



UNESP- Universidade Estadual Paulista

“Júlio de Mesquita Filho”

Faculdade de Odontologia de Araraquara



Mônica Irma Aparecida Valdexi de Souza

**Incorporação de nanopartículas de óxido de zinco a um
cimento de ionômero de vidro por meio da calcinação:**

Avaliação de propriedades mecânicas e físicas

*Araraquara
2016*



UNESP- Universidade Estadual Paulista

“Júlio de Mesquita Filho”

Faculdade de Odontologia de Araraquara



Mônica Irma Aparecida Valdeci de Souza

**Incorporação de nanopartículas de óxido de zinco a um
cimento de ionômero de vidro por meio da calcinação:**

Avaliação de propriedades mecânicas e físicas

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Odontológicas – Área de concentração em Odontopediatria, da Faculdade de Odontologia de Araraquara da Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho – UNESP, como requisito para obtenção de título de mestre em Ciências Odontológicas.

Orientadora: Profa. Dra. Ângela Cristina Cilense Zuanon

Co-orientador: Prof. Dr. Mário Cilense

Araraquara
2016

Souza, Mônica Irma Aparecida Valdeci de

Incorporação de nanopartículas de óxido de zinco a um cimento de ionômero de vidro por meio de calcinação: avaliação de propriedades mecânicas e físicas / Mônica Irma Aparecida Valdeci de Souza.-- Araraquara: [s.n.], 2016.

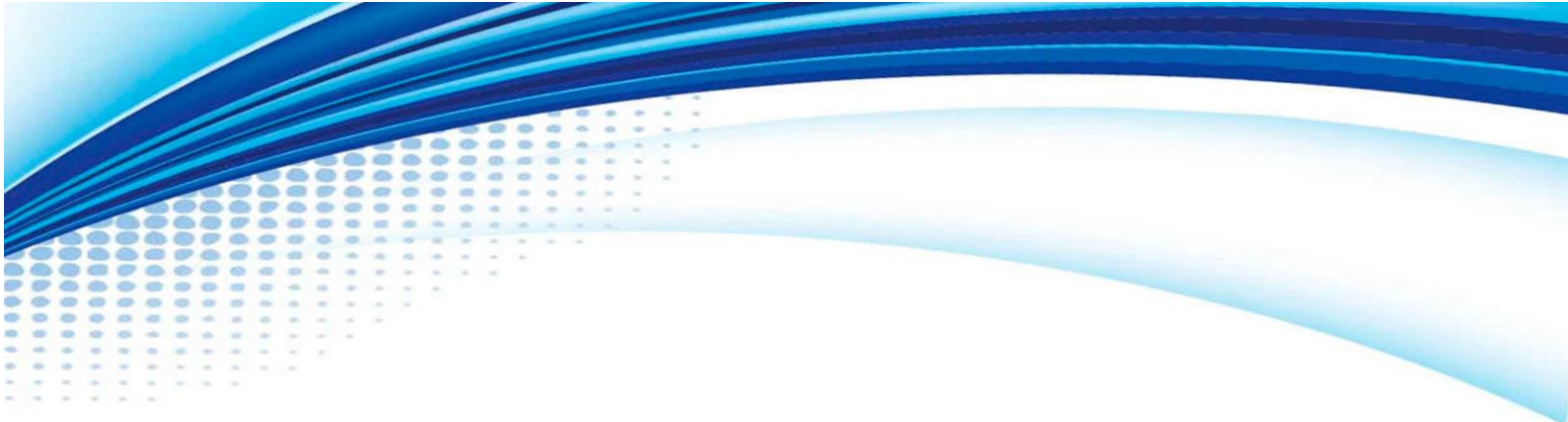
63 f. ; 30 cm.

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

Orientadora: Profa. Dra. Ângela Cristina Cilense Zuanon

Co-orientador: Prof. Dr. Mário Cilense

1. Cimentos de ionômeros de vidro 2. Nanopartículas 3. Óxido de zinco I. Título



MÔNICA IRMA APARECIDA VALDECI DE SOUZA

**Incorporação de nanopartículas de óxido de zinco a um
cimento de ionômero de vidro por meio da calcinação:**

Avaliação de propriedades mecânicas e físicas

DISSERTAÇÃO PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE

Comissão julgadora

Presidente e Orientador: Profº Drº Ângela Cristina Cilense Zuanon

2º Examinador: Prof Dr João Neudenir Arioli Filho

3º Examinador: Profa. Dra. Maria Cristina Borsatto

Araraquara, 29 de março de 2016.

Dados Curriculares

Mônica Irma Aparecida Valdeci de Souza

Nascimento

- 20.02.1990 – Osasco, São Paulo.

Filiação

- Dair Augusto de Souza
- Marinete Valdeci de Souza

2009-2013

- Curso de graduação – Faculdade de Odontologia de Araraquara – UNESP.

2013-2013

- Curso de Extensão “DENTÍSTICA ESTÉTICA INTEGRADA” - Fundação Araraquarense de Ensino e Pesquisa em Odontologia – FAEPO.

2014-2016

- Curso de pós-graduação, nível em mestrado, área de concentração Odontopediatria - Faculdade de Odontologia de Araraquara-UNESP



Dedico primeiramente à **Deus**

À minha orientadora “**Cris**”, que sempre demonstrou total confiança em mim e em meu trabalho.

São praticamente 7 anos de orientação desde a Iniciação Científica em 2009. Á você meu muito obrigado por contribuir em minha formação profissional, acadêmica e pessoal. Seus exemplos e atitudes levarei por toda vida. Muito Obrigado!

Dedico ao meu **Noivo Gustavo**,

Que durante essa caminhada foi muito mais que um companheiro, foi o meu grande **INCENTIVO e APOIO** para que eu pudesse chegar até aqui.

Obrigado por tornar minha caminhada mais calma, mais feliz, mais esperançosa.

Te amo!

Aos meus pais,

Dair e Marinete,

Obrigado por me darem tantos exemplos bons: de amor, humildade, dignidade e me fazer acreditar que tudo com esforço e dedicação sempre dá certo. Sinto-me honrada em ser filha de vocês.

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. Lúdia 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. Lúdia Parsekian Martins.

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

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

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,

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

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.

o meu co-orientador **Prof.^o Dr. Mário Cilense** do Instituto de Química de Araraquara – UNESP pela contribuição na realização da metodologia desse trabalho e pelo conhecimento transmitido.

À minha amiga **Andressa**,

Muito obrigado pelos 7 anos de convivência diária e por me orientar na realização da estatística desse trabalho.

À querida **Jéssica**,

“Jeh” você foi um dos melhores presentes que eu pude ganhar nesses dois anos de mestrado. Muito obrigado pelas altas risadas, conselhos e convivência diária.

A vocês obrigado por tudo!



*Eu sou aquela mulher
a quem o tempo muito ensinou
Ensinou a amar a vida
e não desistir da luta,
recomeçar na derrota,
renunciar a palavras
e pensamentos negativos.
Acreditar nos valores humanos
e ser otimista".*

Cora Coralina

Souza MIAV. Incorporação de nanopartículas de óxido de zinco a um cimento de ionômero de vidro por meio da calcinação: Avaliação das propriedades mecânicas e físicas [Dissertação de Mestrado]. Araraquara: Faculdade de Odontologia da UNESP; 2016.

Resumo

O objetivo deste estudo foi avaliar a influência da incorporação de nanopartículas de óxido de zinco (NPZnO) nas concentrações de 3, 5 e 7%, sobre propriedades mecânicas e físicas do cimento de ionômero de vidro (CIV) Ketac Molar Easymix. A mistura das NPZnO ao CIV foi realizada pelo método manual e pela calcinação. As propriedades avaliadas foram: análise microestrutural, microdureza Vickers, resistência à compressão, à tração diametral e à flexão. A análise microestrutural foi realizada por meio de MEV – FEG, a microdureza com auxílio de um microdurômetro digital (Micromet 2100) e os demais testes em máquina de ensaios mecânicos EMIC. Os dados foram avaliados pelo teste de ANOVA two-way e pelo post-hoc de Tukey, com nível de significância de 5%. Em relação à microestrutura, a calcinação proporcionou melhor distribuição e homogeneização das NPZnO entre as partículas de vidro do CIV. A microdureza, resistência à compressão, à tração diametral e à flexão, após utilização do método da calcinação, apresentaram os melhores resultados. Assim, este estudo indica o método de calcinação quando da mistura de NPZnO ao CIV, uma vez que o mesmo demonstrou ser promissor, diante de todos os testes analisados.

Palavras-chave: Cimentos de ionômero de vidro. Nanopartículas. Óxido de zinco.

Souza MAV. Incorporation of zinc oxide nanoparticles to a glass ionomer cement by calcining: Evaluation of mechanical and physical properties [Dissertação de Mestrado]. Araraquara: UNESP Faculdade de Odontologia; 2016.

Abstract

The aim of this study was to evaluate the incorporation of zinc oxide nanoparticles (NPZnO) in concentrations of 3, 5 and 7% on mechanical and physical properties of glass ionomer cement (GIC) Ketac Molar Easymix. The mixture of NPZnO the MIC was conducted by manual method and the calcination. The properties evaluated were: microstructural analysis, Vickers hardness, compressive strength, diametral tensile strength and flexural strength. The microstructural analysis was performed by SEM - FEG, the hardness with the aid of a digital microhardness (Micromet 2100) and other tests EMIC universal testing machine. Data were evaluated by two-way ANOVA test and the post-hoc Tukey, with 5% significance level. Regarding the microstructure, the calcination provided better distribution and mixing of NPZnO between the glass particles of the MIC. The hardness, compressive strength, diametral tensile strength and flexural strength after use of the calcination method, showed the best results. Thus, this study indicates the calcination method when mixing NPZnO the GIC once it has shown promise in front of all the analyzed tests.

Keywords: Cement Glass ionomers. Nanoparticles. zinc oxide.

Sumário

<i>1 Introdução.....</i>	<i>12</i>
<i>1.1 Cimento de ionômero de vidro.....</i>	<i>12</i>
<i>1.2 Nnotecnologia.....</i>	<i>16</i>
<i>2 Proposição.....</i>	<i>23</i>
<i>3 Publicação 1.....</i>	<i>24</i>
<i>4 Publicação 2.....</i>	<i>39</i>
<i>5 Considerações finais.....</i>	<i>54</i>
<i>Referências</i>	<i>55</i>

1 Introdução

1.1 Cimento de Ionômero de Vidro

O cimento de ionômero de vidro (CIV) foi introduzido na Odontologia no início da década de 70, pelos pesquisadores Wilson e Kent⁷⁸ (1972), como resultado da combinação do cimento de silicato com o policarboxilato de zinco. Foi considerado o primeiro material com flúor em sua formulação (Wilson e Kent⁷⁸,1972; Wilson⁸¹,1996) e com baixa alteração dimensional (Bullard¹²,1988), além de possuir capacidade de aderir às estruturas dentárias (Coursy¹⁵,1982; Mount⁵¹,1994)). O CIV é composto basicamente por um pó, constituído por partículas de vidro, podendo ser a sílica ou óxido de silício (SiO_2), óxido de alumínio ou alumina (Al_2O_3) e fluoreto de cálcio (CaF_2); e por um líquido, constituído de ácido poliacrílico, geralmente representado pelos ácidos poliacrílicos e polimaléico (Mount⁵¹,1994; Wilson⁸⁰,1990).

Durante a reação de presa do CIV ocorre a fase da formação de matriz de poliácidos, quando o líquido é misturado ao pó. Inicialmente os íons hidrogênio atacam às partículas de vidro, liberando os íons metálicos de Al_2O_3 e CaF_2 , que migram para a fase aquosa do cimento. O cálcio reage com as cadeias aniônicas do poliácido, formando poliacrilato de cálcio, dando origem a uma matriz de gel (Crisp et al.¹⁶,1974).

Logo após, inicia-se a fase de formação do gel de sílica, quando as porções mais externas das partículas de vidro reagem com o ácido, se transformam em gel, e as porções não reagidas atuam como carga da matriz de gel de polissais (Crisp, Wilson¹⁷,1974). Com a formação dessa matriz, o cimento endurece, e o alumínio liberado reage mais lentamente e forma o poliacrilato de alumínio, o que proporciona a maturação completa da matriz (Wilson⁸¹,1996).

O CIV ganhou grande notoriedade na Odontologia por suas características desejáveis, como adesividade química às estruturas dentárias (McLean et al.⁴⁷,1994), liberação de flúor (Mc Lean, Wilson⁴⁴,1977), biocompatibilidade (Felton et al.²³,1991) e baixa citotoxicidade (Lan et al.³⁹,2003).

A adesão química às estruturas dentárias é proveniente da reação que acontece entre o líquido do material com as paredes da cavidade, quando o hidrogênio desloca os íons cálcio e fosfato do dente que reagem com os grupos carboxílicos do CIV (Crisp et al.¹⁶,1974; Crisp, Wilson¹⁷,1974; Nicholson⁵⁵,1998). O esmalte apresenta

maior adesão ao CIV quando comparado à dentina, uma vez que, por ser uma estrutura mais mineralizada, possui maior quantidade de íons cálcio (Baratieri⁸,1995)

Com intuito de melhorar a adesão do CIV às paredes dentárias, preconizou-se o condicionamento do esmalte e da dentina com o ácido poliacrílico, previamente a inserção do material restaurador, o que resultou em maior eficácia na resistência de união comparada às superfícies não tratadas (Moore et al.⁵⁰,1995; Percinoto et al.⁵⁸,1995; Smales et al.⁶⁶,1997). Hoshika et al.³¹(2015) observaram que durante 6 meses, não houve redução da resistência de união do CIV convencional à dentina quando a superfície foi pré-tratada com ácido poliacrílico.

Utilizando dentes bovinos, Poggio et al.⁵⁹ (2014) avaliaram diferentes tipos de condicionamento das estruturas dentárias, previamente a utilização de um CIV e observaram maior resistência ao cisalhamento, quanto utilizado o sistema adesivo auto condicionante.

Outra característica muito importante dos CIV é a liberação de flúor, uma vez que o mesmo apresenta importante papel no controle de lesões cariosas (Nassan, Watson⁵⁴,1998). Nas primeiras 48 horas, após a inserção do CIV na cavidade, ocorrem maior liberação dos íons flúor, os quais são incorporados à restauração, tornando o CIV, um reservatório deste elemento. Assim, de acordo com as condições do meio bucal, este material permite a entrada e saída do íon flúor, participando ativamente do processo de DES-RE (Carvalho¹⁴,1998). Esta propriedade, no entanto, pode ser intensificada quando algumas alterações na composição do pó do material são realizadas. Mungara et al.⁵³ (2013) observaram maior capacidade e rapidez na liberação e recarregamento de flúor, em um CIV nanoparticulado, uma vez que esta condição proporciona maior área superficial para a reação ácido-base.

A biocompatibilidade, também constitui importante propriedade do material. O CIV apresenta baixa irritabilidade ao tecido pulpar, uma vez que o ácido poliacrílico é considerado um ácido fraco (Mount⁵¹,1994), e suas moléculas possuem alto peso molecular, com maior propensão a unir-se com cálcio do dente, limitando sua difusão para o interior dos canalículos dentinários.

Testes laboratoriais que avaliam a biocompatibilidade e citotoxicidade dos CIV são rotineiros (Tamilselvam et al.⁶⁸,2013; Xia et al.⁸³,2007), uma vez, que buscam melhorar constantemente as propriedades físicas, mecânicas e biológicas desse material por adição de diferentes elementos e substâncias (Lucas et al.⁴¹,2003; Mc Lean, Gasser⁴⁵,1985). Iz et al.³²(2013), avaliaram a biocompatibilidade do CIV convencional Fuji IX associado à clorexidina (CHX) e revestido com verniz. Observaram que este protocolo mostrou boa biocompatibilidade, uma vez que houve

diminuição da liberação de CHX e componentes do CIV para o meio celular, promovendo assim, baixa citotoxicidade.

O CIV é um material com coeficiente de expansão térmica similar ao dente, e de acordo com Bullard et al.¹²(1988), materiais restauradores odontológicos com baixo coeficiente de expansão térmica, assim como o CIV, podem diminuir a microinfiltração. Da mesma forma, Puckett et al.⁶²(1995), observaram que o coeficiente de expansão térmica do CIV convencional foi significativamente menor do que outros materiais híbridos utilizados em seu estudo.

Entretanto, Topaloglu et al.⁷²(2010) demonstraram que tanto sob condições contaminadas quanto não contaminados, o selante resinoso Heliobond F apresentou menores índices de microinfiltração em comparação o Fuji VII.

Por possuir excelentes propriedades, o CIV é utilizado para diversas indicações clínicas, como material restaurador, forramento e preenchimento cavitário, selamento de fossas e fissuras, cimentação de próteses e pinos metálicos, inlays e onlays, bandas e brackets ortodônticos (McLean, Wilson⁴⁴,1977; Mount⁵²,1994) e material para controle de atividade da doença cárie na técnica restauradora atraumática (Frencken et al.²⁶,1996).

Porém, como todo material odontológico, possui algumas propriedades desfavoráveis que limitam sua utilização. A baixa resistência à compressão, à tração diametral, à flexão e à microdureza (McLean⁴⁶,1987), limitam seu uso em cavidades extensas e de alto impacto às forças mastigatórias. Quando utilizado como material restaurador, é indicado apenas em restaurações classe III, classe V e classe I pequena, desde que não haja contato oclusal direto (Nassan, Watson⁵⁴,1998), dessa forma Kim et al.³³(2002) atribui essas limitações a morfologia e microestrutura do material restaurador.

As mudanças em sua formulação original foram realizadas para melhorar a resistência do material e ampliar sua aplicabilidade clínica. Simmons⁶⁵(1983), adicionou limalha de prata ao CIV (Mistura Milagrosa), sem sucesso clínico, pois observou escurecimento das margens da restauração e não houve significativa melhora em sua resistência. Após incluir partículas de prata ao pó do CIV (cerment), McLean e Gasser⁴⁵(1985) observaram comprometimento da adesividade à estrutura dentária e a liberação de flúor, o que limitou sua utilização às restaurações conservativas de dentes posteriores e em restaurações de pacientes pediátricos

O CIV modificado com monômeros resinosos (CIVMR) possui reação de presa dupla, quando ocorre reação ácido/base do ionômero e a parte resinosa é foto ou quimicamente ativada. Pode possuir também, reação de tripla presa, na qual a reação ácido/base é seguida pela reação quimicamente ativada, além da fotoativação da

porção resinosa. Com a introdução do CIVMR, conseguiu-se um material com propriedades estéticas, físicas e mecânicas melhoradas (McCabe⁴³,1998; Wison⁸⁰,1990).

A evolução das propriedades dos materiais odontológicos é um grande desafio, uma vez que no ambiente bucal, elementos dentais e materiais restauradores são constantemente submetidos a diferentes desafios cariogênicos, aos esforços mecânicos por meio das forças mastigatórias que podem gerar deformações e comprometer a integridade dos materiais dentários em longo prazo (Wang et al.⁷⁶,2003).

Nos últimos anos, os materiais restauradores têm se beneficiado dos conhecimentos e aplicações da Nanotecnologia, área considerada promissora na Odontologia.

1.2 Nanotecnologia

A nanotecnologia é a área da ciência, de caráter multidisciplinar, que estuda o fenômeno da manipulação, organização de átomos e moléculas, em uma escala conhecida como nano ($10^{-9} = 1\text{nm}$); onde a matéria deve permanecer na dimensão de 0,1-100 nm (Uskokovic⁷⁵,2007). Porém, um nanomaterial não se caracteriza somente por sua dimensão, mas também pelos seus componentes, os quais exibem propriedades e fenômenos físicos, químicos e/ou biológicos significativamente novos e modificados devido à sua escala nanométrica (Zarbin⁸⁵,2007).

A manipulação de materiais em níveis atômico e molecular parece ser um conceito moderno. No entanto, se formos considerar os processos químicos, físicos e biológicos que ocorrem no meio ambiente, é possível identificar a presença da nanociência desde a História da Antiguidade, onde foram identificados alguns objetos que apresentavam características peculiares em decorrência de suas dimensões nanométricas (Alves⁵, 2004).

Na Idade Média, na Europa, os vitrais das igrejas possuíam o efeito multicolorido por conter nanopartículas (NP) de ouro e de outros óxidos metálicos. Além disso, funcionavam como purificadores de ar fotocatalíticos de alta eficiência, pelo fato de as NP de ouro absorverem luz e degradarem determinadas matérias orgânicas presentes no ar (Toma⁷¹, 2004) (Figura 1).

Figura 1 -: Imagem do Vitral da Catedral de Chartres na França.



Fonte;Disponível em: www.cathedrale-chartres.org/en/,249

Em Roma, 400 D.C, o cálice de Lycurgus, foi um objeto que demonstrava claramente as propriedades nanotecnológicas. Sua principal característica era a mudança de cor em função da posição da fonte de luz, variando do verde ao vermelho (Alves⁵,2004)(Figura 2). O cálice era composto por NP de prata e de ouro, o qual em sua

forma natural exibe uma coloração amarela, porém, com a diminuição do tamanho de suas partículas, pode se mostrar negro, rubi ou arroxeadado (Bond, Thompson¹¹,1999).

Figura 2- Imagem do Cálice de Lycurgus.



Fonte: Disponível em: http://www.messagetoeagle.com/ancientromannanotech.php#.VhBml_IViko

Outro exemplo é o “elixir de ouro” ou também conhecido como “elixir da longa vida” utilizado há aproximadamente 4000 anos A.C.. Os alquimistas egípcios utilizavam esse composto de partículas de ouro em suspensão com tamanho da ordem de 1-100 nm, para estimular a mente e restaurar a juventude, pois acreditavam na imortalidade, uma vez que o ouro é um metal inalterável (Alves⁵,2004)).

Materiais em nanoescala apresentam propriedades diferentes quando comparados àqueles em escala macroscópica, que podem ser explicadas por meio dos conceitos e teorias da Física Quântica, mais especificamente a Mecânica Quântica.

Os primeiros estudos em relação à Física Quântica foram realizados pelo físico Max Planck⁷⁷ em 1889, essa teoria renunciava ao conceito de trajetória, vital na Mecânica Clássica, pois se baseava no fato de ser impossível atribuir uma posição e um momento exato a uma NP. Assim, em vez de trajetória, a Mecânica Quântica descreve o movimento das NP por meio de uma função de onda, sendo interpretada por Max Born¹⁰(1925), como uma medida da probabilidade de se encontrar a partícula em determinada posição e em determinado tempo. Assim, esta teoria tornou-se a base para conferir aos materiais nanoparticulados novas propriedades físicas, químicas e biológicas (Sakurai⁶⁴,2013).

Sabe-se que o carbono na forma de grafite é macio e maleável. Diminuído à nanoescala, pode ser mais resistente e seis vezes mais leve do que o aço. A platina

é inerte, porém em dimensões nanométricas, torna-se um potente catalisador que acelera a velocidade das reações químicas (Alves ⁵,2004).

Embora a nanotecnologia esteja presente na natureza há milhares de anos, foi na década de 50 que a nanociência ganhou notoriedade com o físico americano Richard Feynman (Mehra et al.⁴⁸, 2002). Este cientista foi o primeiro a sugerir a construção e a manipulação, átomo a átomo, de objetos em escala nanométrica. Em sua palestra "*There's plenty of room at the bottom*" da American Physical Society, em 1959, discutiu sobre os princípios da miniaturização e precisão em nível atômico, e como esses conceitos não violam nenhuma lei da física. Feynman²⁴(1991) descreveu como os 24 volumes da Enciclopédia Britânica poderiam ser escritos na cabeça de um alfinete, com a utilização de letras em metal em tamanhos nanométricos e como sua leitura poderia ser realizada por meio de um microscópio eletrônico

Mas foi somente em 1974, que o professor da Tokyo Science University, Nório Taniguchi⁶⁹ (1974), consagrou o termo "nanotecnologia" e discutiu sua aplicação no processamento de materiais, baseando-se no comportamento microscópico dos mesmos.

Nanotecnologia consiste principalmente em processamento de separação, consolidação e deformação de materiais por um átomo ou uma molécula.

(Taniguchi⁶⁹,1974)

Em 1981, os pesquisadores Gerd Binnig e Heinrich Rohrer (Stephen, Andrew⁶⁷, 2012), da IBM (International Business Machines Corporation) de Zurich revolucionam a nanotecnologia com a invenção e desenvolvimento de um Microscópio de Tunelamento Atômico (Scanning Tunneling Microscope - STM), tornando possível a geração de imagens de superfícies em escala atômicas. Em 1996, estes mesmos pesquisadores desenvolveram o Microscópio de Força Atômica (Atomic Force Microscope - AFM), que possui a capacidade de manipulação de átomos individuais (Cadioli, Salla ¹³,2006).

A nanotecnologia só foi popularizada em 1981, pelo físico Eric Drexler, a partir da publicação de seu artigo científico que estudou a possibilidade de reproduzir mecanicamente a atividade biológica celular, ou engenharia molecular. Em 1986 escreveu o seu primeiro livro "*Engines of Creation*" onde introduziu o termo

"nanotecnologia" para expressar a nova tecnologia, quando máquinas em escala molecular teriam a capacidade de manipular os átomos⁵.

A evolução da nanotecnologia tem conquistado cada vez mais o interesse e investimento em diversas áreas. Na área das ciências biológicas, recebe o nome de nanobiotecnologia, vertente responsável pela sua aplicação em diversas áreas, entre elas a Odontologia (Abiodun-Solanke et al.¹,2014).

No diagnóstico bucal, oferece, por meio de biomarcadores, a possibilidade de detecção de lesões tumorais em estágios iniciais e células tumorais em nível molecular (Wu et al.⁸²,2010). Na Endodontia, a potencialização de soluções irrigadoras (Kishen et al.³⁶,2008). Na Periodontia, o aprimoramento do tratamento de hipersensibilidade dentinária (Patil et al.⁵⁶,2008). Na implantodontia, proporciona indução e modulação da osseointegração, por meio de implantes com topografia e composição química bem definidos (Germanier et al.²⁷,2006; Le Gu ehennec et al.⁴⁰,2007) e na produção de enxaguatório bucal antimicrobiano (Ahrari et al.³,2015).

As NP oferecem grande contribuição também na área de dentística restauradora, proporcionando melhoras nas propriedades mecânicas de resinas compostas, diminuição da contração de polimerização, da rugosidade superficial e maior adesão às estruturas dentárias, além da possibilidade de conferir aos materiais dentários propriedades antimicrobianas (Curtis et al.¹⁸,2008; Ernst et al.²¹,2006; Kim et al.³⁴,2007; Turssi et al.⁷³,2006).

Tem-se utilizado NP das mais diferentes composições, e características. Entre elas as NP de sílica (Kim et al.³⁵,2007), prata, ouro, titânio, hidroxiapatita, fluorapatita, zircônia, óxido de zinco (ZnO), entre muitas outras (Abiodun-Solanke et al.¹,2014).

O ZnO é encontrado naturalmente no mineral chamado zincita, está na classe dos óxidos condutores transparentes, pois é altamente transparente à luz visível e eletricamente condutor. É uma molécula covalente com caráter anfótero, na forma de um pó fino, amorfo, de coloração branca e densidade igual a 5,6 g (Amornpitoksuk et al.⁶,2011;Dias, Júnior¹⁹, 2006).

Segundo revisão sistemática de Mayrinck et al.⁴²(2014), somente no ano de 2013, foram publicados mais 2.500 artigos sobre nanopartículas de óxido de Zinco (NPZnO). O grande interesse científico nesse elemento, pode ser explicado em decorrência das suas propriedades físicas, como condutividade elétrica e térmica, absorção óptica e estabilidade em elevadas temperaturas, além de propriedades biológicas, como sua ação antimicrobiana (Berardis et al.⁹,2010; Djuriscic, Leung²⁰,2006; Fan, Lu²²,2005; Kumari, Li³⁸,2010). Assim, o material é utilizado em diversas áreas como na eletrônica (Udoma et al.⁷⁴,2013; Zhu et al.⁸⁷,2014), cosmética,

nanomedicina, nanofarmacologia, na Odontologia (Adbiodun-Solanke et al.¹,2014), entre outras.

A ação antimicrobiana da NPZnO é resultante da modificação da atividade da membrana celular e estresse oxidativo, foi observada por Xie et al.⁸⁴(2011), quando detectaram modificação da forma celular do espiral para cocos, de bactérias *Campylobacter jejuni*, após exposição em 0,5 mg / ml de NPZnO por 16 h. Notaram também aumento de 3 para 52 vezes da molécula de H₂O₂ em um grama de bactérias, caracterizando a morte celular por estresse oxidativo.

A NPZnO também apresenta eficácia no combate ao *Streptococcus mutans* (Hernández-Sierra et al.³⁰,2008). Tavassoli et al.⁷⁰(2013), avaliaram a atividade antibacteriana de resinas compostas contendo NPZnO a 0.5% sobre *Streptococcus mutans*, assim com propriedades físicas e mecânicas. Observaram redução do crescimento de *Streptococcus mutans*, e manutenção da resistência à flexão, obtendo ação antibacteriana por uma resina composta, sem alterar estas propriedades mecânicas.

Ao avaliar alterações de pH e a atividade antibacteriana de diversas pastas para uso odontológico, Aguiar et al.²(2015), observaram favorecimento da atividade antimicrobiana de pastas, após associação das mesmas com clorexidina e NPZnO.

As NPZnO liberam íons de zinco, os quais inibem o transporte ativo e o metabolismo de açúcares, bem como o sistema enzimático, essencial para atividade enzimática do biofilme dental (Xie et al.⁸⁴,2011).

Além do interesse em suas propriedades antimicrobianas, as NP têm sido incorporadas em alguns cimentos resinosos, objetivando melhorar suas propriedades mecânicas (Mitra et al.⁴⁹,2003). Esta prática é baseada na capacidade da NP em preencher espaços vazios entre as partículas maiores, permitindo a incorporação de maior volume de partículas, e diminuindo assim, a possibilidade de propagação de trincas e aparecimento de pontos de concentração de tensão (Prentice et al.⁶⁰,2005; Puckett et al.⁶¹,2006).

A associação de NP aos CIV oferece ao material maior área superficial de contato de reação, melhorando suas propriedades (Alves, Quelhas⁴,2004; Alves⁵,2004). Gu et al.²⁸(2004) também observaram que quanto melhor a distribuição das NP no interior do material, maior é a densidade do CIV e conseqüentemente melhores serão suas propriedades mecânicas.

Porém, uma das grandes limitações do uso das NP relaciona-se com sua capacidade de formar aglomerados, os quais podem formar regiões frágeis e mais

vulneráveis às trincas e tornar as propriedades mecânicas inferiores (Prentice et al.⁶¹,2006).

Um dos grandes desafios da Nanotecnologia, é a produção de nanomateriais, que permaneçam em escala manométrica sem sofrer alteração na sua forma e não sejam passíveis de agregação, uma vez que as NP são termodinamicamente instáveis e apresentam a tendência natural de se agregarem. Assim, durante a fase de obtenção das NP, faz-se necessário introduzir interações repulsivas que se oponham às interações atrativas. Para isso são utilizados estabilizantes, cujo papel é produzir repulsão estérica ou repulsão eletroestática. A primeira é causada quando moléculas de alta afinidade pelo líquido dispersor preenchem os espaços entre as NP, impedindo sua agregação (Klabunde³⁷,2001). A última ocorre quando as partículas possuem cargas iguais e tendem a se repelir, impedindo a agregação (Zhao et al.⁸⁶,2004).

A sinterização também é uma forma de controlar a aglomeração de NP. Há diversos métodos de síntese para obtenção das NPZnO como o método de Pechini, que permite obter um polímero homogêneo, na qual o metal é incorporado na cadeia principal do polímero(Pechini⁵⁷,1967).

A escolha do método para a síntese de NP deve seguir alguns parâmetros considerados importantes, como o controle da área específica do tamanho das partículas e do grau de aglomeração (Klabunde³⁷,2001; Zarbin⁸⁶,2004). Dentre esses requisitos, o método de Pechini (Pechini⁵⁷,1967) é considerado um processo químico promissor, uma vez que é possível controlar o tamanho da partícula, obter alta pureza e homogeneidade química, além de ser de baixo custo, pois não necessita de aparelhos sofisticados para sua realização. Quando calcinados entre as temperaturas de 300°C a 600°C, transforma-se em óxido com partículas finas de composição química controlada.

A calcinação é o processo em que se oxidam quaisquer substâncias sólidas e secas presentes em uma dada amostra utilizando uma fonte de calor. Na História, o termo “calcinação” é derivado da palavra “cal”, pois foi por meio do calcário, que utilizou-se esse método pela primeira vez para obtenção da cal. Na América colonial a calcinação da cal foi um dos processos primitivos, os quais usavam fornos escavados num barranco, com paredes de tijolo ou de pedra, com fogo de carvão ou de madeira no fundo, durante 72 horas (Alves, Quelhas⁴,2004).

Entretanto, tal terminologia não restringe o uso desse método somente a cal. Outros elementos e substâncias, principalmente os metais, beneficiam-se dessa técnica. Na Alquimia a calcinação era usada na obtenção da chamada Pedra Filosofal que consistia na desidratação dos materiais, e na Alquimia Espagírica entende-se a

calcinação como sendo a incineração ou redução de plantas medicinais ressecadas a cinzas (Romp, Falbe⁶³,1998).

O principal objetivo da calcinação consiste na decomposição térmica, produção de um óxido, além da mudança da estrutura de substâncias cristalinas. Assim, ao final do processo, obtêm-se um produto calcinado com características bem homogêneas (Heck²⁹,2004).

Contudo, alguns fatores podem influenciar diretamente nas propriedades físico-químicas do elemento calcinado, tais como as características próprias do elemento, tipo de forno utilizado e a temperatura. Em relação a cal, em temperaturas entre 900°C e 950°C ocorre um processo de formação de poros no material e aglomeração de novos retículos cristalinos. Já em temperaturas superiores, a 1000°C, as partículas se aglomeram de forma mais concisa, reduzindo a microporosidade do material (Bastos, Baltar⁷,2003).

A calcinação também é usado em análises químicas de substâncias complexas ou na quantificação de metais, pois a maior parte dos óxidos metálicos se mantém estável nessa temperatura (Figurowsk²⁵,1981).

Este estudo utilizou este método na busca de mistura homogênea, uma vez que a adição de NP apresenta a tendência natural de formarem aglomerados, sendo esta característica agravada quando o método de mistura (NP e material restaurador) não é capaz de distribuir adequadamente essas NP na matriz do material.

2 Proposição

Avaliar propriedades físicas e mecânicas de um CIV convencional após adição de NPZnO.

Essa dissertação foi dividida em dois capítulos:

*** Publicação 1:** *Incorporação de nanopartículas de óxido de zinco a um cimento de ionômero de vidro por meio de calcinação: Análise microestrutural e microdureza.*

*** Publicação 2:** *Adição de nanopartículas de óxido de zinco a um cimento de ionômero de vidro pelo método de calcinação: resistência à compressão axial, à tração diametral e à flexão.*



3 Publicação 1

**Incorporação de Nanopartículas de Óxido de Zinco a
um Cimento de Ionômero de Vidro por Meio da Calcinação:**

Análise Microestrutural e Microdureza.*

Souza MIAV¹, Rastelli ANS², Cilense M³, Zuanon ACC⁴

1-Mônica Irma Aparecida Valdeci de Souza

telephone: 5511975782501

e-mail: cristina_monicas@hotmail.com

Post-graduate Student in Paediatric Dentistry, Department of Paediatric Clinics, Dental School of Araraquara, Univ. Estadual Paulista – Unesp, Araraquara, São Paulo, Brazil

2-Profa. Dra. Alessandra Nara de Souza Rastelli

telephone: 551633016524

e-mail: alrastelli@foar.unesp.br

Assistant Professor, Department of Restorative Dentistry, Dental School of Araraquara, Univ. Estadual Paulista – Unesp, Araraquara, São Paulo, Brazil

3-Prof. Dr. Mario Cilense

telephone: 5516992625055

e-mail: mcilense@iq.unesp.br

Voluntary Retired Professor at the Chemical Institute

Univ. Estadual Paulista – Unesp, Araraquara, São Paulo, Brazil

4-Profa. Dra. Ângela Cristina Cilense Zuanon

telephone: 551633016335

e-mail: criszuanon@gmail.com

Adjunct Professor, Department of Paediatric Clinics, Dental School of Araraquara, Univ. Estadual Paulista – Unesp, Araraquara, São Paulo, Brazil

Corresponding author:

Profa. Dra. Ângela Cristina Cilense Zuanon

Univ. Estadual Paulista – Unesp, Araraquara, São Paulo, Brazil

Rua Humaitá, 1680 - Araraquara, SP – Brazil. CEP: 14801-903

Tel/Fax: 551633016335/33016329 e-mail: criszuanon@gmail.com

*Publicação de acordo com as normas da Journal Applied Oral Science

Resumo

O cimento de ionômero de vidro (CIV) possui excelentes características como liberação de flúor e biocompatibilidade, sendo amplamente utilizado na odontologia. No entanto, possui resistência mecânica limitada e a incorporação de diferentes substâncias em sua composição busca aumentar sua aplicabilidade e longevidade clínica. A adição de nanopartículas (NP) tem demonstrado ser um método promissor, contudo a forma pela qual são acrescidas ao CIV, pode resultar em alterações em suas propriedades. Assim, este trabalho teve como objetivo, analisar a microestrutura e resistência à microdureza do CIV Ketac Molar Easymix, após adição de nanopartículas de óxido de zinco (NPZnO) em diferentes concentrações (3, 5 e 7%), pelo método manual e pela calcinação. A análise da microestrutura foi realizado por meio do microscópio eletrônico de varredura de alta resolução (MEV-FEG) e para o teste de microdureza Vickers foi utilizado um microdurômetro digital (Micromet 2100) com carga de 50 kgf, durante 30 segundos. Foram confeccionados 15 corpos de prova para grupo, totalizando 120 espécimes. Os dados foram submetidos a Análise de variância (ANOVA- two way) seguida do pós-teste de Tukey, com nível de significância de 5%. Na avaliação microestrutural, o método da calcinação apresentou melhor distribuição das NPZnO na matriz do CIV, independente da concentração utilizada. A calcinação ainda proporcionou maiores valores de microdureza para todas as concentrações, sendo maiores para 7%. Deste modo, pode-se concluir que a adição de NPZnO ao CIV a partir da calcinação demonstrou ser um método promissor, pois apresentou os melhores resultados para as propriedades físicas estudadas.

Palavras-Chave: Cimentos de ionômeros de vidro. Nanopartículas. Dureza. Microscopia eletrônica de varredura

Abstract

Glass ionomer cement (GIC) has excellent characteristics such as fluoride release and biocompatibility, being widely used in dentistry. However, it has limited mechanical strength and the incorporation of different substances in its composition seeks to increase its applicability and clinical longevity. The addition of nanoparticles (NP) has been shown to be a promising method, but the way they are added to GIC may result in changes in its properties. Thus, the present study aimed to analyze the microstructure and microhardness of the Ketac Molar Easymix GIC after the addition of zinc oxide nanoparticles (NPZnO) at different concentrations (3, 5 and 7%) by the manual method and calcination. The analysis of the microstructure was performed by means of a high resolution electron microscope (SEM-FEG) and a digital Micro Durometer was used for the Vickers hardness test (Micromet 2100) with a load of 50 kgf for 30 seconds. Fifteen specimens per group were made, totaling 120 specimens. Data were subjected to analysis of variance (two way- ANOVA) followed by the Tukey's test at a 5% significance level. In the microstructural evaluation, the method of calcination showed better distribution of NPZnO in the GIC matrix, regardless of the concentration used. The calcination also provided higher microhardness values for all concentrations, being higher for 7%. Thus, it can be concluded that the addition of NPZnO to GIC by means of calcination proved to be a promising method because it showed the best results for the physical properties studied.

Keywords: Glass ionomer cement. Nanoparticles. Microhardness. Scanning electron microscopy

Introdução

O cimento de ionômero de vidro (CIV) foi introduzido na Odontologia na década de 1970 pelos pesquisadores Wilson & Kent²⁸. Tal material ganhou espaço na Odontologia em decorrência de suas particularidades, como liberação de flúor, adesão às estruturas dentárias¹⁸, biocompatibilidade⁸ baixa citotoxicidade¹⁵.

Contudo, mesmo diante de características desejáveis, o ambiente oral representa muita agressividade aos materiais restauradores, uma vez que estes sofrem ataque hidrolítico, enzimático, variações de pH, temperatura e desgaste exercido pelas forças mastigatórias², o que o torna susceptível a falhas e insucesso clínico.

Assim, diferentes formulações do CIV são oferecidas constantemente no mercado odontológico, a fim de melhorar suas propriedades biológicas, físicas e mecânicas^{6,14}. Dentre as propriedades mecânicas, a microdureza é definida como a resistência de um material à indentação ou penetração, a qual aponta a capacidade do mesmo em resistir ao alto impacto mastigatório².

As propriedades mecânicas do CIV estão fortemente relacionadas à microestrutura do material¹⁹, e esta por sua vez, ao tamanho e distribuição de suas partículas²⁰. De acordo com Prentice LH et al.²³, a distribuição homogênea de partículas extremamente pequenas entre as grandes partículas do CIV, podem proporcionar elevada densidade ao material e, conseqüentemente, maior resistência mecânica.

Para tal finalidade, nos últimos anos o emprego da nanotecnologia tem intensificado em várias áreas¹⁶, entre elas a Odontologia¹. As NP, com tamanho de cerca de 100 nanômetros²⁷, têm a capacidade de preencherem os espaços entre as partículas de vidro do CIV, elevando sua densidade e conseqüentemente suas propriedades mecânicas¹⁷. Entretanto, a adição de NP aos materiais odontológicos deve ser melhor elucidada, uma vez que diferentes formas de manipulação podem levar a diferentes resultados. Prentice et al.²⁴ observaram que as NP têm a tendência de formarem aglomerados³⁰, ou seja, não apresentam distribuição homogênea, que pode ser provocada pela mistura manual entre as mesmas e o material restaurador, levando muitas vezes a formação de trincas e pontos de fratura no CIV.

Assim, mais estudos são necessários para avaliar a adição das NP ao CIV, na busca de novos métodos de mistura para evitar possíveis alterações do material. Neste trabalho o método de homogeneização adotado foi à calcinação. Um método empregado de maneira ampla na indústria, que consiste no tratamento térmico, capaz de mudar a microestrutura do material, além de permitir uma grande homogeneização entre os elementos do sistema⁴.

Proposição

Avaliar a microdureza de superfície e a microestrutura de um CIV de alta viscosidade, após adição de diferentes concentrações em peso de NPZnO (3%, 5% e 7), por meio do método da calcinação.

Materiais e Métodos

Síntese das NPZnO

As NP utilizadas nesse estudo foram sintetizadas pelo Grupo de Crescimento de Cristais e Materiais Cerâmicos do Instituto de Física de São Carlos, da Universidade de São Paulo – USP.

A síntese foi realizada por meio do Método de Pechini²¹, o qual permite obter um polímero homogêneo organo-metálico. O metal é incorporado na cadeia principal do polímero sendo sua principal vantagem a obtenção de partículas nanométricas monodispersas que podem ser obtidas a temperaturas relativamente baixas.

Processo de mistura entre as NPZnO e o CIV

Método Manual

As NPZnO, com tamanho médio entre 20 a 40 nm, foram adicionadas nas concentrações de 3%, 5% e 7% em peso ao CIV Ketac Molar EasyMix (3M ESPE, Brasil, lote: (70201119073). Para isso, foi realizada a pesagem do pó do CIV e das NPZnO com auxílio de balança analítica de precisão 0,001mg (APX-200, Denver Instruments Company), para obtenção das concentrações em peso. A incorporação das NP foi realizada manualmente com espátula plástica, em várias direções por pelo menos, 30 segundos, sobre bloco de espatulação. Após homogeneização dos pós de CIV e NPZnO, realizou-se a manipulação do pó resultante com o líquido, por meio de espatulação, de acordo com as recomendações do fabricante.

Método Calcinação

A pesagem dos pós, para obtenção das concentrações em peso, foi realizada como já descrito no método manual. Logo após, o sistema (CIV + NPZnO) foi inserido em um recipiente de teflon juntamente com bolas de zircônias estabilizadas (ZrO₂ com tamanho 0,94 mm) e álcool isopropílico (Anidrol, Diadema – SP) como solvente, para meio de moagem. O recipiente foi fechado e levado a um moinho de bolas por 24 horas. A moagem teve como finalidade diminuir efetivamente o tamanho das partículas. Após esse procedimento, o conteúdo final passou por uma peneira de

malha de nylon (45μ) e então os pós ficaram por 24 horas em repouso, para total evaporação do solvente. Em seguida, o conteúdo passou por moagem manual em almofariz de ágata, com auxílio de um pistilo, durante 5 minutos. Posteriormente, o sistema (CIV + NPZnO) foi calcinado em forno tipo mufla, a temperatura de 250°C por 40 min, e então armazenado em frascos de vidro.

Desta forma, obteve-se 8 grupos experimentais apresentados no quadro 1.

Quadro 1: Distribuição dos grupos experimentais de acordo com o método de inserção, concentrações de NPZnO e número de espécimes. Araraquara, 2016.

Inserção NPZnO	Concentração NPZnO	n
Manual	Controle	15
	3% de NPZnO	15
	5% de NPZnO	15
	7% de NPZnO	15
Calcinado	Controle	15
	3% de NPZnO	15
	5% de NPZnO	15
	7% de NPZnO	15

Análise Microestrutural

Para observar a morfologia, o tamanho e a homogeneidade das partículas obtidas após a inserção das NPZnO ao CIV, pelo método manual e por calcinação, foi realizada análise microestrutural com auxílio de Microscópio Eletrônico de Varredura de Alta resolução (MEV-FEG - Jeol 7001f) .

Para isso, a amostra na forma de pó, foi dispersa em um líquido apolar (álcool isopropílico), e submetido ao ultrassom (Gnatus, SP-Brasil) durante 10 minutos. Uma gota dessa dispersão foi depositada sobre um substrato de silício fixado sobre um *stub*, e em seguida, introduzido na câmara do MEV-FEG para a realização das análises.

Microdureza Vickers

Foi pesada em balança analítica, uma colher medida do sistema (CIV + NPZnO), obtido tanto pelo método manual quanto pelo calcinado, por 10 vezes pelo mesmo pesquisador. A média aritmética dos valores obtidos foi utilizada para a determinação da massa de pó utilizado no momento da espatulação, juntamente com o líquido, o qual foi vertido em ângulo de 90° com o bloco de espatulação.

Após a espatulação, o material foi inserido, em uma única porção, em matrizes de teflon com dimensões de 3mm de altura e 3mm de diâmetro, com auxílio de uma de uma seringa Centrix (DFL e Comércio S.A., Rio de Janeiro, RJ). Em seguida, o conjunto foi recoberto com uma tira de poliéster (TDV, São Paulo-Brasil), sobre a qual foi depositada uma placa de vidro e um peso de 200g para planificação e eliminação de excesso de material. Após a presa inicial, os corpos-de-prova de foram armazenados em estufa a $37 \pm 1^\circ \text{C}$, com 95% de umidade por 24 horas.

Os corpos-de-prova receberam então, acabamento e polimento com lixas d'água de granulação 800, 1200 e 4000, em politriz (APL 4, Arotec, Cotia, SP) a 600 rpm, sob refrigeração, para promover lisura superficial adequada para a leitura da microdureza.

A microdureza Vickers (VHN) foi analisada com auxílio de microdurômetro digital (Micromet 2100 - Buehler Ltda., Lake Bluff, Illinois, EUA). Foi aplicada sobre a superfície dos corpos-de-prova, divididos em quatro quadrantes, uma carga de 50 kgf durante 30 segundos. Em cada quadrante foram realizadas duas impressões com 100 μm de distância entre elas, perfazendo um total de oito valores, os quais resultaram na média final de microdureza de cada corpo de prova.

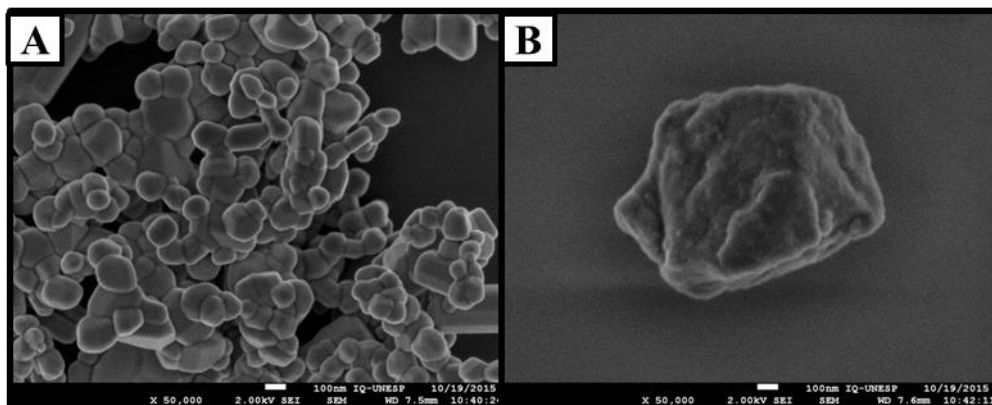
Análise Estatística

Para todos os procedimentos estatísticos, adotou-se nível de significância de 5%. Para todas as variáveis, em todos os grupos, foi constatada distribuição normal ($p > 0,05$) e homogeneidade das variâncias a partir do teste de Shapiro-Wilk e Levene, respectivamente, confirmando os pressupostos para aplicação de um teste paramétrico para amostras independentes. Dessa forma, os valores correspondentes às médias de microdureza dos espécimes dos grupos avaliados foram submetidos à análise de variância a dois fatores (ANOVA two-way). O teste de Tukey foi aplicado para identificação das diferenças entre os grupos por meio de comparações múltiplas, adotando-se nível de significância de 5%.

Resultados

Na Figura 1, pode-se observar a ilustração das NPZnO (A) e CIV (B). Pode-se observar o pequeno tamanho das NPZnO quando comparadas às partículas do CIV, assim como seu formato mais uniforme.

Figura 1. Imagem das NPZnO (A) e de uma partícula de vidro do CIV (B). Araraquara, 2016.



Na Figura 2, observamos as imagens após adição de NPZnO ao CIV pelo método manual (A, C e E) e pela calcinação (B, D e F).

Pelo método manual observa-se que em todas as concentrações de NP (3%, 5% e 7%) houve formação de aglomerados. Entretanto pelo método da calcinação, observa-se boa distribuição entre os pós do CIV e das NPZnO, sem agregação entre as NP, demonstrando homogeneização entre os dois pós.

Em decorrência das diferentes concentrações de NP, para melhor visualização, o grupo manual foi utilizado aumentos no MEV- FEG em resolução decrescente (50.000x, 25.000x e 10.000x).

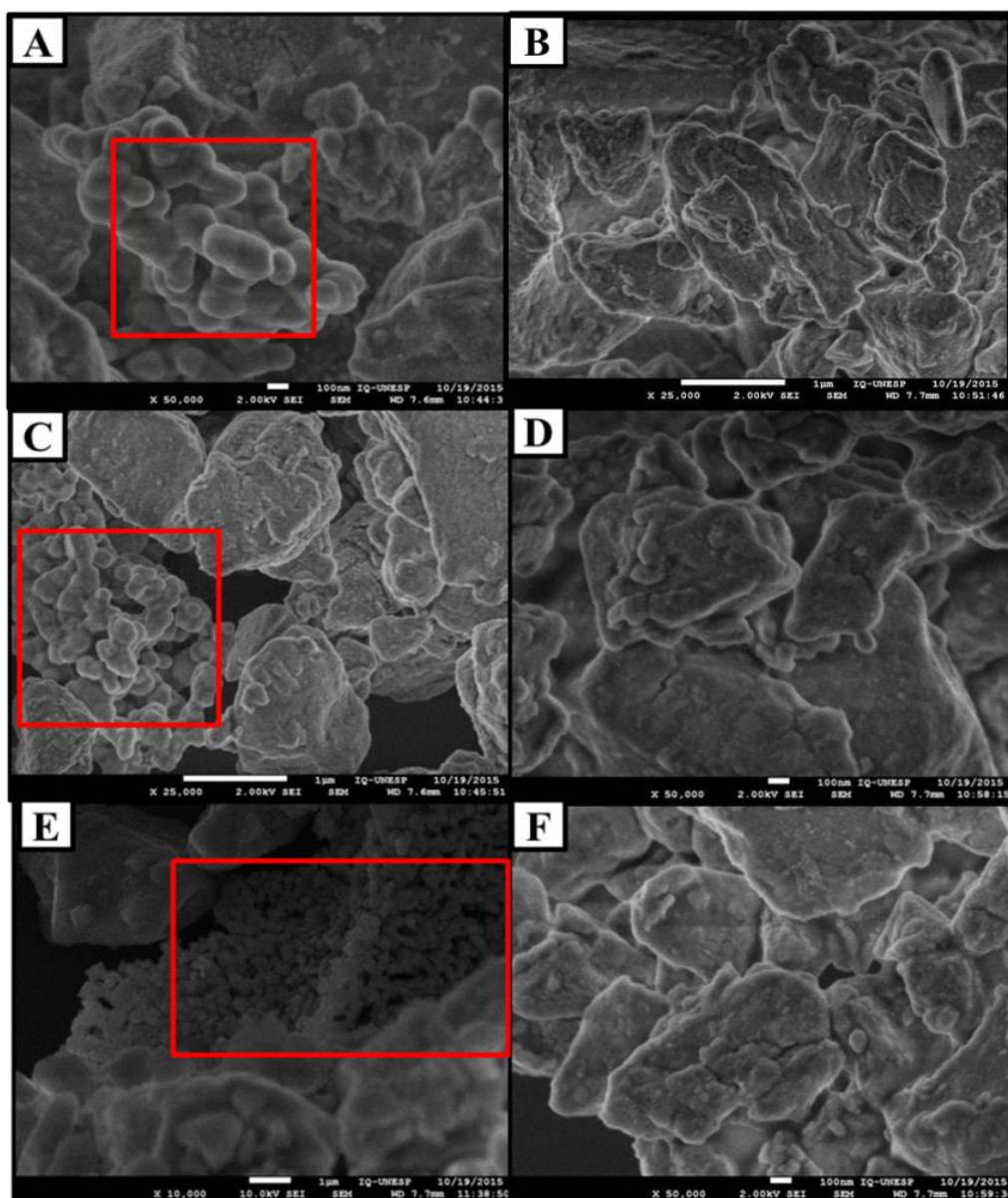
Na tabela 1 observa-se os resultados referentes a análise de variância para avaliação das diferentes concentrações de NP, e suas interações sobre a microdureza dos diferentes grupos experimentais.

Tabela 1- Análise de variância para avaliação das diferentes concentrações de nanopartículas, e suas interações sobre a microdureza dos diferentes grupos experimentais. Araraquara, 2016.

Efeito	SQ	gl	QM	p
Grupos	34466,851	7	4923,836	0,000*
Resíduo	8097,783	112	72,302	
Total	42564,633	119		

* Significante ($p < 0,05$).

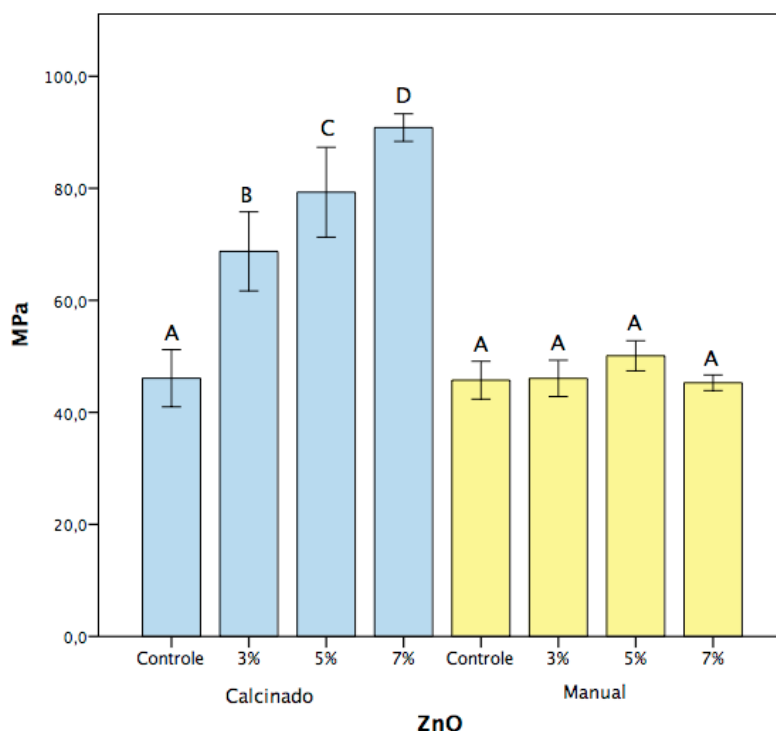
Figura 2. Incorporação de NPZnO ao CIV pelo método manual (A-3%, C-5% e E-7%) e incorporação de NPZnO ao CIV pela calcinação (B-3%, D-5% e F-7%). Araraquara, 2016.



 - indicação de aglomerados de NPZnO

Observa-se no Gráfico 1, que houve aumento de microdureza estatisticamente significativo para o grupo que adicionou de NPZnO ao CIV pelo método da calcinação. Nota-se ainda, que a concentração de 7% da NPZnO apresentou os melhores resultados.

Gráfico 1: Valores médios e desvios-padrão do teste de microdureza Vickers (MPa) para os grupos avaliados. Araraquara, 2016.



Letras diferentes indicam diferença estatística entre os grupos experimentais. (Teste de Anova two-Way e teste post-hoc de Tukey, ($p < 0,05$)).

Discussão

Durante o desenvolvimento e aperfeiçoamento dos materiais odontológicos, muita atenção deve ser voltada para a manutenção de suas propriedades física, mecânicas, químicas e biológicas, favoráveis e responsáveis pelo sucesso clínico das restaurações.

A baixa resistência mecânica inerente aos CIV convencionais¹² representa uma limitação do material diante de sua indicação clínica, quando utilizados em restaurações, que serão submetidas a um grande estresse mastigatório². Assim, alguns estudos têm avaliado as propriedades mecânicas, físicas e biológicas do CIV, após a adição de diferentes materiais em sua composição^{9,13} e mais recentemente, tem-se aplicado os conceitos da nanotecnologia aos materiais restauradores com a utilização de diferentes NP, entre elas a hidroxiapatita²⁰, zircônia²⁵, dióxido de titânio^{7,26} e óxido de zinco²². As NPZnO apresentam condutividade elétrica, térmica, absorção óptica e estabilidade em elevadas temperaturas, além de propriedades biológicas, como sua ação antimicrobiana¹⁷.

Segundo Prentice et al.²⁴, a forma de incorporação das NP ao CIV é um fator importante, uma vez que quanto melhor for sua distribuição e dispersão no

material, melhores serão suas propriedades físicas e mecânicas. O tamanho reduzido das NP permitem que ocupem os espaços entre as grandes partículas de vidro do CIV, reduzindo assim, espaços vazios e agindo como sítios adicionais de ligação para o ácido poliacrílico, garantindo maior homogeneidade da superfície. Resultados de Moshaverinia et al.²⁰(2008) também corroboram Prentice, quando observaram, após incorporarem NP de hidroxiapatita e fluorapatita a 5% a um CIV convencional, a criação de regiões de reforço do material, em função de sua melhor distribuição.

Sabe-se, porém, da tendência que possuem as NP, em formarem aglomerados no interior do material restaurador, devido a sua alta energia superficial³⁰, sendo esta característica intensificada em função do método de adição da mesma.

Diminuição da resistência à compressão e microdureza de um CIV, puderam ser observadas por Prentice et al.²⁴, após adição de NP BaSO₄ pelo método de espatulação manual. Observaram também, por meio de microscópio eletrônico de transmissão (MET), presença de aglomerados de NP, os quais foram considerados responsáveis pelas alterações física e mecânica do material.

A técnica manual seja na inserção das NP aos materiais ou na própria manipulação dos mesmos, tem demonstrado ser um método frágil e passíveis de erros³. Dowling et al.⁵ 2009, observaram que CIV encapsulados obtiveram aumento significativo na resistência à compressão e ao desgaste quando comparados com CIV manipulado manualmente. Os autores relatam que a manipulação manual pode induzir a uma grande variabilidade nas características do material, devido à imprecisão do proporcionamento pó/líquido, uma vez que a densidade do pó, o ângulo de posicionamento e a pressão exercida no conta gotas do líquido são variáveis. Estes dados corroboram os achados de Garcia-contreras et al.¹¹, os quais observaram aumento da microdureza, flexão e compressão ao adicionarem NP de dióxido de titânio ao CIV, com auxílio de sonificador. Porém estudo de Fleming and Zala et al.¹⁰ relatam que o uso de mistura mecânica, pode incorporar poros nos materiais encapsulados.

Com isso, esse estudo, buscou um método padronizado para a de inserção das NP ZnO ao CIV, procurando minimizar a tendência natural das NP de se agregarem e possibilitar sua dispersão de forma mais homogênea no interior do material.

Empregou-se assim, o método da calcinação, muito utilizado em diversas áreas, que consiste no tratamento térmico aplicado a quaisquer substâncias sólidas, com o objetivo de atingir sua decomposição térmica e mudança de sua estrutura, tornando-a homogênea e uniforme.

Não há estudos na literatura que relatem o uso desse método no processo de misturas das NP ao CIV. Pesquisas relacionadas a sua eficácia são amplamente encontradas na indústria química, para modificação das superfícies dos metais ou na produção de ligas metálicas. Por meio do método de calcinação, Yu et al. 2008²⁹, observaram que o aumento de temperatura (de 300°C a 500°C) inerente ao método, causou diminuição no tamanho médio dos cristalitos de trióxido de tungstênio, assim como da quantidade de poros, além de resultar em alterações da morfologia superficial. A agregação das NP pode comprometer as propriedades físicas e mecânicas do CIV, pois resultam em pontos de propagação de trincas e fraturas, levando ao insucesso clínico²⁴. Isto ocorre, pois os agregados de NP interferem nas ligações cruzadas durante a reação de presa do CIV, além de impedir o preenchimento dos espaços vazios entre as partículas de vidro²³. Assim, baseado nas vantagens do processo de calcinação, este estudo a indica como uma técnica promissora para a inserção de NP em CIV.

Ao modificar um material restaurador, deve-se observar e entender a relação entre suas propriedades e sua microestrutura. Neste estudo, foi utilizado o MEV- FEG, o qual permitiu a visualização de estruturas que indicaram que o método de mistura manual de NPZnO ao CIV apresentou formação de aglomerados em todas as concentrações testadas (Figuras 2A, 2C e 2E). O método da calcinação, porém, resultou em maior homogeneização entre os pós das NP e do CIV (Figuras 2B, 2D e 2F). Pode-se inferir que este fato tenha influenciado na resistência à microdureza do material testado, pois esta aconteceu em todos os grupos experimentais realizados pelo método da calcinação, sendo o melhor resultado encontrado para o grupo de concentração 7 % de NPZnO (Gráfico 1). As imagens obtidas neste estudo (Figura 2) demonstram que o método de calcinação permitiu melhor distribuição das NP no CIV, e preenchimento de espaços entre as partículas de vidro. Estes resultados que vão contra aqueles encontrados por Esalka et al.⁷, os quais, após adição manual de NP de dióxido de titânio ao CIV, observaram diminuição da microdureza, proporcional ao aumento de concentração das NP, devido ao enfraquecimento do material.

Com a utilização do método manual para adição das NP aos CIV, este estudo observou aumento da microdureza ao acrescentar NPZnO a 7%, o que leva a entender que, assim como exposto por Esalka et al.⁷, essa concentração promoveu menor interferência nas ligações químicas que ocorrem durante a reação de presa do material.

Materiais que apresentam bons valores de microdureza indicam facilidade de acabamento, polimento, boa resistência ao uso, com menor formação de riscos ou

ranhuras, dificultando a formação de biofilme dental. Assim, apresentam também menor risco de comprometimento de sua resistência à fadiga e falhas estéticas²⁶.

O método de Pechini utilizado no presente estudo para sintetizar as NP, também pode ser considerado um processo químico promissor, uma vez que é possível controlar o tamanho das partículas, obter alta pureza e homogeneidade química, além de ser de baixo custo pois não necessita de aparelhos sofisticados para sua realização²¹.

Com resultados obtidos, observamos que a incorporação das NPZnO pelo método da calcinação demonstrou ser eficiente em relação a melhor distribuição e homogeneização da mistura (NP+CIV), assim como na microdureza. Dessa forma, é necessária a realização pesquisas visando analisar outras propriedades desse CIV experimental, como liberação de flúor, solubilidade, biocompatibilidade e citotoxicidade, a fim de elucidar melhor sua longevidade clínica.

Conclusão

Pode-se concluir que a adição de diferentes concentrações de NPZnO ao CIV pela calcinação, demonstrou ser um método promissor pois, proporcionou melhor distribuição e homogeneização na matriz do CIV, além de oferecer maiores valores de microdureza, principalmente na concentração de 7%.

Referencias Bibliográficas

1. Abiodun-Solanke I, Ajayi D, Arigbede A. Nanotechnology and its Application in Dentistry. Ann Med Health Sci Res. 2014;4:171-7.
2. Anusavice KJ. Phillips – Materiais Dentários. São Paulo: Elsevier Editora; 2005.
3. Billington RW, Williams JA, Pearson GJ. Variation in powder/liquid ratio of a restorative glass-ionomer cement used indental practice. British Dental Journal. 1990;169:164-7.
4. Chiaverini, V. Tecnologia Mecânica. Estruturas e Propriedades dos Metais e Ligas - Processos de Fabricação. São Paulo: McGraw-Hill do Brasil;1986.
5. Dowling AH, Fleming GJ. Are encapsulated anterior glass-ionomer restoratives better than their hand-mixed equivalents? J Dent. 2009;37:133-40.

6. El-Negoly AS, El-Fallal AA, El-Sherbiny IM. A new modification for improving shear bond strength and other mechanical properties of conventional glass-ionomer restorative materials. *J Adhes Dent.* 2014;16:41-7.
7. 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;39:589-98.
8. Felton DA, Cox CF, Odom M, Kanoy BE. Pulpal response to chemically cured and experimental light-cured glass ionomer cavity liners. *J Prosthet Dent.* 1991;65:704-12.
9. Fleming GJP, Marquis PM, Shortall ACC. The influence of clinically induced variability on the distribution of compressive fracture strengths of a hand-mixed zinc phosphate dental cement. *Dent Mater.* 1999;15:87-97.
10. Fleming GJP, Zala DM. An assessment of encapsulated versus hand-mixed glass ionomer restoratives. *Oper Dent.* 2003;28:168-77.
11. Garcia-Contreras R, Scougall-Vilchis RJ, Contreras-Bulnes R, Sakagami H, Morales-Luckie RA, Nakajima H. Mechanical, antibacterial properties and resistance of nano-titanium enriched union with glass ionomer cement. *J Appl Oral Sci.* 2015;23:321-8.
12. Gateau P, Dayley B. In vitro resistance of glass ionomer cements used in post-and-core applications. *J Prosthet Dent.* 2001;86:149-55.
13. Iz SG, Ertugrul F, Eden E, Gurhan SI. Biocompatibility of glass ionomer cements with and without chlorhexidine. *Eur J Dent.* 2013;7:89-93.
14. Klabunde KJ. *Nanoscale materials in chemistry.* New York: John Wiley & Sons. 2001.
15. Lan WH, Lan WC, Wang TM, Lee YL, Tseng WY, Lin CP, Jeng JH, Chang MC. Cytotoxicity of conventional and modified glass ionomer cements. *Oper Dent.* 2003;28:251-59.
16. Masciangioli T, Zhang WX. Environmental technologies at the nanoscale. *Environ Sci Technol.* 2003;37:102A-108A.
17. Mayrinck C, Raphael E, Ferrari J L, Schiavon M A. Synthesis, Properties and Applications of Nanostructured Zinc Oxide. *Rev. Virtual Quim.* 2014;6:1185-1204.
18. McLean JW, Nicholson JW, Wilson AD. Proposed nomenclature for glass-ionomer dental cements and related materials. *Quintessence Int.* 1994;25:587-9.

19. Moshaverinia A, Ansari S, Movasaghi Z, Billington RW, Darr JA, Rehman IU. Modification of conventional glass-ionomer cements with N vinylpyrrolidone containing polyacids, nanohydroxyand and fluorapatite to improve mechanical properties. *Dent Mater.* 2008;24:1381-90.
20. Moshaverinia A, Ansari S, Moshaverinia M, Roohpour N, Darr J, Rehman I. Effects of incorporation of hydroxyapatite and fluoroapatite nanobioceramics into conventional glass-ionomer cements (GIC). *Acta Biomater.* 2008;4:432–40
21. 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
22. Pranav VP, Nivedhitha MS, Nishad NT, Soman D. Effects of zinc oxide nanoparticles on combination with conventional glass ionomer cement: in vitro study. *Adv Hum Biol.* 2014;4:31-6
23. Prentice LH, Tyas MJ, Burrow MF. The effect of particle size distribution on an experimental glass-ionomer cement. *Dent Mater.* 2005;21:505-10.
24. 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;22:746-51.
25. Semyari H, Sattari M, Atai M, Pournasir M. The effect of nanozirconia mixed with glass-ionomer on proliferation of epithelial cells and adhesive molecules. *J Periodontol Implant Dent.* 2011;3:63–8.
26. 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;27:972-82.
27. Uskokovic V. Nanotechnologies: What we do not know. *Tec in Soc.* 2007; 29(2):43–61
28. Wilson AD, Kent BE. A new translucent cement for dentistry: the glass ionomer cement. *Br Dent J.* 1972;132:133-5.
29. Yu J, Qi L, Cheng B, Zhao X. Effect of calcination temperatures on microstructures and photocatalytic activity of tungsten trioxide hollow microspheres. *J Hazard Mater.* 2008;160:621-8.
30. Zhao S, Chen S, Li D, Ma H. Phase transfer of Ag nanoparticles by help of centrifugation. *Colloid Surface.* 2004; 242(1-3):145-9.

4 Publicação 2

Adição de Nanopartículas de Óxido de Zinco a um Cimento de Ionômero de Vidro Pelo Método de Calcinação: Resistência à Compressão Axial, à Tração Diametral e à Flexão.*

Souza MIAV¹, Rastelli ANS², Cilense M³, Zuanon ACC⁴

1-Mônica Irma Aparecida Valdeci de Souza

telephone: 5511975782501

e-mail: cristina_monicas@hotmail.com

Post-graduate Student in Paediatric Dentistry, Department of Paediatric Clinics, Dental School of Araraquara, Univ. Estadual Paulista – Unesp, Araraquara, São Paulo, Brazil

2-Profª. Dra. Alessandra Nara de Souza Rastelli

telephone: 551633016524

e-mail: alrastelli@foar.unesp.br

Assistant Professor, Department of Restorative Dentistry, Dental School of Araraquara, Univ. Estadual Paulista – Unesp, Araraquara, São Paulo, Brazil

3-Prof. Dr. Mario Cilense

telephone: 5516992625055

e-mail: mcilense@iq.unesp.br

Voluntary Retired Professor at the Chemical Institute

Univ. Estadual Paulista – Unesp, Araraquara, São Paulo, Brazil

4-Profª. Dra. Ângela Cristina Cilense Zuanon

telephone: 551633016335

e-mail: criszuanon@gmail.com

Adjunct Professor, Department of Paediatric Clinics, Dental School of Araraquara, Univ. Estadual Paulista – Unesp, Araraquara, São Paulo, Brazil

Corresponding author:

Profª. Dra. Ângela Cristina Cilense Zuanon

Univ. Estadual Paulista – Unesp, Araraquara, São Paulo, Brazil

Rua Humaitá, 1680 - Araraquara, SP – Brazil. CEP: 14801-903

Tel/Fax: 551633016335/33016329 e-mail: criszuanon@gmail.com

*Publicação de acordo com as normas da Journal Applied Oral Science

Resumo

Cimentos de ionômero de vidro (CIV) são materiais restauradores que possuem uso limitado na prática clínica, em função de sua baixa resistência mecânica. Estudos relatam a incorporação de nanopartículas de óxido de zinco (NPZnO) a este material, na tentativa de melhorar suas propriedades físicas. Assim, este estudo tem como objetivo avaliar a resistência à compressão axial, à tração diametral e à flexão do CIV Ketac Molar Easy Mix, após adição de NPZnO a 3, 5 e 7%, por meio do método de mistura manual e pela calcinação. Os testes para resistência mecânica foram realizados na máquina de testes universais (EMIC-DL 2000). Os dados foram analisados pela Análise de variância (ANOVA- two way) seguida do pós-teste de Bonferroni, com nível de significância de 5%. A adição de NPZnO pelo método calcinado aumentou significativamente os valores para a resistência a compressão axial, tração diametral e flexão. Assim, a adição de 5% de NPZnO ao CIV pelo método da calcinação demonstrou ser viável e eficiente, uma vez que resultou nos maiores valores para os testes realizados.

Palavras-Chave: Cimentos de ionômeros de vidro. Nanopartículas. Óxido de zinco

Abstract

Cement glass ionomer cement (GIC) are restorative materials that have limited use in clinical practice, due to its low mechanical strength. Studies report the incorporation of zinc oxide nanoparticles (NPZnO) to this material in an attempt to improve their physical properties. This study aims to evaluate the resistance to axial compression, diametral tensile strength and flexural strength of GIC Ketac Molar Easy Mix after adding NPZnO 3, 5 and 7%, by manual mixing method and the calcination. The mechanical strength tests were carried out in universal testing machine (EMIC-DL 2000). Data were analyzed by analysis of variance (ANOVA- two way) followed by Bonferroni post-test at 5% significance level. The addition of the calcined NPZnO method significantly increased values for resistance to axial compression, diametral tensile and bending. Thus, addition of 5% by calcining NPZnO the GIC method has proved to be feasible and effective, since it resulted in higher values for the tests.

Keywords: Cement glass ionomer. Nanoparticles. Zinc oxide

Introdução

Na odontologia moderna, o desenvolvimento de materiais restauradores baseia-se em fundamentações científicas e seguem metodologias criteriosas com a finalidade de manter suas propriedades mecânicas, físicas e biológicas favoráveis.

O cimento de ionômero de vidro (CIV), excelente opção como material restaurador, possui boa adesão à estrutura dental¹⁴, liberação de flúor¹⁹, expansão térmica similar ao dente e biocompatibilidade⁶ e baixa citotoxicidade¹². Porém, suas propriedades físicas e mecânicas limitam suas indicações clínicas^{2,23,28}. Assim mudanças na sua formulação original são frequentemente experimentadas, com o intuito de ampliar sua aplicabilidade clínica.

As Nanopartículas (NP) constituem objeto de estudo que vai de encontro a busca de melhores propriedades aos materiais restauradores. São materiais em escala nanométrica, nas dimensões entre 0,1nm-100nm, que apresentam elevada proporção entre área superficial e volume, além da alta reatividade, por possuírem maior número de átomos em sua superfície, quando comparadas com partículas maiores²⁵. Diversas NP já foram introduzidas em diferentes materiais odontológicos, como a hidroxiapatita, fluorapatita¹⁶, dióxido de titânio^{24,26} e zinco²⁰. As NP de óxido de zinco (NPZnO), possuem alto poder antimicrobiano¹, além de alguns estudos já terem comprovado sua eficácia na melhora de propriedades físicas e mecânicas de materiais restauradores^{5,9}.

Entretanto, o método de adição das NP aos materiais restauradores, deve ser considerado, pois a distribuição inadequada das mesmas pode alterar as propriedades físicas e mecânicas do material^{8,10}. As NP possuem a tendência natural de formarem aglomerados³⁰ e segundo Prentice et al.²¹, o método de inserção manual, contribuiu significativamente para esta situação.

Assim este estudo utilizou o método de calcinação, que consiste na oxidação de quaisquer substâncias sólidas, utilizando uma fonte de calor. O principal objetivo deste método é a decomposição térmica, produção de um óxido, além da mudança da estrutura do material. Assim, ao final do processo, obtêm-se um produto calcinado com características mais homogêneas⁴.

Proposição

Avaliar a resistência à compressão axial, à tração diametral e à flexão, após a adição de diferentes concentrações em peso de NPZnO (3%, 5% e 7%) a um CIV de alta viscosidade pelo método de calcinação.

Materiais e Métodos

As NPZnO utilizadas nesse estudo foram sintetizadas, por meio do Método de Pechini¹⁸, pelo Grupo de Crescimento de Cristais e Materiais Cerâmicos do Instituto de Física de São Carlos, da Universidade de São Paulo – USP. Possuíam tamanho médio entre 20 a 40 nm e foram adicionadas, nas concentrações de 3%, 5% e 7% em peso, ao CIV Ketac Molar EasyMix (3M ESPE, Brasil, lote: (70201119087), por meio dos métodos manual e pela calcinação (Quadro 1).

Quadro 1: Distribuição dos grupos experimentais de acordo com o método de inserção e concentrações de NPZnO. Araraquara, 2016.

Inserção NPZnO	Concentração NPZnO	n
Manual	Controle	15
	3% de NPZnO	15
	5% de NPZnO	15
	7% de NPZnO	15
Calcinado	Controle	15
	3% de NPZnO	15
	5% de NPZnO	15
	7% de NPZnO	15

Foi realizada a pesagem do pó do CIV e das NPZnO com auxílio de balança analítica de precisão 0,001mg (APX-200, Denver Instruments Company). No método manual, a incorporação das NPZnO foi realizada com auxílio de espátula plástica, com movimentos em várias direções por pelo menos, 30 segundos, sobre o bloco de espatulação. Após homogeneização dos pós CIV e NPZnO, realizou-se a manipulação do pó -líquido por meio de espatulação, de acordo com as recomendações do fabricante.

Para o método de calcinação, o CIV e as NPZnO foram pesados como descrito acima e inseridos em um recipiente de teflon, juntamente com bolas de zircônias estabilizadas com tamanho de 0,94 mm e álcool isopropílico (Anidrol, Diadema– SP) como solvente, para meio de moagem. O recipiente foi fechado e levado a um moinho de bolas por 24 horas. A moagem teve como finalidade diminuir efetivamente o tamanho das partículas. Após esse procedimento o conteúdo final passou por uma peneira de malha de nylon (45µ), e então os pós ficaram por 24 horas em descanso para total evaporação do solvente. Em seguida, o conteúdo passou por moagem manual em almofariz de ágata, com auxílio de um pistilo, durante 5 minutos.

Logo após, o sistema (CIV + NPZnO) foi calcinado em forno tipo mufla, à temperatura de 250°C por 40 min, e então armazenados em frascos de vidro.

Para todos os testes realizados foi utilizada máquina EMIC (Instron, DL MF-200, São José dos Pinhais, PR, Brazil), com célula de carga a 10kN e a uma velocidade de 0,5 mm/min.

Resistência à compressão axial

Os corpos de prova foram confeccionados com o auxílio de matriz bipartida, com dimensões de 6mm de altura por 4mm de diâmetro (ADA/66), polidos com lixa de granulação 600 e armazenados em água destilada a 37°C, por 24 horas.

O valor de resistência à compressão (MPa) para cada espécime foi obtido a partir do software ligado a própria máquina de ensaios.

Resistência a tração diametral

Com auxílio de uma matriz bipartida com dimensões internas de 4mm de altura por 6mm de diâmetro (ADA/66), confeccionou-se os corpos de provas, os quais foram armazenados em água destilada em 37°C por 24 horas. Logo após, foram posicionados entre as plataformas da máquina EMIC, de modo que o seu diâmetro (6mm) ficasse perpendicular as mesmas. A plataforma superior, acoplada à célula de carga, possibilitou a ação da força compressiva vertical ao longo do corpo de prova até que se fraturasse. No momento da fratura, o valor correspondente (MPa) foi registrado pelo software ligado a própria máquina de ensaios.

Resistência Flexural

Os corpos de prova foram confeccionados de acordo com a ISO 4049, com dimensões internas de 25 mm de comprimento, por 2 mm de largura e 2 mm de altura, com o auxílio de uma matriz metálica bipartida. Foram polidos com lixa de granulação 600 e posteriormente, armazenadas em água a 37°C, por 24 horas.

Para a realização do teste a carga aplicada pela máquina de testes localizou-se no seu centro do espécime (teste de flexão em três pontos). O valor (MPa) para cada corpo de prova foi obtidos a partir do software ligado a própria máquina de ensaios.

Análise Estatística

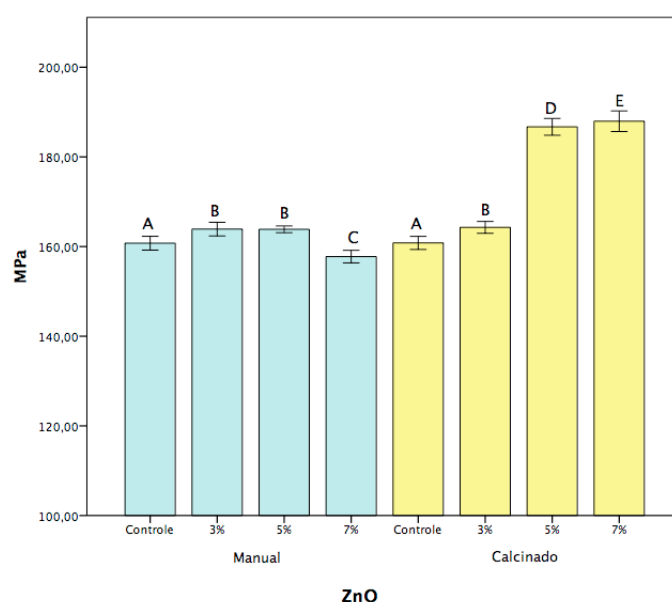
Para todos os procedimentos estatísticos, adotou-se nível de significância de 5%. Para todas as variáveis, em todos os grupos, a aderência dos dados à distribuição normal e a homogeneidade de variância foram testadas pelo teste de

Shapiro-Wilk e Levene, respectivamente. Foi constatada distribuição normal ($p > 0,05$) e homogeneidade das variâncias, e um teste paramétrico para amostras independentes foi aplicado. Dessa forma, os valores correspondentes às médias de resistência à compressão, à tração diametral e à flexão dos grupos avaliados foram submetidos à análise de variância a um fator (ANOVA two-way). O teste de Bonferroni foi aplicado para identificação das diferenças entre os grupos por meio de comparações múltiplas, adotando-se nível de significância de 5%.

Resultados

No Gráfico 1, observa-se os valores obtidos para o teste de compressão axial.

Gráfico 1. Valores médios e desvios-padrão do teste de compressão axial (MPa) para os grupos avaliados. Araraquara, 2016



Letras diferentes indicam diferença estatística entre os grupos experimentais. (Teste de Anova two-Way e teste post-hoc de Bonferrone, $p < 0,05$).

O resultado obtido a partir da análise de variância para os diferentes grupos experimentais está apresentado na Tabela 1.

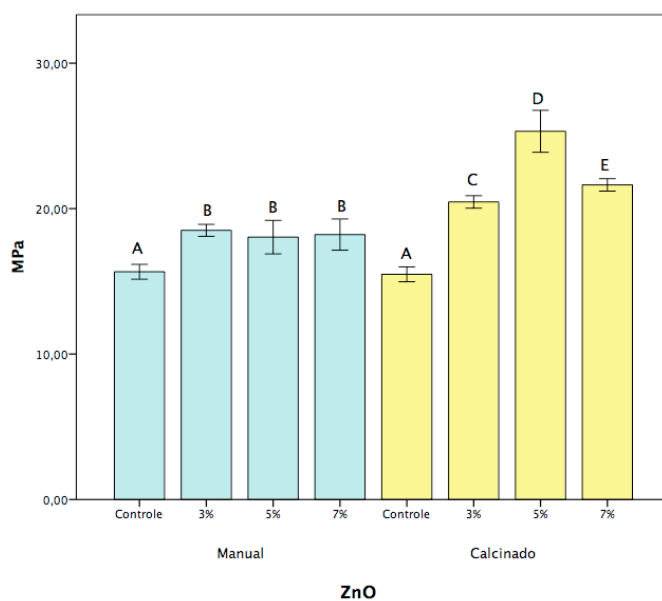
Tabela 1- Análise de variância para avaliação das diferentes concentrações de NP, e suas interações sobre a compressão axial. Araraquara, 2016.

Efeito	SQ	gl	QM	p
Grupos	15073,850	7	2153,407	0,000*
Resíduo	69,616	112	0,622	
Total	15143,466	119		

* Significante-($p < 0,05$)

No gráfico 2 pode-se observar os valores obtidos no teste de tração diametral para os diferentes grupos experimentais.

Gráfico 2. Valores médios e desvios-padrão da tração diametral (MPa) para os grupos avaliados. Araraquara, 2016.



Letras diferentes indicam diferença estatística entre os grupos (Teste de Anova two-Way e teste post-hoc de Bonferroni, $p < 0,05$).

O resultado obtido a partir da análise de variância com relação a tração diametral, para os diferentes grupos experimentais está apresentado na Tabela 2.

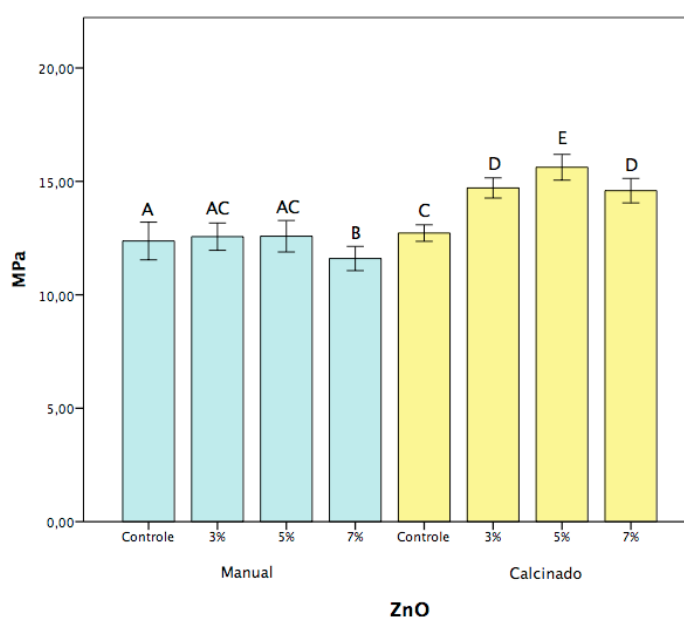
Tabela 2 - Análise de variância para avaliação das diferentes concentrações de nanopartículas, e suas interações sobre a tração diametral. Araraquara, 2016.

Efeito	SQ	gl	QM	p
Grupos	1110,472	7	158,639	0,000*
Resíduo	19,659	112	0,176	
Total	1130,131	119		

* Significante ($p < 0,05$).

O gráfico 3 demonstra os valores obtidos para o teste de resistência a flexão.

Gráfico 3- Valores médios e desvios-padrão da resistência a flexão (MPa) para os grupos avaliados. Araraquara, 2016



Letras diferentes indicam diferença estatística entre os grupos (Teste de Anova two-Way e teste post-hoc de Bonferroni, $p < 0,05$).

O resultado obtido a partir da análise de variância dos valores referentes ao teste de resistência à flexão, para os diferentes grupos experimentais está apresentado na Tabela 3.

Tabela 3 - Análise de variância para avaliação das diferentes concentrações de nanopartículas, e suas interações sobre a flexão. Araraquara, 2016.

Efeito	SQ	gl	QM	p
Grupos	212,600	7	30,371	0,000*
Resíduo	9,679	112	0,086	
Total	222,279	119		

* Significante ($p < 0,05$).

Discussão

Na prática clínica a reconstrução dos tecidos dentários é um dos procedimentos realizados com maior frequência, muitas vezes com insucesso, devido ao grande número de falhas em restaurações que ocorrem em um período curto de tempo, sendo inevitável a troca das mesmas^{13,15,17,26}. Grande número de falhas ocorre devido a frágil resistência à fratura dos materiais restauradores. Por isso, se faz necessário o conhecimento das propriedades físicas e mecânicas do tecido dentário e dos materiais restauradores, uma vez que ambos são constantemente submetidos a esforços mecânicos oriundos das forças mastigatórias e, algumas vezes, de forças parafuncionais²².

Assim, o estudo dos materiais restauradores e de seu desenvolvimento, buscando melhores propriedades, é necessário para conseguir-se, cada vez mais, sucesso clínico. Uma opção nos estudos atuais, volta-se para a utilização de NP associadas aos materiais odontológicos, como realizado nesse estudo, a partir da adição de 3%, 5% e 7% de NPZnO a um CIV restaurador.

A incorporação de NPZnO pelo método manual, resultou em valores de resistência à compressão axial inferiores àqueles obtidos pelo método da calcinação, quando da utilização de NP a 5 e 7%, sendo que o último, aumentou consideravelmente os valores para esta propriedade mecânica (Tabela 1, Gráfico 1). Pode-se notar também, que embora na concentração de 7% houve diminuição da resistência à compressão axial quando da utilização do método manual, a tendência foi obter maiores valores com o aumento da concentração das NP (Gráfico 1). Prentice et al.²¹, observaram diminuição da resistência à compressão axial de um CIV após o aumento de concentrações de NP YbF₃, adicionadas manualmente. De acordo com os autores, a dispersão não homogênea das NP ocasionada pela manipulação manual, contribuiu com a tendência que as NP têm na formação de aglomerados, os quais podem ter agido como pontos de propagação de fratura do material.

A importância da adequada distribuição das NP no material restaurador, também foi mencionada por Moshaverinia et al.¹⁶ (2008). Os autores observaram melhora na resistência a compressão após adicionarem, manualmente, 5% de NP de hidroxiapatita e fluorapatita a um CIV. Concluíram que as NP são capazes de ocupar os espaços vazios entre as partículas de vidro do CIV, reforçando o material.

O método da calcinação, realizado neste estudo, apresentou os maiores valores com relação aos testes realizados, possivelmente em função da melhor homogeneização das NP no interior do CIV (Gráficos 1,2 e 3).

A tensão que sofrem os materiais restauradores em decorrência do estresse que sofrem durante sua vida funcional, resulta em rachaduras que se propagam em sua microestrutura, ocasionando sua fratura. Assim, o estudo da força de coesão dos materiais restauradores, realizado pelo teste de tração, também é muito importante para permitir a obtenção de maiores conhecimento em busca da maior longevidade clínica dos mesmos.

Neste estudo, realizou-se o teste de tração diametral, devido ao fato de que o CIV é um material frágil, que se fratura com muita facilidade. Assim, realizou-se uma força vertical compressiva, pois de acordo com Xie et al.²⁷, o insucesso de testes realizados com o CIV ocorre mais pela carga de tração, que pela força de compressão.

Observou-se assim, que a resistência à tração diametral para os grupos que sofreram inserção manual, foi maior para os aqueles que possuíam NPZnO (Gráfico 2). Entretanto, quando comparados os dois métodos e manipulação, a calcinação apresentou os maiores valores para tração diametral para todas as concentrações utilizadas, sendo maior quando adicionada na concentração de 5%. Assim como Gu et al.⁹(2005), a incorporação de grande volume de NP na matriz do CIV, buscando maior concentração das mesmas no material, pode refletir na diminuição de sua resistência mecânica. Estes autores adicionaram NP de hidroxiapatita ao CIV nas concentrações de 4, 12, 28 e 40 % em volume, e observaram que a resistência à tração diametral aumentou até a concentração de 12%, não apresentando bons resultados a partir das maiores concentrações.

A flexão máxima dos materiais restauradores também é uma importante propriedade a ser considerada, pois está relacionada à natureza dinâmica das tensões existentes na mastigação. Assim, o teste de resistência à flexão pode ser utilizado para quantificar a resistência à fratura dos materiais, pois consiste em um ensaio mecânico confiável e de fácil execução^{11,29}. .

Os valores de resistência à flexão encontrado nesse estudo, vão de encontro aos resultados encontrados na literatura, quando do estudo de CIV convencionais, os quais apresentaram valores de 10-30 Mpa²⁷.

A resistência à flexão, neste estudo, apresentou os menores valores quando as NP foram adicionadas manualmente em concentração de 7%. Fato também observado por Elsaka et al.⁵ quando, após adicionarem, manualmente, 7% de TiO₂ a um CIV convencional, observaram comprometimento de sua dureza, resistência à compressão, à flexão e tempo de presa, indicando enfraquecimento, devido a não distribuição homogênea das NP no interior do material.

Contudo, no presente estudo, a incorporação de NPZnO a 7% por meio da calcinação não interferiu negativamente na resistência à flexão do CIV, sendo os melhores resultados encontrados para a concentração de 5%.

A forma como se incorporam diferentes substancias em um material restaurador, apresenta grande importância, pois reflete na homogeneidade do material final, a qual pode influenciar em suas propriedades mecânicas. Freire et al.⁷ ao desenvolverem um CIV experimental com auxílio de almofariz e espátulação manual, observaram menores valores de resistência a flexão e microdureza, justificados pelos autores, pela presença de porosidade, fissuras e a não distribuição homogênea das partículas de carga na matriz.

Assim, da mesma forma que Boyd et al.³, a homogeneização primária em moinho de bolas utilizada neste estudo, pode ter contribuído para a melhor distribuição das NPZnO no interior do CIV.

Não há na literatura um protocolo referente à incorporação de NP aos materiais restauradores, tornando difícil sua sistematização e o controle de situações indesejadas, como sua tendência natural de formarem aglomerados, o que dificulta sua distribuição na matriz do cimento. O método e o tempo de mistura das NP aos materiais restauradores, assim como suas diferentes composições, estruturas e concentrações, podem resultar em diferentes resultados.

Assim, o método de mistura das NPZnO ao CIV pela calcinação demonstrou ser eficaz, uma vez que apresentou os melhores resultados para compressão, tração diametral e microdureza. Entretanto, se faz necessário que outras concentrações de NP sejam avaliadas por esse método, bem como a realização de outros testes mecânicos, físicos e biológicos, a fim de elucidar melhor sua influencia sobre o CIV.

Conclusão

Baseado nos resultados obtidos, pode-se concluir que a utilização de CIV associado a 5% de NPZnO pelo método da calcinação, é uma prática promissora,

uma vez que apresentou os maiores valores para a resistência à compressão, à tração diametral e à flexão.

Referências

1. Allaker RP. The use of nanoparticles to control oral biofilm formation. *J Dent Res*. 2010;89:1175-86.
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;6:79-86.
3. Boyd D, Towler MR. The processing, mechanical properties and bioactivity of zinc based glass ionomer cements. *J Mater Sci Mater Med*. 2005;16:843-50.
4. Chiaverini, V. Tecnologia Mecânica. Estruturas e Propriedades dos Metais e Ligas - Processos de Fabricação. São Paulo: McGraw-Hill do Brasil; 1986.
5. 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;39:589-98.
6. Felton DA, Cox CF, Odom M, Kanoy BE. Pulpal response to chemically cured and experimental light-cured glass ionomer cavity liners. *J Prosthet Dent*. 1991;65:704-12.
7. Freire WP, Barbosa RC, Castanha EMM, Barbosa EF, Fook MVL. Desenvolvimento e caracterização microestrutural e mecânica de cimentos de ionômero de vidro. *Rev Eletrônica Mater e Processos*. 2013;8:87-95.
8. Gu YW, Yap AU, Cheang P, Kumar R. Spheroidization of glass powders for glass ionomer cements. *Biomaterials*. 2004;25:4029-35.
9. Gu YW, Yap AU, Cheang P, Khor KA. Effects of incorporation of HA/ZrO₂ into glass ionomer cement (GIC). *Biomaterials*. 2005;26:713-20.
10. Gu YW, Yap AUJ, Cheang P, Koh YL, Khor KA. Development of zirconia-glass ionomer cement composites. *J Non Cryst Solids*. 2005;351:508-14.
11. Gregory WA, Berry S, Duke E, Dennison JB. Physical properties and repair bond strength of direct and indirect composite resins. *J Prosthet Dent*. 1992;28:406-411.
12. Lan WH, Lan WC, Wang TM, Lee YL, Tseng WY, Lin CP, et al. Cytotoxicity of conventional and modified glass ionomer cements. *Oper Dent*. 2003;28:251-59.

13. Lucarotti PS, Holder RL, Burke FJ. Outcome of direct restorations placed within the general dental services in England and Wales (Part 1): variation by type of restoration and re-intervention. *J. Dent.* 2005;33:805–815.
14. McLean JW, Nicholson JW, Wilson AD. Proposed nomenclature for glass-ionomer dental cements and related materials. *Quintessence Int* 1994;25:587-9.
15. Mjor IA, Dahl JE, Moorhead JE. Age of restorations at replacement in permanent teeth in general dental practice. *Acta Odontol. Scand.* 2000;58:97–101.
16. Moshaverinia A, Ansari S, Moshaverinia M, Roohpour N, Darr J, Rehman I. Effects of incorporation of hydroxyapatite and fluoroapatite nanobioceramics into conventional glass-ionomer cements (GIC). *Acta Biomater* 2008;4:432–40.
17. Pallesen U, van Dijken JW, Halken J, Hallonsten AL, Hoigaard R. Longevity of posterior resin composite restorations in permanent teeth in Public Dental Health Service: a prospective 8 years follow up. *J. Dent.* 2013;41:297–306.
18. 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.
19. Powers JM, Sakaguchi RL. *Craig's restorative dental materials*. 12th ed. St. Louis: Mosby Elsevier; 2006.
20. Pranav VP, Nivedhitha MS, Nishad NT, Soman D. Effects of zinc oxide nanoparticles on combination with conventional glass ionomer cement: in vitro study. *Adv Hum Biol.* 2014;4:31-6
21. 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;22:746-51.
22. Reis A, Loguercio AD. Cimento de ionômero de vida convencional 8 - materiais híbridos. In: _____. *Materiais dentários restauradores diretos: dos fundamentos à aplicação clínica*. São Paulo: Santos, 2007, p. 217-51.
23. Smith DC. Development of glass-ionomer cement systems. *Biomaterials.* 1998;19:467-78.
24. 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;27:972-82.

25. Uskokovic V. Nanotechnologies: What we do not know. *Tec in Soc.* 2007; 29(2):43–61
26. van Dijken JW, Pallesen U. Fracture frequency and longevity of fractured resin composite, polyacid-modified resin composite, and resin-modified glass ionomer cement class IV restorations: an up to 14 years of follow-up. *Clin. Oral Investig.* 2010; 14:217–222.
27. Xie D, Brantley WA, Culbertson BM, Wang G. Mechanical properties and microstructures of glass-ionomer cements. *Dent Mater.* 2000;16:129-38.
28. Xu X, Burgess JO. Compressive strength, fluoride release and recharge of fluoride-releasing materials. *Biomaterials.* 2003; 24:2451-61.
29. Zhao D, Botsis J, Drummond JL. Fracture studies of selected dental restorative composites. *Dent Mater.*1997;13:207-97.
30. Zhao S, Chen S, LI D, Ma H. Phase transfer of Ag nanoparticles by help of centrifugation. *Colloid Surface.*2004; 242(1-3):145-9.

5 Considerações Finais

Desde sua introdução na Odontologia os CIV têm sofrido muitas alterações em sua composição que propiciaram maior aplicabilidade na clínica odontológica. Essas modificações buscam melhorar as propriedades físicas e aumentar sua longevidade clínica.

Recentemente tem-se incorporado NP ao CIV na tentativa de melhorar suas propriedades físicas, mecânicas e biológicas. Porém esta prática, por ser recente, ainda apresenta limitação, pois sabe-se que ocorre formação de aglomerados que podem alterar as propriedades do CIV e agir como pontos de trincas e fraturas, comprometendo seu desempenho.

Neste estudo, buscou-se diferente método de mistura das NP ao CIV, no intuito de evitar ou amenizar a formação destes aglomerados. Assim, o método de incorporação das NPZnO ao CIV por meio da calcinação demonstrou ser um procedimento eficaz e promissor, uma vez que todas as propriedades analisadas (microestrutura, resistência a compressão axial, à tração diametral e à flexão) apresentaram melhoras

Referências *

1. Abiodun-Solanke I, Ajayi D, Arigbede A. Nanotechnology and its application in dentistry. *Ann Med Health Sci Res.* 2014;4(Suppl 3):S171-7.
2. Aguiar AS, Guerreiro-Tanomaru JM, Faria G, Leonardo RT, Tanomaru-Filho M. Antimicrobial activity and pH of calcium hydroxide and zinc oxide nanoparticles intracanal medication and association with chlorhexidine. *J Contemp Dent Pract.* 2015;16(8):624-9.
3. Ahrari F, Eslami N, Rajabi O, Ghazvini K, Barati S. The antimicrobial sensitivity of *Streptococcus mutans* and *Streptococcus sanguis* to colloidal solutions of diferent nanoparticles applied as mouthwashes. *Dent Res J (Isfahan).* 2015;12(1):44-9.
4. Alves CET, Quelhas OLG. A ecoeficiência e o ecodesign na indústria da construção civil. Uma abordagem a prática do desenvolvimento sustentável na gestão de resíduos com uma visão de negócios. Brasil: Latec/UFF; 2004. p. 1-10.
- 5 Alves OL. Nanotecnologia, nanociência e nanomateriais: quando a distância entre presente e futuro não é apenas questão de tempo. Brasília: Parcerias Estratégicas; 2004. p.23-40.
6. Amornpitoksuk P, Suwanboon S, Sangkanu S, Sukhoom A, Wudtipan J, Srijan K et al. Synthesis, photocatalytic and antibacterial activities of ZnO particles modified by diblock copolymer. *Powder Technol.* 2011;(3):432-8.
7. Bastos FF, Baltar CAM. Avaliação dos processos de calcinação para produção de gesso Beta. In: XLIII Congresso Brasileiro de Química. 2003; Belo Horizonte, MG. Belo Horizonte: Instituto de Química; 2003.
8. Baratieri LN. Estética-restaurações adesivas diretas em dentes anteriores fraturados. São Paulo: Ed. Santos; 1995. Cap.6,p. 135-205.
9. Berardis B, Civitelli G, Condello M, Lista P, Pozzi R, Arancia G, et al. Exposure to ZnO nanoparticles induces oxidative stress and cytotoxicity in human colon carcinoma cells. *Toxicol Appl Pharmacol.* 2010;246(3):116–27.
10. Born M. Zur Quantenmechanik der Stoßvorgänge. *Zeitschrift für Physik.* 1925; 37(12):863–7.

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

11. Bond G, Thompson D. Catalysis by gold. *Catal Rev Sci Eng.*1999;41(3-4):319-88.
12. Bullard RH, Leinfelder KF, Russell CM. Effect of coefficient of thermal expansion on microleakage. *J Am Dent Assoc.* 1988;116(7):871-4.
13. Cadioli LP, Salla LD. Nanotecnologia: um estudo sobre seu histórico, definição e principais aplicações desta inovadora tecnologia. *Rev C Ex Tec.*2006; 1(1):98-105.
14. Carvalho RM. *Revista de dentística restauradora.* Bauru SP: Editora CEOB; 1998
15. Coury TL, Willer RD, Miranda FJ, Probst RT. Adhesiveness of glass-ionomer cement to enamel and dentin: a laboratory study. *Oper Dent.* 1982;7(1):2-6.
16. Crisp S, Pringuer MA, Wardlerworth D, Wilson AD. Reactions in glass ionomer cements: II. An infrared spectroscopic study. *J Dent Res* 1974;53(6):1415-9.
17. Crisp S, Wilson AD. Reactions in glass ionomer cements: III. The precipitation reaction. *J Dent Res* 1974;53(6) 1420-4.
18. Curtis AR, Shortall AC, Marquis PM, Palin WM. Water uptake and strength characteristics of a nanofilled resin-based composite. *J Dent.*2008;36(3):186-93.
19. Dias CACM, Júnior HRP. Produção e caracterização de filmes finos de óxido de zinco intrínsecos e dopados com alumínio e boro. *Rev Matéria;* 2006;11(3):267-72.
20. Djurisić AB, Leung YH. Optical properties of ZnO nanostructures. *Small.* 2006; 2(8–9):944–61.
21. Ernst CP, Brandenbusch M, Meyer G, Canbek K, Gottschalk F, Willershausen B. Two-year clinical performance of a nanofiller vs a fine-particle hybrid resin composite. *Clin Oral Investig.* 2006;10(2):119-25.
22. Fan Z, Lu JG. Zinc oxide nanostructures: synthesis and properties. *J Nanosci Nanotechnol.* 2005;5(10):1561–73.
23. Felton DA, Cox CF, Odom M, Kanoy BE. Pulpal response to chemically cured and experimental light-cured glass ionomer cavity liners. *J Prosthet Dent.* 1991; 65(5):704-12.
24. Feynman R. There's plenty of room at the bottom. Annual Meeting of the American Physical Society; 1959 dec 20;California, EUA. California: Institute of Technology (Caltech); 1960.

25. Figurowsk N Entdeckung der chemischen Elemente und der Ursprung ihrer Namen. 1 Aufl. Köln: Aulis-Verlag Deubner; 1981. 122p.
26. Frencken JE, Pilot T, Songpaisan Y, Phantumvanit P. Atraumatic Restorative Treatment (ART): rationale, technique and development. J Public Health Dent. 1996; 56(3 Spec No):135-40.
- 27-Germanier Y, Tosatti S, Broggini N, Textor M, Buser D. Enhanced bone apposition around biofunctionalized sandblasted and acid-etched titanium implant surfaces. A histomorphometric study in miniature pigs. Clin Oral Implants Res. 2006;17(3):251-7.
28. Gu YW, Yap AU, Cheang P, Kumar R. Spheroidization of glass powders for glass ionomer cements. Biomaterials. 2004; 25(18): 4029-35.
29. Heck NC. Metalurgia extrativa dos metais não-ferrosos. Rio Grande do Sul: UFRGS; 2004.4p.
30. Hernández-Sierra JF, Ruiz F, Pena DC, Martínez-Gutiérrez F, Martínez AE, Guillén Ade J, et al. The antimicrobial sensitivity of Streptococcus mutans to nanoparticles of silver, zinc oxide, and gold. Nanomedicine. 2008;4(3):237-40.
31. Hoshika S, De Munck J, Sano H, Sidhu SK, Van Meerbeek B. Effect of conditioning and aging on the bond strength and interfacial morphology of glass-ionomer cement bonded to dentin. J Adhes Dent. 2015;17(2):141-6.
32. Iz SG, Ertugrul F, Eden E, Gurhan SI. Biocompatibility of glass ionomer cements with and without chlorhexidine. Eur J Dent. 2013;7(Suppl 1):S89-93
33. Kim KH, Ong JL, Okuno OI. The effect of filler loading and morphology on the mechanical properties of contemporary composites. J Prosthet Dent. 2002;87(6):642-9.
34. Kim JJ, Moon HJ, Lim BS, Lee YK, Rhee SH, Yang HC. The effect of nanofiller on the opacity of experimental composites. J Biomed Mater Res B Appl Biomater. 2007;80(2):332-8
35. Kim JW, Kim LU, Kim CK. Size control of silica nanoparticles and their surface treatment for fabrication of dental nanocomposites. Biomacromolecules. 2007;8(1):215-22.
36. Kishen A, Shi Z, Shrestha A, Neoh KG. Na investigation on the antibacterial and antibiofilm efficacy of cationic nanoparticulates for root canal disinfection. J Endod. 2008;34(12):1515-20.

37. Klabunde KJ. Nanoscale materials in chemistry. New York: John Wiley & Sons; 2001.
38. Kumari L, Li WZ. Synthesis, structure and optical properties of zinc oxide hexagonal microprisms. *Cryst Res Technol*. 2010;45(3):311–5
39. Lan WH, LanWC, WangTM, LeeYL, TsengWY, LinCP, et al. Cytotoxicity of conventional and modified glass ionomer cements. *Oper Dent*. 2003;28(3):251-9.
40. Le Guéhennec L, Soueidan A, Layrolle P, Amouriq Y. Surface treatments of titanium dental implants for rapid osseointegration. *Dent Mater*. 2007;23(7):844- 54
41. Lucas ME, Arita K, Nishino M. Toughness, bonding and fluoride-release properties of hydroxyapatite-added glass ionomer cement. *Biomaterials*. 2003; 24(21): 3787-94.
42. Mayrinck, C, Raphael E, Ferrari JL, Schiavon MA. Síntese, propriedades e aplicações de óxido de zinco nanoestruturado. *Rev Virtual Quim*. 2014;6(5):1185-204.
43. McCabe JF. Resin-modified glass-ionomers. *Biomaterials*. 1998; 19(6): 521-7.
44. McLean JW, Wilson AD. The clinical development of the glass-ionomer cements. I. Formulations and properties. *Aust Dent J*. 1977; 22(1):31-6.
45. McLean JW, Gasser O. Glass-cermet cements. *Quintessence Int*. 1985; 16(5): 333-43.
46. McLean JW. Limitations of posterior composite resins and extending their use with glass ionomer cements. *Quintessence Int*. 1987;18(8):517-29.
47. McLean JW, Nicholson JW, Wilson AD. Proposed nomenclature for glass-ionomer dental cements and related materials. *Quintessence Int*. 1994;25(9):587-9.
48. Mehra J. "Richard Phillips Feynman" biographical memoirs of fellows of the Royal Society. *The Royal Society*. 2002;48(2): 97–128.
49. Mitra SB, Wu D, Holmes BN. An application of nanotechnology in advanced dental materials. *J Am Dent Assoc*. 2003 ;134(10):1382-90.
50. Moore BK, Winkler MM, Ewoldsen N. Laboratory testing of light-cured glass ionomers as pit and fissure sealants. *General Dent*. 1995;43(2):176-80
51. Mount GJ. A colour atlas of glass-ionomer cements. 2nd ed. London: Martin Dunitz;1994.

52. Mount GJ. Glass-ionomer cements: past, present and future. *Oper Dent* 1994; 19(3):82-90
53. Mungara J, Philip J, Joseph E, Rajendran S, Elangovan A, Selvaraju G. Comparative evaluation of fluoride release and recharge of pre-reacted glass ionomer composite and nano-ionomeric glass ionomer with daily fluoride exposure: an in vitro study. *J Indian Soc Pedod Prev Dent*. 2013;31(4):234-9.
54. Nassan MA, Watson TF. Conventional glass ionomer cements as posterior restorations: a status report for the American Journal of Dentistry. *Am J Dent* 1998; 11(1):36-45.
55. Nicholson JW. Chemistry of glass-ionomer cements: a review. *Biomaterials* 1998; 19(6):485-94.
56. Patil M, Mehta DS, Guvva S. Future impact of nanotechnology on medicine and dentistry. *J Indian Soc Periodontol*. 2008;12(2):34-40.
57. 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
58. Percinoto C, Cunha RF, Delbem ACB, Aragones A. Penetration of a light cured glass ionomer and a resin sealant into occlusal fissures and etched enamel. *Am J Dent*. 1995;8(1): 20-2.
59. Poggio C, Beltrami R, Scribante Um, Colombo M, Lombardini H. Effects of surface dentin treatments on shear bond strength of glass ionomer cements. *Ann Stomatol*.2014;5(1):15-22.
60. 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.
61. 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.
62. Puckett AD, Fitchie JG, Bennett B, Hembree JH. Microleakage and thermal properties of hybrid ionomer restoratives. *Quintessence Int*.1995;26(8):577-81.
63. Römpf BC.Falbe Jürgen.2th ed.Stuttgart: Georg Thieme;1998.

64. Sakurai JJ. Modern quantum mechanics. 2th ed . Los Angeles: Addison Wesley; 2013.
65. Simmons JJ. Silver-alloy powder and glass ionomer cement. J Am Dent Assoc.1990;120(1):49-52.
66. Smales R, Gao W, Ho FT. In vitro evaluation of sealing and fissures with newer glass-ionomer cements developed for the ART technique. J Clin Pediatr Dent. 1997; 21(4): 321-3.
67. Stephen TT, Andrew R. Modern physics for scientists and engineers. 4th ed. New York;2012.
68. Tamilselvam S, Divyanand MJ, Neelakantan PJ. Biocompatibility of a conventional glass ionomer, ceramic reinforced glass ionomer, giomer and resin composite to fibroblasts: in vitro study. Clin Pediatr Dent. 2013;37(4):403-6.
69. Taniguchi N. On the basic concept of 'nano-technology. Proc Intl Conf Prod Eng Tokyo, Part II; 1974 May;Tokyo, Japan: Japan Society of Precision Engineering; 1974. p.5–10
70. Tavassoli Hojati S, Alaghemand H, Hamze F, Ahmadian Babaki F, Rajab-Nia R, Rezvani MB, et al. Antibacterial, physical and mechanical properties of flowable resin composites containing zinc oxidenanoparticles. Dent Mater. 2013;29(5):495-505.
71. Toma HE. O mundo nanométrico: a dimensão do novo século. São Paulo: Oficina de Textos; 2004.
72. Topaloglu Ak A, Riza Alpoz A. Effect of saliva contamination on microleakage of three different pit and fissure sealants. Eur J Paediatr Dent.2010;11(2):93-6.
73. Turssi CP, Ferracane JL, Ferracane LL. Wear and fatigue behavior of nano-structured dental resin composites. J Biomed Mater Res B Appl Biomater. 2006;78(1):196-203.
74. Udoma I, Rama MK, Stefanakos EK, Hepp AF, Goswamia DY. One dimensional- ZnO nanostructures: Synthesis, properties and environmental applications. Mat Sci Semicon Proc 2013; 16(6): 2070-83..
75. Uskokovic V. Nanotechnologies: What we do not know. Techonol Soc. 2007; 29(2):43–61

76. Wang L, D'Alpino PHP, Lopes LG, Pereira JC. Mechanical properties of dental restorative materials: relative contribution of laboratory tests. *J Appl Oral Sci.* 2003;11(3):162-7.
77. Weir J. Max Planck. Revolutionary physicist. Chicago: Compan Point Book; 2009.
78. Wilson AD, Kent BE. A new translucent cement for dentistry: the glass ionomer cement. *Br Dent J.* 1972; 132(4): 133-5.
79. Wilson AD, Crisp S, Ferner AJ. Reactions in glass ionomer cements: IV. Effect of chelating comonomers on setting behavior. *J Dent Res* 1976;55(3):490-5.
80. Wilson AD. Resin-modified glass-ionomer. *Int J Prosthodont.* 1990;3(5):425-9
81. Wilson AD. A hard decade s works: steps the invention of glass-ionomer cement. *J Dent Res.*1996;75(10):1723-7.
82. Wu JY, Yi C, Chung HR, Wang DJ, Chang WC, Lee SY et al. Potential biomarkers in saliva for oral squamous cell carcinoma. *Oral Oncol.* 2010;46(4):226-31.
83. Xia L, Jiang L, Zhu YQ. Cytotoxicity of MTA, Dycal and GIC on human periodontal ligament cells in vitro. *Shanghai Kou Qiang Yi Xue.* 2007;16(6):647-51.
84. Xie Y, Ele Y, Irwin PL, Jin T, Shi X. Antibacterial activity and mechanism of action of zinc oxide nanoparticles against *Campylobacter jejuni* .*Appl Environ Microbiol.* 2011; 77(7):2325-31
85. Zarkin AJG. Química de (nano) materiais. *Quim. Nova.* 2007;30(6):1469-79.
86. Zhao S, Chen S, LI D, Ma H. Phase transfer of Ag nanoparticles by help of centrifugation. *Colloid Surface.*2004; 242(1-3):145-9.
- 87 Zhu YF, Fan DH, Dong YW, Zhou GH. Morphology-controllable ZnO nanostructures: Ethanol-assisted synthesis, growth mechanism and solar cell applications. *Superlattice Microst.* 2014;74(1):261-72

Não autorizo a reprodução deste trabalho até 29/03/2018

(Direitos de publicação reservado ao autor)

Araraquara, 29 de Março de 2016

Mônica Irma Aparecida Valdeci de Souza