



**Universidade do Estado do Rio de Janeiro**

Centro Biomédico

Faculdade de Odontologia

Adriano Rocha Campos

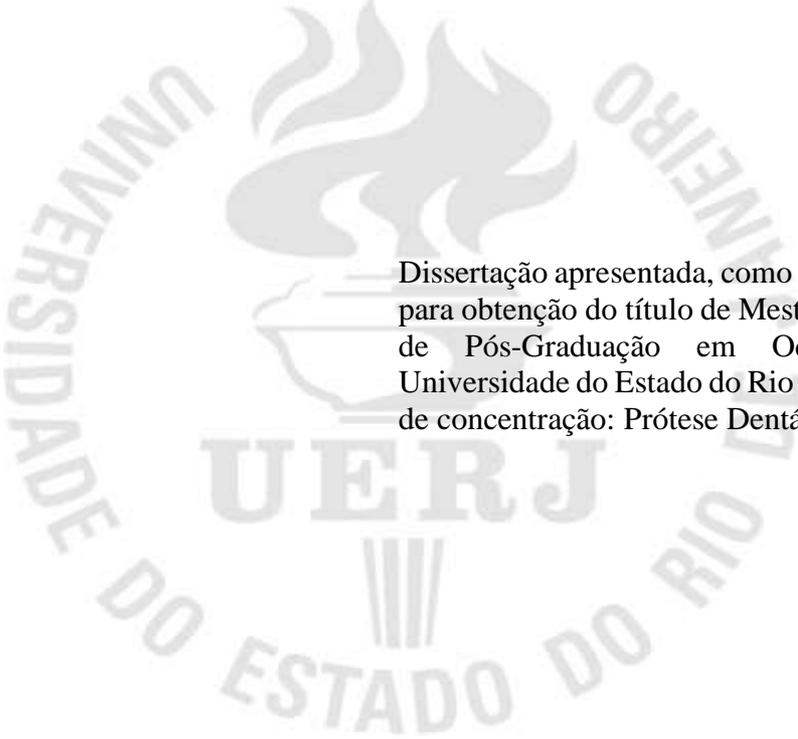
**Influência da adição de compósitos contendo grafeno sobre propriedades mecânicas do cimento de ionômero de vidro**

Rio de Janeiro

2020

Adriano Rocha Campos

**Influência da adição de compósitos contendo grafeno sobre propriedades mecânicas do cimento de ionômero de vidro**



Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Odontologia, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Prótese Dentária.

Orientadores: Prof. Dr. Cesar Dos Reis Perez  
Prof. Dr. Daniel de Moraes Telles

Rio de Janeiro

2020

CATALOGAÇÃO NA FONTE  
UERJ/REDE SIRIUS/BIBLIOTECA CB/B

C198 Campos, Adriano Rocha.  
Influência da adição de compósitos contendo grafeno sobre propriedades mecânicas do cimento de ionômero de vidro / Adriano Rocha Campos. – 2020.  
36 f.

Orientadores: Cesar dos Reis Perez, Daniel de Moraes Telles

Dissertação (mestrado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Faculdade de Odontologia.

1. Cimentos de ionômeros de vidro. 2. Grafite. 3. Óxidos. 4. Óxido de zinco. 5. Dureza. 6. Força compressiva. 7. Resistência à tração. 8. Teste de materiais. I. Perez, Cesar dos Reis. II. Telles, Daniel de Moraes. III. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Faculdade de Odontologia. IV. Título.

CDU  
616.314

Bibliotecária: Adriana Caamaño CRB7/5235

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta dissertação, desde que citada a fonte.

---

Assinatura

---

Data

Adriano Rocha Campos

**Influência da adição de compósitos contendo grafeno sobre propriedades mecânicas do cimento de ionômero de vidro**

Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Odontologia, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Prótese Dentária.

Aprovada em 10 de fevereiro de 2020.

Orientadores:

Prof. Dr. Cesar Dos Reis Perez  
Faculdade de Odontologia – UERJ

Prof. Dr. Daniel de Moraes Telles  
Faculdade de Odontologia – UERJ

Banca Examinadora:

---

Prof. Dr. Plinio Mendes Senna  
Faculdade de Odontologia - UERJ

---

Prof.<sup>a</sup> Dra. Deborah Vargas Cesar  
Instituto de Química - UERJ

---

Prof. Dr. Rodrigo Figueiredo de Brito Resende  
Universidade Federal Fluminense

Rio de Janeiro

2020

## **DEDICATÓRIA**

Dedico este trabalho à minha Mãe e à memória de meu Pai, as pessoas mais incríveis com as quais já tive contato nessa vida.

## AGRADECIMENTOS

Aos Professores da graduação, que me serviram de inspiração e exemplo quando eu ainda buscava redefinir meu caminho após a perda de meu pai.

Aos Professores da UERJ, que seguiram como fonte de inspiração numa etapa da minha vida a qual eu nunca havia imaginado que poderia acontecer.

Um destaque aos Professores Gigi, Marco André, Elio Vaz e Marcelo Pinhão, por todos os ensinamentos e momentos agradáveis que me proporcionaram durante os trabalhos que fizemos em parceria.

Em especial à Professora Nancy, por sempre deixar os momentos na sala dos professores mais engraçados e leves, dividindo comigo as balas de café do Professor Cesar, e por aceitar tão prontamente meu convite para a revisão deste trabalho.

Aos Funcionários da UERJ que sempre me trataram com o maior carinho e respeito, me fazendo sentir em casa. Deixo um agradecimento especial para Denise, Pablo, Anelyse e Maurício, sempre dispostos a nos ajudar.

Aos Alunos de IC que participaram ativamente de todos os nossos trabalhos. Luiza e Carol, pelas infinitas horas trabalhando com resina acrílica para montar corpos de prova; Nicolas, com todas as aulas que me deu para que eu conseguisse trabalhar com o scanner intraoral e o articulador virtual; e, por fim, Amanda e Paulo, o casal alto padrão da UERJ, que por estarem sempre juntos e dispostos a nos ajudar, tornam impossível a tarefa de falar isoladamente do potencial e da força de vontade de cada um.

Ao Amigo Guilherme Goulart, com seu título de Mestre já merecido ainda antes de terminar sua graduação, por a sua postura e comprometimento com todos os trabalhos que participa.

Às futuras Doutoradas, Marcela e Ju, junto com a Doutora Mayla, que sempre estavam dispostas a ajudar minha turma do mestrado. Vocês são exemplos de dedicação e carinho.

À nossa grande turma de 2018/2020, onde encontrei pessoas muito especiais, que fizeram um recém-formado se sentir em casa, no meio de tanta gente experiente.

Às amigas, Mayra Vasques, Anna Nigri, Caroline Pelagio, exemplos de pesquisadoras, que transparecem o amor pelo que fazem. Sempre aprendo muito conversando com vocês!

Aos Professores presentes na banca, por aceitarem o convite para dividir comigo esse momento tão especial. Esse convite foi feito a vocês por terem marcado sua presença em minha vida e por serem pessoas nas quais me inspiro.

Aos Orientadores, Eduardo Veras, Daniel Telles e Cesar Perez, um trio de respeito.

Eduardo por ser uma pessoa de mente jovem, de bem com a vida até quando irritado e sempre disposto a discutir qualquer tema, em português ou inglês, para nos fazer crescer, como dentistas e como pessoas.

Daniel, autor do livro que fazia minha turma da graduação suar frio, se revelou uma pessoa alto astral, que me estimulou a pensar além dos livros e me fez enxergar um sentido diferente no significado do título de Mestre. E também pelos intermináveis embates entre Windows e Apple.

Cesar, por ser um exemplo de professor, não somente para mim, como para todos que recorreram a ele durante esses anos que o acompanhei. Amigo, profissional íntegro, de educação ímpar, que trata seus alunos de igual para igual, jamais se negando a nos ajudar.

Às meninas da química, Ana Paula e Professora Deborah, pessoas maravilhosas, de doçura sem tamanho e de um nível profissional elevadíssimo. Vocês foram um grande presente para nosso grupo e são a razão pela qual esse trabalho aconteceu.

À minha Turma da prótese. Ain, sempre agitada e com seus despertadores que nunca paravam, seu jeitinho único marcou nossa turma com suas gargalhadas e dicas de viagem. Glaucia, menina forte, com quem dividi lágrimas, ganhou o mundo merecidamente e é um exemplo a ser seguido. Ricardo, o mais experiente de nossa turma, responsável por pensamentos profundos e reflexões filosóficas, foi um grande amigo nessa jornada. E Lanna, a maior pessoa com quem já trabalhei. Minha dupla pra sempre. Viver essa jornada com vocês foi perfeito.

À Thaynara, minha namorada, parceira e amiga, que esteve ao meu lado em cada momento desses dois anos de mestrado.

À minha irmã, por sempre me apoiar e defender, e pelos anjos (Lara e Caio) que ela trouxe ao mundo. Mesmo eles ainda não entendendo o sentido dessas palavras, também dedico a eles, pela pureza de seus sorrisos, me fazendo acreditar que existem chances de um mundo melhor.

Aos meus pais, que sempre me apoiaram em todos os momentos e em todas as decisões que tomei nessa vida, sendo sempre meu porto seguro e me ensinando a seguir meu coração. Não é possível, nem mesmo para o melhor escritor do mundo, expressar em palavras o significado do amor e o tamanho da admiração que sinto por vocês.

Agradeço, do fundo do meu coração, a cada um de vocês. Foi um prazer enorme poder contar com todos nessa jornada.

Que Deus os abençoe!

Quem nunca errou, nunca experimentou nada novo.

*Albert Einstein*

## RESUMO

CAMPOS, Adriano Rocha. **Influência da adição de compósitos contendo grafeno sobre propriedades mecânicas do cimento de ionômero de vidro**. 2020. 36 f. Dissertação (Mestrado em Odontologia) – Faculdade de Odontologia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, 2020.

Apesar de apresentar diversas vantagens para fins odontológicos, como adesão química à superfície dental e a contínua liberação de flúor, o cimento de ionômero de vidro (CIV) possui limitações mecânicas que restringem sua utilização, como baixa resistência à tração e à compressão. Uma descoberta, relativamente recente, tem chamado bastante atenção da comunidade científica nos últimos anos: o grafeno. Dentre suas muitas aplicações, bastante atenção tem sido dada ao material nas mais diversas áreas da saúde, incluindo a odontologia. O objetivo desse trabalho foi o de avaliar se a adição de óxido de grafeno (GO), e suas variações, ao CIV trariam alguma melhoria para suas propriedades mecânicas, como microdureza, resistência compressiva e resistência à tração diametral. GO foi produzido através do método de Hummers modificado e óxido de grafeno reduzido (RGO) foi produzido através de redução térmica do GO. Óxido de Zinco (ZnO) e as variações com GO e RGO foram sintetizados pelo método hidrotérmico. Através de análises de espectroscopia de infravermelho (FTIR) e espectroscopia Raman (RS) e difração de raios-x (XRD) foram confirmadas as presenças de GO, RGO e ZnO na síntese dos compósitos. Os compósitos foram adicionados ao pó do CIV através de agitação mecânica e depois preparados com o líquido. Foi possível observar aumento estatisticamente significativo na microdureza, porém o mesmo não se repetiu para os valores encontrados nas análises de resistência compressiva e à tração diametral.

Palavras-chave: Óxido de grafeno. Óxido de grafeno reduzido. Óxido de zinco. Cimento de ionômero de vidro. Microdureza.

## ABSTRACT

CAMPOS, Adriano Rocha. **Influence of composites containing graphene addition on mechanical properties of glass ionomer cement**. 2020. 36 f. Dissertação (Mestrado em Odontologia) – Faculdade de Odontologia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, 2020.

Even though several advantages for dental purposes, such as chemical adhesion to the dental surface and the continuous release of fluoride, glass ionomer cement (GIC) has mechanical limitations that restrict its use, such as low resistance to traction and compression. A relatively recent discovery has drawn much attention from the scientific community in recent years: graphene. Among its many applications, considerable attention has been given to the material in the most diverse areas of health, including dentistry. The objective of this work was to evaluate whether the addition of GO and its variations to the GIC would bring some improvement to its mechanical properties, such as microhardness, compressive strength, and tensile test by diametrical compression. Graphene oxide (GO) was produced using the modified Hummers method and reduced graphene oxide (RGO) was produced through thermal reduction of GO. Zinc Oxide (ZnO) and variations with GO and RGO were synthesized by the hydrothermal method. Through infrared spectroscopy (FTIR), Raman spectroscopy (RS) and x-ray diffraction (XRD) analyses, the presence of GO, RGO, and ZNO in the synthesis of composites was confirmed. The composites were added to the GIC powder by mechanical stirring and then prepared with the liquid. It was possible to observe a statistically significant increase in microhardness, but the same was not repeated for the values found in the compressive strength and diametrical tensile analyses.

Keywords: Graphene oxide. Reduced graphene oxide. Zinc oxide. Glass ionomer cement. Microhardness.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Síntese do GO .....	15
Figura 2 – Síntese do RGO .....	16
Figura 3 – Síntese dos compósitos pelo método hidrotérmico .....	17
Figura 4 – Pó de CIV .....	18
Figura 5 – Amostras do CIV .....	18
Figura 6 – Imagens obtidas por FEG-SEM .....	23
Figura 7 – Imagens FEG-SEM .....	24
Figura 8 – Coloração dos compósitos .....	29

## SUMÁRIO

	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	11
1	<b>MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	14
1.1	<b>Material</b> .....	14
1.2	<b>Síntese do óxido de grafeno (GO) e do óxido de grafeno reduzido (RGO)</b> .....	14
1.3	<b>Síntese do óxido de zinco (zno) e dos diferentes compósitos de zno/grafeno</b> ....	16
1.4	<b>Inclusão dos compósitos no CIV</b> .....	17
1.5	<b>Caracterização do material</b> .....	19
1.6	<b>Avaliação das propriedades mecânicas</b> .....	19
1.7	<b>Análise estatística</b> .....	20
2	<b>RESULTADOS</b> .....	21
2.1	<b>Caracterização</b> .....	21
2.2	<b>Avaliação das propriedades mecânicas</b> .....	26
3	<b>DISCUSSÃO</b> .....	29
	<b>CONCLUSÃO</b> .....	32
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	33

## INTRODUÇÃO

Descrito na literatura odontológica pela primeira vez em 1971, por Wilson e Kent (WILSON; KENT, 1971), o cimento de ionômero de vidro (CIV) foi apresentado como uma evolução do cimento de silicato. Trata-se de um grupo de materiais restauradores de extrema importância para a clínica odontológica (VAN NOORT, 2013) devido às vantagens que possui em relação aos demais materiais restauradores, como: capacidade de aderir à estrutura dental, podendo minimizar a formação da fenda marginal (BILGIN; OZALP, 1998), dispensando a necessidade do uso de adesivos e não sendo imperativo o preparo da cavidade a ser restaurada; coeficiente de expansão térmica similar ao apresentado pela dentina; mínima contração de polimerização; e por suas propriedades anticariogênicas graças a liberação de flúor para a cavidade oral, contribuindo assim para a prevenção da cárie secundária (LIMA *et al.*, 2017; RAGGIO *et al.*, 2016).

Devido às vantagens citadas, os CIVs podem ser utilizados para restauração e forramento de cavidades, selamento de cicatrículas e fissuras, cimentação de peças protéticas e bráquetes ortodônticos (SIDHU; NICHOLSON, 2016), e confecção de núcleos de preenchimento radicular (STOBER; RAMMELSBERG, 2005). Seu papel de destaque na odontologia fica evidente quando observada sua importância para a técnica de Tratamento Restaurador Atraumático (TRA), uma abordagem minimamente invasiva para tratamento de lesões cariosas, bem como à sua prevenção, onde o CIV é o material de escolha (FRENCKEN; LEAL; NAVARRO, 2012; SIDHU; NICHOLSON, 2016). Apesar das vantagens citadas, o CIV possui limitações mecânicas, como baixa resistência à tração e à abrasão, por exemplo, que limitam sua utilização em diversos cenários (CHING *et al.*, 2018; MOSHAVERINIA *et al.*, 2019).

Buscando superar algumas destas limitações, várias propostas já foram apresentadas abordando a adição de materiais dos mais diversos tipos ao CIV, como: amálgama de prata (SIMMONS, 1983), sulfato de zinco (OSINAGA *et al.*, 2003), óxido de zinco (AGARWAL *et al.*, 2018), óxido de magnésio (NOORI; KAREEM, 2019), pentóxido de nióbio (GARCIA *et al.*, 2016), zircônia (SOARES, L. *et al.*, 2019), e, até mesmo, fibras de vidro (GAROUSHI; VALLITTU; LASSILA, 2017) e de celulose (SILVA *et al.*, 2016). Osinaga *et al.*, demonstraram que a adição de sulfato de zinco possibilitou um aumento na liberação de flúor e uma consequente redução no crescimento de microrganismos, porém não resultou em

diferenças estatísticas relacionadas à resistência a flexão, tanto no CIV convencional quanto no modificado por resina (OSINAGA *et al.*, 2003). Agarwal *et al.*, estudando a adição de nanopartículas de óxido de zinco ao CIV relatou uma melhora muito discreta, não significativa estatisticamente, nas propriedades mecânicas de resistência a flexão e ao cisalhamento (AGARWAL *et al.*, 2018). Noori *et al.*, avaliaram a adição de magnésio ao CIV. Eles concluíram que a adição de 1% a 2.5% de magnésio ao total de CIV pode melhorar as propriedades mecânicas do compósito em comparação ao CIV convencional (NOORI; KAREEM, 2019). Porém, ao avaliar os resultados publicados, nota-se que o aumento nas propriedades testadas foi abaixo do considerado estatisticamente significativo. Garcia *et al.*, observaram a influência do pentóxido de nióbio nas propriedades físicas e químicas do CIV (GARCIA *et al.*, 2016), em proporções de 5%, 10% e 20% do volume, sendo que as duas últimas levaram a uma diminuição estatisticamente significativa da microdureza do material. Soares *et al.*, avaliaram a inclusão de zircônia ao CIV e esse novo compósito foi comparado ao CIV convencional (SOARES, L. *et al.*, 2019). Os autores concluíram que foi possível, nesse estudo *in vitro*, melhorar a resistência do CIV ao processo abrasivo-erosivo. Porém, afirmam que novos estudos são necessários para transportar essa afirmação para a prática clínica. Garoushi *et al.*, investigaram o uso de fibras de vidro para reforço do CIV (GAROUSHI; VALLITTU; LASSILA, 2017). Seus dados mostram que a resistência à flexão e à fratura foram aumentadas em até 170% e 280%, respectivamente, porém não houve diferença em relação a resistência compressiva. De maneira bastante similar, Silva *et al.*, avaliaram o uso de fibra, dessa vez de celulose, para reforço estrutural do CIV. Além da fibra, também foi observada a inclusão de nanocristais de celulose. Diferente do visto por Garoushi *et al.*, a fibra de celulose não impactou as propriedades mecânicas analisadas. Já os nanocristais, por sua vez, foram capazes de aumentar significativamente as propriedades de tração diametral e resistência a compressão em 53% e 110%, respectivamente.

Uma descoberta relativamente recente tem chamado bastante atenção da comunidade científica nos últimos anos: o grafeno. Esse material, até então conhecido somente por físicos teóricos e classificado como “conteúdo somente acadêmico”, foi isolado e caracterizado pela primeira vez, em 2004, por A. K. Geim e K. S. Novoselov (NOVOSELOV, 2004), rendendo aos pesquisadores um Prêmio Nobel de Física em 2010.

Grafeno é o nome dado a uma única camada de átomos de carbono densamente compactada em uma estrutura de anel de benzeno e é amplamente usado para descrever estruturas de muitos materiais baseados em carbono, incluindo grafite, fulerenos, nanotubos, etc. (GEIM; NOVOSELOV, 2007).

Essa camada de carbono com um átomo de espessura combina de maneira exclusiva: resistência mecânica extrema, condutividades eletrônica e térmica excepcionalmente altas, impermeabilidade a gases, entre outras propriedades, o que o torna altamente atraente para inúmeras aplicações (NOVOSELOV *et al.*, 2012).

Dentre essas aplicações, muita atenção tem sido dada ao grafeno nas mais diversas áreas da saúde, dadas as possibilidades de atuação como arcabouço para regeneração tecidual, barreiras seletivas em forma de membranas, estimulante para diferenciação de células tronco e como carreador de drogas (NOVOSELOV *et al.*, 2012), por exemplo.

Na odontologia, esforços tem se concentrado em dois caminhos: a busca por novos materiais baseados no grafeno; e a modificação dos materiais existentes, oferecendo a eles novas propriedades obtidas através da associação com diferentes apresentações do grafeno (GE *et al.*, 2018; MALIK *et al.*, 2018; SUN *et al.*, 2018).

Seguindo o caminho da modificação dos materiais, dando início a uma linha de pesquisa para avaliar as possibilidades de inclusão do óxido de grafeno (GO) e seus derivados em materiais odontológicos, o objetivo desse estudo foi avaliar uma das diversas formas de síntese do GO e um método de incorporação do mesmo ao CIV, de forma a entender seu comportamento e verificar a seguinte hipótese: A inclusão de GO, e algumas de suas variações, ao pó do CIV melhora de forma significativa as propriedades mecânicas, tais como tração diametral, compressão e microdureza.

# 1 MATERIAL E MÉTODOS

## 1.1 Material

O CIV Vidrion R<sup>®</sup> (SS White Rio de Janeiro, Brasil), apresentado sob forma de pó e líquido, foi utilizado como base para produção dos compósitos, bem como para material do grupo controle. Os principais componentes do pó são: pó de óxido de silício, cloreto de cálcio, fluorsilicato de sódio, fosfato de alumínio e ácido poliacrílico liofilizado. A porção líquida consiste em ácido tartárico e água destilada.

Os materiais expostos no Quadro 1 foram utilizados para a síntese dos óxidos de grafeno e de zinco, bem como para a redução do GO. Os processos de síntese dos materiais aqui utilizados foram conduzidos no Laboratório de Materiais para Engenharia Química (PPG-EQ), do Instituto de Química da Universidade Estadual do Rio de Janeiro.

Quadro 1 - Materiais utilizados na síntese dos óxidos de grafeno e zinco.

<b>Material</b>	<b>Fabricante</b>
Grafite (partículas < 150 µm e pureza de 99,6 %)	Nacional de Grafite, SP, BR
Ácido sulfúrico (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 95 % m/m)	VETEC, RJ, BR
Nitrato de zinco hexahidratado (Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O 98 %m/m)	VETEC, RJ, BR
Ureia (CH <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O 99 % m/m)	VETEC, RJ, BR
Permanganato de potássio (KMnO <sub>4</sub> 99 % m/m)	ISO FAR, RJ, BR
Nitrato de sódio (NaNO <sub>3</sub> 98 % m/m)	ISO FAR, RJ, BR

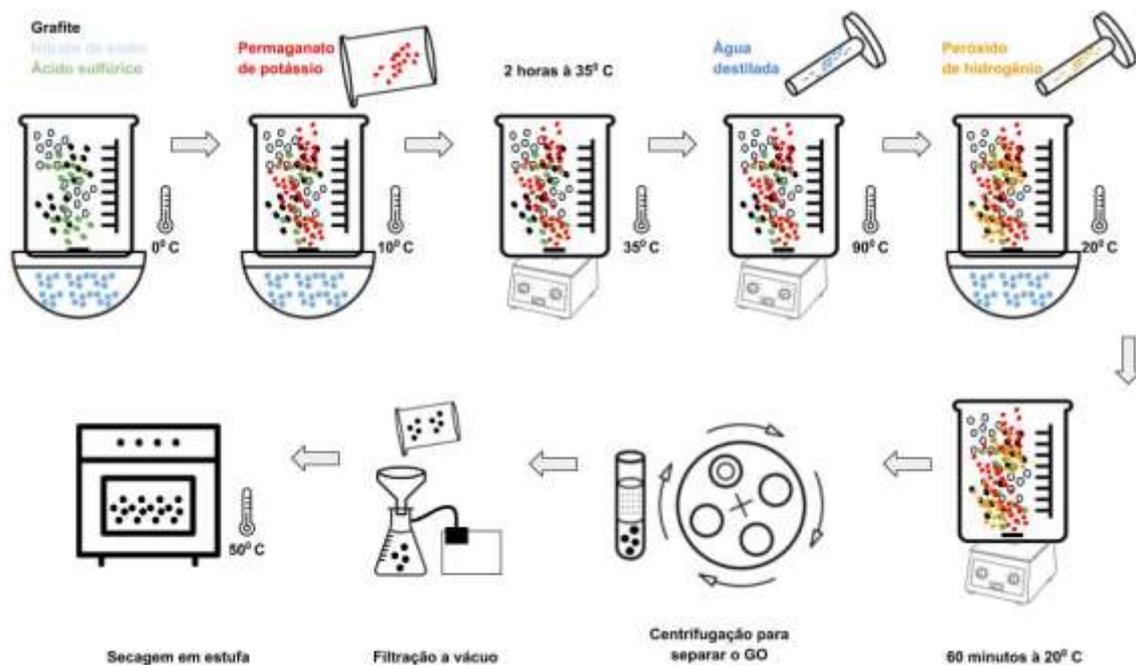
Fonte: O autor, 2020.

## 1.2 Síntese do óxido de grafeno (GO) e do óxido de grafeno reduzido (RGO)

Inicialmente o grafite foi tratado em uma solução de ácido clorídrico (HCl, 5 % m/v). Após o tratamento, foi filtrado e lavado com água destilada repetidas vezes para remoção de impurezas. Por fim, foi seco em estufa a 100° C por 12 h.

A síntese do GO foi obtida através do método de Hummers modificado (HUMMERS; OFFEMAN, 1958; SOARES, C; BAPTISTA; CESAR, 2018). O GO é obtido através da oxidação do grafite, incorporando grupos oxigenados, que provocam a separação das camadas de carbono do grafite. Como pode ser visto na Figura 1, grafite (0,2 g) previamente tratado foi misturado com nitrato de sódio ( $\text{NaNO}_3$ , 0,25 g) e ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 11,5 mL) sob agitação magnética, a  $0^\circ\text{C}$ . Permanganato de potássio ( $\text{KMnO}_4$ , 1,5 g) foi adicionado em pequenas porções, com a temperatura mantida a  $10^\circ\text{C}$ . Após isso, a temperatura foi elevada a  $35^\circ\text{C}$  e mantida por 2 h. Água destilada (80 mL) foi adicionada em pequenas porções, elevando a temperatura para  $90^\circ\text{C}$  por 30 min. A suspensão foi resfriada para  $20^\circ\text{C}$ , seguida da adição de 60 mL de peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ , 10 % m/v). A suspensão foi então agitada durante 60 min. GO foi separado por centrifugação e lavado por três vezes com  $\text{H}_2\text{O}_2$  (10 % m/v) e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (5 % m/v), seguido de nova lavagem com água destilada até atingir um pH de 6. Por fim, o GO foi filtrado por uma membrana de nylon com poros de  $0.45\ \mu\text{m}$  e seco a  $50^\circ\text{C}$  em uma estufa.

Figura 1 - Síntese do GO.



Fonte: O autor, 2020.

RGO foi produzido através da redução térmica do GO, removendo alguns dos grupos oxigenados da sua estrutura. Essa forma de redução foi a adotada por ser simples e não utilizar reagentes químicos. Como pode ser visto na Figura 2, o GO foi seco em estufa a  $150^\circ\text{C}$  por 3

h, depois calcinado a 600° C por 1 min sob taxa de aquecimento de 30° C/min num forno tipo mufla, sob pressão atmosférica normal. O RGO resultante foi peneirado (abertura de 1 mm, malha 18 ABNT/ASTM) para obter uma granulometria uniforme.

Figura 2 - Síntese do RGO.



Fonte: O autor, 2020.

### 1.3 Síntese do óxido de zinco (ZnO) e dos diferentes compósitos de ZnO/Grafeno

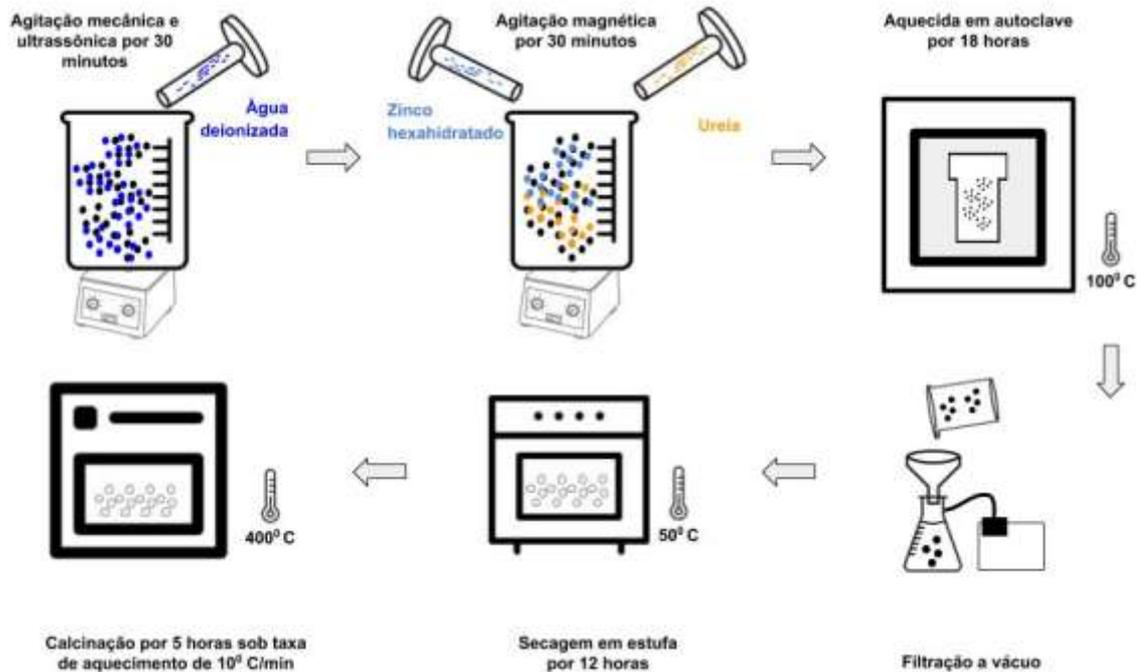
ZnO puro, compósito de ZnO/GO com relação de massa de 8:1 e compósitos de ZnO/RGO com relações de massa de 100:1 e 600:1, respectivamente, foram sintetizados pelo método hidrotérmico utilizando ureia como agente precipitante.

O método hidrotérmico pode ser definido como uma reação que, sob condições de altas temperatura e pressão, na presença de solventes aquosos, é capaz de dissolver e recrystalizar materiais que são relativamente insolúveis em sob condições normais. É também um método considerado parte do conceito da “Química verde”, fazendo alusão a formas de processamento de materiais com pouca ou nenhuma geração de resíduos (BYRAPPÀ; ADSCHIRI, 2007; YOSHIMURA; BYRAPPÀ, 2008).

GO e RGO, separadamente (Figura 3), foram dispersos em 20 mL de água deionizada com agitação mecânica seguida de agitação ultrassônica por 30 min. A quantidade requerida de nitrato de zinco hexahidratado ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) e ureia (quatro vezes o número de mols de  $\text{Zn}^{2+}$ ) foram solubilizadas em 80 mL de água deionizada e misturadas ao GO (ou RGO) em suspensão por 30 min sob agitação magnética. A suspensão foi então transferida para um reator de autoclave e aquecida a 100° C por 18 h. O sólido resultante foi filtrado e lavado com água

deionizada até atingir pH neutro. Por fim, foi seco a 50° C por 12 h e calcinado a 400° C por 5 h, com taxa de aquecimento de 10° C/min num forno tipo mufla.

Figura 3 - Síntese dos compósitos pelo método hidrotérmico.



Fonte: O autor, 2020.

As amostras foram nomeadas como “ZnO/GOx” e “ZnO/RGOx”, onde X corresponde a relação mássica de cada compósito, sendo: ZnO/GO8; ZnO/RGO100; ZnO/RGO600.

#### 1.4 Inclusão dos compósitos no CIV

A inclusão dos compósitos foi feita na proporção de 0.1 % m/v de RGO e 3 % m/v de ZnO, ZnO/GO8, ZnO/RGO100, ZnO/RGO600 (Quadro 2). A diferença na proporção do RGO puro incluído no CIV se deu devido aos experimentos prévios feitos para avaliação das alterações de cor em relação ao CIV puro, como demonstrado nas Figuras 4 e 5. Os compósitos foram misturados ao pó do CIV, usando um amalgamador, durante 10 segundos. Em seguida a mistura com o líquido foi feita de acordo com as instruções do fabricante: 1 medida rasa de pó para 1 gota de líquido.

Quadro 2 - Grupos utilizados para realização dos testes.

Amostra	Compósito	Proporção (% m/m)
G1	-	-
G2	ZnO	3
G3	RGO	0.1
G4	ZnO/GO8	3
G5	ZnO/RGO100	3
G6	ZnO/RGO600	3

Fonte: O autor, 2020.

Figura 4 - Pó de CIV.



Legenda: (A) puro, (B) com RGO a 0.1 % e (C) 3 %.

Fonte: O autor, 2020.

Figura 5 - Amostras do CIV.



Legenda: (A) puro, (B) CIV com RGO 0.1 % e 3 % (C) após a presa inicial.

Fonte: O autor, 2020.

## 1.5 Caracterização do material

A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) é utilizada para analisar grupos funcionais através da vibração gerada pela radiação nesses mesmos grupos. FTIR foi realizada em modo de transmissão utilizando um espectrômetro Spectrum One® (Perkin Elmer), entre as faixas de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  e 20 varreduras.

Para analisar a morfologia do material sintetizado, foi realizada a microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (FEG-SEM), utilizando um microscópio Jeol JSM-7100F, com voltagem de 15 kV, sem recobrimento metálico.

A difração de raios-X (XRD) serve para identificar a estrutura cristalina do material analisado. Medições de XRD foram feitas utilizando um difratômetro Rigaku Miniflex II, com radiação Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$ ). As informações de XRD foram coletadas entre as faixas  $5^\circ < 2\theta < 70^\circ$  com passos de  $0.05^\circ$  a cada 2s.

A espectroscopia Raman (RS) é uma técnica que permite identificar a estrutura química de determinado material ao se irradiar a amostra com uma fonte laser de radiação monocromática, onde uma pequena fração desta radiação é dispersada com comprimento de onda diferente da radiação inicial. Para as análises RS foi usado o micro-espectrômetro LabRAM HR800 (Horiba-Jobin Yvon), laser He-Ne (632 nm), detector CCD e um microscópio OLYMPUS, modelo BX41. As medições foram feitas com 10 segundos de exposição ao laser e 10 aquisições.

## 1.6 Avaliação das propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas analisadas foram: resistência compressiva (CS), resistência a tração diametral (DTS) e microdureza (KHN).

Corpos de prova cilíndricos foram preparados usando moldes de teflon, com dimensões de 4 mm de diâmetro por 6 mm de altura (CS) e 6 mm de diâmetro por 3 mm de altura (DTS e KHN). Os moldes foram totalmente preenchidos e cobertos por tiras de poliéster. Uma placa de vidro foi utilizada para comprimir, por 10 min. Tomada a presa inicial, os corpos de prova

foram guardados a 37° C num recipiente com umidade controlada. Após 24 h, os corpos de prova foram polidos com uma lixa de granulação 1.200 (Buehler®, Lake Bluff, IL, USA) até a completa remoção dos excessos.

A avaliação de microdureza Knoop foi realizada numa máquina HMV-G® (Shimadzu, Quioto, Japão). Foram preparadas 25 unidades de cada compósito testado e foram realizadas cinco indentações, com 25 g de carga e tempo de aplicação de 30 s.

As avaliações das resistências compressiva e a tração diametral foram realizadas numa EMIC DL 10.000® (EMIC, São José dos Pinhais, PR, Brazil) com velocidade de 0.5 mm/min. O total de amostras foi de 15 corpos de prova para cada grupo em cada teste.

### 1.7 Análise estatística

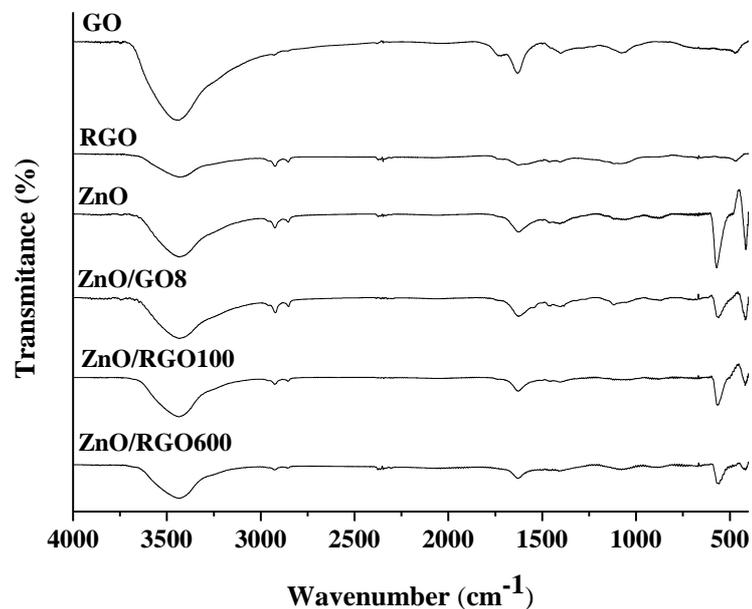
O teste de variância One-way ANOVA foi utilizado para analisar as diferenças dos valores de cada teste entre os diferentes grupos. Em seguida foi utilizado o teste de Tukey para realizar as múltiplas comparações. As análises foram feitas utilizando o software SPSS Statistics for Windows (IBM SPSS, Versão 23.0. Armonk, NY: IBM Corp). Foi usado o nível de significância de  $p < 0.05$ .

## 2 RESULTADOS

### 2.1 Caracterização

O espectro FTIR do GO sintetizado (Gráfico 1) mostrou bandas relacionadas aos grupos oxigenados: O-H em  $3450\text{ cm}^{-1}$ ; C=O em  $1734\text{ cm}^{-1}$ ; C-OH em  $1400\text{ cm}^{-1}$ ; e C-O em  $1070\text{ cm}^{-1}$ , confirmando a oxidação do grafite (SARAVANAKUMAR; MOHAN; KIM, 2013; SOARES, C; BAPTISTA; CESAR, 2018). Sobre o RGO, foi possível observar uma diminuição na intensidade dessas bandas, causada pelo processo de redução. Para o ZnO e todos os compósitos contendo o mesmo, o espectro FTIR se mostrou bem similar, com destaque para as bandas em  $571\text{ e }415\text{ cm}^{-1}$ , caracterizando a presença do ZnO (SARAVANAKUMAR; MOHAN; KIM, 2013).

Gráfico 1 - Espectro FTIR dos materiais sintetizados.

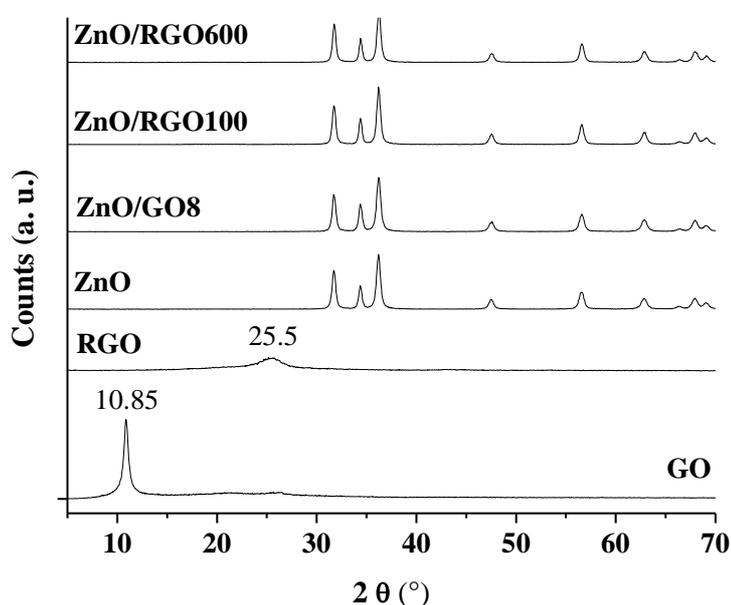


Fonte: O autor, 2020.

O XRD do GO (Gráfico 2) apresenta um perfil característico de material lamelar, com formato similar ao de folhas. O pico em  $2\theta = 10.85^\circ$  corresponde a distância intercamadas ( $d$ ) de  $0.814\text{ nm}$ , que está relacionada a introdução de grupos oxigenados, confirmando o processo de oxidação (SARAVANAKUMAR; MOHAN; KIM, 2013; SOARES, C; BAPTISTA;

CESAR, 2018). Nas amostras de RGO, esse mesmo pico desaparece, o que caracteriza o processo de redução. E ainda há a presença de um pico menor e mais amplo em  $2\theta = 25.5^\circ$ , correspondente a uma distância intercamadas de 0.349 nm (NIPANE; KORAKE; GOKAVI, 2015; SOARES, C; BAPTISTA; CESAR, 2018). O XRD do ZnO sintetizado é semelhante ao padrão hexagonal da wurtzita (PDF[Powder Diffraction File]#36-1451). O XRD dos compósitos ZnO/GO8, ZnO/RGO100 e ZnO/RGO600 são bastante similares ao ZnO puro, o que pode ser atribuído à baixa quantidade de GO ou RGO presentes nos compósitos.

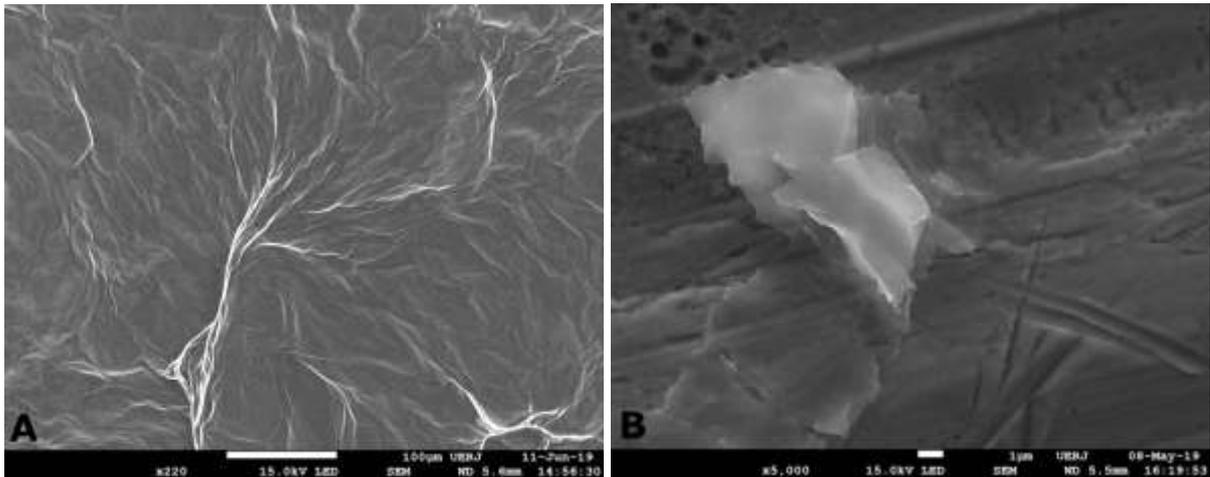
Gráfico 2 - XDR dos materiais sintetizados.



Fonte: O autor, 2020.

A análise da morfologia das amostras, obtida por FEG-SEM, é apresentada na Figura 6. A micrografia do GO (Figura 6A) mostra uma folha com rugas e dobras, comportamento atribuído a interação entre os grupos oxigenados presentes na superfície (SOARES, C; BAPTISTA; CESAR, 2018). Já o RGO exibe uma morfologia diferente do GO, causada pelo processo de redução. Pode-se observar superfícies planas com bordas pontiagudas (Figura 6B) (SOARES, C; BAPTISTA; CESAR, 2018). A redução do GO causa um novo empilhamento das folhas, evidenciado pela alteração entre a distância intercamadas de 0.814 para 0.349 nm, o que pode ser atribuído pela menor quantidade de grupos oxigenados entre as folhas do GO. Esse novo empilhamento foi calculado e o valor encontrado de 8 folhas, confirmando a síntese do RGO (BOTAS *et al.*, 2013).

Figura 6 - Imagens obtidas por FEG-SEM.



Legenda: (A) GO; (B) RGO.

Fonte: O autor, 2020.

A morfologia dos compósitos pode ser comparada com a do ZnO puro, uma vez que ele foi sintetizado nas superfícies do GO e RGO, e também pelo fato dos compósitos apresentarem concentrações elevadas de ZnO. A morfologia do ZnO depende das condições utilizadas durante seu preparo, podendo formar nanobastões, nanoflores, nanoagulhas e nanodiscos (KHARISOV, 2008). Neste estudo obtivemos óxidos com estruturas semelhantes a flores, com pétalas nanoestruturadas (Figuras 7A-B). As amostras de ZnO/GO8 não ficaram tão evidentes na micrografia possivelmente por serem as mais finas (Figuras 7C-D). Já as amostras de ZnO/RGO100 apresentam partículas maiores que ZnO/GO8 e a mesma morfologia, semelhante a uma flor (Figura 7E). Contudo, nessa mesma amostra, foi possível observar folhas de RGO juntas às partículas de ZnO (Figura 7F). As amostras de ZnO/RGO600 demonstraram as mesmas características de ZnO/RGO600 (Figuras 7G-H). Esses resultados estão de acordo com o XRD, onde a fase do ZnO foi predominante e bem ordenada.

Figura 7 - Imagens FEG-SEM. (continua)

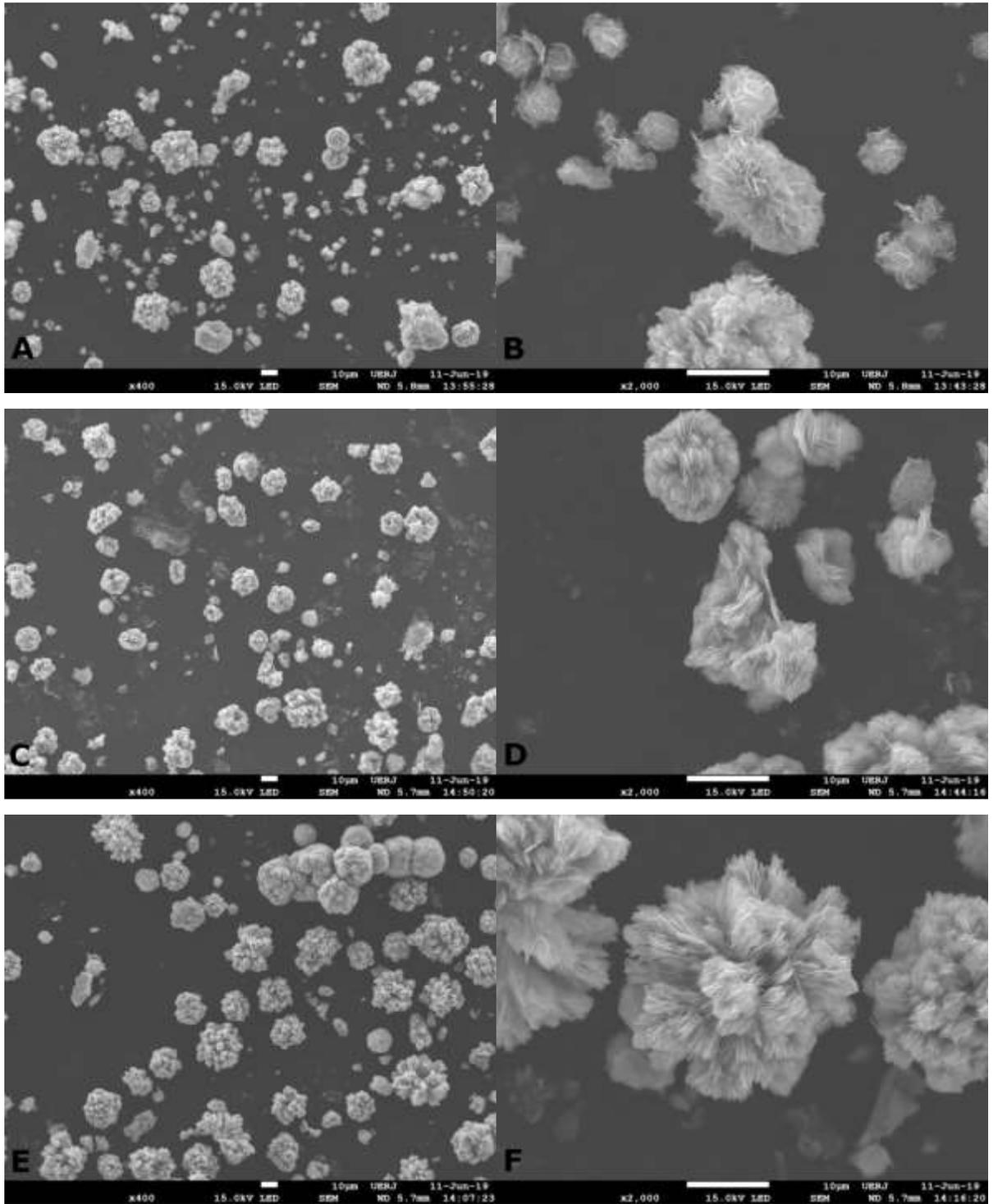
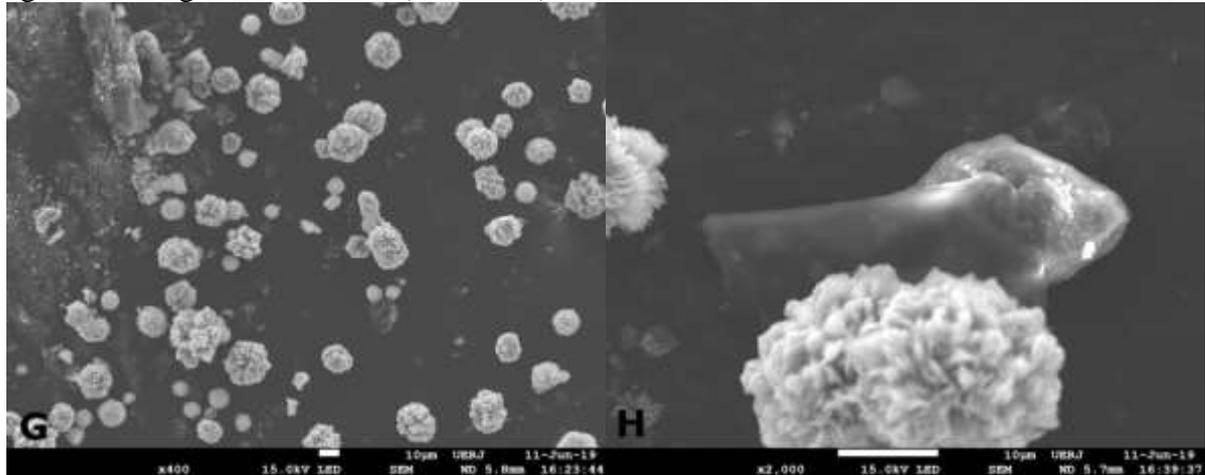
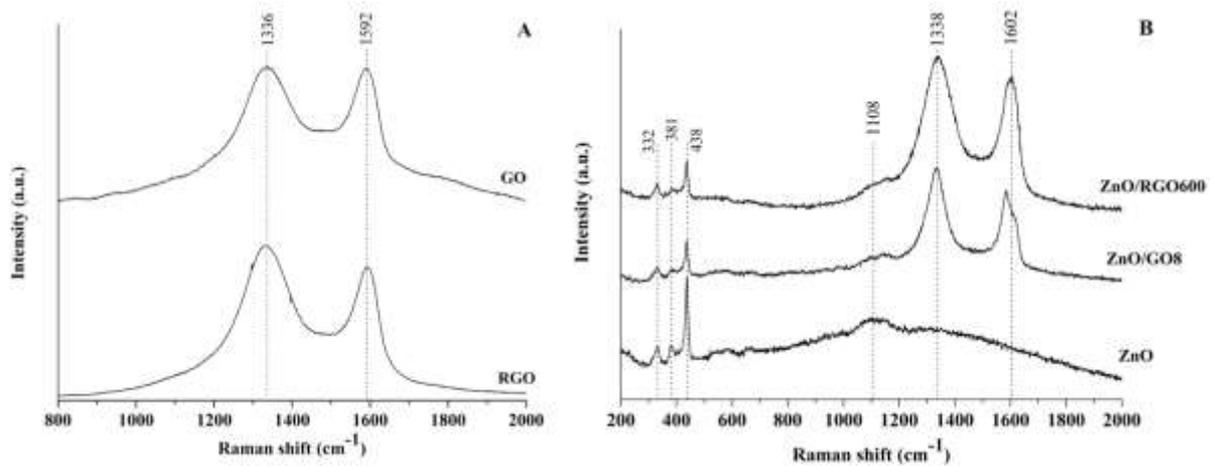


Figura 7 - Imagens FEG-SEM. (conclusão)



Legenda: (A) e (B) ZnO; (C) e (D) ZnO/GO8; (E) e (F) ZnO/RGO100; e (G) e (H) ZnO/RGO600.  
Fonte: O autor, 2020.

Gráfico 3 - Espectro Raman.



Legenda: (A) GO e RGO; (B) ZnO, ZnO/GO8 e ZnO/RGO600.  
Fonte: O autor, 2020.

O espectro Raman do GO e do RGO, como pode ser visto no Gráfico 3A, exibiu bandas D ( $1336\text{ cm}^{-1}$ ) e G ( $1590\text{ cm}^{-1}$ ), correspondentes a vibrações carbono-carbono que são ativadas na presença de defeitos e ligações  $\text{Csp}^2$ , respectivamente (GHOSH *et al.*, 2014; KUDIN *et al.*, 2008; ROMEIRO *et al.*, 2017). A razão  $I_D/I_G$ , que é um indicativo de defeitos, exibiu valores de 1.01 para GO e 1.16 para RGO, o que sugere a diminuição de ligações  $\text{sp}^2$  e confirma a redução do GO (ZHOU; SHI; ZHOU, 2012). Sobre o ZnO e os compósitos (Gráfico 3B), foi observado que o espectro do ZnO exibiu picos em  $438\text{ cm}^{-1}$ , correspondente ao modo E2 da estrutura da wurtzita; em  $332\text{ cm}^{-1}$ , pelo modo fônon 3E2H-E2L; em  $381\text{ cm}^{-1}$ , correspondente ao modo A1T relacionado à ordem-desordem estrutural na treliça estrutural; e em  $1108\text{ cm}^{-1}$ ,

correspondente aos modos 2A1 (LO) e 2E1 (LO) da zona de Brillouin do ZnO (MARINHO *et al.*, 2012; ÖZGÜR *et al.*, 2005; ROMEIRO *et al.*, 2017). Os compósitos ZnO/GO8 e ZnO/RGO600 exibiram as bandas vibracionais D e G relacionadas ao GO e ao RGO, junto com as bandas da fase do ZnO. Por fim, os resultados do RS foram complementares ao XRD, demonstrando a presença das fases de carbono e zinco nos compósitos, o que não foi possível observar através dos resultados de XRD.

## 2.2 Avaliação das propriedades mecânicas

A Tabela 1 apresenta os resultados de cada grupo para cada teste realizado e demonstra haver diferença estatisticamente significativa entre eles (ANOVA).

Tabela 1 - Resultados de CS, DTS e KHN para cada grupo.

	G1	G2	G3	G4	G5	G6	ANOVA <i>P</i>
CS	59.57	56.31	53.34	39.82	48.53	55.67	0.00
(MPa)	(10.76)	(8.2)	(6.58)	(6.1)	(13.09)	(4.14)	
DTS	10.92	9.32	11.59	9.01	7.51	10.62	0.00
(MPa)	(1.58)	(2.33)	(2.37)	(1.51)	(2.36)	(4.05)	
KHN	38.47	41.15	39.99	40.8	40.56	40.48	0.00
	(2.44)	(1.14)	(1.29)	(0.65)	(0.92)	(0.83)	

Fonte: O autor, 2020.

As Tabelas 2, 3 e 4 mostram a análise por múltiplas comparações de Tukey através de subgrupos homogêneos sem diferença estatisticamente significativa entre os subgrupos para resistência compressiva (CS), resistência à tração diametral (DTS) e microdureza (KHN), respectivamente.

Tabela 2 - Valores de resistência compressiva (CS) de cada grupo.

<b>CS (MPa)</b>				
GRUPO	N	Subgrupo for alpha = 0.05		
		1	2	3
	4	15	39.82	
	5	15	48.53	48.53
	3	15		53.34 53.34
Tukey HSD <sup>a</sup>	6	15		55.67 55.67
	2	15		56.31 56.31
	1	15		59.57
	Sig.		0.077	0.150 0.371

Fonte: O autor, 2020.

Tabela 3 - Valores de resistência à tração diametral (DTS) de cada grupo.

<b>DTS (MPa)</b>			
GRUPO	N	Subgrupo for alpha = 0.05	
		1	2
	5	15	7.51
	4	15	9.01 9.01
	2	15	9.32 9.32
Tukey HSD <sup>a</sup>	6	15	10.62
	1	15	10.92
	3	15	11.59
	Sig.		0.372 0.066

Fonte: O autor, 2020.

Tabela 4 - Valores de microdureza (KHN) de cada grupo.

		<b>KHN</b>		
GRUPO	N	Subgrupo for alpha = 0.05		
		1	2	3
	1	25	38.47	
	3	25		40.00
	6	25		40.48
Tukey HSD <sup>a</sup>	5	25		40.57
	4	25		40.80
	2	25		41.16
	Sig.		1.000	0.296
				0.488

Fonte: O autor, 2020.

Os materiais sintetizados (G2 à G6) demonstraram diferente comportamento nas avaliações das propriedades mecânicas, quando comparados ao G1. No teste CS, os melhores valores foram encontrados no G1. Em DTS, mesmo que G3 tenha apresentado valores superiores ao G1, não foi possível observar diferença estatisticamente significativa entre eles. Já em KHN, todos os grupos demonstraram valores levemente maiores em relação ao G1, porém ainda sem relevância estatística. Essa alteração modesta pode ser explicada pela pouca quantidade de GO e RGO utilizada na síntese dos compósitos.

### 3 DISCUSSÃO

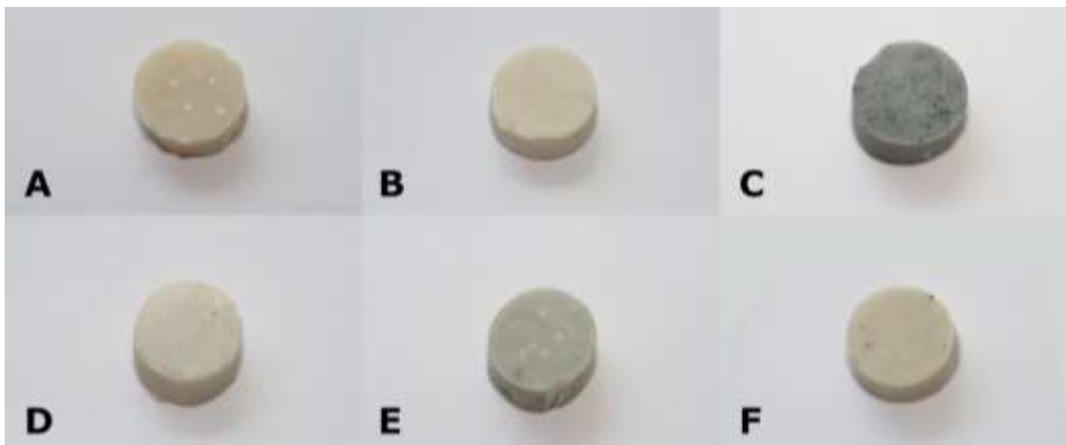
Buscando melhorar as propriedades mecânicas do CIV, inúmeras modificações foram propostas pela comunidade científica odontológica nas últimas décadas, sendo que ainda não foi criada uma formulação que permita o uso do CIV como material restaurador definitivo em regiões com maior exigência mecânica (BAIG; FLEMING, 2015).

O Grafeno vem sendo usado para melhorar as propriedades físicas, químicas e mecânicas dos biomateriais, apontando para o sucesso no desenvolvimento de novas estratégias terapêuticas da Odontologia, podendo resultar em materiais e tratamentos mais confiáveis (GE *et al.*, 2018; GUAZZO *et al.*, 2018).

Como pode ser visto nas Figuras 5A e 5B, a adição de RGO nas concentrações de 0.1 % e 3 % ao CIV causou um escurecimento excessivo do material inviabilizando seu uso sob o ponto de vista estético. Lee *et al.*, observaram o mesmo comportamento de agregação do GO (LEE *et al.*, 2018), onde foi testada a adição do mesmo ao MMA, resultando em corpos de prova de PMMA bastante escuros.

Zanni *et al.*, relataram o uso de nanobastões de óxido de zinco sintetizados na superfície de folhas de grafeno buscando diminuir a aglomeração das folhas, evitando assim o escurecimento do material (ZANNI *et al.*, 2016). Como pode ser visto na Figura 8, a cor dos corpos de prova com maior conteúdo de ZnO foi mantida mais próxima do CIV original. Da mesma forma, os que tinham menores concentrações de ZnO se apresentaram mais escuros.

Figura 8 - Coloração dos compósitos.



Legenda (A) CIV puro; (B) ZnO; (C) RGO; (D) ZnO/GO8; (E) ZnO/RGO100; (F) ZnO/RGO600.

Fonte: O autor, 2020.

Lee *et al.*, também observaram que a inclusão de quantidades entre 1 % e 2 % de GO resultou em melhora significativa dos valores de microdureza em cada compósito. De forma similar, Dubey *et al.*, demonstraram que a adição de GO em cimentos endodônticos, nas concentrações de 1 % e 3 %, foi capaz de melhorar a microdureza (DUBEY *et al.*, 2017). Sun *et al.*, avaliaram diversas propriedades do GIC com adição de grafeno fluoretado (FG) nas concentrações de 0.5 %, 1 %, 2 % e 4 % (SUN *et al.*, 2018), demonstrando que houve uma melhora estatisticamente significativa na microdureza em comparação ao CIV puro. No presente estudo também foi possível observar valores estatisticamente significativos em relação à microdureza, porém o destaque ficou para G2, que continha somente ZnO, sem a adição de grafeno. Talvez essa diferença possa ser atribuída a não aglomeração do ZnO, permitindo uma melhor distribuição desse óxido metálico por todo o corpo de prova.

Sun *et al.*, também avaliaram a resistência compressiva após a adição de FG ao CIV, relatando melhora estatisticamente significativa em todas as quantidades observadas (SUN *et al.*, 2018). Malik *et al.*, testaram a inclusão de GO em concentrações de 0.5, 1, 2, 5 e 10 mg no CIV (MALIK *et al.*, 2018). Foi observada uma tendência de aumento da viscosidade do compósito à medida que a concentração de grafeno foi aumentada, indo de  $610 \pm 0$  MPa (controle) até  $713 \pm 6$  MPa (10 mg). Também foi possível observar um aumento de 27% na resistência compressiva (Controle:  $93.3 \pm 4.6$ ; Grupo 0.5 mg:  $118.2 \pm 8.3$ ), com nível de significância bastante alto ( $p < 0.0001$ ). No presente estudo, a resistência compressiva de todos os compósitos foi pior do que o grupo controle, sendo que o G4 foi aquele que demonstrou o pior resultado. Esse era o único grupo que continha GO, porém não é possível afirmar que essa seja a real causa, uma vez que o mesmo não foi testado de forma pura, sem a síntese de ZnO em sua superfície.

Além dos testes de microdureza e resistência compressiva, também foi avaliada a resistência à tração diametral. O único grupo que apresentou diferença estatisticamente significativa foi o G5, com o valor mais baixo entre todos os grupos. Com exceção do G3, todos os grupos apresentaram resultados inferiores ao G1. O G3 foi o único grupo que recebeu RGO puro, sem a síntese do ZnO em sua superfície, porém sua diferença para o resultado do G1 não foi estatisticamente significativo.

Em alguns dos trabalhos analisados, a forma de aplicação do GO aos materiais estudados foi através de sua adição ao líquido (LEE *et al.*, 2018; MALIK *et al.*, 2018). Diferente destes, outros trabalhos propuseram a incorporação do grafeno ao pó do CIV (DUBEY *et al.*, 2017; SUN *et al.*, 2018). No presente estudo, a adição dos compósitos ao CIV foi obtida através da agitação mecânica, utilizando um amalgamador, diferente do método usado por Sun *et al.*,

por exemplo, onde a mistura foi obtida através de agitação ultrassônica em etanol. A forma ideal de adição do grafeno aos materiais estudados, como CIV e PMMA, segue como uma possível variável no desfecho dos testes conduzidos após preparo dos compósitos, uma vez que não há na literatura uma definição de vantagens e desvantagens das duas formas.

Através dos testes aqui apresentados, foi possível avaliar algumas propriedades físicas do CIV em questão, bem como dos compósitos gerados, tornando possível o entendimento da influência desses compósitos, *in vitro*.

Tais resultados, ainda que estatisticamente dentro do limite de confiança utilizado neste estudo, ainda se encontram distantes dos valores apresentados por CIVs comercialmente disponíveis, como EQUIA FORTE Fil<sup>®</sup> (GC Corp) e Ketac<sup>™</sup> Universal Aplicap<sup>™</sup> (3M ESPE) apresentando, respectivamente, 96 e 157 VHN de microdureza, e 250 MPa e 80 MPa de resistência a compressão (MOSHAYERINIA *et al.*, 2019; ŠALINOVIĆ *et al.*, 2019).

Dentro do que foi visto neste estudo, os resultados gerados servem como ponto de partida para futuros estudos, uma vez entendido que a hipótese criada, nas condições apresentadas, foi rejeitada parcialmente, exceto pela microdureza, que apresentou resultados estatisticamente significativos em forma de uma discreta melhoria.

## CONCLUSÃO

A incorporação de diferentes compósitos contendo grafeno induziu a melhorias estatisticamente significativas na microdureza, o que não se repetiu para resistência compressiva e resistência à tração diametral.

Mesmo promissora, a incorporação do grafeno, com as diferentes associações testadas, para reforço estrutural do CIV deve ser mais bem estudada para que se possa chegar à síntese de um material com melhores propriedades gerais, buscando estender sua aplicação na odontologia.

## Referências

- AGARWAL, Priyanka *et al.* Evaluation of properties of Glass Ionomer Cement reinforced with Zinc Oxide nanoparticles – An in vitro study. *Materials Today: Proceedings*, v. 5, n. 8, p. 16065–16072, 2018. DOI: 10.1016/j.matpr.2018.05.088. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2214785318310411>.
- BAIG, Mirza Shahzad; FLEMING, Garry J.P. Conventional glass-ionomer materials: A review of the developments in glass powder, polyacid liquid and the strategies of reinforcement. *Journal of Dentistry*, v. 43, n. 8, p. 897–912, ago. 2015. DOI: 10.1016/j.jdent.2015.04.004. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0300571215000871>.
- BILGIN, Z; OZALP, N. Fluoride release from three different types of glass ionomer cements after exposure to NaF solution and APF gel. *The Journal of clinical pediatric dentistry*, v. 22, n. 3, p. 237–41, 1998. Disponível em: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/9641099>.
- BOTAS, Cristina *et al.* Critical temperatures in the synthesis of graphene-like materials by thermal exfoliation–reduction of graphite oxide. *Carbon*, v. 52, p. 476–485, fev. 2013. DOI: 10.1016/j.carbon.2012.09.059. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S000862231200807X>.
- BYRAPPA, K.; ADSCHIRI, T. Hydrothermal technology for nanotechnology. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, v. 53, n. 2, p. 117–166, jun. 2007. DOI: 10.1016/j.pcrysgrow.2007.04.001. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960897407000150>.
- CHING, Hii S. *et al.* Modification of glass ionomer cements on their physical-mechanical and antimicrobial properties. *Journal of Esthetic and Restorative Dentistry*, v. 30, n. 6, p. 557–571, nov. 2018. DOI: 10.1111/jerd.12413. Disponível em: <http://doi.wiley.com/10.1111/jerd.12413>.
- DUBEY, Nileshkumar *et al.* Graphene Nanosheets to Improve Physico-Mechanical Properties of Bioactive Calcium Silicate Cements. *Materials*, v. 10, n. 6, p. 606, 31 maio 2017. DOI: 10.3390/ma10060606. Disponível em: <http://www.mdpi.com/1996-1944/10/6/606>.
- FRENCKEN, Jo E.; LEAL, Soraya Coelho; NAVARRO, Maria Fidela. Twenty-five-year atraumatic restorative treatment (ART) approach: a comprehensive overview. *Clinical Oral Investigations*, v. 16, n. 5, p. 1337–1346, 24 out. 2012. DOI: 10.1007/s00784-012-0783-4. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/s00784-012-0783-4>.
- GARCIA, Isadora Martini *et al.* Influence of niobium pentoxide addition on the properties of glass ionomer cements. *Acta Biomaterialia Odontologica Scandinavica*, v. 2, n. 1, p. 138–143, 19 dez. 2016. DOI: 10.1080/23337931.2016.1239182. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/23337931.2016.1239182>.
- GAROUSHI, Sufyan; VALLITTU, Pekka; LASSILA, Lippo. Hollow glass fibers in reinforcing glass ionomer cements. *Dental Materials*, v. 33, n. 2, p. e86–e93, fev. 2017. DOI: 10.1016/j.dental.2016.10.004. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0109564116305735>.

GE, Ziyu *et al.* Graphene Family Nanomaterials: Properties and Potential Applications in Dentistry. *International Journal of Biomaterials*, v. 2018, p. 1–12, 9 dez. 2018. DOI: 10.1155/2018/1539678. Disponível em: <https://www.hindawi.com/journals/ijbm/2018/1539678/>.

GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. *Nature Materials*, v. 6, n. 3, p. 183–191, mar. 2007. DOI: 10.1038/nmat1849. Disponível em: <http://www.nature.com/articles/nmat1849>.

GHOSH, Subrata *et al.* Evolution and defect analysis of vertical graphene nanosheets. *Journal of Raman Spectroscopy*, v. 45, n. 8, p. 642–649, ago. 2014. DOI: 10.1002/jrs.4530. Disponível em: <http://doi.wiley.com/10.1002/jrs.4530>.

GUAZZO, Riccardo *et al.* Graphene-Based Nanomaterials for Tissue Engineering in the Dental Field. *Nanomaterials*, v. 8, n. 5, p. 349, 20 maio 2018. DOI: 10.3390/nano8050349. Disponível em: <http://www.mdpi.com/2079-4991/8/5/349>.

HUMMERS, William S.; OFFEMAN, Richard E. Preparation of Graphitic Oxide. *Journal of the American Chemical Society*, v. 80, n. 6, p. 1339–1339, mar. 1958. DOI: 10.1021/ja01539a017. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja01539a017>.

KHARISOV, Boris. A Review for Synthesis of Nanoflowers. *Recent Patents on Nanotechnology*, v. 2, n. 3, p. 190–200, 1 nov. 2008. DOI: 10.2174/187221008786369651. Disponível em: <http://www.eurekaselect.com/openurl/content.php?genre=article&iissn=1872-2105&volume=2&issue=3&spage=190>.

KUDIN, Konstantin N. *et al.* Raman Spectra of Graphite Oxide and Functionalized Graphene Sheets. *Nano Letters*, v. 8, n. 1, p. 36–41, jan. 2008. DOI: 10.1021/nl071822y. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/nl071822y>.

LEE, Jung-Hwan *et al.* Nano-graphene oxide incorporated into PMMA resin to prevent microbial adhesion. *Dental Materials*, v. 34, n. 4, p. e63–e72, abr. 2018. DOI: 10.1016/j.dental.2018.01.019. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0109564117310837>.

LIMA, Renally Bezerra Wanderley e *et al.* Avaliação da rugosidade superficial e análise morfológica de cimentos de ionômero de vidro: influência do armazenamento em saliva artificial. *Revista de Odontologia da UNESP*, v. 46, n. 2, p. 116–123, 16 mar. 2017. DOI: 10.1590/1807-2577.20716. Disponível em: [http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S1807-25772017000200116&lng=pt&tlng=pt](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1807-25772017000200116&lng=pt&tlng=pt).

MALIK, Sharali *et al.* Graphene composites with dental and biomedical applicability. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, v. 9, p. 801–808, 5 mar. 2018. DOI: 10.3762/bjnano.9.73. Disponível em: <https://www.beilstein-journals.org/bjnano/articles/9/73>.

MARINHO, J. Z. *et al.* Urea-Based Synthesis of Zinc Oxide Nanostructures at Low Temperature. *Journal of Nanomaterials*, v. 2012, p. 1–7, 2012. DOI: 10.1155/2012/427172. Disponível em: <http://www.hindawi.com/journals/jnm/2012/427172/>.

MOSHAVERINIA, Maryam *et al.* Comparative evaluation of the physical properties of a reinforced glass ionomer dental restorative material. *The Journal of Prosthetic Dentistry*, v. 122, n. 2, p. 154–159, ago. 2019. DOI: 10.1016/j.prosdent.2019.03.012. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S002239131930229X>.

- NIPANE, S.V.; KORAKE, P.V.; GOKAVI, G.S. Graphene-zinc oxide nanorod nanocomposite as photocatalyst for enhanced degradation of dyes under UV light irradiation. *Ceramics International*, v. 41, n. 3, p. 4549–4557, abr. 2015. DOI: 10.1016/j.ceramint.2014.11.151. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0272884214019166>.
- NOORI, Arass Jalal; KAREEM, Fadil Abdullah. Setting time, mechanical and adhesive properties of magnesium oxide nanoparticles modified glass-ionomer cement. *Journal of Materials Research and Technology*, dez. 2019. DOI: 10.1016/j.jmrt.2019.12.012. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2238785419314711>.
- NOVOSELOV, K. S. *et al.* A roadmap for graphene. *Nature*, v. 490, n. 7419, p. 192–200, 10 out. 2012. DOI: 10.1038/nature11458. Disponível em: <http://www.nature.com/articles/nature11458>.
- NOVOSELOV, K. S. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*, v. 306, n. 5696, p. 666–669, 22 out. 2004. DOI: 10.1126/science.1102896. Disponível em: <http://www.sciencemag.org/cgi/doi/10.1126/science.1102896>.
- OSINAGA, Prudencio W.R *et al.* Zinc sulfate addition to glass-ionomer-based cements: influence on physical and antibacterial properties, zinc and fluoride release. *Dental Materials*, v. 19, n. 3, p. 212–217, maio 2003. DOI: 10.1016/S0109-5641(02)00032-5. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0109564102000325>.
- ÖZGÜR, Ü. *et al.* A comprehensive review of ZnO materials and devices. *Journal of Applied Physics*, v. 98, n. 4, p. 041301, 15 ago. 2005. DOI: 10.1063/1.1992666. Disponível em: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.1992666>.
- RAGGIO, Daniela Prócida *et al.* Do glass ionomer cements prevent caries lesions in margins of restorations in primary teeth? *The Journal of the American Dental Association*, v. 147, n. 3, p. 177–185, mar. 2016. DOI: 10.1016/j.adaj.2015.09.016. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0002817715009873>.
- ROMEIRO, Fernanda C. *et al.* rGO-ZnO nanocomposites for high electrocatalytic effect on water oxidation obtained by microwave-hydrothermal method. *Applied Surface Science*, v. 423, p. 743–751, nov. 2017. DOI: 10.1016/j.apsusc.2017.06.221. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169433217318767>.
- ŠALINOVIĆ, Ivan *et al.* Mechanical Properties of High Viscosity Glass Ionomer and Glass Hybrid Restorative Materials. *Acta Stomatologica Croatica*, v. 53, n. 2, p. 125–131, 15 jun. 2019. DOI: 10.15644/asc53/2/4. Disponível em: [http://www.ascro.hr/fileadmin/user\\_upload/2019/Number\\_2019-2/4\\_Salinovic\\_2019-2\\_v2.pdf](http://www.ascro.hr/fileadmin/user_upload/2019/Number_2019-2/4_Salinovic_2019-2_v2.pdf).
- SARAVANAKUMAR, Balasubramaniam; MOHAN, Rajneesh; KIM, Sang-Jae. Facile synthesis of graphene/ZnO nanocomposites by low temperature hydrothermal method. *Materials Research Bulletin*, v. 48, n. 2, p. 878–883, fev. 2013. DOI: 10.1016/j.materresbull.2012.11.048. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0025540812008835>.
- SIDHU, Sharanbir; NICHOLSON, John. A Review of Glass-Ionomer Cements for Clinical Dentistry. *Journal of Functional Biomaterials*, v. 7, n. 3, p. 16, 28 jun. 2016. DOI: 10.3390/jfb7030016. Disponível em: <http://www.mdpi.com/2079-4983/7/3/16>.
- SILVA, Rafael M. *et al.* Dental glass ionomer cement reinforced by cellulose microfibers and

cellulose nanocrystals. *Materials Science and Engineering: C*, v. 58, p. 389–395, jan. 2016. DOI: 10.1016/j.msec.2015.08.041. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0928493115302915>.

SIMMONS, J J. The miracle mixture. Glass ionomer and alloy powder. *Texas dental journal*, v. 100, n. 10, p. 6–12, out. 1983. Disponível em: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/6579699>.

SOARES, C; BAPTISTA, Rodrigo de Lacerda; CESAR, Deborah Vargas. Solvothermal Reduction of Graphite Oxide Using Alcohols. *Materials Research*, v. 21, n. 1, p. 1–7, 2018. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2017-0726>.

SOARES, L. *et al.* Chemical and morphological evaluation of enamel and dentin near cavities restored with conventional and zirconia modified glass ionomer subjected to erosion-abrasion. *Microscopy Research and Technique*, v. 82, n. 7, p. 1114–1126, 24 jul. 2019. DOI: 10.1002/jemt.23259. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/jemt.23259>.

STOBER, Thomas; RAMMELSBURG, P. The failure rate of adhesively retained composite core build-ups in comparison with metal-added glass ionomer core build-ups. *Journal of Dentistry*, v. 33, n. 1, p. 27–32, jan. 2005. DOI: 10.1016/j.jdent.2004.07.006. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0300571204001150>.

SUN, Li *et al.* Improvement of the mechanical, tribological and antibacterial properties of glass ionomer cements by fluorinated graphene. *Dental Materials*, v. 34, n. 6, p. e115–e127, jun. 2018. DOI: 10.1016/j.dental.2018.02.006. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0109564117309715>.

VAN NOORT, Richard. *Introduction to Dental Materials*, 4th. ed. [S.l.: s.n.], 2013.

WILSON, A. D.; KENT, B. E. The glass-ionomer cement, a new translucent dental filling material. *Journal of Applied Chemistry and Biotechnology*, v. 21, n. 11, p. 313–313, 25 abr. 1971. DOI: 10.1002/jctb.5020211101. Disponível em: <http://doi.wiley.com/10.1002/jctb.5020211101>.

YOSHIMURA, M.; BYRAPPA, K. Hydrothermal processing of materials: past, present and future. *Journal of Materials Science*, v. 43, n. 7, p. 2085–2103, 13 abr. 2008. DOI: 10.1007/s10853-007-1853-x. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/s10853-007-1853-x>.

ZANNI, Elena *et al.* Zinc Oxide Nanorods-Decorated Graphene Nanoplatelets: A Promising Antimicrobial Agent against the Cariogenic Bacterium *Streptococcus mutans*. *Nanomaterials*, v. 6, n. 10, p. 179, 29 set. 2016. DOI: 10.3390/nano6100179. Disponível em: <http://www.mdpi.com/2079-4991/6/10/179>.

ZHOU, Xun; SHI, Tiejun; ZHOU, Haiou. Hydrothermal preparation of ZnO-reduced graphene oxide hybrid with high performance in photocatalytic degradation. *Applied Surface Science*, v. 258, n. 17, p. 6204–6211, jun. 2012. DOI: 10.1016/j.apsusc.2012.02.131. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S016943321200387X>.