



**UNESP - Universidade Estadual Paulista
Faculdade de Odontologia de Araraquara**



JULIANA MARIA ALBANO CUNHA

**PROPRIEDADES FÍSICAS E MECÂNICAS DE UM CIMENTO DE
IONÔMERO DE VIDRO APÓS A INCORPORAÇÃO DE
NANOPARTÍCULAS DE DIÓXIDO DE TITÂNIO**

Araraquara

2014



**UNESP - Universidade Estadual Paulista
Faculdade de Odontologia de Araraquara**



JULIANA MARIA ALBANO CUNHA

**PROPRIEDADES FÍSICAS E MECÂNICAS DE UM CIMENTO DE IONÔMERO DE
VIDRO APÓS A INCORPORAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE DIÓXIDO DE
TITÂNIO**

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Ciências Odontológicas, Área de Odontopediatria da Faculdade de Odontologia de Araraquara da Universidade Estadual Paulista para obtenção do título de mestre em Odontopediatria.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Ângela Cristina Cilense Zuanon

Araraquara

2014

Cunha, Juliana Maria Albano

Propriedades físicas e mecânicas de um cimento de ionômero de vidro após a incorporação de nanopartículas de dióxido de titânio / Juliana Maria Albano Cunha.-- Araraquara: [s.n.], 2014.

68 f. ; 30 cm.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Odontologia

Orientadora: Profa. Dra. Ângela Cristina Cilense Zuanon

1. Cimentos de ionômeros de vidro 2. Nanotecnologia 3. Titânio
I. Título

JULIANA MARIA ALBANO CUNHA

**PROPRIEDADES FÍSICAS E MECÂNICAS DE UM CIMENTO DE
IONÔMERO DE VIDRO APÓS A INCORPORAÇÃO DE
NANOPARTÍCULAS DE DIÓXIDO DE TITÂNIO**

COMISSÃO JULGADORA

DISSERTAÇÃO PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE

Presidente e Orientadora: Prof^a. Dr^a. Ângela Cristina Cilense Zuanon

2º examinadora: Prof^a. Dr^a. Alessandra Nara de Souza Rastelli

3º examinadora: Prof^a. Dr^a. Maria Cristina Borsatto

Araraquara, 18 de fevereiro de 2014.

DADOS CURRICULARES

JULIANA MARIA ALBANO CUNHA

NASCIMENTO	9 de Junho de 1988, Araraquara, SP
FILIAÇÃO	Antônio Carlos Cunha Luzvani Aparecida Albano Cunha
2007 a 2011	Graduação em Odontologia pela Faculdade de Odontologia de Araraquara - FOAr - UNESP, Araraquara/SP
2011	Curso de Ortodontia Preventiva e Interceptativa. Grupo de Estudos Ortodônticos e Serviços S/C LTDA (GESTOS), Araraquara/SP
2012 a 2014	Curso de Pós-Graduação em Ciências Odontológicas, Área de Concentração Odontopediatria, nível Mestrado, na Faculdade de Odontologia de Araraquara - FOAr - UNESP, Araraquara/SP

Dedicatoria

Este trabalho é dedicado especialmente aos meus queridos PAI e MÃE que sempre me apoiaram e souberam dizer as palavras certas. Vocês são meus maiores exemplos de vida e minhas maiores bênçãos. Todos os dias agradeço à Deus pelas suas vidas, pois aprendi que sem vocês a minha não faria sentido. Obrigado por serem verdadeiros anjos em minha vida!

À minhas avós, LURDES e DINA, que são a base de toda família e exemplos de mulheres guerreiras...e à meus avôs, TUIM e GONÇALO, que mesmo não estando presentes na forma física, me acompanham nesta caminhada de alguma forma que não sei explicar. Obrigado!

Às pessoas da minha FAMÍLIA, que souberam compreender e apoiar meu sonho, que se orgulham do que eu sou, e que entendem o meu propósito. Obrigado!

Ao meu companheiro RAFA..mais recente escolha da minha vida, e que tanto já me ensinou. Com você aprendi a não desistir nunca, a saber quem eu sou, e do que sou capaz. Obrigado!

À minha grande amiga, FER. Você foi uma das responsáveis por esta escolha, e um dos meus maiores apoios nesta luta. Num mundo onde isso é tão raro, posso dizer que tenho sim uma verdadeira amiga. Obrigado!

À querida ELAINE, hoje vice-diretora desta faculdade, mas que para mim sempre foi uma amiga e um porto seguro. Obrigado!

À minha orientadora, CRIS, por confiar no meu trabalho e por me trazer tantos ensinamentos, não só acadêmicos, mas de vida. Você me mostrou quais caminhos devo trilhar. Obrigado!

A todas as pessoas que contribuíram de alguma forma para este trabalho, seja com pensamentos bons, palavras ou atitudes. Obrigado!

Ao Padre Donizeti e Nossa Senhora, que sempre guiaram meus caminhos e foram minha luz em todos os momentos da minha vida. E À Deus, que me protege e me ilumina. Obrigado!

Agradecimientos

À Faculdade de Odontologia de Araraquara – Universidade Estadual Paulista, representados pela digníssima Diretora Profa. Dra. Andréia Affonso Barretto Montandon e pela Vice–Diretora. Profa. Dra. Elaine Maria Sgavioli Massucato.

À Coordenação da Pós-Graduação em Ciências Odontológicas da Faculdade de Odontologia de Araraquara – FOAr – UNESP, representadas pelo Coordenador Prof. Dr. Osmir Batista de Oliveira Junior e Vice-Coordenadora Profa. Dra. Lídia Parsekian Martins.

Ao Departamento de Clínica Infantil da Faculdade de Odontologia de Araraquara – UNESP representada pelo Chefe de Departamento Prof. Dr. Cyneu Aguiar Pansani e Vice-chefe Profa. Dra. Lídia Parsekian Martins.

À minha orientadora, Profa. Dra. Ângela Cristina Cilense Zuanon, pela contribuição e dedicação a este trabalho.

À Profa. Dra. Alessandra Nara de Souza Rastelli, muito obrigado pela contribuição no trabalho.

Ao Grupo de Crescimento de Cristais e Materiais Cerâmicos do Instituto de Física de São Carlos, da Universidade de São Paulo – USP.

Ao Prof. Dr. Mário Cilense, do Instituto de Química da Unesp de Araraquara, pela contribuição no trabalho.

Aos professores da Disciplina de Odontopediatria da Faculdade de Odontologia de Araraquara - FOAr – UNESP, Ângela Cristina Cilense Zuanon, Cyneu Aguiar Pansani, Elisa Maria Aparecida Giro, Fabio César Braga de Abreu e Lima, Josimeri Hebling Costa, Lourdes Aparecida Martins dos Santos-Pinto, Rita de Cássia Loiola Cordeiro e Fernanda L. Briguenti, pelo conhecimento compartilhado.

Aos funcionários do Departamento de Clínica Infantil da Faculdade de Odontologia de Araraquara – FOAr – UNESP, meu muito obrigada.

À todos os funcionários da Biblioteca da FOAr - UNESP pela disposição de sempre.

À todos os meus amigos de pós-graduação. Muito obrigada pela amizade e convívio.

À CAPES pela concessão da bolsa de estudo para realização deste trabalho.

À todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram para a realização desse trabalho.

Resumo

Cunha JMA. Propriedades físicas e mecânicas de um cimento de ionômero de vidro após a incorporação de nanopartículas de dióxido de titânio [Dissertação de Mestrado]. Araraquara: Faculdade de Odontologia da Unesp; 2014.

Resumo

A adição de nanopartículas aos materiais odontológicos busca melhorar principalmente suas propriedades antibacterianas sem, contudo, alterar suas propriedades mecânicas e físicas. O objetivo deste estudo foi avaliar a influência da incorporação de nanopartículas de dióxido de titânio (TiO_2) a um CIV convencional (Ketac Molar EasyMix) sobre suas propriedades mecânicas (dureza Vickers e resistência a compressão axial) e físicas (rugosidade e porosidade). Para todos os testes foram adotados quatro grupos ($n=10$): controle (sem adição de nanopartículas), 1, 2 e 5% em peso de TiO_2 . A dureza Vickers foi avaliada por meio do microdurômetro digital (Micromet 2100), a compressão axial por máquina de testes universais (EMIC-DL 2000), a rugosidade por rugosímetro (Mitutoyo SJ-400) e a porosidade por imagens de microscopia eletrônica de varredura (SM-300), analisadas pelo software Image J. Os dados foram analisados pela Análise de variância (ANOVA) a um critério fixo seguida do pós-teste de Tukey, com nível de significância de 5%. Houve diferença estatisticamente significativa para os experimentos dureza Vickers ($p \leq 0.001$) e rugosidade ($p = 0.010$). Observamos que o CIV contendo 1% ou 2% de nanopartículas apresentou valores mais baixos para dureza. A rugosidade de superfície mostrou-se menor ao adicionar 2% e 5% de nanopartículas. Imagens em MEV mostraram não haver mudanças significativas na morfologia da porosidade na superfície do CIV. A adição de 5% de nanopartículas de TiO_2 ao CIV convencional proporcionou resultados promissores, uma vez que não comprometeu suas propriedades mecânicas e físicas, e melhorou a rugosidade de superfície. Assim, a adição da nanopartícula de TiO_2 a 5% ao Ketac Molar EasyMix sugere sua indicação clínica.

Palavras-chave: Cimentos de ionômeros de vidro; Nanotecnologia; Titânio

Abstract

Cunha JMA. Physical and mechanical properties of a glass ionomer cement after incorporating nanoparticles of titanium dioxide [Dissertação de Mestrado]. Araraquara: Faculdade de Odontologia da Unesp; 2014.

Abstract

The addition of nanoparticles to dental materials mainly searches to improve the antibacterial properties without changing their mechanical and physical properties. The aim of this study was to evaluate the influence of the incorporation of titanium dioxide (TiO₂) nanoparticles to conventional glass ionomer cement (GIC) (Ketac Molar EasyMix) on mechanical (Vickers hardness and compressive strength) and physical (roughness and porosity) properties. For all experiments four groups (n=10) were used: control (without addition of nanoparticles), 1%, 2%, 5% (w/w) of TiO₂. The Vickers hardness was measured using a digital hardness (Micromet 2100), compressive strength using a universal testing machine (EMIC-DL 2000), the roughness using a profilometer (Mitutoyo SJ-400) and for porosity, images were made using scanning electron microscopy (SM-300) and analyzed by Image J software. The data were analyzed by one-way ANOVA and Tukey's post hoc test, with the level of significance set at 5%. There were statistically significant differences for the experiments of Vickers hardness ($p \leq 0.001$) and roughness ($p = 0.010$). We observed that the GIC containing 1% or 2% of nanoparticles had lower values for hardness and the surface roughness was lower by adding 2% and 5% of nanoparticles. SEM images showed no significant changes in surface morphology of the GIC. The addition of 5% (w/w) TiO₂ nanoparticles to conventional GIC provides promising results, since it does not compromise the physical and mechanical properties and improves surface roughness. The addition of TiO₂ nanoparticle to Ketac Molar EasyMix suggests clinical indication.

Key-words: Glass Ionomer Cements; Nanotechnology; Titanium

Sumário

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	REVISÃO DE LITERATURA	19
3	PROPOSIÇÃO	34
4	MATERIAL E MÉTODO	36
4.1	Obtenção das nanopartículas de TiO ₂	37
4.2	Proporção e incorporação das nanopartículas de TiO ₂ ao CIV.....	38
4.3	Avaliação das Propriedades Mecânicas.....	40
4.4	Avaliação das Propriedades Físicas.....	41
4.5	Avaliação da Morfologia de superfície.....	42
4.6	Análise Estatística.....	42
5	RESULTADO	43
6	DISCUSSÃO	49
7	CONCLUSÃO	55
	REFERÊNCIAS	57

Introdução

1 Introdução

O cimento de ionômero de vidro (CIV) foi introduzido na odontologia por Wilson, Kent⁴⁴ (1972), sendo produto de uma reação ácido-base entre um pó de fluoralumíniosilicato adicionado a um líquido contendo água e ácido poliacrílico.

Esse material é muito utilizado em odontologia em cimentações, bases cavitárias, restaurações entre outros, devido a algumas características diferenciadas, tais como a adesão química aos tecidos dentários, liberação de flúor, biocompatibilidade e coeficiente de expansão térmica semelhante ao dente (Wilson, Kent⁴⁴ (1972), Bullard et al.³ (1998), Powers, Sakaguchi³² (2006)). No entanto, existem algumas restrições quanto ao seu uso por apresentar propriedades mecânicas ruins, como a baixa resistência à fratura (Smith³⁷, 1998), baixa resistência à compressão axial (Crisp et al.⁷, (1976), Xu, Burgess⁴⁸ (2003)), alta porosidade (Xie et al.⁴⁸, (2000)), alta rugosidade de superfície (Bala et al.², (2012)) e baixa dureza (Crisp et al.⁸, (1976), Bala et al.², (2012)). Assim, estudos referentes às alterações químicas na composição do CIV buscam o aumento das ligações cruzadas, formação de pontes de polísal e conseqüentemente melhora das propriedades mecânicas e físicas do material (Xu, Burgess⁴⁸ (2003), Lucas et al.²⁰ (2003), Gu et al.¹⁴ (2005), Moshaverinia et al.²⁶ (2009), Moshaverinia et al.²⁷, (2011)).

Uma das primeiras modificações, realizada por McLean, Gasser²³ (1985), foi a fusão e sinterização do pó do amálgama às partículas de vidro do CIV, conhecido como ionômero do tipo cermet, que resultou em um material com melhor resistência à abrasão e força de flexão. Porém, apresentava estética indesejável e a melhora nas propriedades mecânicas não superava o amálgama, que era o material mais utilizado na época (Walls et al.⁴³, (1987)).

Outra tentativa se deu pela adição de partículas de hidroxiapatita, por apresentarem comportamento biológico melhor e por possuírem composição e estrutura semelhantes à apatita encontrada na estrutura dental e esqueleto humanos. Lucas et al.²⁰ (2003) demonstraram que a adição de 8% dessas partículas melhorou as propriedades mecânicas e não impediu a liberação de flúor pelo CIV. Por outro lado, Gu et al.¹⁴ (2005) reportou que a adição de mais de 12%, resultava em efeitos adversos às propriedades mecânicas.

A melhora dos benefícios terapêuticos do CIV também é considerada, com enfoque na ação antibacteriana, adicionando-se substâncias como a clorexidina

(Palmer et al.²⁹, (2004)), antibióticos (Pinheiro et al.³¹, (2005)) e partículas metálicas (Elsaka et al.¹⁰, (2011)). No entanto, alguns trabalhos demonstraram que, em algumas concentrações, a adição de clorexidina ao CIV piorou algumas de suas propriedades, como resistência à compressão axial, de união à dentina (Takahashi et al.⁴⁰, (2006), Deepalakshmi et al.⁸, 2010)) assim como a microdureza Vickers (Tüzüner et al.⁴², (2011)).

O uso de materiais odontológicos acrescidos de nanopartículas como, prata (Fan et al.¹¹, (2011)), amônia quaternária (Yudovin-Farber et al.⁵⁰, (2008)), hidroxiapatita (Gu et al.¹⁴ (2005)) e titânio (Xia et al.⁴⁶, (2008)) tem sido amplamente estudado em diversas áreas a fim de melhorar suas propriedades ópticas, mecânicas, físicas e a atividade antibacteriana.

A nanotecnologia é a arte e ciência que manipula a matéria em escala molecular e atômica, buscando o desenvolvimento e aplicação de materiais e estruturas com dimensões nanométricas, que resultem em produtos mais leves, resistentes e precisos (Masciangioli, Zhang²¹ (2003)).

O titânio é um elemento comumente encontrado na natureza, sendo mais utilizado na sua forma oxidada (Kaegi et al.¹⁸, (2008)). O dióxido de titânio (TiO₂) apresenta-se como três polímeros distintos, denominados de anatase, com estrutura alongada, volumosa e desta forma, menos densa, a broquita que apresenta estabilidade apenas em condições específicas de pressão, e o rutilo que possui maior dureza, densidade, índice de refração, é termodinamicamente mais estável em altas temperaturas e o mais utilizado por pesquisadores em vários ramos da indústria, inclusive no desenvolvimento dos materiais odontológicos. (Diebold⁹, 2003).

A ampla aplicação deste material se deve às suas propriedades elétricas (semicondutores elétricos), fotoquímicas (fotocatalisador), óticas (alto índice de refração) e estruturais únicas, além de ser atóxico e biocompatível, apresentar alta estabilidade sobre condições adversas de temperatura, umidade e pH (Chen, Mao⁴ (2007)). Suas propriedades tornam-se melhores quando apresenta-se na forma nanoparticulada, pois as nanopartículas são homogêneas e quimicamente estáveis, além de apresentar grande área superficial (Costa et al.⁶, (2006))

Estudos apontam o uso da nanopartícula de TiO₂ junto às resinas compostas, para melhorar suas propriedades mecânicas (Sun et al.³⁹, (2011), Xia et al.⁴⁶, (2008)). Mais recentemente tem se considerado seu uso associado ao CIV

para melhorar sua atividade antibacteriana e as propriedades físicas e mecânicas do material (Elsaka et al.¹⁰, (2011)). Porém é preciso mais estudos, pois muitas propriedades físico-químicas e mecânicas ainda devem ser exploradas.

Os mecanismos pelos quais os nanometais são considerados bactericidas ainda precisam ser melhores elucidados. Sabe-se que esta propriedade está relacionada à liberação de íons metálicos tóxicos a partir da superfície das nanopartículas, quando há a dissolução dos metais ou pelo estresse oxidativo devido à geração de espécies reativas de oxigênio (Linsebigler et al.¹⁹, (1995)). Os últimos agem atacando os fosfolípidos da membrana bacteriana (Wong et al.⁴⁵, (2006)) e causam alterações no DNA (Hirakawa et al.¹⁶, (2004)). Há indicações de que as bactérias sejam menos propensas ao desenvolvimento de resistência contra as nanopartículas metálicas do que contra os antibióticos, porque os metais possivelmente são capazes de atuar em vários pontos dos microorganismos, e muitas mutações seriam necessárias para que estes adquirissem resistência (Pal et al.²⁸, (2007)).

As nanopartículas surgem como uma alternativa na obtenção de materiais restauradores com as suas propriedades melhoradas. O CIV associado às nanopartículas pode ser uma opção segura com a melhora de algumas propriedades físicas e mecânicas, que possam ampliar a indicação clínica do material.

Revisão de literatura

2 Revisão de literatura

Pechini³⁰ (1967) patenteou um método de síntese química de nanopartículas de TiO_2 , conhecido como método do precursor polimérico. Consiste em utilizar um precursor de titânio, o isopropóxido de titânio IV ($\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$) 97%, ácido cítrico monohidratado ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 99,5% e etileno glicol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$) 99,5%. Inicialmente faz-se a reação de ácido cítrico com o isopropóxido de titânio levando a formação do citrato de titânio, o qual é adicionado o etileno glicol para promover a polimerização e formação de uma resina polimérica. Essa resina é então levada à 400°C por 4 horas para decomposição do material orgânico e posteriormente à 700°C por 2 horas para eliminação desse material e formação do óxido metálico (TiO_2).

Em 1972, Wilson, Kent⁴⁴ introduziram na odontologia um novo cimento translúcido, descrito como um produto da reação entre íons cálcio-flúor-alumínio silicato provenientes do vidro e uma solução aquosa de ácido poliacrílico à 45%. Este material foi desenvolvido a partir do cimento de silicato, no intuito de torná-lo mais básico (pela substituição do ácido fosfórico pelo ácido poliacrílico), e portanto mais biocompatível e de baixa toxicidade, indicado para restaurações, preenchimento de cavidades, forramento e cimentações.

Crisp et al.⁷ (1976) investigaram a relação entre a proporção pó/líquido de quatro tipos de CIVs (ASPA I, II, III e IV) e algumas propriedades, tais como consistência, tempo de presa, solubilidade e dureza. Os autores concluíram que o aumento da proporção pó/líquido piorou a consistência e tempo de presa do material, ao passo que favoreceu a dureza e resistência a compressão. Concluíram, portanto, que a decisão de aumentar ou não essa proporção deve levar em consideração as situações clínicas individualmente.

Para Setchell et al.³⁵ (1985) as propriedades mecânicas, os efeitos da abrasão e erosão, e a dissolução são fatores importantes que devem ser considerados para se avaliar se um material é satisfatório. Nesse estudo, os autores compararam a solubilidade do Ketac Cem e do Aqua Cem, e observaram que o primeiro apresentou maior solubilidade. Concluíram que para o sucesso clínico de

restaurações utilizando o CIV, procedimentos devem ser adotados para evitar seu contato precoce com a umidade ou a desidratação. Para isso, podem ser utilizados agentes de proteção superficial sobre as restaurações recém finalizadas, como vernizes, resinas fuidas, esmaltes de unha, agentes glazeadores, entre outros.

Em 1985, McLean, Gasser²³ fundiram partículas de prata ao pó do ionômero de vidro à 800°C, que resultou no CIV do tipo Cermet. Segundo os autores, essa forma de adição de partículas metálicas, conhecida como sinterização, retém as características boas do metal, pois este fica firmemente ligado ao vidro. Dessa forma, relataram que esse novo material apresentava maior ductilidade e a tenacidade em relação aos CIVs convencionais, sendo indicado para preenchimento de grandes reconstruções coronárias.

Walls et al.⁴³ (1987) avaliaram propriedades mecânicas e características de reação dos CIVs tipo cermet, e relataram que esse material apresentou melhora significativa na resistência a compressão e susceptibilidade a erosão. No entanto, reagiu mais rapidamente, além de apresentar piora na resistência à abrasão, módulo de elasticidade e força de flexão quando comparado ao CIV convencional. Assim, os autores concluíram que este material deve ser usado com cautela em situações de grande carga oclusal.

Bullard³ (1988) estudou a relação entre o coeficiente de expansão térmica e a microinfiltração marginal de vários materiais restauradores, uma vez que esta propriedade é indesejável por favorecer recidivas de cárie. O autor concluiu que o CIV, por possuir coeficiente de expansão térmica semelhante ao da estrutura dental, apresentou menor infiltração marginal.

Linsebigler et al.¹⁹ (1995) descreveram o mecanismo de fotocatalise que ocorre na superfície do TiO₂, uma vez que esta tem sido muito estudada na decomposição de poluentes orgânicos do ar e da água. Segundo os autores, a fotocatalise ocorre por transformações e reações na superfície do catalisador e, conseqüentemente na transferência de elétrons/energia que vão conduzir as reações químicas. Assim, o agente catalisador propicia um ambiente onde a interação molecular é mais eficiente. Os autores concluíram que o TiO₂, que é

fotoativado na região ultravioleta (<400nm), vem sendo considerado como o catalisador mais promissor na descontaminação fotocatalítica do ar e da água.

Gladys et al.¹² (1997) comparam as propriedades físicas e mecânicas de materiais híbridos (que contém componentes tanto da resina composta quanto do CIV) com CIVs e resinas compostas, pois a hipótese era de que esse materiais reunissem as características boas de ambos os materiais. De maneira geral, os materiais restauradores híbridos só foram melhores que o CIV convencional na resistência à fratura e na resistência à fadiga. No entanto, foram inferiores às resinas compostas, com rugosidade de superfície maior após polimento, módulo de elasticidade inferior, resistência a fadiga entre outros, não sendo substitutos das resinas em situações de grande estresse mastigatório.

Smith³⁷ (1998) relatou o desenvolvimento do CIVs, o qual buscou melhoras nas propriedades do material, como solubilidade, baixa resistência ao desgaste, estabilidade de cor e durabilidade. Isso levou a melhora nas formulações e maior controle técnico com o surgimento dos CIVs modificados por resina, como o HEMA ou BIS-GMA, o que ampliou as indicações destes materiais sem, contudo, perder características importantes como a adesão química e liberação de flúor.

Xie et al.⁴⁷ (2000) relacionaram propriedades mecânicas (resistência a compressão, tensão diametral, dureza e resistência ao desgaste) com a microestrutura da superfície fraturada dos CIVs, por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV), após sete dias de condicionamento dos espécimes em água destilada. Observaram que houve forte correlação entre a microestrutura do material e suas propriedades, ou seja, uma microestrutura onde há melhor ligação entre as partículas de vidro e o polímero resultaram em propriedades mecânicas melhores. Além disso, partículas de vidro menores e baixa porosidade estavam relacionadas à alta resistência a compressão e maior dureza.

Em 2003, Xu, Burgess⁴⁸ estudaram a resistência à compressão e a liberação e recarga de flúor de CIVs convencionais, CIVs modificados por resina, compômeros e resinas compostas. A resistência á compressão foi mensurada por uma máquina de ensaios universais EMIC e a liberação e recarga de flúor (aplicação

tópica de flúor) por meio de um eletrodo seletivo para íons fluoreto. Assim, os autores descreveram que houve correlação negativa entre as duas propriedades, ou seja, materiais com alta liberação de flúor apresentam baixa resistência a compressão. Observaram também que os CIVs modificados por resina possuem o melhor equilíbrio entre a liberação/recarga de flúor e a durabilidade clínica (representada pela resistência à compressão axial), sendo a melhor escolha para pacientes com alto risco a cárie.

Diebold⁹ (2003) revisou a literatura científica e resumiu os aspectos que considerou mais importante a respeito do TiO_2 , com relação a sua aplicação, estrutura de superfície, bem como dos tipos cristalinos existentes e suas diferenciações. Dentre suas aplicações encontram-se a fotocatalise, células solares para a produção de hidrogênio, energia elétrica, sensor de gás, pigmento branco e etc. Isto porque o TiO_2 possui características como agente catalisador quando submetido à luz, conversor fotoquímico da luz solar, semicondutor elétrico, sensibilidade na detecção de oxigênio e alto índice de refração. Em relação aos tipos cristalinos encontrados, o autor relata que essas diferentes propriedades estão relacionadas com as diferentes formas de disposição dos átomos, sendo o rutilo uma estrutura mais compacta, e conseqüentemente com maior dureza e densidade. A anatase constitui uma estrutura mais alongada e conseqüentemente de maior volume e menor densidade. Essa variabilidade estrutural faz com que o TiO_2 tenha muitas propriedades interessantes e possa ser utilizado em vários seguimentos da pesquisa.

Na tentativa de melhorar algumas propriedades do CIV, Lucas et al.²⁰ (2003) adicionaram 8% de hidroxiapatita ao pó do material e observaram que houve melhora significativa na liberação de flúor e na resistência a fratura, a qual foi relacionada com a participação de íons cálcio da hidroxiapatita na reação de presa inicial do material. Por este mesmo motivo, esperava-se melhora na resistência a adesão, a qual não foi encontrada, provavelmente pela falta de hidratação da dentina ocorrida neste estudo, uma vez que não foram utilizados dentes vitais.

Segundo Masciangioli, Zhang²¹ (2003), o termo nanotecnologia não se resume a **s** coisas pequenas, mas sim a habilidade de trabalhar (observar, manipular

e construir) as estruturas à nível molecular e atômico, que resulta em materiais novos, com mudanças significativas em suas propriedades físicas, químicas e biológicas. Apesar da biodisponibilidade e a toxicidade desses nanomateriais ainda ser um campo desconhecido, as mudanças que podem causar na ciência e engenharia são notáveis. Os grandes desafios da nanotecnologia na sociedade atual estão relacionados a melhoria e manutenção da qualidade do solo, água e ar.

Gu et al.¹³ (2004) observaram que há grande influência na distribuição e no tamanho das partículas de vidro nas propriedades dos CIVs. Ao tornar essas partículas na forma micro, observaram, por meio de MEV, distribuição mais ampla entre estas e as grandes partículas de vidro, além de íntimo contato com a matriz, o que garantiu maior densidade ao CIV e, conseqüentemente, melhores propriedades mecânicas (tensão diametral e resistência a compressão). Na forma de nanopartículas, os autores observaram distribuição menos homogênea e insuficiência para banhar toda a sua superfície de contato, sugerindo enfraquecimento do material.

Hirakawa et al.¹⁶ (2004) estudaram o mecanismo de dano ao DNA catalisado por foto-irradiação de TiO_2 nas fases cristalinas anatase e rutilo. Identificaram que a anatase tem uma ação de dano no DNA mais pronunciada que o rutilo e que o mecanismo de ambas as fases se dá pela absorção da luz ultravioleta pelo TiO_2 , catalizando a geração de espécies reativas de oxigênio, principalmente do peróxido de hidrogênio, que tem um poder oxidante muito grande que levam a clivagem do DNA.

Palmer et al.²⁹ (2004) estudaram a adição de clorexidina ao CIV, com o objetivo de favorecer a ação antibacteriana do material. Para isso, os espécimes foram estocados em água e a liberação da clorexidina ao meio foi avaliada. Observaram que uma pequena proporção desse aditivo foi liberada para o meio e que para aumentá-la, seria preciso aumentar muito a concentração de clorexidina adicionada. No entanto, os autores relataram que quanto maior é essa concentração, piores são algumas propriedades do CIV, como a resistência a compressão.

Gu et al.¹⁴ (2005) relatam a importância do desenvolvimento de materiais odontológicos mais biocompatíveis e bioativos. Para tanto, estudaram a adição de nanopartículas de hidroxiapatita ao CIV em diferentes concentrações em volume (4, 12, 28 e 40 %), com relação à microdureza, resistência a compressão e a tração diametral, após um dia e uma semana de experimento. Observaram que até a concentração de 12% houve melhora nas propriedades estudadas após uma semana, que pode estar relacionada com a contínua formação do poliacrilato de alumínio que fornece força final do material. Porém, a adição de 28% e 40% piorou as mesmas propriedades devido à quantidade de ionômero insuficiente para envolver as nanopartículas.

Gu et al.¹⁵ (2005) adicionaram micro e nanopartículas de zircônia ao CIV e compararam ao CIV modificado por partículas metálicas (controle) buscando melhorar suas propriedades mecânicas (microdureza, resistência à compressão e à tração diametral), bem como realizando a comparação entre os tamanhos de partículas adicionadas. O CIV com micro e nanopartículas de zircônia apresentou propriedades mecânicas melhoradas e proporcionais ao tempo devido à contínua formação do poliacrilato de alumínio. Ao comparar o CIV com micro e o CIV com nanopartículas, o microparticulado apresentou os melhores valores para propriedades mecânicas, devido à melhor distribuição das mesmas, que garante uma maior densidade ao CIV. Além disso, as nanopartículas têm uma maior área de superfície de contato que as micropartículas, e a quantidade de ácido poliacrílico pode ter sido insuficiente para banhar todas as superfícies e garantir a ligação com a matriz do CIV.

Para avaliar a atividade antibacteriana do CIV em microorganismos presentes na lesão de cárie, Pinheiro et al.³¹ (2005) adicionaram 1% de antibióticos ao material. Para avaliar a viabilidade das bactérias da dentina infectada, os autores trabalharam com 20 dentes restaurados com CIV convencional (controle) e 20 com CIV mais o antibiótico. A dentina infectada foi removida antes e 24 horas após o selamento das cavidades. Os autores observaram que houve redução significativa de até 98% das bactérias viáveis na dentina sobre o qual foi utilizado o CIV com antibiótico.

Prentice et al.³³ (2005) investigaram se o tamanho das partículas do CIV exercem influência nas propriedades do material. Utilizaram partículas de flúoraluminossilicato pequenas (3,34 μm) e grandes (9,60 μm), as quais foram misturadas em diferentes proporções ao pó do CIV. Os CIVs contendo partículas pequenas apresentaram melhores propriedades, relacionadas com a maior área de superfície de contato de reação com o ácido poliacrílico. Porém, a partir de um limite da proporção pó-líquido, o material tornou-se extremamente viscoso e de reação muito rápida para ser utilizado na clínica. O material com mistura de partículas pequenas e grandes resultou em um CIV de baixa viscosidade, de boa manipulação e com propriedades similares ao CIV comercial. Os autores relatam ainda que, além do tamanho, a distribuição, a reatividade e o tratamento de superfície das partículas são características importantes que devem ser estudadas para a melhora das propriedades dos CIVs.

Considerando o método de Pechini adequado à síntese de nanopartículas, Costa et al.⁶ (2006) o utilizou para caracterizar nanopartículas de TiO_2 por meio de análise térmica gravimétrica, análise térmica diferencial, espectrofotometria de absorção infravermelho, que mostraram a degradação do polímero e a formação da fase anatásio. Além disso, utilizaram a difração de raios X, que confirmou a formação desta fase, e MEV que permitiu medir o tamanho médio das nanopartículas. Dessa forma, concluíram que o método mostrou-se eficiente na obtenção de TiO_2 cristalinos, puros e nanométricos.

Prentice et al.³⁴ (2006) relatam que as desvantagens dos CIVs estão relacionados com a baixa resistência, tempo de presa longo e opacidade. Por isso, estudaram os efeitos da adição de nanopartículas de trifluoreto de itérbio (YbF_3) e sulfato de bário (BaSO_4) nas concentrações 1, 2, 5, 10, 15, e 25% em peso, na resistência e reatividades dos CIVs. O tempo de trabalho e de presa reduziu de acordo com o aumento da quantidade de ambas as nanopartículas, indicando interação das nanopartículas com a matriz do CIV, por meio de ligações cruzadas dos íons itérbio e bário com o ácido poliacrílico. Houve redução da resistência a compressão axial e da dureza, as quais os autores relacionam à dispersão insuficiente das nanopartículas, devido à sua tendência de formar aglomerados, os

quais podem ter agido como pontos de propagação de fratura, assim como ocorrem com os poros do CIV.

Em 2006, Powers, Sakaguchi³² descreveram que o CIV é apresentado na forma de um pó (constituído por 29% de óxido de silício, 16,6% de óxido de alumínio, 34,3 de fluoreto de cálcio, 5% de fluoreto de silício entre outros) e um líquido (constituído por 47,5% de um copolímero de ácido itacônico/poliacrilato e água). Relataram também que as propriedades mais importantes dos CIVs são: o módulo de elasticidade semelhante a dentina, à resistência de união à dentina, o coeficiente de expansão comparável a estrutura dental, a radiopacidade razoável e a baixa solubilidade aos fluidos bucais.

Silva, Zuanon³⁶ (2006) avaliaram a rugosidade de superfície dos CIVs utilizados na TRA (Tratamento Restaurador Atraumático) (Fuji IX, Ketac Molar, Vidrion R e Vitromolar) imediatamente após a reação de presa dos materiais. O Ketac Molar apresentou a menor rugosidade de superfície, enquanto que o Vitromolar a maior rugosidade, acima do aceitável para as restaurações. As autoras também avaliaram as imagens em MEV e observaram não haver diferenças no padrão de morfologia de superfície entre os quatro materiais.

Takahashi et al.⁴⁰ (2006) relatam a importância de se utilizar materiais restauradores com ação antibacteriana em casos de TRA, uma vez que a remoção de cárie é dada parcialmente e por instrumentos manuais. Por isso, estudaram a ação do CIV associado à clorexidina (1, 2 e 3%) contra microorganismos cariogênicos e observaram efetiva inibição dos mesmos. No entanto, ao avaliar a resistência a compressão axial e à união a dentina, 2% e 3% de clorexidina afetaram negativamente essas propriedades, o que poderia indicar interferência negativa desse aditivo na reação do CIV, já que também houve aumento do seu tempo de presa.

A atividade antibacteriana do TiO₂ foi estudada por meio da fotocatalise por Wong et al.⁴⁵ (2006) contra vários patógenos humanos. Foi demonstrado que o TiO₂ dopado com nitrogênio tem atividade bactericida luz-visível-induzida contra todos os patógenos estudados (*E. coli*, *S. flexneri*, *L. monocytogenes*, *V.*

parahaemolyticus, *S. pyogenes*, *S. aureus*, e *A. baumannii*) superior ao TiO₂ puro, o que sugere sua potencial aplicação como desinfetantes ambientais. Esses resultados são comparáveis a tradicional atividade antibacteriana do TiO₂ por fotocatalise induzida pela luz ultravioleta e pode ser uma alternativa viável em ambientes públicos, como hospitais, para reduzir a transmissão de patógenos e, conseqüentemente, diminuir os riscos de infecções.

Chen, Mao⁴ (2007) relatam os recentes progressos na síntese, propriedades e aplicações das nanopartículas de TiO₂. A síntese das nanopartículas pode ser realizada por diferentes métodos, tais como sol-gel, hidrotérmico, oxidação direta, eletrodeposição, microondas entre outros, os quais resultam em diferenças na uniformidade e distribuição das nanopartículas. As propriedades ópticas, térmicas, elétricas e estruturais vão depender do tamanho, forma e estrutura cristalina das nanopartículas, as quais estão relacionadas com a sua aplicação. Atualmente as principais aplicações envolvem o ambiente (fotocatálise e sensibilidade) e energia (hidrólise da água, fotoeletroquímica e obtenção de hidrogênio) devido ao aumento da preocupação com a demanda energética e a poluição ambiental, que tem levantado o interesse na criação de energias sustentáveis.

Pal et al.²⁸ (2007) avaliaram a relação entre diferentes formas de nanopartículas de prata e a sua ação sobre microorganismos, especialmente a *E. coli*. Para isso, colocaram diferentes formas de nanopartículas de prata (esféricas, alongadas e triangulares) em contato com as bactérias. Os autores observaram que, em geral, a presença das nanopartículas inibiu o crescimento bacteriano em mais de 90% e que para cada uma das formas estudadas, diferentes concentrações de nanopartículas foram necessárias para essa inibição. Os autores concluíram que, provavelmente diferentes formas têm diferentes áreas de superfície de contato e que, conseqüentemente influenciam no contato efetivo com as bactérias.

Kaegi et al.¹⁸ (2008) estudaram a detecção de nanopartículas de TiO₂, comumente utilizadas em vários ramos da indústria, no ambiente aquático, uma vez que quando utilizadas, essas nanopartículas são liberadas gradativamente no meio ambiente. Para isso, os autores retiraram amostras da área urbana, que foram

submetidas à MEV e microscopia eletrônica de transmissão para identificar as nanopartículas (quanto ao tamanho), e posteriormente, a análise de raio X por energia dispersiva (EDX) para identificação de sua composição, diferenciando as naturais das sintéticas. Tanto a microscopia, quanto o EDX mostraram-se adequados para o que foram propostos, ou seja, podem ser instrumentos utilizados para a detecção das nanopartículas de TiO_2 no ambiente aquático, auxiliando na avaliação de seu risco ambiental.

Baseados no comportamento biológico adequado, e estrutura cristalina semelhante à apatita do esqueleto e dente humano, Moshaverinia et al.²⁵ (2008) analisaram a incorporação de 5% nanopartículas de hidroxiapatita e fluorapatita a um CIV comercial, quanto as propriedades de resistência a compressão, tração diametral, força flexural e força de adesão. Todas as propriedades desse novo material mostraram-se superiores ao CIV convencional após 1 e 7 dias de estocagem em água destilada, indicando formação das pontes de polísal. O CIV com a adição de fluorapatita obteve resultados melhores do que o CIV com hidroxiapatita, devido a sua maior estabilidade e menor dissolução na água. Além disso, imagens em MEV mostraram ampla distribuição de ambas as nanopartículas, o que também foi relacionado a melhora nas propriedades mecânicas, uma vez que ocupam os espaços vazios entre as partículas de vidro do CIV, reforçando o material.

Xia et al.⁴⁶ (2008) incorporaram à resina composta, nanopartículas de TiO_2 não tratadas e tratadas superficialmente com um organossilano, com o objetivo de minimizar a tendência de formar aglomerados e, conseqüentemente, propiciar uma massa mais homogênea. Imagens em MEV mostraram que o tratamento de superfície realmente promoveu melhora na dispersão das nanopartículas no material, além de proporcionar maior interação das nanopartículas com a matriz da resina composta. Assim, pôde-se observar melhora das propriedades mecânicas deste material quando comparado aos grupos em que foi utilizada nanopartículas não tratadas.

Yudovin-Farber et al.⁵⁰ (2008) estudaram a atividade antibacteriana e a biocompatibilidade de uma resina composta com a adição de 1% de nanopartículas de amônia quaternária. Esse material apresentou inibição completa do crescimento

de *S. mutans*, uma vez que a amônia quaternária provoca danos na membrana celular bacteriana. A citotoxicidade in vitro mostrou que a viabilidade celular foi reduzida, porém isso ocorreu em todos os grupos, inclusive na resina sem adição de nanopartículas (controle). Além disso, a toxicidade in vivo foi avaliada pela implantação subcutânea de espécimes em ratos, sendo que a avaliação por cortes histológicos mostrou resposta semelhante dos tecidos entre todos os grupos. Com isso, os autores concluíram que a biocompatibilidade in vitro e in vivo comparou-se com a da resina composta não modificada.

Sabendo que a N-vinilpirrolidiona (NVP) é um monômero, que pode ser polimerizado na presença de radicais livres, e contribuir com a formação de pontes de hidrogênio, Moshaverinia et al.²⁶ (2009) estudaram sua incorporação no ácido poliacrílico do CIV, em relação as propriedades de superfície (ângulo de contato) e de adesão do material. Os resultados mostraram que o CIV com adição de NVP apresentou ângulo de contato menor que o CIV convencional, enquanto que a força de adesão foi maior, o que pode estar relacionado a maior maturação do CIV (aumento na reação ácido-base) e na formação das fortes pontes de hidrogênio. Assim, os autores concluíram que o NVP é capaz de formar domínios hidrofílicos na matriz do CIV, que contribuem para a melhora de suas propriedades de superfície e de adesão.

Deepalakshmi et al.⁸ (2010) reportaram que a inibição de lactobacilos ao se utilizar o CIV associado a clorexidina depende diretamente da concentração do agente antibacteriano. Encontraram, porém, que a adição de 2% de clorexidina diminui a resistência a compressão e aumenta o tempo de presa, fato que indicaria interferência negativa da clorexidina na reação do material.

Montenegro et al.²⁴ (2010) avaliaram a resistência à compressão de cerâmicas e resinas utilizadas como material restaurador indireto e observaram que as cerâmicas apresentaram resistência maior que as resinas compostas indiretas, não incapacitando a última, uma vez que todos os materiais tem suas indicações para cada caso clínico.

Fan et al.¹¹ (2011) relatam que o uso de materiais odontológicos com ação antimicrobiana favoreceria o sucesso clínico, por prevenir cáries secundárias. Para isso, os autores avaliaram a incorporação de nanopartículas de prata, que possuem ação antimicrobiana reconhecida, em resinas compostas química ou fotoativadas. Foi avaliada a interferência das nanopartículas na presa dos materiais, sendo esta relação inversamente proporcional, afetando a dureza do material. Levando em consideração a concentração máxima de nanopartículas, para os dois tipos de resina, os autores observaram inibição de 52.4% e 97.5% de *S. mutans* para a ação antibacteriana da resina fotoativada com 0.2% de nanopartículas e da resina quimicamente ativada com 0.5%, respectivamente.

Uma vez que as nanopartículas demonstram ter propriedades promissoras e já foi estudada no reforço de resinas compostas, Elsaka et al.¹⁰ (2011) avaliaram sua adição nas concentrações de 3, 5 e 7% de nanopartículas de TiO₂ ao CIV convencional quanto a liberação de flúor, propriedades mecânicas e antibacterianas. Os autores relatam não haver interferência na liberação de flúor e apresentar potencial efeito antibacteriano do material devido a capacidade do TiO₂ de causar danos intracelulares. Além disso, até 5% de nanopartículas, houve melhora de algumas propriedades mecânicas (resistência à fratura, à flexão e a compressão axial), o que indicaria sua capacidade de favorecer as ligações cruzadas. Porém, 7% de TiO₂ comprometeu a dureza, a resistência à compressão, à flexão e o tempo de presa do material, indicando um enfraquecimento da massa do CIV.

Moshaverinia et al.²⁷ (2011) revisou modificações químicas realizadas nos CIVs convencionais na tentativa de suprir propriedades mecânicas pobres e sensibilidade a umidade. Algumas se deram pela adição de componentes inorgânicos, tais como metais e fibras, mas na maioria das vezes a ligação entre esses componentes e a matriz do CIV foi ruim. Outras pela adição de hidroxiapatita, uma vez que seu comportamento biológico é muito bom por ser semelhante a tecidos humanos, mas seus efeitos nas propriedades mostraram-se controversos. Mais recentemente, relatou o uso de nanopartículas, porém seu efeito depende da distribuição adequada dessas na matriz do CIV. Os autores concluíram que o principal objetivo deve ser a combinação de pós, que não prejudiquem as boas

propriedades do CIV, e melhorem a força de ligação entre a matriz orgânica e inorgânica.

Sun et al.³⁹ (2011) avaliaram a performance da resina composta após a adição de nanopartículas de TiO₂. Um sonicador foi utilizado na mistura dos dois componentes para melhorar a dispersão das nanopartículas e a superfície dessas nanopartículas foi modificada pela fixação de ácidos de cadeia curta com duplas ligações carbono-carbono em sua superfície, no intuito de melhorar o potencial de ligações cruzadas do TiO₂. Foi observado que o grau de conversão da resina (com 0,08% de nanopartículas), o módulo de elasticidade (com 0,06%), a dureza (com 0,06%) e a força de adesão (com 0,1%) melhoraram, o que foi relacionado com a boa dispersão das nanopartículas e a adição de grupos funcionais na superfície.

Segundo Tüzüner et al.⁴² (2011), uma vez que a escavação da cavidade com instrumentos manuais não tem a mesma efetividade que as brocas na eliminação dos microorganismos, seria interessante utilizar materiais restauradores com ação antibacteriana. Por isso, avaliaram a incorporação de 2,5% de clorexidina em CIVs convencionais, quanto à atividade antibacteriana e, além disso, a influência na liberação de flúor e microdureza. Concluíram que o material mostrou-se efetivo contra estreptococos e lactobacilos em até 60 dias, mas houve decréscimo da dureza e liberação de flúor.

Para avaliar a relação entre a composição de diferentes CIVs com a rugosidade de superfície e dureza, Bala et al.² (2012) utilizaram 4 tipos de material: o CIV nanoparticulado, o CIV modificado por resina, CIV convencional e o CIV reforçado por partículas de prata. Os resultados mostraram que a microdureza foi maior para o CIV reforçado por partículas de prata, devido a sua maior viscosidade. Além disso, o CIV nanoparticulado mostrou-se com menor rugosidade de superfície tanto antes quanto após o polimento, e isso pode ser explicado porque a adição de nanopartículas melhora a resistência a abrasão e, conseqüentemente ao polimento. Não houve relação entre a dureza e a rugosidade. Os autores concluíram portanto, que as diferenças na rugosidade de superfície entre os diferentes materiais se deram pela diferença nas composições dos CIVs estudados.

Sodagar et al.³⁸ (2013) estudaram o efeito da adição de nanopartículas de TiO_2 à resina acrílica na resistência à flexão. Além disso, utilizaram nanopartículas de SiO_2 como agente de acoplamento junto as nanopartículas de TiO_2 , para avaliar se havia melhora na interação do TiO_2 com a matriz da resina acrílica. Foi observado que tanto a adição de TiO_2 , quanto a adição de $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ resultou em valores menores de resistência a flexão comparado ao grupo controle (sem adição de nanopartículas), causado pela fraca interação das nanopartículas com a matriz da resina. Com isso, concluíram que o SiO_2 não foi efetivo para propiciar essa interação e que novos estudos devem focar em agentes de acoplamento para as nanopartículas de TiO_2 .

Proposição

3 Proposição

Avaliar a influência da incorporação de nanopartículas de dióxido de titânio nas propriedades do CIV convencional.

Proposição específica 1: Propriedades mecânicas

Avaliação da dureza Vickers e resistência à compressão axial, de um CIV convencional, após a incorporação de nanopartículas de dióxido de titânio a 1%, 2% e 5%.

Proposição específica 2: Propriedades físicas

Avaliação da rugosidade superficial e porosidade de um CIV convencional, após a incorporação de nanopartículas de dióxido de titânio a 1%, 2% e 5%.

Proposição específica 3: Morfologia de superfície

Avaliação da superfície em Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) de um CIV convencional, após a incorporação de nanopartículas de dióxido de titânio a 1%, 2% e 5%.

Material e Método

4 Material e método

Será utilizado o CIV Ketac Molar EasyMix (3M ESPE, Brasil, lote: 1308700336) (Quadro 1), o qual será modificado pela incorporação de nanopartículas de TiO_2 nas concentrações de 1%, 2% e 5% em peso.

Quadro 1 - Descrição da composição do cimento de ionômero de vidro utilizado.

Nome Comercial (Fabricante)	Composição (porcentagem em peso)	Proporção Pó/Líquido
Ketac Molar Easymix (3M–ESPE, Brasil)	Pó: pó de vidro (cristais de flúor-alumino-silicato) - 85%-95%; ácido poliacrílico - 5%-15%. Líquido: água - 55%-65%; ácido polietileno policarbônico - 25%-35%; ácido tartárico - 5%-10%.	2,9:1

4.1 Obtenção das nanopartículas de TiO_2

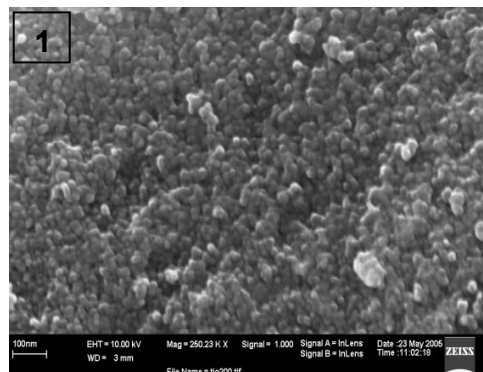
Este trabalho teve a contribuição do Grupo de Crescimento de Cristais e Materiais Cerâmicos do Instituto de Física de São Carlos, da Universidade de São Paulo – USP, onde as nanopartículas de TiO_2 foram sintetizadas.

A síntese da nanopartícula foi realizada por meio do Método do precursor polimérico ou Método Pechini, que se destaca por proporcionar alta pureza e homogeneidade química, além do custo relativamente baixo (Costa et al.⁶, (2006)).

O método Pechini é um processo combinado de formação de complexos metálicos e polimerização in situ de complexos orgânicos. Consiste de

um processo onde etileno glicol, ácido cítrico, e íons metálicos são polimerizados para formar uma resina do tipo poliéster. As fontes de íons metálicos utilizados foram $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ (precursor do titânio) (Sigma - Aldrich), $\text{HOCH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{COOH})\text{CH}_2\text{COOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (ácido cítrico monohidratado) (Synth), e $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (etileno glicol) (Merck), todos com grau de pureza analítica. A relação molar entre ácido/metálico e a relação em massa entre o ácido cítrico/etileno glicol foram 3:1 e 60/40, respectivamente. Os aquecimentos para obter as nanopartículas de TiO_2 foram realizados em dois estágios: aquecimento inicial da resina a $400^\circ\text{C}/4\text{ h}$ ($10^\circ\text{C}/\text{min}$) para pirólise do material orgânico, seguido por aquecimento a $700^\circ\text{C}/2\text{ h}$ ($10^\circ\text{C}/\text{min}$) para eliminar o material orgânico e formação das fases cristalinas. As nanopartículas apresentaram tamanho médio de 20 a 40 nm, cristalinas (rutilo) em fase única, e estrutura tetragonal (JCPDS 73-1765). Isto confirma a efetividade do método de síntese utilizado, conduzindo à formação da fase cristalina a baixas temperaturas de calcinação (Pechini³⁰, 1967). A Figura 1 ilustra a imagem em MEV-FEG das nanopartículas de TiO_2 .

Figura 1 - Imagem em MEV-FEG das nanopartículas de TiO_2 com aspecto homogêneo e tamanho médio de 20-40 nm.



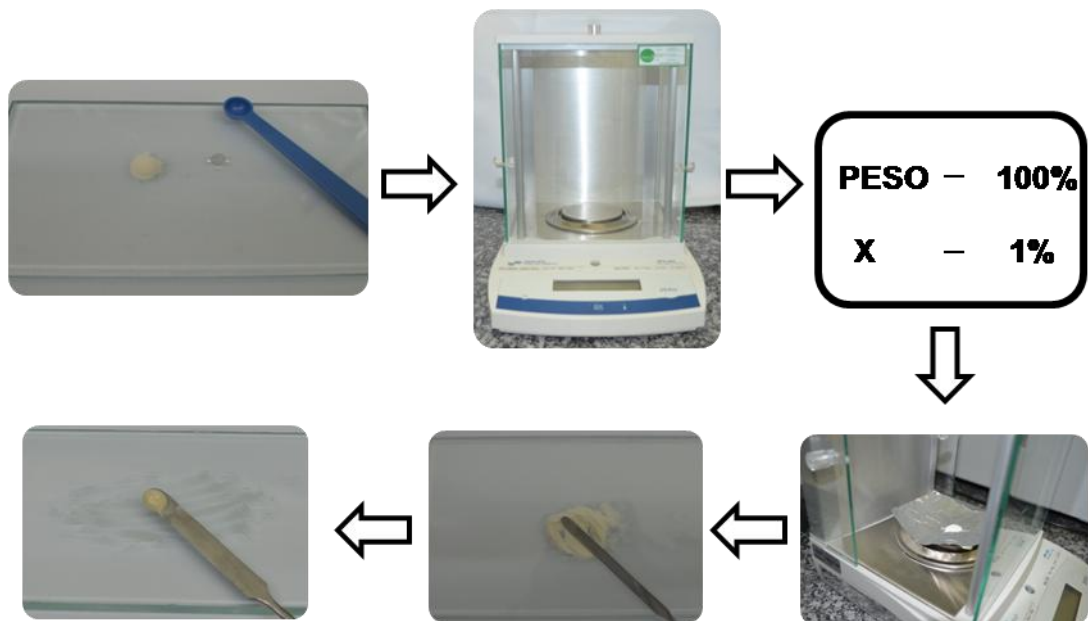
4.2 Proporção e incorporação das nanopartículas de TiO_2 ao CIV:

Para a confecção dos corpos de prova contendo nanopartículas de TiO_2 , inicialmente o CIV foi proporcionado e pesado em balança analítica (APX-200, Denver Instruments Company) para calcular o valor em peso e possibilitar a adição de TiO_2 em cada uma das concentrações desejadas (1%, 2% e 5%). A incorporação

das nanopartículas no CIV foi realizada misturando-se os dois pós manualmente com espátula (Duflex n°24) em várias direções por 30 segundos, rigorosamente para todos os corpos de prova. Uma vez o pó unificado, foi realizada a manipulação do pó-líquido por meio de espatulação, resultando em uma massa única para preenchimento das matrizes utilizadas, com auxílio de uma seringa Centrix (SHELTON, EUA) (Figura 2).

Para confecção dos corpos de prova do grupo controle, o CIV foi proporcionado e manipulado de acordo com as especificações do fabricante. Logo após, foi inserido nas respectivas matrizes, de acordo com o teste.

Figura 2 - Proporção e incorporação das nanopartículas de TiO_2 ao CIV.



Para cada teste realizado foram confeccionados 4 grupos (controle, 1%, 2% e 5%) com 10 corpos de prova por grupo (Tabela 1).

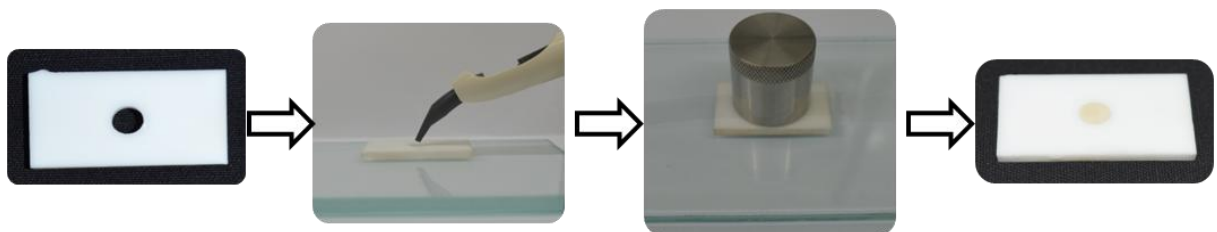
Tabela 1 - Distribuição dos grupos para os testes de: Dureza Vickers, Resistência à Compressão axial, Rugosidade e Porosidade e Análise em MEV, de acordo com a concentração de TiO_2 .

Grupo	TiO_2(% em peso)	n	MEV (n)
G0 – Controle	---	10	4
G1	1	10	4
G2	2	10	4
G5	5	10	4

Confecção dos Corpos de prova para Dureza Vickers:

Os corpos de prova foram confeccionados utilizando-se matrizes de teflon com 6 mm de diâmetro e 4 mm de altura. Após o preenchimento da matriz, os corpos de prova foram cobertos por uma tira de poliéster, sobre a qual depositou-se um peso de 100g durante 40 segundos para acomodação e extravasamento do excesso do material (Figura 3). Cada corpo de prova foi polido seqüencialmente por discos abrasivos (da maior para a menor granulação) (Sof-Lex, 3M) acoplados à baixa-rotação, por um único operador. Os corpos de prova foram mantidos em estufa, na água destilada a 37°C por 24 horas².

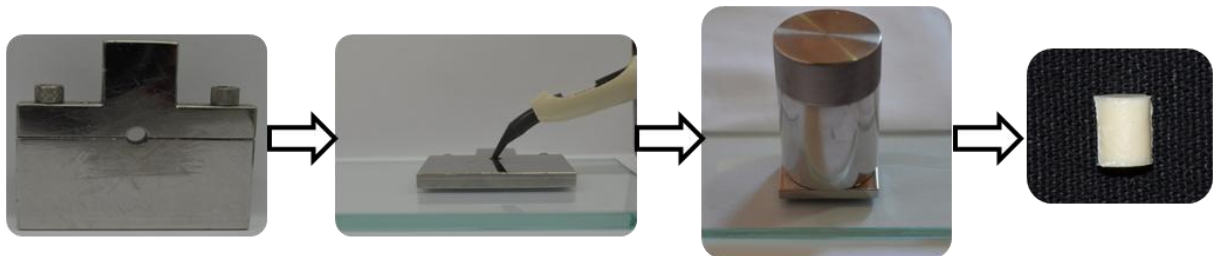
Figura 3 - Confecção dos Corpos de prova para Dureza Vickers.



Confecção dos Corpos de Prova para Resistência à Compressão Axial:

Os corpos de prova cilíndricos foram confeccionados por meio de matriz metálica bipartida em aço inoxidável de 4 mm de diâmetro e 6 mm de altura acomodada sobre uma placa de vidro. Em seguida, sobre o CIV foi assentada tira de poliéster, lamínula vidro e um peso metálico com massa de 1kg utilizado como compactador (Figura 4). Os corpos de prova foram imersos em água destilada e colocados na estufa à 37°C por 23 horas¹⁷.

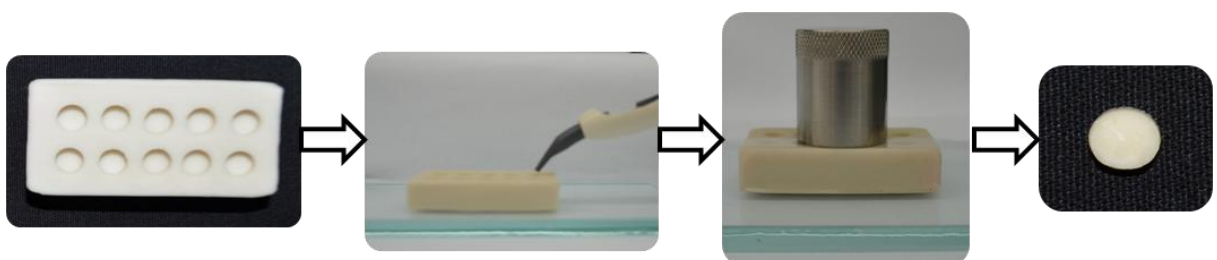
Figura 4 - Confecção dos Corpos de prova para Resistência à Compressão Axial.



Confecção dos Corpos de Prova para Rugosidade, Porosidade e Análise em MEV:

Foi utilizada uma matriz de silicone, com 6 mm de diâmetro por 4 mm de altura. Após o preenchimento da matriz, os corpos de prova foram cobertos por uma tira de poliéster seguido por um peso de 100g durante 40 segundos para acomodação e extravasamento do excesso do material (Figura 5).

Figura 5 - Confecção dos Corpos de prova para Rugosidade, Porosidade e Análise em MEV.



4.3 Avaliação das Propriedades Mecânicas:

A. Avaliação da dureza Vickers:

A leitura de dureza Vickers foi obtida por impressões no material, de uma ponta de diamante com forma piramidal de base quadrada e ângulo entre faces de 136° (Topaloglu-Ak et al.⁴¹ (2012)), acoplada ao microdurômetro digital (Micromet 2100 - Buehler Ltda., Lake Bluff, Illinois, EUA), aplicando-se carga de 50 kgf durante 30 segundos sobre a superfície dos corpos de prova⁴⁶. O corpo de prova foi dividido em quadrantes e, em cada um deles, foram realizadas duas impressões. Os resultados foram inicialmente expressos em micrometros (μm), e transformados em valores de dureza Vickers (VH) diretamente pela máquina de teste.

A dureza Vickers foi calculada pela fórmula a seguir, onde L é a carga aplicada (kg) e d é a média das diagonais (mm) das impressões¹⁰:

$$VH = \frac{1.8544 \times L}{d^2}$$

B. Avaliação da Resistência à Compressão Axial:

Uma força compressiva foi aplicada no longo eixo dos corpos de prova usando uma máquina de testes universais EMIC (Instron, DL-200 MF) operando a 0.5 mm/min com carga máxima até o registro da fratura. A resistência a compressão expressa em MPa para cada corpo de prova foi determinada pela fórmula a seguir, onde F_f é a carga até a fratura (N) e d é o diâmetro do corpo de prova (mm)¹:

$$\sigma = \frac{4F_f}{\pi d^2}$$

4.4 Avaliação das Propriedades Físicas:

A. Avaliação da rugosidade superficial

A leitura da rugosidade superficial foi obtida por meio da passagem da ponta de diamante (2 μm de raio) do rugosímetro (Mitutoyo surfestest SJ-400, Mitutoyo Corporation, Japão) sobre o corpo de prova numa extensão de 3 mm de diâmetro, com força de 0.75 mN a uma velocidade de 0.5 mm/s e precisão de 0.01 μm . Foi utilizado um *cut-off* de 0.25 mm, necessário para maximizar a filtragem da ondulação superficial. Para a padronização das leituras, a ponta de diamante do rugosímetro realizou três leituras, a partir de linhas eqüidistantes, sempre passando pelo centro do corpo de prova^{36,2}, originando três valores que resultaram em uma média final (Ra) a ser calculada para cada corpo de prova.

B. Avaliação da porosidade

Os corpos de prova foram fraturados com auxílio de martelo e cinzel cirúrgicos, revestidos com liga de ouro-paládio sob alto vácuo e levados ao MEV (SM-300, Topcon), com 10 kV e 200X de ampliação, para capturar as imagens da superfície fraturada. A imagem de cada corpo de prova foi analisada pelo software Image J (Rasband WS, Image J; US National Institutes of Health, Bethesda, MD)²². Para padronizar a leitura, a imagem foi dividida em quadrantes e o canto superior esquerdo de cada imagem foi selecionado para delimitação e cálculo do número e área ocupada pelos poros. Essa análise foi realizada por um mesmo operador 2 vezes, com intervalo de 1 semana, para avaliar a reprodutibilidade intra-examinador⁵.

4.5 Avaliação da Morfologia de superfície:

A análise em MEV foi utilizada para avaliar qualitativamente a morfologia das superfícies dos corpos de prova. Para isso, os mesmos foram submetidos à sputtering (Sputter Coater S150A, Japan) com uma fina camada de

ouro, para posterior análise em MEV (SM – 300 Scanning Electron Microscope - Topcon) com 500 e 100 de aumento⁴¹.

4.6 Análise Estatística

O conjunto de dados obtidos foi avaliado quanto à normalidade pelo teste de Shapiro Wilk e a homocedasticidade pelo teste de Levene. Uma vez que apresentaram distribuição normal e homocedasticidade, foi utilizado ANOVA one-way seguido pelo pós- teste de Tukey. Todos os testes foram realizados com um nível de significância de 5%.

Resultado

5 Resultado

Os resultados da comparação das médias entre os grupos de acordo com a concentração de TiO_2 , segundo os testes de resistência à compressão axial, dureza, rugosidade e porosidade encontram-se na Tabela 2.

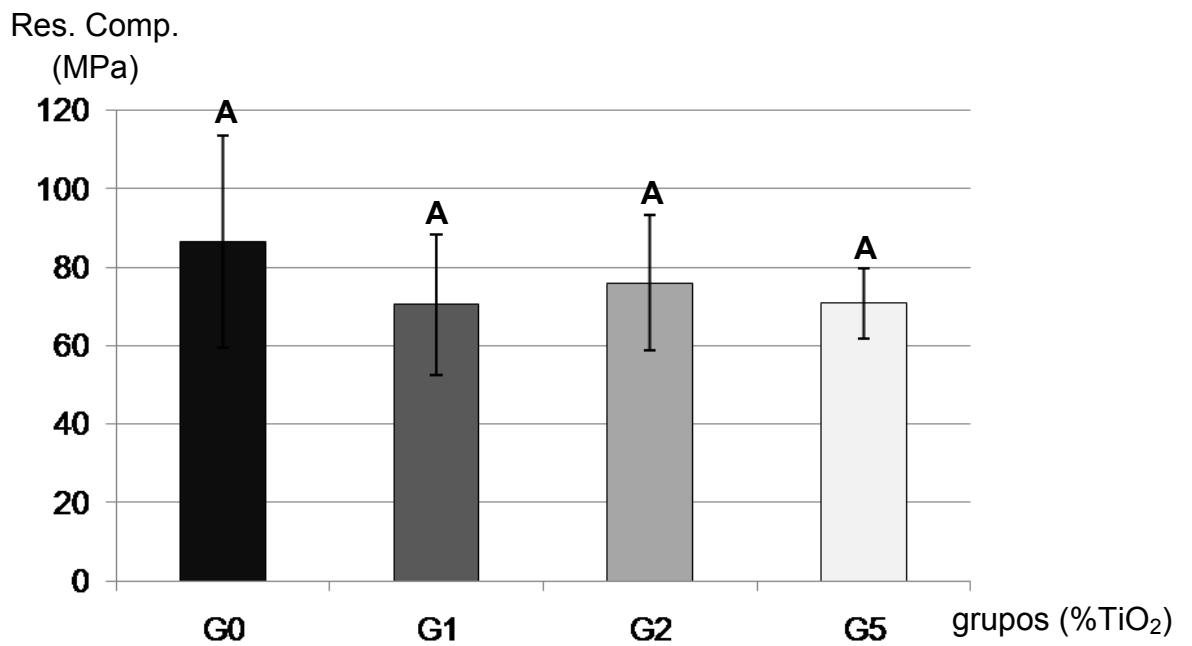
Tabela 2 - Comparação das médias (desvio-padrão) entre os grupos, segundo os testes de Resistência à Compressão, Dureza, Porosidade e Rugosidade, Araraquara, 2014.

	Grupos				F	p
	G0-Controle	G1 - 1% TiO_2	G2 - 2% TiO_2	G5 - 5% TiO_2		
Compressão (MPa)	86,40 (27,09) ^A	70,76 (17,74) ^A	75,90 (17,27) ^A	70,80 (9,05) ^A	1,55	0,218
Dureza (VH)	50,15 (2,40) ^B	36,44 (4,27) ^C	37,47 (4,16) ^C	49,28 (4,64) ^B	34,74	<0,001*
Porosidade (n)	3,20 (1,55) ^D	4,70 (1,95) ^D	3,80 (2,15) ^D	3,00 (0,67) ^D	2,07	0,121
Porosidade (%)	1,30 (0,95) ^E	1,32 (0,57) ^E	1,14 (0,97) ^E	0,95 (0,66) ^E	0,46	0,710
Rugosidade (Ra)	1,85 (0,49) ^F	1,80 (0,59) ^{F,G}	1,34 (0,24) ^G	1,34 (0,27) ^G	4,34	0,010*

*ANOVA a um critério fixo: diferença estatística significativa para $\alpha=0,05$.
Letras iguais nas linhas indicam similaridade estatística entre os grupos.

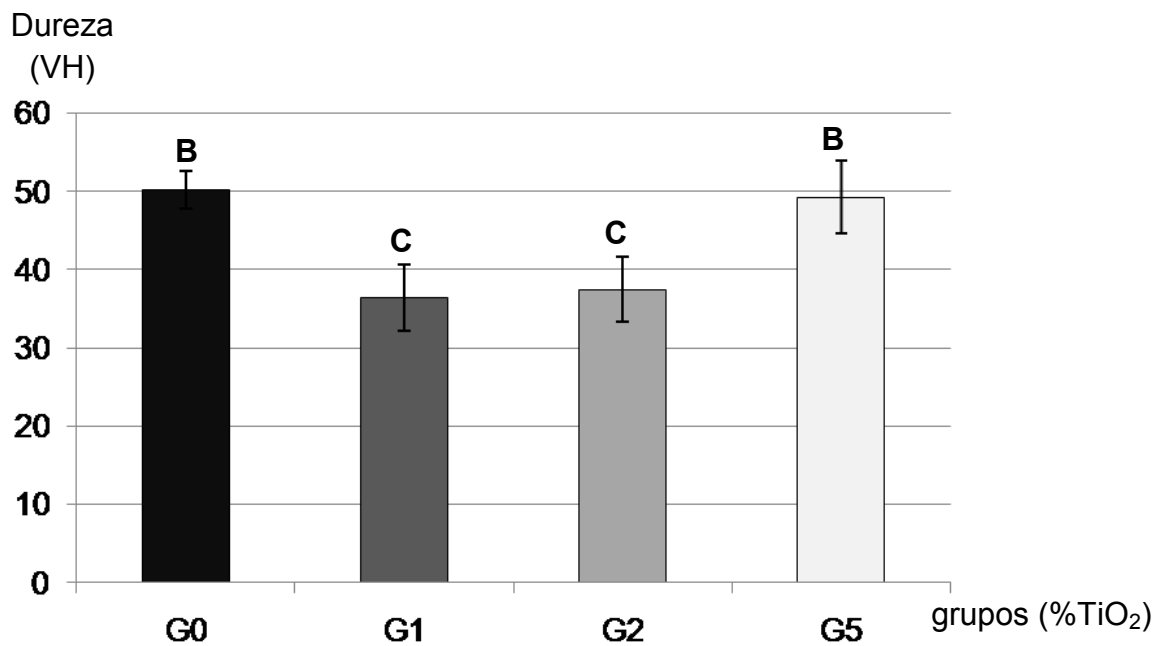
Os Gráficos 1, 2, 3, 4 e 5 representam individualmente os testes de resistência à compressão axial, dureza, porosidade (número de poros e porcentagem em área ocupada pelos poros) e rugosidade, respectivamente.

Gráfico 1 - Médias (desvio-padrão) dos grupos experimentais, segundo o teste de Resistência à Compressão (MPa), Araraquara, 2014.



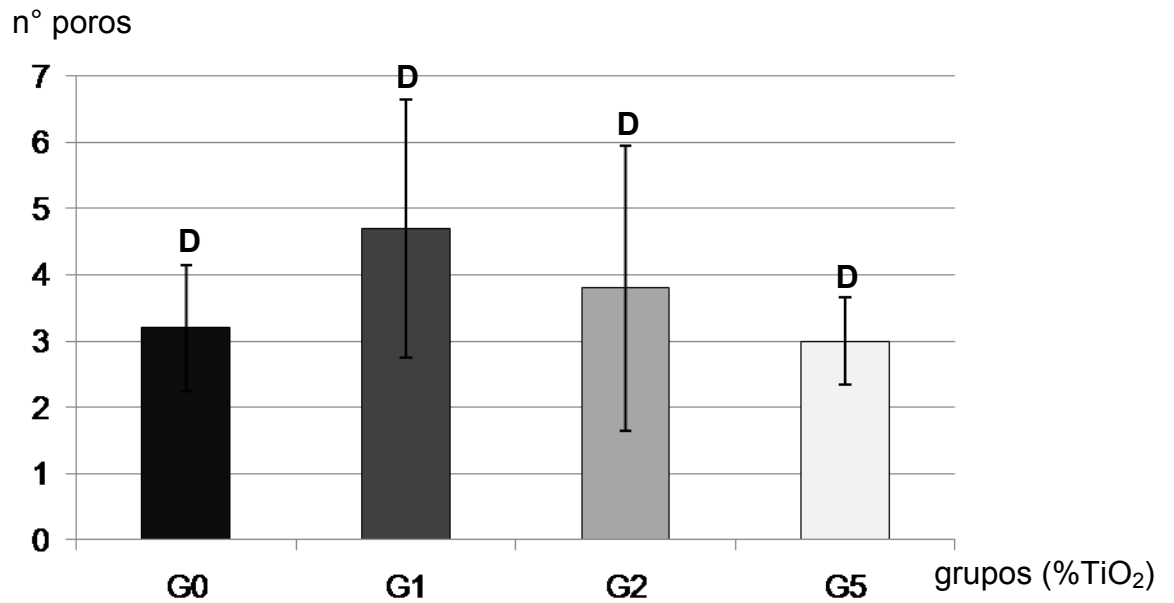
Letras iguais indicam similaridade estatística entre os grupos.

Gráfico 2 - Médias (desvio-padrão) dos grupos experimentais, segundo o teste de Dureza (VH), Araraquara, 2014.



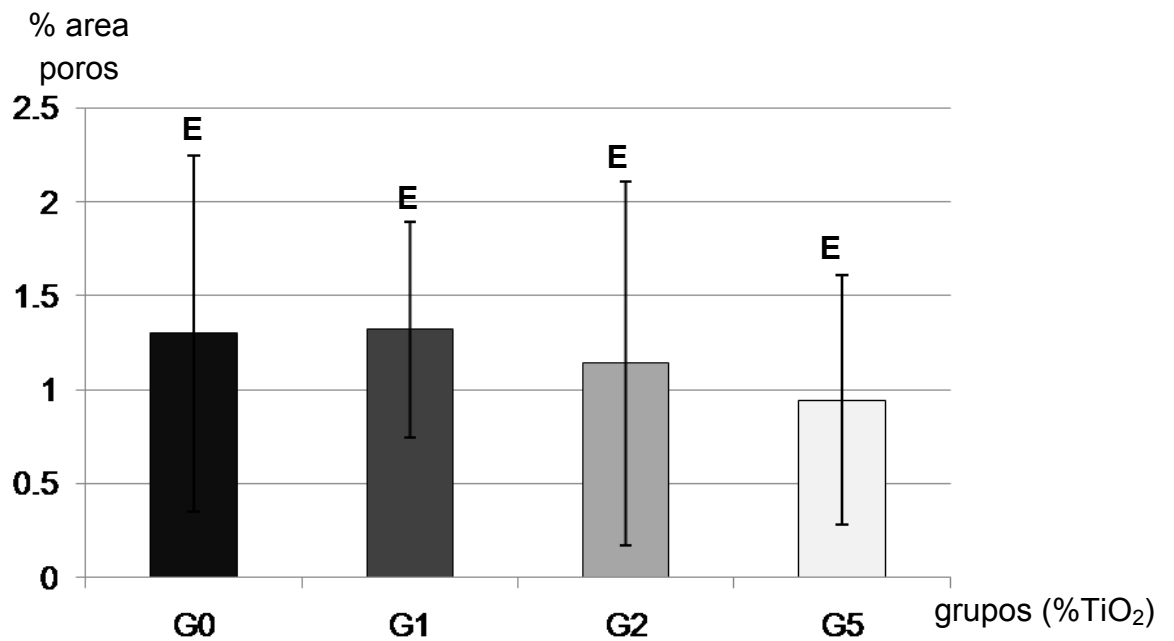
Letras iguais indicam similaridade estatística entre os grupos.

Gráfico 3 - Médias (desvio-padrão) dos grupos experimentais, segundo o teste de Porosidade (número de poros), Araraquara, 2014.



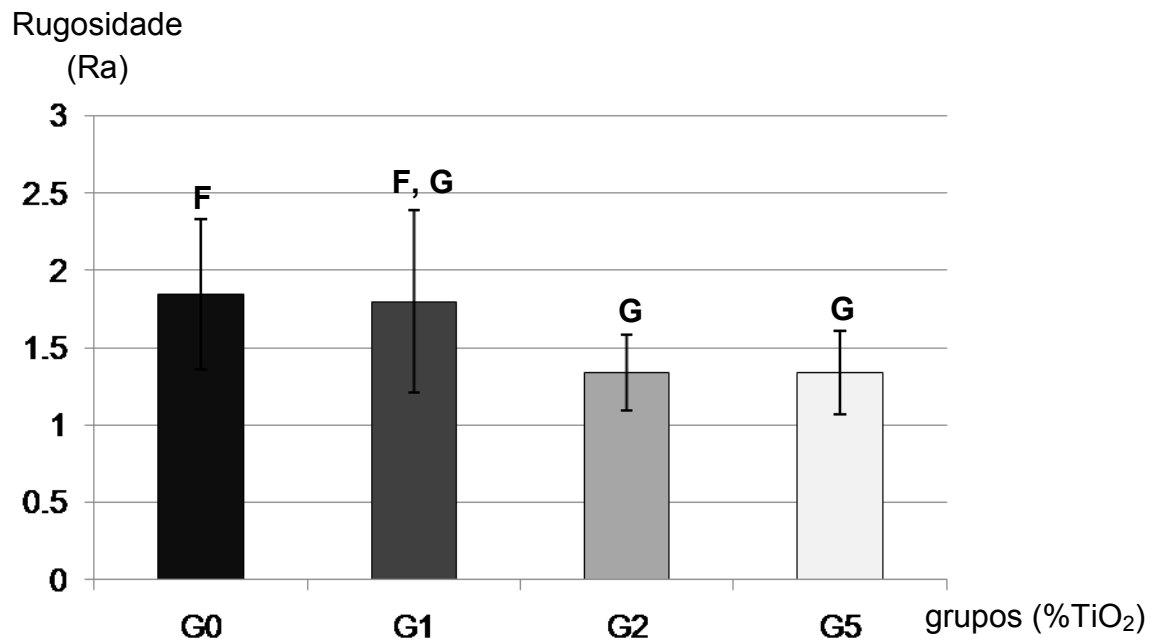
Letras iguais indicam similaridade estatística entre os grupos.

Gráfico 4 - Médias (desvio-padrão) dos grupos experimentais, segundo o teste de Porosidade (porcentagem em área ocupada pelos poros), Araraquara, 2014.



Letras iguais indicam similaridade estatística entre os grupos.

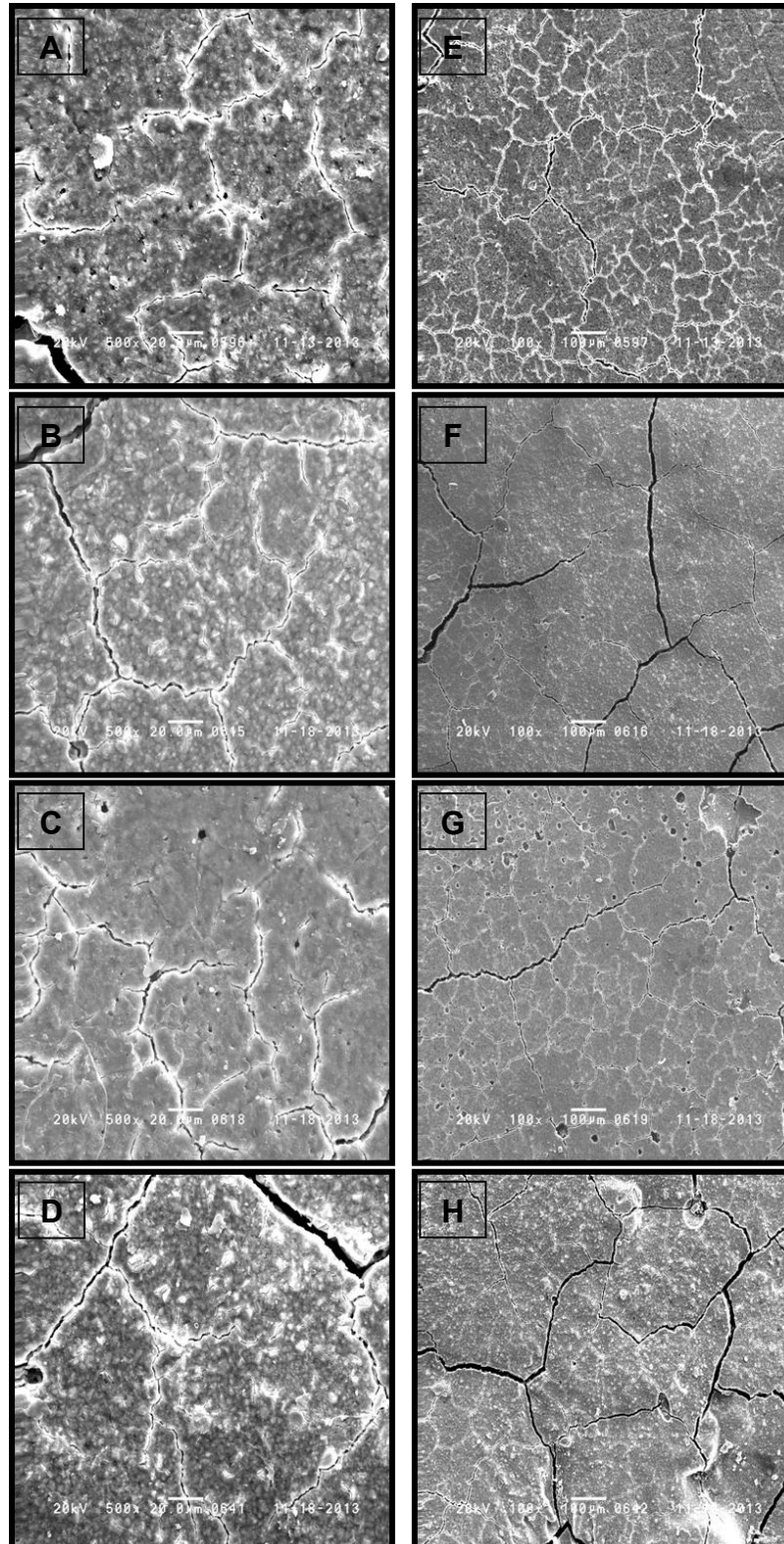
Gráfico 5 - Médias (desvio-padrão) dos grupos experimentais, segundo o teste de Rugosidade (Ra), Araraquara, 2014.



Letras iguais indicam similaridade estatística entre os grupos.

A Figura 6 mostra que não há diferenças na morfologia da superfície das amostras dos quatro grupos.

Figura 6 - A, B, C e D: Imagens da superfície das amostras dos grupos controle, 1%, 2% e 5% de nanopartículas de TiO_2 respectivamente, com aumento de 500 vezes. E, F, G, H: Imagens da superfície das amostras dos grupos controle, 1%, 2% e 5% de nanopartículas de TiO_2 respectivamente, com aumento de 100 vezes.



Díscussão

6 Discussão

Um material odontológico deve ser capaz de substituir a estrutura dentária perdida, devolvendo à estética, assim como a função mastigatória. O CIV, muito utilizado em odontologia em cimentações, bases cavitárias, restaurações entre outros, possui propriedades desejáveis, como a adesão química aos tecidos dentários, liberação de flúor, biocompatibilidade e coeficiente de expansão térmica semelhante ao dente^{44,3,32} que contribuem para obter-se estas condições clínicas.

Além disso, deve-se considerar também os benefícios terapêuticos do CIV com enfoque na ação antibacteriana, para que o material contribua com a perpetuação da restauração, sem recidivas de cárie. Assim, tem-se adicionado ao material substâncias como a clorexidina²⁹, antibióticos³¹, e mais recentemente nanopartículas como o titânio¹⁰ e hidroxiapatita¹⁴. Estes autores também salientam as melhoras nas propriedades ópticas, mecânicas e físicas, após a associação do CIV às diferentes nanopartículas em diferentes concentrações.

Desta forma, assim como o CIV, os materiais odontológicos estão frequentemente expostos a diferentes testes clínicos e laboratoriais para que se possa melhorar suas propriedades e torná-los mais duráveis e efetivos para a promoção da saúde bucal.

A resistência à compressão axial é um dos critérios utilizados para avaliar a resistência do material à fratura, característica importante que deve ser considerada na durabilidade das restaurações²⁴.

Neste trabalho, considerando-se as concentrações de nanopartículas de TiO₂ utilizadas, não foi encontrada diferença significativa na resistência a compressão nos grupos estudados (Tabela 2 e Gráfico 1). As concentrações de 1, 2 e 5% foram utilizadas com base no estudo de Elsaka et al.¹⁰ (2011), que demonstrou que a partir da adição de 7% de nanopartículas de TiO₂ a um CIV convencional houve diminuição da resistência à compressão, à flexão, dureza e tempo de presa. Assim como Gu et al.¹⁴ (2005), os autores também sugeriram que pode ser interferência das nanopartículas na reação de presa do CIV, devido a falhas nas ligações cruzadas, que enfraqueceriam o material.

Também não houve diferença no número e área ocupada pelos poros do material com a adição das diferentes concentrações de nanopartículas (Tabela 2 e Gráficos 3 e 4), provavelmente por serem a manipulação e a inserção do material

os principais fatores que proporcionam a inclusão de bolhas de ar em seu interior⁴⁷ Além disso, a porosidade foi previamente relacionada com o grau de dissolução do pó³⁵ e o fato das nanopartículas tenderem a formar aglomerados, também poderia predispor a não melhoria desta propriedade física do material.

Essa tendência foi observada por Prentice et al.³⁴ (2006) por meio de microscopia eletrônica de transmissão, quando aglomerados de nanopartículas de BaSO₄ não apresentaram dispersão suficiente no pó do CIV. Alguns indicadores de aglomeração seriam a perda de viscosidade e a piora da força de compressão, já que a presença de aglomerados friáveis no CIV agiriam como pontos de propagação de fraturas, semelhante aos poros.

O fato de não haver mudanças significativas na resistência à compressão e na porosidade corrobora Xie et al.⁴⁷ (2000), que correlacionaram a microestrutura do CIV com suas propriedades mecânicas. Os autores observaram que em uma microestrutura onde há uma melhor ligação entre as partículas de vidro e o polímero existem propriedades mecânicas melhores e que a baixa porosidade esta relacionada à alta resistência a compressão.

Gu et al.¹⁴ (2005) estudaram a adição de nanopartículas (4, 12, 28 e 40 % em volume) de hidroxiapatita ao CIV com relação à microdureza, resistência a compressão e a tração diametral. Observaram que até a concentração de 12% houve melhora nas propriedades estudadas, além de distribuição uniforme das partículas, e uma boa interação com a matriz do CIV. Porém, os autores utilizaram um CIV encapsulado, que possivelmente minimizou a tendência de formar aglomerados, garantiu melhor distribuição das nanopartículas e, conseqüentemente favoreceu as propriedades mecânicas do material.

Outra forma de adição das nanopartículas foi testada por Sun et al.³⁹ (2011), que avaliaram a performance da resina composta após a adição de nanopartículas de TiO₂, utilizando um sonificador para a mistura dos dois componentes. Além disso, a superfície do TiO₂ foi tratada com ácido acrílico, que resultou numa superfície com grupos funcionais livres com duplas ligações que favorecem a interação com a resina. Foi observado melhora no grau de conversão da resina (com 0,08% de nanopartículas), o módulo de elasticidade (com 0,06%), a dureza (com 0,06%) e a força de adesão (com 0,1%), sendo relacionado à boa dispersão das nanopartículas e a adição de grupos funcionais na superfície.

Uma vez que as propriedades mecânicas estão fortemente relacionadas à microestrutura do CIV⁴⁷, e esta por sua vez, ao tamanho e distribuição das partículas¹³, a distribuição homogênea de partículas extremamente pequenas entre as grandes partículas do CIV asseguraria elevada densidade ao material e, conseqüentemente, maior resistência mecânica³³.

Embora neste estudo esperava-se melhora na dureza do CIV e, a adição de 5% de nanopartículas de TiO₂ resultou em valores semelhantes ao grupo controle e a adição de 1 e 2%, resultou em valores significativamente menores (Tabela 2 e Gráfico 2), corroborando Gu et al.¹⁴⁻¹⁵ (2005), os quais relataram que essas nanopartículas possuem tamanho muito pequeno e conseqüentemente maior área de contato superficial quando comparadas com as partículas de vidro. Assim, a quantidade de ácido poliacrílico pode ter sido insuficiente para banhar todas as superfícies das partículas e prover efetivas ligações cruzadas. De acordo com Xia et al.⁴⁶ (2008), a melhora na dureza se dá provavelmente pelo aumento no teor de carga.

Além disso, Gu et al.¹⁵ (2005) compararam a adição de micro e nanopartículas de zircônia, com o objetivo de avaliar seu efeito nas propriedades mecânicas dos CIVs. Os autores encontraram que o CIV contendo micropartículas apresentou os melhores resultados quanto às propriedades mecânicas, o que foi relacionado à melhor distribuição das mesmas, que garantiu maior densidade ao material.

Além da forma de mistura das nanopartículas ao CIV, outra variável que pode influenciar na sua distribuição e interação com a matriz do material é o tratamento de superfície das nanopartículas. . Por meio de microscopia eletrônica de transmissão, Xia et al.⁴⁶ (2008) observaram melhor distribuição e menores aglomerados de nanopartículas, além de propriedades mecânicas significativamente melhores e favorecimento da interação com a matriz da resina, de nanopartículas tratadas superficialmente com um organossilano .

Sodagar et al.³⁸ (2013) utilizaram nanopartículas de SiO₂ como agente transportador do TiO₂, para favorecer sua ligação à resina composta, uma vez que a adição de nanopartículas de TiO₂ isoladas resultaram em diminuição da resistência a flexão. Os autores observaram que, mesmo diante desta nova condição, a resistência a flexão foi pior que o grupo controle (sem adição de nanopartículas). Concluíram que os estudos devem focar em agentes de acoplamento para as

nanopartículas de TiO_2 , que promovam adequada ligação entre as nanopartículas e o material e, dessa forma, favoreçam suas propriedades.

A melhora na rugosidade superficial ao se adicionar 2% e 5% de nanopartículas de TiO_2 pode ter ocorrido devido a maior interação do ácido poliacrílico com as nanopartículas, apenas na superfície do CIV. De acordo com Prentice et al.³⁴, (2006) o tamanho grande das partículas de vidro do CIV limita sua presença na superfície do material, disponibilizando neste local, maior quantidade de ácido para reagir com as nanopartículas. Deve-se considerar também que o menor tamanho das nanopartículas resulta em maior superfície de contato e permite maior proporção nano/matriz e, conseqüentemente, maior interação destes componentes.

De acordo com Moshaverinia et al.²⁵ (2008), o tamanho reduzido das nanopartículas permite sua distribuição entre as grandes partículas de vidro do CIV, ocupando os espaços vazios e agindo como sítios adicionais de ligação para o polímero poliacrílico, garantindo assim maior homogeneidade da superfície. Em seu trabalho, os autores encontraram que a incorporação de 5% nanopartículas de hidroxiapatita e fluorapatita a um CIV comercial resultou em melhora das propriedades do material, o que foi possível pela ampla distribuição dessas nanopartículas.

A rugosidade de superfície de 4 diferentes CIVs (CIV nanoparticulado, o CIV modificado por resina, CIV convencional e o CIV reforçado por partículas de prata) também foi estudada por Bala et al.² (2012), antes e após o polimento do material. Os autores encontraram diferenças significativas, sugerindo que a composição do material influencia na rugosidade da superfície. Além disso, o CIV nanoparticulado mostrou-se com menor rugosidade de superfície após o polimento, o que foi atribuído a sua maior resistência. Segundo Xie et al.⁴⁷ (2000), partículas menores são mais desgastadas (removidas) da superfície do que as grandes partículas de vidro do CIV, e isso faz com que as irregularidades de superfície sejam menores.

Gladys et al.¹² (1997) porém, observaram que CIVs com partículas menores apresentavam-se dez vezes mais rugosos do que aqueles com partículas maiores e que, portanto, outros parâmetros devem influenciar nessa propriedade, como a diferença na forma, distribuição, número e a ligação entre as partículas com a matriz do CIV.

Foi observado micro fissuras nas superfícies de todos os corpos de prova (Figura 6), devido ao processo de desidratação ou pela tensão gerada durante a preparação dos corpos de prova²⁶. Porém, não houve diferença significativa no padrão da superfície entre os grupos.

Assim, estudos futuros devem focar no aperfeiçoamento da manipulação das nanopartículas com o pó dos CIVs, favorecendo a homogeneização e sua distribuição no material. Além disso, o tratamento de superfície dessas nanopartículas deve ser outra busca pelas pesquisas, a fim de melhorar sua interação com a matriz do CIV.

Conclusão

7 Conclusão

O CIV estudado contendo 5% de nanopartículas de TiO_2 mostrou-se como um material restaurador promissor, uma vez que não apresentou comprometimento nas propriedades físicas e mecânicas avaliadas neste estudo, além de melhorar a rugosidade superficial.

Referências

Referências*

1. Al Zraikat H, Palamara JE, Messer HH, Burrow MF, Reynolds EC. The incorporation of casein phosphopeptideamorphous calcium phosphate into a glass ionomer cement. *Dent Mater.* 2011; 27(3): 235-43.
2. Bala O, Arisu HD, Yikilgan I, Arslan S, Gullu A. Evaluation of surface roughness and hardness of different glass ionomer cements. *Eur J Dent.* 2012; 6(1): 79-86.
3. Bullard RH, Leinfelder KF, Russell CM. Effect of coefficient of thermal expansion on microleakage. *J Am Dent Assoc.* 1988; 116(7): 871-4.
4. Chen X, Mao SS. Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications. *Chem Rev.* 2007; 107(7): 2891-959.
5. Coldebella CR, Santos-Pinto L, Zuanon ACC. Effect of ultrasonic excitation on the porosity of glass ionomer cement: a scanning electron microscope evaluation. *Microsc Res Tech.* 2011; 74(1): 54-7.
6. Costa ACFM, Vilar MA, Lira HL, Kiminami RHGA, Gama L. Síntese e caracterização de nanopartículas de TiO₂. *Cerâmica.* 2006; 52(324): 255-9.
7. Crisp S, Lewis BG, Wilson AD. Characterization of glass ionomer cements: 2. effect of the powder:liquid ratio on the physical properties. *J Dent.* 1976; 4(6): 287-90.
8. Deepalakshmi M, Poorni S, Miglani R, Rajamani I, Ramachandran S. Evaluation of the antibacterial and physical properties of glass ionomer cements containing chlorhexidine and cetrimide: an in-vitro study. *Indian J Dent Res.* 2010; 21(4): 552-6.
9. Diebold U. The surface science of titanium dioxide. *Surf Sci Rep.* 2003, 48(5-8): 53-229.

* De acordo com o manual da FOAr/UNESP, adaptadas das normas Vancouver. Disponível do site: <http://www.foar.unesp.br/#!/biblioteca/manual>

10. Elsaka SE, Hamouda IM, Swain MV. Titanium dioxide nanoparticles addition to a conventional glass-ionomer restorative: influence on physical and antibacterial properties. *J Dent*. 2011; 39(9): 589-98.
11. Fan C, Chu L, Rawls HR, Norling BK, Cardenas HL, Whang K. Development of an antimicrobial resin - a pilot study. *Dent Mater*. 2011; 27(4): 322-8.
12. Gladys S, Van Meerbeek B, Braem M, Lambrechts P, Vanherle G. Comparative physico-mechanical characterization of new hybrid restorative materials with conventional glass-ionomer and resin composite restorative materials. *J Dent Res*. 1997;76(4):883-94.
13. Gu YW, Yap AU, Cheang P, Kumar R. Spheroidization of glass powders for glass ionomer cements. *Biomaterials*. 2004; 25(18): 4029-35.
14. Gu YW, Yap AU, Cheang P, Khor KA. Effects of incorporation of HA/ZrO₂ into glass ionomer cement (GIC). *Biomaterials*. 2005; 26(7): 713-20.
15. Gu YW, Yap AUJ, Cheang P, Koh YL, Khor KA. Development of zirconia-glass ionomer cement composites. *J Non Cryst Solids*. 2005; 351(6-7):508-14.
16. Hirakawa K, Mori M, Yoshida M, Oikawa S, Kawanishi S. Photo-irradiated titanium dioxide catalyzes site specific DNA damage via generation of hydrogen peroxide. *Free Radic Res*. 2004; 38(5): 439-47.
17. International Standard Organization. ISO 9917-1: dentistry-water-based cements-part 1: powder/liquid acid-base cements. Geneva, Switzerland: ISO; 2007.
18. Kaegi R, Ulrich A, Sinnet B, Vonbank R, Wichser A, Zuleeg S, et al. Synthetic TiO₂ nanoparticle emission from exterior facades into the aquatic environment. *Environ Pollut*. 2008; 156(2): 233-9.
19. Linsebigler AL, Lu G, Yates JT. Photocatalysis on TiO₂ surfaces: principles, mechanisms, and selected results. *Chem Rev*. 1995; 95(3): 735-58.

20. Lucas ME, Arita K, Nishino M. Toughness, bonding and fluoride-release properties of hydroxyapatite-added glass ionomer cement. *Biomaterials*. 2003; 24(21): 3787-94.
21. Masciangioli T, Zhang WX. Environmental technologies at the nanoscale. *Environ Sci Technol*. 2003; 37(5): 102A-108A.
22. Mata M, Santos-Pinto L, Zuanon ACC. Influences of the insertion method in glass ionomer cement porosity. *Microsc Res Tech*. 2012; 75(5): 667-70.
23. McLean JW, Gasser O. Glass-cermet cements. *Quintessence Int*. 1985; 16(5): 333-43.
24. Montenegro AC, do Couto CF, Ventura PR, Gouvea CV, Machado AN. In vitro comparative analysis of resistance to compression of laboratory resin composites and a ceramic system. *Indian J Dent Res*. 2010; 21(1): 68-71.
25. Moshaverinia A, Ansari S, Moshaverinia M, Roohpour N, Darr JA, Rehman I. Effects of incorporation of hydroxyapatite and fluoroapatite nanobioceramics into conventional glass ionomer cements (GIC). *Acta Biomater*. 2008; 4(2): 432-40.
26. Moshaverinia A, Roohpour N, Ansari S, Moshaverinia M, Schricker S, Darr JA, et al. Effects of n-vinylpyrrolidone (NVP) containing polyelectrolytes on surface properties of conventional glass-ionomer cements (GIC). *Dent Mater*. 2009; 25(10): 1240-7.
27. Moshaverinia A, Roohpour N, Chee WWL, Schricker SR. A review of powder modifications in conventional glass-ionomer dental cements. *J Mater Chem*. 2011; 21(5): 1319-28.
28. Pal S, Tak YK, Song JM. Does the antibacterial activity of silver nanoparticles depend on the shape of the nanoparticle? a study of the Gram-negative bacterium *Escherichia coli*. *Appl Environ Microbiol*. 2007; 73(6): 1712-20.

29. Palmer G, Jones FH, Billington RW, Pearson GJ. Chlorhexidine release from an experimental glass ionomer cement. *Biomaterials*. 2004; 25(23): 5423-31.
30. Pechini MP, inventor; Sprague Electric Co., cessionário. Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor. United States patent US 3330697. 1967 Aug 26.
31. Pinheiro SL, Simionato MR, Imparato JC, Oda M. Antibacterial activity of glass-ionomer cement containing antibiotics on caries lesion microorganisms. *Am J Dent*. 2005; 18(4): 261-6.
32. Powers JM, Sakaguchi RL. *Craig's restorative dental materials*. 12th ed. St. Louis: Mosby Elsevier; 2006.
33. Prentice LH, Tyas MJ, Burrow MF. The effect of particle size distribution on an experimental glass-ionomer cement. *Dent Mater*. 2005; 21(6): 505-10.
34. Prentice LH, Tyas MJ, Burrow MF. The effect of ytterbium fluoride and barium sulphate nanoparticles on the reactivity and strength of a glass-ionomer cement. *Dent Mater*. 2006; 22(8): 746-51.
35. Setchell DJ, Teo CK, Khun AT. The relative solubilities of four modern glass-ionomer cements. *Br Dent J*. 1985; 158(6): 220-2.
36. Silva RC, Zuanon ACC. Surface roughness of glass ionomer cements indicated for atraumatic restorative treatment (ART). *Braz Dent J*. 2006; 17(2): 106-9.
37. Smith DC. Development of glass-ionomer cement systems. *Biomaterials*. 1998; 19(6): 467-78.
38. Sodagar A, Bahador A, Khalil S, Shahroudi AS, Kassaei MZ. The effect of TiO₂ and SiO₂ nanoparticles on flexural strength of poly (methyl methacrylate) acrylic resins. *J Prosthodont Res*. 2013; 57(1): 15-9.

39. Sun J, Forster AM, Johnson PM, Eidelman N, Quinn G, Schumacher G, et al. Improving performance of dental resins by adding titanium dioxide nanoparticles. *Dent Mater.* 2011; 27(10): 972-82.
40. Takahashi Y, Imazato S, Kaneshiro AV, Ebisu S, Frencken JE, Tay FR. Antibacterial effects and physical properties of glass-ionomer cements containing chlorhexidine for the ART approach. *Dent Mater.* 2006; 22(7): 647-52.
41. Topaloglu-Ak A, Cogulu D, Ersin NK, Sen BH. Microhardness and surface roughness of glass ionomer cements after APF and TiF_4 applications. *J Clin Pediatr Dent.* 2012; 37(1): 45-52.
42. Tüzüner T, Kuşgöz A, Er K, Taşdemir T, Buruk K, Kemer B. Antibacterial activity and physical properties of conventional glass-ionomer cements containing chlorhexidine diacetate/cetrimide mixtures. *J Esthet Restor Dent.* 2011; 23(1): 46-56.
43. Walls AW, Adamson J, McCabe JF, Murray JJ. The properties of a glass polyalkenoate (ionomer) cement incorporating sintered metallic particles. *Dent Mater.* 1987; 3(3): 113-6.
44. Wilson AD, Kent BE. A new translucent cement for dentistry: the glass ionomer cement. *Br Dent J.* 1972; 132(4): 133-5.
45. Wong MS, Chu WC, Sun DS, Huang HS, Chen JH, Tsai PJ, et al. Visible-light-induced bactericidal activity of a nitrogen-doped titanium photocatalyst against human pathogens. *Appl Environ Microbiol.* 2006; 72(9): 6111-6.
46. Xia Y, Zhang F, Xie H, Gu N. Nanoparticle-reinforced resin-based dental composites. *J Dent.* 2008; 36(6): 450-5.
47. Xie D, Brantley WA, Culbertson BM, Wang G. Mechanical properties and microstructures of glass-ionomer cements. *Dent Mater.* 2000; 16(2): 129-38.
48. Xu X, Burgess JO. Compressive strength, fluoride release and recharge of fluoride-releasing materials. *Biomaterials.* 2003; 24(14): 2451-61.

49. Yang J, Mei S, Ferreira JMF. Hydrothermal synthesis of nanosized titania powders: influence of tetraalkyl ammonium hydroxides on particle characteristics. *J Am Ceram Soc.* 2001; 84(8):1696-702.

50. Yudovin-Farber I, Beyth N, Nyska A, Weiss EI, Golenser J, Domb AJ. Surface characterization and biocompatibility of restorative resin containing nanoparticles. *Biomacromolecules.* 2008; 9(11): 3044-50.

Autorizo a reprodução deste trabalho
(Direitos de publicação reservado ao autor)
Araraquara, 18 de Fevereiro de 2014

Juliana Maria Albano Cunha