

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
FACULDADE DE ODONTOLOGIA

ISADORA MARTINI GARCIA

PONTOS QUÂNTICOS COMO UMA SOLUÇÃO PARA ESTRATÉGIAS DE
INCORPORAÇÃO DE CARGAS EM RESINAS

Porto Alegre
2015

ISADORA MARTINI GARCIA

PONTOS QUÂNTICOS COMO UMA SOLUÇÃO PARA ESTRATÉGIAS DE
INCORPORAÇÃO DE CARGAS EM RESINAS

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Graduação em Odontologia da Faculdade de Odontologia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como requisito parcial para obtenção do título de Cirurgião-Dentista.

Orientador: Fabrício Mezzomo Collares

Porto Alegre

2015

CIP - Catalogação na Publicação

Martini Garcia, Isadora
PONTOS QUÂNTICOS COMO UMA SOLUÇÃO PARA ESTRATÉGIAS
DE INCORPORAÇÃO DE CARGAS EM RESINAS / Isadora
Martini Garcia. -- 2015.
50 f.

Orientador: Fabrício Mezzomo Collares.

Trabalho de conclusão de curso (Graduação) --
Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Faculdade
de Odontologia, Curso de Odontologia, Porto Alegre,
BR-RS, 2015.

1. Óxido de Zinco. 2. Espectroscopia Infravermelho
Transformada Fourier. 3. Poli-Hidroxietyl
Metacrilato. I. Mezzomo Collares, Fabrício, orient.
II. Título.

DEDICATÓRIA

A todas as mulheres da minha família, especialmente às minhas avós, **Glória Oliveira Garcia** e **Brandina Fogliarini Martini**, e à minha mãe, **Vera Lúcia Martini Garcia**, as quais sempre lutaram e torceram pela vida de todas as pessoas com as quais conviveram.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, **Jorge Luís Oliveira Garcia** e **Vera Lúcia Martini Garcia**, pelo amor, apoio e incentivo incondicionais a mim e ao meu irmão. Vocês são a razão da nossa vontade de sempre continuar em busca pelo conhecimento.

Ao meu irmão, **Gustavo Martini Garcia**, por ser meu melhor amigo, sempre tão paciente, cuidadoso e amoroso.

À minha **grande família**, que é composta pelos melhores primos e primas, tios e tias que alguém poderia ter.

Ao meu namorado, **Felipe Costa Ramos**, pelo amor, carinho, apoio e compreensão pelos momentos em que não pude estar presente.

Às melhores amigas, **Ana Paula Getz Pinto**, **Carol Rebeschini** e **Vivian Azambuja Zanotto**, as quais estão sempre prontas, há pelo menos dezessete anos, para ajudar, apoiar, celebrar e até para não fazer nada. Especialmente à Vivian, a qual auxiliou na realização das imagens do equipamento montado neste estudo.

Às amigas da faculdade para toda a vida, **Andressa Gasparetto Moreira**, **Bárbara Christófoli**, **Bruna Barcelos Só**, **Carolina Radziuk**, **Emília Lobato Hagemann**, **Júlia Stocker**, **Mariél de Aquino Goulart**, **Nathalia Mocellin** e **Stéphanie D'Ávila**, pelos momentos de descontração no DAOS, estudos, parcerias de trabalhos e ajuda nos momentos difíceis ao longo dos cinco anos.

Ao meu orientador, **Dr. Fabrício Mezzomo Collares**, por ter me transmitido, desde o terceiro semestre da graduação, não apenas conhecimentos, mas paixão por pesquisa em Materiais Dentários. Você conseguiu colocar em mim a “pulga da pesquisa, da dúvida e da vontade de compreender mais e melhor” atrás da orelha, a qual continuará para sempre comigo.

Ao professor **Dr. Vicente Castelo Branco Leitune**, pela dedicação, exemplo, paciência e orientação em diversos momentos ao longo da graduação.

À professora **Dra Susana Maria Werner Samuel**, pela dedicação ao Laboratório de Materiais Dentários (LAMAD), disponibilidade e exemplo de conduta nos mais diversos momentos.

À professora **Dra Carmen Beatriz Borges Fortes**, pelos ensinamentos e pelo zelo por todos com a qual convive.

Ao professor **Dr. Antonio Takimi**, pela parceria neste trabalho desde o início, disponibilidade para discutir minhas dúvidas, sempre com paciência e tranquilidade.

Ao professor **Dr. Tarso Kist**, também pela parceria neste trabalho, por ter me acolhido à turma de Métodos Biofísicos de Análise, pelos ensinamentos e paciência.

A toda a equipe do **Laboratório de Materiais Dentários (LAMAD)** com a qual convivi ao longo desses oito semestres. Vocês foram companheiros de congressos, churrascos, estudos e melhores amigos nos momentos de ansiedade, tristeza quando algum ensaio laboratorial “não saía como esperávamos” e alegria durante as conquistas.

Ao **Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER) da UFRGS**, na pessoa da Dra Annelise Alves, pelo uso do equipamento de espectroscopia na região do ultravioleta e visível e ajuda durante as primeiras análises.

Ao **Laboratório de Laser e Óptica da UFRGS**, na pessoa do Dr. Marcelo Pereira, também pelo uso do equipamento de espectroscopia na região do ultravioleta e visível durante as análises finais do trabalho.

Ao **Centro de Nanociência e Nanotecnologia (CNANO) da UFRGS**, nas pessoas da Dra Naira Maria Balzaretto e do aluno Tao Hasse, pela paciência e auxílio durante as análises de microscopia eletrônica de varredura.

A toda a equipe do **Laboratório Multiusuário de Análise Térmica (LAMAT) da UFRGS**, pelo uso do equipamento de espectroscopia na região do infravermelho e pela ajuda e disponibilidade durante a realização de outros ensaios ao longo da minha graduação.

Ao **Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico** pelo apoio à pesquisa e bolsa de estudos durante meus períodos de iniciação tecnológica e científica.

À **Universidade Federal do Rio Grande do Sul** e à **Faculdade de Odontologia**, por todas as experiências proporcionadas a seus alunos e pela oportunidade de realizar este trabalho.

“ Tudo deveria se tornar o mais simples possível, mas não simplório. ”

Albert Einstein

RESUMO

GARCIA, Isadora Martini. **Pontos quânticos como uma solução para estratégias de incorporação de cargas em resinas**. 2015. 50 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Odontologia) – Faculdade de Odontologia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2015.

O objetivo desse estudo foi sintetizar e caracterizar pontos quânticos de óxido de zinco (ZnO_{QDs}) para incorporá-los a hidroxietil metacrilato (HEMA). A partir do HEMA com ZnO_{QDs} , desenvolver e caracterizar um adesivo experimental. As soluções de 0,0548 g de acetato de zinco dihidratado em 42 mL de isopropanol e 0,0167 g de hidróxido de lítio hidratado em 8 mL de etanol foram ultrassonificadas, resfriadas a 4°C e misturadas a 125 mL de isopropanol a 4°C. A solução final foi aquecida a 40°C e, após 5 minutos, avaliada a cada 10 minutos por espectroscopia no ultravioleta e visível (UV-Vis) para verificar o diâmetro médio das partículas. A solução foi armazenada a -20°C e sua estabilidade foi avaliada por UV-Vis 24 horas após a síntese. Verificou-se com outras duas sínteses a estabilidade após dois e seis meses. Outra síntese foi centrifugada e o precipitado foi analisado por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier acoplado a um dispositivo de reflectância total atenuada (FTIR-ATR). Um dispositivo de alto vácuo à baixa temperatura foi utilizado para evaporar 700 mL de álcool com ZnO_{QDs} e substituir o álcool por HEMA. HEMA com ZnO_{QDs} foi avaliado por UV-Vis imediatamente e dois meses após a troca. O adesivo foi formulado com 66,6% de Bis-GMA e 33,3% de HEMA com ZnO_{QDs} em peso e fotoiniciadores. Um adesivo experimental com HEMA sem ZnO_{QDs} foi utilizado como grupo controle. Os adesivos foram avaliados quanto ao grau de conversão (GC) (n=5), à degradação em solvente (n=5), à resistência coesiva (UTS) (n=5), à resistência de união imediata (μ TBS) (n=20) e por MEV-EDS (n=3). Os dados de GC, degradação em solvente, UTS e μ TBS foram avaliados quanto à normalidade e por teste-t com nível de significância de 5%. Após 40 minutos de aquecimento da solução, observou-se estabilização das partículas, com 1,19 nm no dia da síntese e 1,20 nm 24 horas após. O diâmetro se manteve dois e seis meses após as sínteses. FTIR-ATR indicou ZnO no pico de 440cm^{-1} . Álcool foi substituído por HEMA sem alterar o diâmetro dos ZnO_{QDs} imediatamente e após dois meses. O grupo com ZnO_{QDs} atingiu maior GC ($p < 0,05$) com $61,14 (\pm 2,82)\%$, enquanto o grupo controle alcançou $54,23 (\pm 5,89)\%$. O grupo controle alcançou maior dureza inicial ($p < 0,05$), ambos reduziram a dureza após imersão em etanol ($p < 0,05$) e não houve diferença significativa em relação à degradação em solvente ($p > 0,05$), a qual foi $54,74 (\pm 6,73)\%$ do grupo controle e $55,56 (\pm 2,05)\%$ do grupo com ZnO_{QDs} . Não houve diferença significativa entre os valores de UTS, os quais foram $63,42 (\pm 13,85)$ MPa do grupo controle e $64,77 (\pm 10,65)$ MPa do grupo com ZnO_{QDs} . Não houve diferença significativa entre os valores de μ TBS ($p > 0,05$), sendo $49,29 (\pm 9,26)$ MPa e $45,40 (\pm 10,33)$ MPa dos grupos controle e com ZnO_{QDs} respectivamente. MEV-EDS não indicou presença de Zn no grupo controle e indicou 1,54%, em peso, no grupo com ZnO_{QDs} . Concluiu-se que ZnO_{QDs} podem ser utilizados como carga em resinas odontológicas sem haver aglomeração das partículas.

Palavras-chave: Óxido de Zinco. Espectroscopia Infravermelho Transformada de Fourier. Poli-Hidroxietil Metacrilato.

ABSTRACT

GARCIA, Isadora Martini. **Quantum dots as a solution for strategies to incorporation of fillers into resins.** 2015. 50 p. Final Paper (Graduation in Dentistry). Faculdade de Odontologia. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2015.

The aim of this study was to synthesize and characterize zinc oxide quantum dots (ZnO_{QDs}) to incorporate them into hydroxyethyl methacrylate (HEMA). From the HEMA with ZnO_{QDs} , to develop and to characterize an experimental adhesive. The solutions with 0.0548 g zinc acetate dihydrate in 42 ml of isopropanol and 0.0167 g of lithium hydroxide hydrated in 8 mL of ethanol were ultrasonicated, cooled to 4°C and mixed with 125mL of isopropanol at 4°C. The final solution was heated to 40°C and, after 5 minutes, it was evaluated every 10 minutes by ultraviolet and visible spectroscopy (UV-Vis) to determine the average particle diameter. The solution was stored at -20°C and its stability was evaluated by UV-Vis 24 hours after the synthesis. The stability of two other syntheses were evaluated after two and six months. Another solution was centrifuged and its precipitate was analyzed by attenuated total reflectance-Fourier transform infrared spectroscopy (ATR- FTIR). A high vacuum device with low temperature was used to evaporate 700 mL of alcohol with ZnO_{QDs} and to replace it for HEMA. HEMA with ZnO_{QDs} was evaluated by UV-Vis immediately and two months after the medium change. The adhesive was formulated with 66.6 wt% of Bis-GMA, 33.3 wt% of HEMA with ZnO_{QDs} and photoinitiators. An experimental adhesive with HEMA without ZnO_{QDs} was used as control group. The adhesives were evaluated for degree of conversion (DC) (n=5), softening in solvent (n=5), ultimate tensile strength (UTS) (n=5), immediate microtensile bond strength (μTBS) (n=20) and by SEM-EDS (n=3). The DC, softening in solvent, UTS and μTBS data were evaluated for normality and by t-test at 5% significance level. After 40 minutes of solution heating, there was the stabilization of the particle diameter, which was 1.19nm on the day of the synthesis and it was 1.20 nm 24 hours after the synthesis. The diameter remained stable two and six months after the synthesis. The FTIR indicated the presence of zinc oxide through the peak of 440 cm^{-1} . The alcohol was replaced by HEMA without changing the ZnO_{QDs} diameter immediately and after two months. The group with ZnO_{QDs} reached higher DC ($p < 0.05$) with 61.14 (± 2.82)% while the control group reached 54.23% (± 5.89)%. The control group reached higher initial hardness ($p < 0.05$), both groups reduced their hardness after immersion in ethanol ($p < 0.05$) and there was no statistically significant difference regarding to softening in solvent ($p > 0.05$), which was 54.74 (± 6.73)% for control group and 55.56% (± 2.05)% for the group with ZnO_{QDs} . There was no statistically significant difference between the UTS data, which were 63.42 (± 13.85) MPa and 64.77 (± 10.65) MPa for the control group and for the group with ZnO_{QDs} respectively. There was no statistically significant difference between the values of μTBS ($p > 0.05$), which were 49.29 (± 9.26) MPa and 45.40 (± 10.33) MPa for the control group and for the ZnO_{QDs} respectively. SEM-EDS did not indicate the presence of Zn in the control group and it indicated 1.54 wt% in the group with ZnO_{QDs} . It was concluded that ZnO_{QDs} can be used as filler in dental resins with no agglomeration of the particles.

Keywords: Zinc Oxide. Spectroscopy, Fourier Transform Infrared. Polyhydroxyethyl Methacrylate.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	10
2	OBJETIVO	13
3	MATERIAIS E MÉTODOS	14
3.1	SÍNTESE DE PONTOS QUÂNTICOS DE ÓXIDO DE ZINCO (ZnO _{QDs})	14
3.2	CARACTERIZAÇÃO DOS ZnO _{QDs}	15
3.2.1	Análise por espectroscopia no ultravioleta e visível (UV-Vis)	15
3.2.2	Análise por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier	16
3.3	SUBSTITUIÇÃO DOS MEIOS LÍQUIDOS	16
3.4	CARACTERIZAÇÃO DOS ZnO _{QDs} EM HIDROXIETIL METACRILATO	20
3.4.1	Análise por espectroscopia no ultravioleta e visível (UV-Vis)	20
3.5	SÍNTESE DE ADESIVO COM ZnO _{QDs}	21
3.6	CARACTERIZAÇÃO DO ADESIVO COM ZnO _{QDs}	21
3.6.1	Grau de Conversão	21
3.6.2	Degradação em solvente	22
3.6.3	Resistência coesiva	23
3.6.4	Resistência de união imediata	24
3.6.5	Análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) com espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS)	25
3.7	ANÁLISE ESTATÍSTICA	25
4	RESULTADOS	26
5	DISCUSSÃO	35
6	CONCLUSÃO	43
	REFERÊNCIAS	44

1 INTRODUÇÃO

Os materiais poliméricos têm diversas aplicações por serem facilmente processados, estéticos e econômicos. Com intuito de aprimorá-los, partículas inorgânicas foram incorporadas a eles (JORDAN et al., 2005) criando-se o material compósito mais utilizado na Odontologia. Então, obtêm-se polímeros com melhores propriedades mecânicas (REIS et al., 2013), menor desgaste (FERRACANE, 2011), maior estabilidade hidrolítica (FERRACANE, 2006), menor contração de polimerização (LABELLA et al., 1999; LEE; UM; LEE, 2006) e melhores características viscoelásticas (VARLOT et al., 2002). Nos sistemas adesivos comerciais, a carga inorgânica mais utilizada é o dióxido de silício (VAN LANDUYT et al., 2007), mas já foram incorporadas partículas de vidro de bário borossilicato (MARTINS et al., 2014), vidro de fluorossilicato (VAN LANDUYT et al., 2007), óxido de zinco (OSÓRIO et al., 2011), zircônia (LOHBAUER et al., 2010), pentóxido de nióbio (LEITUNE et al., 2013), bem como as compostas por íons de ouro e platina (HASHIMOTO et al., 2015; HASHIMOTO et al., 2015), estrôncio e ítrio (AKIMOTO et al., 2011) em baixas concentrações para não comprometer o molhamento do substrato dental por adesivos com alta viscosidade.

Atualmente, com o advento da técnica restauradora envolvendo remoção parcial de tecido cariado (ALVES et al., 2010), almeja-se materiais odontológicos “inteligentes”. Dessa forma, inova-se em sistemas adesivos para que os mesmos inibam a degradação do colágeno por metaloproteinases (HASHIMOTO et al., 2015; HASHIMOTO et al., 2015; XU et al., 2015), tenham capacidade antibacteriana (COCCO et al., 2015; COLLARES et al., 2015) e, principalmente, propiciem maior remineralização dentinária (TAY; PASHLEY, 2009). Por isso, para que seja inserido maior conteúdo inorgânico às resinas, as cargas mais requisitadas são as de dimensões nanométricas (FERRACANE, 2011). E ainda, essa dimensão permitiria que as partículas permeassem pelos espaços interfibrilares após a desmineralização ácida durante o procedimento restaurador, os quais apresentam cerca de 20 nm (TAY; MOULDING; PASHLEY, 1999), auxiliando no melhor desempenho mecânico e biológico do material. Dessa forma, as partículas inorgânicas reforçariam a camada híbrida e, caso tivessem potencial bioativo, poderiam aprimorar o processo de remineralização

do substrato dentinário. Entre as cargas utilizadas, o ZnO se destacou nos estudos pois, além de ser biocompatível (MUTOH; TANI-ISHII, 2011), apresentar elevada radiopacidade (ZAPATA et al., 2015), inibir a atividade catalítica de metaloproteinases (MMPs) (HENN et al., 2012; OSÓRIO et al., 2011; TOLEDANO et al., 2012; TOLEDANO et al., 2012) e ter capacidade antimicrobiana (HATAMIE et al., 2015; ZHANG et al., 2013), esse óxido também apresenta bioatividade (OSORIO; CABELLO; TOLEDANO, 2014; LI et al., 2010; OSÓRIO et al., 2014).

Porém, o menor tamanho das partículas leva à formação de aglomerados de nanopartículas (*clusters*) (SZYBOWICZ et al., 2014), que podem não penetrar por toda a extensão da camada híbrida, especialmente nos espaços interfibrilares. Assim, partículas utilizadas para remineralização biomimética, como o ZnO (OSÓRIO et al., 2015), não são exploradas em todo seu potencial, não alcançando a base da camada híbrida. Além disso, observou-se em resinas compostas para preenchimento que aglomerados de nanopartículas apresentam menor adesão à matriz resinosa e se descolam da mesma (SHAH; FERRACANE; KRIZIC, 2009), tornando o material mais suscetível à falha física e mecânica (PALANIAPPAN et al., 2011), com menor resistência à fadiga (SHAH; FERRACANE; KRIZIC, 2009) e maior desgaste superficial (YESIL et al., 2008). Dessa forma, adesivos com partículas essencialmente promissoras, como as de ZnO, talvez apresentem propriedades mecânicas prejudicadas, além de terem potencial antibacteriano diminuído nas margens das restaurações ao longo do tempo por se descolarem da matriz. Nesse sentido, há a necessidade de se sintetizar adesivos com partículas nanométricas estáveis, que não sofram aglomeração e que tenham conhecidos benefícios às estruturas dentárias.

Os pontos quânticos são partículas inorgânicas com cerca de 1 a 10 nanômetros obtidos por meio de materiais semicondutores (ENGLISH et al., 2002; SINGH; KUMAR, 2006). Esses nanocristais, também conhecidos por “átomos artificiais”, têm sido estudados por terem diversas aplicações na engenharia de materiais (BUATONG; TANG; PON-ON, 2015; CHEN et al., 2014; FENG, et al., 2015; TIAN; CAO, 2013) e bioengenharia (BILAN et al., 2015; FANG et al., 2013; KHANI et al., 2011; TAN; WAN; LI, 2014; YU et al., 2013) devido à fluorescência que os semicondutores apresentam quando em dimensão entre 1 e 10 nm e por se estabelecerem em suspensões coloidais devido ao

confinamento quântico que apresentam (MATSUYAMA et al., 2012). Assim, essas nanopartículas não sofrem aglomeração quando em estado de equilíbrio. Contudo, não há na literatura o uso dessas partículas em adesivos de uso odontológico.

2 OBJETIVO

O objetivo do presente estudo foi sintetizar e caracterizar pontos quânticos de óxido de zinco (ZnO_{QDs}) para incorporá-los a um monômero, hidroxietil metacrilato (HEMA). A partir do HEMA com ZnO_{QDs} , desenvolver e caracterizar um adesivo experimental de uso odontológico e compará-lo a um adesivo experimental sem a incorporação de ZnO_{QDs} .

3 MATERIAIS E MÉTODOS

O trabalho foi delineado e realizado conforme o esquema demonstrado no fluxograma a seguir (figura 1):

Figura 1 – Delineamento do estudo.



Fonte: da autora, 2015.

3.1 SÍNTESE DE PONTOS QUÂNTICOS DE ÓXIDO DE ZINCO (ZnO_{QDs})

A síntese de ZnO_{QDs} foi por meio do processo de “bottom-up” baseada em estudo prévio (MEULENKAMP, 1998). Para isso, foram resfriados 125 mL de álcool isopropílico (PA) (Aldrich Chemical Company (Milwaukee, WI, EUA)) a 4°C em um frasco do tipo erlenmeyer fechado. Foram adicionados 0,25 mmol (0,0548g) de acetado de zinco dihidratado (Zn(CH₃COO)₂.2H₂O) (Aldrich Chemical Company (Milwaukee, WI, EUA)) a 42 mL de álcool isopropílico (PA) (Aldrich Chemical Company (Milwaukee, WI, EUA)) em um frasco de vidro, o qual foi hermeticamente selado com tampas plástica e de alumínio, e levado ao ultrassom até a completa dissolução do soluto. Foram adicionados 0,7 mmol (0,0167g) de hidróxido de lítio hidratado (LiOH.H₂O) (Aldrich Chemical Company (Milwaukee, WI, USA)) a 8 mL de álcool etílico (PA) (Aldrich Chemical Company

(Milwaukee, WI, USA)) em um frasco de vidro, o qual também foi hermeticamente selado com tampas plástica e de alumínio, e levado ao ultrassom até a completa dissolução do soluto. Ambas soluções foram resfriados a 4°C. A solução de acetado de zinco dihidratado e álcool isopropílico (PA) e, em seguida, a de hidróxido de lítio hidratado e álcool etílico (PA), foram incorporadas, sob agitação manual vigorosa, aos 125 mL de álcool isopropílico a 4°C contidos no erlenmeyer. A solução final contida no erlenmeyer foi aquecida em banho-maria a 40°C, avaliada por meio de espectroscopia na faixa da radiação ultravioleta e visível (UV-Vis) e armazenada a -20°C.

3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS ZnO_{QDs}

Para a caracterização dos ZnO_{QDs}, foram realizadas as análises de espectroscopia no ultravioleta e visível e espectroscopia no infravermelho.

3.2.1 Análise por espectroscopia no ultravioleta e visível (UV-Vis)

Após 2 minutos de aquecimento em banho-maria durante a síntese, amostras da solução alcoólica começaram a ser coletadas para análise por espectroscopia no UV-Vis. Foi utilizado um espectrofotômetro UV-Vis Cary 7000 (Agilent Technologies, Santa Clara, CA, EUA), do Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, com amplitude de leitura de 200 a 1000 nm. A faixa utilizada para os pontos quânticos foi de 250 a 400 nm. A cada 10 minutos coletou-se uma amostra de 3 mL da solução alcoólica até haver estabilidade do tamanho de partícula, medido por meio da equação 1:

$$\frac{1240}{\frac{\lambda}{2}} = a + \left(\frac{b}{D^2}\right) - \frac{c}{D} \quad (1),$$

em que $\lambda/2$ = ponto de inflexão do gráfico de absorvância; $a = 3,556$; $b = 799,9$; $c = 22,64$.

Dois valores são obtidos (D' e D''), sendo o valor negativo desprezado. O valor é obtido em angström (Å) e convertido em nanômetros (MEULENKAMP, 1998).

Tanto no momento em que ocorreu a estabilização do diâmetro médio das partículas imediatamente após a síntese quanto vinte e quatro horas, dois e seis meses após as sínteses, foram analisadas 3 amostras por síntese.

3.2.2 Análise por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Para a análise por FTIR, foi realizada a centrifugação de uma síntese e isolamento do pó do precipitado. Para isso, foram adicionados 225 mL de heptano à solução alcoólica, a qual permaneceu sob temperatura ambiente por vinte e quatro horas. A solução foi fracionada em 8 tubos falcon, os quais foram levados à centrífuga, a qual operou a -4°C , a 13000 rpm, por 30 minutos. Foi retirado, com o uso de pipetas automáticas de 5 mL e 10 μL , o sobrenadante de cada tubo falcon, permanecendo apenas o precipitado. Foram adicionados 20 mL de água destilada em cada tubo falcon, os quais foram levados ao vortex por cinco segundos e novamente à centrífuga a -4°C , a 13000 rpm, por 30 minutos. O sobrenadante foi retirado com o uso de pipetas automáticas de 5 mL e 10 μL novamente.

O precipitado foi analisado por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) em um espectrômetro (Vertex 70, Bruker Optics, Ettlingen, Alemanha) equipado com acessório de reflectância total atenuada (ATR) (Platinum ATR-QL, Bruker Optics, Ettlingen, Alemanha) composto por um cristal horizontal de diamante, formando um ângulo de 45° com o espelho. O software Opus 6.5 (Bruker Optics, Ettlingen, Alemanha) foi utilizado para o processamento dos espectros, usando a apodização Blackman Haris 3-Term em uma banda entre 4000 e 400 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} .

3.3 SUBSTITUIÇÃO DOS MEIOS LÍQUIDOS

Um dispositivo de alto vácuo à baixa temperatura foi montado para a substituição do meio alcoólico por hidroxietil metacrilato (HEMA). O dispositivo foi montado utilizando-se um dessecador, o qual permaneceu no freezer a -20°C , acoplado a um reservatório de vácuo, uma bomba de vácuo, um cilindro de nitrogênio, dois frascos tipo kitassato, um variac conectado a um termostato a

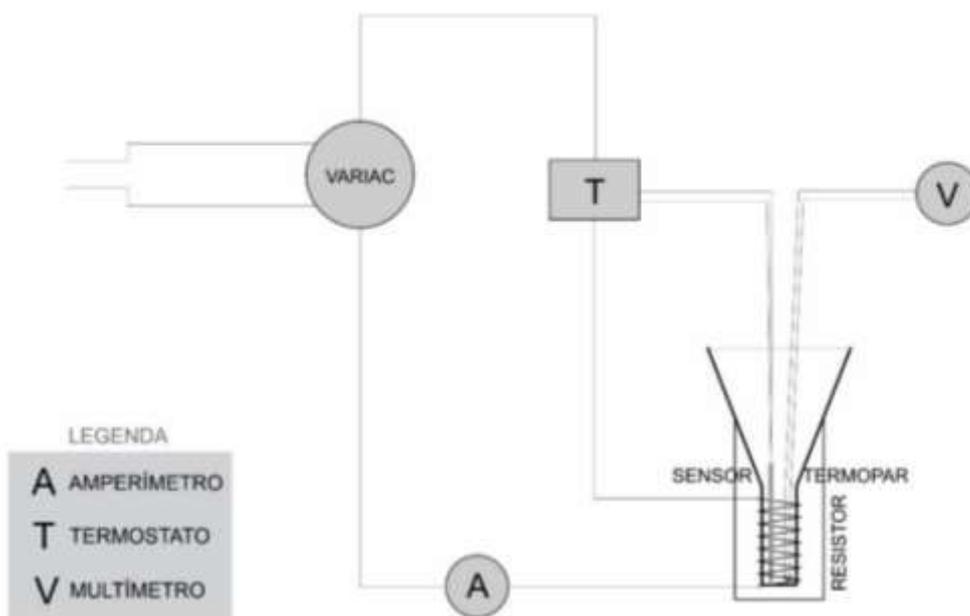
óleo com sensor, uma resistência elétrica e um amperímetro, um multímetro conectado a um termopar e uma saída para a capela de exaustão conforme a figura 2. O sistema elétrico do dispositivo foi montado conforme a figura 3.

Figura 2 – Dispositivo para a troca de meio líquido.



Fonte: da autora, 2015.

Figura 3- Sistema elétrico do dispositivo para troca de meio líquido.



Fonte: da autora, 2015.

O dessecador foi perfurado em três regiões por uma furadeira e dispositivo cilíndrico para corte de vidro sob abundante irrigação com água. Em cada furo, passou-se uma mangueira de silicone selada na parte externa por uma rolha do mesmo material. Para melhor vedação, passou-se adesivo do tipo silicone acético com cura à temperatura ambiente (Tytan Professional, Ponta Grossa, Paraná, Brasil) nas paredes internas de cada furo antes de passar a mangueira. O adesivo se liga quimicamente à sílica do vidro e aos materiais de silicone utilizados. A bomba de vácuo acoplada ao equipamento foi ligada para que a cola passasse adequadamente por toda a parede do furo. Quarenta e oito horas depois, cada rolha teve seu centro perfurado para a passagem dos fios dos outros equipamentos. Pela primeira rolha, dois fios foram passados: o que alimenta a resistência elétrica e o conectado ao sensor do termostato. Ambos os fios estavam ligados externamente a um termostato a óleo. Pela segunda rolha, passou-se o fio com termopar, ligado a um multímetro na parte externa. Pela terceira rolha, passou-se uma mangueira de silicone ligada a um kitassato na parte externa. Por sua vez, o kitassato estava ligado ao reservatório de vácuo, à bomba de vácuo e a um kitassato aberto no interior de uma capela de exaustão, nessa ordem. Também para melhor vedação, injetou-se adesivo no furo das rolhas com os fios posicionados e ligou-se a bomba de vácuo para que a cola passasse pelo espaço da perfuração das rolhas. O equipamento não foi movido antes de quarenta e oito horas após a injeção do adesivo.

Para o armazenamento da mistura de álcool com ZnO_{QDs}, foi utilizado um dispositivo de vidro montado com um funil, parte de um frasco tipo erlenmeyer, um frasco tipo béquer e uma mangueira fina de silicone. O funil teve a parte superior do pescoço selada com uma placa de vidro colada com o adesivo à base de silicone acético. Em torno do pescoço do funil, foi enrolado um resistor elétrico para o aquecimento da solução que foi inserida no interior do funil. Para melhorar a estabilidade mecânica do funil e auxiliar no isolamento da temperatura da síntese, o mesmo foi posicionado no interior de um dispositivo de vidro. Esse dispositivo contém um frasco tipo béquer na parte externa e parte de um frasco tipo erlenmeyer, na parte interna, também selado na parte superior do pescoço por uma placa de vidro. A interface entre os frascos tipo béquer e tipo erlenmeyer foi colada com o adesivo de silicone acético e foi colocada uma fina mangueira de silicone no bico do béquer para criar vácuo entre os vidros

quando a bomba de vácuo fosse ligada e ser também um alívio da pressão entre os mesmos durante o aquecimento da síntese (figura 4).

Figura 4 – Dispositivo para armazenamento do líquido



Fonte: da autora, 2015.

O termostato a óleo foi regulado, com o auxílio de um multímetro ligado a um termopar, para que desligasse o variac quando a temperatura atingisse 2°C , bloqueando, assim, a corrente que chegava ao resistor elétrico posicionado em torno do pescoço do funil. A temperatura da solução foi monitorada por meio do multímetro ao longo do experimento. Um amperímetro foi utilizado para aferir a corrente entregue ao resistor responsável pelo aquecimento da mistura.

Para o início da evaporação do solvente, 700 mL de álcool isopropílico com ZnO_{QDs} foram colocados no funil. O equipamento foi fechado e foi aberta a mangueira de gás nitrogênio (N_2) para que ele fluísse para o interior do dessecador contendo a mistura. Em seguida, a mangueira foi fechada e foi aberta a rede ligada à bomba de vácuo, a qual se permitiu operar até atingir 600 mmHg. A rede de vácuo foi fechada e o procedimento foi repetido para assegurar que o ambiente se tornasse o mais inerte possível. Em seguida, estabilizou-se a corrente em 0,17 A para que a temperatura se mantivesse em torno de 1°C . Ao

restar cerca de 50 mL de álcool isopropílico no funil, o equipamento foi aberto para inserção de 3 mL de hidroxietil metacrilato (HEMA) (Aldrich Chemical Company (Milwaukee, WI, USA)) no funil. O procedimento com N₂ foi repetido e continuou-se o aquecimento da mistura. Parte do álcool evaporado podia ser observado na forma líquida nos kitassatos acoplados ao equipamento. Coletou-se a mistura final com HEMA utilizando-se uma seringa e um tubo capilar de sílica fundida flexível de 320 µm de diâmetro interno e 450 µm de diâmetro externo (utilizado para ensaios de eletroforese) que alcançasse o fundo do recipiente. O HEMA com a carga foi mantido a -20°C.

3.4 CARACTERIZAÇÃO DOS ZnO_{QDs} EM HIDROXIETIL METACRILATO

Foi realizada a análise dos ZnO_{QDs} em hidroxietil metacrilato por espectroscopia no ultravioleta e visível (UV-Vis).

3.4.1 Análise por espectroscopia no ultravioleta e visível (UV-Vis)

Após a troca de meio alcoólico por HEMA, foi realizada a análise por espectroscopia no UV-Vis do monômero hidroxietil metacrilato (HEMA) com ZnO_{QDs}. Foi utilizado um espectrofotômetro UV-Vis Cary 5000 (Agilent Technologies, Santa Clara, CA, EUA), do Laboratório de Laser e Óptica da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, com amplitude de leitura de 200 a 1000 nm. A faixa utilizada foi de 250 a 400 nm, a mesma ao se analisar álcool isopropílico com ZnO_{QDs} antes dessa síntese passar pela troca do meio líquido. Foram realizadas análises de absorvância do HEMA puro e do HEMA com ZnO_{QDs}. Para a análise do HEMA puro, foram utilizados 3 mL de álcool isopropílico como referência e 3 mL de álcool isopropílico com 10 µL de HEMA puro na cubeta do analito. Com essa proporção, foi possível obter um espectro de referência sem ruídos. Para a análise do HEMA com ZnO_{QDs}, foram utilizados 3 mL de álcool isopropílico com 10 µL de HEMA puro como referência e 3 mL de álcool isopropílico com 10 µL de HEMA com ZnO_{QDs} na cubeta do analito. A análise foi realizada imediatamente e dois meses após a troca de álcool para HEMA.

3.5 SÍNTESE DE ADESIVO COM ZnO_{QDs}

Os adesivos experimentais foram formulados a partir da mistura, em peso, de 66,6% de Bisfenol A Glicerolato Dimetacrilato (Bis-GMA) e 33,3% de 2-hidroxietil metacrilato (HEMA), sendo utilizado o HEMA com ZnO_{QDs} para o grupo teste e sem ZnO_{QDs} para o grupo controle. Foram adicionados, como parte do sistema fotoiniciador, 1%, em mol, de canforoquinona (CQ) e 1%, em mol, de etil 4-dimetilamino benzoato (EDAB), além de 0,01%, em peso, de butil-hidroxi-tolueno (BHT). Todos os reagentes foram adquiridos de Aldrich Chemical Company (Milwaukee, WI, EUA) e foram utilizados da maneira como recebidos.

3.6 CARACTERIZAÇÃO DO ADESIVO COM ZnO_{QDs}

Os adesivos foram analisados quanto ao grau de conversão, à degradação em solvente, à resistência coesiva e à resistência de união imediata. Os adesivos também foram avaliados por microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de energia dispersiva de raios-X.

3.6.1 Grau de conversão

O ensaio para verificação do grau de conversão (GC) dos adesivos experimentais foi realizado no Laboratório Multiusuário de Análise Térmica (LAMAT), do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Foi realizada a espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier em um espectrômetro (VERTEX 70, Bruker Alpha, Ettingen, Alemanha) equipado com um dispositivo de reflectância total atenuada (ATR) (Platinum ATR-QL, Bruker Optics, Ettlingen, Alemanha) composto por um cristal horizontal de ZnSe, formando um ângulo de 45° com o espelho. As resinas foram dispensadas diretamente sobre o cristal utilizando-se uma matriz de polivinilsiloxano (ADSIL, VIGODENT; Rio de Janeiro, Brasil) com 1 mm de espessura por 5 mm de diâmetro para a padronização dos espécimes.

Cinco amostras por grupo foram fotoativadas utilizando-se equipamento de LED (Radii; SDI, Bayswater, Australia) com irradiação de 1200 mW/cm² por 20 segundos, com padronização da distância de 1 mm entre a ponta de

fotoativação do equipamento e as amostras. O software Opus 6.5 (Bruker Optics, Ettlingen, Alemanha) foi utilizado para o processamento dos espectros, usando a apodização Blackman Harris 3-Term, em um espectro de 400 a 4000 cm^{-1} , com 64 scans, resolução de 4 cm^{-1} e velocidade de espelho de 2,8 mm/s. A análise foi executada em uma sala com temperatura controlada de 23°C e 50% de umidade relativa.

A porcentagem de ligações duplas carbono-carbono não reagidas (%C=C) foi determinada por meio do quociente das intensidades de absorbâncias entre as ligações duplas de carbono alifáticas (pico em 1640 cm^{-1}) e o padrão interno, antes e após a fotoativação das amostras. A absorbância da ligação aromática carbono-carbono (pico em 1610 cm^{-1}) foi usada como padrão interno. O GC foi determinado por meio da subtração da %C=C, de 100%. Para a obtenção do GC foi utilizada a equação 2:

$$GC = \left(1 - \frac{\text{absorbância (1640 cm}^{-1}\text{) / absorbância (1610 cm}^{-1}\text{) polímero} \times 100}{\text{absorbância (1640 cm}^{-1}\text{) / absorbância (1610 cm}^{-1}\text{) monômero}} \right) \quad (2),$$

3.6.2 Degradação em solvente

Para a avaliação da degradação em solvente, foram confeccionados cinco corpos de prova por grupo com 1 mm de espessura por 5 mm de diâmetro cada um utilizando-se uma matriz de polivinilsiloxano (ADSIL, VIGODENT; Rio de Janeiro, Brasil) com essas dimensões. A polimerização dos espécimes foi realizada por meio de um equipamento de LED (Radii; SDI, Bayswater, Australia) com irradiação de 1200 mW/cm^2 por 20 segundos em cada lado. Utilizou-se matriz de poliéster nos dois lados dos espécimes antes de polimerizá-los para que ficassem paralelos. Em seguida, os espécimes foram embutidos em resina acrílica utilizando-se uma fita dupla face para que ficassem paralelos à superfície. Os corpos de prova embutidos foram lixados com lixas de carvão de silício com granulações de 1200 e 2000 (por três minutos cada uma) sob irrigação com água destilada e polidos com disco de feltro embebido em

suspensão de óxido de alumínio (por 6 minutos) (Alumina, 6 µm, Arotec, Cotia, SP, Brasil) em uma politriz (Model 3v, Arotec, Cotia, SP, Brasil).

Foram feitas as medidas de dureza Knoop utilizando-se um microdurômetro digital (HMV 2, Shimadzu, Tokyo, Japão). Foram feitas cinco endentações com 10g/5s cada uma em cada corpo de prova. Foram consideradas as médias para cada corpo de prova e para cada grupo. O cálculo da microdureza Knoop foi realizado de acordo com a equação (3):

$$KHN = \left[\frac{(14228 c)}{d^2} \right] \quad (3)$$

em que: 14228 é uma constante, c é a carga aplicada em gramas e d é a maior diagonal deixada pela penetração em µm. A média dos valores das endentações dos corpos de prova foi o valor da microdureza Knoop inicial de cada grupo (KHN1).

Os corpos de prova foram armazenados em solução com 70% de álcool etílico absoluto e 30% de água destilada durante duas horas para a microdureza Knoop (KHN2) ser avaliada novamente. Foram consideradas as médias para cada corpo de prova e para cada grupo. O percentual da diferença entre KHN1 e KHN2 foi calculado para cada amostra.

3.6.3 Resistência coesiva

Para a avaliação da resistência coesiva (UTS) dos adesivos, pingou-se os adesivos separadamente em um dispositivo metálico para conformá-los como ampulheta. Foi posicionada uma matriz de poliéster na base e no topo do adesivo para facilitar a remoção dos espécimes da matriz metálica. Cada espécime foi fotoativado por 30 segundos de cada lado utilizando-se equipamento de LED (Radii; SDI, Bayswater, Australia) com irradiação de 1200 mW/cm². Foram confeccionados cinco corpos de prova por grupo em forma de ampulheta com 8 mm de comprimento, 2 mm de largura e 1 mm de espessura, com uma área transversal de 1 mm² na região de constrição, cada um. A região de constrição foi medida com auxílio de um paquímetro digital e cada espécime foi fixado em um dispositivo metálico para microtração com adesivo de cianoacrilato. Os testes

foram realizados em uma máquina de ensaios mecânicos universais (EZ-LX/EZ-SX Series, SHIMADZU, Quioto, Japão) a uma velocidade de 1 mm/min equipada com uma célula de carga de 500 N. Os valores de resistência à tração foram expressos em MPa.

3.6.4 Resistência de união imediata

Para avaliar a resistência de união (μ TBS) imediata da interface adesiva, foram utilizados 40 dentes bovinos. Após a limpeza e remoção da raiz, o esmalte vestibular foi removido e a superfície dentinária exposta. Os dentes também tiveram sua face lingual desgastada para que a superfície vestibular e lingual ficassem paralelas. A face vestibular de cada dente foi lixada por 30 segundos com lixa de carbetto de silício com granulação 600 sob irrigação por água destilada e, em seguida, foi seca para que a superfície dentinária fosse condicionada com ácido fosfórico 37% por 15 segundos. Em seguida, a superfície foi lavada com água destilada por 30 segundos e seca com filtro de papel absorvente. Um primer comercial (Primer Scotch Bond Multi Purpose, 3M ESPE, St. Paul, MN, USA) foi aplicado ativamente por 20 segundos com o uso de micro aplicadores e evaporado com jato de ar. Utilizando-se outro micro aplicador, os adesivos experimentais foram aplicados separadamente e tiveram seu excesso removido com outro micro aplicador seco. A camada de adesivo foi fotoativada por 20 segundos com um equipamento de LED (Radii; SDI, Bayswater, Australia) com irradiação de 1200 mW/cm².

Dois incrementos de resina composta (Filtek Z350 XT Restaurador universal – 3M ESPE, EUA) foram posicionados sobre a dentina e fotoativados por 20 segundos cada um. Após vinte e quatro horas de armazenamento em água destilada a 37 °C, os dentes foram seccionados em fatias de 0,7 mm de espessura no sentido mesio-distal com uma cortadeira de precisão (Isomet, Buehler Ltd, EUA) sob irrigação constante de água destilada. Em seguida, cada fatia foi seccionada perpendicularmente à interface adesiva, obtendo-se palitos a partir de cada fatia. Os palitos foram armazenados por vinte e quatro horas em água destilada a 37°C para serem tracionados.

Para a realização do ensaio de microtração, foi utilizada uma máquina de ensaios mecânicos universal (EZ-LX/EZ-SX Series, SHIMADZU, Quioto, Japão)

com velocidade de 1 mm/min e equipada com uma célula de carga de 500 N. Os valores de resistência de união foram expressos em MPa.

3.6.5 Análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) com espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS)

A caracterização microscópica dos materiais foi realizada no Centro de Nanociência e Nanotecnologia (CNANO) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura (MEV) acoplado a um dispositivo de análise de energia dispersiva de raios-X (EDS) (EVO CARL ZEISS, Oberkochen, Germany). Para isso, três amostras por grupo do ensaio de grau de conversão foram selecionadas de forma probabilística por amostragem aleatória simples para serem fraturadas e analisadas na região de fratura. As partes dos espécimes foram posicionadas sobre *stubs* metálicos para serem metalizadas com ouro. Para a obtenção das imagens, foi utilizado o equipamento de MEV-EDS com 30 kV, obtendo-se imagens com aumento de 500 vezes. Foram realizadas 3 análises por amostra, totalizando 18 áreas analisadas. O software marcou noventa e seis pontos a serem excitados por EDS, equidistantes em 28 μm , em cada área. Foram calculadas as médias e os desvios-padrão da concentração de Zn por área (entre os noventa e seis pontos), por amostra (entre as três áreas) e entre as três amostras.

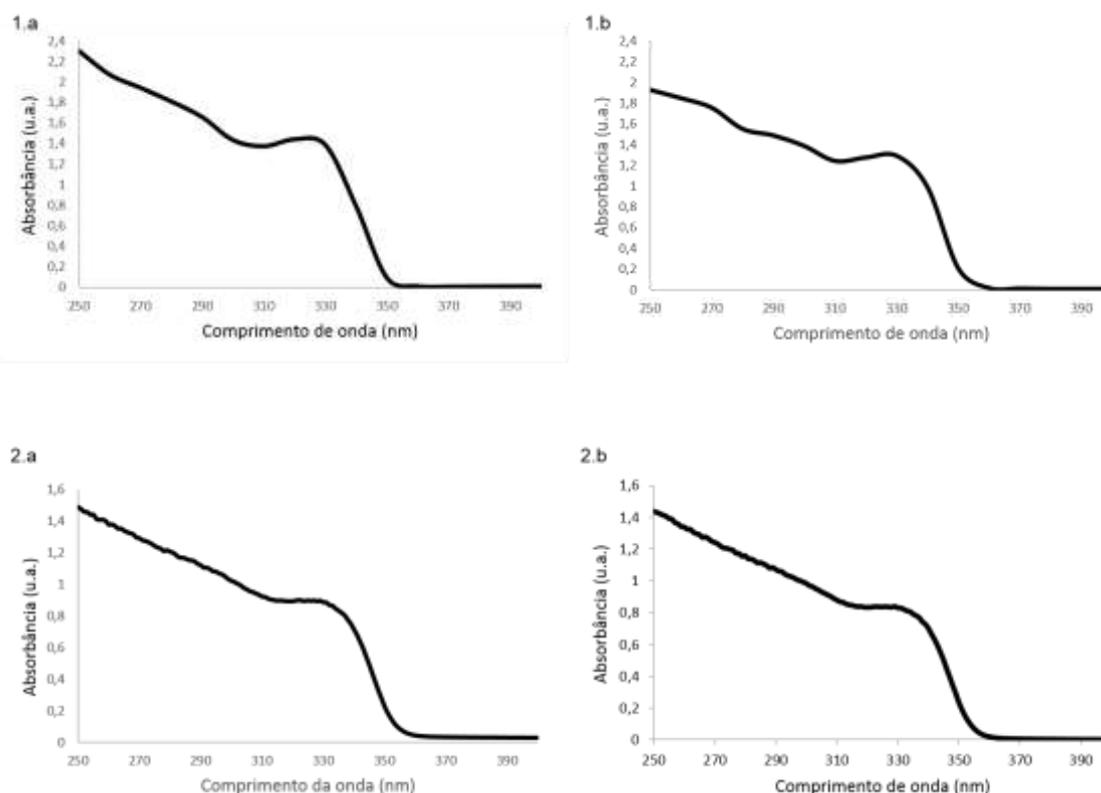
3.7 ANÁLISE ESTATÍSTICA

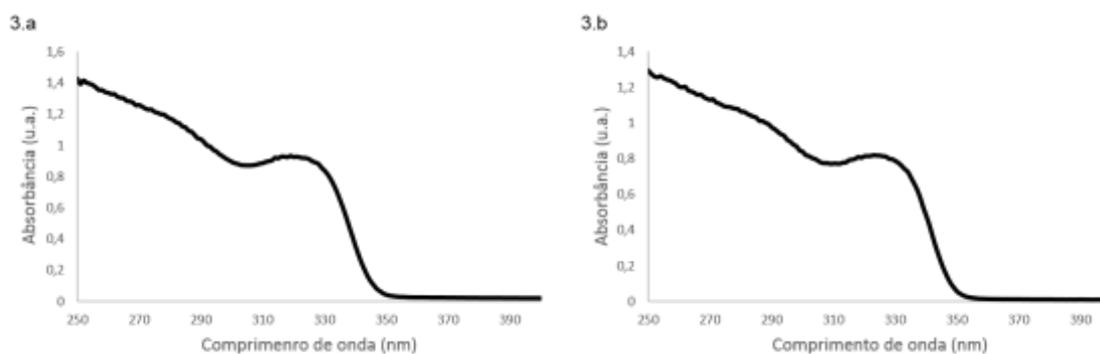
Um estudo piloto foi realizado para a definição do número amostral para os ensaios de grau de conversão, degradação em solvente, resistência coesiva e resistência de união imediata. O cálculo amostral foi realizado com o programa de análise estatística SigmaPlot 12.0 para um nível de significância de 5% e um poder de estudo de 80%. A avaliação da normalidade foi realizada por meio de distribuição dos valores em histograma e foi realizado teste-t para os quatro ensaios.

4 RESULTADOS

Os ensaios de espectroscopia no UV-Vis do álcool isopropílico com ZnO_{QDs} forneceram os espectros de absorvância por comprimento de onda utilizados para calcular o diâmetro médio dos pontos quânticos. Observou-se que, após quarenta minutos de aquecimento em banho-maria, o diâmetro médio das partículas se tornou estável e se manteve vinte e quatro horas (tabela 1), dois meses (tabela 2) e seis meses (tabela 3) após a síntese com armazenamento a -20°C. As imagens dos espectros das amostras 1, 2 e 3 podem ser observados na figura 5.

Figura 5 - Espectros resultantes da análise por UV-Vis das amostras 1 (a - imediatamente e b - vinte e quatro horas após a síntese), 2 (a - imediatamente e b - dois meses após a síntese) e 3 (a - imediatamente e b - seis meses após a síntese) de álcool isopropílico com ZnO_{QDs}.





Fonte: da autora, 2015.

Tabela 1 - Médias e desvios-padrão do diâmetro médio de partícula por espectroscopia no UV-Vis da amostra 1.

Análise	Diâmetro médio
Imediatamente após a síntese	1,19 ($\pm 0,00$) nm
Vinte e quatro horas após a síntese	1,20 ($\pm 0,00$) nm

Tabela 2 - Médias e desvios-padrão do diâmetro médio de partícula por espectroscopia no UV-Vis da amostra 2.

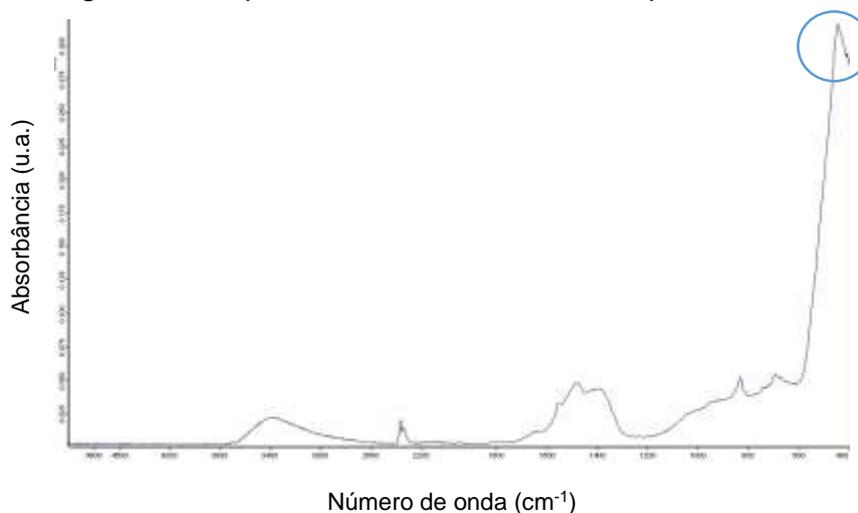
Análise	Diâmetro médio
Imediatamente após a síntese	1,20 ($\pm 0,00$) nm
Dois meses após a síntese	1,21 ($\pm 0,00$) nm

Tabela 3 - Médias e desvios-padrão do diâmetro médio de partícula por espectroscopia no UV-Vis da amostra 3.

Análise	Diâmetro médio
Imediatamente após a síntese	1,19 ($\pm 0,00$) nm
Seis meses após a síntese	1,19 ($\pm 0,00$) nm

Após a centrifugação, foi possível coletar o precipitado, na forma de pó branco, a ser analisado por FTIR-ATR. Foi observada a presença de pico formado na região de 440 cm^{-1} (indicada na imagem) indicativa da ligação entre Zn e O, conforme a figura 6.

Figura 6 – Espectro resultante da análise por FTIR-ATR

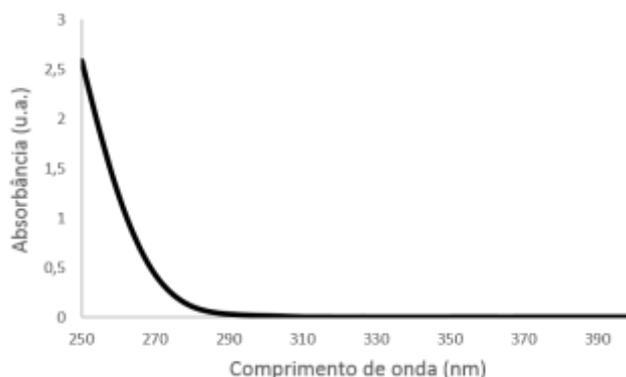


Fonte: da autora, 2015.

Por meio do equipamento para troca de solvente, foi possível alcançar o ponto de ebulição do álcool à baixa temperatura. Coletou-se 1,9 mL de HEMA, sendo perdidos para o meio 1,1 mL por vaporização, formando assim um composto 368 vezes mais concentrado que uma única síntese de álcool isopropílico com ZnO_{QDs}. Foi observada a mudança de coloração do HEMA, que passou de incolor e translúcido para amarelo translúcido.

As análises por espectroscopia no UV-Vis após a troca do meio líquido indicaram que o HEMA apresenta elevada absorção a partir de 290 nm, com aumento em direção a 250 nm (figura 7).

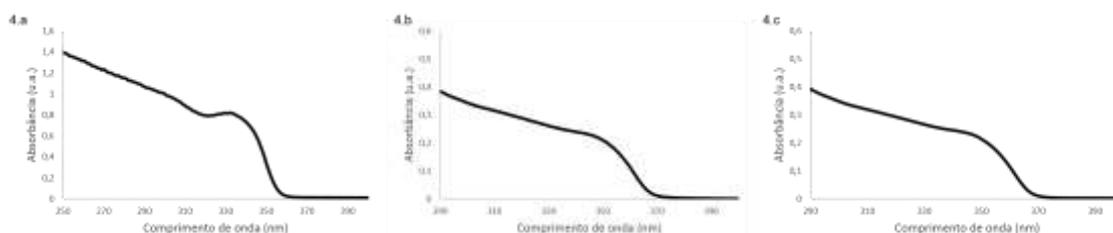
Figura 7 - Espectro resultante da análise por UV-Vis da amostra de 10 μ L de HEMA diluído em 3 mL de álcool isopropílico.



Fonte: da autora, 2015.

Em relação às análises de espectroscopia no UV-Vis das amostras de ZnO_{QDs} em álcool isopropílico, ZnO_{QDs} em HEMA imediato e ZnO_{QDs} em HEMA após dois meses desde a troca do meio líquido, observou-se que o HEMA com ZnO_{QDs} propiciou um espectro similar ao encontrado para as partículas de ZnO_{QDs} em álcool isopropílico. Porém, com diferença no padrão do espectro entre 290 e 250 nm, região de elevada absorvância do HEMA e que, por isso, para melhor análise dos dados, removeu-se essa região (290 a 250 nm) dos espectros. Os espectros podem ser observados na figura 8.

Figura 8 - Espectros resultantes da análise por UV-Vis da amostra 4 (a – imediatamente após a síntese em álcool isopropílico, b - imediatamente após a troca para HEMA e c – dois meses após a troca para HEMA) com ZnO_{QDs}.



Fonte: da autora, 2015.

A absorvância da mistura de álcool isopropílico com ZnO_{QDs} foi maior que a encontrada para o HEMA com ZnO_{QDs} devido a elevada diluição do HEMA com ZnO_{QDs} em álcool isopropílico. Para ser possível comparar a região de platô e, especialmente, do ponto de inflexão dos espectros, foi necessário corrigir a linha base entre os espectros e multiplicar os valores de absorvância do espectro do HEMA com ZnO_{QDs} por um fator que equalizasse a altura do ponto de inflexão entre os dois espectros. Foi avaliada a razão das absorvâncias em dois pontos distintos dos espectros. A razão entre um ponto da região do platô do espectro dos ZnO_{QDs} em álcool e um ponto da região do platô do espectro dos ZnO_{QDs} em HEMA foi de 3,5, enquanto a razão entre os pontos de inflexão desses espectros foi de 3,3. Foi observado um aumento do comprimento de onda relativo ao ponto de inflexão de 349 nm na amostra de álcool isopropílico com ZnO_{QDs} para 361 nm na amostra de HEMA com ZnO_{QDs}, alterando o diâmetro médio das partículas de 1,21 nm para 1,24 nm. A análise após dois meses da troca do solvente indicou não haver diferença no diâmetro médio das partículas, como pode-se observar na tabela 4.

Tabela 4 - Médias e desvios-padrão do diâmetro médio de partícula por espectroscopia no UV-Vis da amostra 4.

Análise	Diâmetro médio
Imediatamente após a síntese em álcool	1,21 ($\pm 0,00$) nm
Imediatamente após a troca para HEMA	1,24 ($\pm 0,00$) nm
Dois meses após a troca para HEMA	1,24 ($\pm 0,00$) nm

Os resultados do ensaio para avaliar o grau de conversão dos adesivos está demonstrado na tabela 5. O adesivo com ZnO_{QDs} alcançou maior valor de grau de conversão ($p < 0,05$) em relação ao adesivo sem a incorporação da carga.

Tabela 5 - Médias e desvios-padrão dos valores de grau de conversão (GC), em percentual, dos adesivos experimentais.

Grupo	GC (%)
Controle	54,23 (\pm 5,89) ^B
ZnO _{QDs}	61,14 (\pm 2,82) ^A

Valores seguidos por letras maiúsculas diferentes na mesma coluna indicam diferença estatística ($p < 0,05$).

Os resultados do ensaio de degradação em solvente estão demonstrados na tabela 6. Houve diferença estatística entre os valores de durezas Knoop inicial, com maior valor para o grupo controle ($p < 0,05$). As duas resinas adesivas reduziram a microdureza inicial após imersão em etanol ($p < 0,05$). Porém, não houve diferença estatística entre os percentuais de degradação das duas resinas adesivas ($p > 0,05$).

Tabela 6: Médias e desvios-padrão dos valores de dureza knoop inicial (KHN1) e final (KHN2) e dos valores, em percentual, da redução de microdureza ($\Delta\%$) após imersão dos adesivos experimentais em etanol por duas horas.

Grupo	KHN1	KHN2	$\Delta\%$
Controle	21,70 (\pm 0,57) ^{Aa}	9,80 (\pm 1,50) ^b	54,74 (\pm 6,73) ^A
ZnO _{QDs}	18,37 (\pm 0,96) ^{Ba}	8,15 (\pm 0,10) ^b	55,56 (\pm 2,05) ^A

Valores seguidos por letras maiúsculas diferentes na mesma coluna indicam diferença estatística ($p < 0,05$).

Valores seguidos por letras minúsculas diferentes na mesma linha indicam diferença estatística ($p < 0,05$).

Os resultados de resistência coesiva e resistência de união ao substrato dentinário podem ser observados na tabela 7. Não houve diferença estatística entre os grupos em ambos ensaios ($p < 0,05$).

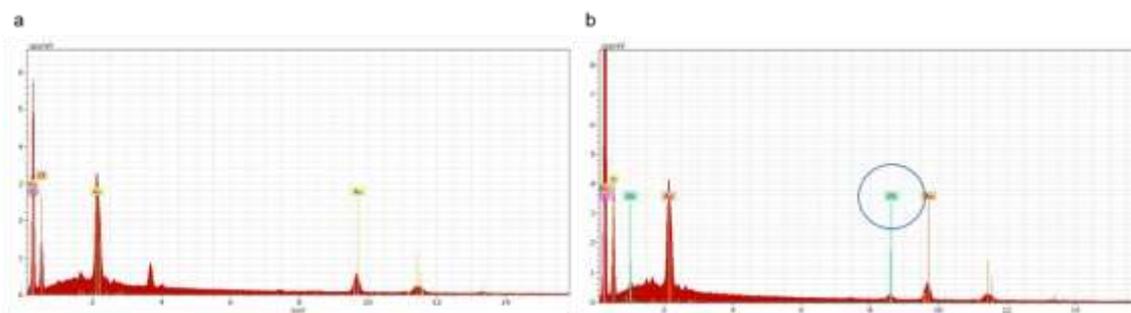
Tabela 7 - Médias e desvios-padrão dos valores de resistência coesiva (UTS) e resistência de união ao substrato dentinário (μ TBS), ambos realizados por microtração e expressos em MPa, do grupo controle e do grupo com ZnO_{QDs}.

Grupo	UTS	μ TBS
Controle	49,29 (\pm 9,26) ^A	63,42 (\pm 13,85) ^A
ZnO _{QDs}	45,40 (\pm 10,33) ^A	64,77 (\pm 10,65) ^A

Valores seguidos por letras maiúsculas diferentes na mesma coluna indicam diferença estatística ($p < 0,05$).

A análise por MEV-EDS indicou a presença de zinco (Zn) na resina com ZnO_{QDs}, não havendo esse elemento nos espécimes do grupo controle (figura 9). O software indicou penetração de EDS no material resinoso de cerca de 4,9 μm.

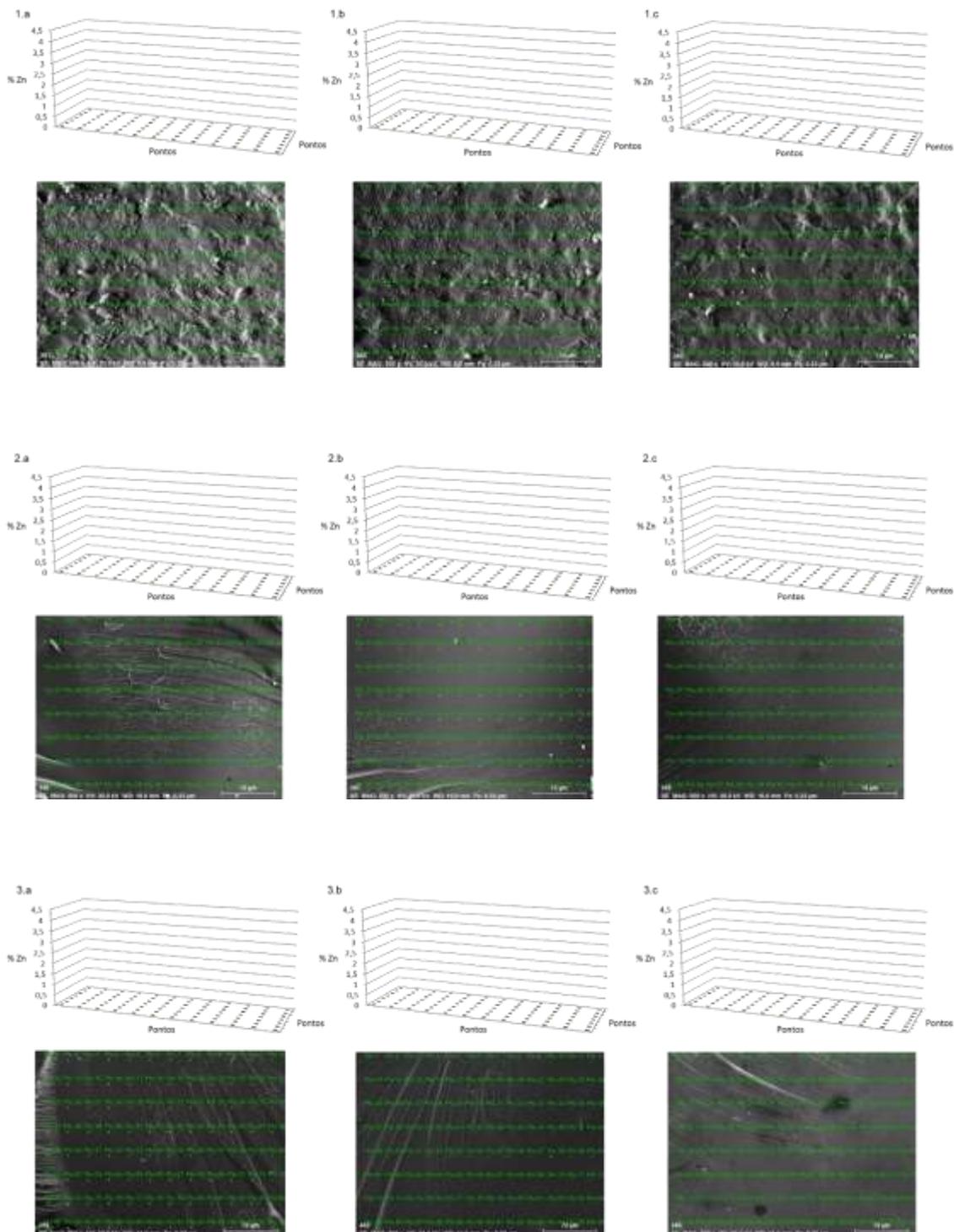
Figura 9 – Imagem do espectro obtido por EDS de um ponto do grupo controle (a) e de um ponto do grupo com ZnO_{QDs} (b). Na imagem b está indicada a presença de Zn.



Fonte: da autora, 2015.

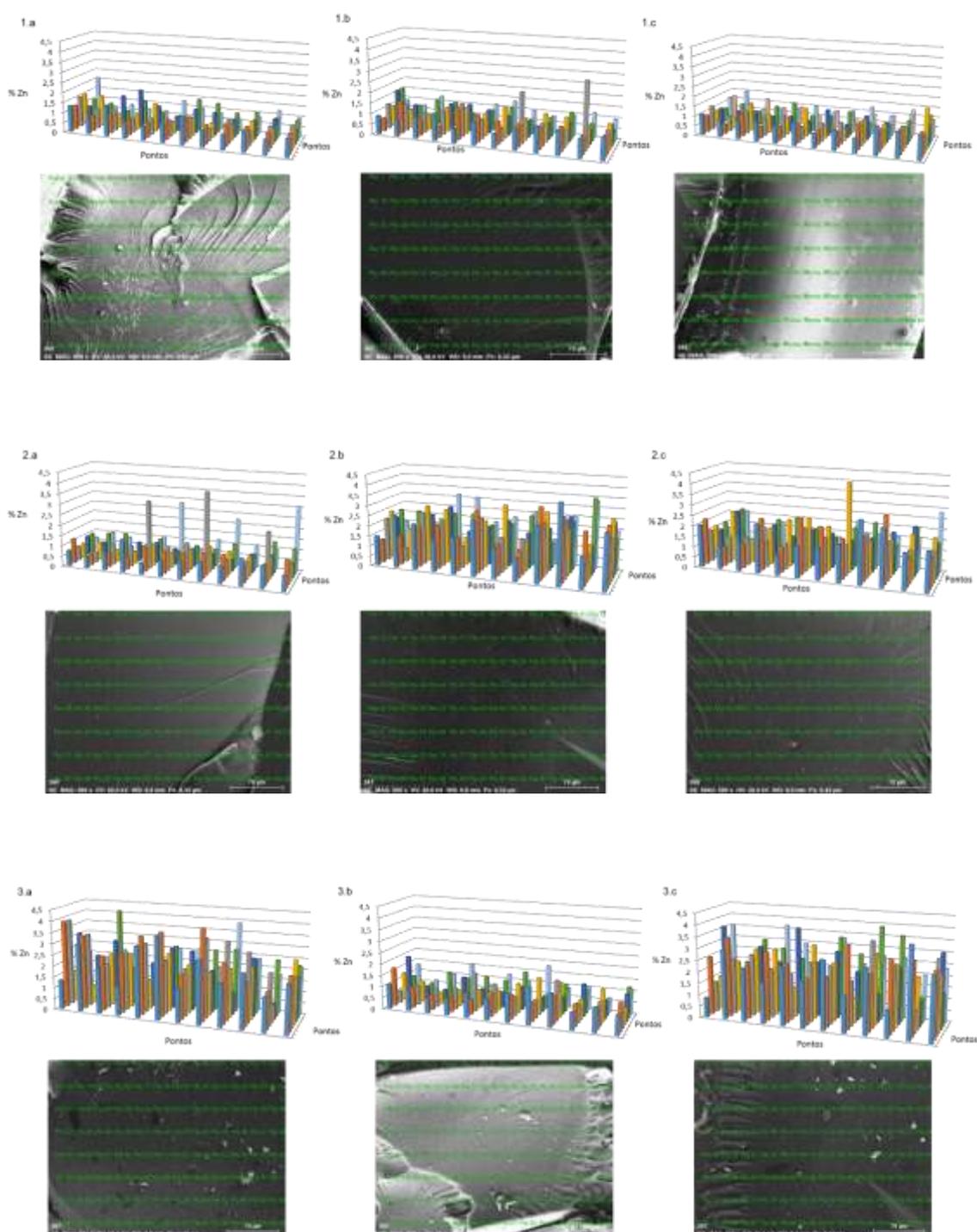
As imagens das áreas analisadas por amostra com seus respectivos gráficos de quantidade percentual de Zn por ponto podem ser observadas nas figuras 10 e 11. A análise indicou média de 1,54 ($\pm 0,46$)% de Zn em massa.

Figura 10 – Imagens das amostras (1, 2 e 3) do grupo controle, com três áreas analisadas por amostra (a,b,c) após análise por MEV-EDS com aumento de 500 vezes, relacionadas a seus respectivos gráficos com indicação da quantidade de Zn percentual por ponto.



Fonte: da autora, 2015.

Figura 11 – Imagens das amostras (1, 2 e 3) do grupo com ZnO_{QDS}, com três áreas analisadas por amostra (a,b,c) após análise por MEV-EDS com aumento de 500 vezes, relacionadas a seus respectivos gráficos com indicação da quantidade de Zn percentual por ponto.



Fonte: da autora, 2015.

5 DISCUSSÃO

Partículas nanométricas em um sistema coloidal sofrem influência de força atrativa de Van der Waals e de repulsão eletrostática durante o movimento Browniano (CHEBBI, 2015; CUCHE et al., 2012). A estabilização cinética coloidal ocorre quando há equilíbrio entre o potencial de atração e de repulsão, o que é explicado pela teoria de Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO). Assim, nesse estudo, as interações entre os ZnO_{QDs} no meio líquido, que dependem das cargas na superfície das partículas, da distância entre elas e de sua quantidade (NUR; LEAD; BAALOUSHA, 2015), permaneceram em equilíbrio em meio alcoólico ao longo de dois e seis meses após a síntese. A pequena dimensão dessas partículas influencia em sua estabilidade, visto que quanto menor elas se apresentam, mais discrepante é a relação de seu raio com o raio do éxciton de Bohr (distância entre lacuna na banda de valência e posição do elétron na banda de condução quando um semiconductor do tipo “bulk”, ou semiconductor macroscópico, é excitado) (TIAN; CAO, 2013; VIOL et al., 2011; ZHANG et al., 2014). Quando o raio da partícula é menor que o raio de Bohr, elétrons e lacuna sofrem confinamento quântico, não estando livres para se mover, o que torna a partícula estável se controlado o ambiente externo (VIOL et al., 2011). E ainda, quanto menor o tamanho da partícula, menos átomos estão envolvidos, diminuindo a sobreposição dos orbitais moleculares, tornando a partícula menos energética e mais estável (MUGHAL; EL DEMELLAWI; CHAIEB, 2014). O “band-gap” (banda proibida) das partículas, região entre a banda de valência e a banda de condução, também é alterado com a variação do tamanho das mesmas, aumentando sua energia de forma inversamente proporcional à dimensão da partícula. Assim, partículas com menores dimensões apresentam maior quantidade de energia necessária para mover elétrons da banda de valência para a banda de condução (TIAN; CAO, 2013; VEAMATAHAU et al., 2015).

Foi observado que apesar da metodologia utilizada para a síntese ser simples, vários fatores determinam a reprodutibilidade da técnica. Durante as tentativas de reproduzir a síntese, o tempo de espera para que os solutos dissolvessem nos álcoois variou entre 15 minutos a algumas horas. E ainda, a formação de um líquido turbido, com um precipitado branco, foi observado nos

frascos com LiOH.H₂O com álcool etílico em algumas das vezes em que o tempo para tentativa de diluição foi superior a uma hora. Esse precipitado provavelmente se deve à formação de carbonato de lítio (Li₂CO₃) após o LiOH.H₂O entrar em contato com CO₂. Enquanto o LiOH é parcialmente solúvel em álcool, sais carbonatados são de difícil dissolução e, por isso, tendem a se precipitar em meio aquoso ou alcoólico. Para que o tempo de diluição se tornasse curto e padronizado e não houvesse a formação de Li₂CO₃, a pesagem dos reagentes foi realizada em ambiente controlado, com desumidificador, e passou-se a utilizar frascos hermeticamente fechados com tampa de plástica envolvida por tampa de alumínio prensada com alicate lacrador manual.

Os ZnO_{QDs} formulados tendem a elevar seu diâmetro médio com o aumento da temperatura a partir de 4°C segundo estudo prévio. Provavelmente isso ocorra porque o rendimento da reação não atinge 100%, e restos de reagentes podem reagir com partículas existentes ou se tornarem novos núcleos de crescimento com o aumento da temperatura (MEULENKAMP, 1998) (maior energia cinética das partículas e maior chance das mesmas se encontrarem no meio líquido) e, conseqüentemente, da solubilidade dos reagentes. Uma maneira de remover restos de reagentes é por meio de lavagem e centrifugação das nanopartículas, como a realizada para o isolamento para a realização da análise por FTIR-ATR nesse estudo (CASS; MALICKI; WEISS, 2013; HSU et al., 2013). Porém, esse processo dificulta a redispersão das partículas em outro meio devido a sua aglomeração quando em ambiente seco. Assim, o processo de lavagem e centrifugação foi utilizado nesse estudo apenas para a análise qualitativa do pó por FTIR-ATR, do qual foi obtido um espectro com pico em 440 cm⁻¹, indicativo da presença de ligação entre os elementos zinco e oxigênio.

Para a troca do meio alcoólico por um monômero de uso odontológico, optou-se por um processo de vaporização do álcool à baixa pressão para que a temperatura do ponto de ebulição fosse baixa, não excedendo 4°C, e as partículas se mantivessem sempre em meio líquido. Com o uso do equipamento construído, foi possível trocar o solvente respeitando essas condições. No final do processo, a coloração do HEMA foi alterada para um tom levemente amarelado, apesar de continuar translúcido. Esse resultado pode ser devido a coloração natural do ZnO sob luz visível ser amarela dependendo do modo de preparo (ASHAJYOTHI et al., 2014; LEM; PHILLIPS; TON-THAT, 2014). Assim,

é possível que a coloração amarela apresentada pelo HEMA com ZnO_{QDs} seja devido à coloração intrínseca das partículas, mas que somente foi observada nesse meio (e não em álcool isopropílico com ZnO_{QDs}) devido a maior concentração dos pontos quânticos no HEMA. Outra explicação para a coloração amarela pode ser devido à absorção desse composto ser tão elevada na região ultravioleta que a base da banda se prolonga em forma de cauda em direção à radiação eletromagnética de luz visível, absorvendo na região de menor comprimento de onda, violeta, refletindo uma radiação de maior comprimento de onda e complementar a essa cor, amarelo.

Por meio do ensaio de espectroscopia no UV-Vis após a troca de meio líquido, semelhanças entre os espectros da mistura de álcool com ZnO_{QDs} e da mistura de HEMA com ZnO_{QDs} foram observadas. Primeiramente, a forma como o espectro se apresentou foram similares. A análise da forma do espectro é importante, já que materiais distintos tendem a apresentar bandas de absorbância com formas distintas. A região de 290 a 250 nm dos dois espectros foi removida para melhor comparação entre os gráficos visto que o HEMA puro apresenta absorbância muito elevada nessa região. Apesar da análise de absorbância do HEMA com ZnO_{QDs} em álcool isopropílico já descontar a presença do HEMA, pois a referência utilizada foi o álcool com HEMA, a elevada absorção do HEMA entre 290 e 250 nm deve ser responsável pela diferença de forma do espectro de HEMA com ZnO_{QDs} em álcool isopropílico nessa região. Por isso, desconsiderou-se essa região para melhor observação da região referente apenas às partículas de ZnO_{QDs}.

Além da forma similar, após a correção da linha base e da multiplicação da absorbância da mistura de HEMA com ZnO_{QDs} em álcool isopropílico por um fator que equalizasse a altura dos pontos de inflexão, observou-se que o espectro se comportou praticamente como mesmo absorvedor em dois pontos distintos de cada um dos espectros. Assim, os valores de 3,3 e 3,5 como razão das absorbâncias no ponto de inflexão e em um ponto do platô dos gráficos, respectivamente, são indicativos de se tratar do mesmo material analisado. Observou-se que o diâmetro das partículas se manteve praticamente o mesmo, alterando 0,01 nm, concluindo-se que o método de troca de líquido foi eficaz. Em relação à análise longitudinal por espectroscopia no UV-Vis do diâmetro médio das partículas em HEMA, os ZnO_{QDs} se mantiveram com o mesmo diâmetro

médio dois meses após a troca de meio líquido. Não se observou formação de precipitado nem mudanças de coloração ou homogeneidade do monômero com ZnO_{QDs} durante o estudo. Provavelmente, a estabilidade das partículas no monômero é facilitada devido à baixa solubilidade dos reagentes nesse meio e a maior viscosidade do mesmo, que dificulta a mobilidade dos ZnO_{QDs}. Deve-se testar a possibilidade de manter o HEMA com ZnO_{QDs} em diferentes temperaturas, já que nesse estudo o material esteve em temperatura ambiente apenas no momento de coleta para a síntese do adesivo experimental.

Por meio do ensaio de espectroscopia no UV-Vis, é possível ainda sugerir que ocorreu perda de partículas durante o processo de troca de solvente. A fórmula de Lambert-Beer é utilizada para indicar, quando há valores de absorvância menores que 0,6, uma relação exponencial entre a transmissão de luz através de uma substância e a concentração da substância, assim como entre a transmissão e a espessura do corpo que a luz atravessa. Apesar do valor de absorvância ser superior a 0,6, pode-se utilizar a fórmula para sugerir uma possível perda de partículas da seguinte maneira:

$$A = \epsilon lc$$

$$A_{pi. isoprop.}/\epsilon l \times 700 \text{ mL} = A_{pi. HEMA}/\epsilon l \times 1,9 \text{ mL} \times 301 + \text{perdas}$$

$$\text{Perdas} = A_{pi. isoprop.}/\epsilon l \times 700 \text{ mL} - A_{pi. HEMA}/\epsilon l \times 1,9 \text{ mL} \times 301$$

Onde A = absorvância, ϵ = absortividade molar, l = distância que a luz atravessa pelo corpo, c = concentração do analito, $A_{pi. isoprop.}$ = absorvância do álcool isopropílico com ZnO_{QDs} no ponto de inflexão do espectro, $A_{pi. HEMA}$ = absorvância do HEMA com ZnO_{QDs} no ponto de inflexão do espectro.

Assim, como a absorvância do álcool isopropílico com ZnO_{QDs} mostrou-se três vezes superior à absorvância do HEMA com ZnO_{QDs} devido a elevada diluição que se fez necessária para a realização do ensaio de espectroscopia por UV-Vis, a quantidade de álcool isopropílico inicialmente foi 700 mL e a quantidade final de HEMA foi 1,9 mL, o qual teve fator de diluição igual a 301 (3 mL + 10 μ L / 10 μ L) para o ensaio de UV-Vis, sugere-se que ocorreram perdas durante o processo. Provavelmente a perda ocorreu nas paredes das vidrarias, especialmente do funil em que o líquido ficou armazenado durante sua vaporização. Com a diminuição do nível do líquido, partículas podem ter permanecido aderidas ao vidro. Uma forma de amenizar a perda pode ser por meio de uma pausa no processo de vaporização para abertura do dessecador e

inserção de álcool isopropílico no funil, deixando esse líquido escorrer pelas paredes de vidro, arrastando partículas para o fundo.

Quanto ao grau de conversão, foi observado que as duas resinas adesivas atingiram valores acima de 50%, o que corresponde aos valores dos adesivos comerciais segundo a literatura (FARIA-E-SILVA, 2010; GAGLIANONE, 2012). Porém, o adesivo com ZnO_{QDs} atingiu maior valor ($p < 0,05$). Isso pode ter ocorrido devido a capacidade fotocatalítica do ZnO, a qual vem sendo explorada em outros estudos para processos de degradação de compostos orgânicos, visto que o ZnO apresenta vantagens em relação a outros óxidos, como o dióxido de titânio (TiO₂), por sua elevada eficiência quântica (REHMAN et al., 2009) (razão entre quantidade de fótons emitidos e absorvidos a partir de uma radiação incidente). Dessa forma, devido à absorbância de radiação eletromagnética na região de comprimento de onda de cor violeta/azul do LED, elétrons passaram da banda de valência para a banda de condução, criando uma vacância na banda de menor energia (h^+) com carga igual a do elétron, mas de sinal oposto, originando o par elétron-lacuna (éxciton) na superfície do catalisador (LI et al., 2005; REHMAN et al., 2009). Reações ocorrem nas duas bandas: na banda de valência, oxidação do componente externo (por exemplo, a extração de átomo de hidrogênio (H) da água e formação de radical hidroxila OH[·]), na banda de condução, redução do componente externo (por exemplo, o ganho de elétron do O₂ e formação de peróxido e radical OH[·]) (LI et al., 2005). Provavelmente, quando os pontos quânticos foram excitados pela luz azul do LED, elétrons passaram da banda de valência à banda de condução, criando a lacuna h^+ , onde a amina utilizada como parte do sistema de fotoiniciação perdeu um átomo de hidrogênio do α -carbono, tornando-se um radical livre por ter um elétron desemparelhado. Esse radical livre participa da iniciação da reação de polimerização por adição dos monômeros do adesivo por ser responsável pela quebra das ligações duplas e conversão das mesmas em ligações covalentes simples (ANDRZEJEWSKA, 2001; DARONCH; RUEGGERBERG; DE GOES, 2005; DARONCH et al, 2006). E ainda, a vasta área total de superfície das partículas pode ter influenciado positivamente o processo de fotocatalise. O ensaio por FTIR subestima o valor de grau de conversão, tendo em vista que um dos dois grupamentos metacrilatos por molécula de dimetacrilato pode reagir e se ligar como um grupamento pendente (COLLARES

et al., 2014). Porém, o resultado obtido indica menos monômeros livres no grupo com ZnO_{QDs} em relação ao grupo controle, o que pode favorecer o material ao longo do tempo por diminuir a quantidade de monômeros lixiviados da rede, diminuindo a probabilidade da ocorrência de reações citotóxicas (DURNER et al., 2012).

Apesar do grau de conversão do grupo com ZnO_{QDs} ter sido maior que o do grupo controle, observou-se que o valor de dureza inicial do grupo com as nanopartículas foi menor. Embora haja relação entre grau de conversão e dureza dos polímeros, essa correlação nem sempre é perfeita, visto que as propriedades mecânicas desses materiais dependem da formação da rede polimérica e não apenas da quantidade de monômeros ligados à cadeia. Distintos eventos estão envolvidos durante a conversão dos monômeros, como alongamento de cadeia, reticulação e reação com os radicais de iniciadores (FERRACANE, 1985). Quando as resinas possuem formulações distintas, os valores de dureza nem sempre se correlacionam com os de grau de conversão visto que esses ensaios são sensíveis a variáveis diferentes. Dessa forma, é possível que no grupo controle tenha ocorrido maior quantidade de ligações cruzadas, apesar de menor grau de conversão e, conseqüentemente, maior valor de dureza inicial em relação ao grupo com ZnO_{QDs}, o qual formou um polímero mais linear com maior conversão de espécies reativas. Contudo, devido à incorporação de carga inorgânica (ZnO) à resina, não houve diferença no percentual de degradação após período em solvente mesmo com diferenças entre as estruturas das redes. As cargas inorgânicas são menos suscetíveis a degradação em relação à matriz orgânica, reforçando o material polimérico quando adicionadas a eles, impedindo que maior quantidade de solvente penetre na matriz e expanda os espaços entre as cadeias. Assim, as forças de atração entre as cadeias poliméricas são menos ultrapassadas pelas forças de atração entre as mesmas com as moléculas do solvente (SCHNEIDER et al., 2008).

Nesse estudo, foram realizados os ensaios mecânicos de resistência coesiva do corpo de prova de adesivo puro e resistência de união imediata ao substrato dentinário, os quais demonstraram não haver diferença estatística entre grupo controle e grupo com ZnO_{QDs}. O teste de resistência coesiva é utilizado para a comparação entre os materiais desenvolvidos (COLLARES et al., 2011). Porém, o material deve ser testado sobre o substrato dentário, já que

esse procedimento apresenta outras variáveis além do comportamento de resistência do material puro ao ser tracionado e auxilia na tomada de decisão clínica, uma vez que há correlação entre os ensaios laboratoriais de resistência de união e taxas de retenção *in vivo* em restaurações classe V (VAN MEERBEEK et al., 2010). Contudo, deve-se realizar a análise de fratura da topografia da região fraturada dos corpos de prova e classificar o tipo de falha (mista, adesiva ou coesiva em dentina ou resina), pois essa análise fornece dados que complementam o ensaio mecânico e auxiliam a compreensão do evento e da influência do material testado sobre o tecido de adesão.

Em relação à análise por MEV-EDS, a mesma indicou a presença de Zn apenas nos corpos de prova do grupo sintetizado com HEMA com ZnO_{QDs}. Como não foi realizada a lavagem das misturas com ZnO_{QDs} para remoção de eventuais reagentes, é possível que uma pequena parte do Zn quantificado (1,54%) não esteja na forma de ZnO, mas sim de acetato de zinco ou hidróxido de zinco. Deve-se realizar uma análise quantitativa específica de partículas de ZnO para ter a exata concentração alcançada.

Atualmente, avalia-se a capacidade de deposição mineral das resinas adesivas *in situ* por meio de espectroscopia Micro-Raman (OSÓRIO et al, 2015; SAURO et al., 2015). A essas resinas são incorporadas cargas com conhecida bioatividade (OSÓRIO et al., 2015; SAURO et al., 2012). Porém, são cargas constituídas por partículas micro ou nanométricas as quais tendem a aglomerar e, por isso, podem atingir dimensões maiores que aquela do espaço interfibrilar, não penetrando por toda a extensão da camada híbrida. Para esse ensaio, restaura-se o dente com o adesivo a ser avaliado e com uma resina composta de preenchimento, corta-se o dente em fatias ou palitos e imerge-se a amostra em SBF ou saliva artificial por tempo determinado pelos autores. Dessa forma, a solução entra em contato com as cargas e induz a deposição mineral, seja por contato (como com ZnO) (OSÓRIO et al., 2015), seja por dissolução das partículas e supersaturação do meio (como com fosfatos de cálcio) (SAURO et al., 2012). Avalia-se se houve aumento dos picos referentes ao grupamento fosfato na região da interface e, mais atualmente, onde esses grupamentos se localizam na malha de colágeno (OSÓRIO et al., 2015).

Contudo, *in vivo*, deseja-se a deposição mineral na camada híbrida e abaixo da mesma, em região onde houve remoção parcial de tecido cariado,

visando restabelecer as propriedades mecânicas desse substrato (KINNEY et al., 2003) na tentativa de assegurar maior estabilidade hidrolítica à camada híbrida (CARVALHO et al., 2012). Assim, o líquido coadjuvante ao processo de remineralização *in vivo* é aquele proveniente dos túbulos dentinários. Se as partículas utilizadas permanecerem apenas no topo da camada híbrida, devido às dimensões dos *clusters*, os líquidos com os quais as mesmas terão contato ocorrerá somente caso haja um *gap* entre material restaurador e substrato dentinário, contato com umidade residual entre as fibras de colágeno ou degradação do adesivo na camada híbrida, diminuindo o selamento e propiciando o contato entre o líquido tubular e o topo da camada híbrida. Portanto, o resultado dos ensaios *in situ* poderiam ser melhor correlacionados com aqueles desejados *in vivo* se as partículas penetrassem toda a extensão da camada híbrida, atingindo sua base.

Nesse estudo, foi possível desenvolver uma resina adesiva com nanopartículas de ZnO que não sofreram aglomeração. Deve-se ainda analisar a capacidade de penetração dos ZnO_{QDs} em camada híbrida e avaliar o potencial bioativo do compósito. Além disso, o material desenvolvido deve ser investigado em relação a sua capacidade antimicrobiana, visto que quanto menor o tamanho das partículas, maior é esse efeito (RAGHUPATHI; KOODALI; MANN, 2011; YAMAMOTO, 2001).

6 CONCLUSÃO

Os pontos quânticos sintetizados são partículas inorgânicas nanométricas promissoras a serem incorporadas a resinas de uso odontológico por não sofrerem aglomeração.

REFERÊNCIAS

- AKIMOTO, N. et al. A novel composite-to-composite adhesive bond mechanism. **Dent. Mater. J.**, Tokio, v. 30, no. 4, p. 523-527, July 2011.
- ALVES, L. S. et al. Quantitative and quantitative radiographic assessment of sealed carious dentin: a 10-year prospective study. **Oral Surg. Med. Oral Pathol.**, St. Louis, v. 109, no. 1, p. 135-141, Jan. 2010.
- ANDRZEJEWSKA, E. Photopolymerization kinetics of multifunctional monomers. **Prog. Polym. Sci.**, Bristol, v. 26, no. 4, p.605-665, May 2001.
- ASHAJYOTHI, C. et al. Antibacterial activity of biogenic zinc oxide nanoparticles synthesised from enterococcus faecalis. **Int. J. Chem. Tech. Res.**, Mumbai, v. 6, no. 5, p. 3131-3136, 2014.
- BILAN, R. et al. Quantum dot surface chemistry and functionalization for cell targeting and imaging. **Bioconjug. Chem.**, Washington, v. 26, no. 4, p. 609-624, Apr. 2015.
- BUATONG, N.; TANG, I. M.; PON-ON, W. Quantum dot-sensitized solar cells having 3D-TiO₂ flower-like structures on the surface of titania nanorods with CuS counter electrode. **Nanoscale Res. Lett.**, New York, v. 10, p. 146, Mar. 2015.
- CARVALHO, R. M. et al. Durability of bonds and clinical success of adhesive restorations. **Dent. Mater.**, Copenhagen, v. 28, no. 1, p. 72-86, Jan. 2012.
- CASS, L.C., MALICKI, M., WEISS, E.A. The chemical environments of oleate species within samples of oleate-coated PbS quantum dots. **Anal. Chem.**, Washington, v. 85, no. 14, p. 6974-6979, July 2013.
- CHEBBI, R. Thermal conductivity of nanofluids: effect of brownian motion of nanoparticles. **AIChE Journal**, New York, v. 61, no. 7, p. 2368-2369, July 2015.
- CHEN, J. et al. All solution-processed stable white quantum dot light-emitting diodes with hybrid ZnO@TiO₂ as blue emitters. **Sci. Rep.**, London, v. 4, no. 4085, Feb. 2014.
- COCCO, A. R. et al. A systematic review about antibacterial monomers used in dental adhesive systems: current status and further prospects. **Dent. Mater.**, Copenhagen, v. 31, no. 11, p. 1345-1362, Nov. 2015.
- COLLARES, F. M. et al. Influence of 2-hydroxyethyl methacrylate concentration on polymer network of adhesive resin. **J. Adhes. Dent.**, New Malden, v. 13, n. 2, p. 125-129, Apr. 2011.
- COLLARES, F. M. et al. Discrepancies in degree of conversion measurements by FTIR. **Braz. Oral Res.**, São Paulo, v. 28, p. 9-15, Jan./Feb. 2014.

COLLARES, F. M. et al. Influence of addition of 2-[3-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-hydroxyphenyl] ethyl methacrylate to an experimental adhesive system. **Acta Odontol. Latinoam.**, Buenos Aires, v. 28, no. 1, p. 72-78, Apr. 2015.

CUCHE, A. et al. Brownian motion in a designer force field: dynamical effects of negative refraction on nanoparticles. **Nano Lett.**, Washington, v. 12, no. 8, p. 4329-4332, Aug. 2012.

DARONCH, M. et al. Polymerization kinetics of pre-heated composite. **J. Dent. Res.**, Chicago, v. 85, no.1, p. 38-43, Jan. 2006.

DARONCH, M.; RUEGGEBERG, F.A.; DE GOES, M.F. Monomer Conversion of Pre-heated Composite. **J. Dent. Res.**, Chicago, v. 84, no. 7, p. 663-7, July 2005.

DURNER, J. et al. Correlation of the degree of conversion with the amount of elutable substances in nano-hybrid dental composites. **Dent. Mater.**, Copenhagen, v. 28, no. 11, p. 1146-1153, Nov. 2012.

ENGLISH, D. S. et al. Size tuneable visible luminescence from individual organic monolayer stabilized silicon nanocrystal quantum dots. **Nano Lett.**, Washington, v. 2, no. 7, p. 681–685, May 2002.

FANG, M., et al. Coevolution of the tumor microenvironment revealed by quantum dot-based multiplexed imaging of hepatocellular carcinoma. **Future Oncol.**, London, v. 9, no. 7, p. 1029-1037, July 2013.

FARIA-E-SILVA, A. L. et al. Degree of conversion of etch-and-rinse and self-etch adhesives light-cured using QTH or LED. **Oper. Dent.**, Seattle, v. 35, no. 6, p. 649-654, Nov./Dec. 2010.

FENG, H. L. et al. Three-dimensional TiO₂/ZnO hybrid array as a heterostructured anode for efficient quantum-dot-sensitized solar cells. **ACS Appl. Mater. Interfaces**, Washington, v. 7, no. 9, p. 5199-5205, Mar. 2015.

FERRACANE, J. L. Hygroscopic and hydrolytic effects in dental polymer networks. **Dent. Mater.**, Copenhagen, v. 22, no. 3, p. 211-222, Mar. 2006.

FERRACANE, J. L. Resin composite-state of the art. **Dent. Mater.**, Copenhagen, v. 27, n. 1, p. 29-38, Jan. 2011.

FERRACANE, J. L. Correlation between hardness and degree of conversion during the setting reaction of unfilled dental restorative resins. **Dent. Mater.**, Copenhagen, v. 1, no. 1, p.11-14, Feb. 1985.

GAGLIANONE, L. A., et al. Mechanical properties and degree of conversion of etch-and-rinse and self-etch adhesive systems cured by a quartz tungsten halogen lamp and a light-emitting diode. **J. Mech. Behav. Biomed. Mater.**, Amsterdam, v. 12, 139-143, Aug. 2012.

HASHIMOTO, M. et al. Gold nanoparticles inhibit matrix metalloproteases without cytotoxicity. **J. Dent. Res.**, Chicago, v. 94, no. 8, p. 1085-1091, June 2015.

HASHIMOTO, M. et al. Matrix metalloproteases inhibition and biocompatibility of gold and platinum nanoparticles. **J. Biomed. Mater. Res. A.**, Hoboken, Aug. 2015. Epub ahead of print.

HATAMIE, A. et al. Zinc oxide nanostructure-modified textile and its application to biosensing, photocatalysis, and as antibacterial material. **Langmuir**, Washington, v. 31, no. 39, p. 10913-10921, Oct. 2015.

HENN, S. et al. Addition of zinc methacrylate in dental polymers: MMP-2 inhibition and ultimate tensile strength evaluation. **Clin. Oral Investig.**, Berlin, v. 16, no. 2, p. 531-536, Apr. 2012.

HSU, S.H. et al. Synthesis of water-dispersible zinc oxide quantum dots with antibacterial activity and low cytotoxicity for cell baeling. **Nanotechnology**, Bristol, v. 24, no. 47, p. 475102-475113, Nov. 2013.

JORDAN, J. et al. Experimental trends in polymer nanocomposites—a review. **Mater. Sci. Eng., A**, Amsterdam, v. 393, no. 1-2, p. 1–11, Feb. 2005.

KHANI, O. et al. Synthesis and characterizations of ultra-small ZnS and Zn(1-x)Fe(x)S quantum dots in aqueous media and spectroscopic study of their interactions with bovine serum albumin. **Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.**, Oxford, v. 79, no. 2, p. 361-369, July 2011.

KINNEY, J. H. et al. The importance of intrafibrillar mineralization of collagen on the mechanical properties of dentin. **J. Dent. Res.**, Chicago, v. 82, no. 12, p. 957-961, Dec. 2003.

LABELLA, R. Polymerization shrinkage and elasticity of flowable composites and filled adhesives. **Dent. Mater.**, Copenhagen, v. 15, no. 2, p. 128-137, Mar. 1999.

LEE, J. H.; UM, C. M.; LEE, I. B. Rheological properties of resin composites according to variations in monomer and filler composition. **Dent. Mater.**, Copenhagen, v. 22, no. 6, p. 515-526, June 2006.

LEITUNE, V. C. et al. Niobium pentoxide as a novel filler for dental adhesive resin. **J. Dent.**, Bristol, v. 41, no. 2, p. 106-113, Feb. 2013.

LEM, L. L. C.; PHILLIPS, M. R.; TON-THAT, C. Controlling the visible luminescence in hydrothermal ZnO. **J. Lumin.**, Amsterdam, v. 154, p. 387–391, Oct. 2014.

LI, D. et al. Visible-light-driven photocatalysis on fluorine-doped TiO₂ powders by the creation of surface oxygen vacancies. **Chem. Phys. Lett.**, Amsterdam, v. 401, no. 4-6, p. 579-584, Jan. 2005.

- LI, Z. et al. In vitro and in vivo evaluation on the bioactivity of ZnO containing nano-hydroxyapatite/chitosan cement. **J. Biomed Mater. Res. A**, Hoboken, v. 93, no. 1, p. 269-79, Apr. 2010.
- LOHBAUER, U. et al. Zirconia nanoparticles prepared by laser vaporization as fillers for dental adhesives. **Acta Biomater.**, Kidlington, v. 6, no.12, p.4539-4546, Dec. 2010.
- MARTINS, G. C. Effects of adding barium-borosilicate glass to a simplified etch-and-rinse adhesive on radiopacity and selected properties. **J. Adhes. Dent.**, New Malden, Surrey, v. 16, no. 2, p. 107-14, Apr. 2014.
- MATSUYAMA, K. et al. Transparent polymeric hybrid film of ZnO nanoparticle quantum dots and PMMA with high luminescence and tunable emission color. **J. Colloid. Interface Sci.**, Amsterdam, v. 367, no. 1, p. 171-177, Feb. 2012.
- MEULENKAMP, E. A. Synthesis and growth of ZnO nanoparticles. **J. Phys. Chem.**, Easton, v. 102, n. 29, p. 5566–5572, 1998.
- MUGHAL, A.; EL DEMELLAWI, J. K.; CHAIEB, S. Band-gap engineering by molecular mechanical strain-induced giant tuning of the luminescence in colloidal amorphous porous silicon nanostructures. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, Cambridge, v. 16, p. 25273-25279, Sept. 2014.
- MUTOH, N.; TANI-ISHII, N. A biocompatible model for evaluation of the responses of rat periapical tissue to a new zinc oxide-eugenol sealer. **Dent. Mater. J.**, Tokyo, v. 30, no 2, p.176-182, 2011.
- NUR, Y; LEAD, J.R., BAALOUSHA, M. Evaluation of charge and agglomeration behavior of TiO₂ nanoparticles in ecotoxicological media. **Sci. Total. Environ.**, Amsterdam, v. 535, p. 45-53, Dec. 2015.
- OSÓRIO, R. et al. Polyaspartic acid enhances dentine remineralization bonded with zinc-doped Portland-based resin cement. **Int. Endod. J.**, Oxford, Aug. 2015. Epub ahead of print.
- OSÓRIO, R. et al. Zinc reduces collagen degradation in demineralized human dentin explants. **J. Dent.**, Bristol, v. 39, no. 2, p. 148-153, Feb. 2011.
- OSÓRIO, R. et al. Zinc-doped dentin adhesive for collagen protection at the hybrid layer. **Eur. J. Oral. Sci.**, Copenhagen, v. 119, no. 5, p. 401-10, Oct. 2011.
- OSÓRIO, R., et al. Zinc induces apatite and scholzite formation during dentin remineralization. **Caries Res.**, Basel, v. 48, no. 4, p. 276-90, July 2014.
- OSÓRIO, R.; CABELLO, I.; TOLEDANO, M. Bioactivity of zinc-doped dental adhesives. **J. Dent.**, Bristol, v. 42, no. 4, p. 403-412, Apr. 2014.

PALANIAPPAN, S. et al. Nanofilled and microhybrid composite restorations: Five-year clinical wear performances. **Dent. Mater.**, Copenhagen, v. 27, no. 7, p. 692-700, July 2011.

RAGHUPATHI, K. R.; KOODALI, R. T.; MANNA, A. C. Size-dependent bacterial growth inhibition and mechanism of antibacterial activity of zinc oxide nanoparticles. **Langmuir**, Washington, v. 27, no. 7, p. 4020-4028, Apr. 2011.

REHMAN, S. et al. Strategies of making TiO₂ and ZnO visible light active. **J. Hazard. Mater.**, Amsterdam, v. 170, no. 2-3, p. 560-569, Oct. 2009.

REIS, A. et al. Overview of clinical alternatives to minimize the degradation of the resin-dentin bonds. **Oper. Dent.**, Seattle, v. 38, no. 4, E1-E25, July/ Aug. 2013.

SAURO, S. et al. Therapeutic effects of novel resin bonding systems containing bioactive glasses on mineral-depleted areas within the bonded-dentine interface. **J. Mater. Sci. Mater. Med.**, London, v. 23, no. 6, p. 1521-1532, June 2012.

SAURO, S. Influence of phosphoproteins' biomimetic analogs on remineralization of mineral-depleted resin-dentin interfaces created with ion-releasing resin-based systems. **Dent. Mater.**, Copenhagen, v. 31, no. 7, p. 759-777, July 2015.

SHAH, M. B.; FERRACANE, J. L.; KRUZIC, J. J. Mechanistic aspects of fatigue crack growth behavior in resin based dental restorative composites. **Dent. Mater.**, Copenhagen, v. 25, no. 7, p. 909-916, July 2009.

SCHNEIDER, L. F. et al. Cross-link density evaluation through softening tests: effect of ethanol concentration. **Dent. Mater.**, Copenhagen, v. 24, no. 2, p. 199-203, Feb. 2008.

SINGH, V. A.; KUMAR, L. Revisiting elementary quantum mechanics with the BenDaniel-Duke boundary condition. **Am. J. Phys.**, Lancaster v. 74, no. 5, p. 412-428, 2006.

SZYBOWICZ, M. et al. Morphology of polyacrylate/nanosilica composites as studied by Micro-Raman spectroscopy. **J. Mol. Struct.**, Amsterdam, v. 1070, p. 131-136, July 2014.

TAN, L.; WAN, A.; LI, H. Synthesis of near-infrared quantum dots in cultured cancer cells. **ACS Appl. Mater. Interfaces**, Washington, v. 6, no. 1, p. 18-23, Jan. 2014.

TAY, F. R., PASHLEY, D. H. Biomimetic remineralization of resin-bonded acid-etched dentin. **J. Dent. Res.**, Chicago, v. 88, no. 7, p. 719-24, Aug. 2009.

TAY, F. R.; MOULDING, K. M.; PASHLEY, D. H. Distribution of nanofillers from a simplified-step adhesive in acid-conditioned dentin. **J. Adhes. Dent.**, New Malden, v. 1, no. 2, p. 103-117, Summer 1999.

TIAN, J.; CAO, G. Semiconductor quantum dot-sensitized solar cells. **Nano Rev.**, Sweden, v. 4, p. 1-8, Oct. 2013.

TOLEDANO, M. et al. A ZnO-doped adhesive reduced collagen degradation favouring dentine remineralization. **J. Dent.**, Bristol, v. 40, no. 9, p. 756-765, Sept. 2012.

TOLEDANO, M. et al. Zinc-inhibited MMP-mediated collagen degradation after different dentine demineralization procedures. **Caries Res.**, Basel, v. 46, no. 3, p. 201-207, Apr. 2012.

VAN LANDUYT, K. L. et al. Systematic review of the chemical composition of contemporary dental adhesives. **Biomaterials**, Amsterdam, v. 28, no. 26, p. 3757-3785, Sept. 2007.

VAN MEERBEEK, B. et al. Relationship between bond-strength tests and clinical outcomes. **Dent. Mater.**, Copenhagen, v. 26, no. 2, p. 100-121, Feb. 2010.

VARLOT, K. M. et al. Mechanical properties of clay-reinforced polyamide. **J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.**, New York, v. 40, no. 3, p. 272-283, Feb. 2002.

VEAMATAHAU, A. et al. Origin of surface trap states in CdS quantum dots: relationship between size dependent photoluminescence and sulfur vacancy trap states. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, Cambridge, v. 17, p. 2850-2858, Jan. 2015.

VIOL, L. C. S., et al. Precipitação seletiva de tamanhos em nanopartículas semicondutoras coloidais de CdTe e CdSe: um estudo por espectroscopia UV-VIS. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 34, n. 4, p. 595-600, Feb. 2011.

XU, H. H. et al. Inhibition of matrix metalloproteinase activity in human dentin via novel antibacterial monomer. **Dent. Mater.**, Copenhagen, v. 31, no. 3, p. 284-92, Mar. 2015.

YAMAMOTO, O. Influence of particle size on the antibacterial activity of zinc oxide. **Int. J. Inorg. Mater.**, [S. l.], v. 3, no. 7, p. 643-646, Nov. 2001.

YESIL, Z. D. et al. Evaluation of the wear resistance of new nanocomposite resin restorative materials. **J. Prosthet. Dent.**, St. Louis, v. 99, no. 6, p. 435-443, June 2008.

YU, Z. et al. Synthesis and characterization of ZnS:Mn/ZnS core/shell nanoparticles for tumor targeting and imaging in vivo. **J. Biomater. Appl.**, Lancaster, v. 28, no. 2, p. 232-240, Aug. 2013.

ZAPATA, R. O. et al. The effect of radiopacifiers agents on pH, calcium release, radiopacity, and antimicrobial properties of different calcium hydroxide dressings. **Microsc. Res. Tech.**, New York, v. 78, no. 7, p. 620-625, July 2015.

ZHANG, L. et al. The properties of ZnO nanofluids and the role of H₂O₂ in the disinfection activity against escherichia coli. **Water Res.**, Oxford, v. 47, n. 12, p. 4013-4021, Aug. 2013.

ZHANG, Y. et al. Controlled synthesis of Ag₂S quantum dots and experimental determination of the exciton Bohr radius. **J. Phys. Chem. C**, Washington, v. 118, no. 9, p. 4918–4923, Feb. 2014.