



CENTRO UNIVERSITÁRIO FAMETRO
ODONTOLOGIA

ANA CAROLINE BRAGA ALVES

INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE TiO_2 COM SÍLICA E
ZIRCÔNIA EM UM ADESIVO UNIVERSAL

FORTALEZA

2021

ANA CAROLINE BRAGA ALVES

INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE TiO_2 COM SÍLICA E
ZIRCÔNIA EM UM ADESIVO UNIVERSAL

Artigo TCC apresentado ao curso de Bacharel em odontologia da Faculdade Metropolitana da Grande Fortaleza – FAMETRO – como requisito para a obtenção do grau de bacharel, sob a orientação da prof.^a Dr. Victor Pinheiro Feitosa.

FORTALEZA

2021

ANA CAROLINE BRAGA ALVES

INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE TiO_2 COM SÍLICA E
ZIRCÔNIA EM UM ADESIVO UNIVERSAL

Artigo TCC apresentada no dia 9 de junho de 2021 como requisito para a obtenção do grau de bacharel em Odontologia da Faculdade Metropolitana da Grande Fortaleza – FAMETRO – tendo sido aprovado pela banca examinadora composta pelos professores abaixo:

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr Victor Pinheiro Feitosa
Orientador – Faculdade Metropolitana da Grande Fortaleza

Prof.^a.
Membro - Faculdade Metropolitana da Grande Fortaleza

Prof.^a.
Membro - Faculdade Metropolitana da Grande Fortaleza

AGRADECIMENTOS

Com o coração cheio de gratidão, inicio meus agradecimentos ressaltando a importância de Deus em minha vida. Agradeço a Ele pelo dom da vida e por me permitir chegar até aqui, pois mesmo com todas as provações que surgiram, me foi concedido, força, saúde e coragem para ressignificar as dificuldades e seguir o meu caminho.

Dedico esta conquista à minha família, que com demonstrações de força, apoio e carinho, não mediram esforços para me ajudar em todos os momentos da minha formação pessoal e acadêmica, renunciando muitas vezes aos próprios sonhos para que eu pudesse realizar os meus. A vocês que sempre estiveram ao meu lado lutando comigo, dedico minha graduação com a mais profunda admiração e carinho.

Ao meu namorado, que sempre esteve presente em todos os momentos, inclusive em dias extremamente difíceis e que segurou a minha mão acreditando em mim quando eu mesma não acreditava. Obrigada por ser meu apoio e por aguentar tantas crises de estresse e ansiedade.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Victor Pinheiro Feitosa, por todo o incentivo, por me apresentar e me dar a oportunidade de fazer parte da área da pesquisa científica. Além disso, agradeço também pela paciência, pela orientação, dedicação, ensinamentos, estes que levarei para a vida e principalmente na minha formação e atuação profissional.

Aos professores, por me proporcionar o conhecimento teórico e prático, bem como a manifestação de caráter e afetividade tidos como diferencial em uma educação humanizada, contribuindo para meu processo de formação profissional.

E por fim, minha gratidão a todos que direta ou indiretamente fizeram parte e contribuíram para a minha formação, o meu muito obrigada.

Porque dele e por ele, e para ele, são todas as coisas; glória, pois, a ele eternamente. Amém.

Romanos 11:36.

INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE TiO₂ COM SÍLICA E ZIRCÔNIA EM UM ADESIVO UNIVERSAL

Ana Caroline Braga Alves¹

Victor Pinheiro Feitosa²

RESUMO

Avaliar o grau de conversão e a durabilidade da adesão dentinária de um adesivo universal com a adição de nanopartículas de óxido de titânio (TiO₂) recobertas ou não com zircônia e sílica. Método: Molares humanos extraídos foram seccionados para expor dentina média, e restaurados de acordo com os seguintes adesivos: 1) Clearfil Universal (CU, Kuraray) (Controle), 2) CU com 10% de TiO₂, 3) CU com TiO₂ coberto com zircônia (TiO₂-ZrO₂), ou 4) CU com TiO₂ coberto com sílica (TiO₂-SiO₂). Os dentes foram cortados em palitos resina-dentina e testados após 24h ou 1 ano de armazenagem em água. Foi avaliada resistência de união à microtração (μ TBS), nanoinfiltração e grau de conversão in situ em espectrofotômetro Micro-Raman. Os dados foram analisados estatisticamente por ANOVA dois fatores e pós-teste de Tukey ($p < 0.05$). Resultados: A adesão do adesivo com TiO₂ foi significativamente maior que todos os outros grupos em 24h e após 1 ano. Os grupos TiO₂ e TiO₂-SiO₂ mantiveram a resistência de união estável após o envelhecimento. O grau de conversão de TiO₂ foi maior que o de todos os outros adesivos ($p < 0,05$). Na nanoinfiltração, os adesivos com TiO₂ apenas obtiveram interfaces sem fendas e com pouca infiltração de prata, diferente dos outros grupos. Conclusão: Nanopartículas de TiO₂ são capazes de melhorar a adesão e a polimerização de adesivos simplificados, mas a síntese com sílica e zircônia atrapalha as melhorias alcançadas.

¹ Graduando do curso de Odontologia pela Faculdade Metropolitana da Grande Fortaleza – FAMETRO.

² Prof^a. Orientador do curso de Odontologia da Faculdade Metropolitana da Grande Fortaleza – FAMETRO.

ABSTRACT

To evaluate the degree of conversion and dentin bond durability of a universal adhesive with the addition of titanium oxide (TiO₂) nanoparticles coated or not with zirconia and silica. Method: Extracted human molars were sectioned to expose medium dentin, and restored according to the following adhesives: 1) Clearfil Universal (CU, Kuraray) (Control), 2) CU with 10% TiO₂, 3) CU with TiO₂ coated with zirconia (TiO₂-ZrO₂), or 4) CU with TiO₂ coated with silica (TiO₂-SiO₂). Teeth were cut into resin-dentin sticks and tested after 24 h or 1 year of storage in water. Microtraction bond strength (μ TBS), nanoleakage and in situ degree of conversion were evaluated in Micro-Raman spectrophotometer. Data were statistically analyzed by two-factor ANOVA and Tukey's post-test ($p < 0.05$). Results: Adhesion of the adhesive with TiO₂ was significantly higher than all other groups in 24h and after 1 year. TiO₂ and TiO₂-SiO₂ groups maintained stable bond strength after aging. The degree of conversion of TiO₂ was higher than all other adhesives ($p < 0.05$). In nanoleakage, adhesives with TiO₂ only obtained interfaces without cracks and with little silver infiltration, different from the other groups. Conclusion: TiO₂ nanoparticles are able to improve adhesion and polymerization of simplified adhesives, but synthesis with silica and zirconia hinders the improvements achieved.

1. INTRODUÇÃO

Os efeitos da incorporação de agentes de acoplamento sobre propriedades mecânicas e adesivas dos compósitos, já são analisados desde os estudos de Yoshida e Greener em 1994, em que nesse estudo, foram postos a prova alguns desses agentes de carga para as resinas opacas, foram avaliadas como dióxido de zircônio (ZrO_2), óxido de alumínio de sílica (SiO_2) e o próprio dióxido de titânio (TiO_2), nessa comparação, pôde-se concluir que o compósito de polimetacrilato de TiO_2 titanado poderia ser útil como um pigmento compósito para materiais de resina opaca. Não tão recente também, descobriu-se a capacidade de alta resistência do revestimento feito pelo dióxido de titânio (TiO_2) no cisalhamento sob diferentes condições de envelhecimento, como por exemplo, imediatamente a aplicação do sistema adesivo, após 3 meses e após 6 meses de armazenamento (Behr M, 2003).

Assim sendo, essa capacidade de resistência do revestimento do dióxido de titânio foi comprovada posteriormente por Reddy et al. em 2017, publicou que a adição de Nanopartículas (NPs) de TiO_2 em quantidade diminuída, provoca a redução da resistência ao cisalhamento e que esse fator pode levar à falha do suporte adesivo. Outros estudos mostram que a incorporação desse composto promove a reação antibacteriana aos adesivos (Sodagar et al. 2017) e serve também como um agente anticariogênico (Florez et al. 2018). Outra característica garantida ao TiO_2 nanoparticulado é a alta absorção de luz quando incorporado nitrogênio em sua composição, como descreveu também Florez et al. em 2018. Pode-se concluir também que os adesivos com TiO_2 NPs e ácido acrílico promoveram um aumento de cerca de 30% da resistência de união ao dente após a fotopolimerização. (SUN J et al. 2017) demonstrando confiança após a fotopolimerização com aumento do grau de conversão e pouco amolecimento quando posto em solvente imediatamente e ao longo do tempo. (Garcia IM et al. 2019).

Apesar das vantagens da adição de NPs de TiO₂, elas são muito difíceis de serem silanizadas, pois não tem boa reatividade com o silano tradicional e somente é silanizado com alguns monômeros ácidos (Yoshida et al. 1994). Vários revestimentos poderiam ser usados nessas nanopartículas, no intuito de melhorar a união com a matriz de resina. Entretanto, não se sabe que efeitos isso geraria no adesivo ou resina incorporado com as NPs. Nesse sentido, seriam interessantes investigações que abordassem o uso dessas nanopartículas e seus efeitos em sistemas adesivos.

Portanto, o presente trabalho tem como objetivo avaliar a adesão à dentina de um sistema adesivo universal incorporado com NPs de TiO₂ isoladas ou revestidas com sílica e zircônia. A hipótese do estudo é que as nanopartículas de TiO₂ revestidas com sílica e zircônia propiciam melhor adesão e durabilidade à adesão do adesivo universal à dentina.

2. METODOLOGIA

Materiais e métodos.

Trinta e cinco dentes molares hígidos extraídos por motivos outros à pesquisa foram utilizados, sob a aprovação do comitê de Ética em Pesquisa da Universidade Federal do Ceará. Os dentes foram armazenados em uma solução de timol 0,01% até sua utilização. Foram obtidos por cortes transversais na coroa para remover o esmalte oclusal. Foi utilizado um disco diamantado de dupla face adaptado a uma máquina de corte com refrigeração abundante Isomet (Buehler, Lake Bluff, USA).

Após isso, todas as superfícies oclusais foram avaliadas em lupa estereoscópica no aumento de 40x a fim de se certificar da retirada de todo o esmalte oclusal. A dentina foi polida com lixa de granulação 320 sob irrigação com água para padronização de smear layer. Os grupos foram divididos em dióxido de titânio (TiO₂), TiO₂ coberto com óxido de zircônio (TiO₂-ZrO₂) e TiO₂ coberto com óxido de silício (TiO₂-SiO₂). As microscopias de transmissão das nanopartículas estão apresentadas na Figura 1.



Figura 1. Microscopias eletrônicas de transmissão das diferentes nanopartículas.

Em seguida, o sistema adesivo) Clearfil Universal (CU, Kuraray) controle (sem nanopartículas) ou com a adição de 10% em peso das nanopartículas. Os adesivos foram aplicados de acordo com as recomendações dos fabricantes. A dentina foi condicionada com ácido fosfórico 37% (Condac 37, FGM, Joinville, Brasil), os adesivos foram aplicados ativamente por 20 segundos seguido de um leve jato de ar por 3 segundos e fotopolimerização por 20 segundos e fotopolimerizados por 20s com o LED DB-685 (1100 mW/cm²; Dabi Atlante, Ribeirão Preto, Brasil).

Posteriormente, foram aplicados incrementos de 1mm de resina composta até a obtenção de um platô de 5mm de altura, sendo cada camada de resina polimerizada por 20 segundos (Loguercio, 2016). Os dentes restaurados (n=7) foram

cortados em palitos de 1mm² para o teste de resistência de união à microtração (μ TBS).

No teste de μ TBS, metade dos palitos obtidos de cada grupo foram colados com adesivo à base de cianoacrilato, em um dispositivo de Geraldelli para microtração acoplado à uma máquina de ensaios universais (EMIC DL 2000, São José dos Pinhais, PR, Brasil) com velocidade de 0,5 mm/min. Previamente ao teste, a área da interface adesiva dos palitos foi medida com paquímetro digital e computado no programa da máquina de ensaio. O resultado da ruptura foi aferido em Newtons (N) e dividido pela área da secção transversal de cada palito, sendo expresso em megapascals (MPa) (Loguercio, 2016). A outra metade dos palitos foi testada após 1 ano de armazenamento em água com troca de água mensalmente. As falhas pré-teste foram poucas (menos de três por grupo) e foram incluídas na estatística como 0 MPa.

Padrão de fratura

Todos os palitos fraturados foram examinados em lupa estereoscópica (Stereo Zoom® Leica S8 APO), a fim de se identificar onde ocorreram as falhas que levaram à fratura do palito. Tais falhas foram classificadas em adesiva, coesiva/dentina, coesiva/resina, mista (Loguercio, 2016).

Nanoinfiltração

Dois palitos de resina-dentina de cada grupo imediato e envelhecido foram analisados para nanoinfiltração como descrito previamente por Tay (2002), utilizando solução de nitrato de prata amoniacal [Ag(NH₃)₂NO₃]. Os espécimes foram imergidos no nitrato de prata amoniacal, livre de luz, por 24 horas e em seguida imergidos em uma solução reveladora por 8 horas sob luz fluorescente para precipitação dos íons de prata metálica.

Em seguida, os espécimes foram lavados com água destilada, embutidos em resina epóxica e polidas utilizando a sequência de lixas de papel com granulações 600, 1200 e 2000 e pasta diamantada 1 μ m (Buehler). Após o polimento, os espécimes foram limpos em cuba ultrassônica por 5 minutos. Os espécimes foram desidratados em sílica gel por 24 horas, e cobertas com ouro para avaliação em

Microscópio Eletrônico de Varredura (Quanta FEG 450, FEI, Amsterdam, Netherlands) no modo de elétrons retro espalhados com aumento padronizado.

Grau de Conversão

O grau de conversão dos polímeros foi avaliado por meio de um teste com espectrofotômetro Raman (FTIR, Bruker Spectrometer, Bruker, Bremen, Alemanha), equipado com dispositivo de reflectância total atenuada (ATR), com espelhos de angulação de 45° (PIKE Technologies, WI, USA). Um suporte foi acoplado para a fixação da unidade fotoativadora ao espectrofotômetro, permitindo a padronização da distância em 3 mm entre a extremidade da ponteira de fibra óptica e a amostra. Cada amostra foi dispensada diretamente no cristal de ATR em pequenas gotas e fotoativadas por 40s sem evaporação de solvente.

Três avaliações foram feitas para cada adesivo experimental e controle. O grau de conversão foi determinado através da dupla ligação alifática dos grupos vinílicos metacrilato em 1635 cm^{-1} e o pico de absorção aromático em 1608 cm^{-1} utilizado como referência interna. Os valores foram submetidos à análise estatística ANOVA dois fatores (tipo de resina base e quantidade de EGCG) e Teste de Tukey ($p < 0,05$).

Statistical Analysis

Inicialmente os dados do μTBS (MPa) foram submetidos ao teste de normalidade Shapiro-Wilk para avaliar a distribuição normal. Em seguida, após passar no teste de normalidade, foram submetidos a ANOVA two-way (nanopartículas e envelhecimento) e teste post-hoc de Tukey ($\alpha = 5\%$).

3. OBJETIVO

Avaliar o grau de conversão e a durabilidade da adesão dentinária de um adesivo universal com a adição de nanopartículas de dióxido de titânio (TiO_2), recobertas ou não com zircônia e sílica.

4. RESULTADOS

Os resultados de grau de conversão (Figura 2) mostraram que a adição de nanopartículas de TiO₂ aumenta ($p < 0.001$) a polimerização do adesivo em comparação com o controle. Contudo, não houve diferença estatisticamente significativa ($p > 0.05$) com a adição de TiO₂ coberto com ZrO₂ ou TiO₂ coberto com SiO₂.

No teste de microtração, os resultados (Fig. 3) mostraram que a resistência de união inicial é estatisticamente maior no adesivo incorporado com TiO₂ que no adesivo controle ($p = 0.009$). A adesão inicial do adesivo com TiO₂-SiO₂ foi similar ao controle, enquanto que o adesivo incorporado com TiO₂-ZrO₂ atingiu a pior resistência de união inicial. Após 1 ano de envelhecimento, os adesivos controle e incorporado com TiO₂-ZrO₂ reduziram significativamente ($p = 0.021$ e $p < 0.001$ respectivamente) a resistência de união. Por outro lado, os adesivos incorporados com TiO₂ e TiO₂-SiO₂ mantiveram a resistência de união estável ($p > 0.05$).

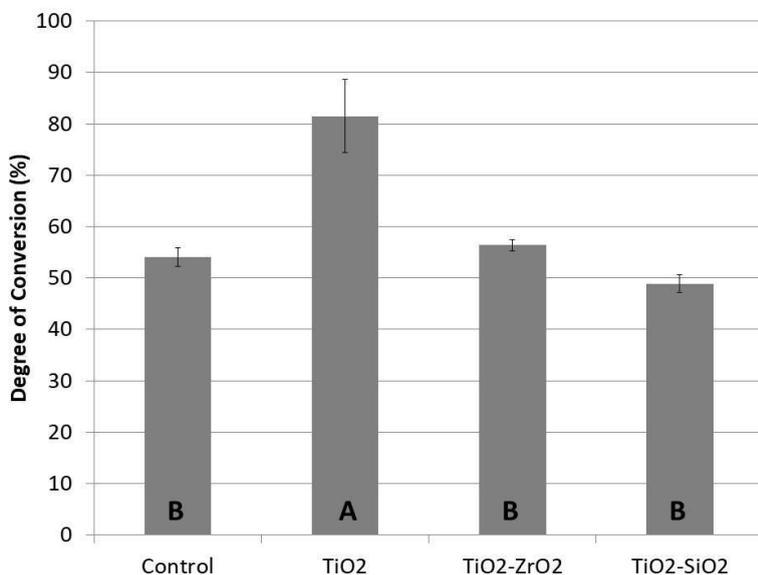


Figura 2. Resultados do grau de conversão. Letras diferentes indicam diferença estatística ($p < 0,05$).

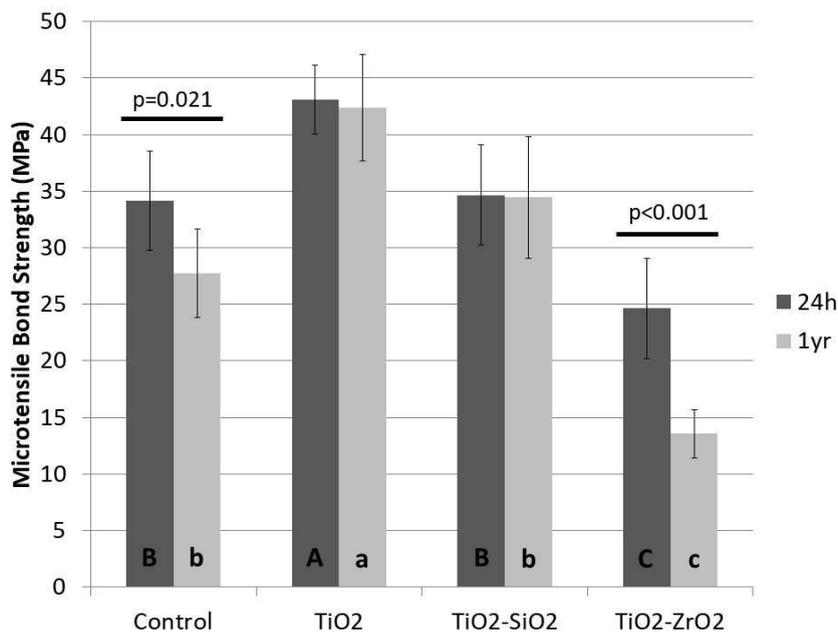


Figura 3. Resultados de resistência de união à microtração. Letras maiúsculas diferentes indicam diferença estatística ($p < 0,05$) no período de 24h e minúsculas no período de 1 ano. As barras acima das colunas indicam diferença estatística entre 24h e 1 ano para o mesmo adesivo.

5. DISCUSSÃO

No presente estudo, a avaliação do efeito da incorporação de nanopartículas de TiO₂ em adesivos, mostrou que os adesivos revestidos apenas com TiO₂ provoca uma melhora significativa na polimerização do adesivo (Fig. 2), rejeitando assim a hipótese nula. O que confirma os resultados de Sun et al. (2017), que demonstrou mais formação de radicais livres com o uso de nanopartículas de óxido de titânio. A adição de TiO₂ no adesivo convencional provocou um aumento do grau de conversão em 7%. As adições de ZrO₂ e SiO₂ ao TiO₂ não provocaram uma diferença significativa, o que confirma o que Esteban-Florez et al. (2018) concluiu em seus estudos sobre a absorção de luz e grau de conversão de nanopartículas dopadas apenas com TiO₂ e nanopartículas dopadas com TiO₂ e cobertas com outros compostos, o grau de conversão do adesivo com TiO₂ é cerca de 30% superior em relação aos adesivos de TiO₂ revestidos de ZnO₂ e SiO₂.

Com relação às propriedades mecânicas das nanopartículas de TiO₂, foi demonstrado de forma incisiva que independente do tempo em que os espécimes foram armazenados, seja por 24 horas ou um ano, o teste de microtração confirmou que não há diferenças significativas para com a resistência de união do adesivo convencional revestido por TiO₂ (Fig. 3). Confirmando os resultados da microtração, o mesmo estudo de Sun et al. (2017), exibiram que o TiO₂ aumentou em 29% a resistência de união (RU) comparando com adesivos convencionais sem nanopartículas (controle), sendo utilizado os mesmos testes que o presente estudo, o que comprova a relação benéfica entre revestimento com TiO₂ e o aumento da durabilidade da adesão.

Com isso, a quantidade de nanopartículas que é utilizada é um fator a ser levado em consideração neste estudo. Belli et al. (2014), concluiu que as nanopartículas melhoraram a resistência à microtração quando adicionadas entre 5%-10% em peso e que a RU foi também melhorada em adesivos com a concentração preferível de 10%.

As nanopartículas de TiO₂-ZrO₂ demonstraram uma diferença significativa na microtração realizada em espécimes armazenados por 1 ano e 24 horas como mostra a Figura 3, percebeu-se que até o grupo controle possuiu melhor adesão no mesmo período de tempo. A cobertura de ZrO₂ e TiO₂ pode ser benéfica pela melhor dureza da zircônia, entretanto, já vem sendo bastante discutida e questionada diante dos resultados apresentados por Felemban et al. (2017). Em seu estudo, é relatado o aumento da resistência à tração e compressão do adesivo ortodôntico Transbond XT (3M) em ensaios laboratoriais in vitro, por isso a necessidade de se fazerem no futuro estudos in vivo para comprovar ou refutar o tal achado e indicar o uso clínico de ZrO₂-TiO₂ no âmbito ortodôntico. Já o revestimento com TiO₂ apenas, que mostrou melhor adesão, como recomendado por Benhaz M. (2018) em seu estudo que avaliou, usando os mesmos testes, a resistência ao cisalhamento em compósitos do adesivo ortodôntico Transbond XT, tendo em seus resultados de microtração que os adesivos sem TiO₂ tem uma resistência ao cisalhamento inferior do que os adesivos que contém nanopartículas de titânia oxidada.

Ainda sobre a utilização de reforços com titânio, só que em compósitos resinosos, como o polimetacrilato, e com o objetivo de analisar sua radiopacidade, Matsumuta e seus colaboradores em um estudo de 1992, chegaram à conclusão de que apesar das suas resistências à compressão e à transversal serem reduzidas após o envelhecimento de 1 ano, os compósitos que continham 70% - 80% de titânio adicionados em peso, foram os que apresentaram maior radiopacidade que o esmalte e menos que o amálgama. O aumento da resistência à flexão dos compósitos foi melhorado com o uso de agentes de união, como o anidrido de 4-metacrililoxietil-trimetilato (4-META), sugerindo então que o compósito de polimetacrilato de titânio preparado pode ser utilizado como um material de reforço radiopaco para materiais de compósitos autopolimerizáveis. Certamente, a “silanização” das nanopartículas de óxido de titânio pode reforçar as propriedades mecânicas dos adesivos, favorecendo menor infiltração de água, que foi um problema encontrado no presente estudo (Fig. 4).

Acerca das imagens retiradas das nanoinfiltrações envelhecidas, ficou claro a não presença de fraturas ou infiltrações com o revestimento apenas de óxido de titânio, o que comprova a alta resistência garantida e prevenção contra fraturas por infiltrações no adesivo. Na adição de óxidos de Zircônia ou Silício ao óxido de titânio, vê-se claramente que as fraturas foram bem presentes, além de pequenas infiltrações causadas, em que a adição da zircônia trouxe malefícios à adesão do adesivo à superfície dentinária,

Por fim, na análise das imagens imediatas (24 horas), concluímos que as nanopartículas apenas com óxido de titânio promoveu alta proteção e resistência a fraturas, mesmo sob pequenas infiltrações. Na adição de óxido de silício, vimos a não presença de fraturas, o que comprova os testes de microtração que mantêm resultados semelhantes ao grupo controle (Figura. 3). Já os resultados mais inferiores da microtração (Fig.3) apresentados, foram da adição de Zircônia ao titânio, concluindo-se que a zircônia diminui as propriedades mecânicas e físico-químicas do adesivo, até mesmo quando comparados com o grupo controle.

CONCLUSÃO

Portanto, conclui-se que as nanopartículas de TiO₂ são capazes de melhorar a adesão e a polimerização de adesivos simplificados, mas a síntese com sílica e zircônia atrapalha as melhorias alcançadas.

REFERÊNCIAS

Behnaz M1,2, Dalaie K2, Mirmohammadsadeghi H2, Salehi H3, Rakhshan V3, Aslani F2. Shear bond strength and adhesive remnant index of orthodontic brackets bonded to enamel using adhesive systems mixed with TiO₂ nanoparticles. - Dental Press J Orthod. 2018 Aug 1;23(4):43.e1-43.e7.

[Belli R¹](#), [Kreppel S²](#), [Petschelt A¹](#), [Hornberger H²](#), [Boccaccini AR²](#), [Lohbauer U³](#). Strengthening of dental adhesives via particle reinforcement. J Mech Behav Biomed Mater. 2014 Sep;37:100-8.

De-Paula DM1, Loguercio AD2, Reis A2, Frota NM3, Melo R3, Yoshihara K4, Feitosa VP1,3. Micro-Raman Vibrational Identification of 10-MDP Bond to Zirconia and Shear Bond Strength Analysis. Biomed Res Int. 2017;2017:8756396.

Esteban Florez FL1, Hiers RD2, Larson P3, Johnson M4, O'Rear E5, Rondinone AJ6, Khajotia SS7. Antibacterial dental adhesive resins containing nitrogen-doped titanium dioxide nanoparticles. Mater Sci Eng C Mater Biol Appl. 2018 Dec 1;93:931-943.

Felemban NH1,2, Ebrahim MI3. The influence of adding modified zirconium oxide-titanium dioxide nano-particles on mechanical properties of orthodontic adhesive: an in vitro study. BMC Oral Health. 2017 Jan 13;17(1):43.

Matsumura H1, Sueyoshi M, Atsuta M. Radiopacity and physical properties of titanium-polymethacrylate composite. J Dent Res. 1992 Jan;71(1):2-6.

Obata T1, Ueda T2, Sakurai K3. Inhibition of denture plaque by TiO₂ coating on denture base resins in the mouth. J Prosthet Dent. 2017 Dec;118(6):759-764.

Ramos-Tonello CM1, Lisboa-Filho PN2, Arruda LB2, Tokuhara CK3, Oliveira RC3, Furuse AY1, Rubo JH4, Borges AFS5. Titanium dioxide nanotubes addition to self-adhesive resin cement: Effect on physical and biological properties. *Dent Mater.* 2017 Jul;33(7):866-875.

Sun J1, Petersen EJ2, Watson SS3, Sims CM2, Kassman A4, Frukhtbeyn S4, Skrtic D4, Ok MT2, Jacobs DS3, Reipa V2, Ye Q5, Nelson BC6. Biophysical characterization of functionalized titania nanoparticles and their application in dental adhesives. *Acta Biomater.* 2017 Apr 15;53:585-597.

Sun J1, Watson SS2, Allsopp DA3, Stanley D2, Skrtic D3. Tuning photo-catalytic activities of TiO₂ nanoparticles using dimethacrylate resins. *Dent Mater.* 2016 Mar;32(3):363-72.

Victor P. Feitosa, Cesar Pomacondor-Hernandez , Fabricio A. Ogliari b, Fernanda Leal b, Americo B. Correr a, Salvatore Sauro c. Chemical interaction of 10-MDP (methacryloyloxi-decyl-dihydrogen-phosphate) in zinc-doped self-etch Adhesives. *J Dent.* 2014 Mar;42(3):359-65.