluate the effects of incorporating nano-chitosan loaded with bioactive materials (calcium phosphate and gallic acid alone or in combination) into orthodontic adhesive primer as an antimicrobial and remineralizing agent while preserving the physical, mechanical and chemical properties of orthodontic adhesive. **Materials and Methods:** Nano-chitosan loaded with bioactive materials (tricalcium phosphate alone, gallic acid alone, and a combination of both) were prepared and incorporated into TransbondTM XT primer at 5% and 10 % by weight concentration to form a modified adhesive primer. The prepared materials were characterized by Fourier Transform Infrared spectroscopy (FTIR) and Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM) coupled with Energy-Dispersive X-ray spectroscopy (EDX). This study have seven groups: Group 1: (control group), group 2: (5% nano-chitosan/calcium phosphate primer), group 3: (10% nano-chitosan/calcium phosphate primer), group 4: (5% nano-chitosan/gallic acid primer), group 5: (10% nano-chitosan/gallic acid primer), group 6: (5% nano-chitosan/ calcium phosphate+ gallic acid primer), group 7: (10% nano-chitosan/ calcium phosphate+ gallic acid primer). The control and modified primer groups were characterized using FTIR and FESEM. Further assessments included shear bond strength testing and analysis of bonding failure modes, evaluation of the degree of monomer conversion, wettability, and the release behavior of gallic acid and calcium phosphate. Antibacterial properties were investigated against Streptococcus mutans and Lactobacillus acidophilus. Remineralization of demineralized enamel was assessed using FESEM/EDX to detect mineral precipitation, analyze the shape of hydroxyapatite crystals, and measure the calcium and phosphate weight percentages along with the Ca/P ratio. Statistical significance was set at $p \leq 0.05$. **Results:** The results of shear bond strength and the degree of monomer conversion showed an increase in their values, with significant differences among the groups. However, no significant differences were observed regarding the adhesive remnant index and contact angle measurements. Additionally, modified orthodontic primer showed significant antibacterial activity against cariogenic Streptococcus mutans and Lactobacillus acidophilus particularly in the 10 % nano-chitosan/ calcium phosphate+ gallic acid primer group. Moreover 5 % nano-chitosan/ calcium phosphate+ gallic acid primer group showed the greatest calcium and phosphate weight percentage and Ca/P ratio than other groups. The release of calcium phosphate and gallic acid from the modified primer showed a slow and sustained release over four weeks, with a significant difference between the 5% and 10% groups at each weekly interval. The release of bioactive materials confirmed the antibacterial and remineralizing effects of the modified primer groups. **Conclusions:** All orthodontic primer groups modified with nano-chitosan loaded with bioactive materials exhibited antibacterial and remineralizing properties. They also enhanced the physical, mechanical, and chemical adhesive properties. The 5% nano-chitosan/calcium phosphate with gallic acid primer showed the highest mineral contents, making it the most suitable option for enamel remineralization.

جامعة الموصل
كلية طب الاسنان

# تأثيرات النانو كيتوسان المحمّل بالمواد النشطة بيولوجياً من فوسفات الكالسيوم وحامض الگاليك لتعزيز اعادة تمعدن المينا على بعض خصائص برايمر لاصق تقويم الأسنان

أطروحة تقدمت بها

لارا رياض عبدالرحيم البناء

الى

مجلس كلية طب الاسنان/جامعة الموصل

كجزء من متطلبات نيل شهادة
دكتوراه فلسفة في علوم طب الاسنان
بأشراف

أ.د. علي راجح محمود
أ.د. فوزي حبيب جبرائيل

١٤٤٦هـ
٢٠٢٥م

# الخلاصة

**الخلفية:** يعد ظهور البقع البيضاء أحد أكثر الآثار الجانبية غير المرغوب فيها للعلاج التقويمي الثابت. وعلى الرغم من الجهود الوقائية المختلفة، إلا أن انتشارها يظل مرتفعًا بشكل ملحوظ عند فك الحاصرات التقويمية. لذلك، من الضروري تثبيط النشاط البكتيري المسبب للتسوس مع تعزيز إعادة تمعدن مينا الأسنان منزوعة المعادن من أجل منع وعلاج البقع البيضاء.

**الأهداف:** ان الهدف من هذه الدراسة هو إعداد وتقييم تأثيراضافة نانو كيتوسان محمل بمواد نشطة بيولوجيًا (فوسفات الكالسيوم وحامض الگاليك لوحدهم اومجتمعة) بتريكزين مختلفين في برايمر تقويم الأسنان كعامل مضاد للبكتريا وإعادة تمعدن مع الحفاظ على الخصائص الفيزيائية والميكانيكية والكيميائية للمادة اللاصقة لتقويم الأسنان.

**المواد وطرق العمل:** تم تحضير نانو كيتوسان محمل بمواد نشطة بيولوجيًا (فوسفات الكالسيوم وحامض الگاليك لوحدهم وكذلك تاثير كلا المادتين ممزوجتين مع بعض) وبتركيزين مختلفين 5٪ و 10٪ وإضافتهم إلى برايمرالتقويم (Transbond™ XT) لتكوين برايمر لاصق معدّل. قارنت هذه الدراسة سبع مجموعات: المجموعة الأولى: (مجموعة السيطرة)، المجموعة الثانية: (5% نانو كيتوسان/ فوسفات الكالسيوم برايمر)، المجموعة الثالثة: (10% نانو كيتوسان/ فوسفات الكالسيوم برايمر)، المجموعة الرابعة: (5% نانو كيتوسان/ حمض الگاليك برايمر)، المجموعة الخامسة: (10% نانو كيتوسان/ حمض الگاليك برايمر)، المجموعة السادسة: (5% نانو كيتوسان/ فوسفات الكالسيوم + حمض الگاليك برايمر)، المجموعة السابعة: (10% نانو كيتوسان/ فوسفات الكالسيوم + حمض الگاليك برايمر). تم فحص البرايمر المعدّل باستخدام مطيافية تحويل فورييه بالأشعة تحت الحمراء(FTIR) والمجهر إلكتروني الماسح للانبعاثات الميدانية/مطيافية تشتت الطاقة بالاشعة السينية (FESEM/EDX) . علاوة على ذلك، تم تقييم قوة رابطة القص ومؤشر بقايا المادة اللاصقة ودرجة تحويل المونومر، وقابلية البلل، وسلوك إطلاق حامض الگاليك وفوسفات الكالسيوم، والخصائص المضادة للبكتيريا ضد *S. mutans* و *L. acidophilus* وتقييم إعادة تمعدن مينا الأسنان منزوعة المعادن عن طريق المجهر الإلكتروني الماسح (FESEM) للكشف عن ترسب المعادن وشكل بلورات الهيدروكسيابيتايت والتحليل الطيفي

بالأشعة السينية المشتتة للطاقة (EDX) لقياس نسبة الكالسيوم والفوسفات ونسبة الكالسيوم/ الفوسفور.

**النتائج:** لم يظهر البرايمر التقويمي أي تغييرات كيميائية وبنيوية عند إضافة النانو كيتوسان المحمل بالمواد النشطة بيولوجيًا والموزع بشكل متجانس داخله. أظهرت نتائج قوة رابطة القص ودرجة تحويل المونومر زيادة في قيمها مع وجود اختلافات كبيرة بين المجموعات، ولم يتم ملاحظة أي اختلاف كبير فيما يتعلق بكمية المادة اللاصقة المتبقية وقياسات زاوية التلامس بين المجموعات. بالإضافة إلى ذلك ،أظهر برايمر تقويم الأسنان المعدل نشاطا كبيرا مضادا للبكتيريا بشكل كبير ضد *S. mutans* و*L. acidophilus* وخاصة مجموعة البرايمر المعدل ب (10٪ نانو كيتوسان / فوسفات الكالسيوم + حمض الگاليك). علاوة على ذلك، أظهرت مجموعة البرايمر المعدل ب( 5٪ نانو كيتوسان / فوسفات الكالسيوم + حمض الجاليك) أعلى نسبة وزن للكالسيوم والفوسفات ونسبة الكالسيوم / الفوسفور من المجموعات الأخرى. أظهرت نتائج إطلاق فوسفات الكالسيوم وحمض الگاليك من البرايمر المعدل إطلاقًا بطيئًا ومستمرًا على مدار الأسابيع الأربعة مع وجود فرق كبير بين مجموعات 5٪ و 10٪ في كل اسبوع. أكدت عملية اطلاق المعادن على القابلية المضادة البكتيريا وإعادة التمعدن لمجموعات البرايمر المعدلة. تم تحديد الفرق المعنوي عند($P \leq 0.05$).

**الاستنتاج:** كشفت هذه الدراسة المختبرية أن جميع مجموعات البرايمر التقويمية المعدلة باستخدام نانو كيتوسان محملة بالمواد النشطة بيولوجيًا تملك خصائص مضادة للبكتيريا وإعادة التمعدن. بالإضافة إلى ذلك، فإنها تعمل على تحسين الخصائص الفيزيائية والميكانيكية والكيميائية للمادة اللاصقة. ومن بينها، أظهرت مجموعة البرايمر المعدل ب 10% نانو كيتوسان/فوسفات الكالسيوم + حامض الگاليك أقوى نشاط مضاد للبكتيريا .في المقابل أظهرت مجموعة البرايمر المعدل ب 5% نانو كيتوسان/فوسفات الكالسيوم + حامض الگاليك أعلى فعالية لإعادة التمعدن , لذا فهي أكثر ملاءمة لعلاج افات البقع البيضاء.