



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA – UFPB
CENTRO DE TECNOLOGIA - CT
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DE ENGENHARIA DE MATERIAIS –
PPCEM

TESE DE DOUTORADO

**ESTUDO DA INCORPORAÇÃO DE HIDROXIAPATITA E PENTÓXIDO DE NIÓBIO
NANO EM RESINA COMPOSTA ODONTOLÓGICA**

Josélia da Silva Leite
João Pessoa - PB
2022

JOSÉLIA DA SILVA LEITE

**ESTUDO DA INCORPORAÇÃO DE HIDROXIAPATITA E PENTÓXIDO DE NIÓBIO NANO EM
RESINA COMPOSTA ODONTOLÓGICA**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal da Paraíba como pré-requisito para a obtenção do título de Doutor(a) em Ciência e Engenharia de Materiais.

ORIENTADOR: Prof.Dr. Thiago Araújo Simões

CO-ORIENTADOR: Prof. Dr. Ricardo Peixoto Dutra

**João Pessoa - PB
2022**

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

J83e Leite, Josélia da Silva.

Estudo da incorporação de hidroxiapatita e pentóxido de nióbio nano em resina composta odontológica /
Josélia da Silva Leite. - João Pessoa, 2023.
308 f. : il.

Orientação: Thiago Araújo Simões.
Coorientação: Ricardo Peixoto Dutra.
Tese (Doutorado) - UFPB/CT.

1. Resina composta. 2. Materiais odontológicos. 3.
Pentóxido de nióbio. 4. Hidroxiapatita. I. Simões,
Thiago Araújo. II. Dutra, Ricardo Peixoto. III. Título.

UFPB/BC

CDU 665.94 (043)

ESTUDO DA INCORPORAÇÃO DE HIDROXIAPATITA E PENTÓXIDO DE NIÓBIO NANO EM RESINA COMPOSTA ODONTOLÓGICA

Esta tese foi julgada pela banca examinadora para a obtenção do Título de Doutora em Ciência e Engenharia de Materiais, Área de concentração: MATERIAIS POLIMÉRICOS E SEUS COMPÓSITOS E NANOCOMPÓSITOS. Em PDF sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Ciência e Engenharia de Materiais, nível de doutorado, da Universidade Federal da Paraíba – UFPB, em 29 de Novembro de 2022.

Prof. Dr. Daniel Araújo Macedo Coordenador do PPCEM-UFPB

Apresentada à Comissão Examinadora, integrada pelos Professores:



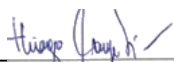
Prof. Dr. Daniel Araújo de Macedo (UFPB)
Examinador interno



Prof. Dr. Eduardo Dias Ribeiro (UFPB)
Examinador Externo



Prof. Dr. Aureliano Xavier dos Santos (UFRPE)
Examinador Externo



Prof. Dr. Thiago Araújo Simões (UFRPE/ PPCEM-UFPB/ PROCIMM-UESC)
Orientador



Prof. Dr. Ricardo Peixoto Dutra (UFPB)
Co-Orientador

"Em tudo o que você fizer, seja sempre humilde,
guardando zelosamente a pureza de seu coração e a
pureza de seu corpo"
São Padre Pio de Pietrelcina

AGRADECIMENTOS

O meu reconhecimento e agradecimento a todos que junto comigo construíram esta história deste doutorado e que estarão guardadas em meu coração para todo sempre. São eles:

A Deus, que me concede a graça da saúde, tendo proporcionado a oportunidade para que buscasse o conhecimento; pela força que me sustenta e, sobretudo, pelo seu infinito amor que dá sentido a todas as coisas;

Aos professores do PPCEM-UFPB, em especial: Ao Professor Dr. Ricardo Dutra pelo ser humano incrível, que mesmo sabendo das imensas dificuldades que teria deu seu apoio imensurável a este trabalho; ao Professor Dr. Thiago Simões que com muita generosidade e paciência aceitou este grande desafio de me orientar; ao professor Dr. Daniel Macedo pela alegria contagiante que impulsiona e incentiva a seguir nos caminhos da ciência; ao Professor Dr. Jean Carlos pela contribuição edificante a este trabalho.

Aos meus amigos e colega: Natália Pires, Rafael, Vinícius por estarem sempre dispostos a tirar as minhas dúvidas.

As técnicas de Laboratório de Cerâmica da UFPB Joelma e Larissa, nas longas horas de ensaio me apoiaram;

A técnica de Laboratório de Odontologia-LABIO, Rebeca, nos ensaios de perfilometria.

A Maison Cássio do ISR-UFPB contribuição das análises em microdureza.

A Dra. Ana Carolina Lyra de Albuquerque-Odontologia UFPB, pela busca da patente do fruto deste doutorado- a resina; A Dra. Bruna Braga Dantas, UFCG de Cuité, pela delicadeza e bondade em oferecer o seu espaço para o teste toxicológico- Minha eterna gratidão.

Ao doutorando Adervando Sebastião (Kiko) do NEP-LACOM UFPB, pela ajuda, carinho e otimismo em dizer sempre: você vai conseguir

RESUMO

Os compósitos restauradores evoluíram significativamente desde a década de 60, com a maior parte do desenvolvimento concentrando-se na tecnologia de preenchimento. Isso levou a propriedades mecânicas aprimoradas, principalmente resistência ao desgaste, e expandiu o uso de compósitos para restaurações de dentes posteriores maiores. A falta de correlação clínica entre o uso desses materiais e melhores resultados mudou o foco mais recentemente para melhorias a resistência dos materiais à degradação no ambiente oral, causada por solventes aquosos e enzimas salivares e formação de biofilme. Deste modo, o pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) devido as suas propriedades: elétricas, térmicas e resistência a corrosão, pode trazer melhorias aos materiais compósitos restauradores, quando adicionado. Por outro lado, a Hidroxiapatita (HAp), mineral presente nos dentes e nos ossos, de fácil obtenção sendo o biomaterial mais utilizado na área médica. Neste estudo em particular, foi empregado devido a uma particularidade já citada na literatura, por ser um substrato artificial que provoca adesão, ou outra resposta biológica favorável, ao hospedeiro. Neste trabalho, as resinas dentárias foram desenvolvidas com objetivo de preencher espaços vazios nas superfícies dentárias (restaurações), pois as mesmas com o tempo sofrem o processo de contração de polimerização, causando recidiva de cárie, fratura e deslocamento total do material da cavidade dentário. Trazendo a esse material restaurador uma maior capacidade de resistir por um maior período de tempo na cavidade oral. A retenção das restaurações podem ser obtida pela combinação dos mecanismos químicos, mecânicos e micromecânicos, que estão diretamente relacionado ao tipo de reforço a matriz. Resinas compostas apresentam em sua constituição a matriz orgânica que é a parte responsável pela resistência, rigidez e estabilidade. A carga inorgânica em que confere rigidez na porção mais superficial e melhora a resistência à compressão e tração, elevando a sua durabilidade. Esta pesquisa fez uso do Nb_2O_5 nano em pó, em proporções de 0,02g e 0,01g, seguindo os experimentos realizados em outros estudos citados na literatura e a Hidroxiapatita em proporções de 0,02g e 0,04g. Proporções também já mencionadas em estudos anteriores como materiais de reforço. Os minerais foram adicionados a resina composta fotopolimerizável, nanohíbrida comercial. Como critério de exclusão, resinas constituintes com reforços inorgânicos (Zircônia). Resinas com esses reforços já são cientificamente comprovadas em apresentarem maior dureza e longividade. As amostras foram construídas utilizando o deliamento experimental com o intuito de diminuir possíveis seguimentos dos quais foram realizados análise de cada variável. Onde foi obtida respostas para cada constituinte do estudo. Para as amostras das resinas construídas, foram realizadas análise de pH, solubilidade, perfilometria, colorimetria e microdureza. Os materiais de partida também foram caracterizados por difração de raios X; microscopia eletrônica de varredura; espectroscopia por energia dispersiva; espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier e impedância eletroquímica. As amostras em discos e os pós de HAp e Nb_2O_5 foram submetidos ao teste de toxicidade aguda com *Artemia salina* Lesch. Os resultados mostraram que a composição otimizada com resina composta formada por 0,5g de resina nanohíbrida com 0,02g Nb_2O_5 e 0,04g HAp não interferiram nas propriedades mecânicas e na aparência das amostras, mas aumentou a resistência a corrosão, sendo um composto não tóxico favorável para o emprego na área odontológica.

Palavras-chave: Resina Composta. Pentóxido de Nióbio. Hidroxiapatita. Materiais Odontológicos.

ABSTRACT

Restorative composites have evolved significantly since the 1960s, with most development focusing on filler technology. This has led to improved mechanical properties, particularly wear resistance, and has expanded the use of composites for larger posterior tooth restorations. The lack of clinical correlation between the use of these materials and better outcomes has more recently shifted focus to improvements in the materials' resistance to degradation in the oral environment caused by aqueous solvents and salivary enzymes and biofilm formation. Thus, niobium pentoxide (Nb_2O_5) due to its properties: electrical, thermal and corrosion resistance, can bring improvements to restorative composite materials, when added. On the other hand, Hydroxyapatite (HAp), a mineral present in teeth and bones, is easily obtained and is the most used biomaterial in the medical field. In this particular study, it was used due to a peculiarity already mentioned in the literature, as it is an artificial substrate that causes adhesion, or another favorable biological response, to the host. In this work, dental resins were developed with the aim of filling empty spaces on dental surfaces (restorations), as they undergo the process of polymerization contraction over time, causing relapse of caries, fracture and total displacement of the material from the dental cavity. Bringing to this restorative material a greater capacity to resist for a longer period of time in the oral cavity. Restoration retention can be obtained by combining chemical, mechanical and micromechanical mechanisms, which are directly related to the type of matrix reinforcement. Composite resins have in their constitution the organic matrix that is responsible for strength, rigidity and stability. The inorganic filler in which it confers rigidity in the most superficial portion and improves the resistance to compression and traction, increasing its durability. This research made use of Nb_2O_5 nano powder, in proportions of 0.02g and 0.01g, following the experiments carried out in other studies cited in the literature, and Hydroxyapatite in proportions of 0.02g and 0.04g. Proportions also already mentioned in previous studies as reinforcing materials. The minerals were added to a commercial nanohybrid photopolymerizable composite resin. As an exclusion criterion, constituent resins with inorganic reinforcements (Zirconia). Resins with these reinforcements have already been scientifically proven to be more hard and long. The samples were constructed using the experimental design in order to reduce possible segments in which each variable was analyzed. Where responses were obtained for each constituent of the study. For the samples of the constructed resins, pH, solubility, profilometry, colorimetry and microhardness analysis were performed. Starting materials were also characterized by X-ray diffraction; scanning electron microscopy; energy dispersive spectroscopy; Fourier transform infrared spectroscopy and electrochemical impedance. Samples on disks and HAp and Nb_2O_5 powders were subjected to acute toxicity testing with *Artemia salina* Lesch. The results showed that the optimized composition with composite resin formed by 0.5g of nanohybrid resin with 0.02g Nb_2O_5 and 0.04g HAp did not interfere with the mechanical properties and appearance of the samples, but increased the resistance to corrosion, being a non-compound composite. favorable toxicant for use in the dental field.

Keywords: Composite Resin. Niobium Pentoxide. Hydroxyapatite. Materials

LISTA DE ABREVIASÕES

ABNT	Associação Brasileira de Normas
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
Bis-GMA	Bisfenol A-glicidil Metacrilato
CaP	Fosfatos de Cálcio
ADA	American Dental Association
AFM	Microscópio de Força Atômica
BMPs	Proteínas Morfogenéticas Ósseas
BSD	Detector de Elétrons Retroespalhados
CAD/ CAM	Software de Projeto Assistido por Computador e Fabricação Assistidapor Computador
CBMM	Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração
CHX	Clorexidina
CIE	Commission Internationale de l'Éclairage
CIVs	Cimentos de Ionômero de Vidro
CL50	Concentração letal média
Cl	Cloro
CMC	Carboximetilcelulose
CMOS	Complementares de metal-óxido-semicondutor
CoF	Coeficiente de Fricção
CP /S	Fosfato de Cálcio/ Silício
CP	Fosfato de Cálcio
CPE	Elemento de Fase Constante Associado
CQ	Canforoquinona

DLS	Espalhamento de Luz Dinâmico
DMPT	Dimetilparatoluidina
DNA	Ácido Desoxirribonucléico
DO	Densidade Óptica
DPNM	Departamento Nacional de Produção Mineral
DRX	Difração de raios X
DSSCs	Células Solares Sensibilizadas a Corantes
EDS	Espectroscopia por Energia Dispersiva
EDX	Raio-X de Energia Dispersiva
EGDMA	Etilenoglicol Dimetacrilato
EIS	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
EPMA	Microsonda eletrônica
FDA	Food and Drug Administration
FPDs	Fabricação de Próteses Parciais Fixas de Longo Alcance
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier
HAp	Hidroxiapatita
HEMA	Hidroxietil Metacrilato
HF	Ácido fluorídrico
HfO ₂	Óxido de háfnio
ISO	International Standard Organization
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
KCl	Cloreto de Potássio
HK	Dureza Knoop
LACOM	Laboratório de Combustíveis e Materiais

LEACH	Bioensaio de toxicidade aguda com uso de larvas de <i>Artemia salina</i>
LED	Diodo emissor de luz
LiNbO ₃	Niobato de lítio
M	Polimorfos-Do Alemão (Médio)
MC3T3-E1	Células de osteoblastos da calvária murina
MgCl ₂	Cloreto de Magnésio
MO	Microscópico Óptico
MTA	Agregado de Trióxido Mineral
ORMOCERs	Derivado de Cerâmica Organicamente Modificada
PIG-Nb	Fosfato de vidro contendo pentóxido de nióbio
PMMA	Partículas de Sílica na Matriz de Polimetil Metacrilato
PSZ	Zircônia Parcialmente Estabilizada
Sa	Rugosidade média
SBF	Fluído Corporal Simulado
SED	Detector de Elétrons Secundários
SLS	Sinterização Seletiva a Laser
TCP	Trifosfato de cálcio (TCP)
TEGDMA	Trietilenoglicol dimetacrilato
UDMA	Uretano Dimetacrilato
UFPB	Universidade Federal da Paraíba
UFRN	Universidade Federal do Rio Grande do Norte

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura Cristalina Cúbica de Corpo Centrado- Nb metálico	64
Figura 2. Estruturas das células unitárias do Nb ₂ O ₅ e seus respectivos grupos de simetria: (a) monoclinica, (b) ortorrômbica e (c) pseudo-hexagonal estequiométrico	67
Figura 3. Forma Cristalográfica da HAp	83
Figura 4. Conformação (a) Hexagonal e (b) Monoclinica da Hidroxiapatita.....	84
Figura 5. Principais planos cristalinos da estrutura hexagonal da hidroxiapatita	84
Figura 6. Estrutura de Hidroxiapatita longo do eixo C.....	85
Figura 7. Estrutura de Hidroxiapatita-Célula Unitária.....	85
Figura 8. Tetraedros dos Grupos Fosfatos na Célula Unitária Hexagonal	86
Figura 9. Escama do peixe pirarucu (Arapaima Gigas	87
Figura 10. Características dos pós de acordo com a temperatura de calcinação.....	88
Figura 11. Fluxograma da metodologia utilizada	109
Figura 12. Resina utilizada.....	111
Figura 13. Materiais Precursores	115
Figura 14. Instrumentais Utilizados para mistura da amostra	115
Figura 15. Equipamentos de polimerização	115
Figura 16. Instrumentais para acabamento e polimento	115
Figura 17. Mistura dos componentes para obtenção das amostras.....	117
Figura 18. Condensação da Mistura na Matriz.....	117
Figura 19. Polimerização da Mistura com incidência nas faces superiores/ inferiores e laterais	118
Figura 20. Medidas da Amostra (Diâmetro e Espessura).....	118
Figura 21: Corpo de Prova Polido.....	119
Figura 22: Amostra em frasco com saliva artificialSaliva artificial	120
Figura 23: Zetasizer Nano-ZS90 (Malvern Panalytical, EUA)	122
Figura 24. (a) HAp como recebida, (b) Nb ₂ O ₅ moído, (c) HAp como recebida suspensa em álcool etílico e (d) Nb ₂ O ₅ moído suspenso em álcool etílico.....	122
Figura 25. Medida de pH e solubilidade (Aparelho pH Metro).....	125
Figura 26. Amostras em Solução de Saliva Artificial.....	125
Figura 27. DurômetroHVM Micro Hardness Test - Laboratório ISR-UFPB	127

Figura 28. Funções de combinação de cor de acordo com CIE ISO (1931)	130
Figura 29. Espaço CIELAB; Espaço Psicométrico	131
Figura 30. Fórmula de Obtenção da Cor das Amostras.....	131
Figura 31. Distribuição de Cores quando Refletidas	132
Figura 32: Espaço de cores $L^* C^* h$	132
Figura 33. Croma e Tonalidade.....	133
Figura 34. Curvas Espectrais	136
Figura 35. Espectrofotômetro (Equipamento Gretagmacbeth Color-Eye 2180).....	137
Figura 36. Artêmia salina do estuário de Kuialnik (2012)	139
Figura 37. Perfilômetro (Taylor Hobson-CCI MP) utilizado no estudo.....	142
Figura 38. Tribômetro modelo UMT	144
Figura 39. Potenciostato PGSTAT302 utilizado com uma célula eletroquímica de 3 eletrodos	146
Figura 40. Diagrama de Nyquist e de seu Circuito equivalente.....	147
Figura 41c. UDMA ura 41b. TEGDMA	150
Figura 41b. TEGDMA	150
Figura 41a . Bis-GMA.....	150
Figura 42. Estrutura da Hidroxiapatita.....	154
Figura 43. Representação Química do Pentóxido de Nióbio.....	157
Figura 44. Tamanho de partícula estimado por DLS em volume, intensidade e número para amostras de (a) HAP e (b) Nb ₂ O ₅ moído	159
Figura 45. Resina 0,5g	162
Figura 46. Resina 0,47g	162
Figura 47. Resina 0,44	162
Figura 48. Resina (0,5g) + HAp(0,04g)	162
Figura 49. Resina (0,5g) +Nb ₂ O ₅ (0,02g)	163
Figura 50. Resina (0,05g) +Nb ₂ O ₅ (0,02g) +HAp(0,04g).....	163
Figura 51- Resina (0,44g) +Nb ₂ O ₅ (0,02g) +HAp(0,04g)	163
Figura 52. Resina (0,44g) +HAp(0,04g)	163
Figura 53. Resina (0,44g) +Nb ₂ O ₅ (0,02g)	164
Figura 54. Resina (0,47g)+Nb ₂ O ₅ (0,01g)+HAp(0,02g).....	164
Figura 55. Distribuição normal (a) e diagrama de Pareto (b) para planejamento fatorial da	

microdureza	167
Figura 56: Superfície de Resposta (a) e Gráfico de Contorno da equação empírica para obtenção de Dureza (56b	168
Figura 57. Variação da Dureza HV após imersão (8280h	170
Figura 58: Perfilometria- Resina 0,5g +	174
Figura 59. Perfilometria Resina 0,5g + Nb ₂ O ₅ 0,02g + HAp 0.04g	174
Figura 60. Perfilometria - Resina 0,5 g + Nb ₂ O ₅ 0,02g.....	174
Figura 61. Perfilometria- Resina Pura 0,5g	174
Figura 62. Perfilometria- Resina 0,44g + HAp 0,04g.....	175
Figura 63. Perfilometria- Resina 0,44g +Nb ₂ O ₅ 0,02 g + HAp 0,04g	175
Figura 64. Perfilometria - Resina 0,44g + Nb ₂ O ₅ 0,02g.....	175
Figura 65. Perfilometria Resina Pura 0,44g	175
Figura 66. Perfilometria Resina 0,47g +	175
Figura 67. Perfilometria Resina Pura 0,47g	175
+Nb ₂ O ₅ 0,01g + HAp 0,02g	175
Figura 68. Perfilometria-Resina 0,44+HAp0,04g.....	177
Figura 69. Perfilometria-Resina 0,5+HAp0,04g	177
Figura 70. Perfilometria- Resina 0,44g + Nb ₂ O ₅ 0,02g	178
Figura 71. Perfilometria -Resina 0,5 g + Nb ₂ O ₅ 0,02g	178
Figura 72. Perfilometria-Resina 0,47g +Nb ₂ O ₅ 0,01g + HAp 0,02g	178
Figura 73. Perfilometria-Resina 0,5g + Nb ₂ O ₅ 0,02g +HAp 0,04g	178
Figura 74. Perfilometria - Resina 0,44g + Nb ₂ O ₅ 0,02g + HAp 0,04g	179
Figura 75. . Perfilometria – Resina Pura 0,5g	179
Figura 76. . Perfilometria – Resina Pura 0,44g	179
Figura 77. . Perfilometria – Resina Pura 0,47g	179
Figura 78.1 Efeito das temperaturas de calcinação nas propriedades de pó calcinado a 1000°C.....	182
Figura 78.2 . Efeito das temperaturas de calcinação nas propriedades de pó calcinado a 800°C.DRX da Hidroxiapatita como recebida, refinamento de Rietveld	183
Figura 78.3. Efeito das temperaturas de calcinação nas propriedades de pó calcinado a 600°C - DRXda Hidroxiapatita como recebida, refinamento de Rietveld	184
Fígura 79. DRX do Nb ₂ O ₅ , refinamento de Rietveld.....	185

Figura 80. DRX a amostras Resina Pura	186
Figura 81. DRX da Amostra: Resina 0.44g + 0.04g HAp	188
Figura 82. DRX da Amostra : Resina 0.5g + HAp 0.04g	188
Fgura 83. DRX da Amostra: Resina 0.47g + HAp0.02g +Nb ₂ O ₅ 0.01g	189
Fgura 84. . DRX da Amostra. Resina 0.44g +Nb ₂ O ₅ 0.02g + HAp 0.04g.....	189
Fgura 85. . DRX da Amostra: Resina 0.5g + HAp0.04g	189
Figura 86. . DRX da Amostra: Resina 0.5g + Nb ₂ O ₅ 0.04g	189
Figura 87 .Imagens de MEV do pó como recebido de HAp sinterizada a 1000°C em diferentes magnificações.	194
Figura 88. Imagens de MEV do pó como recebido de Pentóxido de Nióbio em diferentes magnificações.....	195
Figura 89a. Imagem de MEV por elétron secundário e EDS pontual das amostras de Resina 0,47 g +Nb ₂ O ₅ 0,01 g + HAp 0,02g.....	196
Figura 89b. EDS mapping na superfície da Resina 0,47 g + Nb ₂ O ₅ 0,01 g + HAp 0,02g.....	196
Figura 90. Gráfico de pH das amostras ao longo (0h-8280h)	197
Massa ao longo do tempo (0h-8280h)	199
Figura 92. Coeficiente de atrito ao longo do ensaio de tribocorrosão –Pressão de contato(50N)	201
Figura 94. Diagrama de Pareto para Efeitos.....	203
Figura 93. Curva Padronizada das Variáveis.....	203
e seus Efeitos	203
Figura 95a e 95b. Coeficiente de Atrito: Superfície de Resposta e para uma quantidade fixa de 0,47g de resina	204
Figura 96. EIS: (b) Diagrama de Bode	206
Figura 96. EIS: (a) Nyquist.....	206
Figura 96. EIS: ,(C) Circuito Equivalente	206
Figura 97 a- Formula estrutural da resina composta comercial com os Principais grupos funcionais presentes na cadeia polimérica	210
Figura 97 b- Formula estrutural da hidroxiapatita com Principais grupos inorgânico (fosfatos).....	210
Figura 97c. -Formula estrutural do pentóxido de nióbio com Principais grupos funcionais	

que caracteriza a presença deste.....210

Figura 98. Identificação dos grupos funcionais através da absorção da radiação na faixa de frequência do infravermelho de acordo com os respectivos compostos: Resina Pura; HAp 600°C; HAp 800°C; HAp 1000°C; Nb₂O₅ e a mistura Resina + Nb₂O₅ + HAp 1000°C.....211

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Formas das hidroxiapatitas usadas em medicina e odontologia	104
Tabela 2. Planejamento das Amostras Mínimo e Máxima.....	113
Tabela 3. Planejamento Fatorial 2^3 para os corpos de prova	114
Tabela 4: Nomes das cores associados às regiões do espectro	135
Tabela 5: Características do ensaio de tribocorrosão realizado	144
Tabela 6 – Fases do pentóxido de nióbio com suas respectivas estruturas e parâmetros de rede.....	155
Tabela 7- Representação das Principais Propriedades Físicas do Nb ₂ O ₅ na Tabela.....	156
Tabela 8. Colorimetria (Amostras 0h)	160
Tabela 9. Colorimetria (após 8280h)	161
Tabela 10. Diferença total de cor de acordo com as coordenadas ($\Delta E \leq 3,5$)	165
Tabela 11. Análise da Microdureza (0 horas).....	166
Tabela 12. Análise da Microdureza (8280 horas).....	169
Tabela 13. Distribuição da rugosidade ($S_a \leq 0.2\mu m$) de superfície em 0h	176
Tabela 14: Distribuição da rugosidade ($S_a \leq 0.2\mu m$) de superfície em 8280h	180
Tabela 15. Variação da rugosidade de superfície $S_a \leq 0.2\mu m$ (0h-8082h)	180
Tabela 16. GRAU DE CONVERSÃO ($C=C-1608cm^{-1}$; $1610cm^{-1}$ e $1640cm^{-1}$).....	191
Tabela 17. Hidroxiapatita calcinada	192
Tabela 18. Bandas de absorção dos compostos identificados por FTIR nos produtos de síntese.	193
Tabela 19. Variação de pH das amostras ao longo do tempo (pH=5.3).....	197
Tabela 20. Variação da Solubilidade X Tempo de Imersão (h)	199
Tabela 21. Composição das amostras a partir do planejamento fatorial 2^3 com experimento no ponto central	201
Tabela 22. Média dos Coeficientes de Atrito calculados antes da falha	202
Tabela 23. EIS. Amostras (Tempo 8280h)	205
Tabela 24. EIS - Resultados dos ajustes dos espectros.....	208
Tabela 25: Nomenclatura das amostras confeccionadas com diferentes concentrações	216
Tabela 26: Percentual de viabilidade das Artêmias salinas Leach após o tratamento com os diferentes preparos da resina, em diferentes concentrações, após 3, 6, 12 e 24 horas de incubação. Os dados foram expressos como média + EPM, sendo “a” considerado	

p<0,05 em comparação com o controle..... 218

Tabela 27: Percentual de viabilidade das Artemias salinas Leach após o tratamento com nióbio, em diferentes volumes, após 3, 6, 12 e 24 horas de incubação. Os dados foram expressos como média + EPM, sendo “a” considerado p<0,05 em comparação com o controle. 219

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	22
2	PROPOSIÇÃO	28
	2.1 OBJETIVO GERAL	28
	2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	28
3	REVISÃO DA LITERATURA	29
	3.1 RESINA	29
	3.1.1 Resinas Compostas Odontológica.....	30
	3.1.2 Composição Química das Resina Odontológicas.....	33
	3.1.3 Propriedades da Resinas Compostas Odontológica	39
	3.1.3.1 Resistência à Compressão	39
	3.1.3.2 Resistência à Tração Diametral	41
	3.1.3.3 Rugosidade Superficial	43
	3.1.3.4 Contração de polimerização.....	45
	3.1.3.5 Estabilidade de Cor	47
	3.1.3.6 Expansão Higroscópica ou Sorção de Água.....	50
	3.1.3.7 Radiopacidade.....	53
	3.1.3.8 Dureza	56
	3.1.3.9 Citotoxicidade	59
	3.2 NIÓBIO: CONTEXTUALIZAÇÃO HISTÓRICA.....	61
	3.2.1 Sistema Nióbio-Oxigênio	62
	3.2.2 Pentóxido de Nióbio (Nb ₂ O ₅)	64
	3.2.3 Síntese do Pentóxido de Nióbio	67
	3.2.4 Propriedades Físicas do Pentóxido de Nióbio	69
	3.2.5 Aplicações do Pentóxido de Nióbio.....	69
	3.2.6 Propriedades Biológicas do Pentóxido de Nióbio	71
	3.3 HIDROXIAPATITA (HAp)	79
	3.3.1 Matéria Prima da Hidroxiapatita	82
	3.3.2 Estrutura e Características Cristalográficas da Hidroxiapatita	82
	3.3.3 Fonte de Obtenção de Hidroxiapatita	86
	3.3.3.1 Hidroxiapatita Derivada da Escama do Pirarucu (Arapaima Gigas)	86
	3.3.4 Propriedades da Hidroxiapatita	89
	3.3.4.1 Propriedades Físicas e Mecânicas da Hidroxiapatita	89
	3.3.4.2 Propriedades Biológicas da Hidroxiapatita	91
	3.3.5 Aplicações da Hidroxiapatita	93

3.4	ESTUDO DE TOXICIDADE	105
3.4.1	Métodos de Bioensaio: Camarão de Salmoura (Arternia salina leach).....	105
3.5	SALIVA ARTIFICIAL	107
4	MATERIAIS & MÉTODOS	109
4.1	PRECURSORES	110
4.1.1	Resina Composta Odontologica Comercial	110
4.2	CONFECÇÃO DAS AMOSTRAS D ESTUDO	112
4.2.1	Proporcionamento e Manipulação dos Materiais para Confecção das AmostrasTestes 112	
4.2.1.1	Planejamento Fatorial para Cada Mistura	113
4.2.1.2	Materiais Utilizados na Fabricação das Amostras no Estudo.....	114
4.2.1.3	Confecção dos Corpos de Provas	116
4.2.1.4	Acabamento e Polimento das Amostras	119
4.3	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	121
4.3.1	Espalhamento de Luz Dinâmico (DLS)	121
4.3.2	Solubilidade e pH.....	123
4.3.3	Microdureza	126
4.3.4	Colorimetria	128
4.3.4.1	Sistema de cores L* C* h*	132
4.3.5	Toxicidade	137
4.3.6	Análise de Rugosidade de Superfície (Perfilometria)	140
4.3.7	Tribologia.....	142
4.3.8	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS).....	144
4.3.9	Difração de Raio X (DRX).....	147
4.3.10	Análise de Transformada de Fourier (FTIR)	149
4.3.11	Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura	157
4.3.12	Espectroscopia Dispersiva de Energia (EDS).....	158
5	RESULTADOS & DISCUSSÃO	158
5.1	CARACTERIZAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA	158
5.1.1	Espalhamento de Luz Dinâmico (DLS)	158
5.1.2	Análise das Misturas.....	159
5.1.3	Colorimetria	159
5.1.3.1	Direção das coordenadas de cores	161
5.1.4	Microdureza	165
5.2	MICRODUREZA HV0.050(490.4MN)	166

5.2.1	Rugosidade de Superfície	173
5.2.1.1	Análise das Superfícies (0h).....	174
5.2.1.2	Análise das Superfícies (8280 h)	177
5.2.2	Difração de Raios X (DRX)	181
5.2.3	Análise de DRX para HAp calcinada a 1000°C	182
5.2.4	DRX da Hidroxiapatita como recebida, refinamento de Rietveld:	182
5.2.5	Análise de DRX para HAp calcinada a 800°C	183
5.2.6	Análise de DRX para HAp calcinada a 600°C	184
5.2.7	Pentóxido de Níbio- Nb ₂ O ₅	185
5.2.8	Resina Pura	186
5.3	Análise do Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	
	190	
5.3.1	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	193
5.3.2	Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).....	195
5.4	ESTUDOS DE DEGRADAÇÃO	197
5.4.1	Análise de pH e Solubilidade	197
5.4.1.1	Análise de pH.....	197
5.4.2	Análise de Solubilidade/ Sorção ou Adsorção	199
5.4.3	Tribologia.....	200
5.4.4	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)	205
5.4.5	A ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	209
5.5	ESTUDOS DE TOXICIDADE	216
6	CONCLUSÃO	222
7	TRABALHOS FUTUROS	223
	REFERÊNCIAS	224

1 INTRODUÇÃO

A utilização de resinas compostas para restaurações em dentes anteriores e posteriores hoje na odontologia é bastante frequente, pois suas propriedades mecânicas e estéticas são compatíveis com a estrutura dental. Em 1956, BRUDEVOLD e colaboradores incorporaram partículas de sílica fundida incolor, tratada com vinil silano, à uma matriz epóxica de resina acrílica, que anteriormente era empregada como material restaurador estético. Em 1962, BOWEN, desenvolveu o sistema Bisfenol A-glicidil Metacrilato (Bis-GMA), levando a odontologia dos compósitos.

A maioria dos desenvolvimentos se concentrou nos sistemas de enchimento, levando a melhorias principalmente das propriedades mecânicas tais como a resistência ao desgaste (FERRACANE, 2011). Independentemente dessas melhorias, a vida útil média de uma restauração composta ainda é de apenas 10 anos (DEMARCO *et al.*, 2012).

Antes do surgimento das resinas compostas, o amálgama de prata era o material restaurador mais utilizado em dentes posteriores. Ele é resultado da combinação de mercúrio, prata, estanho e cobre, podendo conter também índio, zinco, platina e/ou paládio, dependendo do fabricante. (MONDELLI, 2014).

Nos últimos anos, há uma grande discussão em relação à continuidade do uso do Amálgama de Prata na prática clínica odontológica (PEREIRA, 2004; AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA, 2010) dada a presença de mercúrio, um metal extremamente pesado e tóxico. Tal fato baseia-se, principalmente no potencial risco de contaminação do meio ambiente, devido ao seu uso e descarte inadequados (NARVAI, 2014). Sendo assim, a maioria das pesquisas na área da odontologia, tem se concentrado em resinas compostas, visando melhorar cada vez mais a resistência mecânica deste composto.

Os autores Jordan e Suzuki (1991) defendem que a resina tem vantagens não só pela ausência do mercúrio e pela baixa condutibilidade térmica, mas principalmente pela união à estrutura dentaria. Mondelli (1995) introduziu a resina como uma alternativa de material restaurador para dentes posteriores, e não substituto do amálgama. O mesmo, por fatores sócio-economicos ainda é o mais utilizado no mundo.

Segundo Dang e Sarret (1999), Suzuki (1999) e Rude *et al.* (1999), as resinas condensáveis apresentam propriedades mecânicas como resistência ao desgaste, à tração diametral e à compressão, sendo algumas delas até superiores às propriedades verificadas nas resinas híbridas. Para BUSATO (1996), BARATIERI *et al.* (1999), CHOI *et al.* (2000) e MANHART (2001), o surgimento de resinas compactáveis, veio contribuir com a qualidade cosmética das resinas, melhorando a sua capacidade de condensação dentro da cavidade, a menor contração volumétrica e o aumento valioso da resistência mecânica e ao desgaste, maior profundidade de polimerização e alta rigidez. Não esquecendo dos pontos negativos como a cor, em decorrência do índice de refração e a maior dificuldade de acabamento e polimento.

As resinas compostas são constituídas por uma matriz polimérica e partículas inorgânicas de carga, além de um agente de ligação que promove a ligação entre as partículas de carga e a matriz resinosa, um agente iniciador necessário para a polimerização e inibidor da mesma reação (FERRACANE, 2001).

Desde que as resinas compostas foram introduzidas na odontologia, as mudanças mais importantes envolveram as partículas de carga do material (ANUSAVICE, 2013; FERRACANE, 2001), com o desenvolvimento de compósitos nanoparticulados, contendo apenas partículas em nanoescala, além de compósitos nanohíbridos que incluem nanopartículas em sua composição. Dessa forma, resinas compostas nanoparticuladas e nanohíbridas representam o estágio mais avançado em termos de composição de partículas desses materiais (FERRACANE, 2001). O tamanho das partículas de carga variam aproximadamente entre 10nm a 5µm (RANDOLPH *et al.*, 2016). Os compósitos nanoparticulados, apresentam apenas um tipo de carga, ou híbridos, quando apresentam diferentes tipos e normalmente diferentes tamanhos de carga inorgânica. Assim, as resinas compostas são classificadas de acordo com o tamanho das partículas: nanoparticuladas ($\leq 100\text{nm}$), submicrométricas ou suprananométricas ($>100\text{nm}$, $1\mu\text{m}$), e híbridas/ microhíbridas/ nanohíbridas (mistura entre partículas $1\mu\text{m}$). (DEMARCO *et al.*, 2012; PFEIFER, 2017).

O aumento da quantidade de carga, da fase inorgânica das resinas, tem como objetivo reduzir o desgaste e contração de polimerização, além da redução do tamanho das partículas, teoricamente permitindo melhores características ópticas, melhor manutenção de polimento e brilho na superfície. Deste modo, quanto menor o tamanho das partículas, maior sua área de superfície e volume ocupado no material

além de maior a viscosidade do compósito (PFEIFER, 2017; RANDOLPH *et al.*, 2016). Quanto maior a quantidade de carga inorgânica no compósito, menor será a quantidade de matriz orgânica, levando a redução da contração de polimerização e do estresse de polimerização (GONCALVES; KAWANO; BRAGA, 2010). O que aumentará a resistência mecânica do compósito (LI *et al.*, 2012).

As partículas inorgânicas mais comuns usadas são: silicone dióxido, silicatos de boro, silicato de alumínio e lítio; muitas vezes o quartzo é parcialmente substituído pelo estrôncio, titânia, zinco, bário, alumínio e/ou zircônio e pela diatomita. (HABIB *et al.*, 2016). Essas cargas adicionadas aos compósitos tendem a abrandar a degradação do material (SIDERIDOU *et al.*, 2004), como fator de radiopacidade (COLLARES *et al.*, 2010), como atributos antimicrobianos (STOPIGLIA *et al.*, 2012), com caracteres bioativos (WEIR; CHOW; XU, 2012), etc. Segundo a literatura, essas cargas podem ser óxidos metálicos (TOLEDANO *et al.*, 2012), hidroxiapatitas sintéticas (COLLARES *et al.*, 2012) dentre outras.

Segundo Mestieri e col (2014), o uso de cargas de hidroxiapatita (HAp) em resinas dentárias, demonstraram propiciar maior transferência de carga, proporcionando mecanismos de endurecimento. Além disso, aumentando o módulo de flexão e tenacidade à fratura de resinas não preenchidas.

A hidroxiapatita também tem demonstrado melhorias no desempenho mecânico graças à interação com a matriz e é indicada como transportador para fornecimento de moléculas bioativas (XIAO *et al.*, 2016). No entanto, além de sua bioatividade e biocompatibilidade, sua resistência mecânica e estrutura porosa são muito importantes quando implantado no corpo humano (HUANG *et al.*, 2011; XIAO *et al.*, 2016). Além disso, a HAp funciona como um adequado osteocondutor, osteoindutor e propriedades osteointegrativa no material (XIAO *et al.*, 2016).

O pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) vem sendo estudado devido as suas propriedades físicas, pois pode ser utilizado na obtenção de cerâmicas eletrônicas, lentes óticas, sensores de pH, filtros especiais para receptores de TV, capacitores sólidos eletrolíticos, catálise, dispositivos fotossensíveis dentre outras aplicações (BALVÍN *et al.*, 2014).

O Pentóxido de nióbio, é o estado mais termodinamicamente estável do sistema de nióbio- oxigênio, como estado de carga de 5^+ . O Nb_2O_5 pode ocorrer no estado amorfo ou em um dos muitos estados polimorfos cristalinos diferentes. Geralmente, todos os polimorfos do Nb_2O_5 têm uma cor branca (sob a forma de pó)

ou transparente (não-cristais individuais) (BALVÍN *et al.*, 2014).

O Pentóxido de nióbio, possui um polimorfismo característico, resultando de uma complexidade estrutural, cujo grau está relacionado ao método e variáveis da síntese, como por exemplo, a natureza dos precursores, tempo e temperatura de processamento, entre outros parâmetros (KO; WEISSMAN, 1990).

Entre os diversos estudos sobre as estruturas polimórficas do Nb₂O₅, as três fases cristalográficas mais estudadas são: Pseudohexagonal, Ortorrômbica e Monoclínica (DASH *et al.*, 2015; ZHAO *et al.*, 2012).

A alta constante dielétrica faz do Nb₂O₅ um material de escolha para dispositivos complementares de metal-óxido-semicondutor (CMOS) ou diodos de túnel MIM, ou Capacitores MIM (KUKLIK *et al.*, 2001). As propriedades foto e eletrocromicas do Nb₂O₅ também são comumente exploradas como vantagens, sendo capazes de alterar a cor de filmes finos (MACEK *et al.*, 1998; AEGERTER *et al.*, 2001; ROMERO *et al.*, 2009). Também tem sido usado como fotoeletrodo para células solares sensibilizadas a corantes (DSSCs) como uma alternativa ou em conjunto com, TiO₂ (LE VIET *et al.*, 2010; AEGERTER *et al.*, 2001; ABDUL RANI *et al.*, 2013; BAREA *et al.*, 2011), oferecendo tensões de circuito aberto mais altos (JOSE *et al.*, 2011) e a possibilidade de obter um maior coeficiente de absorção de luz pela indução de deficiências de oxigênio (CUI *et al.*, 2015).

Outra vantagem do Nb₂O₅ explorado em pesquisas são sua aplicação como catalisador (TANABE *et al.*, 2003). Dada a sua alta atividade catalítica, seletividade a baixas temperaturas e estabilidade, especialmente de hidratos amorfos Nb₂O₅·nH₂O, tem sido usado para catalisar diferentes tipos de reações, como esterificação, hidrólise, desidratação, condensação ou alquilação (NOWAK *et al.*, 1999; TANABE *et al.*, 2003). O uso de pentóxido de nióbio como catalisador para o armazenamento de hidrogênio também foi relatado (FAN *et al.*, 2008). Aplicação de Nb₂O₅ em baterias de lítio (VIET *et al.*, 2010; AEGERTER *et al.*, 2001), sensores de umidade (KURIOKA *et al.*, 1993), biossensores eletroquímicos (CHOI *et al.*, 2008), também são explorados.

O pentóxido de nióbio também pode ser utilizado como revestimentos para lentes e óculos ópticos, aproveitando seu baixo coeficiente de absorção óptica, alto índice de refração, estabilidade química e térmica e resistência mecânica (ECKERT *et al.*, 2001).

Segundo Pypen *et al.* (1997), o nióbio tem sido aplicado para melhorar a

trabalhabilidade e as propriedades mecânicas e químicas do metal de titânio. O nível de citotoxicidade do óxido de nióbio é tão baixo quanto o do óxido de titânio (OKAZAKI *et al.*, 1996; OKAZAKI *et al.*, 1992). Reforçando a definição de biocompatibilidade. HENCH *et al.* (1993) define um biomaterial como um substrato artificial que provoca adesão, ou outra resposta biológica favorável, ao hospedeiro no hospedeiro implantado.

A biocompatibilidade de vários revestimentos de metal óxido foi comparado com o objetivo de variar a estrutura da superfície de um sistema de revestimento (BOYAN *et al.*, 2001; BOYAN *et al.*, 2002; LOSSDORFER *et al.*, 2004; WASHBURN *et al.*, 2004). Dentre eles o Nb₂O₅ foi selecionado como modelo camada superficial para estudar as características da função osteoblástica em correlação com a rugosidade da superfície. A viabilidade celular foi testada medindo a proliferação celular, atividade metabólica, e tamanho da célula. A estrutura da superfície foi examinada por meio de microscopia. O revestimento amorfo de Nb₂O₅ é muito suave e comparável ao vidro. (BOYAN *et al.*, 2001; BOYAN *et al.*, 2002; LOSSDORFER *et al.*, 2004; WASHBURN *et al.*, 2004).

Ainda segundo os pesquisadores (BOYAN *et al.*, 2001; BOYAN *et al.*, 2002; LOSSDORFER *et al.*, 2004; WASHBURN *et al.*, 2004), no geral, o óxido de nióbio foi escolhido para a investigação da influência da rugosidade nanonizada nas interações osteoblásticas devido à sua excelente biocompatibilidade. Além disso, Nb₂O₅ não mostra mudanças de fase dentro de uma faixa de temperatura de 450 a 750°C.

Para Velten *et al.* (2004) e Covanl *et al.* (2007) a aplicação do Nb₂O₅ na área biomédica foi iniciado recentemente devido ao uso do titânio e ligas de aço na biomedicina. O pentóxido de nióbio tem mostrado propriedades, como crescimento de cristais de hidroxiapatita quando em contato saliva humana (KARLINSEYET *et al.*, 2006) e tem sido usado como revestimento anti-alérgico em endopróteses com resultados favoráveis, surgindo como uma alternativa para o desenvolvimento de compostos, graças a sua biocompatibilidade e resistência a desgaste. (BERGSCHMIDT *et al.*, 2011).

Em 2013, Leitune e *col*, desenvolveram uma resina adesiva com incorporação de pentóxido de nióbio onde avaliaram suas propriedades. As resinas adesivas formuladas foram avaliadas levando em consideração a microdureza, grau de conversão, radiopacidade e caracterização da interface (resina/ dentina). Obtiveram como produto final, partículas com uma fase cristalina monoclinica com grupos

químicos típicos e tamanho médio e micrométrico. A microdureza e a radiopacidade aumentaram com maiores quantidades de Nb_2O_5 e as partículas foram capazes de penetrar nas camadas híbridas.

Ainda Leitune e col (2013), a radiopacidade aumentava pela incorporação do Nb_2O_5 , propriedade positiva para materiais restauradores, pois melhorava a precisão do diagnóstico de recorrentes cárie (MURCHISON *et al.*, 1999; GOSHIMA *et al.*, 1990).

Segundo Collares *et al.* (2014), a partir de resinas adesivas à base de metacrilato, incorporado pentóxido de nióbio em concentrações de 2,5 e 5% em peso a resina adesiva. Quando lmergida em solução de fluido corporal simulado a uma temperatura de 30°C por períodos de 1, 7 e 28 dias respectivamente. Concluíram que o potencial de resinas adesivas dopas com pentóxido de nióbio, estimulavam a deposição de fosfato nas superfícies dentarias. O Nb_2O_5 também foi avaliado como preenchedor de resinas adesivas e cimentos endodônticos à base de metacrilato melhorando a microdureza Knoop e a radiopacidade desses materiais (LEITUNE *et al.*, 2013).

Lima *et al.* (2016) em seu estudo de caracterização do Nb_2O_5 como incremento a ser utilizado na odontologia como material radiopacificador. Utilizaram a HAp sinterizada a 900°C pelo método úmido de precipitação. Que segundo BARROS(2013) a hidroxiapatita era um biomaterial de baixa radiopacidade. Eles avaliaram a radiopacidade do Nb_2O_5 comparada a HAp, seguindo o protocolo preconizado pela ISO6876/2001, onde espécimes padronizados medindo 10 mm de diâmetro e 1 mm de espessura eram confeccionados em prensas, colocadas sobre filme radiográfico oclusal e radiografados. Chegaram a conclusão que o Nb_2O_5 era um material radiopacificador promissor que poderia ser acrescentado em materiais odontológicos.

Altman *et al.* (2016), desenvolveram um adesivo ortodôntico experimental com a adição de fosfato de vidro contendo pentóxido de nióbio (PIG-Nb), onde avaliaram a interferência do nióbio nas propriedades do adesivo. Chegando à conclusão, que a adição de PIG-Nb aos adesivos ortodônticos podem atuar como fonte de cálcio e fosfato para locais suscetíveis ao redor de braquetes, impedindo a perda mineral, fornecendo propriedades adequadas para aplicações ortodônticas.

O Pentóxido de nióbio, além do fato de ser um material biocompatível, destaca-se, principalmente, pela sua abundância no país, representando cerca de 90% das reservas mundiais conhecidas. Assim, sua utilização agrega tanto as características

funcionais como a viabilidade econômica conderida ao produto final (biomaterial sintético)(NOGUEIRA *et al.*, 2018). A incorporação de pentóxido de nióbio a biomateriais também foi destacada devido às suas notáveis propriedades físico-químicas e alta biocompatibilidade, mostrando potencial em aplicações biomédicas (BALBINOT *et al.*,2018).

2 PROPOSIÇÃO

2.1 OBJETIVO GERAL

Modificar uma resina composta comercial nanohibrida com nanopartículas de óxido da família dos semi-metais dos niobetos, o pentóxido de nióbio, e um mineral do grupo dos fosfatos, a hidroxiapatita nanoestruturada sintetizado por tratamento térmico à 1000°C procedente da escama do peixe Pirarucú (*Arapaima gigas*).

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar a atividade da resina composta comercial nanohibrida modificada com nanopartículas de pentóxido de nióbio e hidroxiapatita nanoestruturada sinterizada a 1000°C da escama do peixe do pirarucu.
- Obter de um novo composto para restauração dentária com incorporação de porções de Nb₂O₅ nano e HAp em massa a uma resina composta comercial nanoparticulada.
- Caracterizar a resina odontológica comercial, Nb₂O₅ nanoa, HAp e os novos compostos por difração de raios X ,microscopia eletrônica de varredura; espectroscopia por energia dispersiva; espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier ; microdureza, tribologia, impedância eletroquímica, perfilometria e colorimetria.
- Analisa através do ensaio toxicológico se a presença do Nb₂O₅ nano seria tóxico e estabelecer limites de toxicidade quando em contato com organismos vivos (Bioensaio de toxicidade aguda com uso de larvas de *Artemia salina* LEACH).

- Indicar a produção de uma nova resina odontológica com estabilidade de cor para desenvolvimento de um material restaurador com potencial de diminuir a corrosão por fluidos bucais e outras substâncias corrosivas, favorecendo a redução da infiltração marginal (dente/restauração), sem que altere negativamente suas propriedades físicas e mecânicas.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 RESINA

Em 1955, Buonocore utilizou ácido ortofosfórico para promover a adesão da resina acrílica à superfície do esmalte (HERVÁS-GARCÍA *et al.*, 2006). O desdobramento desses materiais nos anos 40 por Bowen (1962), foi considerado uma revolução na dentística restauradora, pela sua coloração igualmente semelhante à dos dentes naturais. Isso fez com que esse material fosse o mais utilizado nos tempos atuais (SILVA, 2003; MOSZNER *et al.*, 2004). Em 1963, Bowen introduziu o sistema de Bis-GMA reforçado, melhorando a resistência destes materiais.

Contudo, ainda existem problemas importantes clínicos como a contração de polimerização, seu baixo valor a resistência a fratura, e em particular na interface dente/ restauração, e a alta taxa de corrosão quando comparados com as restaurações metálicas (MOSZNER *et al.*, 2001). O desenvolvimento contínuo resultou em partículas de carga com tamanhos reduzidos e uma maior incorporação de partículas de carga nas resinas compostas, aumentando a aplicabilidade das resinas compostas (KIM *et al.*, 2002; MOTA *et al.*, 2006).

As principais razões para esta mudança foram a crescente necessidade estética, os procedimentos de adesão e as restrições impostas à amálgama por esta conter mercúrio (MOTA *et al.*, 2006; FERRACANE *et al.*, 2013).

Para a dentística restauradora, a resina é um material muito promissor devido à sua resistência adequada, excelente estética, capacidade de aderir ao esmalte e custo moderado quando comparadas com a cerâmica (NEVES *et al.*, 2002; MOTA *et al.*, 2006). Em relação às suas propriedades físicas, mecânicas e estéticas, bem como

o seu comportamento clínico dependem da sua estrutura (HERVÁS-GARCÍA *et al.*, 2006).

3.1.1 Resinas Compostas Odontológica

As resinas compostas foram desenvolvidas no final da década de 50 a partir da união da resina epóxica com a resina acrílica. Bowen em 1962, apresentou pela primeira vez uma resina contida por uma matriz de BIS-GMA (Bisfenol glicidil metacrilato) (REIS; LOGUERCIO, 2007).

As resinas em sua composição, são materiais híbridos, apresentando uma matriz orgânica com inclusão de partículas inorgânicas e um agente de união (ESPINOSA, 2005; MELO, 2011). A matriz orgânica é constituída por monômeros, inibidores, modificadores de cores e sistema ativador, tendo como função formar uma massa com plasticidade para reconstruir a estrutura dentária perdida. Dentre as matrizes orgânicas as mais utilizadas são Bis-GMA, UDMA, TEGDMA e o EGDMA.

Até pouco tempo essas modificações estavam atreladas a porção inorgânica, com a finalidade de reduzir tamanhos de partículas e elevar sua porcentagem na composição do material produzindo materiais mais eficazes no requisito polimento e com maior resistência ao desgaste (FERRACANE, 2011). A carga inorgânica tem por função aumentar as propriedades mecânicas da resina, diminuindo a carga orgânica, uma vez que esta traz para o material restaurador pontos negativos como contração de polimerização, sorção de água, dentre outras. A carga inorgânica, pode ser composta de quartzo, sílica coloidal ou partículas de vidro. Com relação aos agentes ativadores, presentes na matriz orgânica, estes são responsáveis pela reação de polimerização do material. Onde o mais empregado é canforquinona. Que funciona como agente de união, responsável pela integração das partículas de carga da matriz orgânica para que mesma realize sua função (MELO, 2011; SILVA, 2008).

As mudanças atuais nas resinas compostas estão focadas na matriz polimérica do material, principalmente para desenvolvimento de sistemas capazes de reduzir a contração de polimerização diminuindo o índice da tensão de polimerização, tornando-as auto adesivas as estruturas dentárias (HAN *et al.*, 2012; FERRACANE, 2011).

As resinas compostas apresentam indicações clínicas variáveis, podendo ser empregadas em restaurações estéticas ou convencionais, colagens de fragmento dental, selantes, onlay e inlay e núcleos de preenchimento, dentre outras (MANDARINO, 2003; MELO, 2011). As suas formas comerciais podem ser encontradas em bisnagas, tubos, pré- dosadas, resinas flow e compactáveis (FERRAZ, 2008 e SILVA *et al.*, 2008).

Segundo Say *et al.*, (2003); a composição da resina composta, tem influência direta no comportamento mecânico. O sistema de resina BisGMA / TEGDMA (ou similar) tem capacidade limitada para reduzir estresse de contração, sem reduções subsequentes de conversão e das propriedades dos polímeros.

Segundo Silva (2008), Melo (2011) e Mandarino (2013) as resinas compostas podem ser classificadas de três formas: Sistema de ativação: quimicamente ativadas, fotopolimerizáveis, de cura dual termicamente ativada.

- I. Tamanho da partícula: microparticuladas, nanoparticuladas, híbridas e microhíbridas.
- II. Viscosidade e escoamento: baixa (resinas flow), média e alta viscosidade (compactáveis).

As primeiras experiências de cunho científico, sobre a adesão de materiais às estruturas dentárias humanas, foram realizadas por BUONOCORE *et al.* (1956), com propósito da inclusão de partículas de sílica fundidas incolor, tratadas com vinil silano, à matriz epóxica da resina acrílica, utilizada até então como o único material restaurador estético, utilizando o sistema bis fenol A glicidil metacrilato (bis- GMA). Desde então, a grande maioria das pesquisas sobre resina composta para uso odontológico, que visam suas melhorias mecânicas, como afirma BAYNE, HENMAN e SWIFT (1994).

Para Jordan e Suzuki (1991), a resina tinham vantagens não só pela ausência do mercúrio constituinte das restaurações de amalgama, porém por apresentarem baixa condutibilidade térmica, e uma boa adesão às estruturas dentárias. Bem como, apresentarem técnicas mais conservadoras que o amálgama.

Segundo Dang e Sarret (1999), Suzuki (1999) e Rudell *et al.* (1999), as resinas consideradas condensáveis apresentavam propriedades mecânicas como resistência ao desgaste, à tração diametral e à compressão, semelhantes e ou até

superiores às propriedades encontradas nas resinas híbridas. Como assegurava Leinfelder *et al.* (1999), o maior número de partículas de carga e seu formato irregular dificultavam o deslizamento que favorecia a uma melhor compactação do material na cavidade, trazendo ao operador uma maior dificuldade na manipulação durante a condensação deste na cavidade.

O objetivo de produzir resinas compactáveis, segundo Busato (1996), Baratieri *et al.* (1999), Choi *et al.* (2000) e Manhart (2001), foi aliar a qualidade cosmética das resinas, com às facilidades técnicas do amálgama em dentes posteriores. Suas vantagens vieram com o aumento da viscosidade e presença de muitas partículas grandes misturadas com cargas micrométricas, o que contribuiu para uma melhor condensação do material à cavidade, uma menor contração volumétrica e um aumento considerável da resistência mecânica e desgaste, devido a maior profundidade de polimerização proporcionando ao material uma alta rigidez. Como desvantagens, os autores, citaram a cor, em decorrência do índice de refração e uma maior dificuldade no momento de acabamento e polimento destes na cavidade dentária.

Bowen (1956), em seus experimentos, trouxe ganho de qualidade, referente ao aumento da estabilidade dimensional das resinas e menor solubilidade destas. Até então estes eram os maiores problemas encontrados para restaurações dentárias. O sistema bis fenol A glicidil metacrilato (bis-GMA), desenvolvido seis anos antes e patenteado pelo Bowen em (1962) gerava ao final do processo menor contração de polimerização por promover ligações cruzadas de amplas moléculas, principalmente duplas ligações carbono ($C=C$) dos grupos metacrilatos presentes na molécula, porém, ainda havia graves problemas como infiltrações marginais, fraturas e grandes desgastes superficiais no material restaurador.

Todas as pesquisas atuais apontavam para a incorporação de partículas de reforço inorgânicas com proporções e formatos diferenciados como já suscitava PHILIPS (1998).

3.1.2 Composição Química das Resina Odontológicas

Os compósitos, como o próprio nome sugere descritos por Craig e Powers (2004) resultavam da agregação de diferentes materiais. Os compósitos eram uma combinação tridimensional de pelo menos dois materiais quimicamente diferentes, com uma interface distinta separando os componentes. No que se referia ao uso odontológico, complementavam os autores, seriam um conjunto de partículas inorgânicas duras e uma matriz resinosa macia, mantidas juntas quimicamente por um agente de união (PHILLIPS *et al.*, 1973).

De acordo com as resinas compostas atualmente disponíveis no mercado, esses materiais apresentam propriedades óticas e mecânicas bem superiores daquelas encontradas no início da década de 60 (DA SILVA, 2008), quando estes compósitos surgiram, uma das primeiras estratégias utilizadas para melhorar a qualidade destes foi a inserção de partículas de sílica na matriz de polimetil metacrilato (PMMA). Esta estratégia visava aumentar a resistência destas resinas e, conseqüentemente, melhorar as propriedades mecânicas (ROULET, 1987). Para isto, a associação de um agente de união organossilânico, com a função de ligar as partículas de sílica à matriz resinosa através de ligações químicas covalentes, conferiu às resinas uma melhoria tanto nas propriedades mecânicas em geral quanto na resistência ao desgaste (PUCKETT *et al.*, 2017). Em 1958, BOWEN substituiu a matriz de PMMA pela utilização de monômeros de alto peso molecular, como o BisGMA (bisfenol A glicidil metacrilato). Esta substituição garantiu à resina uma grande diminuição na contração de polimerização quando comparada com o PMMA, porém, por possuir uma alta viscosidade (1200 Pa) devido ao seu alto peso molecular (510,6 g/mol), inibiu a incorporação dos componentes de carga e a mobilidade das moléculas reativas durante a polimerização (GAJEWSK *et al.*, 2012).

Em busca de resultados estéticos satisfatórios, Say *et al.* (2003), afirmaram que a composição do material tinha influência direta no comportamento mecânico dos materiais. Os compósitos dentários poderiam distinguir-se pelas suas diferenças na formulação, de acordo com as necessidades específicas, como o material restaurador, o selante, o cimento, material provisório entre outros. Todos os compostos apresentavam uma matriz polimérica, geralmente era um dimetacrilato, com preenchimento de reforço, tipicamente feito de vidro, vidro radiopaco, um agente de acoplamento de silano para a ligação do material de enchimento com a

matriz, e substâncias químicas que promoviam ou que modulavam a reação de polimerização (KLAPDOHR; MOSZNER; 2005; CRAMER *et al.*, 2011)

A matriz orgânica era composta por bisfenol A glicidil metacrilato (Bis GMA) ou poliuretano. Esses compostos apresentavam uma alta viscosidade, os quais foram adicionados monómeros que possuíam baixa viscosidade, o trietilenoglicol dimetacrilato (TEGMA) e o etilenoglicol dimetacrilato (EDGMA), por serem mais flexíveis. A composição e versatilidade da matriz orgânica, tinha influência na polimerização, no grau de conversão de monómeros em polímeros, na viscosidade do material e na absorção de água (FERRACANE, 1995).

A matriz inorgânica eram constituída por partículas de carga, que tinham como principal objetivo, ampliar a resistência do material e poder influenciar em diversas propriedades, tais como, a dureza, o nível de expansão térmica, a absorção de água, brilho, módulo de elasticidade e a resistência à fratura (GUIMARÃES *et al.*, 2013). A carga inorgânica também estão inserida na matriz das resinas compostas atuais, e ela são formada basicamente por partículas minerais, cujos principais representantes são: o quartzo e o vidro ou sílica (CONCEIÇÃO *et al.*, 2007).

Estas estruturas são quimicamente inertes, no entanto, em função de sua rigidez, são responsáveis por fornecer uma das principais propriedades físicas da resina composta, que é sua resistência a compressão. A quantidade, tamanho e forma das partículas em relação à matriz orgânica são fundamentais na classificação das resinas compostas e interferem em outras propriedades, como a contração de polimerização (CONCEIÇÃO *et al.*, 2007).

Segundo Mondelli (1984), para diminuir a contração de polimerização, era necessário aumentar o percentual de partículas inorgânicas das resinas compostas; para isso tiveram que diminuir o tamanho das partículas, o que permitiu uma melhor distribuição da carga.

Segundo Zimmerli *et al.* (2010), os compósitos híbridos, são um dos diversos materiais disponíveis hoje no mercado para restaurações diretas. Esta tecnologia muito conhecida, com base em metacrilatos e diferentes tipos de material de enchimento, juntamente com os silanos, tem sido continuamente melhorada.

A utilização da nanotecnologia, nas resinas compostas, permitiu a redução do tamanho das partículas de carga e possibilitou a redução do estresse de polimerização e o aumento da resistência ao desgaste (CRAMER *et al.*, 2011).

O emprego da nanotecnologia na área odontológica, possibilitou a realização de alterações na matriz resinosa, com o intuito de melhorar as propriedades do material, já que as alterações na matriz inorgânica, parecem terem se esgotado (LIN *et al.*, 2013) tentaram promover a substituição do TEGDMA (triétilenoglicol dimetacrilato) por outros dois diluentes em diferentes concentrações, e perceberam que as resinas compostas sofreram alterações de aumento na resistência flexural e microdureza.

Para Daltoé *et al.* (2013), as propriedades mecânicas são relevantes para a durabilidade de compósitos que estão relacionada com a matriz de preenchimento, que englobam fatores tais como: a forma, o tipo, o número e distribuição de partículas de carga (BEUNET *et al.*, 2007; FERRAZ *et al.*, 2008).

Os Derivado de Cerâmica Organicamente Modificada (ORMOCERs), consistem basicamente em três componentes: porções de orgânicos e inorgânicos e os polissiloxanos. As proporções de cada um desses componentes podem afetar nas qualidades mecânicas, térmicas e ópticas do material: Os polímeros orgânicos influenciam na polaridade, na capacidade para fazer ligação cruzada, dureza e comportamento óptico. Os componentes de vidro e cerâmicos (constituintes inorgânicos) são responsáveis pela expansão térmica e estabilidade química. Os polissiloxanos influenciam na elasticidade, propriedades da interface e processamento (ZIMMERLI *et al.*, 2010).

Na odontologia os silanos eram usados como pré-tratamento de superfícies, funcionando como agentes de acoplamento para aderir à cerâmica a um compósito em restaurações dentárias (MATINLINNA *et al.*, 2004). Ou seja, o silano impedia que a matriz orgânica se soltasse da carga inorgânica, prevenindo a formação de bolhas de ar (local onde a água se armazena) que diminuíam a resistência mecânica das restaurações (BAYNE, 2005). Essa dupla reatividade permitia que o grupo funcional não hidrolisável com um carbono de dupla ligação pudesse polimerizar com monômeros de resina composta contendo duplas ligações; e o hidrolisável, grupo alcoxi (por exemplo, metoxi-O-CH₃, etoxi-O-CH₂CH₃) pudesse reagir com o grupo hidroxila rico na superfície da cerâmica (MATINLINNA *et al.*, 2014). Muitas pesquisas ao longo dos anos tiveram intuítos de avaliar o papel exercido pelos silanos na resistência de união, assim como na durabilidade da união, dos cimentos resinosos às superfícies cerâmicas.

O último componente básico das resinas compostas são o sistema iniciador-ativador que são responsável diretamente pela reação de polimerização. As resinas acrílicas fotoativadas foram preparadas para controlar o tempo de trabalho. As resinas ativadas por luz visível iniciavam o processo de polimerização através da absorção de luz pela canforoquinona (iniciador), que uma vez ativada reagia com um agente redutor para produzir radicais livres. A partir daí ocorria a polimerização dos monômeros metacrílicos que formavam uma matriz polimérica com ligações cruzadas. (BARATIERI, 2002; DIETLIKER *et al.*, 1991).

A canforoquinona (CQ) o agente iniciador mais empregado nas resinas compostas. Ela absorve energia num espectro de luz visível azul, entre 400 a 500nm, com o pico do comprimento de onda ideal em 468nm. A energia (fótons) era absorvida pela molécula, a qual passava para o estado excitado ou estado tríplice. A reação de polimerização só finalizava quando dois radicais complexos colidiam. Quanto maior a intensidade de luz, maior o número de fótons presentes e quanto maior o número de fótons, maior o número de moléculas de CQ que irião atingir o estado excitado. Assim, quanto maior fosse a intensidade de luz, maior seria a extensão da polimerização da resina composta (RUEGGERBERG e JORDAN, 1993; RUEGGERBERG, 1999; FRIEDMAN, 1999).

Uma polimerização eficiente segundo alguns autores, aumenta a longevidade clínica da restauração na cavidade dentaria, de modo que a profundidade de polimerização afeta as propriedades mecânicas, bem como a biocompatibilidade, selamento marginal e dureza superficial, atuando como direcionador do sucesso ou do fracasso das restaurações de resina composta (PIRES *et al.*, 1993; BARGHI; BERRY; HATTON, 1994; CAUGHMAN; RUEGGERBERG; CURTIS, 1995; PEREIRA, 1995)

Lembrando que o grau de polimerização desses materiais são diretamente influenciado pela intensidade de luz emitida na superfície, pelo tempo de exposição, pelo comprimento de onda da luz, e ainda, pela técnica de fotopolimerização. Ademais, tem que considerar a distância e a direção da fonte ativadora, a composição e a cor do material restaurador bem com o tamanho da partícula de carga. (PIRES *et al.*, 1993; BARGHI; BERRY; HATTON, 1994; CAUGHMAN; RUEGGERBERG; CURTIS, 1995; PEREIRA, 1995)

A fotoativação, juntamente com os diferentes tipos de aparelhos

fotopolimerizadores, permitem aos profissionais inúmeras formas de procedimentos com relação a polimerização das resinas compostas. Os aparelhos a base de LED azul apresentam um pico de emissão de luz ao redor de 470 nm, coincidindo com o pico de absorção máxima da canforoquinona. A pureza espectral do LED o torna altamente eficiente, caracterizando os aparelhos pouco indutores de alteração térmica, tanto na resina composta quanto na estrutura dental durante o processo de polimerização (MILLS; JANDT; ASHWORTH, 1999; WHITTERS; GIRKIN; CAREY, 1999)

Alguns estudos foram incorporando produtos de enchimentos nos sistemas adesivos com o propósito de reduzir a sorção e solubilidade em água e melhor as propriedades mecânicas do adesivo e camadas híbridas (KALACHANDRA, 1989; KIM *et al.*, 2005; VAN LANDUYT *et al.*, 2007). As Nanopartículas foram amplamente utilizado em resinas compostas restauradoras e resinas adesivas (KIM *et al.*, 2005; VAN LANDUYT *et al.*, 2005; DE MORAES *et al.*, 2009).

O desenvolvimento de materiais considerados bioativos foram se destacando jembora, alguns já tinham sido utilizado para substituição de tecidos traumatizados, estes materiais também poderiam propiciar a recuperação do tecido danificado. A produção de materiais com fases inorgânicas submicroscópicas inseridas em uma matriz polimérica poderia alcançar através da síntese de nanocompósitos, os chamados compostos inorgânico-orgânicos híbridos. A possibilidade desta combinação era produzir entidades orgânicas e inorgânicas em níveis nanométricos e moleculares em híbridos orgânico-inorgânico capacitando abertura de uma série de novas oportunidades para compósitos com propriedades e estrutura controláveis. Assim, a ciência e tecnologia relacionadas a esses compósitos, potencialmente, poderiam ser aplicadas à preparação de uma nova classe de materiais semelhantes estruturalmente a tecidos vivos para aplicações biomédicas (PEREIRA *et al.*, 1999).

Dentre os diversos biomateriais, destacavam-se as cerâmicas bioativas: vitrocerâmicas e biocerâmicas fosfato de cálcio. Os fosfatos de cálcio eram a base dos tecidos mineralizados do corpo e extensivamente utilizados na indústria, sendo de especial interesse para medicina e área biológica, especialmente à biologia bucal. Esses biomateriais poderiam ser extraídos de diversas séries de fases, dentre elas a hidroxiapatita (HAp), $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$, sendo considerada uma das cerâmicas mais biocompatíveis, devido à semelhança com os constituintes minerais dos ossos e

dentes humanos (MARTINS *et al.*, 2010).

Ainda segundo Martins *et al.* (2010), esse material poderia ser sintetizado de diversas formas, tais como blocos, grânulos ou recobrimentos, igualmente densos ou porosos, usando materiais precursores de custo baixo e disponível no comércio nacional. Estes fatores gerariam um produto final bastante acessível, já que o grama de HAp de boa qualidade comercializada no mercado nacional ou importada teria um custo bastante elevado.

A incorporação de nanoestruturas de HAp foi se mostrado promissora quanto à bioatividade, citotoxicidade, e na melhoria da resistência adesiva. O conhecimento sobre a influência da hidroxiapatita nanométrica nas propriedades dos materiais dentários, especialmente em adesivos dentários, era ainda insuficiente (LEITUNE *et al.*, 2013).

Mehdawi *et al.* (2013), desenvolveu uma resina odontológica de alta resistência, constituída com adesivo, antibacteriano e o trifosfato de cálcio (TCP). Estes adicionados aos constituintes orgânicos o dimetacrilatos de uretano e trietilenoglicol combinados com HEMA (10 ou 20% em peso) e 2MPa (2 ou 10% em peso), clorexidina antibacteriana (2,5% em peso) e produtos químicos como fotoiniciadores. De acordo com o estudo realizado por Mehdawi *et al.* (2009), que buscava um composto odontológico que promovesse a remineralização e tivesse ação antibacteriano. Os autores obtiveram o produto, porém com resistência reduzida. Para tornar esse estudo com relevância, os autores fizeram uma mistura com Fosfato mono / tri cálcio reativo (CP) adicionado a nanopartículas de sílica / carboneto de silício (S) (proporção em peso de CP: S 1: 2 ou 2: 1) adicionadas (50% em peso). A pesquisa resultou na redução da razão CP / S e HEMA reduziu a conversão de monômero em 15 min de 93 a 63%. Por outro lado, a diminuição do CP / S aumentou a compressão inicial "seca" (137–203 MPa) e resistência à flexão (79– 116 MPa). Com alto conteúdo de HEMA, eles diminuíram para ~15–20 MPa com armazenamento de água por 24 horas. Com baixo conteúdo de HEMA, o declínio médio foi <8 Mpa devido à absorção de água reduzida. O aumento de massa induzido pela sorção precoce de água, expansão de volume, dissolução de fosfato de mono cálcio e liberação de clorexidina, foram proporcionais ao conteúdo inicial de fosfato de cálcio. Sendo assim, as propriedades mecânicas dos compósitos dantais de CHX e cálcio reativo contendo fosfato foram substancialmente melhorados pela substituição parcial combinada do fosfato de cálcio

reativo com partículas de nanosílica-carboneto de silício. Aumentando a sua resistência. No entanto, as formulações, tinham sorção de água suficiente para permitir altos percentuais de liberação de clorexidina e fosfato de cálcio.

Aljabo *et al.* (2016), produziram um compósito dentário de ampla resistência com o propósito de liberar fosfato de cálcio (CaP) e clorexidina (CHX). Através do ensaio MEV, observaram que a superfície apresentava - se com uma porcentagem coberta por HAp e o tamanho médio das esferas de HAp aumentavam gradualmente com a adição do teor de CaP nas amostras. No Raio-X de energia dispersiva (EDX), o mapeamento completo da superfície compostas mostrou que a proporção de cálcio (principalmente de HAp) cresceu linearmente com o tempo de armazenamento no fluido corporal simulado (SBF) entre 1 e 30 dias. Com esses resultados, os autores, concluíram que a incorporação de CaP em compósitos dentários promovia a precipitação proporcional de HAp no SBF. Ademais, verificou-se que a CHX estava ligada a precipitação de HAp em alta concentração. Para os autores, o compósito estudado, era um material potencialmente qualificado para resolução de microinfiltrações, bem como também, proporcionar a remineralização de dentina desmineralizada. Para este estudo, tomara como referência os estudos de Mehdawi *et al.* (2009,2013), que utilizou o dimetacrilato de uretano (UDMA) como o monômero de base. Trietilenoglicol dimetacrilato (TEGDMA) e hidroxietil metacrilato (HEMA) adicionados como diluentes e canforquinona (CQ) e dimetilparatoluidina (DMPT) como iniciador / ativador respectivamente. Onde o UDMA: TEGDMA: HEMA: CQ: DMPT era 68: 25: 5: 1: 1 em peso. As amostras foram confeccionadas em disco, as pastas (1 mm de profundidade e 10 mm de diâmetro), fotopolimerizada por 40 segundos superior e inferior em uma potência de 1100 mW / cm². Esse longo tempo de cura, segundo os autores, garantiu a polimerização máxima de todo o disco e de conversão superior a 70%, independentemente da formulação, conforme foi avaliado por FTIR.

3.1.3 Propriedades das Resinas Compostas Odontológica

3.1.3.1 Resistência à Compressão

A evolução da composição das resinas compostas tem sido significativa desde

quando os materiais foram introduzidos pela primeira vez à odontologia, a mais de 50 anos atrás. Até pouco tempo as modificações mais importantes estavam envolvidas na porção inorgânica, no sentido de reduzir o tamanho das partículas e aumentar sua porcentagem na composição do material para produzir materiais mais eficazes no polimento e com maior resistência ao desgaste (FERRACANE, 2011).

Esta propriedade essencialmente valorosa quando se percebe que os materiais odontológicos restauradores são expostos em maior ou menor grau, aos esforços impostos pelos ciclos mastigatórios. A realização de testes de compressão tem como objetivo determinar a capacidade de resistência à compressão de cada resina composta quando submetida a forças compressivas. Uma vez que as forças que ocorrem no ambiente oral são majoritariamente de natureza compressiva, deste modo se faz necessário estudar os materiais restauradores sob esta condição. Também esse teste é adequado para comparar materiais frágeis, que demonstram resultados baixos quando sujeitos a forças de tração (WANG, 2003).

De acordo com a norma ISO 9917, para testar a força compressiva do material são aplicadas duas forças axiais em sentidos opostos. As amostras têm de estar sob a forma de um provete cilíndrico onde as dimensões devem ter uma relação de 2:1 relativamente à altura e diâmetro. Quando esta proporção forem excedida pode resultar numa flexão indesejada da amostra (IOSTR, 1993). Esta força é calculada através da área de seção transversal original do espécime e da força máxima aplicada.

Os valores de resistência à compressão de algumas estruturas dentárias e de alguns materiais de uso corriqueiro em consultórios odontológicos, considerados como clássicos, inclusive como materiais controle em testes de compressão podem ser assim descritos: amálgama de prata – 388 MPa; resina composta – 277 MPa; porcelana feldspática -149 MPa; cimento de fosfato de zinco – 117 MPa; gesso pedra de alta resistência – 81 MPa; forrador de hidróxido de cálcio -8 MPa (WILLEMS *et al.*, 1993).

O módulo de elasticidade dos materiais, em especial as resinas odontológicas, devem ser maior ou igual ao da dentina (18599 MPa), a resistência a compressão comparada a do esmalte e a da dentina, resistência mecânica semelhante à resistência à fratura do dente natural (molar 305 MPa e pré-molar 248 MPa) (WILLEMS *et al.*, 1993).

Silva *et al.* (2001), em seu estudo sobre as propriedades mecânicas da zircônia parcialmente estabilizada comparadas a diferentes tecidos humanos e outros biomateriais, descreveram que a resistência a compressão do dente humano (esmalte)- 250-550MPa; dente humano (dentina) 300-380MPa; HAp 300-900MPa; β -TCP (fosfato tricálcio) -450-650MPa e a PSZ (zircônia parcialmente estabilizada) - 1700-2000MPa. Reafirmando o estudo realizado por Galdino *et al* (2012), o limite de resistência à compressão da hidroxiapatita varia de 1,58 MPa (a 1350 °C) a 2,35 MPa (1250°C), o que indica que à medida que a temperatura de sinterização aumenta, a resistência à compressão da hidroxiapatita diminui. E quando adicionada a titânia os valores do limite de resistência à compressão tiveram aumento nas temperaturas de 1350°C (14,64 MPa) e o menor valor foi para a amostra sinterizada a 1250 °C. Em todas as condições do trabalho os valores obtidos para resistência à compressão foram maiores quando houve adição da titânia à hidroxiapatita que os valores dos corpos de prova confeccionados apenas com hidroxiapatita.

O comportamento mecânico de um material depende em grande parte da sua resposta (deformação elástica e plástica) à carga a que é submetido. Um valor mais elevado do módulo de elasticidade corresponde a uma maior rigidez do material, ou seja, o material possui baixa deformação elástica em determinada carga aplicada (AKAO, 1981).

3.1.3.2 Resistência à Tração Diametral

A maioria dos materiais odontológicos restauradores à base de resina têm sido desenvolvidos com foco nas propriedades mecânicas do amálgama associadas à estética. (SORRENTINO *et al.*, 2007). Sabendo que o amálgama apresenta bem mais resistência a tração em decorrência de sua friabilidade. As resinas compostas dentais são derivadas de três materiais quimicamente diferentes: a matriz orgânica ou fase orgânica, fase de enchimento ou dispersa (partículas), e um organossilano ou agente de união para unir a fase dispersa à matriz orgânica. O componente inorgânico das resinas compostas é basicamente constituído de partículas de vários materiais, como o vidro ou quartzo e sílica coloidal, produzidos por fresagem ou moagem. As propriedades físicas, mecânicas e estéticas bem como as propriedades de manipulação clínica são dependentes da composição das resinas compostas. As

partículas de carga melhoraram algumas propriedades físicas e mecânicas da matriz orgânica reduzindo a contração de polimerização e o coeficiente de expansão térmica, aumento da tenacidade à fratura e resistência à flexão (DEJAK *et al.*, 2008; NEVES *et al.*, 2009; SHI *et al.*, 2009, GERMAN *et al.*, 1985),

A tensão de compressão aplicada ao espécime introduz uma tensão de tração no material no plano da aplicação da força da máquina teste. A tensão de tração é diretamente proporcional à carga de compressão aplicada através da seguinte fórmula: $R_{td} = 2 \cdot P / \pi \cdot D \cdot T$, em que P é a força máxima obtida (Newton), D é o diâmetro em mm, e, T é a espessura.

Segundo Kohn (2004) alguns valores de resistência à tração diametral de materiais odontológicos podem ser úteis em experimentos que os utilizam como amostras controle: amálgama de prata — 65,7MPa; resina composta — 45,5MPa; cimento de fosfato de zinco — 8,1MPa; gesso de alta resistência — 7,66MPa; e, forrador de hidróxido de cálcio — 0,96MPa. Resistência ao Desgaste

A resistência ao desgaste de materiais dentários artificiais são importante para a longevidade clínica, estética e resistência à placa dental. Os estudos estão fundamentalmente virados para a resistência ao desgaste de materiais dentários artificiais e a predisposição destes materiais para criar desgaste nas superfícies opostas, especialmente o esmalte (ZHENG, 2008). Em 1989, AMERICAN DENTAL ASSOCIATION (ADA) publicou um conjunto de normas para aprovar o uso de resinas compostas em dentes posteriores. Nessa especificação os materiais testados foram divididos em duas categorias: a) uso irrestrito — material que pode substituir o amálgama de prata tanto para restaurações classe I como para classe II, e, b) uso restrito — o material pode ser usado apenas em pequenas restaurações, onde o estresse oclusal é limitado. Seguindo todo o protocolo previsto para a pesquisa nenhum material testado alcançou o status do amálgama, ou seja, para ser considerado de uso irrestrito não deveria apresentar após 2 anos mais de 50µm de desgaste e após 4 anos, não mais de 100µm.

Considerando o complexo ambiente oral e a sua biomecânica, os processos de desgaste em materiais dentários artificiais são complicados e normalmente incluem fenômenos de atrito, adesão, abrasão, corrosão e fadiga. Estes processos causam a perda de superfície dos materiais artificiais presentes na boca. O desgaste tem demonstrado ser um grande problema na utilização de materiais artificiais,

especialmente em restaurações com resinas compostas, levando a falhas prematuras e substituição da restauração (ZHENG,2008). Os fatores materiais consistem no tamanho, forma e dureza das partículas inorgânicas, a percentagem volumétrica destas partículas, o espaço entre elas, a distribuição das partículas e o seu grau de conversão de monómero em polímero (ZHENG,2008; LAMBRECHTS, 2006).

Uma vez que o processo de abrasão a três corpos envolve o desgaste de material através de abrasivos com elevada dureza, a adição de partículas inorgânicas com maior dureza a uma matriz com dureza menor permite melhorar a resistência à abrasão do material. Um fator importante são o tamanho das partículas. Testes efetuados in vitro indicavam que resinas compostas que continham partículas esféricas com 0,2 µm de diâmetro exibiam uma maior resistência ao desgaste comparando com resinas que continhas partículas inorgânicas de tamanho superior. Um aspeto importante de referir também é a fragilidade das partículas. Por outro lado, sob elevadas tensões, as partículas inorgânicas frágeis poderiam fraturar ou serem ejetadas da superfície causando rápida abrasão da resina composta (LAMBRECHTS, 2006).

Além da adição de partículas inorgânicas à matriz da resina composta, as interações entre partículas e a matriz têm grande efeito no aumento da resistência ao desgaste. Estudos indicavam que à medida que a percentagem volumétrica das partículas de carga aumentava, o desgaste era reduzido independentemente do tratamento efetuado às partículas inorgânicas. O espaçamento entre partículas e a distribuição destas na matriz também influenciava as propriedades físicas e o comportamento ao desgaste das resinas compostas. Ao diminuir o espaçamento entre partículas havia consequentemente uma diminuição do desgaste, uma vez que partícula inorgânicas localizadas muito próximas entre si protegiam a matriz da resina. Estudos indicavam que o espaçamento crítico entre as partículas deveria ser entre 0,1µm — 0,2µm (LAMBRECHTS, 2006).

3.1.3.3 Rugosidade Superficial

O Teste de rugosidade da superfície tem por objetivo na odontologia a obtenção de superfícies de materiais restauradores lisas, o que irão proporcionar saúde e

longevidade estética da restauração. Isto se daria pelos processos de acabamento e polimento (TURKUN; TURKUN, 2004). Uma superfície rugosa iria propiciar acúmulo de placa, alteração de cor das restaurações prejudicando a estética (BORGES *et al.*, 2004).

De acordo com algumas pesquisas quando se obtêm superfícies lisas sobre as restaurações, o acúmulo de placa é diminuída, mostrando que problemas gengivais, coloração superficial, queixas e cáries secundárias poderiam ser prevenidas com uma superfície lisa (NEME *et al.*, 2002). Além disso, DE Jager *et al.* (2000), relataram que a lisura da superfície diminui o atrito, também diminui o desgaste que poderia ocorrer posteriormente, podendo aumentar o desempenho clínico.

Para a medição de rigidez da superfície, alguns dispositivos podem ser empregados: Os dispositivos ópticos ou sensores mecânicos. As medições de rugosidade da superfície podem ser realizadas usando métodos qualitativos, como microscópio eletrônico de varredura (MEV) e métodos quantitativos, como análise de perfil de superfície (perfilômetro). Além deles; medições de rugosidade da superfície também poderia ser realizadas através de microscopia de força atômica (MFA), uma nova técnica recentemente descoberta (KAKABOURA *et al.*, 2007).

A resina composta tem passado por muitos processo de evolução nas últimas décadas, ela geralmente são classificada pelo tamanho de carga que se tem, desde as primeiras resinas feitas na década de 70 que eram as macroparticuladas, com partículas que chegavam a medir até 50 μm , passando pelas resinas compostas de partículas pequenas que mediam de 0,5 a 3 μm , depois pelas microparticuladas com partículas de 0,04 μm , pelas híbridas com cargas de 0,04 a 14 μm e microhíbridas com cargas de 0,04 a 5 μm , e recentemente pelas nanoparticuladas com partículas de 5 a 100 nm (URE *et al.*, 2003; 3M ESPE, 2013). A durabilidade dos materiais restauradores na cavidade oral estão relacionada à sua resistência à dissolução e desintegração (FERRACANE, 2005; MIRANDA *et al.*, 2011)

As resinas compostas são frequentemente submetidas a danos na cavidade oral sob a forma de abrasão (escovação), desgaste (dieta e parafuncional), hábitos e erosão (bebidas cítricas, frutas, refrigerantes) (GOHRING *et al.*, 2002; KOO *et al.*, 2012). Deixando superfície áspera que influenciam as propriedades ópticas do material (YESIL *et al.*, 2008; AZER *et al.*, 2011) e facilitam o acúmulo de placa bacteriana e degradação da superfície da restauração (PARAVINA *et al.*, 2004;

MURAKAMI *et al.*, 2006). Todos os compósitos tendem a ter um maior manchamento quando apresentam mais rugosidade superficial. Assim, as características da superfície de uma resina composta contribuem para a longevidade clínica de uma restauração (LIN *et al.*,1997).

Algumas imagens, realizadas com microscópio eletrônico de varredura mostraram que a superfície do compósito nanoparticulado não apresentava crateras nem extrusão de partículas, ficando relativamente lisa, enquanto imagens dos compósitos microhíbridos, apresentavam superfícies ásperas, as partículas de cargas extraídas, sendo mostravam imagens nítidas de crateras (3M ESPE,2013). Porém, sabe-se que, com o passar do tempo, as resinas compostas sofrem degradação e deterioração no meio bucal, assim como a grande maioria dos materiais dentários, podendo resultar em fraturas e alterações de cor (TURSSI *et al.*,2005)

Deste modo, a partir das informações obtidas na literatura, surgiram questionamentos com relação a influência dos diferentes meios de imersão sobre a característica morfológica superficial de restaurações em resina composta, sendo adequado apresentar a rugosidade desse material restaurador, tão frequentemente empregado para restaurar dentes anteriores e posteriores.

3.1.3.4 Contração de polimerização

Segundo Chain (1998) e Fortin e Vargas (2000) durante a polimerização, os monômeros são convertidos em polímeros, ocorrendo um encurtamento da cadeia, o que resultam em contração da resina,causando tensões na interface dente/adesivo/restauração, podendo romper esta união.

Para Albers (2002) todas as resinas compostas contemporâneas contraem, resultando em uma redução de volume que varia de 1,5% a 5%. De acordo com Yap *et al.* (2002) e Silikas *et al.* (2000), a magnitude da contração são determinada pelo tamanho das moléculas dos monômeros presentes na matriz resinosa e pelo grau de conversão alcançado pelo material, que são definido pelo número de ligações covalentes formadas durante a polimerização do compósito. Logo, resinas de diferentes composições tendem a apresentar diferentes percentuais de contração volumétrica que, laboratorialmente, só poderá ser determinado, em sua totalidade,

quando a resina composta fotoativada não estiver aderida a nenhuma superfície capaz de impedi-la de se contrair livremente (ALBERS,2002; PEUTZFELDT ,1997).

Estudos sobre os métodos de polimerização demonstraram que nestes metacrilatos constantemente manipulado as técnicas pulsadas ou graduais, possibilitavam algumas vantagens, como a redução das tensões providas da contração, quando comparadas à técnica contínua de irradiação, aquelas sem intervalo entre as aplicações de luz (LOPES *et al.*,2008)

Segundo Ishikiriama *et al.* (2011), força gerada pela contração são processos intrínsecos a estes materiais gerado, principalmente, em decorrência da polimerização. A formação de uma rede polimérica e a influência da planimetria cavitária a qual envolve superfícies, livre e aderida, que atuam como material ("Fator C") são relevantes na investigação desta contração. O que se faz necessário, antes de iniciar a fotopolimerização é a escolha de um protocolo de fotoativação que tenha influência na velocidade de conversão monomérica.

Os autores Boaro *et al.* (2012) e Marchesi *et al.* (2010), ainda que conceituado a técnica de pulso, o surgimento de novos materiais no mercado exige avaliação e novas pesquisas para que, clinicamente, se eleja de fato uma técnica de fotoativação que produza efeitos satisfatórios e significantes para contribuir no desempenho clínico das restaurações de resinas compostas. As resinas compostas a base de silorano e TCD-Uretano fazem parte desta nova geração de compósitos em que os materiais, por si só, apresentam uma menor contração de polimerização.

Ainda Lopes *et al.* (2012) assim que a resina composta recebe ativação por uma fonte de luz, inicia-se o processo de polimerização. Na técnica pulso tardio, após o primeiro pulso de energia luminosa, são dados intervalo sem ativação de luz para que se tenha um maior escoamento de forças internas geradas no interior da resina. A fase pré-gel em que o material consegue dissipar as forças internas geradas são evidenciada nesse intervalo de tempo e, somente após esse momento, são então dado o pulso final de luz.

Segundo Marovic *et al.* (2012), nos materiais fotopolimerizáveis, o acelerador e o iniciador estão presentes na mesma pasta, porém a reação só se inicia quando o iniciador são estimulado por luz de um comprimento de onda específico (CRAMER *et al.*, 2011). A canforoquinona, foto-iniciador mais comumente utilizado, atinge o seu pico de absorção no comprimento de onda de 470 nm (CRAIG *et al.*, 2004).

De acordo com Leprinc *et al.* (2013), o bisfenol A-glicidil metacrilato (Bis-GMA) e alguns outros dimetacrilatos são sistemas consagrado, mesmo em meio a variedades de novidades, para condensação da maior parte das resinas compostas ofertadas no mercado de materiais restauradores.

Para os autores Kim *et al.* (2014) e YAP *et al.* (2001) a redução volumétrica destes materiais restauradores, na interface dente-restauração, contribuem para o surgimento de fendas que prejudica a longevidade das restaurações.

Segundo Da Silva *et al.* (2017), as resinas compostas da atualidade, após a polimerização, perdem entre 2% e 3% de todo o seu volume Essa perda acarretaria alterações fortemente comprometedoras a nível micro e macroscópico, influenciando diretamente na qualidade e durabilidade do procedimento restaurador (GUIMARÃES, 2018).

3.1.3.5 Estabilidade de Cor

A medição da cor dos materiais dentários pode ser realizada com dispositivos de medição de cor, bem como visualmente. A medição de cores através do meio visual são rotineiramente realizada com a ajuda de uma escala de cores (GOODKIND e LOUPE, 1992). No entanto; este sistema causa resultados não confiáveis e insuficientes. Por ser um sistema muito subjetiva (OKUBO *et al.*, 1998).

A Medição com dispositivos de cores podem ser realizadas através do colorímetro, espectrofotômetro, espectrorradiômetro e câmeras digitais (DANCY *et al.*, 2003). Os colorímetros, são os dispositivos que analisam os dados de cor no objeto de acordo com o comprimento de onda e densidade da luz. O colorímetro Tristimulus realiza cálculos com os valores tristimulus sob o observador padrão em condições de iluminação padrão determinado pela CIE resolvendo os raios de luz refletidos no objeto na proporção das cores vermelho, verde e azul com o ajuda de três filtros de cores que são os mesmos que os receptores de cores no olho (KNISPEL, 1991).

Os espectrorradiômetros são usados na medição de valores métricos de rádio, como brilho e radiação. A medição através do radiométrico a energia medida dentro do espectro em intervalos de 5, 10 ou 20 nm. A vantagem dessas ferramentas são que elas podem conduzir os resultados da medição em condições visuais reais (PARAVINA; POWERS, 2004).

As câmeras digitais estão se tornando popular a cada dia. A vantagem da técnica não está apenas na identificação da cor em um único ponto do material, mas de todo o material (PARAVINA; POWERS, 2004). Neste método, o objeto é colocado dentro da caixa de iluminação e exibido por uma máquina de fotografia digital. Os resultados das medições são feitos utilizando o sistema CIE que usa um software de computador (PARAVINA; POWERS, 2004).

Os espectrofotômetros, segundo Tung *et al.* (2002), foi especificado que o seu uso comum foi interrompido devido por ser um dispositivo de uso complexo e caro. Além disso; dentro do próprio estudo, eles descobriram que as observações humanas e a comparação resultavam das detecções do colorímetro que eram insuficientes.

Para AL-Negrish (2002), muitos estudos vêm sendo realizados na tentativa diminuir as possíveis alterações de cor que surgem nas restaurações em resinas compostas ao longo dos tempos. Uma dessas limitações diretamente relacionada ao sucesso estético das restaurações está a instabilidade de cor das resinas, quando expostas por tempo prolongado ao ambiente bucal.

Para Yu (2008) a translucidez e opacidade também são propriedades muito importantes para as resinas compostas, já que indicam a qualidade e a quantidade de luz refletida. A translucidez depende de vários fatores, tais como pigmentos, opacificadores, partículas de carga e espessura do material. A combinação correta entre a cor e a translucidez da resina composta garante a correta mimetização dos dentes circundantes (CRAIG, 2004). O parâmetro de translucidez tem sido empregado para comparações entre materiais, pois se refere à diferença de cor de um material com a espessura uniforme sobre um fundo branco e um fundo preto (JOHNSTON *et al.*, 1995). A estabilidade de cor são medida por um espectrofotômetro que avalia as amostras seguindo o parâmetro CIELab. Esse parâmetro são composto por três eixos: L* (luminosidade; de 0 = preto a 100 = branco), a* (de < 0 = verde a > 0 = vermelho) e b* (de < 0 = azul a > 0 = amarelo). As leituras de cor são realizadas imediatamente após o procedimento de fotoativação (baseline). A estabilidade de cor (ΔE) é calculada com a seguinte fórmula: $\Delta E = [(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2]$ (MOON *et al.*, 2015; BAGHERI *et al.*, 2004). Os parâmetros de translucidez são determinados calculando a diferença de leituras de cor dos compósitos sobre um fundo preto e um fundo branco na mesma amostra. Assim, o parâmetro de translucidez são determinado de acordo com a seguinte fórmula: $= \{(L^*B - L^*W)^2 + (a^*B - a^*W)^2 + (b^*B$

- $b^*W)^2$ }, em que as letras “B” e “W” se referem às coordenadas de cor sobre o fundo preto e o fundo branco, respectivamente.

Segundo Mundim *et al.* (2010) a pigmentação ou alteração de cor dos compósitos podem estar relacionadas tanto a fatores intrínsecos quanto extrínsecos.

Alterações na cor podem ser causadas pela descoloração intrínseca, que ocorre devido a reações físico-químicas nas partes profundas da restauração.

Para Festuccia *et al.* (2012), as resinas compostas também possuem algumas limitações que não superam as suas vantagens, tais como as relacionadas às suas propriedades mecânicas, contração de polimerização, toxicidade e instabilidade ou alteração de cor nas restaurações com compósitos tornando um desafio para clínicos e pesquisadores. Este problema aparenta estar associado a diversos fatores, tornando-se possível elencar fatores intrínsecos e extrínsecos. Os fatores intrínsecos estão correlacionados a estabilidade química da matriz resinosa, e os extrínsecos, estão correlacionados ao potencial de agressividade permanente e condições instáveis do ambiente oral. Essas condições variam desde a degradação de corantes existentes na alimentação a fatores correlacionados a diferentes produtos utilizados para a higiene oral por parte dos pacientes (FESTUCCIA *et al.*, 2012).

Para Barutçigil *et al.* (2012) essas alterações podem estar relacionadas com as alterações na matriz da resina, incorporação de cargas, tamanho e distribuição de partículas, e o tipo de polimerização do material.

Segundo Bagheri *et al.* (2005) os fatores externos mais acentuado, que causam alterações na cor das resinas, estariam relacionados às condições do ambiente oral, desde hábitos de higiene, uso de tabaco e até mesmo padrão da dieta. Segundo o mesmo, para garantir uma longevidade estética, seria necessário que o material apresentasse adequada estabilidade de cor (ΔE).

Prodan *et al.* (2015) relataram que a composição das resinas compostas, bem como o processo de polimerização, influenciavam diretamente nas suas propriedades. Que características como a dureza, resistência à flexão, translucidez, e coeficiente de expansão térmico estariam relacionados com a matriz inorgânica da resina, uma vez que, a estabilidade cromática seria influenciada pela matriz orgânica. De contrapartida, a translucidez, opacidade e sombra são propriedades ópticas consideradas importantes nos compósitos. Também devendo levar em consideração, os alimentos pigmentados presentes na dieta, principalmente os líquidos, os quais têm sido objeto

de estudo das pesquisas recentes, as quais objetivam comparar esses líquidos entre si, no que se refere ao manchamento, e tentam avaliar essa capacidade de alteração de cor nas restaurações. A coloração das restaurações podem acontecer por adsorção ou absorção de pigmentos oriundos das fontes exógenas, tais como café, chá, nicotina, sulcos e enxaguantes bucais (TOPCU *et al.*, 2009).

3.1.3.6 Expansão Higroscópica ou Sorção de Água

Segundo Manhart *et al.* (2000) as resinas são constituídas por uma matriz resinosa polimérica e partículas inorgânicas, quimicamente ligadas por um agente de união denominado silano. A fase orgânica da maioria das resinas compostas são constituída por monômero Bisfenol A glicidil metacrilato (BisGMA) em combinação com outros dimetacrilatos, como trietileno glicol dimetacrilato (TEGDMA), uretano dimetacrilato (UDMA) e bisfenol glicidil dimetacrilato etoxilado (BisEMA) (SIDERIDOU *et al.*, 2002). Apesar das diferenças entre suas formulações, todos os compósitos à base de metacrilatos polimerizam pela geração de radicais livres (NAVARRA *et al.*, 2009).

Para Craig e Powers (2004), a expansão ocorre decorrente da sorção de água proveniente dos fluidos bucais pela matriz porosa. Para os autores, estudos relataram que após 15 minutos de polimerização o processo de expansão higroscópica inicia e que em torno do 4º dia esses valores de pode aumentar, contudo a maioria das resinas encontra o estado de equilíbrio com sete dias.

Segundo Santos e Leinfelder (1982) as resinas podem absorver água e expandir em até 0,08% em volume. Eles acreditavam que a absorção de água através da matriz seria inversamente proporcional à quantidade de carga inorgânica presente.

Ainda segundo Craig e Powers (2004), os valores de sorção de água para as resinas microhíbridas são menores (0,3 a 0,6mg/cm²) do que para os compósitos microparticulados (1,2 a 2,2mg/cm²) em decorrência da baixa fração de volume de polímeros que contituem as resinas microhíbridas.

Segundos os autores (TAKAHASHI *et al.*, 2010; DOS SANTOS *et al.*, 2009; LOGUERCIO *et al.*, 2004; KIMOMOTO *et al.*, 2000) as diversas formulação das resinas compostas, podem levar a falhas interfaciais, afetando a integridade de restauração (DÁLPINO *et al.*, 2011). Quando o processo de polimerização nas resinas começa são geradas tensões levando a contração, responsáveis pelas falhas de

adesão em restaurações adesivas.

Ainda segundo estes pesquisadores (FEILZER et al., 1987; FEILZER et al., 1995; RODRIGUES et al, 2012), estas tensões são produzidas pela técnica restauradora, módulo de elasticidade da resina, taxa de polimerização e para alguns o fator-C (é a razão entre a área das superfícies aderidas sobre a área das superfícies livres) (RODRIGUES et al, 2012). A contração volumétrica são observada nas duas de polimerização da resina, a fases de pré-gel, acontece imediatamente após a ativação das cadeias monoméricas pela luz, na fase de pós-gel, ocorre o endurecimento da resina, o que vai refletir no módulo de elasticidade do material, influenciando na tensão gerada.

De acordo com Gonçalves et al.(2012), existem diversas maneiras de medir a tensão de contração volumétrica de polímeros. A alteração de volume de materiais resinosos, trazem resultados positivos quando realizados com Porém , quando aplicado a resinas compostas comerciais, os resultados poucos se assemelham com os materiais resinosos.

Os autores Ress e Jacobsen (1989) utilizaram o sistema do dilatômetro de mercúrio, o qual determina o peso molecular e a configuração estrutural dos diferentes monômeros que podem interferir no processo de contração. Um outro sistema para mensurar alterações dimensionais em resinas compostas durante a processo de polimerização, seria o uso de extensômetros elétricos colados nas amostras possibilitando a mensuração de uma alteração dimensional linear (SAKAGUCHI et al., 1991). Os sinais emitidos são transportados para um leitor que analisa e converte os dados para as unidades adequadas. Os autores descobriram que a contração linear reduz como aumento da espessura da amostra e com a distância da ponta da fonte de luz para a amostra (LABELLA et al., 1999).

Boaro et al. (2010) descobriram que nem todos as resinas com baixa contração de polimerização estão associada a uma baixa contração pós-gel, devendo ser associado ao módulo de elasticidade relativamente baixa, com o objetivo de diminuir a tensão de polimerização. O dilatômetro de mercúrio capilar um método eficiente para obter este tipo de dados, no entanto, muito complexo e limitado para serem aplicados para medição das resinas compostas, uma vez que , seria necessário a adição de misturas químicos antes da colocação no dilatômetro (GEE et al., 1993). Alguns autores calculavam que a contração volumétrica mensurada pela contração linear,

seria ideal para material compósito de resina por apresentarem comportamento isotrópico, deste modo, não poderia ser aplicado para todos os casos. Assim, o desenvolvimento de estudos com técnicas combinadas e complementares passaram a mensurar melhor o comportamento clínico destes materiais. Portanto, ainda seria necessário incluir o coeficiente de expansão térmica linear e condutibilidade térmica

Segundo Craig e Powers (2004), constantemente ocorrem alterações térmicas na boca, sendo assim se fazia necessário o conhecimento do material, se este seria um bom condutor de calor ou um bom isolante térmico. O coeficiente de expansão térmica linear dos materiais restauradores precisava estar próximo ao da estrutura dentária. A quantidade de calor necessária para que cada grama de uma substância para ser susceptível a variação de temperatura correspondente a 1°C , seria ideal para um material restaurador que o mesmo tivesse calor específico próximo o da estrutura dentária. O Coeficiente de expansão térmica linear mensura alteração relativa de comprimento ou volume, que ocorre quando um corpo sólido, ou um fluido dentro de um recipiente, experimenta uma alteração temperatura, resultando assim uma dilatação térmica (no frio pode contrair, no calor pode expandir). Tal grandeza varia de 25 a $38 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ para os compósitos microhíbridos e de 55 a $68 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ para o microparticulados, os valores aumentam principalmente em decorrência da presença da matriz orgânica, e são consideravelmente menores que os correspondentes às médias dos valores para as matrizes poliméricas e para os da fase inorgânica; porém são bem maiores que os da dentina ($8,3 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$) e os do esmalte ($11,4 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)

A Condutibilidade térmica que corresponde a medida de transferência de calor através de um material por meio da condução. O material restaurador precisa ter baixa condutividade térmica para não lesionar a polpa. Os ciclos térmicos aos quais as restaurações são submetidas produzem deformações adicionais na união do material restaurador com as estruturas dentárias, os quais são somados posteriormente aos efeitos danosos da contração de polimerização. A condutibilidade térmica ocorre inversamente ao coeficiente de expansão térmica, as matrizes orgânicas são melhores condutoras que as cargas de sílica assim sendo, pode-se então perceber que para as resinas microhíbridas os valores são de 25 a $30 \times 10^{-4} \text{cal/s/cm}^2[^{\circ}\text{C/cm}]$ e para as microparticuladas 12 a $15 \times 10^{-4} \text{cal/s/cm}^2[^{\circ}\text{C/cm}]$.

Para Schuckar e Geurtsen (1997) a diferença entre o coeficiente de expansão térmica linear dos dentes e dos compósitos também funciona como um fator facilitador

de percolação dos fluidos bucais, em decorrência da formação de fendas na interface dente/resina composta.

3.1.3.7 Radiopacidade

Na Dentística Restauradora, o controle das restaurações existentes são observados durante o exame clínico e na análise radiográfica. A procura por cáries secundárias, falhas de contorno proximal, espaços em margens gengivais e a proximidade com a polpa são detectados em radiografias, desde que o material apresente contraste com as estruturas vizinhas. A radiopacidade dos materiais restauradores são de fundamental importância para o diagnóstico radiográfico, pois os materiais restauradores deveriam apresentar radiopacidade similar ou maior do que o esmalte dentário (BOUSCHLICHER *et al.*, 1999).

Pereira *et al.* (2005), as características das resinas compostas estão em constante transformação, modificações estão sendo realizadas em sua matriz inorgânica com o intuito de aperfeiçoar esse material e torná-lo mais próximo do ideal. Dentre suas características destaca-se a radiopacidade (quantidade de níveis de cinza que compõem a imagem) propriedade importante ao analisar imagem radiográfica de dente restaurado com resinas compostas. Ainda segundo o autor, apesar de ainda não haver um padrão de Densidade Óptica (DO) ideal estabelecido para os materiais restauradores, a radiopacidade mínima deve ser semelhante à do esmalte (198%Al)

A investigação acerca da radiopacidade de resinas compostas teve um papel significativo no cenário Odontológico mundial, uma vez que restaurações estéticas substituem cada vez mais restaurações de amálgama na rotina clínica. (HEMASATHYA, 2013).

Dentre os materiais restauradores estéticos presentes atualmente no mercado, as resinas compostas têm uma satisfatória capacidade de mimetizar as propriedades ópticas dos tecidos dentais, não apenas devolvendo características relacionadas à cor, mas também quanto à proporção correta de opacidade e translucidez (KHOKHAR *et al.*, 1991; LEE, 2016). Existem resinas mais opacas para reconstruir a dentina, resinas moderadamente translúcidas para a restauração do esmalte e, ainda, resinas com elevado grau de translucidez para confecção de efeitos específicos apresentados

por alguns dentes, como as zonas translúcidas entre o halo incisal e os mamelos dentários (LEE, 2016).

A ISO (2009) tras radiopacidade como uma propriedade óptica relacionada à interação da radiação eletromagnética, particularmente a radiação-x, com um determinado material. Os materiais que impedem a passagem dos raios x são denominados radiodensos/ radiopacos, enquanto aqueles que possibilitam mais facilmente a passagem da radiação, são conhecidos como radiolucentes/ radiolúcidos (ISO, 2009; JAMES *et al.*, 2007). Quanto maior o número atômico dos elementos que constituem a composição do material, mais radiopaco ele se torna; por outro lado, se a resina for constituída apenas por elementos com pequeno número atômico, ela se apresentará como um material radiolúcido (COLLARES *et al.*, 2010).

De acordo com Larson (1986), o grau de opacidade e translucidez das resinas compostas pode ser modificado conforme a maior ou menor concentração de partículas inorgânicas ou também através da utilização de componentes (pigmentos) mais ou menos opacos/translúcidos. Quanto maior o conteúdo de carga inorgânica presente na resina, maior a sua opacidade, visto que as partículas têm geralmente um índice de refração elevado, reduzindo a passagem de luz pelo material, tornando-o mais opaco. Algumas partículas inorgânicas são mais opacas do que outras, já que são constituídas por elementos químicos de elevado número atômico (ex., bário, estrôncio, zinco, zircônio, itérbio) (VAN,1989; LEITUNE *et al.* ,2013). Dessa forma, o material adquire maior opacidade, diferentemente das resinas contendo partículas como sílica e quartzo, às quais são compostas por elementos químicos com menor número atômico (ex., silício, carbono, oxigênio, hidrogênio) (VAN,1989; LEITUNE *et al.* ,2013). Também relatado por Philips (1998), compositos com incorporação de vidros constituídos por átomos de alto número atômico facilitam o controle radiográfico das restaurações em qualquer período de sua vida clínica.

Craig e Powers (2004) o alumínio é o elemento utilizado como padrão de referência de radiopacidade. Uma espessura de 2,0mm de dentina é equivalente a uma radiopacidade de 2,5mm de alumínio, e o esmalte a 4,0mm de alumínio. Para ser efetivo um compósito deve exceder a radiopacidade do esmalte, mas de acordo com os padrões internacionais uma radiopacidade equivalente a 2,0mm de alumínio que é o ideal. Como parâmetro de ilustração a radiopacidade do amalgama é maior que 10,00mm de alumínio, este valor excede todos os valores conhecidos.

Em um estudo realizado Oliveira (2018), avaliando o efeito do grau de translucidez na radiopacidade de diferentes resinas compostas. Utilizaram oito resinas de três diferentes fabricantes, totalizando vinte e quatro materiais avaliados. Resinas para dentina e para esmalte. Após a confecção todas as amostras foram radiografadas utilizando um aparelho de raios X periapical. Todas as resinas avaliadas demonstraram radiopacidade similar ou superior ao esmalte humano. Em seus resultados o autor encontrou resultados diferentes, destacando a resina Empress Direct onde tiveram radiopacidade para dentina e o esmalte tiveram condizente a 0,8 e 2,0 mmAl, respectivamente (($p < 0,001$). Portanto a autor concluiu que "a composição química das resinas compostas, principalmente o tipo, o tamanho e a quantidade das partículas de carga inorgânica presentes no material, influenciam diretamente no grau de translucidez do material; por outro lado, apenas o tipo de partícula tem real influência na radiopacidade das resinas compostas".

A comunidade científica, relaciona como principal fator na radiopacidade dos materiais a presença de componentes com elevado número atômico, visto que apenas estes são resistentes à passagem de radiação x, tornando o material radiopaco (JAMES, 2007; MÄDLER *et al.*, 2006). Materiais odontológico apresentarem elemento contendo muitos prótons, o mesmo apresentará radiopacidade. Nas pesquisas de materiais para uso odontológico, os elementos como o bário, o alumínio, o itérbio, o zircônio, o estrôncio, o bismuto, tungstênio e o nióbio são amplamente empregados como radiopacificadores (COLLARES *et al.*, 2010; FERRACANE, 2011; HAAS *et al.*, 2017).

Ao pesquisar radiopacidade de materiais odontológico, Barros (2013) utilizou a HAp por ser um biomaterial muito utilizado em procedimentos cirúrgicos odontológicos. Neste mesmo ano, Leitune *et al.* (2013) caracterizou o pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) com o intuito de adicioná-lo a umas resinas dentárias adesivas. Para o pesquisador, a adição do Nb_2O_5 nas resinas dentaria adesiva aumentava a sua radiopacidade, microdureza e taxa de polimerização. Diante desses resultados, Farias *et al.* (2016), através da adição da HAp e Nb_2O_5 para conferir a radiopacidade. Duas amostras foram preparadas: HAp pura e HAp e Nb_2O_5 , com 20% de óxido de nióbio (1,6g de HAp + 0,4g de Nb_2O_5). Padronizou as amostras de acordo com o protocolo da ISO (6876/2001), onde os espécimes (pastilhas) mediam 10mm de diâmetro e 1mm de espesura. Obtiveram como resultado que a mistura da HAp e Nb_2O_5 tornava o

espécimes mais radiopaco do que a HAp podendo o Nb_2O_5 ser utilizado na odontologia como agente radiopacificador.

Existe uma dificuldade em definir radiopacidade de opacidade ou ausência de translucidez. Segundo Ardu *et al.* (2018), translucidez existe passagem e transmissão de luz pela estrutura de um material. Por outro lado, quanto menor a quantidade de luz passível de atravessar a estrutura física do material, menor o seu grau de translucidez e radiopacidade, seria o inverso (LEE, 2015).

Segundo alguns autores existem fatores intrínsecos que podem afetar diretamente o grau de translucidez de uma resina composta, como o tamanho e a concentração das partículas de carga presentes material têm ação primordial (JOHNSTON, 2014; SALGADO *et al.*, 2013). Também, a espessura do material seria outro fator que afetaria a translucidez, sendo que quanto maior a espessura, menor o grau de translucidez (DARABI *et al.*, 2014; WANG *et al.*, 2013).

3.1.3.8 Dureza

A dureza pode ser amplamente definida como a resistência à edentação ou à penetração permanente da superfície e é uma das propriedades mais importantes para comparação dos materiais restauradores (TANTBIJORN *et al.*, 2003; YAP *et al.*, 2004; MAROVIC *et al.*, 2012). Alterações na dureza podem refletir o estado da reação de presa do material e o grau de polimerização do material (YAP *et al.*, 2000). A dureza do material facilita o acabamento de um material e aumenta a sua resistência à abrasão (YAP *et al.*, 2004; MAROVIC *et al.*, 2012; FERRACANE *et al.*, 2013).

Para Craig (1997), materiais com baixa dureza de superfície são mais susceptíveis à rugosidade. Superfícies rugosas podem comprometer a resistência à fadiga do material e provocar falha prematura da restauração. Por outro lado, no estudo realizado por Damé *et al.* (2005), afirmaram que não ocorrem diferenças significantes entre os corpos-de-prova polidos ou não-polidos e que o tipo de polimento é um fator insignificante para os valores de microdureza.

Alguns dos métodos mais comuns para testar a dureza dos materiais restauradores são Brinell, Knoop, Vickers, Rockwell e Barcol. Os vários testes de dureza diferem no material que produz a edentação, na geometria e na carga (CRAIG *et al.*, 2004).

Os métodos de dureza de indentação são descritos abaixo de acordo com a sua frequência de uso para resinas compostas:

a) Dureza Vickers, também conhecido por teste de Pirâmide de Diamante. Este método, é o mais indicado para para materiais muito pesados (níveis muito elevados de dureza), e o mais indicado para materiais dentários (ligas de ouro dentárias, etc.) (POSKUS *et al.*,2004). Este método consiste em indentar o material de teste com um penetrador de diamante, na forma de uma pirâmide com uma base quadrada e um ângulo de 136° entre faces opostas submetidas a uma força de teste entre 1 gf e 100kgf. O tempo de carga total normalmente aplicada seria de 10–15 s (ISO/CD6507-1,2006). As medições são feitas em um traço em forma de quadrado no material de teste (valor dedureza Vickers (VHN). As diagonais do entalhe em forma de pirâmide no material são medidas por meio de um microscópio e sua média são calculada(ISO2039-1, 2010; ISO14577-1,2015). A maior vantagem deste método são que a ponta de diamante não se deforma com o tempo, adere a todas as superfícies macias e duras, e torna preciso as medições (Cramer *et al.*,2011)

b)Dureza Knoop foi desenvolvida para atender a necessidade de teste de dureza micro-nível junto com a dureza do teste Vickers. Este teste adequado para plástico fino ou chapas de metal ou materiais gráteis onde a carga aplicada não excede 3,6 kgf (quilograma-força: 35 N) (SAKAGUCHIe POWERS,2012). Segundo Craig *et al.* (2004), neste teste, a carga aplicada se dá por um instrumento edentador de diamante com formato de pirâmide (com ângulos de 172,5° e 130° entre as arestas opostas no vértice), onde obtem-se o comprimento da maior diagonal da edentação resultante no material. Quando uma endentação é feita, a ponta de endentação é removida, seu formato causa uma recuperação elástica da impressão projetada primariamente ao longo da diagonal mais curta. As tensões são distribuídas de uma forma que as dimensões do menor eixo encontrem-se susceptíveis a modificações devido ao relaxamento, isso faz com que o valor de dureza obtido independa da ductibilidade do material testado (Kohn,2004).

Para Riester *et al.* (2000), uma das principais vantagens deste método é que os materiais com maior variação de dureza podem ser testados alterando apenas a carga do teste. A carga pode variar de 1g a 1kg. E este teste pode ser empregado em cargas menores que 9,8N, além de produzir endentações pequenas e de profundidade máxima de 19µm, daí ser capaz de medir a dureza em pequenas regiões de objetos

bastante finos (KOHN ,2004).

A principal desvantagem consiste na necessidade de um espécimen de teste polido e plano, e de ser necessário algum tempo para completar o procedimento (CRAIG *et al.*, 2004). A dureza Knoop não é considerada um método confiável para a avaliação de compósitos com partícula de carga maiores que 10 µm de diâmetro uma vez que a endentação poderá ser feita apenas na matriz ou apenas na carga, dando de ambas as formas um resultado enganoso, como afirma KOHN (2004).

O valor de dureza knoop (KHN) é calculado através da fórmula: $KHN = 1,451 (F/d^2)$, onde, F representa a carga em Newtons (N) D representa o comprimento da indentação, em mm.

c)Dureza Rockwell, é um método que mede a profundidade permanente de indentação produzida por uma força/carga em um indentador (ou um cone de diamante de 120° com uma ponta esférica de 0,2 mm de raio ou um penetrador de esfera de um diâmetro especificado) (ISO2039-1,2010). O teste de dureza Rockwell é realizado com um globo que tem um diâmetro de 12,7mm e com o peso de 30 kg que é o peso padrão em odontologia. Sua unidade é expressa usando uma letra e números (exemplo, M105) (JEPSON *et al.*,1993).

O teste é realizado em duas etapas: primeiro, uma força de teste preliminar (comumente referido como pré-carga ou carga menor) é aplicada uma carga de 3 kg de peso sobre a amostra, mantida por uma duração que não exceda 3s, e uma leitura de profundidade do penetrador é registrada. Esta carga representa o zero ou a posição de referência que rompe a superfície para reduzir os efeitos do acabamento da superfície. Depois disso, uma carga de 30 kg é aplicada por 10min.Essa carga principal é então liberada e a posição final é medida em relação à posição derivada da pré-carga, ou seja, a variação de profundidade de recuo entre o valor de pré-carga e valor da carga principal. Esta distância é convertida em um número de dureza (ISO2039-2,2010).

A vantagem deste teste é que ele é apropriado para os materiais viscoelásticos e o valor da dureza pode ser medido diretamente. As suas desvantagens são a necessidade de peso preliminares, e o consumo de tempo (JEPSON *et al.*,1993).

3.1.3.9 Citotoxicidade

A Odontologia enquanto ciência caminha visando não só a reabilitação bucal do indivíduo, mais ganho em sua qualidade de vida sistêmica. As resinas compostas são utilizadas há várias décadas e são indispensáveis para alcançar alta qualidade em serviços modernos por causa das necessidades estéticas do paciente (RÍOS HERNÁNDEZ *et al.*, 2001; SALAS CASTRO; LOZANO CASTRO, 2014). Outro fator que incrementou o emprego da resina foi a adesão desses compostos ao esmalte e à dentina, procedimento eficiente que evita a destruição desnecessária dos tecidos dentários como acontecia com o amálgama, em prol da retenção do mesmo ao preparo cavitário (YOUSSEF *et al.*, 2001).

Antes do surgimento das resinas compostas, o amálgama de prata era o material restaurador mais utilizado em dentes posteriores. Pois o mesmo era resultado da mistura de mercúrio, prata, estanho e cobre, podendo conter também índio, zinco, platina e/ou paládio, dependendo do fabricante (MONDELLI, 2014).

Para Narvai (2014), havia uma grande discussão em relação à continuidade do uso do Amálgama de Prata dada a presença de mercúrio, um metal extremamente pesado e tóxico. Tal fato baseia-se, principalmente, ao potencial risco de contaminação do meio ambiente, devido ao seu uso e descarte inadequados. Sendo assim, as pesquisas na área da odontologia, concentrou-se em resinas compostas, visando melhorar cada vez mais a resistência mecânica deste composto. Os autores Jordan e Suzuki (1991), trouxeram as vantagens e desvantagens do uso destes dois materiais restauradores. A resina apresentava vantagens não só pela ausência do mercúrio e pela baixa condutibilidade térmica, mas principalmente pela união à estrutura dentaria.

O mais importante para o clínico é conseguir realizar restaurações com qualidade estética e funcional e para isso é necessário que os materiais apresentem segurança e sejam previsíveis (MACEDO *et al.*, 2006).

Segundo Moharamzadeh *et al.* (2008), o ponto desfavorável com relação as resinas compostas significativas permanecem em relação à contração de polimerização, ao grau de conversão e à sua biocompatibilidade/citotoxicidade. Pois Salehi *et al.* (2015), atribuíram a citotoxicidade desses materiais à quantidade de monômeros residuais liberados, resultante de uma incompleta polimerização ou à degradação da matriz orgânica em contato com a saliva.

Já Darmani *et al.* (2007), relacionou a citotoxicidade a composição, quantidade e do tipo de “componentes lixiviados e liberados” (monômeros livres não polimerizados) durante a degradação ou da erosão inerente ao ambiente bucal.

A citotoxicidade das resinas compostas estão sobretudo associada a quantidade de monômeros liberada ao meio bucal (WADA *et al.*, 2004; AL-HIYASAT *et al.*, 2005). Alguns processos podem acarretar aumento da liberação de monômero e consequente redução da biocompatibilidade destes materiais, dentre os quais se destacam a sorção de água das resinas compostas que podem reduzir as propriedades mecânicas (EL-HADARY e DRUMMOND, 2000), pois quando o material absorve água, poderá levar a desafixação da matriz resinosa ou degradação hidrolítica da carga (SÖDERHOLM *et al.*, 1984). E consequente aumento de peso do material (BRADEN e CLARKE, 1984). Segundo FERRACANE (1994), a solubilidade também é uma degradação hidrolítica e resulta na separação da cadeia de polímero por ação da água, formando subprodutos. Esses subprodutos são liberados ao meio bucal, levando à redução do peso das resinas composta.

Bouilliaguet *et al.* (1998), a citotoxicidade seria também dependente da permeabilidade dentinária e espessura de dentina residual. Segundo Shehata (2013) e Pawlowska *et al.* (2010), microcanais presentes na dentina constituem a rota de migração dos monômeros para a polpa. Assim, a citotoxicidade está relacionada com o tipo e quantidade de componentes liberados (DARMANI *et al.*, 2007).

De acordo com International Standard Organization (ISO) (1992), para avaliar a citotoxicidade dos materiais odontológicos podem ser realizadas análises quantitativas ou qualitativas. A análise quantitativa mede o número de células após proliferação ou inibição celular, o número de colônias formadas ou, ainda, quantificar as células por meio da contagem de seus componentes, como proteínas e mitocôndrias, ou pela proliferação ou inibição do material genético. A análise qualitativa avalia as células microscopicamente, observando as alterações morfológicas, como vacuolização citoplasmática e lise de suas membranas.

Para Hensten-Pettersen (1988), durante os últimos 30 anos, vários métodos de cultura de células têm sido usados para avaliar a citotoxicidade de materiais dentários.. De acordo com o autor, diferentes parâmetros são usados para monitorar os efeitos citotóxicos, como inibição do crescimento celular, autólise, membrana ou marcadores citoplasmáticos e mudanças na atividade metabólica. Os métodos também empregam

diferentes meios que estabelece o contato com o material celular, variando do contato direto à incorporação de espaçadores permeáveis de ágar, dentina ou filtros, usando extratos de materiais ou material particulado.

Segundo Tang *et al.* (1999), pelo fato dos testes de citotoxicidade *in vitro* apresentarem um grande número de métodos e materiais, as Normas da International Standard 10993-59 (1992) padronizaram esses testes e selecionam o método para análise da citotoxicidade mais apropriado para cada material. Com isso, três categorias são listadas: o teste que utiliza extratos, o teste onde há o contato direto do material com as células utilizadas e o teste onde o contato é indireto, por meio da difusão em ágar ou filtros Millipore. É importante lembrar que o contato direto de corpos-de-prova obtidos de diferentes materiais pode causar inibição do crescimento celular decorrente do contato físico e não das substâncias tóxicas liberadas.

3.2 NIÓBIO: CONTEXTUALIZAÇÃO HISTÓRICA

O nióbio (Nb) é um metal refratário, dúctil, de elevada resistência à corrosão. Em consequências dessas características únicas e, devido a sua peculiaridade, apresenta grande potencial de aplicação na indústria de alta tecnologia e siderúrgica, assim como, nas indústrias mecânica, automobilística, aeroespacial, entre outras (MME, 2010; KAISER, 2015).

Em 1950, a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) adotou o Nióbio como nome oficial do elemento 41 da tabela periódica. (DE ARDO *et al.*, 2003; GREENWOOD *et al.*, 1998)

O Brasil ocupa um importante papel na história do nióbio. em 1801 foi celebrado o ano da descoberta do elemento, o primeiro produto comercializado, a liga ferro-nióbio, foi obtida pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM) em 1975. Após este ano, a liga esteve abundantemente disponível para indústrias em diversas aéreas. Segundo o Departamento Nacional de Produção Mineral (DPNM), o Brasil possui as maiores reservas conhecidas de nióbio, encontrado principalmente nas jazidas de pirocloro, que equivalem a aproximadamente 98% de todo o nióbio do mundo. O Brasil possui praticamente o monopólio da oferta de nióbio.

O nióbio (Nb) é um metal extraído, principalmente, do mineral columbita. Contudo, o mesmo está presente em todos os minerais de tântalo e pode ser obtido,

também, a partir do pirocloro, loparita, euxenita, manganotantalita e samarskita (JUNIOR, 2015).

A importância do nióbio é explicada pela sua baixa dureza e alta resistência, atributos que o faz suportar altas temperaturas sem ser corroído. Quando adicionado a uma tonelada de aço, por exemplo, o nióbio torna-se ainda mais leve e resistente a fraturas ou torções (CREA-AM, 2013).

Devido a tais propriedades, o minério é altamente empregado em turbinas de aviões, automóveis, gasodutos, tomógrafos de ressonância magnética, lentes óticas, estruturas de transporte de óleo e gás, lâmpadas de alta intensidade, bens eletrônicos e, por fim, nas indústrias aeroespacial, bélica e nuclear (CREA-AM, 2013).

Para Silveira (2013), apesar de existirem outros minérios capazes de substituir o nióbio, como o vanádio e o tântalo, esses não são considerados perfeitos. Por exemplo, a quantidade de ferronióbio adicionada ao aço corresponde apenas à metade da quantidade de ferrovanádio, sendo ainda que o preço do vanádio é superior ao do nióbio.

Levando em consideração as inovações tecnológicas e as descobertas de novos materiais, o nióbio, tornou-se um material de grande interesse para inúmeros pesquisadores. Tal atenção pode ser justificada pelo fato destes materiais impactarem à sociedade de forma significativa em diversos âmbitos, como saúde, economia e ciência, viabilizando uma melhora significativa na qualidade de vida da população. É o caso, por exemplo, dos Estados Unidos, onde cerca de 2 a 3 milhões de implantes artificiais são realizados a cada ano devido à perda óssea ortopédica e dentária (ORÉFICE *et al.*, 2006).

3.2.1 Sistema Nióbio-Oxigênio

Os óxidos de nióbio podem levar a muitas propriedades diferentes e interessantes, tornando-o muito versátil dentro do grupo de materiais. Os principais óxidos formados pelo nióbio podem ser descritos como: monóxido de nióbio (NbO /cor cinza), dióxido de nióbio (NbO_2 / cor azulada) e pentóxido de nióbio (Nb_2O_5 /cor branca) onde o nióbio apresenta estados de oxidação +II, +IV e +V, respectivamente.

O nióbio (Nb) possui estrutura cristalina de simetria cúbica de corpo centrado e grupo espacial Oh9. Com uma densidade de 8,57 g / cm³. É um metal refratário, bom

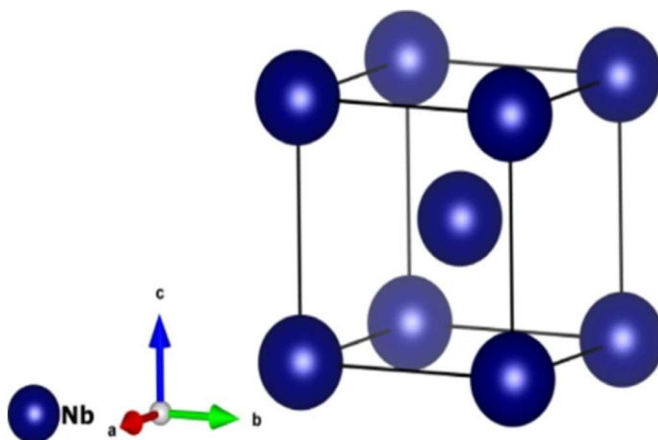
condutor térmico, com pontos de fusão e ebulição em 2477°C e 4744°C, respectivamente. Tem uma resistividade elétrica de c.a. $15,2\mu\Omega\text{cm}$ a 273 K e é um supercondutor abaixo da temperatura crítica T_c 9,3 K (NICO, 2016; VALENCIA-BALVÍN, 2014). Especificamente, os óxidos de nióbio têm mostrado grande potencial em muitas aplicações como capacitores eletrolíticos sólidos, óxidos condutores transparentes, fotocrômicos dispositivos, memristor, células solares sensíveis a corantes e outros.

Os óxidos de nióbio são um sistema complexo, com muitas fases e polimorfos, e muitos trabalhos relatam informações contraditórias ou inconsistentes. A estequiometria, especificamente, é o problema mais comum nos óxidos de nióbio e em muitos niobatos diferentes, onde NbO_6 octahedra são tipicamente as unidades estruturais básicas. Portanto, a complexidade desses materiais, levaram a dificuldade em identificar suas diferentes fases e polimorfos, bem como na interpretação de suas propriedades. Também existem como ânions em óxidos ternários como KNbO_3 , NaNbO_3 e LiNbO_3 (ZIOLEK *et al.*, 2003; WANG *et al.*, 2013.).

Os óxidos só existem quando a razão entre O/Nb são mantida muito próximo a 2. Deste modo, quando esta razão é aumentada, a estrutura acaba por apresentar alguma fase do Nb_2O_5 . Por outro lado, quando a razão é diminuída, o NbO são formados apresentando como um sólido cinza que possui estrutura cúbica de face centrada. Esta fase apresenta comportamento eletrônico de condutor, diferente dos outros óxidos de nióbio, que são semicondutores (JACOB *et al.*, 2010). Estruturas não estequiométricas (Nb_xO_y) também tem sido relatada, porém são menos estudadas apesar de apresentarem propriedades paramagnéticas (GREENWOOD *et al.*, 1998; KIMURA *et al.*, 1973).

No sistema nióbio-oxigênio, o elemento nióbio pode ser encontrado em quatro estados de carga diferentes: 0, 2+, 4+ e 5+. Geralmente, esses estados de carga estão relacionados às fases do Nb metálico e ao NbO, NbO_2 e Nb_2O_5 respectivamente. Os quais estão representados nas **Figuras 1** abaixo.

Figura 1. Estrutura Cristalina Cúbica de Corpo Centrado- Nb metálico



Fonte: (MOMMA et al., 2011)

3.2.2 Pentóxido de Nióbio (Nb_2O_5)

O Pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) é o estado mais termodinamicamente estável do sistema de nióbio-oxigênio, estado de carga de 5+. A estrutura eletrônica do átomo de Nb é $[\text{Kr}] 4d^0$, o que significa que todos os elétrons 4d estão ligados a banda 2p, justificando assim o fato de que o pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) tem uma condutividade elétrica muito inferior do que os outros óxidos de nióbio. O pentóxido de nióbio pertence ao grupo espacial P2/m, cuja estrutura cristalina é monoclinica caracterizada por uma célula unitária com dois ângulos retos e uma variável ($\sim 115,7^\circ$) e parâmetros de rede $a = 2,038\text{nm}$, $b = 0,3824\text{nm}$ e $c = 1,936\text{nm}$. O Nb_2O_5 pode ocorrer no estado amorfo ou em um dos muitos estados polimorfos cristalinos diferentes. Geralmente, todos os polimorfos do Nb_2O_5 têm uma cor branca (sob a forma de pó) ou transparente (não-cristais individuais). (BALVÍN et al., 2014).

O pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) vem sendo estudado devido as suas propriedades físicas, pois pode ser utilizado na obtenção de cerâmicas eletrônicas, lentes óticas, sensores de pH, filtros especiais para receptores de TV, capacitores sólidos eletrolíticos, catálise, dispositivos fotossensíveis dentre outras aplicações (BALVÍN et al., 2014).

O Nb_2O_5 é um material semicondutor atrativo do tipo “n” com um band gap variando de 3,1 a 5,3 eV (RANI et al., 2014). Em particular, é um sólido branco,

quimicamente estável e insolúvel em água. Geralmente, possui em sua estrutura cristalina de clusters octaédricos de $[\text{NbO}_6]$, que pode ser distorcida em diferentes graus, como resultado, este material apresenta diferentes estruturas cristalinas a curto e longo alcance. Em algumas fases podem ainda ser encontradas diferentes estruturas de coordenação, tais como a heptacoordenada $[\text{NbO}_7]$ e octa-coordenada $[\text{NbO}_8]$.

Sendo assim, o Nb_2O_5 possui um polimorfismo característico, resultando em uma complexidade estrutural, cujo grau está relacionado ao método e variáveis da síntese, como por exemplo, a natureza dos precursores, tempo e temperatura de processamento, entre outros parâmetros (KO; WEISSMAN, 1990).

Entre os diversos estudos sobre as estruturas polimórficas do Nb_2O_5 , as três fases cristalográficas mais estudadas são: Pseudo-hexagonal, Ortorrômbica e Monoclínica (DASH *et al.*, 2015; ZHAO *et al.*, 2012). Em condições ambientes, a fase monoclínica é a estrutura mais termodinamicamente estável, enquanto a fase pseudo-hexagonal é, particularmente, a menos estável (ZHAO *et al.*, 2012).

Alguns dos polimorfos Nb_2O_5 foram classificados com uma sequência de letras gregas, como é comum em sistemas conhecidos. No entanto, não era um conhecimento bem estabelecido de todos os polimorfos. Schäfer *et al.* (1966) decidiu usar símbolos neutros seguindo e estendendo o mesmo tipo de classificação que o de Brauer (1941). Assim, alguns polimorfos foram classificados com base na temperatura em que foram obtidos: TT, T, M e H (do alemão Tief- Tief, Tief, Medium e Hoch, significando baixo-baixo, baixo, médio e alto), enquanto outros polimorfos foram em homenagem ao formato das partículas B, N e R (do alemão Blätter, Nadeln e Prismen-folhas / placas, agulhas e prismas).

Enquanto Schäfer *et al.* (1966) foram capazes de combinar alguns dos mesmos polimorfos relatados por diferentes autores, houve outras modificações no Nb_2O_5 , como e, I-high e II, que eles não foram capazes de reproduzir e estudar, sugerindo a possibilidade destas fases fossem metaestáveis e / ou não estequiométricas.

A fase Nb_2O_5 pode existir em um estado amorfo, mas pode cristalizar em vários tipos de polimorfos com diferentes propriedades físicas: T (D^{9}_{2h} , ortorrômbico), B (C^{6}_{2h} , monoclínica), H (C^{1}_{2h} , monoclínico), N (C^{3}_{2h} , monoclínico), Z (C^{1}_{2} , monoclínico), R (C^{3}_{2h} , monoclínico), M (D^{17}_{4h} , tetragonal), P (D^{10}_{4} , tetragonal) e também TT (pseudo-hexagonal ou monoclínico) (SCHÄFER *et al.*, 1966; BACH, 2009; VALENCIA-BALVIM

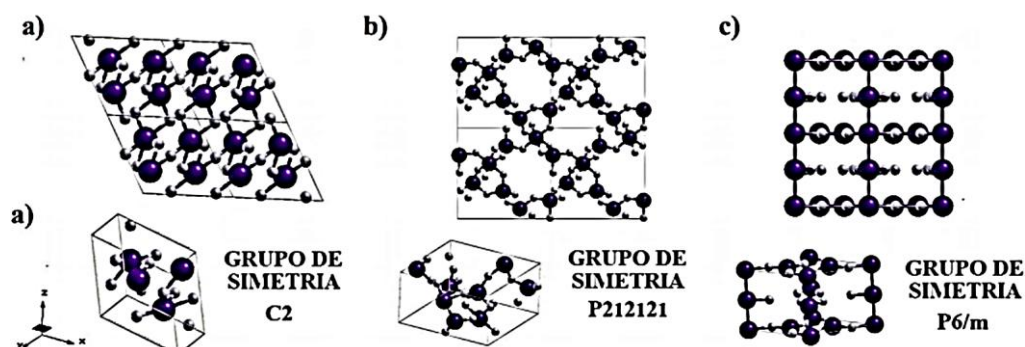
et al., 2014; KUMAI *et al.*, 1999).

O polimorfo TT-Nb₂O₅ pode ser representado por uma fase menos desenvolvida do polimorfo-T, que só é estabilizada por impurezas, como OH ou Cl, ou espaços. Entre todos os polimorfos de Nb₂O₅ e óxidos de nióbio em geral, a fase H é termodinamicamente a mais estável. O H-Nb₂O₅ é, portanto, um dos polimorfo de pentóxido de nióbio mais comum e provavelmente o mais estudado (SCHÄFER *et al.*, 1966; GRUENHN, 1966; MEYER *et al.*, 1982).

A maior parte das estruturas dos Nb₂O₅ são baseadas em octaedros de NbO₆, que podem ser mais ou menos distorcida, dependendo do tipo de ligação entre os octaedros. A maioria das estruturas polimórficas de Nb₂O₅ são representadas pela combinação de um ou de ambos os tipos de links entre octaedros isso pode ocorrer por compartilhamento de canto ou compartilhamento de borda. Sobretudo, as estruturas caracterizadas por os octaedros de compartilhamento de borda perpendicular são dispostas de tal maneira que uma cadeia em zigue-zague é produzida. Estes tipos de cadeias, ligados em paralelo por compartilhamento de cantos, são muito comuns como elemento em muitas formas de Nb₂O₅, mas também em compostos relacionados (SCHÄFER *et al.*, 1966).

De fato, existem várias combinações possíveis de ligações octaédricas que podem produzir uma relação O / Nb de 2,5, é indicada como o motivo da multiplicidade de estruturas Nb₂O₅ (SCHÄFER *et al.*, 1966). Além do mais, o princípio da cristalografia cisalhamento formado pela existência de diferentes tipos de regiões de ligação (mas preservando a coordenação da organização), mas também a formação de defeitos pontuais, pode explicar a possibilidade de variações da estequiometria em relação ao Nb₂O₅, originando a formação de óxido de nióbio nas fases (SCHÄFER *et al.*, 1966; STONEHAM *et al.*, 1973; LIJAMA *et al.*, 1973). **Nas Figuras (2 a ; 2b e 2c)** respectivamente representando as estruturas cristalográficas dos diferentes óxidos de nióbio.

Figura 2. Estruturas das células unitárias do Nb₂O₅ e seus respectivos grupos de simetria: (a) monoclinica, (b) ortorrômbica e (c) pseudo-hexagonal estequiométrico



Fonte: ODY, (2018).

3.2.3 Síntese do Pentóxido de Nióbio

As características estruturais dos diferentes óxidos de nióbio podem variar significativamente com a técnica de síntese (SCHÄFER *et al.*, 1966; SHAMRAI *et al.*, 2007; REZNICHENKO *et al.*, 2009; VALENCIA-BALVIN *et al.*, 2014; RAMI *et al.*, 2014).

As técnicas mais utilizadas mencionadas na literatura para preparar diferentes polimorfos de Nb₂O₅ envolvem a oxidação de óxidos de nióbio de estequiometria inferior, promovida pelo aquecimento do ar ou pelo tratamento de calor de outras fases de Nb₂O₅. Outros métodos, como o aquecimento de sulfato ou ácido clorídrico nióbico, anodização, transporte químico, sol-gel, condições hidrotérmicas especiais ou altas temperaturas e / ou pressão, também são comumente usados na produção de diferentes polimorfos de Nb₂O₅ (SCHÄFER *et al.*, 1966; NICO *et al.*, 2011; SOARES *et al.*, 2011; VALENCIA-BALVIN *et al.*, 2014; GRAÇA *et al.*, 2014; RAMI *et al.*, 2003; BRAYNER *et al.*, 2003). Geralmente, a temperatura e o material de partida usados no método de síntese serão os parâmetros mais determinantes.

Como já relatado nesta pesquisa bibliográfica, o Pentóxido de Nióbio (Nb₂O₅) é um semicondutor do tipo n com um band gap de cerca de 3,4 eV, o mais inferior quando comparados com outros óxidos. A atenção voltada para o maior conhecimento do óxido, está diretamente voltada a suas excelentes propriedades físico-químicas e isotropia estrutural adequadas para variedades de aplicações, seja na construção de

detecção de gás, display eletrocromico e fotoeletrodos, bem como em displays de emissão de campo e microeletrônica (WANG et al.,2001; HASHEMZADEH et al.,2015) Como representado na Figura 2 acima, as principais fases relatadas na literatura para Nb_2O_5 são: TT- Nb_2O_5 (pseudo-hexagonal) em baixas temperaturas, T- Nb_2O_5 (estrutura ortorrômbica) aquecendo o óxido amorfo a 600 e 800°C, e H- Nb_2O_5 aquecimento (estrutura monoclinica) para cerca de 1100°C 10.

A respeito de suas condições de cristalização de cada estrutura de Nb_2O_5 depende dos materiais de partida, métodos de síntese e condições de tratamento térmico. Levando em consideração, principalmente o T- Nb_2O_5 os parâmetros líquidos são: $a = 6,17\text{\AA}$; $b = 29,32\text{\AA}$; $c = 3,94\text{\AA}$, e suas estruturas cristalinas consistem em 4×4 blocos de NbO_6 de canto compartilhado octaedro, com blocos de conexão compartilhando as bordas do octaedro (SOARES et al.,2011).

Rosario et al. (2005), em suas pesquisas obtiveram uma estrutura ortorrômbica a monoclinica na transição de fase em amostras sinterizadas em temperaturas superiores a 800°C. Quando preparavam pós de Nb_2O_5 e filmes usando o sal de nióbio $\text{NH}_4\text{H}_2[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ como material de partida.

No estudo realizado por Graça et al (2013), onde utilizaram pós amorfos de Nb_2O_5 obtidos pela técnica Sol-gel e suas estruturas cristalinas foram pesquisadas através de um processo de tratamento térmico controlado. Já Ristic et al. (2004), usaram para obtenção de Nb_2O_5 o $\text{Nb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ como precursor de partida na obtenção de pós de Nb_2O_5 através do procedimento Sol-gel. O Nb_2O_5 . Segundo Ristic et al. (2004), os pós amorfos de Nb_2O_5 a uma temperatura de 500°C continha Nb_2O_5 (fase TT), enquanto a 650°C o Nb_2O_5 (fase T) foi obtido. Uekawa et al. (2003), obtiveram através do processo Sol-gel nanopartículas de Nb_2O_5 extremamente cristalizado com diâmetro de 4,5 nm. Neste estudo, Nb_2O_5 pós nanoparticulados foram preparados por duas vias diferentes: a) a técnica Sol-gel e o método Pechini, usando diferentes temperaturas de sinterização (500-750°C). Os pós obtidos foram caracterizados por difração de raios X (DRX) para avaliar a intervenção do tratamento térmico na formação das fases TT- Nb_2O_5 e T- Nb_2O_5 .

3.2.4 Propriedades Físicas do Pentóxido de Nióbio

Quando trata-se das propriedades físicas do pentóxido de nióbio, deve-se esperar que, dependendo do Nb_2O_5 , algumas propriedades podem ser diferentes. Isso se refere não apenas as propriedades físicas que dependem do polimorfo, mas também dependem do método de síntese (SCHÄFER *et al.*, 1966; BACH *et al.*, 2006; SOARES *et al.*, 2011, REZNICHENKO *et al.*, 2009; DE SÁ *et al.*, 2006). Assim sendo, são comuns encontrar uma ampla gama de valores para algumas propriedades relatadas para Nb_2O_5 , independentemente do polimorfo. (KURMAEV *et al.*, 2002; SOARES *et al.*, 2011).

Segundo Valencia-balvin *et al.* (2014) o Nb_2O_5 apresenta condutividade do tipo n, porém, associada à pequenos desvios estequiometria (MARUCCO *et al.*, 1974; MAITO *et al.*, 1980). Embora, os valores relatados para condutividade do Nb_2O_5 serem amplos e inconsistentes. Para Fischer *et al.* (2003) o Nb_2O_5 amorfo, a condutividade elétrica de 10^{-11} S / cm , enquanto Cavigliasso *et al.* (1998) relataram $10^{-13} - 9 \times 10^{-13} \text{ S / cm}$ e Macek e Orel (1998) afirmou que era da ordem de $10^{-12} - 10^{-11} \text{ S / cm}$, em todas as temperaturas ambiente. Soares *et al.* (2011) relataram que amostras de Nb_2O_5 cristalina, apresentava valores de condutividade, à temperatura ambiente, que variavam entre $3,7 \times 10^{-10} \text{ S / cm}$ (para a fase T) e $7,6 \times 10^{-7} \text{ S / cm}$ (para a fase H).

Graça *et al.* (2013) através de amostras de Nb_2O_5 policristalinas preparadas pelo método sol-gel obtiveram condutividade variando de 10^{-6} S / cm (para a fase H) a 10^{-13} S / cm (para a fase T). Schäfer *et al.* (1966), relataram em seu estudo, uma condutividade de $3 \times 10^{-6} \text{ S / cm}$ para a fase H- Nb_2O_5 . Embora todos esses resultados sejam de fato inconsistente, afirmando que a fase H é frequentemente relatada como a mais condutora que outros pentóxido de nióbio. (NICO *et al.*, 2016).

3.2.5 Aplicações do Pentóxido de Nióbio

O perfil do consumo de nióbio distribui-se em: 75% na fabricação de aços microligas (sob a forma de ferronióbio); 12% são utilizados na fabricação de aços inoxidáveis resistentes ao calor, e também sob a forma de ferronióbio; 10% (na produção de superligas na forma de óxido de nióbio); e 3% para outros usos (também na forma de óxido de nióbio). O óxido de nióbio representa 13% do mercado mundial

da substância, contém 99% de Nb_2O_5 e é a matéria-prima utilizada para obtenção de produtos de terceira geração: níquel-nióbio, ferro-nióbio de alta pureza, óxidos especiais de nióbio (grau ótico e grau cristal) e nióbio metálico. A maior parte da produção de óxido de nióbio é destinada à indústria de superligas, na produção de supercondutores de energia, indústria aeronáutica, dispositivos eletrônicos, capacitores cerâmicos, indústria aeroespacial e indústria ótica. (BRASIL. Ministério de Minas e Energia. Departamento Nacional de Produção Mineral. Anuário Mineral Brasileiro. Brasília, DNPM. 1989,1990, 1991, 1992,1993, 1994, 1995,1996, 1997, 1998, 1999 e 2000).

Diante de todos os fatos já citados (BACH *et al.*, 2006; QUI *et al.*, 2002; FICHER *et al.*, 2003; ZEDNICEK *et al.*), o Nb_2O_5 são empregados para a produção de capacitores eletrolíticos sólidos, possuem uma ampla gama de propriedades interessantes que tornam este sistema adequado para muitas aplicações diferentes. A alta constante dielétrica faz do Nb_2O_5 um material de escolha para dispositivos complementares de metal-óxido-semicondutor (CMOS) ou diodos de túnel MIM, ou capacitores MIM (KUKLIK *et al.*, 2001).

As propriedades foto e eletrocrômicas do Nb_2O_5 também são comumente explorada como vantagens, sendo capazes de alterar a cor de filmes finos(MACEK *et al.*, 1998; AEGERTER *et al.*, 2001; ROMERO *et al.*, 2009). Também tem sido usado como fotoeletrodo para células solares sensibilizadas a corantes (DSSCs)como uma alternativa a, ou em conjunto com, TiO_2 (LE VIET *et al.*, 2010; AEGERTER *et al.*, 2001; ABDUL RANI *et al.*, 2013; BAREA *et al.*, 2011), oferecendo tensões de circuito aberto mais altos (JOSE *et al.*, 2011) e a possibilidade de obter um maior coeficiente de absorção de luz pela indução de deficiências de oxigênio (CUI *et al.*, 2015).

Outra vantagem do Nb_2O_5 explorado em pesquisas são sua aplicação como catalisador (TANABE *et al.*, 2003). Dada a sua alta atividade catalítica, seletividade a baixas temperaturas e estabilidade, especialmente de hidratos amorfos $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, tem sido usado para catalisar diferentes tipos de reações, como esterificação, hidrólise, desidratação, condensação ou alquilação (NOWAK *et al.*,1999; TANABE *et al.*, 2003). O uso de pentóxido de nióbio como catalisador para o armazenamento de hidrogênio também foi relatado (FAN *et al.*, 2008). A aplicação de Nb_2O_5 em baterias de lítio (VIET *et al.*, 2010; AEGERTER *et al.*, 2001), sensores de umidade (KURIOKA *et al.*, 1993), biossensores eletroquímicos (CHOI *et al.*, 2008).

A produção de filmes finos de Nb_2O_5 dopados com terras raras para guias de ondas ópticos e amplificadores também foram relatados (AQUINO *et al.*, 2013).

O pentóxido de nióbio também pode ser utilizado como revestimentos para lentes e óculos ópticos, aproveitando seu baixo coeficiente de absorção óptica, alto índice de refração, estabilidade química, térmica e resistência mecânica (ECKERT *et al.*, 2001). A transparência óptica Nb_2O_5 são tradicionalmente observado em cerca de 90% na faixa visível, diminuindo consideravelmente os comprimentos de onda menores que 400 nm (KOVENDHAN *et al.*, 2011; CUI *et al.*, 2015; SCHERER, 2005; DHAR *et al.*, 2012).

Embora, a transparência seja dependente das deficiências de oxigênio, permitindo obter nanoestruturas negras de Nb_2O_5 com a finalidade de melhorar absorção da luz solar (CUI *et al.*, 2015). O Nb_2O_5 amorfo possui um índice de refração relatado entre 2,1 e 2,6 para comprimentos de onda visíveis, dependendo do método de síntese, microestrutura e tensão interna, superior ao HfO_2 e Ta_2O_5 (que também são usados em componentes ópticos) (SCHERER, 2005; VINNICHENKO *et al.*, 2009; HUNSCHE *et al.*, 2001).

Para Vinnichenko *et al.* (2009), o estresse mecânico são um dos principais problemas a serem resolvidos, a fim de alcançar alto índice de refração e baixos coeficientes de extinção. Ainda segundo Vinnichenko e col. (2009), descreveram a síntese de filmes de Nb_2O_5 com baixo estresse mecânico (-90 MPa) por pulverização reativa por magnetron pulsado em alto fluxo plasmático, o que lhes permitiram atingir índices de refração tão altos quanto 2,54 a 400 nm e uma coeficiente de extinção tão baixo quanto 6×10^{-4} a 400 nm.

3.2.6 Propriedades Biológicas do Pentóxido de Nióbio

Para Miyazaki e col. (2001), em suas pesquisas , relataram que um dos pré-requisitos fundamentais para se ter um material artificial, os mesmos tem que mostrar capacidade de ligação óssea(bioatividade). Nesta pesquisa, onde utilizaram géis de óxido de nióbio, obtidos pelo método sol-gel . Obtiveram camada superficial de apatita imersas em um ambiente corporal simulado. Foi observado que o gel possuía uma estrutura de fase amorfa ou uma fase ortorrômbica apresentando abundantes grupos

de Nb-OH. A formação de apatita também foi observada nos géis de óxido de nióbio, utilizando o mesmo método de preparado e tratados termicamente a temperaturas abaixo de 800°C e imerso em SBF por uma semana. Este estudo reafirma o resultado da pesquisa de Kokubo (1991), onde afirmou que material artificial para ter propriedade bioativa, o mecanismo de ligação óssea, tem que formar uma camada de apatita na superfície, quando forem utilizadas para reparos de defeitos ósseos.

Essa formação de apatita pode ser reproduzida em um fluido corporal simulado (SBF) com concentrações de íons quase iguais às do plasma sanguíneo humano (KOKUBO,1991).Sabe-se que a formação da camada de apatita são iniciada pela nucleação heterogênea da apatita na superfície do material. (OHTSUKI *et al.*,1992; TANAHASHI *et al.*,1997).

Certos grupos funcionais como Si-OH, Ti-OH, Zr-OH, Ta- OH (OHTSUKI *et al.*,1992; LI *et al.*,1994; MIYAZAKI *et al.*,1997; UCHIDA *et al.*,1998), grupos carboxila e grupos fosfato (TANAHASHI *et al.*,1997) são conhecidos por serem eficazes para tais nucleação heterogênea. Essa descoberta levou a um novo designe de materiais bioativos, como o tratamento químico e térmico de metal de titânio e híbridos orgânico-inorgânicos com bioatividade. (KIM *et al.*, 1996; CHEN *et al.*, 1999). Segundo Pypen *et al.* (1997), o nióbio tem sido usado para melhorar a trabalhabilidade e as propriedades mecânicas e propriedades químicas do metal de titânio. O nível de citotoxicidade do óxido de nióbio é tão baixo quanto o do óxido de titânio. (OKAZAKI *et al.*,1996; OKAZAKI *et al.*,1992). Devido a essas características,nióbio tem se tornado um componente útil para a fabricação de ligas de titânio sem vanádio, como os biomateriais (MIYAZAK *et al.*,2001). Reforçando a definição de biocompatibilidade.

HENCH *et al.* (1993), define um biomaterial como um substrato artificial que provoca adesão, ou outra resposta biológica favorável, ao hospedeiro no hospedeiro implantado.Para estes pesquisadores, BOYAN *et al.*, 2001; BOYAN *et al.*, 2002; LOSSDORFER *et al.*, 2004; WASHBURN *et al.*, 2004), a biocompatibilidade de vários revestimentos de metal óxido foi comparado com o objetivo de variar a estrutura da superfície de um sistema de revestimento. Foram confeccionados modelos para testes de função celular. A viabilidade de osteoblastos em Al₂O₃, Nb₂O₅, Ta₂O₅, TiO₂ e O ZrO₂ foi comparado. Dentre eles a camada superficial de Nb₂O₅ foi selecionado como model para estudar as características da função osteoblástica em correlação com a rugosidade da superfície. A biocompatibilidade dos revestimentos de óxido metálico

Al_2O_3 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , TiO_2 e ZrO_2 foram testados com MC3T3-E1 células de osteoblastos da calvária murina. A viabilidade celular foi testada medindo a proliferação celular, atividade metabólica, e tamanho da célula. A estrutura da superfície foram examinada por meio de microscopia. Foi visto que o revestimento amorfo de Nb_2O_5 apresentava-se muito suave e comparável ao vidro. Os revestimentos cristalinos são muito mais ásperos (BOYAN *et al.*, 2001; BOYAN *et al.*, 2002; LOSSDORFER *et al.*, 2004; WASHBURN *et al.*, 2004).

Ainda segundo os pesquisadores (BOYAN *et al.*, 2001; BOYAN *et al.*, 2002; LOSSDORFER *et al.*, 2004; WASHBURN *et al.*, 2004), no geral, o óxido de nióbio foi escolhido para a investigação da influência da rugosidade nanonizada nas interações osteoblásticas devido à sua excelente biocompatibilidade. Além disso, Nb_2O_5 não mostra fase de transformação dentro da faixa de temperatura de 450 a 750°C. Isso foi importante porque estrutura cristalina deve permanecer constante para todo o tratamento térmico e temperaturas de calcinação usadas nesta investigação. O revestimento na superfície de implante com o Nb_2O_5 mostrou uma clara coerência da migração, adesão e processos de produção de colágeno-I com a estrutura da superfície. Quanto mais lisa a superfície, mais rapidamente os processos de migração e adesão celular são concluídas. (BOYAN *et al.*, 2001; BOYAN *et al.*, 2002; LOSSDORFER *et al.*, 2004; WASHBURN *et al.*, 2004).

Para Velten *et al.* (2004) e Covani *et al.* (2007) a aplicação do Nb_2O_5 na área biomédica foi iniciado recentemente devido ao uso do titânio e ligas de aço na biomedicina. O pentóxido de nióbio tem mostrado propriedades, como o crescimento de cristais de hidroxiapatita quando em contato saliva humana (KARLINSEY *et al.*, 2006) e tem sido usado como revestimento anti-alérgico em endopróteses com resultados favoráveis, surgindo como uma alternativa para o desenvolvimento de compostos, graças a sua biocompatibilidade e resistência a desgaste. (BERGSCHMIDT *et al.*, 2011).

Koizum *et al.* (2006), tiveram como objetivo em sua pesquisa, avaliar o comportamento de colagem de dois adesivos de resina acrílica unidos à liga de titânio-alumínio-nióbio-Ti-6Al-7Nb com dois condicionadores metálicos. O uso de titânio e ligas de titânio para restaurações de estruturas de próteses dentárias e próteses fresadas aumentaram substancialmente. Essa tendência foi atribuída ao desenvolvimento de técnicas de laboratório, materiais de moldagem, máquinas de

fundição e projeto / fabricação assistida por um sistema de computador (CAD / CAM). Embora a maioria das peças fundidas de titânio funcionem com sucesso, vários problemas associados à sua aplicação clínica foram observados. Uma destas características foi a resistência mecânica insuficiente do titânio na fabricação de próteses parciais fixas de longo do tempo (FPDs) e grandes estruturas de próteses removíveis. Para superar essa deficiência, associaram a liga de titânio com outras ligas, alumínio e nióbio. Dentre as ligas de titânio relatadas para uso médico e odontológico, a liga titânio-alumínio-nióbio (Ti-6Al-7Nb), foi a que obtiveram resultados mais satisfatório, quando esses material sofrem o processo de fundição para aplicações odontológicas em virtude de suas propriedades mecânicas aprimoradas e resistência à corrosão.

Robert *et al.* (2006), em seu trabalho, “Bioatividade de novas microestruturas cristalinas Nb₂O₅ automontadas em salivas simuladas de humanos”, onde utilizaram uma folha de nióbio anodizada em uma solução de eletrólito de HF (aq) mais sal de sódio para produzir Nb₂O₅ automontado e cristalino. O óxido resultante foi imerso em saliva simulada e em saliva humana combinada. As imagens de MEV revelaram depósitos minerais substanciais desenvolvidos nos microcones automontados. A análise por EDS mostrou que as fases minerais foram altamente seletivas ao cálcio e ao fósforo. A DRX e a EPMA sugeriram que os depósitos nucleados da saliva humana foram resultados da combinação de vários minerais de Ca — P, incluindo fosfato de cálcio amafino-cálcio, fosfato tricálcico e apatitas pouco cristalinas.

Ainda segundo Robert e *col* (2006), os depósitos nucleados a partir de saliva simulada, encontrada nas análises de DRX e Raman indicaram que a fase mineral da HAp foi predominantemente. Esses resultados demonstraram, pela primeira vez, que um substrato cristalino organizado pode ser ativado para a nucleação Ca-P em soluções salivares supersaturadas. Para uma maior confiabilidade dos resultados, os pesquisadores que seja utilizado um substrato que facilite a nucleação primária pelo menos tão bem quanto não melhor que a capacidade do próprio hospedeiro.

Segundo Ramírez *et al.* (2010), para melhorar a superfície dos implantes dentários, utilizaram filmes finos à base de nióbio cobrindo os substratos de aço inoxidável (SS) para avaliar o quanto biocompatíveis eles seriam ao longo da vida útil do aço inoxidável em implantes dentários. Filmes finos de nitreto de nióbio e óxido de nióbio foram depositados ao redor sob condições padrão da deposição sem

polarização do substrato ou aquecimento. A biocompatibilidade das superfícies foi avaliada testando a adesão celular e viabilidade / proliferação de células humanas de cementoblastos durante diferentes tempos de cultura, por 7 dias. A resposta dos filmes foi comparada ao substrato nu e pedaços de Ti6Al4V. As propriedades físico-químicas dos filmes foram avaliadas por diferentes meios de significância: Difração de raios-X, espectroscopia de retrodispersão de Rutherford e medidas de ângulo de contato.

Ainda segundo Ramírez *et al.* (2010), se fazia necessário prolongar a vida útil dos implantes: aumentando a sua resistência a corrosão e a osseointegração. A utilização de metais como: alumínio (Al), níquel (Ni), ferro (Fe), vanádio (V) e cobalto (Co), poderiam gerar efeitos biológicos adversos que afetariam o metabolismo celular (SARMIENTO-GONZALEZ *et al.*, 2009). Ainda segundo os autores, o objetivo do estudo era encontrar um revestimento que tivesse desempenho semelhante ou melhor as das ligas de Ti com relação as propriedades de biocompatibilidade e osteogênese, para que pudesse melhorar a resistência à corrosão do aço inoxidável. Deste nodo, filmes de óxido de nióbio foram previamente produzidos por magnetron sputtering, onde c-NbN cristalino, onde o Nb₂O₅ foi depositados em substratos de aço inoxidável por pulverização por magnetron, reafirmando de forma geral, tendências entre condições de deposição e propriedades físico-químicas, incluindo o fato de que os filmes crescidos seriam amorfos e que a composição dependia principalmente da pressão parcial de oxigênio (VENKATARAJ *et al.*, 2001). Na avaliação da fixação, viabilidade, aderência e proliferação dos cementoblastos a proliferação sugeriu que ambos os revestimentos poderiam melhorar o desempenho dos implantes dentários de aço inoxidável, uma vez que a superfície de dureza, resistência à corrosão e resposta biológica foram melhoradas. Além disso, a avaliação biológica mostrou que a biocompatibilidade da superfície poderia ser melhorada por qualquer um dos dois filmes. Em termos de toxicidade e proliferação celular, a resposta dos filmes foram semelhantes, embora ligeiramente menor, do que a liga de titânio.

Em 2013, Leitune *et al.*, desenvolveram uma resina adesiva com incorporação de pentóxido de nióbio onde avaliaram suas propriedades. Utilizaram uma resina adesiva experimental e adicionaram a formulação 0, 5, 10 e 20% em peso de Nb₂O₅. O pentóxido de nióbio foi caracterizado por difração de raios X, área superficial, tamanho de partícula, micro-Raman, microscopia eletrônica de varredura e a eficácia da silanização. As resinas adesivas formuladas foram avaliadas na microdureza, grau

de conversão, radiopacidade e caracterização da interface (resina / dentina) por micro-Raman. Obtiveram como produto final do estudo, partículas com uma fase cristalina monoclinica com grupos químicos típicos e tamanho médio micrométrico. A microdureza e a radiopacidade aumentaram com maiores quantidades de Nb_2O_5 e as partículas foram capazes de penetrar nas camadas híbridas.

Segundo citado pelos autores, Leitune e col (2013), esta radiopacidade foi aumentada pela incorporação do Nb_2O_5 ao materiais restauradores de maneira muito positiva, melhorando com precisão o diagnóstico de recorrentes cárie (MURCHISON *et al.*, 1999; GOSHIMA *et al.*, 1990), além do mais, um grande número de falsos positivos nos diagnósticos pode ser explicado pelos materiais usados pela baixa radiopacidade. Deste modo, os autores concluíram, que a incorporação do pentóxido de nióbio aumentava a radiopacidade, microdureza e taxa de polimerização da resina adesiva experimental e poderia ser uma alternativa para biomateriais à base de polímeros e que poderiam ser usado para produzir resinas adesivas com propriedades aprimoradas.

Segundo Collares *et al.* (2014), a partir de resinas adesivas à base de metacrilato, incorporando pentóxido de nióbio a concentrações de 2,5 e 5% em peso a uma resina adesiva. Imergiram o material em solução de fluido corporal simulado a uma temperatura de 30°C por períodos de 1, 7 e 28 dias respectivamente. Através dos ensaios da microscopia Raman, observaram mudanças na intensidade de pico com as proporções de 2,5 ou 5% de pentóxido de nióbio que foi de 962cm^2 com relação a liberação do fosfato. Concluíram que o potencial de resinas adesivas dopas com pentóxido de nióbio, estimulavam a deposição de fosfato nas superfícies dentárias. Os pesquisadores avaliaram o Nb_2O_5 como preenchedor de resinas adesivas e cimentos endodônticos à base de metacrilato melhorando a microdureza Knoop e a radiopacidade desses materiais (LEITUNE *et al.*, 2013).

Lima e col. (2016), em seu estudo para caracterização do Nb_2O_5 como incremento a ser utilizado na odontologia como material radiopacificador. Utilizaram a Hap sinterizada a 900°C pelo método úmido de precipitação. Que de acordo com Barros (2013) a hidroxiapatita era um biomaterial de baixa radiopacidade. Sendo assim, prepararam duas amostras: HAp (pura) e HAp com 20% de óxido de nióbio (1,6g de HAp + 0,4g de Nb_2O_5). A amostra HAp/Nb foi colocada em placa com agitação magnética por um período de 1h em temperatura ambiente, e levada a estufa para

secagem a 120°C por 24h. Avaliaram a radiopacidade do Nb₂O₅ conferida a HAp, seguindo o protocolo preconizado pela ISO 6876/2001, onde espécimes padronizados medindo 10mm de diâmetro e 1mm de espessura foram confeccionados em prensas, colocados sobre um filme radiográfico oclusal e radiografados. Deste modo, concluíram que o Nb₂O₅ era um material radiopacificador promissor que poderia ser acrescentado em materiais odontológicos.

Altman e *col.* (2016) em um dos seus experimentos, desenvolveram um adesivo ortodôntico experimental com a adição de fosfato de vidro contendo pentóxido de nióbio (PIG-Nb) e avaliaram a interferência do nióbio nas propriedades do adesivo. Chegando à conclusão, que a adição de PIG-Nb aos adesivos ortodônticos atuaram como uma fonte de cálcio e fosfato para locais suscetíveis ao redor de braquetes, impedindo a perda mineral, fornecendo propriedades adequadas para aplicações ortodônticas.

De acordo com Balbinot *et al.* (2018), a adição de nióbio aos biomateriais trouxe vários benefícios como: à redução de citotoxicidade (DSOUKI *et al.*, 2014); aumento da atividade da fosfatase alcalina (OBATA *et al.*, 2012); aumentando a calcificação em defeitos ósseos e melhorando propriedades biológicas em superfícies metálicas (PRADHAN *et al.*, 2016; PRADEEP PREMKUMAR *et al.*, 2017). O nióbio (Nb) apesar de ser um metal estava demonstrado alta biocompatibilidade em diversos estudos em materiais médicos mostrando potencial para aumentar propriedades do vidro. (LOPES *et al.*, 2014; PAULIN e RAJENDRAN, 2016).

Ainda segundo Balbinot *et al.* (2018), o nióbio contendo vidros bioativos foram sintetizados em pó e andaimes para abordagens de regeneração óssea. Os vidros com adição de nióbio promoveram uma maior mineralização com maior rapidez nas células pré-osteoblásticas *in vitro* quando comparadas com células bioativas óculos sem nióbio. Para pós de vidro, a concentração de 5mg apresentou maior mineralização após 14 dias de cultivo enquanto para andaimes, maior % de área mineralizada foram encontrada após 7 dias. Neste estudo o nióbio foi aplicado para formar rede, ligando-se à matriz vítrea, levando à formação de Nb-O- Si e Nb- O- P. Presença desta estrutura estava relacionada com maior estabilidade da cadeia e redução da liberação de íons. Aumentando a capacidade de osteoindução em biomateriais (LI *et al.*, 2017).

Seguindo como a pesquisa de Balbinot *et al.* (2018), o nióbio foi

encontrado como Nb_2O_5 em análise de difração de raios X. Tanto em pó quanto em andaimes. Estabelecendo a bioatividade desses materiais, através da sua imersão em SBF mostrando o aumento e a deposição do CaP nos revestimentos de nióbio. Essa capacidade dos vidros bioativos de liberar íons estava relacionada a modificações no pH nos tecidos circundantes. Deste modo, com o aumento do pH na interface material-implante imediatamente após implantação de vidro como íons Na, Ca, Si, P e Nb são liberados o Si na superfície do vidro adsorvendo H^+ em meio aquoso, levando ao aumento da concentração de OH^- e alcalinização (CERUTTI *et al.*, 2011). Este aumento no pH foi encontrado mais pronunciado para o pó de vidro. Para andaimes de vidro foi obtido um aumento gradual. Este aumento ocorreu principalmente nos primeiros 300s como resultado do deslocamento inicial de íons (HOPPE *et al.*, 2011; CERUTTI *et al.*, 2011).

Amorim *et al.* (2021), fizeram dopagem do pó de HAp com Nb_2O_5 para aumentar as propriedades físico-química biomaterial para aplicação em implantes ósseos. Essa dopagem foi realizada inicialmente com a obtenção da matéria primária, as escamas de *Arapaima gigas* (pirarucu). Para obtenção dos pós HAp foi empregada uma rota de síntese utilizando tratamento térmico de 700°C por 2h com uma faixa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Segundo os pesquisadores, este procedimento organizou a eliminação da parte orgânica deixando apenas cristais de HAp. Isso foi conseguido por indução de energia térmica (KONGSRI *et al.*, 2013; PANDA *et al.*, 2013). Para a obtenção do Nb_2O_5 , foi utilizado a solução de cloreto de nióbio pela adição de 0,27 g de cloreto de nióbio (Sigma, 99%) e 100 mL de etanol, onde foram colocados em um recipiente e a mistura foi agitada intensamente por 10 min. Foi adicionado uma quantidade de cloreto de nióbio para substituir 1% em peso de Ca por Nb foi adicionado à solução. A partir daí, pó de HAp já obtido foi adicionado a solução de cloreto de nióbio. O extrato foi obtido pela mistura, sob agitação através de um agitador magnético que forneceu a liberação do Ca^{2+} e PO_4^{3-} íons para a reação de substituição do íon Nb. A solução foi filtrada. E lavada por 3 vezes com água desionizada (30ml), removendo íons não reagentes. A solução foi seca em um forno elétrico a 110°C por 24h. A solução foi tratada em um forno mufla por 3h a uma temperatura de 900°C em uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Foi realizado o peneiramento (325 mesh).

De acordo com as análises de Amorim *et al.* (2021), o DRX após refinamento foi obtida uma HAp com estrutura monoclinica de acordo com o padrão ICSD

(26204) com picos bem definidos na faixa de 20° a 35°. Apresentou fases secundárias com picos de baixa intensidade devido ao cálcio e fósforo subprodutos (DOD SANTOS *et al.*, 2017). O DRX do material composto por HAp-Nb, os picos da curva HAp-Nb foram compostos pelas fases HAp, CaNb_2O_6 e Nb_2O_5 . Isso foi resultado da substituição de íons de cálcio por íons de nióbio observado nos picos 25°, 33°, 35°, 46° e 50° (DEMIRKOL *et al.*, 2013). De acordo com Wei *et al.* (2019), as fases obtidas após o refinamento de dados de DRX, a existência de óxido de nióbio na matriz de HAp permitiu uma aplicação possível em implantes e restaurações osseas. Pois a HAp dopada com Nb_2O_5 apresentou melhoras tanto nos aspectos biológicos como nas propriedades mecânicas. Permitindo a esse biocomposito melhorar a interação com o tecido ósseo.

3.3 HIDROXIAPATITA (HAp)

Sabe-se que durante os processos de biomineralização que vivem, os organismos, são capazes de cristalizar e depositar uma ampla gama de minerais (DOROZHKIN *et al.*, 2010; NUDELMAN *et al.*, 2012). Entre eles estão os fosfatos de cálcio produzidos em vertebrados (ossos e dentes), mas também patológico (cálculos e pedras dentárias e urinárias, lesões ateroscleróticas) e de tecido (DOROZHKIN *et al.*, 2010; NUDELMAN *et al.*, 2012).

Os tipos de fosfatos de cálcio variam nas fórmulas de produtos químicos e valores de solubilidade. Os ossos são um sistema complexo composto por hidroxiapatita (HAp) e fibrilas de colágeno tipo I. A hidroxiapatita (HAp) representa 70% dos ossos, enquanto o colágeno 20% e água em torno de 10% (DOROZHKIN *et al.*, 2010); SADAT-SHOJAI *et al.*, 2013; TATHE *et al.*, 2010). Sabe-se que a fórmula química e as propriedades da hidroxiapatita sintética são similares àqueles do principal constituinte inorgânico dos ossos e dentes. (DOROZHKIN *et al.*, 2010); SADAT-SHOJAI *et al.*, 2013; TATHE *et al.*, 2010).

A hidroxiapatita (HAp) foi introduzida pela primeira vez na odontologia por NERY *et al.* (1975) como material de preenchimento para defeitos intraorais. Como o biomineral é o principal constituinte do esmalte e da dentina, a hidroxiapatita é responsável por sua dureza, propriedades mecânicas, bem como excelente bioatividade e biocompatibilidade (KANTHARIA *et al.*, 2014).

A hidroxiapatita (HAp) é um mineral que se apresenta naturalmente poroso com uma considerável área de superfície, apresentando características como: resistência a corrosão e mecânicas elevadas, termodinamicamente estável, biocompatibilidade e radiopacidade aceitáveis o tornam uma alternativa para uso como radiopacificador em produtos odontológicos. Assim, este mineral vem sendo amplamente aplicado como um biomaterial para aplicações ortopédicas e odontológicas para reparar ou substituir tecidos duros, e também como a entrega de sistemas de drogas. (MESTIERI *et al.*, 2014).

No que diz respeito à apatita (por exemplo, hidroxiapatita (HAp) um requisito de semeadura heterogênea indiscutível ainda não é conhecido. Como resultado, existem inúmeros relatórios sobre vários materiais que incluem a apatita. No entanto, além de sua bioatividade e biocompatibilidade, sua resistência mecânica e estrutura porosa são também importantes quando implantado no corpo humano (HUANG *et al.*, 2011; XIAO *et al.*, 2016). Além disso, deve haver adequado osteocondutor, osteoindutor e propriedades osteointegrativa do material (XIAO *et al.*, 2016). Similaridade da hidroxiapatita ao componente inorgânico da matriz ossea que contribui para o desenvolvimento de métodos de fabricação e preparação sintética de HAp, que pode ser designada em aplicações biomédicas para reparar tecidos duros ou como sistemas de entrega de drogas. O uso de HAp como substituto ou substituição óssea inclui osso completo ou parcial aumento, preenchimento de ossos e dentes ou revestimento em ortopedia e implantes dentários.

Um exemplo pioneiro é o Bioglass, segundo Hench *et al.* (1971), por ser uma biocerâmica usada clinicamente em implantes ósseos e dentários em todo o mundo devido à sua reconhecida capacidade de nucleação da hidroxiapatita. As empresas de biovidro predominantemente SiO_2 , Na_2O , CaO e P_2O_5 exibem bioatividade quando os constituintes são combinados na porcentagem de peso apropriada (HENCH *et al.*, 1984).

Segundo Hench (1993), o mecanismo de bioatividade origina-se da troca iônica de Na^+ com H^+ . A inclusão de H^+ modifica a rede de sílica e, eventualmente, leva a uma camada rica em SiO_2 que atrai grupos Ca^{2+} e PO_4^{3-} à superfície para formar uma camada $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5$. Esta fase amorfa, mais tarde cristaliza com a incorporação de OH^- e CO_3^{2-} (LIN *et al.*, 2003).

Os fosfatos de cálcio (CaPs), como: hidroxiapatita, fosfato de cálcio amorfo ou

fosfato de tetracálcio, tem sido investigados para preenchimentos com objetivo de obter compósito de resina dentária com propriedade de liberação de minerais em comparação com partículas inorgânicas de bioinertes (CORREIA *et al.*, 2015; ZHANG e DARVELL, 2011).

A hidroxiapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)^6(\text{OH})^2$) representa, graças à sua boa taxa de troca de cátions com metais, um material ativo muito promissor na liberação de moléculas antimicrobianas ou íons (ou seja, prata, cobre e zinco). Esta carga foi capaz de aumentar potencialmente a força de ligação entre restauração e dente com a formação de um interlayer Ca-P estável (ZHANG *et al.*, 2011). Considerando-se que em uma resina comercial a principal razão para a falha de restaurações posteriores é o comportamento frágil das partículas de quartzo, o uso de cargas de hidroxiapatita tem demonstrado proporcionar maior transferência de carga e favorecer mecanismos de endurecimento. Além disso, aumenta o módulo de flexão e tenacidade à fratura de resinas não preenchidas (SANTOS *et al.*, 2002; ARCE *et al.*, 2004; LEZAJA *et al.*, 2013).

A partícula de enchimento pode ser diferenciada com base em propriedades químicas, morfológicas, e parâmetros dimensionais. As partículas inorgânicas mais comumente usadas são silicone dióxido, silicatos de boro e silicato de alumínio e lítio; muitas vezes o quartzo é parcialmente substituído com estrôncio, titânia, zinco, bário, alumínio e/ou zircônio e pela diatomita. A primeira carga normalmente usada para materiais de restauração dentária foi o dióxido de silício, denominado sílica (ou quartzo quando está no estado cristalino). Pode ser considerado base para outras classes de cargas, tais como cargas de vidro ou silicatos (HABIB *et al.*, 2016).

Outra tipologia de carga é representada por partículas compostas pré-polimerizadas. Nesta tipologia de classe, o material de enchimento é misturado com a resina não polimerizada antes de sua incorporação na matriz, permitindo assim a redução da viscosidade e o aumento da carga do material de enchimento. Menor encolhimento e maior tenacidade à fratura são mostrados para esse tipo de carga. A hidroxiapatita demonstrou melhor desempenho mecânico graças à melhor interação com a matriz e foi sugerida como transportador para fornecer moléculas bioativas. (FABIANO *et al.*, 2019).

Para Fabiano *et al.* (2019), a principal causa de falha dos compósitos comerciais (resinas), de fato, se deve à formação de trincas e sua propagação nas

regiões entre resina e carga; por outro lado, o uso de partículas em nanoescala marcou a redução desse fenômeno por meio das melhores interações interfaciais entre a fase orgânica e inorgânica, bem como a redução dos coeficientes de expansão térmica, baixo encolhimento e aumento da área superficial.

Nesse sentido, para melhorar a estabilidade e as propriedades físico-mecânicas da resina composta odontológica, a HAp foi ser considerada um material eficaz para preenchimento no campo da odontologia. (HABIB *et al.*, 2016).

3.3.1 Matéria Prima da Hidroxiapatita

A hidroxiapatita ocorre raramente na natureza, porém sua estrutura é similar a fluorapatita (com o OH⁻ ocupando os sítios do F⁻) (LOGAN *et al.*, 1995). Esses minerais ocorrem como constituintes de várias rochas ígneas como carbonatitos, granitos, sienitos, sienitos nefelínicos, dioritos, pegmatitos (de onde provêm os cristais de maior tamanho) e metamórficas como o gnaiss, micaxisto, calcário cristalino etc. Aparece também como resíduo em alguns filões metalíferos de alta temperatura (cassiterita, volframite etc.). Especialmente em calcários cristalinos (ELLIOT, 1994).

3.3.2 Estrutura e Características Cristalográficas da Hidroxiapatita

A hidroxiapatita estequiométrica (pura) possui fórmula química: $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ com as seguintes porcentagens em peso: 39,9% Ca, 18,5% P e 3,38% OH, com uma razão Ca/P=1,67. Entretanto estas hidroxiapatitas puras ou estequiométricas não estão presentes em sistemas biológicos. As hidroxiapatitas biológicas têm sido descritas como apatitas deficientes de cálcio, não estequiométricas, impúras, ou em alguns casos, como no esmalte dentário, hidroxiapatitas carbonatadas (WHEELER; LEWIS, 1997).

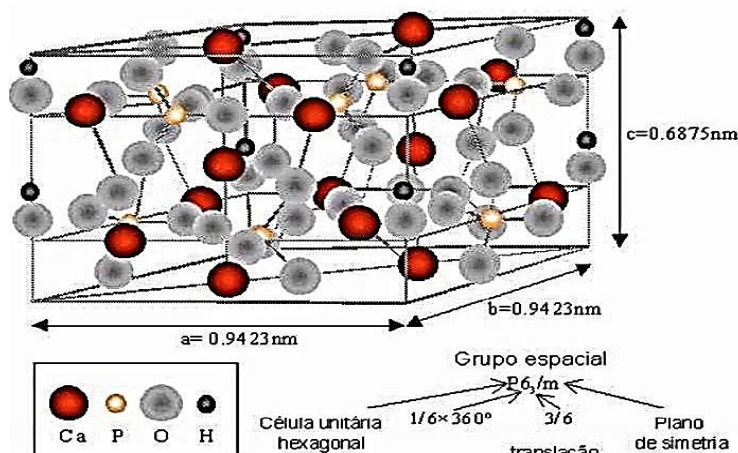
Na sua forma natural, ou seja, quando encontrada na natureza, a hidroxiapatita é precariamente cristalina, os cristais têm formas de agulhas, bastonetes ou placas medindo aproximadamente de 30 Å a 50 Å de largura e até 600 Å de comprimento (VOLKMER, 2006). No entanto, quando aquecidas a temperaturas acima de 250°C, acontece a transição alotrópica da forma

monoclínica para hexagonal (AOKI, 1991 e ROSSI, 2008). Além disso, o aumento da temperatura, faz com que haja uma maior difusão de substâncias dentro da amostra, permitindo que o material amorfo existente no meio possa aderir aos cristais, provocando o crescimento deste e aumentando assim a sua cristalinidade (MIRSA, 1984).

Algumas impurezas, ou substituições parciais da hidroxila por íons cloreto ou fluoreto, estabilizam a forma hexagonal a temperatura ambiente. Por esse motivo, a hidroxiapatita estequiométrica não ocorre em sistemas biológicos, sendo sempre encontrada na conformação hexagonal (FERNANDEZ *et al.*, 1999). A hidroxiapatita encontrada na natureza pode conter pequena quantidade, cerca de 3% em massa, de íons trivalentes (íons terras raras), exercendo efeito estabilizador (ZAKHAROVA *et al.*, 1992).

Quando a HAp apresenta estrutura pertencente ao sistema hexagonal (grupo espacial P6₃/m) onde P indica o sistema hexagonal primitivo. O 6 significa eixo principal rotacional de ordem 6 ($360/6 = 60$ graus) e o 3 significa deslocamento de $3/6 (= 1/2)$ na direção do eixo principal que é o de ordem 6, ou seja, deslocamento de meia célula unitária, e o m significa plano perpendicular, portanto, perpendicular ao eixo principal de ordem 6. Com parâmetros de rede $a=b=0,9423 \text{ \AA}$ e $c=0,6867 \text{ \AA}$ e densidade $3,15 \text{ g/cm}^3$ (ANDRADE, 2004). Como visto na **Figura 3**.

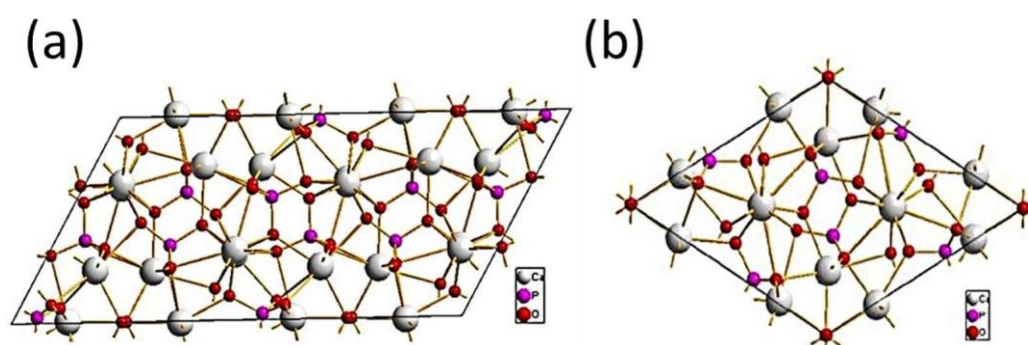
Figura 3. Forma Cristalográfica da HAp



Fonte: AOKI, 1991.

Outra conformação é a monoclinica que são obtida quando há um deslocamento das hidroxilas, causando uma deformação na rede, apresentando o grupo espacial P21/b, e parâmetros de rede $a = 0,9421 \text{ nm}$, $b = 2a$ e $c = 0,6881 \text{ nm}$ (ELLIOT, 1994). Observado na **Figura 4(a)** e **4(b)**. Contudo, apenas a fase hexagonal é de importância prática, porque a forma monoclinica desestabiliza-se facilmente (BOANINIA *et al.*, 2010).

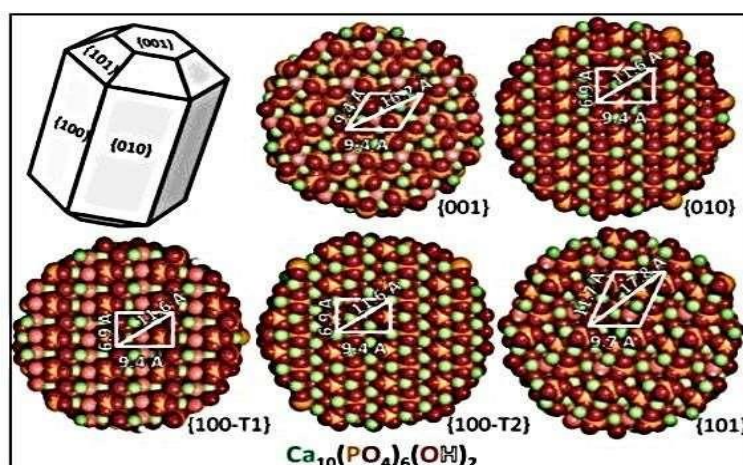
Figura 4. Conformação (a) Hexagonal e (b) Monoclinica da Hidroxiapatita



Fonte: ARAÚJO, 2016.

Contudo, levando em conta, a estrutura hexagonal, as principais fases dos cristais da HAp podem ser descritas especialmente pelos planos $\{010\}$, $\{101\}$ e $\{010\}$, e pelos planos terminais $\{100\}$ -T1, $\{001\}$ -T2 em seus extremos (MASICA *et al.*, 2010). Como é visualizado na **Figura 5** abaixo.

Figura 5. Principais planos cristalinos da estrutura hexagonal da hidroxiapatita

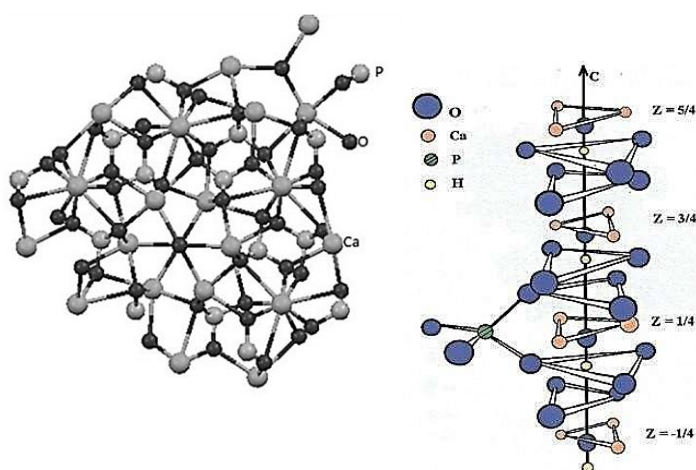


Fonte: (MASICA *et al.*, 2010)

Devido à ordenação da simetria dos sítios cálcio, as coordenadas podem ser representar a estrutura da hidroxiapatita como sendo: $4\text{Ca}(1)^{2+} 6\text{Ca}(2)^{2+} [\text{P O}(1) \text{O}(2) 2^{\circ} (3)] 6 3\text{-(O}(4) \text{H)} - 2$; em que quatro cálcios ocupam o sítio de Ca (1) e seis o sítio de Ca (2). Os dois sítios de cálcio tem a seguinte simetria: i) o sítio Ca(2) possui simetria Cs com seis vizinhos formando um poliedro distorcido de quatro oxigênios: 1 O (4), 1 O (2), 2 O(3) mais próximos e outros 2 O(3) mais afastados; ii) os sítios de Ca(1) com simetria C3 estão ligados a dois grupos de oxigênios: 3 O(1) e 3 O(2) formando um paralelepípedo de base triangular orientados ao longo do eixo c, observada na **Figura 6** e **Figura 7** abaixo.

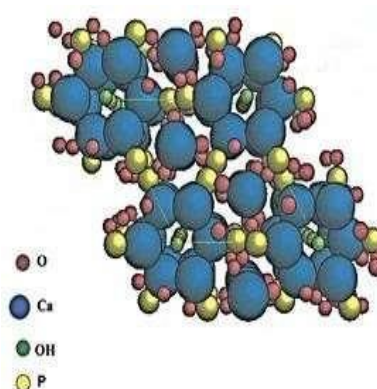
6. O sítio de Ca(2) possui simetria mais desordenada que o sítio de C(1).

Figura 6. Estrutura de Hidroxiapatita longo do eixo C



Fonte: (ELLIOT,1994).

Figura 7. Estrutura de Hidroxiapatita-Célula Únitária

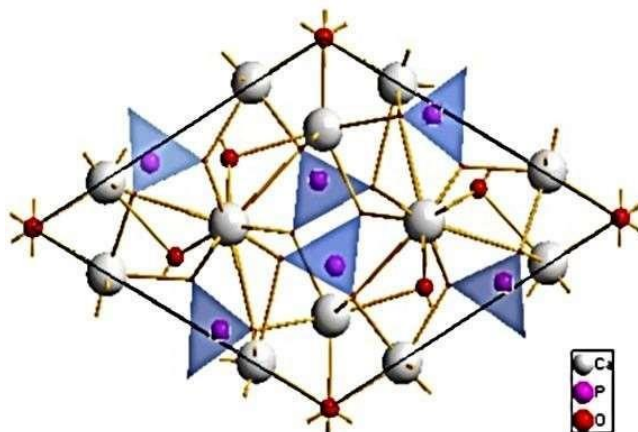


Fonte: (KAY et al.,1964)

Pode-se observar também, que a estrutura da HAp apresenta dois sítios de cálcio distintos, e tal evidência proporciona implicações relevantes para o material, uma vez que suas propriedades estruturais podem ser comprometidas dependendo do sítio ocupado pelo cátion de uma impureza (HEIMANN, 2013). Também na estrutura, é possível observar os tetraedros dos grupos PO_4^{3-} que estão arranjados, de tal maneira que, possibilitam a formação de dois tipos de canais perpendiculares ao plano basal. Dos quatro átomos de oxigênio que constituem os grupos fosfatos, dois estão situados em

planos perpendiculares à direção do plano c, e os outros dois são paralelos a esta direção (BOANINIA *et al.*, 2010). Exemplicado através da **Figura 8** visualizado abaixo.

Figura 8. Tetraedros dos Grupos Fosfatos na Célula Unitária Hexagonal



Fonte: ARAÚJO, 2016

3.3.3 Fonte de Obtenção de Hidroxiapatita

3.3.3.1 Hidroxiapatita Derivada da Escama do Pirarucu (Arapáima Gigas)

Em um estudo realizado na UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS (2017), os pesquisadores obtiveram a hidroxiapatita natural e a sintética extraída da escama do peixe pirarucu (Arapáima Gigas) espécie típica da região. Segundo os pesquisadores o peixe tinha aproximadamente em peso e comprimento (29 Kg e 1,40m). Onde as escamas foram retiradas de forma manual com auxílio de uma pinça, totalizando 500 escamas. As escamas foram submetidas a uma análise prévia "in-natura" para análise da estrutura e composição química. Foi observado que as escamas apresentavam duas colorações, a parte branca e lisa, que ficava em contato com o couro e a parte escura e rugosa, que fica em contato com o meio externo. Observada na **Figura 9**.

Figura 9. Escama do peixe pirarucu (*Arapaima Gigas*)



Fonte: própria do autor (Material cedido pela UFAM-2017).

As escamas foram emergidas em água e aquecidas a 60°C por aproximadamente 20 minutos. E com auxílio de uma escova, a parte escura das escamas foram removidas. As escamas foram submetidas a uma terceira lavagem com água deionizada, para retirar os minerais da superfície. Após esta etapa, as escamas ficaram submersas em uma solução de ácido cítrico 0.02%, na proporção de 1:2 durante 20 minutos. Foram secadas e colocadas em uma bandeja metálica, levada a estufa a 60°C, por 24 horas

Para obtenção da HAp natural, os autores fizeram uma adaptação do estudo de Melo (2017) utilizando o tratamento térmico-alcálico. Pois segundo os pesquisadores, a escama do pirarucu consistia em um material de certa dureza e flexibilidade, que inviabilizava a moagem em moinhos comuns. Eles realizaram uma calcinação, com o intuito de remover a água estrutural, obtendo um pó com o tamanho dos grãos padronizado que passassem por uma peneira de 325 mesh (0,045 mm).

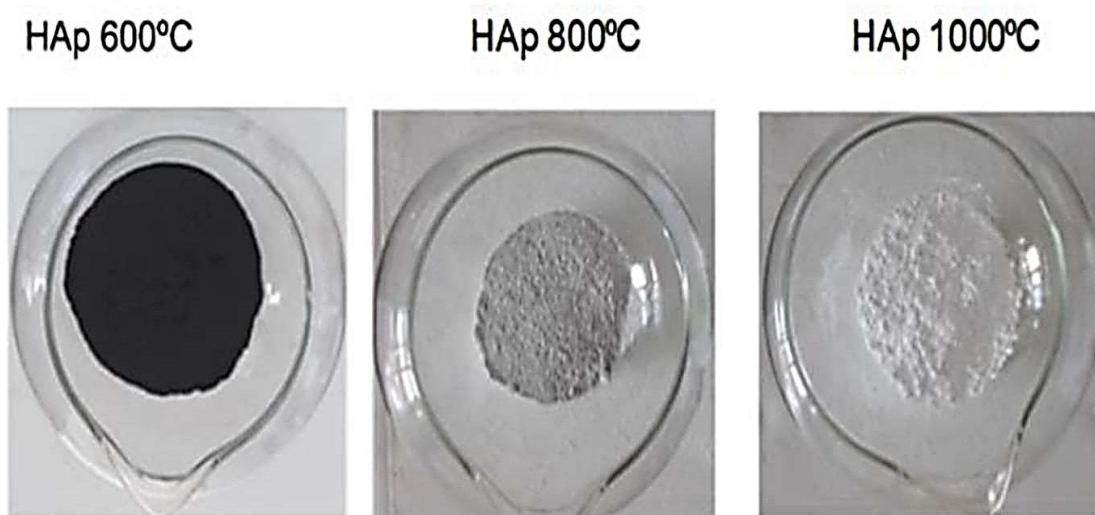
As escamas foram calcinadas, no forno Mufla Microprocessado - Q318M da marca QUIMIS, localizada no laboratório de soldagem da Universidade do Estado do Amazonas -UEA, em três diferentes temperaturas, 600°C, 800°C e 1000°C. O período de permanência de 8hrs, após atingir as temperaturas desejadas, a taxa de aquecimento foi de 10°C por minuto. Após a retirada da mufla, já calcinada, as escamas foram moídas manualmente com auxílio de pistilo e almofariz, em seguida peneirada, com

uma peneira de abertura 0,445 mm (320 mesh), para padronização da granulometria ABNT / ASTM 40 e TAYLER/MESH 35. Este procedimento foi realizado no laboratório de materiais da Universidade do Estado do Amazonas -UEA.

Os resultados derivaram a obtenção de três amostras em forma de pó, sendo a amostra calcinada a 600°C com um aspecto preto, 800°C com um aspecto acinzentado mais escuro e o de 1000°C com aspecto branco neve. Tal fato pode estar relacionado a possível presença de fração orgânica na amostra obtida da calcinação da escama a 600°C e 800°C.

Para o estudo em questão a escolha do pó de HAp se deu de forma visual. Como indicado **na Figura 10**. Sendo selecionada a HAp calcinada a temperatura de 1000°C. Pois o objetivo foi obter um novo compósito que apresentasse cores que fossem possíveis a serem utilizadas como material restaurador.

Figura10. Características dos pós de acordo com a temperatura de calcinação



Fonte: Elabora pelo próprio autor. (2022)

3.3.4 Propriedades da Hidroxiapatita

3.3.4.1 Propriedades Físicas e Mecânicas da Hidroxiapatita

A HAp constitui-se como maior componente do tecido duro humano, constituindo até 69% da massa óssea natural (VELJOVIC *et al.*, 2003; BEST *et al.*, 2008; COSTA *et al.*, 2009; LACERDA *et al.*, 2009; KIM *et al.*, 2011; RAVARIAN *et al.*, 2010; FARZADI *et al.*, 2011), além de diferentes proporções dos tecidos dentários, isto é, 96% do esmalte, 45% da dentina na forma de apatita carbonatada nanocristalina e 65% do cimento (CHEN *et al.*, 2009).

A HAp apresenta propriedades favoráveis como bioatividade, biocompatibilidade, degradação lenta, osteocondução, osteointegração e osteoindução. E já foi descrito na literatura que pode ser obtida através de várias fontes naturais: origem bovina, caprinos, galináceos, diversas espécies de peixes, conchas, corais entre outras. A HAp está comercialmente disponível a partir de uma fonte natural ou como HAp sintética. Foram relatados vários métodos para preparar pós sintéticos de HAp, que incluem química no estado sólido e métodos químicos úmidos. Para aplicações ósseas, HAp pura e compostos bifásicos com β -tricálcio-fosfato (β -TCP) tem sido amplamente investigado. A HAp é processada em corpos densos por sinterização e temperatura, estequiometria, pureza de fase, tamanho de grão das partículas e porosidade são parâmetros importantes de processamento. Além disso, porosidade (macro e microporosidade), tamanho das partículas, interconectividade de poros; morfologia; distribuição do tamanho dos poros e as propriedades da superfície influenciam a remodelação óssea. (CHETTY *et al.*, 2011).

Pode ser utilizada como material de contato entre componentes artificiais e tecidos humanos (CHIU *et al.*, 2007; MURAKAMI *et al.*, 2012), sendo aplicada na prática clínica na forma granular, densa ou porosa (VELJOVIC *et al.*, 2003; KOKUBO *et al.*, 2003; SOPYAN *et al.*, 2011).

Dentre as características de bioatividade da HAp, uma das que mais se destaca é a sua habilidade de formar ligações químicas com tecidos duros de sua vizinhança após a sua implantação, sendo este tipo de ligação estimulada pela liberação local de íons de cálcio pela hidroxiapatita (JARCHO, 1981).

Halouani *et al.* (1994) relataram a tenacidade à fratura da HAp prensada a quente com tamanhos de grão micrométricos e descobriram que o padrão da variação da tenacidade à fratura diminui com o aumento do tamanho dos grãos acima de 0,4 μm e diminui ainda mais com a diminuição do tamanho dos grãos. A resistência à tração, resistência à compressão e resistência à flexão de cerâmicas densas de HAp estão na faixa de 38 a 300 MPa, 120 a 900 MPa e 38 a 250 MPa, respectivamente. O módulo de Young de biocerâmica densa está na faixa de 35 a 120 GPa, que é semelhante aos tecidos calcificados.

Segundo WEI *et al.* (2004), os fosfatos de cálcio (CaPs), também denominadas de hidroxiapatita (HAp), são geralmente de natureza frágil devido às suas ligações iônicas de alta resistência. As propriedades mecânicas dos CaPs são definidas por sua cristalinidade, tamanho de grão, limites de grão, porosidade e estequiometria. Quando a microestrutura são composta de grãos pequenos, o número de limites de grãos também diminui significativamente, levando ao aumento da resistência mecânica.

Para Kuroda *et al.* (2006), com o surgimento de novas técnica de obtenção de HAp, tem mostrado que a cerâmica HAp tem resistência à fratura a no máximo 1,2MPa $\text{m}^{1/2}$. Há também outros artigos sobre o estado da arte que mostram as excelentes propriedades mecânicas dos CaPs (GALCA *et al.*, 2015; FINNEMORE *et al.*, 2012).

Conforme Verna *et al.* (2006) o revestimento polimérico de cerâmica HAp aumenta as propriedades mecânicas da mesma. Além das tecnologias avançadas de densificação, existem outras rotas de processamento, como a incorporação de agentes de reforço em diferentes formas, como bigodes, fibras e plaquetas (WANG, 2003; VISWANATH *et al.*, 2006; HASEGAWA *et al.*, 2013).

De acordo com Itatani *et al* (2011) a resistência mecânica da HAp densa é três vezes menor que o osso humano natural. A dureza Vickers da HAp densa é de ~3-7 MPa, e a razão de Poisson é relatada como mais próxima do osso natural. Uma deformação superplástica acompanhada de deslizamento dos limites de grão é relatada na faixa de temperatura de 1000°C a 1100°C (WEI *et al.*, 2004).

Ainda em 2011, Chetty e col, em seu estudo, acreditava que a temperatura de sinterização, porosidade, estioquiometria Ca / P, pureza de fase e tamanho de grão das partículas influenciavam a resistência dos corpos de HAp. Estudos também mostravam que a dureza Vickers geralmente aumenta com a temperatura de sinterização (e o tamanho dos grãos) até um valor crítico além do qual se observa

severa perda de dureza (MURALITHRAN *et al.*, 2000) Isso foi atribuído a dois fenômenos: o crescimento excessivo de partículas e decomposição térmica de HAp.

Segundo ainda os pesquisadores, Chetty e col (2011), uma das principais restrições da HAp seria sua baixa tenacidade à fratura em comparação com o osso cortical compacto, o que significava que a HAp se comporta como um material relativamente quebradiço. Além disso, suas propriedades mecânicas diminuem em implantes porosos, que normalmente são necessários para a engenharia do tecido ósseo.

O módulo elástico da HAp densa está na faixa semelhante ao osso cortical, dentina e esmalte, mas os implantes de HAp denso a granel exibem resistência mecânica de ~ 100MPa, que são 3x mais alta para ossos naturais, e a resistência mecânica também diminui drasticamente nos andaimes de HAp a granel poroso. Devido à sua alta fragilidade, o uso de implantes de HAp são restrito a aplicações sem carga, como cirurgia da orelha média, preenchimento de defeitos ósseos em odontologia ou ortopedia, bem como como em implantes dentários e próteses metálicas (DOROZHKIN, 2010).

Para melhorar as propriedades mecânicas dos implantes, reforços com vários enchimentos também foram investigados. Isso inclui cerâmica, polímeros, metais e inorgânicos. Alguns pesquisadores mostraram que, combinando HAp e nanofibras naturais ou sintéticas, a força mecânica do HAp poderia ser aumentada. Os polímeros são mais flexíveis em comparação com a cerâmica, ajudando a aumentar a estabilidade mecânica da HAp, diminuindo sua fragilidade. Existe a preocupação de que, combinando HAp com polímeros, sua propriedade osteoindutora poderia ser mascarada, uma vez que as partículas de HAp poderiam ser incorporadas no interior da fibra polimérica. (GUPTA *et al.*, 2009 ; BAROLI, 2009).

3.3.4.2 Propriedades Biológicas da Hidroxiapatita

A biocerâmica HAp é um dos biomateriais mais utilizada como substitutos ósseos artificiais devido às suas propriedades biológicas favoráveis, que incluem: biocompatibilidade, bioafinidade, bioatividade, osteocondução, osteointegração e osteoindução (em determinadas condições). O HAp contém apenas íons cálcio e

fosfato e, portanto, nenhuma toxicidade local ou sistêmica adversa foi relatada em nenhum estudo (WEINER *et al.*, 1998; DUBOK, 2000; HENCH *et al.*, 2010).

Em 1990, Kokubo, desenvolveu um método *in vitro* para determinar o crescimento de apatita nas superfícies de HAp, o que foi o indicativo de bioatividade usando o fluido corporal simulado (SBF). O SBF era uma solução que continha uma composição iônica e pH semelhantes ao plasma sanguíneo. Desde então, a composição do SBF foi revisada para melhorar semelhança com o plasma sanguíneo e até então este método tem sido aplicado como um método biomimético para revestir superfícies metálicas (KIM *et al.*, 2001).

Para Ohgushi e col. (1993), a osteocondução e a osteoindução de andaimes de HAp são bem conhecidas. As superfícies de HAp suportam adesão, crescimento e diferenciação de células osteoblásticas e um novo osso quando depositado por substituição rasteira do osso vivo adjacente. Os andaimes de HAp também podem servir como veículos de entrega de citocinas com capacidade de se ligar e concentrar proteínas morfogenéticas ósseas (BMPs) *in vivo*.

Para Ripamonti e col. (1996) o gene HAp difere de uma espécie animal para outra, com os níveis mais altos relatados em primatas em comparação com modelos de animais de coelhos e cães. O gene também são afetado pela textura da superfície da HAp, onde a HAp poroso apresenta mais células positivas para fosfatase alcalina do que as superfícies lisas e densas da HAp e mais do que outros fosfatos de cálcio em estudo, indicando maior potencial de diferenciação das células mesenquimais na HAp poroso (Zhang *et al.*, 2009). O padrão de expressão do gene HAp explica a base de sua biocompatibilidade e bioatividade.

Para Groeneveld e col.(1999) a osteogênese ocorre pela semeadura dos andaimes antes da implantação com células que estabelecerão novos centros de formação óssea, como osteoblastos e células mesenquimais que têm o potencial de comprometer-se com uma linhagem osteoblástica. Já a osteoindução ocorre devido à estimulação do hospedeiro, células-tronco mesenquimais, nos tecidos circundantes. Essas células-tronco se diferenciam em osteoblastos formadores de ossos. Estudos extensos foram realizados nos últimos anos para entender melhor o potencial osteoindutor da HAp. A osteoindução foi observada em vários estudos independentes em vários hospedeiros, como cães, cabras e babuínos (RIPAMONTI *et al.*, 2008; HABIBOVIC *et al.*, 2008; RIPAMONTI *et al.*, 2009).

Segundo Chetty *et al.* (2008) Um material bioativo desenvolve uma camada de apatita óssea *in vitro*, também conhecida como camada amorfa de fosfato de cálcio ou hidroxicarbonato em sua superfície quando tratada em SBF. Acreditava-se que o mecanismo de formação de apatita nas superfícies de HAp seria devido à dissolução parcial da HAp e à troca iônica entre SBF e HAp. A formação da camada de apatita permitia que um implante se ligasse diretamente ao tecido hospedeiro.

3.3.5 Aplicações da Hidroxiapatita

O uso de nanopartículas de HAp apresenta muitas vantagens sobre as cerâmicas de tamanho maior, as HAp convencional, com base na grande relação superfície-volume, reatividade e morfologia biomimética das nanopartículas de HAp para aplicações como cargas para compósitos, transportadores de medicamentos e materiais reparadores para esmalte danificado. Numerosos métodos evoluíram nas últimas décadas para fabricar nanopartículas e compostos de HAp mais eficazes. O progresso recente nas análises computacionais para alterações conformacionais de proteínas que interagem com as superfícies de HAp que alteram a estrutura e a função de um local ativo distante funcionará como um guia para projetar superfícies de HAp nanoestruturadas para transcender a química de minerais naturais. (OKADA *et al.*, 2015).

Embora os biomateriais nanoestruturados possuam muitas vantagens potenciais, é importante lembrar que a influência das nanopartículas na saúde humana não são bem compreendida, independentemente de a exposição ocorrer durante a fabricação ou implantação de nanomateriais. Assim, a compreensão da influência biológica da HAp de tamanho nano é essencial para o desenvolvimento de suas aplicações. (OKADA *et al.*, 2015).

As cerâmicas HAp nanoestruturadas tiveram melhor bioatividade do que as cerâmicas HAp convencionais (consistindo em cristais mais grossos) devido à sua topografia em nanoescala. Para estes autores a maior adesão e função celular do tipo osteoclastos nas superfícies cerâmicas da HAp nanofásica (WEBSTER *et al.*, 2002; BALASUNDARAM *et al.*, 2006). Para SUN *et al.* (2007), a HAp nanofase promovia

a proliferação e diferenciação osteogênica das células do ligamento periodontal em comparação com a HAp densa.

Portadores de entrega de drogas, proteínas e genes as nanopartículas de HAp foram investigadas como portadoras de fatores de crescimento (GORBUNOFF *et al.*, 1984; MATSUMOTO *et al.*, 2004), antibióticos (KANO *et al.*, 1994; USKOKOVIC *et al.*, 2013) e medicamentos antineoplásicos (BARROUG *et al.*, 2002; DOROZHUKIN *et al.*, 2002). As características de adsorção / dessorção (IKOMA *et al.*, 2009; MATSUMOTO *et al.*, 2004; PAUL *et al.*, 1999) e alterações conformacionais (YONGLI *et al.*, 1999; GOOBES *et al.*, 2006) de vários tipos de proteínas (ou peptídeos) nas superfícies de HAp foram estudadas. Estudos computacionais (in silício) foram usados para esclarecer a interação entre proteínas (ou peptídeos) e superfícies de HAp (RIMOLA *et al.*, 2011; RIMOLA *et al.*, 2012).

A co-precipitação com ácido desoxirribonucleico (DNA) de fosfato de cálcio (CaP) foi usada para a transfecção gênica *in vitro* devido à natureza biocompatível, biodegradável e de fácil manuseio do CaP (CHEN *et al.*, 1987). Para obter uma transfecção eficaz do gene, as nanopartículas de HAp eram utilizadas como portadores de genes, devido à sua boa capacidade de absorver moléculas de DNA (KUMTA *et al.*, 2005; KIMURA *et al.*, 2011).

Labella *et al.* (1994), investigaram a adição da HAp como preenchedor para compostos. Fazendo uso da mesma através das suas propriedades. Primeiramente por se tratar de mineral natural encontrado no esmalte e dentina dos dentes. Segundo, por ser naturalmente radiopaco e altamente resistente a umidade, em oposição à compostos para enchimento, como os vidros que apresentavam radiopacidade artificial e por serem hidroliticamente instáveis. Terceiro, possuir a dureza ideal, que é utilizada como padrão para todas as partículas de carga de resina composta. Os compostos utilizados com enchimento de resinas compostas, são obrigados a não ser abrasivos para o esmalte de dentes opostos. Deste modo, partículas de enchimento macias absorvem parte das forças mastigatórias que são frequentemente transmitidas para a matriz polimérica circundante. Sendo assim, a propagação de fissuras no subsolo da matriz de resina reduz o processo de fadiga, visto como um mecanismo de desgaste para as áreas restauradas. A vantagem de utilizar a HAp como enchimento para compositos foi a sua maciez o que aumentou a vida útil dos compósitos restauradores.

Ainda no estudo de Labella et al (1994), utilizado o pó de HAp com tamanho médio de partícula de 7µm, aplicado com enchimento para 70/30 p/p monômeros de 2,2-bis-4(2-hidroxi-3-metacrilóiloxi propoxi)fenil propanetetrahidrofurfuril metacrilato (bis-GMA/THFM) e dimetacrilato de uretano (UDMA/THFM). Uma parte essencial deste estudo foi avaliar o reforço da interface de preenchimento-matriz por tratamento de superfície através do uso da HAp como enchimento e do agente silano como acoplamento. Neste estudo, o uso da HAp como enchimento apresentou propriedades favoráveis. Elevou claramente a resistência à flexão, resistência à tração diametral e a dureza Vickers do compósito. Esses resultados constituíram ganho de uma interface de preenchimento-matriz que seria mais resistente a falha adesiva quando o compósito quando submetidos a cargas.

Finalizando sua pesquisa, Labella et al (1994), concluíram que, tanto Bis-GMA-quanto compósitos fundamentados em UDMA mostravam maior módulo Young's e dureza Vickers quando submetidos a cargas mais altas. Entretanto, os dois sistemas de resina, preenchidos com HAp, mostram comportamento diferentes quanto à resistência à flexão, encontrando a menor resistência obtida pelo compósito à base de UDMA altamente preenchido e no compósito à base de Bis-GMA menos preenchido. Portanto, a força aumentava quando a quantidade de enchimento também aumentava.

Os compostos empregados neste estudo, foram todos curados pelo calor. Não foi utilizado a cura através da fotopolimerização, os sistemas mais utilizados para compósitos dentários, pois o mesmo, não seria capaz de promover a cura total do material devido à divergência entre os índices de refração de HAp (1,62- 1,65) e os sistemas da matriz de resina (1,45-1,55). Esta divergência decorreria também na redução da translucidez da restauração dentária, condição fundamentais para restaurações esteticamente aceitáveis. Essas restrições muitas vezes impediam que pesquisadores ponderassem HAp como um enchimento viável. No entanto, algumas aplicações odontológicas poderiam empregar compósitos de resina de cura química ou térmica o que permitiria o uso de HAp. As resinas compostas ativadas por luz podiam ser um desenvolvimento adicional se um sistema de matriz de resina com maior índice de refração fosse proporcional ao índice de refração da HAp inserida.

Segundo Santos et al. (2001), o pó de HAp era um reforço apropriado para polímeros orgânicos com relação às propriedades mecânicas e biológicas. Diversos

estudos foram utilizando HAp como compósitos de preenchimento, juntamente com polímeros orgânicos para uso como cimentos ósseos (KOBAYASHI *et al.*, 1997; VALLO *et al.*, 1999), implantes dentários (LABELLA *et al.*, 1994) ou material de substituição (BONFIELD *et al.*, 1981; WANG *et al.*, 1998). A HAp foi cogitada como preenchimento por diversas razões. Primeiramente ela é a matriz estrutural, o principal cristal inorgânico formadores da estrutura dentaria. Além do qual, é radiopaco, insolúvel a umidade e apresenta dureza ideal, a qual é utilizada como padrão para todas as resinas compostas por partículas de preenchimento (WILLEMS *et al.*, 1993). Levando em consideração que a longevidade dos compósitos dentários estão relacionado a união entre a matriz resinosa e o preenchimento de reforço (Santos *et al.*, 2001),

Santos *et al.* (2001), realizaram um estudo com pós de HAp para tratamento de superfície, utilizando como agente de acoplamento o silano, usando tanto um método polar e um método não polar de silanização. Foi avaliado as propriedades mecânicas do compósito à base de Bis-GMA, adicionado HAP como partículas de enchimento e foram testados os processos de sinalização. Neste estudo, os pesquisadores obtiveram valores de força de flexão exural aumentada com a adição de HAp a resina base, enquanto os valores do módulo de Young aumentaram em proporções de três. Concluindo que o tratamento de superfície da HAp com o agente de acoplamento de silano foi ineficaz em aumentar a propriedades mecânicas da resina do estudo. A resina base a sua fração de volume e o tamanho de partícula de hidroxiapatita tiveram impactos significativos nas propriedades mecânicas dos compósitos com HAp tratados. E no estudo in vitro os compósitos à base de HAp tratados mostraram que material formava uma camada de fosfato de cálcio em sua superfície durante a exposição a um fluido corporal simulado.

De acordo com Arcís *et al.* (2001), o emprego da HAp na odontologia restauradora atribuiu várias vantagens favoráveis, compreendendo radioatividade intrínseca, resposta opaca, polimento excelente e longevidade aprimorado. Uma vez que o HAp sintético tem uma dureza equivalente a dos dentes naturais. E é um material mais barato do que a maioria dos enchimentos comumente empregados. Como por exemplo o vidro de bário ou zinco, quartzo, zircônia, sílica ou alumina (WILLEMS *et al.*, 1992; GLADYS *et al.*, 1997). A principal desvantagem do HAp era seu alto índice de refração quando comparados aos de polímeros ativados por luz normalmente usados em restauração dentária (LABELLA *et al.*, 1994).

Ainda segundo Arcís *et al.*(2001), foi empregadas na pesquisa, a HAp microscópico ou nanoscópico como material de enchimento. As partículas microscópicas foram prontamente misturados a resinas odontológicas. A matriz polimérica foi a Bis-GMA sendo o monômero, o qual continha a luz visível. A qual tinha consistência adequada para se unir as partículas de enchimento, bem como para aumentar o grau de conversão (ASMUSSEN *et al.*, 1998; MORRA, 1993). Como diluente, foi aplicado o TEGDMA por ser o diluente mais utilizado. O HEMA foi escolhido por ser o adesivo mais utilizado e por prover a auto-adesão à fase mineral dos tecidos dentário. O HEMA também tem a capacidade de interagir com HAp (MORRA, 1993).

Os resultados obtidos por Arcís *et al.*(2001), o módulo de elasticidade e a dureza superficial dos compostos dentários foram amplificados pela adição de ambos HAp, não revestido e revestido, mas a resistência flexural diminuiu na maioria dos casos. No geral, as propriedades mecânicas foram melhoradas pela adição de um agente de acoplamento, com a exceção de materiais que continham ácido málico. De acordo com os autores, se fazia necessária mais estudos para melhorar ainda mais a interação entre HAp- partículas nanoscópicas e a fase orgânica.

Barros (2012), em seu estudo avaliou o efeito da adição 1, 3 e 5% em massa de HAp no cimento endodôntico MTA com o intuito de adquirir novos cimentos endodônticos com propriedade osteocondutora. Os cimentos endodônticos foram preparados com percentuais de 1, 3 e 5% em massa de HAp sinterizado a 1300°C adicionada ao MTA comercial. Os resultados mostraram que o MTA comercial apresentando composição e consistência características de um cimento hidráulico, com bandas de absorção correspondente aos grupos fosfato, silicato, carbonato, O-H e Bi-O; morfologia constituída por aglomerados com alta radiopacidade devido ao óxido de bismuto presente em sua composição e tempo de endurecimento de 20 minutos.

Ainda segundo Barros (2012), a HAp produzida experimentalmente resultou em um produto monofásico, com bandas de absorção correspondentes à OH e ao grupo fosfato e carbonato, constituída de partículas finas na forma de aglomerados, baixa radiopacidade, tempo de endurecimento de 10 minutos. O pesquisador realizou análises radiográfica, histológica e estatística, considerando a concentração de 5% de HAp, a qual forneceu a melhor propriedade de osteocondução ao MTA. Para

Barros(2012), esta combinação de produtos podia ser aplicada a tratamentos odontológicos conservadores como capeamento pulpar direto e indireto, pulpotomia e cirurgias parendodônticas, Concluindo que, a HAp era um material apropriado para a indução de pontes dentárias. Ao se tratar de infiltrações dentárias (tratamento endodônticos), o MTA/Hap 5% era o material mais indicado pois este apresentava função seladora do MTA, juntamente com a indução de neoformação óssea da HAp, diminuindo o tempo de preservação.

Na pesquisa de Leitune *et al.* (2013), onde adicionaram HAp nanoestruturada (HAp_{nano}) a uma resina adesiva. A resina constituída de fase orgânica de 50% em peso de Bis-GMA, 25% em peso de TEGDMA, e 25% em peso de HEMA. Onde adicionaram a sete concentrações diferentes de HAp_{nano}: 0; 0,5; 1; 2; 5; 10 e 20% em peso. Tamanho de partículas da HAp_{nano} de 26,7nm. Com o proposito de abrandar a sorção e solubilidade de água (KALACHANDRA,1989).Melhorando as propriedades mecânicas do adesivo e da camadas híbridas (VAN LANDUYT *et al.*, 2007; KIM *et al.*, 2005). Seguindo os achados dos utores Allaker e Ren (2008), que afirmaram que ao reduzir o tamanho das partículas em escala micrométrica para a escala nanométrica alteraria as propriedades mecânicas, físicas e químicas dos materiais. Sendo assim, os autores adicionaram nanocargas a uma resina adesiva, onde obtiveram como resultado: aumentou a microdureza, a resistência de união ao microcislhamento e a resistência à degradação. Não foram verificadas mudanças na força de flexão ou grau de conversão e, mesmo em nanoescala, a HAp_{nano} não apresentou toxicidade. A concentração de HAp_{nano} que apresentou melhores resultados para o estudo foi com adição com 2%.

De acordo com Madruga *et al.*(2013), a incorporação de hidróxido de cálcio (HC) a um cimento resinoso autoadesivo em diversas concentrações pode levar à neutralização do pH sem afetar as outras propriedades do material. Os cimentos resinosos autoadesivos não exige nenhum pré-tratamento da estrutura dentária, de acordo com a instruções do fabricante. As propriedades adesivas são atribuídas a presença de monômeros de metacrilato modificados por ácido funcionalidades. Esses monômeros permitem a desmineralização e infiltração do substrato dentário na retenção micromecânica (DE MUNCK *et al.*, 2004; MOSZNER *et al.*, 2005). Segundo os autores De Munck *et al.* (2004) e Ferracane *et al.* (2011) a incorporação da hidroxiapatita, aos grupos ácidos do cimento resinoso se ligam, fornecendo fixação

química adicional com a estrutura do dente. Visto que o cimento por ser viscoso o seu enraizamento a estrutura dentaria seria reduzido (MONTICELLI *et al.*, 2008).

Ainda de acordo com o estudo de Madrugaa *et al.* (2013), os cimentos atoadesivos resinosos quando incorporados com HC, promove a neutralização decorrente da reação com os monômeros ácidos restantes. Também foi hipotetizado que as reações ácido-base podem ser importantes para a formação de água durante a reação de fixação; a água seria subsequentemente reaproveitada resultando na transformação em uma matriz hidrofóbica de cimento (RADOVIC *et al.*, 2008).

Madrugaa *et al.* (2013), encontraram neste estudo que os cimentos resinosos construídos com :A: UDMA/Bis-GMA/TEGDMA/HEMA como monômero, 25% de monômero de fosfato (GDMA-P) e 50% de enchimento de vidro; Pasta B: UDMA/HEMA comonômero, água, fotoiniciadores e 60% de enchimento de vidro. Com adição de CH de 0 (controle), 0,25%, 0,5%, 1%, 2% e 4%. A neutralização do pH do eluato foi seguida durante 24 h de armazenamento em água destilada. Apenas as concentrações de CH que levaram à neutralização do pH foram 2% e 4%. Dureza, profundidade de cura e sorção de água não foram afetados pelo CH. Deixando evidente, que a incorporação de 2% de CH aos cimentos resinosos autoadesivos podem levar à neutralização do pH sem afetar drasticamente outras propriedades do material.

Conforme Liua *et al.* (2014), utilizando HAp derivada de ouriço (UHAp) adicionada a duas resinsas dentarias: A primeira a base de bisfenol A glicidil metacrilato (Bis-GMA) e a segunda trietilenoglicol dimetacrilato (TEGDMA). Essa mistura se deu com os compósitos dentários (sem nanopartículas de sílica) e compósitos dentários (com nanopartículas de sílica), com o objetivo de investigar as consequências das formas e cargas de enchimento de HAp em suas propriedades mecânicas. Para os autores, os compósitos dentários reforçados por esses enchimentos apresentaram propriedades mecânicas substancialmente melhoradas e sistema de cura variados, que proporcionou resultados satisfatórios e a produção de compósitos dentários poderiam ser produzidos.

D'Alpino *et al.* (2015), utilizando o mesmo pensamento de Leituine *et al.* (2013) e Madrugaa *et al.* (2013). Neste estudo foi avaliado o grau de conversão, aprisionamento de radicais livres e a interação química dos cimentos resinosos

autoadesivos misturados com hidroxiapatita pura, em função do modo de ativação da polimerização entre uma variedade de cimentos autoadesivos comerciais. O cimento resinoso era constituído de monômeros de metacrilato que contêm ésteres de ácido fosfórico que tem por finalidade desmineralizar e infiltram tanto a smear layer quanto a dentina, proporcionando ligação micromecânica (GERTH *et al.*, 2006).

Neste estudo realizado por D'Alpino *et al.* (2015), a finalidade era estudar a biocompatibilidades desses materiais no que se diz respeito a natureza e a quantidade de componentes liberados durante sua aplicação clínica. Liberação de monômero como água, saliva e solventes orgânicos (SIDERIDOU *et al.*, 2003). Neste estudo, foram levantadas três hipóteses: 1- os efeitos dos protocolos de ativação sobre o grau de conversão; 2- aprisionamento de radicais livres e a integridade da estrutura cristalina da hidroxiapatita, ao avaliar diferentes cimentos autoadesivo comercial. Segundo D'Alpino *et al.* (2015), as amostras foram preparadas misturando 0,035g de hidroxiapatita seca com 0,25g dos cimentos resinosos. Como composto inicial, um HAp com um alto grau de cristalinidade e pureza ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})^2$). Os compostos foram misturados de acordo com as instruções dos fabricantes quanto aos tempos de trabalho e presa, e então a HAp foi delicadamente incorporado na mistura de modo manual.

De acordo com D'Alpino *et al.* (2015), o resultado obtidos tiveram limitações dentro do próprio estudo, onde as seguintes conclusões foram colhidas: a escolha dos protocolos de polimerização afeta o grau de conversão dos cimentos resinosos; a densidade de radicais livres aprisionados e não reagidos variam conforme função do cimento resinoso e da ativação. Uma das marcas testadas apresentou que o modo de ativação de polimerização alterou a sua interação com a estrutura cristalina do hidroxiapatita; e com base nos parâmetros avaliados, um dos produtos testados forneceram características melhores do que os outros: melhor grau de conversão, menor densidade de radicais livres e maior interação com hidroxiapatita, independente do modo de ativação.

Para Calabrese *et al.* (2016), utilizando HAp como material de preenchimento para compostos dentários versus compósitos dentários comerciais, tendo como objetivos determinar as propriedades mecânicos, caracterização e biocompatibilidade. Neste estudo, os pesquisadores fizeram o uso da HAp ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})^2$). Na pesquisa, partículas de HAp estavam em formato de bigodes e foram adicionados

como novos bioativos para enchimento para restaurações dentárias com propriedades de reforço biocompatível. Pois segundo Correa *et al.*(2015); Arcís *et al.*(2002), a incorporação de HAp com esta forma (bigodes), fornece maior transferência de carga e favorece mecanismos de endurecimento, aumentando assim módulo e tenacidade à fratura de resinas em comparação com cargas convencionais à base de sílica. Isso só ocorre, devido a HAp ser capaz de permitir troca de cátions com metais, representar o substrato mais promissor com relação aos biomateriais, sendo capaz de evitar excesso de retenção de biofilme bacteriano em restauração de resinas sendo o principal motivo de reincidência de cárie secundária, seguida de falha de restauração (STANIC *et al.*, 2010)

Cota *et al.* (2017), com esta pesquisa tinha o propósito de avaliar as características mecânicas de cimentos resinosos autoadesivos misturados com hidroxiapatita, em função do modo de ativação de polimerização entre quatro marcas de cimentos autoadesivos comerciais. Onde foi adicionado a esses a hidroxiapatita, e polimerizados de acordo com os fabricantes. Os resultados foram analisados com (5%).

Ainda segundo Cota *et al.*(2017), os cimentos resinosos autoadesivos foram desenvolvidos para evitar a necessidade de etapas sensíveis à técnica e desvantagens de outras categorias de cimentos resinosos usados para colagem indireta (RADOVIC *et al.*, 2008; DE MUNCK *et al.*, 2004. Esses grupos ácidos se ligam ao cálcio da hidroxiapatita da camada limpa, dentina e esmalte criando uma ligação através de metacrilatos ácidos funcionais ionizados à rede de resina (AL- ASSAF *et al.*, 2007). Desta forma, o mecanismo de ligação química representa uma característica importante quando comparado a outros cimentos resinosos, nas quais a ligação é essencialmente micromecânica (VAN MEERBEEK *et al.*, 1993). Os pesquisadores levaram em consideração que o metacrilato na formulação de monômeros deve avaliar a categoria do cimento resinoso quando for associar à hidroxiapatita em vez de apenas testar o cimento na tentativa de produzir resultados mais precisos.

Os pesquisadores Camargo *et al.* (2019), com o intuito de avaliar as características físico-químicas dos cimentos resinosos autoadesivos agregados à hidroxiapatita (HAp) em relação à ativação da polimerização. Como já citado em outros estudos, os cimentos resinosos autoadesivos de dupla polimerização estão

ganhando campo como material restaurador, especialmente devido à facilidade do procedimento de cimentação e redução da sensibilidade pós-operatória. Estes cimentos não requerem pré-tratamento da estrutura dentária antes do procedimento da cimentação, diminuindo assim o número de etapas operatórias envolvidas (FERRACANE et al., 2011; RADOVIC et al., 2008). Como já citados por Moszner et al. (2005) e De Munck et al., (2004), frequentemente, os cimentos autoadesivos são compostos por monômeros de metacrilato modificados por funcionalidades ácidas que permitem a desmineralização e infiltração do substrato dentário, resultando em retenção micromecânica após polimerização *in situ*. Deste modo, os grupos ácidos podem interagir com o cálcio da hidroxiapatita (HAp), proporcionando ligação química com a estrutura dentária (FERRACANE et al., 2011; DE MUNCK et al., (2004).

O que foi observado neste estudo de Camargo *et al.* (2019), que o monômero ácido influencia na reação química com HAp e nas propriedades físico-químicas dos cimentos resinosos autoadesivos. Pressupondo as diferenças em sua acidez, ficou indiscutível examinar o papel da agressividade na reação monômero ácido/HAp, bem como seus comportamentos de polimerização (D'ALPINO *et al.*, 2018). Deste modo, HAp em pó foi adicionada nos cimentos para mimetizar a desmineralização ou interação com os tecidos dentários. Onde os pesquisadores puderam concluir que as propriedades do cimento autoadesivo avaliadas permaneceram inalterado ou melhorado quando misturado com HAp, independentemente do modo de ativação, revelando que o cenário clínico em que a cimentação for realizada na ausência de HAp, o desempenho do cimento autoadesivo testado não será afetado.

Com tudo que foi relatado com base na literatura, a HAp apresenta propriedades que conferem à essa biocerâmica um potencial de utilização em uma gama de aplicações: (I) fabricação de produtos biomédicos, tais como, implantes dentários, na reconstrução maxilofacial e revestimento de próteses ortopédicas, dentárias e maxilares, ressecção de tumores ou infecções ósseas que frequentemente requerem tratamento externo, como enxerto ósseo (autoenxerto / aloenxerto / xenoenxerto / enxerto ósseo sintético) para permitir a reconstrução de tecidos danificados (JAVOID *et al.*, 2013; TOMAS; BALAKRISHNAN; SREEKALA, 2018); (II)

HAp como adsorvente para aplicações de remediação da poluição ambiental causada por contaminantes inorgânicos e orgânicos como resultado de atividades antropogênicas representando uma séria ameaça aos organismos vivos e ao meio

ambiente. A tecnologia de adsorção é uma das abordagens de mitigação mais comumente empregadas para remoção desses contaminantes devido à sua simplicidade, baixo custo, disponibilidade de ampla variedade de adsorventes e fácil aplicação (ALKURDI *et al.*, 2019; MO *et al.*, 2018; FATIMAH *et al.*, 2018). Também citada por HE *et al.* (2016; 2017) e como purificador de água e tratamento de efluentes (HARJA; CIOBANU, 2018; OUBAGHA *et al.*, 2017); (III) reações químicas envolvendo catálise heterogênea (FIHRI *et al.*, 2017; SAHA; YADAV, SENGUPTA, 2018); (IV)

Uma grande quantidade de metais pesados lançados no ambiente a partir de diversas atividades naturais e industriais são um dos principais fatores que levam à poluição da água. Devido à sua bioacumulação, natureza não biodegradável e de toxicidade do mesmo em baixa concentração, a remoção de vestígios uniformes de metais pesados de a fonte de água está se tornando extremamente crucial (FENG *et al.*, 2010); (VI) como adsorvente para radionuclídeos. Atividades extensivas associadas a tecnologias nucleares e mineração industrial indiscutivelmente aumentam a descarga de resíduos nucleares contendo radionuclídeos no meio ambiente. Devido à sua toxicidade química e radiológica, a presença de radionuclídeos pode impor uma ameaça a longo prazo à saúde humana e ao bioecossistema (CHATTANATHAN *et al.*, 2013; SONG *et al.*, 2014).

O carbonato são facilmente absorvido pelo HAp sintético e participa da estrutura da apatita biológica, substituindo o PO_4^{3-} e o OH^- . Essa substituição causa importantes alterações no volume de células unitárias de apatita, morfologia do cristal, solubilidade, estabilidade térmica e bioatividade (MOSTAFA, 2005). **Na Tabela 1** descrevemos algumas aplicações da HAp na medicina e odontologia e quais os formatos destes grãos.

Tabela 1. Formas das hidroxiapatitas usadas em medicina e odontologia

USOS	FORMAS
Matriz ou suporte para crescimento Ósseo	Grãos, porosa
Osso artificial	Grãos, densas, porosa e
Cimento ósseo	Pó com PMMA
Articulações artificiais	Metal recoberto com HAp
Próteses vasculares	Densa
Próteses traqueais	Porosa ou densa
Terminais pericutâneos	Densa
Sistema de liberação densa	Densa ou pó

Fonte: E`GRES (2005).

Amorim *et al.* (2021), utilizou escamas de peixes da espécie *Arapaima gigas* (pirarucu) onde obtiveram hidroxiapatita natural (HAp), pertencente a simetria nonoclinica com picos de cristalinidade de acordo com padrão ICSD-26204 e doparam com nióbio(Nb) utilizando a interferência física de ultrassom: um QR1000 Ultrasonic Sonicator (Eco-Sonics). Após a interferência física do ultrassom, a amostra foi colocada para maturação por 24 h. Em seguida foi lavada 3 vezes com água deionizada e seco em forno estufa por 24 horas a 100°C. As amostras dos pós foram analisadas usando XRD, MEV, espectroscopia IR e espectroscopia de fluorescência de raios-X (XRF). Os resultados de XRD de HAp dopado com pós de Nb foram comparados com hidroxiapatita natural não dopada e padrão ICSD-26204 como controles. Os pós de HAp aumentaram de 39% para 51% após a aplicação do ultrassom. A espectroscopia IR confirmou hidroxila, carbonato e grupos funcionais fosfato na amostra. Os resultados obtidos por XRF confirmaram a substituição iônica de Ca por Nb com média teor de 1%.

Deste modo Amorim *et al.* (2021) chegaram à conclusão de que a dopagem de HAp obtida através da matéria prima (Escama de peixe do pirarucu), dopada com íons de nióbio por meio da interferência do ultrassom físico e caracterizado pelos métodos

já citados, mostraram aumento na cristalinidade de 34% para 51% e uma diminuição no tamanho de cristalitos de 128 a 50 nm. As imagens de MEV mostraram partículas mais lisas e isoladas após a aplicação do método de ultra-som físico. Deste modo, os resultados indicaram excelentes características físico-químicas das amostras. Logo, este estudo veio a propor uma nova rota para a produção de um material cerâmico dopado com íons metálicos, podendo ser utilizados para revestimentos de implantes e restaurações osseas.

3.4 ESTUDO DE TOXICIDADE

3.4.1 Métodos de Bioensaio: Camarão de Salmoura (*Arternia salina leach*)

Este método foi realizado por Meyer *et al.* (1982), artêmia (*Arternia salina* LEACH), como um bioensaio simples para pesquisa de produto. O procedimento determinava LC50 em valores em g / ml de compostos ativos e extratos em meio de salmoura. Este estudo se deu a priori, devido ao camarão desempenhar manifestações tóxicas na presença de compostos ativos. Estes resultados foram obtidos da triagem com extratos de sementes de 41 espécies de Euphorbiaceae e comparadas com a citotoxicidades de 9KB e 9PS. Segundo os pesquisadores, este método seria rápido, confiável, barato, conveniente e poderiam ser aplicados a bioensaios em geral.

Segundo os pesquisadores, existiam uma necessidade real de bioensaios gerais confiáveis que pudessem detectar um amplo espectro de atividades farmacológicas em plantas, uma vez que a maioria dos princípios ativos das plantas são tóxicos em doses elevadas, levando a pesquisas para desenvolver bioensaio geral eficazes que pudessem ser simplesmente de rastrear substâncias que são tóxicas para os sistemas zoológicos. Uma vez, essas substâncias isoladas, uma bateria de bioensaios específicos e mais sofisticados poderiam então ser empregado. Desejando um bioensaio interno rápido, barato para triagem e monitoramento desses extratos de plantas fisiologicamente ativos, foi usado um minúsculo crustáceo, a artêmia, como ferramenta de bioensaio geral.

Meyer *et al.* (1982), utilizaram ovos de artêmia, *Artêmia salina* LEACH, pois são

encontrados em grande quantidade em lojas de animais como alimento para peixes tropicais, e de baixo custo. Além do que, esses ovos em estado seco, eles permanecem viáveis por anos. Só após de serem colocados em uma solução de salmoura, por um período de 48 horas, os ovos eclodem fornecendo grande número de larvas (nauplios). O camarão marinho tem sido utilizado anteriormente em vários sistemas de bioensaios.

Este bioensaio tem sido aplicado em: análise de resíduos de pesticidas (MICHAEL *et al.*, 1956; GROSCH, 1967), micotoxinas (BROWN *et al.*, 1968; ENG-WILMOT & MARTIN, 1979), poluentes da corrente (HOOD *et al.*, 1960), anestésicos (ROBINSON *et al.*, 1965), toxinas dinoflageladas (GRANADE *et al.*, 1976), compostos semelhantes à morfina (RICHTER; GOLD 1970), toxicidade de dispersantes de óleo (ZILLIOUX *et al.*, 1973), cocarcinogenicidade de ésteres de forbol (KINGHORN *et al.*, 1967) e tóxicos em ambientes marinhos (VANHAECKE *et al.*, 1981).

Ele utiliza facilmente muitos organismos continuamente disponíveis para considerações estatísticas e não requer nenhum equipamento ou treinamento especial (MEYER *et al.*, 1982).

De acordo com Souto (1991), a *Artêmia salina* são uma espécie de micro crustáceo da ordem *Anostraca*, utilizada neste trabalho como bioindicador de toxicidade. A *Artêmia* são crustáceo filtrador que se alimenta basicamente de bactérias, algas unicelulares, pequenos protozoários e detritos dissolvidos no meio. A filtração ocorre nos toracópodos, encarregados de conduzir as partículas alimentícias em direção ao sistema digestivo. A taxa de filtração diminui com o aumento da concentração de partículas, ficando estas acumuladas e interferindo o processo normal de seus batimentos. Outro efeito das altas concentrações é que podem passar diretamente pelo tubo digestivo sem sofrer digestão, tornando o indivíduo subnutrido.

De acordo com o experimento realizado por Meyer *et al.* (1982), foram utilizadas 41 sementes das espécies de Euphorbiaceae, as quais foram pesadas, moídas e submetidos ao processo de desengorduramento por agitação várias vezes em hexano. Em seguida foi adicionada as sementes, o etanol, e agitadas várias vezes. O extrato de etanol foi concentrado a vácuo e pesado. Com as amostras preparadas, foi dissolvido 50 mg de composto ou extrato em 5 ml de metanol, a qual foi identificada como Solução A. A Solução B foi preparada através da diluição da solução A (0,5 ml d) em 10 ml de metanol. Obtiveram soluções respectivamente de: 100 µl de B, 50 µl de

A e 500µl de A para 10,100 e 100µg. As quais foram colocadas em discos de filtro de 1,25 cm (1/2 em proporção). Os discos foram colocados em frascos de 2 dracmas por um período de 1h. Os discos controle foram preparados usando apenas etanol (cinco frascos foram preparados).

Os ovos de salmoura foram chocados em um prato de superfície retangular rasa (22 x 32 cm) cheio de água do mar artificial, preparada com uma mistura de sal comercial (Instant Oceans, Aquarium System, Inc.) e água bidestilada. Foi realizado uma divisória no prato com um plástico com 2mm de orifícios, promovendo dois compartimentos de tamanhos desiguais. Os ovos (cerca de 50 mg) foram polvilhados no compartimento maior que foi escurecido, enquanto o compartimento menor foi iluminado. Após 48 horas, os náuplios fototrópicos foram coletados por pipeta do lado iluminado.

Para finalização do bioensaio, dez camarões foram transferidos para cada frasco de amostra usando uma pipeta descartável de 9 pol. E foi adicionada a 5ml de água do mar artificial. Os nauplios foram contados macroscopicamente na haste da pipeta contra um fundo iluminado. Foi adicionado em cada frasco, uma gota de suspensão de fermento seco (Red Star) (3 mg em 5 ml de água do mar artificial) como alimento. Os frascos foram mantidos sob iluminação. Os sobreviventes foram contados, com o auxílio de uma lupa 3x de magnitude, após 6 e 24 horas. O percentual LC50 de mortes em cada dose e controle foram determinadas. O LC50 de 24 horas e os intervalos de confiança de 95% foram determinados a partir o instante que as contagens aumentavam.

3.5 SALIVA ARTIFICIAL

A saliva artificial permite replicar algumas propriedades essenciais da saliva produzida naturalmente como a capacidade de lubrificação, hidratação, viscosidade e efeitos antimicrobianos, além da capacidade de regular o pH entre 6 e 7 (BARTELS, 2016; ROLIM, COSTA E RAMALHO, 2011; SASPORTAS *et al.*, 2013).

Embora a saliva artificial pretenda reproduzir grande parte das características químicas e biofísicas da saliva natural, alguns constituintes como a amílase salivar, imunoglobulinas, algumas enzimas bacterianas e outras proteínas presentes na saliva,

não se encontram ainda presentes (AMERICAN DENTISTRY SOCIETY, 2007; MRAVAK-STIPETIĆ, 2012; TARIQ, JAMSHAD e MAJEED, 2015).

Para Dabic e Boras, 2014, a saliva artificial ideal deverá “fornecer lubrificação, impedir a colonização da microflora responsável pelas cáries dentárias e gengivites e revestir os tecidos moles da agressão ambiental e dessecação”.

Os constituintes acrescentados nas preparações podem variar entre si, mas incluem na generalidade íões fluoreto, fosfato e cálcio, com vista a melhorar a remineralização dentária, metil ou propil parabenos como agentes conservantes e aromas (sorbitol). (KALMYKOW, 2012; PINNA *et al.*, 2015; SASPORTAS *et al.*, 2013; SINGH *et al.*, 2013).

Preparação de uma saliva artificial com base em mucinas (ADAPTADO DE SINGH *et al.*, 2013): Mucina 35,00g; Cloreto de potássio 1,20g; Cloreto de sódio 0,85; Hidrogeno ortofosfato de dipotássio 0,35g; Cloreto de magnésio 0,05g; Cloreto de cálcio 0,20g; Xilitol 20,00g; Água para perfazer o total de 1L

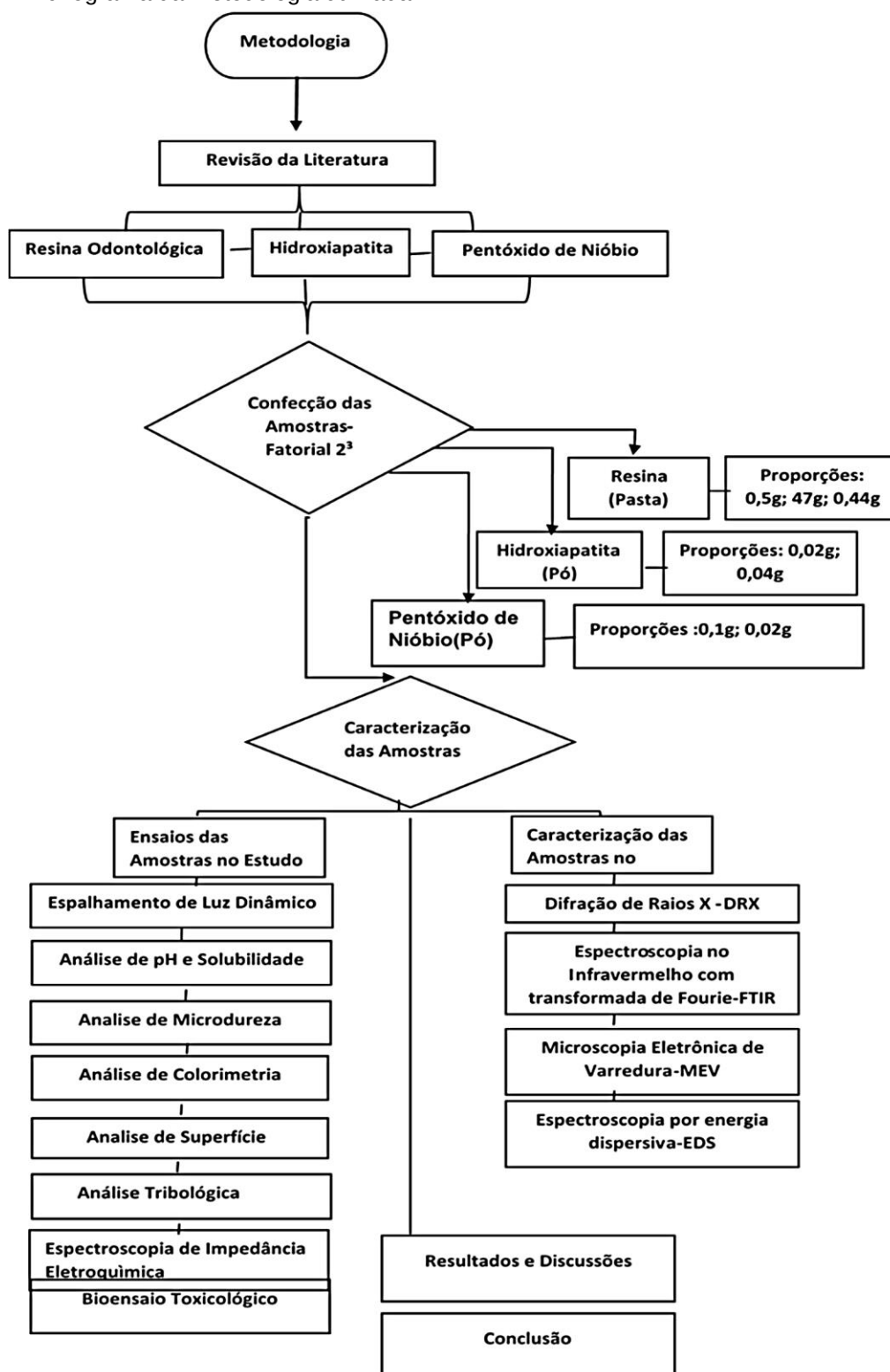
Os substituintes salivares existem na forma de spray, de gel e ainda de pastilhas (MRAVAK-STIPETIĆ, 2012; PINNA *et al.*, 2015).

A saliva artificial utilizada nesse estudo era constituída de :Cloreto de Cálcio, Cloreto de Magnésio, Cloreto de Potássio, Cloreto de Sódio, Fluoreto de Sódio e Fosfato Ácido de Potássio. Manipulado na Farmácia de Manipulação & Homeopatia — Dilecta. Com pH de 5.3 medido no equipamento de pH metro do Laboratório de Cerâmicas do Departamento de Engenharia de Materiais.

4 MATERIAIS & MÉTODOS

Os materiais e a metodologia utilizada no trabalho serão descritos nos próximos tópicos. Um resumo da metodologia será apresentado no fluxograma da **Figura 11**.

Figura 11. Fluxograma da metodologia utilizada



Fonte: Elaboração própria do autor, (2022).

4.1 PRECURSORES

4.1.1 Resina Composta Odontologica Comercial

Muitas resinas compostas comercializadas apresentam elementos vítreos em sua composição. Podemos citar os vidros de sílica, os vidros de bário, os vidros de zircônia, e os vidros de bário fluorsilicato(KIMPARA, 2008). As cargas inorgânicas, geralmente são silanizadas com um agente de acoplamento, o silano, responsável por promover as ligações covalente, entre as partículas inorgânicas para com a matriz orgânica (DEBNATH, 2003; GELEST, 2006; RODRIGUES e PEREIRA, 2008).

Para este estudo foi realizado um critério de escolha da resina comercial, a qual não deveria conter em sua matriz inorgânica o vidro de Zircônia. O grande interesse da zirconia na medicina e odontologia se deve a transformação termomecânica induzida da fase tetragonal para a fase monoclinica (PICONI et al.,1999; MANICONE,2007). Essa transformação provocava um aumento de volume gerando tensões compressivas superficiais impedindo a propagação de trincas como uma resistência adicional(ZHANG et al.,2018). Essa propriedade específica é a responsável pela alta resistência à fratura da zircônia (MANICONE, 2007).Como características em geral da zircônia podemos citar: é durável, resistente ao desgaste e à corrosão, biocompatível, hipoalergênica, possui baixa toxicidade, é quimicamente inerte, apresentando menor adesão de bactérias quando comparada ao titânio(STAWARCZYK et al.,2017; ZHANG et al.,2018; DE AZA et al., 2002; SCARANO et al.,2004; ANUSAVICE et al., 2013) e ainda, possui propriedades mecânicas semelhantes ao aço (MANICONE, 2007; MALKONDU et al., 2016)

Para o estudo, a resina odontológica comercial utilizada foi Resina IPS Empress Direct - Ivoclar Vivadent (resina nanohíbrida), em forma de pasta de 3g.Como observado na figura12. Para este experimento a única cor testada das 16 para restaurações em esmalte foi a A2, para que esse item não se tornassem uma variável ao longo dos experimentos.

De acordo com o fabricante, esta resina composta também chamada de compósito é constituída por uma matriz Bis- GMA (Bisfenol-A glicidil dimetacrilato), UDMA (Uretano dimetacrilato), dimetacrilato cicloalifático, Bisfenol-A dimetacrilato

proxilado.

Segundo o fabricante, a sua composição é de metacrilatos (20-21,5% em peso, cor opalescente 17% em peso). As partículas são constituídas por vidro de bário, óxidos mistos, dióxidos de silício e copolímero (77,5-79% em peso, cor opalescente 83% em peso). Conteúdo adicional: aditivos, iniciadores, estabilizadores e pigmentos (<1% em peso). O conteúdo total de partículas inorgânicas é de 75-79% em peso ou 52-59% em volume (cor opalescente 60,5% em peso ou 45% em volume). O tamanho das partículas inorgânicas está situado entre 40nm e 3000nm (3 μ m) média 550nm ($\pm$ 0,55 μ m).

Estudos comparativos utilizando resinas derivadas da Zircônia a Z350 (3M ESPE) e IPS Empress® Direct esmalte, segundo resultado do seu experimento com esses dois produtos, as médias e desvio-padrão dos valores médios de microdureza superficial (Knoop) para comparação entre superfícies de base x topo foram: a resina Filtek Z350 (Base 20,14 KHN; Topo 28,46KHN) e a IPS Empress® Direct esmalte (Base 8,66KHN; Topo 13,72 KHN) com diferenças estatisticamente diferentes ($p < 0,05$). Como podemos visualizar na **Figura 12** a bisnaga da resina utilizada na confecção das amostras do estudo

Figura 12. Resina utilizada



Fonte: Elaboração própria do autor, (2022).

Para a fotopolimerização a luz LED teve um comprimento de onda de 845 nm, com afastamento de 0,5 mm do corpo de prova, ativado por 60s em cada face com matriz confeccionada em aço inoxidável com tamanho de 4mm por 2mm. Colocado sobre uma placa de vidro coberto com uma matriz de poliéster para evitar a adesão do material a superfície da placa e proporcionar uma maior lisura a superfície da amostra. Tamanho das partículas dos pós de Nb₂O₅ e HAp obtidos pelo DLS.

Foram utilizado pó de pentóxido de nióbio (Nb₂O₅) cedido pela empresa AMC Brasil e pós de hidroxiapatita obtida a partir da Escama do Peixe Pirarucu (Arapaima

gigas), doados pelo Departamento de Ciências e Engenharia da Universidade Federal do Amazonas. O tamanho de partícula de Nb_2O_5 de acordo com o ensaio de DLS, mediam 11,38nm com 96,7% de intensidade. Medidos pelo aparelho Zetasizer Nano-ZS90 (Malvern Panalytical, EUA). Calibrado com coeficiente de absorção de 0,01 para Nb_2O_5 e HAp; índice de refração de 1,33 (Nb_2O_5) e 1,64 (HAp). Foram diluídas 0,2g em 10ml de álcool etílico absoluto (99,3%) de acordo com as normas da Química Moderna. Temperatura de 25°C e viscosidade de 0,1074. Tempo de suspensão das partículas em solução de 10min antes de colocar na máquina. O tamanho das partículas de HAp mostraram tamanho de $1\mu\text{m} \pm 0,3\mu\text{m}$, com 100% de intensidade.

4.2 CONFECÇÃO DAS AMOSTRAS D ESTUDO

As amostras foram classificadas de acordo com a sua composição básica em:

- a) Controle — contendo apenas a resina composta de uso comercial (resina nanohíbrida para esmalte);
- b) Teste — contendo a resina composta e o incremento pré-determinado da Hidroxiapatita e o Pentóxido de Níbio.

4.2.1 Proporcionamento e Manipulação dos Materiais para Confecção das Amostras Testes

Buscou-se nesta etapa a confecção de um material que embora fosse inédito, que segue à norma nº 01 da American Dental Association (ADA) e às Normas Técnicas (ABNT), as quais versam que o material restaurador deverá conter massa e brilho uniforme, que caracterize a adequação da parte inorgânica à orgânica.

Partindo deste princípio, algumas concentrações de 3 materiais diferentes foram combinados, baseados em estudos anteriores (CAMILO, MELO e MELO(2002); KOIZUMI *et al.*, 2006; ALTMANN *et al.* (2015, 2017); JUREL *et al.*, 2017; VELO *et al.*, 2019).

Foram estabelecidos para esse estudo resina composta de uso comercial (cor

A2 para esmalte) nas proporções de 0.5g, 0.47g e 0.44 g respectivamente. As quais foram combinadas com pós de Hidroxiapatita em várias proporções e Pentóxido de nióbio, também em várias proporções, de acordo com o planejamento fatorial que se segue.

4.2.1.1 Planejamento Fatorial para Cada Mistura

O planejamento fatorial é segundo a literatura é aquele no qual se investigam todas as possíveis combinações dos níveis dos fatores em cada ensaio (BOX *et al.*, 1978). O efeito de um fator pode ser visto como a mudança sofrida pela variável resposta quando se passa do nível baixo para o nível alto do fator. Normalmente, este será conhecido como o efeito principal, porque se refere aos fatores de interesse primordial do experimento. O efeito principal de um fator x_1 é a diferença da resposta média entre o primeiro e segundo nível desse fator. Se o efeito do fator x_1 depende do nível do fator x_2 , então existe uma interação entre os fatores x_1 e x_2 .

O planejamento foi baseado em combinações de quantidades mínimas e máximas de Resina, HAp e Nb_2O_5 , conforme **Tabela 2**:

Tabela 2. Planejamento das Amostras Mínimo e Máximo

Quantidades	Resina (g)	HAp (g)	Nb_2O_5 (g)
MÍNIMO	0,44	0	0
MÁXIMO	0,5	0,04	0,02
TOTAL A SER UTILIZADO	11,75	0,5	0,25

Fonte: Elaboração própria do autor, (2022).

O planejamento utilizado foi 2^3 , com as três variáveis sendo o percentual de resina, HAp e Nb_2O_5 . Os ensaios foram realizados em triplicata com ponto central em ordem aleatoria, totalizando 25 amostras. Podemos entender na **tabela 3** como o planejamento fatorial foi realizado para que pudessemos ter uma quantidade de amostras que não fossem possíveis no final dos ensaios trazer prejuízos aos resultados.

Tabela 3. Planejamento Fatorial 2^3 para os corpos de prova

<i>Ordem de Execução</i>	<i>Meio Pt</i>	<i>Blocos</i>	<i>HAp(g)</i>	<i>Nb₂O₅(g)</i>	<i>Resina(g)</i>
1	1	1	0	0,02	0,5
2	1	1	0	0	0,5
3	1	1	0	0,02	0,44
4	1	1	0,04	0,02	0,5
5	1	1	0,04	0,02	0,5
6	1	1	0,04	0	0,5
7	1	1	0,04	0,02	0,44
8	1	1	0	0,02	0,44
9	1	1	0,04	0,02	0,44
10	1	1	0,04	0,02	0,5
11	1	1	0,04	0	0,5
12	1	1	0	0	0,44
13	1	1	0,04	0	0,44
14	1	1	0	0	0,44
15	0	1	0,02	0,01	0,47
16	1	1	0,04	0	0,44
17	1	1	0,04	0,02	0,44
18	1	1	0	0,02	0,5
19	1	1	0	0,02	0,44
20	1	1	0,04	0	0,5
21	1	1	0	0	0,44
22	1	1	0	0	0,5
23	1	1	0	0	0,5

Fonte: Elaboração própria do autor, (2022).

4.2.1.2 Materiais Utilizados na Fabricação das Amostras no Estudo

Como o Planejamento Fatorial já tinha estabelecendo a quantidade de amostras a serem confeccionadas e suas devidas proporções. As quais foram estabelecidas através da quantidade mínima e máxima para cada componente do estudo como mostratodo na tabela 2 acima, onde totalizou 11,75 g de resina odontológica; 0,5g de HAp e 0,25g de Nb₂O₅. Esse valores foram lançados no Minitab Statistical Software que através de uma ordem de execução aleatóriade, mostrou que para todas as análises seria preciso 25 amostras e através que através deo meio de Pontos e Blocos estabeleceu para cada amostra a quantidade exata de cada constituinte. Além do mais , foi dado uma amostra contruida através das quantiades máximas e mínimas. A qual denominamos de ponto médio central (Resina 0,47g + HAp 0,02g +Nb₂O₅g). O passo á passo pudemos acompanhar nas **Fíguas (13 até 16)** respectivamente.

Figura 13. Materiais Precursores**Figura 15.** Equipamentos de polimerização**Figura 14.** Instrumentais Utilizados para mistura da amostra**Figura 16.** Instrumentais para acabamento e polimento

Fonte: Elaboração própria do autor, (2022).

A figura 13(a) corresponde aos materiais precursores: A resina odontológica comercial cor A2 para esmalte, uma bisnaga contendo 3g, o frasco com pó de hidroxiapatita sinterizada a 1000°C de cor branco neve como identificado no frasco contendo 57,9351g com tamanho de partícula 1µm. E o frasco de pentóxio de nióbio com 25g de coloração branco gelo. Na figura 14(b): Almofariz de Ágata 20ml de porcelana com Pistilo - 20 ml de porcelana. Os frascos contendo os pós de HAp e Nb₂O₅; o Fotopolimerizador Radii-Call SDI com luz de LED de alta intensidade de 845mW/cm²(pico) com intervalo de comprimento de onda 440-480nm; uma placa de vidro despolida 5mm (Prisma); espátula de resina de titânio; pinça Dietrich; a bisnaga da resina comercial A2(esmalte); a matriz de aço inoxidável de tamanho de 4X 2mm ; 2 fita banda matriz de Poliéster. A figura 15(c): o Radiômetro RD-7 (instrumento digital

para medir a intensidade da luz visível emitida pelas unidades de fotopolimerização de uso dentário) e o Fotopolimerizador Radium-Call SDI. Na figura 16(d): o Micromotor de baixa rotação com contra-ângulo sem refrigeração, uma bisnaga de pasta polimento Diamond Excel, disco de lixa de papel (150 grão), disco de lixa Diamond pro (FGM), Pontas abrasivas de borracha de diferentes granulometrias e disco de feltro.

4.2.1.3 Confeção dos Corpos de Provas

Após a pesagem na balança de precisão separadamente, a resina e os pós (HAp + Nb₂O₅) foram colocados no almofariz de ágata 20ml de porcelana com auxílio do pistilo e foram misturados por um período de 20 minutos, até formarem uma mistura homogênea, sem que pudesse ser visualizar a olho nu de nenhuma das três fases dos componentes da mistura.

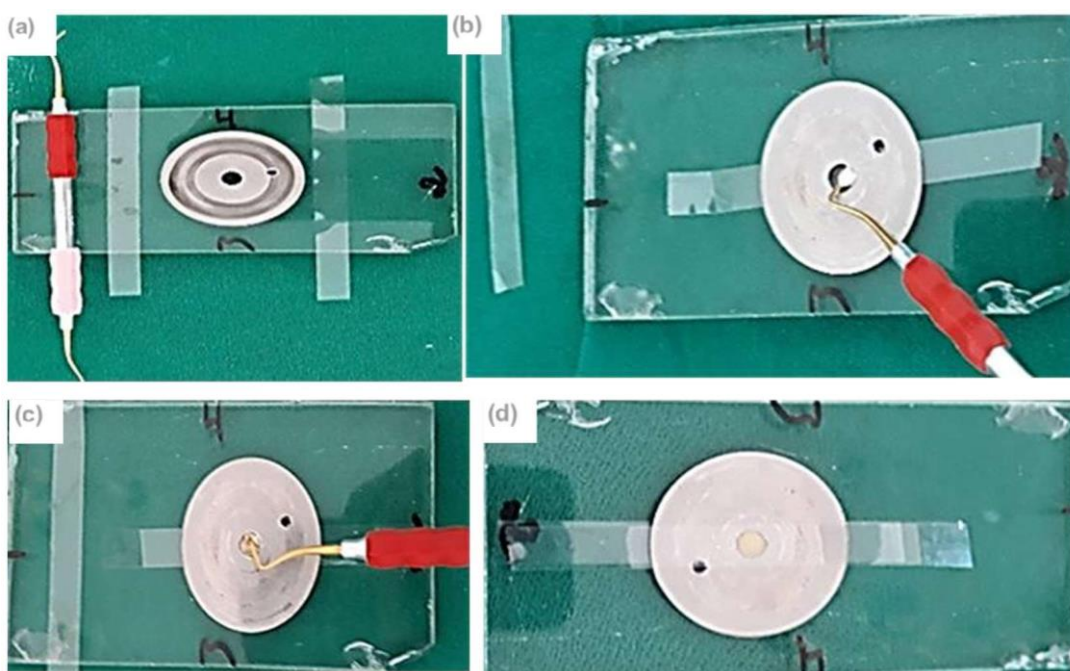
Após a obtenção da mistura, foi utilizado uma placa de vidro, colocado sobre a mesma a matriz de silicone e em seguida foi adaptada a matriz de aço inoxidável com uma perfuração no centro, correspondendo ao tamanho da futura amostra. O objetivo de colocar a matriz de poliéster entre a placa e a matriz de aço, para evitar que a amostra após a polimerização colasse na placa, dificultando a sua remoção. O material era sendo colocado na matriz com auxílio da espátula de titânio para evitar a contaminação da mistura e condensada, até o preenchimento total da matriz. Quando a inserção em incremento único se completava, até que não coubesse mais nenhum material na matriz, uma outra tira de poliéster era posta com tensão apenas nas extremidades contra o corpo de prova, e os excessos mais grosseiros removidos imediatamente. O que também permitia que a superfície da amostra se tornasse mais uniforme (lisura). A matriz foi polimerizada por 60s em cada uma das faces, totalizando 6 faces. Como estão mostradas nas **Fíguas(17 a , 17b; 18 a , 18b, 18c , 18 d; 19 a, 19b, 19c, 19d e 20 a, 20b , 20c)** abaixo:



Fonte: Elaboração própria do autor(2022) (2022).

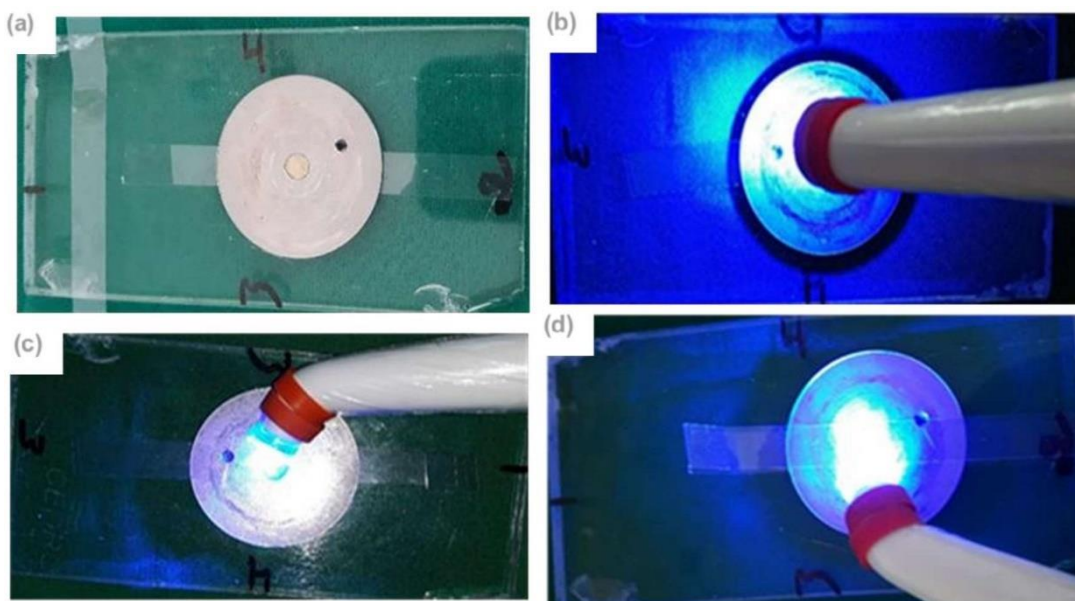
Figura 17. Mistura dos componentes para obtenção das amostras

Figura 18. Condensação da Mistura na Matriz



Fonte: Elaboração própria do autor, (2022).

Figura 19. Polimerização da Mistura com incidência nas faces superiores/ inferiores e laterais



Fonte: Elaboração própria do autor, (2022).

A figura 19 (b, c e d), mostra o momento da polimerização. Onde podemos observar que a placa de vidro foi numerada, para facilitar a polimerização e identificar as faces que o fotopolimerizador iria ser posicionado para polimerizar (face 1, 2, 3 e 4). Onde cada face foi polimerizada no tempo de 60 seg. Ese procedimento foi realizado do outro lado da amostra.

Figura 20. Medidas da Amostra (Diâmetro e Espessura)



Fonte: Elaboração própria do autor, (2022).

Após a finalização da polimerização (estado de cura das amostras), as amostras lixadas utilizando o Micromotor de baixa rotação com contra ângulo sem refrigeração, com o disco de lixa de papel, disco de lixa Diamond pro, pontas abrasivas de borracha de diferentes granulometrias. E o seu polimento foi realizado com o disco de feltro incorporado a pasta de polimento Diamond Excel. Como é visto na figura 20, as amostras após do polimento sendo mediadas através de um paquímetro analógico.

4.2.1.4 Acabamento e Polimento das Amostras

Cada amostra, foi lixada com as lixas de papel de diferentes granulações (variando de 400mm até 175mm). Em seguida as amostras foram polidas com Discos de Sof-Lex™ Pop-On 3M ESPE. Ao finalizar o uso de discos, as borrachas polidoras como intuito de manter as superfícies mais lisas.

Figura 21: Corpo de Prova Polido



Fonte: Elaboração própria do autor, (2022).

Um representante de cada amostra foi colocado em frasco cilíndrico (20 mm diâmetro × 30 mm de altura), 2ml de saliva artificial que em peso chegou a $\pm 136,26\text{g}$ (KCl: 960 mg; NaCl: 674 mg; MgCl_2 : 41 mg; K_2HPO_4 : 274 mg; CaCl_2 : 117 mg;

Sorbitol: 24 g; Carboximetilcelulose sódico: 8 g; Água destilada: q.s.p. 1000 mL), a 37 ± 1 °C, à prova de luz, pelos períodos experimentais determinados (zero, 168, 672 e 1800 horas). Como mostrado na **Figura 12** abaixo:

Figura 22: Amostra em frasco com saliva artificialSaliva artificial



Fonte: Elaboração própria do autor, (2022).

Sendo os corpos de provas, confeccionados em triplicata, totalizando 50 corpos de prova, seguimos para as seguintes análises:

- Dez amostras representando cada um dos conjuntos foram colocadas em 136,26g de saliva artificial, respectivamente para análise do pH e Solubilidade.
- Dez amostras representando cada um dos conjuntos foram para a análise de Microdureza.
- Dez amostras representando cada um dos conjuntos foram para a análise de Colorimetria.
- Dez amostras representando cada um dos conjuntos foram para a análise de Perfilometria
- Dez amostras representando cada um dos conjuntos foram para a análise Tribológica.
- Dez amostras representando cada um dos conjuntos foram para análise de limpedência.
- Dez amostras representando cada um dos conjuntos foram para análise de

Microscopia Eletônica de Varredura (MEV).

- Foram realizadas as análises de EDS
- Seis amostras representada por um compsto constituído por resina odontológica pura, três amostras de pó de Hidroxiapatita calcinada á 600°C, 800°C e 1000°C respectivamente. Uma amostra de pó de pentóxido de nióbio e por fim uma amostra construída pela adição de resina odontológica 0,5g + 0,02g de pentóxido de nióbio + 0,04g de pó de Hidroxiapatita calcinada á 1000°C foram para a análise de FTIR.

4.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

4.3.1 Espalhamento de Luz Dinâmico (DLS)

O Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS), uma das técnicas de espalhamento de luz mais populares porque permite a medição do tamanho hidrodinâmico das partículas em uma ampla faixa. A técnica mede a luz espalhada de um laser que passa por uma solução coloidal e, analisando a modulação da intensidade da luz espalhada em função do tempo, pode-se determinar o tamanho hidrodinâmico das partículas e aglomerados. A velocidade na qual as partículas se difundem devido ao movimento browniano são definida por uma propriedade conhecida como coeficiente de difusão translacional, D. Isso pode ser usado para calcular o diâmetro hidrodinâmico (com base em uma esfera) pela equação de Stokes-Einstein:

$$d(H) = kT / 3\pi\eta D$$

Equação 1. Diâmetro Hidrodinâmico

Onde $d(H)$ é o diâmetro hidrodinâmico, D é o coeficiente de difusão translacional, k é a constante de Boltzmann, T é a temperatura absoluta e η é a viscosidade do fluido de suspensão.

O tamanho de partícula foi determinado por DLS usando um Zetasizer Nano-ZS90 (Malvern Panalytical, EUA). Foram medidos os diâmetros das partículas de

Nb_2O_5 e de HAp.

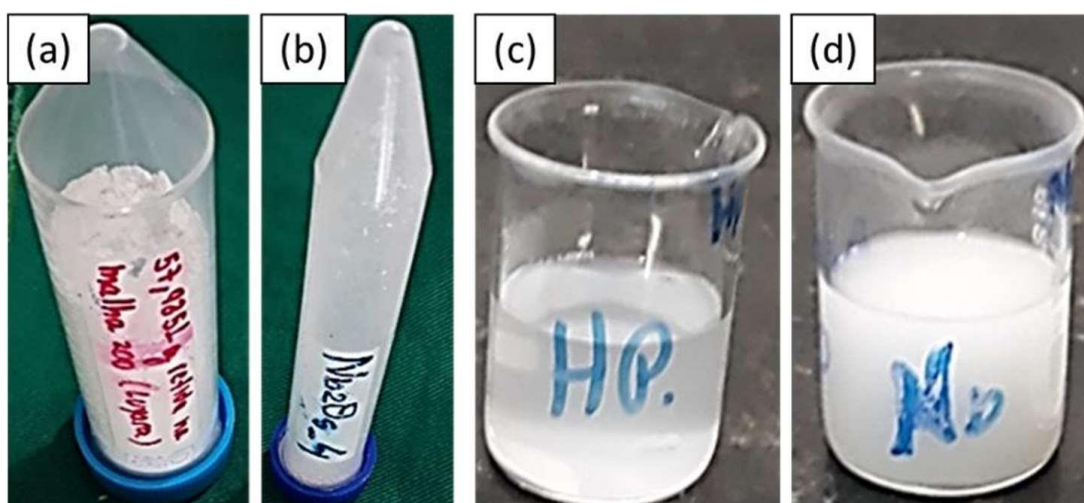
Figura 23: Zetasizer Nano-ZS90 (Malvern Panalytical, EUA)



Fonte: Autora (LASER HeNe/ potência 4 mW, $\lambda_0 = 633\text{nm}$ Laboratório LAMAB).

O Nb_2O_5 e o HAp foram dispersos em álcool etílico absoluto 1% (Química moderna 99,3%). Para o Nb_2O_5 foi utilizado um índice de refração de 1,33 e coeficiente de absorção de 0,01. Para a HAp foi utilizado um índice de refração de 1,64 e coeficiente de absorção de 0,01. As partículas foram suspensas em álcool etílico conforme **Figura (24.a, 24b, 24c e 24d)**, respectivamente.

Figura 24. (a) HAp como recebida, (b) Nb_2O_5 moído, (c) HAp como recebida suspensa em álcool etílico e (d) Nb_2O_5 moído suspenso em álcool etílico.



Fonte: Elaboração própria do autor, (2022).

4.3.2 Solubilidade e pH

Durante a reação de polimerização ocorre a formação de uma rede polimérica com microespaços e volume livre entre as cadeias, parte do solvente é acomodada sem alteração de volume do material (FERRACANE, 2006). Seguidamente, à medida que forças de atração entre as cadeias poliméricas são excedidas, poderá ocorrer dilatação da matriz, aumento do volume da rede e, conseqüentemente, amolecimento da matriz resinosa (TOLEDANO *et al.*, 2003). Assim, pode-se considerar que o mecanismo de sorção é auto-limitante, ou seja, à medida que o volume livre entre as cadeias se torna saturado pelo solvente, o fenômeno tende a diminuir (MALACARNE *et al.*, 2006; FERRACANE, 2006). Quando o material é imerso em água, alguns dos componentes, como monômeros não reagidos (TOLEDANO *et al.*, 2003) são liberados, resultando na perda de massa, caracterizando o fenômeno de solubilidade. Mas, além da liberação de monômeros não reagidos, pode ocorrer a dissolução de partículas de carga (TOLEDANO *et al.*, 2003). Provavelmente, o solvente absorvido pela matriz acumula-se, ao longo do tempo, na interface carga-matriz, levando a perda de união entre ambas ou até mesmo na degradação hidrolítica das partículas de carga (BAGHERI *et al.*, 2005).

Segundo Janda *et al.* (2007), a taxa de sorção e solubilidade desses materiais podem ser influenciadas pela composição individual de cada material. Característica hidrofílica da matriz, pelo grau de conversão (SIDERIDOU *et al.*, 2003) e pelo tipo de solvente (LOPES *et al.*, 2009). Além disso, estudos relatam que a sorção e a solubilidade são dependentes do tempo de imersão e do pH da solução. (LOPES *et al.*, 2009).

A saliva desempenha papel importantíssimo na manutenção da saúde bucal pois apresenta vários fatores inatos e adquiridos capazes de inibir a invasão, crescimento e metabolismo bacteriano por meio de diferentes mecanismos (VAN NIEUW AMERONGEN, VEERMAN, 2002; KIDD, FEJERSKOV, 2004). A saliva tem o poder de modular a adesão de bactérias aos dentes e atenuar os efeitos deletérios da produção de metabólitos por parte da microbiota bucal (TENOVUO, 2002). O importante papel da saliva, especialmente a quantidade produzida, denominada fluxo

salivar, a capacidade de tamponamento salivar e o pH salivar (KIDD, FEJERSKOV, 2004).

Segundo Zijinge *et al.* (2010), O fluxo salivar é uma mensuração muito individualizada e varia de acordo com o ritmo circadiano, sabendo que fluxo constante de saliva pode anular drasticamente microorganismos da cavidade bucal, e fluxo reduzido pode facilitar o crescimento bacteriano. Para Cheaib e Lussi (2013), a propriedade de tamponamento salivar é a capacidade que a saliva possui de manter o pH bucal estável, dentro dos limites de normalidade, através da neutralização de ácidos e ou bases presentes na cavidade bucal contribuindo para a saúde bucal.

O pH salivar, é um estudo frequentemente realizado, principalmente quando se trabalha com materiais restauradores, pois já é sabido que o mesmo sofre alterações após o consumo de bebidas ou alimentos sólidos e depende também do fluxo e da capacidade tampão da saliva (KIDD; FEJERSKOV, 2004).

O pH da saliva mostra a presença ou não de ácidos na boca. Qualquer mudanças nos valores de pH, para baixo ou para cima, pode ser responsável pela início e desenvolvimento de doenças bucais. Há um aceitação na literatura de que o pH bucal, em média, varia entre 6,8 e 7,2 nas diferentes populações do mundo, com pequenas alterações para baixo ou para cima, independente da idade (KIDD; FEJERSKOV, 2004).

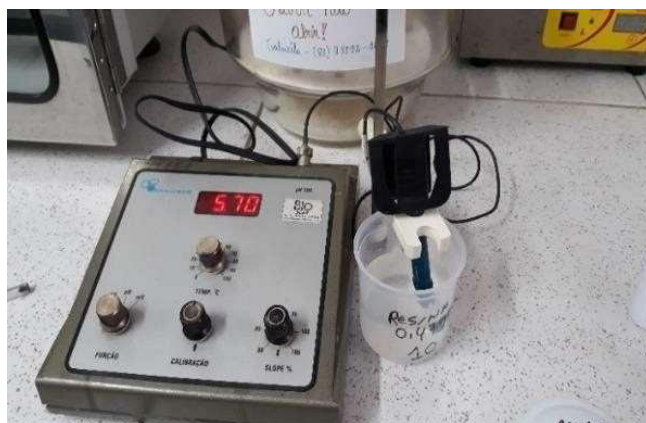
O pH mede o potencial Hidrogeniônico que representa a concentração de íons de hidrogênio H^+ em escala antilogarítmica. O resultado fornece indicações de acidez (valores menores que 7), neutralidade (valores iguais ou próximos a 7) ou alcalinidade (valores superiores a 7) da amostra a ser avaliada e varia de 0 a 14. Sua origem natural se dá devido a dissolução de rochas, absorção de gases da atmosfera, fotossíntese de algas ou plantas aquáticas e oxidação da matéria orgânica presente na água. Já sua origem antropogênica se dá através da oxidação da matéria orgânica presente em despejos domésticos ou através de despejos industriais que contenham compostos com pH alterado (VON SPERLING, 2017).

De acordo com a norma 4049/2009 da ISO, para que os compósitos sejam indicados como materiais restauradores, estes devem apresentar sorção de água menor que $40\mu g/mm^3$ e solubilidade menor que $7,5\mu g/mm^3$ em um período de 7 dias de armazenamento. Além da água, outros solventes podem resultar em efeitos deletérios nas matrizes dos compósitos (OKADA *et al.*, 2001; GURDAL *et al.*, 2002),

uma vez que constituem fontes intermitentes ou contínuas de degradação química (LOPES *et al.*, 2009; AGUIAR *et al.*, 2005b).

A **Figura 25** nos mostra o aparelho que mede o pH e a solubilidade (pH metro) das amostras imersas em saliva artificial.

Figura 25. Medida de pH e solubilidade (Aparelho pH Metro)



Fonte: Elaboração própria do autor, (2022).

Como citado anteriormente, após a confecção das 25 amostras de acordo com o planejamento fatorial, uma amostra representante de cada grupo de confecção foi armazenada em potes plásticos contendo 136,28 g de saliva artificial com pH de 5,3 em uma temperatura de $25^{\circ}\text{C} \pm 27^{\circ}\text{C}$. As amostras permaneceram imersas em saliva artificial por um período total de 8280h, sendo medido o pH ao longo em 0, 168, 672, 1008, 1800 e 8280 horas. Onde está mostrado na **Figura 26** abaixo.

Figura 26. Amostras em Solução de Saliva Artificial



Fonte: Elaboração própria do autor, (2022)

4.3.3 Microdureza

A Microdureza é um teste laboratorial não destrutivo e especificamente localizado, fornecendo dados da distribuição das propriedades do material estudado. A dureza pode ser amplamente definida como a resistência à endentação ou à penetração permanente da superfície e é uma das propriedades mais importantes para comparação dos materiais restauradores (TANTBIJORN *et al.*, 2003; YAP *et al.*, 2004; MAROVIC *et al.*, 2012). Assim, a dureza é a medida da resistência à deformação plástica e é mensurada como a força por unidade de área de endentação (MANHART *et al.*, 2001; CRAIG *et al.*, 2004).

Os testes mais frequentemente utilizados para se determinar a dureza dos materiais dentários são conhecidos pelos nomes de: Brinell, Rockwell, Vickers, Knoop e Barcol. Geralmente apenas as grandezas de durezas Vickers e Knoop avaliam microdureza de área pequena do material e pouca profundidade (menor que 19 µm). Já as durezas Brinell, Barcol e Rockwell, também denominadas macrodurezas, utilizam áreas extensas de um determinado material para análise da dureza. Por estes motivos, a dureza Vickers e Knoop são comumente empregadas para análise da dureza de materiais odontológicos, como as resinas compostas (PHILLIPS, 2005).

Diversos são os fatores podem influenciar a microdureza de compósitos, dentre eles destaca-se conteúdo de carga na resina composta. Segundo McCabe (1990) e Willems *et al.* (1992), quanto maior a quantidade de carga de um compósito maior será a sua microdureza.

Sendo assim, muitas marcas comerciais de resinas compostas são introduzidas no mercado, sendo importante o estudo das propriedades mecânicas como forma de verificação imediata, possibilitando a categorização e comparação entre os materiais disponíveis, já que estudos laboratoriais apresentam menores dificuldades de execução quando comparadas aos testes “in vivo” (PIRES, 2008)

A análise das propriedades mecânicas das resinas compostas é um fator importante para indicação desses materiais nos diversos tipos de restaurações a serem empregados. Diversas variáveis foram avaliadas, como o tipo de carga orgânica incorporada ao material, seu percentual em peso (LI *et al.*, 1985; NEVES *et al.*, 2002; KIM, ONG e OKUMO, 2002; MITRA, WU e HOLMES, 2003; MOTA, 2005), sua silanização, o tipo de matriz orgânica e seus diluentes (SHORTALL, UCTASLI e MARQUIS, 2001), grau de polimerização (CHUNG e GREENER, 1990).

A dureza é um indicativo da facilidade de acabamento de um material e da sua resistência à abrasão (YAP *et al.*, 2004; MAROVIC *et al.*, 2012; FERRACANE *et al.*, 2013). O acabamento e o polimento de uma estrutura são importantes por motivos estéticos e os riscos podem comprometer a resistência à fadiga e levar a falha prematura (CRAIG *et al.*, 2004).

É desejável que os materiais utilizados para as restaurações tenham a mesma microdureza que os tecidos dentários. Em diversos estudos observou-se que o esmalte apresenta maiores valores de microdureza do que a dentina (MEREDITH *et al.*, 1996; ATTIN *et al.*, 1997; MAHONEY *et al.*, 2000). Os valores de dureza Knoop citados na literatura para o esmalte variam entre 272-440 KHN e para a dentina variam entre 50-70 KHN. Este fato pode ser justificado por o esmalte possuir maior conteúdo mineral do que a dentina (MEREDITH *et al.*, 1996).

Foram realizadas leituras de dureza Vickers, em um Microdurômetro Shimadzu (HMV Micro Hardness Test, Shimadzu Corporation, Kyoto, Japão), do Laboratório de Materiais Dentários-UFPB, com carga de 4,1N por 30 segundos (AYAZ *et al.*, 2014). Neste ensaio as amostras ficam paralelos à mesa do microdurômetro e com estabilidade, permitindo a marcação pela ponta Vickers. As endentações são realizadas em cada corpo de prova, nas diagonais criadas pelo diamante no corpo-de-prova e o equipamento automaticamente converteu as medias em unidades de dureza Vickers (kg/mm^2) com uma escala de dois décimos de precisão. Ao final das leituras em cada amostra, são registradas a média delas. **A Figura 27** representa o modelo do microduromêtro utilizado neste trabalho.

Figura 27. DurômetroHMV Micro Hardness Test - Laboratório ISR-UFPB



Fonte: Elaboração própria do autor, (2022).

4.3.4 Colorimetria

Para a avaliação da cor foi utilizado o CIE $L^*a^*b^*$ (modelo proposto pela Commission Internationale de l'Éclairage (CIE), organização destinada a padronização da cor e aparência em áreas definidas. O modelo CIE $L^*a^*b^*$ representa um espaço de cor uniforme, com distâncias iguais correspondendo a igual percepção das diferenças de cor. Neste espaço tridimensional de cor existem três eixos ou coordenadas (L , a , b). O valor de L^* é a medida de luminosidade ou claridade de um objeto que é quantificado numa escala tal que o preto perfeito tem valor de L^* igual a zero, enquanto o branco total tem valor de L^* igual a 100. Existem ainda dois componentes cromáticos que representam as variações de matiz e croma. O eixo a^* é medido do avermelhado (a^* positivo) ao esverdeado (a^* negativo), variando respectivamente de +120 a -120. O eixo b^* é medido do amarelado (b^* positivo) ao azulado (b^* negativo), variando respectivamente de +120 a -120. As coordenadas a^* e b^* aproximam-se de zero para as cores neutras (branco, cinza) e aumentam em magnitude para as cores mais saturadas e intensas.

Segundo O'Brien *et al.* (1997), este sistema permite a definição numérica da cor e a diferenciação existente entre duas cores. A vantagem do sistema CIE $L^*a^*b^*$ é que as diferenças de cor podem ser expressas em unidades, que podem ser relacionadas à percepção visual e significância clínica.

Para Joiner (2004) a definição de cor, é uma resposta psicofísica à interação física da energia da luz com um objeto e à experiência subjetiva individual de um observador. Existem três fatores que podem influenciar a percepção da cor: a fonte de luz, o objeto que está sendo observado e o observador que está vendo o objeto. A fonte de luz pode emitir energia radiante com comprimento de onda variável e isto é caracterizado pela relativa quantidade de energia emitida em cada comprimento de onda em um espectro visível. A fonte de luz que ilumina um objeto afeta a percepção da cor, já que fontes individuais contêm quantidades variáveis de luz em cada comprimento de onda. A refletância espectral de um objeto caracteriza a cor que o compõe. Por exemplo, um objeto vermelho parece vermelho primeiramente porque reflete mais comprimentos de onda vermelhos do que verdes e azuis.

CIE $L^*a^*b^*$ (modelo proposto pela Commission Internationale de l'Éclairage (CIE), organização destinada a padronização da cor e aparência em áreas definidas.

O sistema CIE define a sensação de cor baseado em três elementos: a luminosidade ou claridade, a tonalidade ou matiz e a saturação ou cromaticidade. O modelo CIE $L^*a^*b^*$ representa um espaço de cor uniforme, com distâncias iguais correspondendo a igual percepção das diferenças de cor (CIE, 2017).

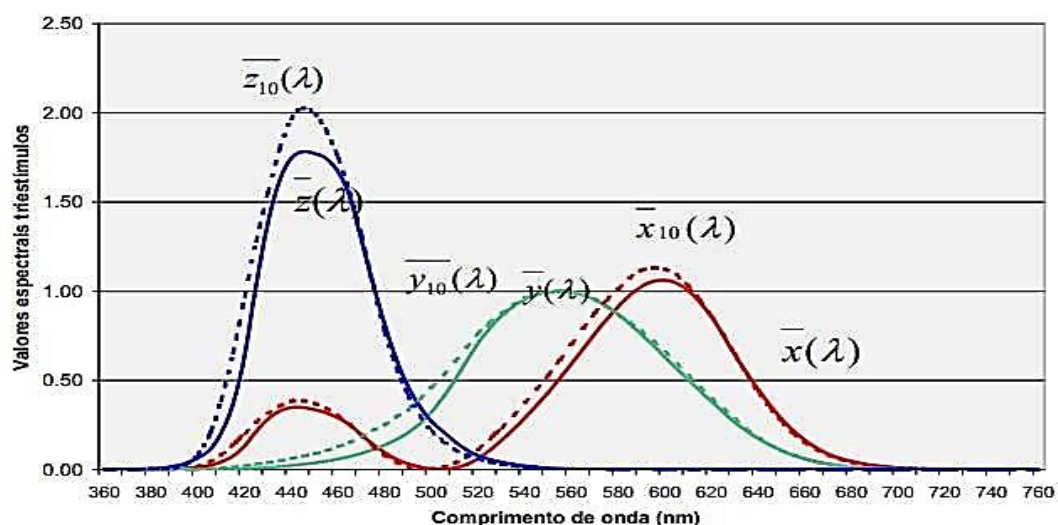
O conceito CIE parte do princípio que o ser humano possui três tipos de cores receptoras — vermelho, verde e azul e que todas as cores são combinações destas. Para o sistema CIE, existem três condições que definem a existência da cor: o objeto, o iluminante e o observador. A cor de um objeto depende de vários fatores como o iluminante, tamanho da amostra, textura e cores no seu entorno. Por ser um fenômeno subjetivo, a sensação de cor depende também do observador (LOPES, 2009).

O olho humano as cores são identificadas pelas células cone (visão de cores) e células bastonetes (visão em preto e branco) (CIE,1974; OLIVEIRA,2006).

De acordo com Soares e Lopes (1964; 2009), a colorimetria é responsável pela medição de cores, buscando quantificar a percepção humana. Deste modo, a CIE padronizou as medidas, tendo em vista a percepção de cores pelo sistema visual humano. A primeira foi desenvolvida em 1931, tendo em vista a percepção de cores pelo sistema visual humano, por meio das funções de combinação de cor (color matching functions) e o diagrama de cromaticidade (NOVATSKI, 2009), a CIE realizou a primeira padronização.

Esse espaço de cores definido matematicamente foi denominado espaço de cores XYZ ou também conhecido como espaço de cores CIE 1931. Para quantificar essas ordenadas, utilizaram os símbolos $\bar{x}$, $\bar{y}$ e $\bar{z}$, sendo que os valores de $\bar{x}$, $\bar{y}$ e $\bar{z}$, para um comprimento de onda qualquer (SEARS, 1964). Representadas por curvas padrões de composição de cores, obtidas por uma série de combinações, nas quais as intensidades das três luzes primárias (vermelho, verde e azul), conhecido como sistema de cor RGB, foram fixadas pelo experimentador (NOVATSKI, 2009). Por definição, $x + y + z = 1$, sendo assim, bastam dois quaisquer desses coeficientes para definir uma cor. Comumente são utilizados os coeficientes x e y (SEARS, 1964), e podem ser representados bidimensionalmente em um diagrama de cromaticidade. Mostrado na **Figura 28**.

Figura 28. Funções de combinação de cor de acordo com CIE ISO (1931)

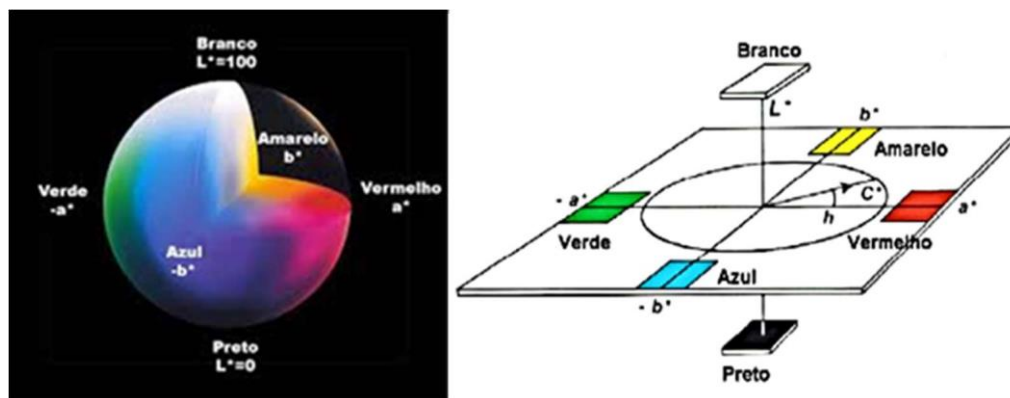


Fonte: PUC-RIO. Certificação Digital Nº 0212156/CA

Em 1976, a CIE definiu outro espaço de cores, a fim de reduzir alguns problemas no espaço original X Y Z, como a visualização não-uniforme das coordenadas de cor no espaço de cores bi-dimensional. Este novo espaço foi denominado espaço de cores $L^* a^* b^*$ ou CIELAB, em que as coordenadas são funções não-lineares de x, y e z (CIE, 1976). A diferença básica entre os dois tipos de observador padrão é a área do campo de visão. No primeiro ângulo utilizado o campo de visão abrangia 2° , enquanto no segundo o ângulo foi ampliado para 10° , o que possibilitou melhor acuidade visual (CIE, 2017).

Como já relatado, o CIE $L^* a^* b^*$, nos fornece uma diferenciação de cores mais precisas em relação à percepção humana. Mostrado na figura 29. A coordenada a^* contém o espectro de cores que variam entre o vermelho e o verde. A coordenada b^* , por sua vez, possui espectro de cores variantes entre o amarelo e o azul. A intensidade luminosa (claridade) é descrita pela letra (L^*). Valores para a^* e b^* variando de -120 até +120. Luminosidade variando de 0 a 100. A **Figura 29** representa como está distribuído os parâmetros de cor no Espaço CIELAB.

Figura 29. Espaço CIELAB; Espaço Psicométrico



Fonte: Espaço CIELAB (Minolta, 1986)

De acordo com o sistema CIE $L^*a^*b^*$, os quais fornecem a diferenciação de cores de uma amostra. Isto se faz através de uma fórmula matemática, como é ilustrada na figura 30, abaixo.

Figura 30. Fórmula de Obtenção da Cor das Amostras

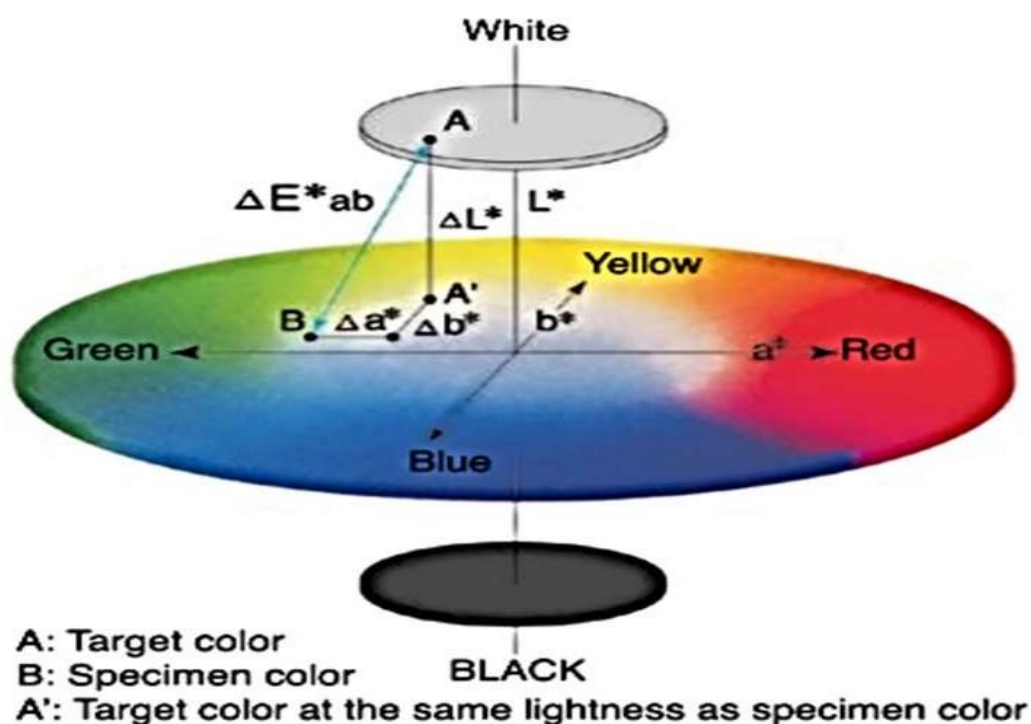
$$\begin{aligned}\Delta L^* &= L^*_1 - L^*_0 \\ \Delta a^* &= a^*_1 - a^*_0 \\ \Delta b^* &= b^*_1 - b^*_0\end{aligned}$$

$$\Delta E^*_{ab} = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2}$$

Fonte: (CIE, 1986b)

As coordenadas $L^*a^*b^*$ são obtidas a partir dos valores triestímulos, sendo que cada valor dependerá de um iluminante e de um observador (OLIVEIRA, 2006). Como observado na **Figura 31**.

Figura 31. Distribuição de Cores quando Refletidas

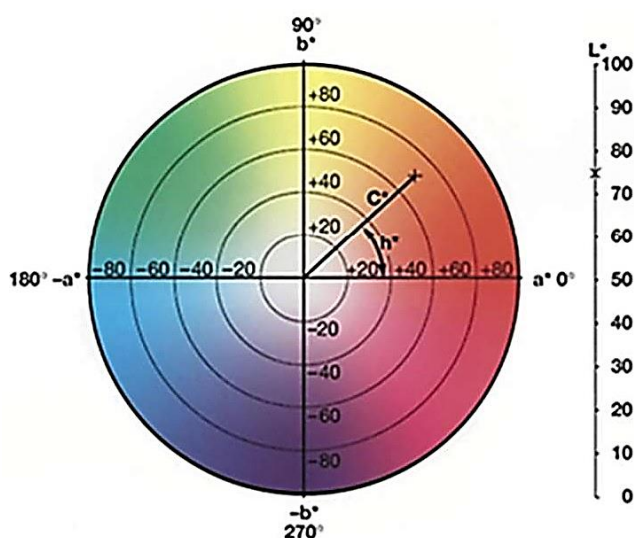


Fonte: (CIE, 1986b)

4.3.4.1 Sistema de cores $L^* C^* h^*$

O espaço de cores $L^* C^* h^*$ é como se fosse uma manipulação do $L^* a^* b^*$. O espaço de cores $L^* C^* h^*$, utiliza o mesmo diagrama de cores $L^* a^* b^*$, porém utiliza coordenadas cilíndricas ao invés de coordenadas retangulares, como vista na **Figura 32:m**

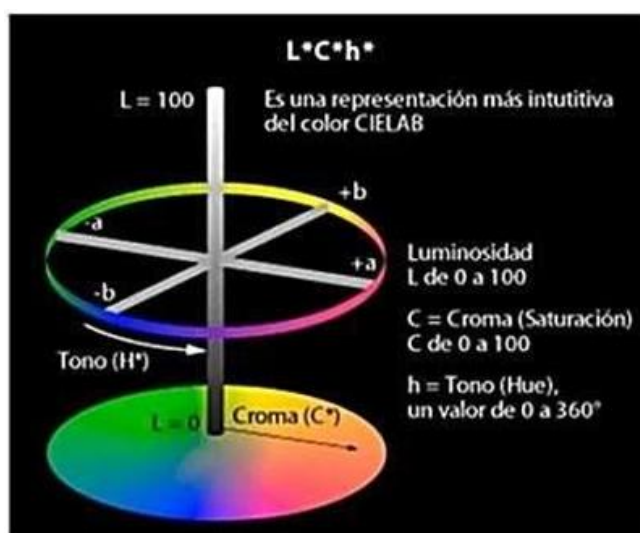
Figura 32: Espaço de cores $L^* C^* h^*$



Fonte: Ferreira e Spricigo (2017)

O espaço $L^*C^*h^*$ é um espaço de coordenadas representado por luminosidade (L^*), como no espaço $L^*a^*b^*$, cromaticidade (C^*) e ângulo hue (h°). A luminosidade é a escala que varia do preto (0) ao branco (100). As coordenadas polares C^* definidas como sendo a saturação, e h° , que é o ângulo tomado no espaço $L^*C^*h^*$. A saturação, C^* , é definida como a distância radial do centro do espaço até o ponto da cor. No centro do espaço $L^*C^*h^*$, estão os valores mínimos de saturação e, à medida que se caminha para as extremidades, aumenta-se este valor (PATHARE; OPARA; AL-SAID, 2013). Como podemos visualizar na **Figura 33** abaixo..

Figura 33. Croma e Tonalidade



Fonte: http://www.gusgusm.com/el_de_color_lch (2022)

A saturação está ligada diretamente à concentração do elemento corante e representa um tributo quantitativo para intensidade. Quanto maior o croma maior a saturação das cores perceptíveis aos humanos. Cores neutras possuem baixa saturação, enquanto cores puras possuem alta saturação e, portanto, mais brilhantes na percepção humana (PATHARE; OPARA; AL-SAID, 2013; SHEWFELT; THAI;

DAVIS, 1988). Cromo (C^*), segundo MCGUIRE (1992), representa a hipotenusa de um triângulo retângulo criado pela união dos pontos (0, 0), (a^* , b^*), e (a^* , 0) e é calculado como:

$$C^* = \sqrt{a^2 + b^2} \text{ Equação 2}$$

Ângulo Hue (h°) é considerado o atributo qualitativo de cor com as cores que definidas tradicionalmente como avermelhada, esverdeada etc. (PATHARE *et al.*,

2013). Graficamente consideramos o ângulo de 0° como vermelha, o ângulo de 90°, amarelo, o ângulo de 180°, verde, e o ângulo de 270°, azul (SHEWFELT *et al.*, 1988; MCGUIRE, 1992). Por meio do ângulo é possível comparar amostras, calculado como:

$$h^{\circ} = \arctan(b^{*}/a^{*})$$

Equação 3

Para materiais dentários odontológicos a estabilidade da cor é um fator importante. O envelhecimento ou mudanças de cor gera danos os materiais dentários. A colorimetria, é a expressão digital da cor percebida a partir do objeto. O Sistema de cor utilizado para avaliar diferenças cromáticas foi o sistema de cores padrão Commission International cor de l'Eclairage (CIE L* a* b*) system. (CIE ,2004; KUEHNI,1979). A American Dental Association (ADA) recomenda o uso do sistema CIE L* a* b*. (HERSEK *et al.*, 1999). Esta técnica é amplamente utilizada por pesquisadores em odontologia para estudar a cor de materiais dentários. (MAY *et al.*, 1992; POLYZOIS *et al.*,1999; SHOTWELL *et al.*,1992; ANIL *et al.*,1999; SARAÇ *et al.*,2007; HERSEK *et al.*, 1999).

Existem no mercado vários colorímetros os quais dão apenas valores de L* a* b*, outros valores apenas de L* C* h*. O colorímetro utilizado foi devidamente calibrado de acordo com as instruções do fabricante antes de cada período de medição usando um porta-amostra de vidro de 14 mm fornecida pelo fabricante. As diferenças de cor foram avaliadas usando o CIE L* a* b* do sistema colorimétrico. Este sistema é baseado em 3 parâmetros para definir a cor: L*, a* e b*. O L* representa leveza, a* representa vermelho-verde e b* representa amarelo-azul. O colorímetro utilizado na pesquisa, deu os valores de ambos.

A mudança total de cor (ΔE^{*}_{ab}), é comumente usada para representar uma diferença de cor e é calculada a partir da fórmula. (WYSZECKI; STILES, 1982):

$$\Delta E^{*}_{ab} = (\Delta L^{*})^2 + (\Delta a^{*})^2 + (\Delta b^{*})^2)^{1/2}$$

Equação 4

Valores de $\Delta E \geq 3,3$ são considerados clinicamente inaceitáveis (RUYTER; NILNER; MOLLER,1987). Em um estudo realizado por O'BRIEN *et al.*, (1997), foi observado uma relação entre valores de diferença de cor (ΔE) e os correspondentes aceitáveis clinicamente ($\Delta E = 1$ a 3,5), insatisfatório ($\Delta E \geq 3,5$).

É importante o sistema de cor (colorimetria) pois é necessário reproduzir com

fidelidade as características de um dente natural. E saber o quanto é complexo a interação dos tecidos dentários com a luz. A luz ao interagir com o dente, essa luz pode ser absorvida, refletida ou transmitida. Além de sofrer um processo de difusão. Devido à riqueza de detalhes da estrutura dentária, são necessários materiais que reajam à luz incidente da mesma maneira que o dente natural (PEPELASCOV, 2014).

Em um dente, os diferentes tecidos permitem a passagem de luz de maneira diferenciada, sendo que o esmalte é o tecido mais translúcido da coroa dentária. A translucidez é uma propriedade óptica dos materiais dentários que permite a passagem da luz (materiais não opacos). O esmalte dentário é o tecido mais translúcido da coroa dentária. A translucidez dá o aspecto de “vitalidade”, por isto, trabalhos restauradores extremamente opacos dão aparência artificial ao sorriso. O esmalte dispersa fortemente a luz (HATJÓ, 2008).

A dentina estrutura dentária que fica imediatamente abaixo do esmalte, tem uma capacidade maior de absorver luz, dispersa a luz de forma mais difusa que o esmalte (HATJÓ, 2008).

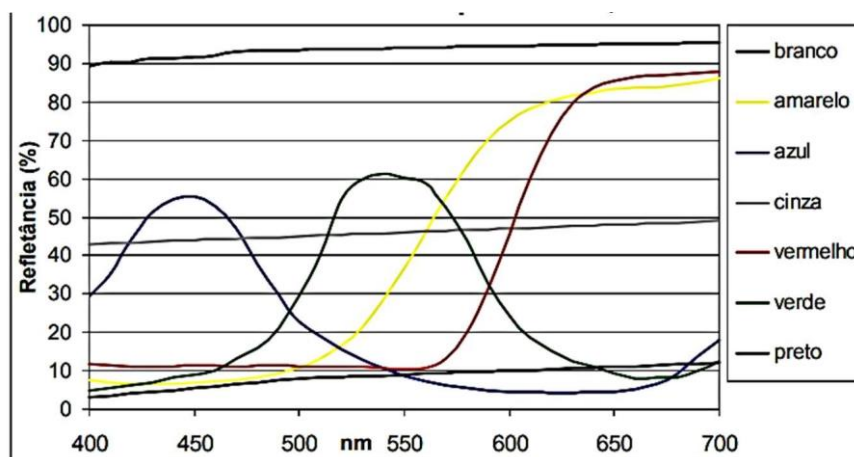
O esmalte apresenta uma característica própria. A opalencência onde ocorre a dispersão de luz de ondas curtas de espectro visível dando ao material uma cor azulada sob a luz refletida e uma aparência laranjada/amarronzada sob a luz transmitida (MCLAREN, 1997; PRIMUS, CHU *et al.*, 2002; LEE, LU *et al.*, 2005; ARIMOTO, NAKAJIMA *et al.*, 2010).

O olho humano percebe comprimentos de onda compreendidos entre 380 e 760 nm. Na tabela 4 está representado da cor de acordo com o seu comprimento de onda (NM). **Na Figura 34** está esquematizado como ocorre a formação de cores através dos comprimentos de ondas através das curvas espectrais.

Tabela 4: Nomes das cores associados às regiões do espectro

DENONINAÇÃO	COMPRIMENTO DE ONDA (NM)
Violeta	Menor que 450
Azul	450 – 500
Verde	500 – 570
Amarelo	570 – 590
Alaranjado	590 – 610
Vermelho	Maior que 610

Fonte: PEPELASCOV (2014)

Figura 34. Curvas Espectrais

Fonte: PUC-RIO. Certificação Digital Nº 0212156/CA

Para que um tenha material dentário desejável é preciso que ele reaja a luz incidente da mesma maneira que o dente natural (PEPELASCOV, 2014). Para que isso fosse determinado em 1993 (na patente Europeia 533,434 A1), estabeleceu um valor de opalescência de acordo com a medida das coordenadas CIELAB, principalmente nos valores de b^* (amarelo +120; azul -120) (HOLMES *et al.*, 1993). Para isto, sugeriu-se o uso de uma amostra de 1 mm de espessura, medida nos modos de transmitância e refletância, sendo que $\Delta b^*_{T-R} = b^*_{T} - b^*_{R}$. De acordo com esta patente, quanto maior o valor de b^* , mais opalescente será a amostra. Se a amostra não é opalescente, ela irá refletir e transmitir a mesma cor e o Δb^* será = 0 ou número menor. Deste modo, uma resina composta com valor de Δb^* maior que 9 pode ser considerada opalescente.

Desta maneira a patente Americana US 6,232,367 B1, em desacordo com a Europeia, utilizou para medir a opalescência a diferença de cromaticidade ΔC^*_{T-R} , além das coordenadas Δa^*_{T-R} e Δb^*_{T-R} . Sendo assim, sugeriu-se uma fórmula $\Delta C^*_{T-R} = [(\Delta a^*_{T-R})^2 + (\Delta b^*_{T-R})^2]^{1/2}$. Valores de ΔC^*_{T-R} menores que 4, não apresentam opalescência. Para resinas compostas odontológicas o valor ideal para que haja opalescência deve ser de pelo menos 9. Materiais que apresentaram valores entre 4 e 9 podem ser considerados opalescentes, porém esta opalescência não é visível a olho nu (KOBASHIGAWA *et al.*, 2001).

Após a obtenção dos corpos-de-prova, eles foram submetidos à leitura de cor por meio de um espectrofotômetro na Máquina GretagMacbeth COLOR-Eye 2180 do Laboratório de Química no Departamento LACOM (Laboratório de Combustíveis e Materiais). Abaixo demonstrado na **Figura 35** o aparelho foi realizado o estudo da colorimetria das amostras .

Figura 35. Espectrofotômetro (Equipamento Gretagmacbeth Color-Eye 2180)



Fonte: Elaboração própria do autor, (2022).

4.3.5 Toxicidade

A presença de componentes tóxicos em compostos animais e vegetais é bastante comum, podendo ocasionar sequelas sérias ao organismo humano quando em contato em médio e longo prazo, o que faz necessário a realização de testes que objetive diferenciar a aparição destes elementos quando presentes, garantido a qualidade do extrato e produtos a sem expor risco ao homem. (MEYER *et al.* 1982; NASCIMENTO,1999).

A Sociedade científica está inquieta e sensível às inquisições de bem-estar animal, considerando como e por que os animais são usados em pesquisas e testes biomédicos para avaliar o potencial toxicológico de vários tipos de substâncias. (PELKA *et al.*, 2000).

Embora as alternativas aos métodos baseados no uso de animais possam não satisfazer todos os requisitos e necessidades das comunidades de pesquisa biomédica e testes toxicológicos, alternativas ao uso de vertebrados estão sendo

desenvolvidas e avaliadas quanto à sua utilidade nesse sentido (PELKA *et al.*, 2000).

Para Meyer e col (1982), ao desejar um bioensaio rápido, barato fez uso de ovos de artêmia sauna LEACH, disponíveis a baixo custo em lojas de animais como alimento para peixes tropicais, e eles permanecem viáveis por anos em o estado seco. Ao ser colocado em uma solução de salmoura, os ovos eclodem em 48 horas, fornecendo grande número de larvas (nauplios).

Solis e col (1993), através do ensaio *in vitro* ajustou a citotoxicidade de Micropoços usando artêmia salina para as demandas para testar eluições aquosas de compósito de resinas dentárias. O qual esse método fornece um teste de triagem simples e barato para compostos citotóxicos. No qual as doses tóxicas para artêmia salina ficaram na faixa de 10 a 100 vezes mais altas em comparação aos métodos de cultura de células. Larvas de camarão desalmoura são comumente usadas para ensaios de citotoxicidade em farmacologia. Essas larvas são sensíveis a substâncias tóxicas.

A proporção entre larvas mortas (sem motilidade) e larvas vivas (alta motilidade) em comparação com um controle sem quaisquer substâncias tóxicas é usada para estimar a toxicidade das soluções de teste (PELKA *et al.*, 2000).

Poucos organismos podem tolerar uma concentração tão alta de sal como a encontrada nessas áreas. Artêmia adulta pode tolerar um teor de sal de até 50%. Eles vivem quase inteiramente na alga verde fotossintética (singular das algas) *Dunaliella*. Como muitas outras plantas aquáticas primitivas, este organismo é atraído pela luz, subindo à superfície durante o dia e afundando à noite. A fototaxia positiva de Artêmia o mantém na profundidade que sua presa (PELKA *et al.*, 2000).

Ela é utilizada em testes de toxicidade aguda devido à sua capacidade para formar cistos dormentes, sua praticidade de manuseio e cultivo, por ser um método rápido e barato, aplicável como bioindicador em uma avaliação toxicológica pré-clínica (CARVALHO *et al.*, 2009). O teste de toxicidade frente à Artêmia salina constitui um modelo prático para análises de substâncias tóxicas devido a sua alta sensibilidade a quaisquer alterações do meio (LIMA, 2015). **Na Figura 36** abaixo podemos observar artemias salinas em em água salina imitando seu habitat natural.

Figura 36. Artêmia salina do estuário de Kuialnik (2012)



Fonte: BAYRAKTAR & POLUKAROW (2012)

O teste de toxicidade aguda com *Artêmia salina* seguiu o método descrito por Meyer e colaboradores (1982) com algumas adaptações. Inicialmente, os cistos foram incubados em água do mar artificial (4g de sal marinho dissolvidos em 100mL de água mineral), sendo a cultura mantida sob temperatura ambiente por 24 horas para a eclosão.

Após a finalização deste processo, com o auxílio de uma pipeta de Pasteur, 30 larvas foram transferidas para poços contendo água artificial do mar, com três diferentes concentrações obtidas das garrafadas: 0,2%, 0,4% e 0,6%, em duplicata. Foi utilizado hipoclorito de sódio a 2,5% como controle positivo de toxicidade nas mesmas concentrações e a água do mar artificial como controle negativo.

Após 24 horas de incubação, decorreu-se para a contagem dos organismos vivos e mortos, sendo considerados vivos todos aqueles que apresentassem qualquer tipo de movimento quando observados próximos a uma fonte luminosa e ponderados mortos aqueles que permaneceram imóveis por mais de 10 segundos.

Os resultados foram transferidos para o software GraphPad Prism, versão 7.0, o que permitiu calcular os valores viabilidade dos microcrustáceos, sendo estes apresentados como média $\pm$ erro padrão da média (EPM).

A análise estatística foi realizada mediante 3 experimentos independentes, sob o teste one-way ANOVA, seguido do pós-teste Dunnett, sendo considerados significativos valores de $p < 0,05$ em relação ao controle negativo.

4.3.6 Análise de Rugosidade de Superfície (Perfilometria)

A superfície de todos os tipos de resinas compostas restauradoras estão diretamente ligada com o sucesso da restauração (LU *et al.*, 2005; YAP *et al.*, 2005; BRAMBILLA *et al.*, 2012). Todos os compósitos tendem a ter um maior manchamento quando apresentam mais rugosidade superficial. Portanto, o polimento é um importante procedimento que deve ser feito para diminuir a rugosidade superficial do material, mantendo, consequentemente, a estética e a longevidade clínica (JEFFERIES *et al.*, 1998; EGILMEZ *et al.*, 2013).

A rugosidade é uma propriedade importante, capaz de aumentar a área superficial, proporcionar retenção mecânica de materiais, como o biofilme dental, por exemplo, e mostrar a eficácia de procedimentos de acabamento e polimento. Assim, é fundamental, em estudos de rugosidade superficial, a adoção de critérios de análise adequados ao material e ao aparelho utilizado (LEITÃO; HEGDAHL, 1981).

A rugosidade é definida como é o conjunto das irregularidades causadas pelo processo de produção ou fabricação, tais como: usinagem, polimento e processos de modificação de superfície (ex.: microabrasão), que são as impressões deixadas pelo material ou equipamento envolvido no processo, isto é, pequenas saliências (picos) e reentrâncias (vales) que caracterizam uma superfície (AGOSTINHO; RODRIGUES; LIRANI, 1977).

O Perfilômetro é um instrumento que mede irregularidades de alta frequência na superfície de um material (UNURSAIKHAN *et al.*, 2012). As principais características deste aparelho é que apresenta Luz Verde, Lentes de 10X, 20X e 50X, Parâmetros de topografia completos e Superfície seca. Para essas superfícies se faz necessário dois tipos de conceitos. A superfície real e superfície efetiva. (AGOSTINHO; RODRIGUES; LIRANI, 1977). O perfil (linha) e a superfície (área) reais são aqueles obtidos após a última etapa de tratamento da superfície, antes de serem analisados pelos instrumentos de mensuração, não sendo idealmente lisos e apresentando-se com rugosidade superficial em diferentes escalas (STRAIOTO *et al.*, 2005).

O sinal de rugosidade apresenta altas frequências (pequenos comprimentos de onda) e as ondulações e demais erros de forma apresentam sinais com baixas frequências (altos comprimentos de ondas). Os perfilômetros utilizam, assim, filtros

que deixam passar os sinais de alta frequência e eliminam os sinais de baixas frequências. Esta frequência pré-determinada é chamada de cut-off, ou comprimento de amostragem, que é um método, analógico ou computacional, de separar (filtrar) os comprimentos de onda, acima ou abaixo do comprimento de onda de cut-off selecionado, ou seja, um filtro de rugosidade, tendo um cut-off de 0,25mm, permitirá somente comprimentos de ondas abaixo de 0,25mm para serem analisados (WHITEHOUSE, 1994). Esse processo de filtragem é uma variável que influencia diretamente na obtenção dos parâmetros de rugosidade (WHITEHOUSE, 1994).

Para a avaliação da rugosidade de superfície pode ser utilizado perfil bidimensional (2D). Onde são avaliadas duas dimensões, fisicamente representadas pela frequência e amplitude, as quais são fundamentais para medição da rugosidade superficial (OLIVEIRA; PALMA; SALES, 2007). E a rugosidade tridimensional (3D) onde possui sua parametrização específica. Esses parâmetros são mensurados dentro de uma área delimitada e dentro desta os valores das medições são estimados estatisticamente a partir de desvio-padrão ou variância. Assim, o parâmetro S_a , é baseado na média do desvio-padrão entre picos e vales em uma superfície.

Na análise 3D, os picos e vales contidos na superfície podem ser representados por cores: branco, vermelho e amarelo e mais as suas combinações, representam as elevações. O verde e o azul claro representam as regiões intermediárias. O azul escuro e o preto representam os vales (OLIVEIRA; PALMA; SALES, 2007).

As amostras passaram por análise de superfície para avaliação de sua topografia e mensuração da rugosidade (R_a) em aparelho de perfilometria óptica sem contato (CCI MP, Taylor Hobson, Inglaterra) conectado a uma unidade computadorizada contendo o software Talysurf CCI (Taylor Hobson, Inglaterra) para obtenção dos dados. Foi empregado um cutoff de 0,25 mm com uma lente 20 X, abertura numérica de 0.4 e velocidade de scaneamento de x5 no modo xy (resolução 1024 x 1024). Este equipamento possui softwares específicos, que permitem a visualização topográfica das superfícies em imagens 3D, fornecem parâmetros matemáticos para identificar as propriedades superficiais das amostras (rugosidade superficial), possibilitam imagens do perfil (perfilometria) em áreas preestabelecidas e não somente por meio de medidas lineares. A maioria dos rugosímetros usados em estudos de materiais dentários são aqueles com pontas de diamante, baseados em medidas lineares, usando o parâmetro S_a . Por serem amplamente usados, permitem

comparação entre os estudos (SAITO; LOVADINO; KROLL, 2000; GADELMALA *etal.*, 2002).

Para realização deste ensaio de Perfilometria foi buscado na literatura estudos que servisse de comparativo para análise de rugosidade de superfície das amostras. Para Bollen, Lambrechts e Quirynen (1997) analisaram a rugosidade superficial de nove superfícies de compostos estudados e utilizados na odontologia como :dente, amálgama, ouro, resina composta, resina acrílica, implante, ionômero de vidro, compômero e cerâmicas, que servem de substrato para colonização bacteriana quando se encontram na cavidade bucal. Esse parâmetro de valor de rugosidade S_a fosse superior a $0,2\mu\text{m}$. **A Figura 37** logo abaixo, mostra o perfilômetro utilizado neste estudo.

Figura 37. Perfilômetro (Taylor Hobson-CCI MP) utilizado no estudo



Fonte: Foto tirada de equipamento pertencente a Universidade Federal daParaíba-(LABIO)

4.3.7 Tribologia

O termo Tribologia, foi utilizado, oficialmente, pela primeira vez em 1966 em um relatório feito por H. Peter Jost para o comitê de departamento inglês de educação e ciência. O termo foi definido com a “ciência e tecnologia de superfícies interativas em movimento relativo e dos assuntos e práticas relacionadas” (JOST, 1996).

O atrito foi definido como sendo a resistência ao movimento relativo entre corpos. O desgaste, por sua vez, é definido como a perda progressiva de material da

superfície de um corpo como consequência do movimento relativo entre os corpos. Ambos não são propriedades intrínsecas do material, mas uma característica do tribosistema (ZUM GAHR, 1987).'

Um dos principais focos de estudo da tribologia é o desgaste. O desgaste ocorre em função da cinemática do sistema. Pode variar entre, deslizamento, rolamento, oscilação, impacto e erosão, dependendo do tipo de interação e do movimento das interfaces. Os processos de desgaste também poderão ser classificados quanto ao elemento interfacial podendo ser de desgaste de 2-corpos ou estar sob ação de partículas sólidas pressionadas entre duas superfícies, por exemplo, poeira em lubrificantes ou minerais em rochas sob pressão, caracterizando um desgaste de 3-corpos (PETERSON, 1980).

De forma simplificada, um Sistema Tribológico ou Tribossistema consiste de todos aqueles elementos que podem afetar o comportamento tribológico. O ensaio tribológico é constituído por dois corpos que interagem entre si (chamados de corpo e contracorpo), a interface entre estes os dois corpos (lubrificante, óxido, etc.) e o ambiente (ZUM-GAHR.1987).

Um ensaio tribológico quando realizado em imersão, tem a influência do fluido. A viscosidade do fluido afeta diretamente o coeficiente de atrito, contribuindo indiretamente para o desgaste maior ou menor na peça testada. Além disso, a depender da natureza do fluido, ele pode vir a contribuir na corrosão (química ou eletroquímica) da peça. Logo, existe uma sinergia entre o desgaste mecânico e químico/ eletroquímico imposta pela contribuição da interação da peça com o fluido, o qual pode aumentar ou diminuir o desgaste da mesma. A essa sinergia, o termo tribocorrosão para estudo desses impactos, pode ser utilizado.

O tribômetro é um equipamento versátil para medição de propriedades de atrito e desgaste de combinações de materiais e lubrificantes sob condições específicas de carga, velocidade, temperatura e atmosfera. Estes estudos podem ser aplicados em diversas áreas tais como automotiva, aeroespacial, eletrônica, biomédica e ótica. Diversos ensaios podem ser realizados, tais como, o de riscamento (útil na avaliação da adesão e na medição de dureza de filmes finos), de indentação (que permite a determinação do módulo de Young e da dureza) e o de fadiga (para a análise da durabilidade e resistência do material).

Plataforma universal para estudos tribológicos usando o Tribômetro modelo

UMT TriboLab Bruker visualizado na **Figura 38** abaixo, contém : Ampla faixa de carga; Diversidade de ambientes de ensaios (corrosão, temperatura elevada, meio líquido); Diversidade de configurações de ensaio (movimento rotação, translação).

Figura 38. Tribômetro modelo UMT



Fonte: Elaboração própria do autor, (2022).

Todos os parâmetros do ensaio de tribologia que foi realizado estão descritos na **Tabela 5** logo abaixo.

Tabela 5: Características do ensaio de tribocorrosão realizado

Equipamento:	UMT TriboLabBruker
Pressão de Contato:	50N
Velocidade:	40 mm/s
Temperatura:	Ambiente
Fluido:	Solução de Saliva

Fonte: Elaboração própria do autor, (2022).

4.3.8 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) é uma técnica que

consiste na aplicação de um potencial senoidal de pequena amplitude e a resposta é dada na forma senoidal de corrente elétrica. A partir da medida da corrente alternada obtém-se a impedância (Z): $Z = E / I$. Os dados de EIS podem ser ajustados a um circuito elétrico na forma de resistores, capacitores e indutores onde cada um desses elementos representam diferentes fenômenos eletroquímicos que ocorrem na célula eletroquímica. (BOCKRIS *et al.*, 1923).

A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) é uma ferramenta que pode servir para prever a maneira como a camada tratada ou filme se comportará com o tempo, em relação ao processo corrosivo. A partir da análise de experimental da corrente alternada aplicada ao corpo de prova com a superfície tratada; esta técnica conduz a avaliação da impedância eletroquímica que poderá informar a qualidade protetora da camada tratada (BUTTREY *et al.*, 1999)

A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica se caracteriza por ser muito viável pois apresenta algumas vantagens que outras técnicas eletroquímicas não possuem, tais como a utilização de sinais muito pequenos que não perturbam as propriedades do eletrodo, a possibilidade de estudar reações de corrosão e medir taxas de corrosão em meios de baixa condutividade (WOLYNEC, 2003).

Ainda segundo Wolynech (2003) espectroscopia impedância eletroquímica (EIE) informa sobre a medida da resistência à corrosão de um material em um determinado meio e quanto maior o valor da impedância (Z) maior a resistência à corrosão deste material.

Para os autores Damos *et al.* (2004); Carvalho *et al.* (2006) e Ribeiro (2015), esta técnica determina as características elétricas da interface eletrodo/solução permitindo uma análise, através de uma perturbação de potencial ou de corrente, do sistema de corrosão do material, ou seja, é possível investigar diversos fenômenos eletroquímicos próximos ao estado de equilíbrio a partir da comparação entre a perturbação inicial com a resposta do eletrodo.

Segundo os autores Skoog (2009) e Pacheco *et al.* (2013), a análise de impedância eletroquímica é uma técnica analítica muito aplicada em diversos estudos. A eletroquímica é composta por um conjunto de métodos qualitativos e quantitativos que utiliza as características elétricas a fim de mensurar o analito a partir de fenômenos onde a espécie redox interage fisicamente e/ou quimicamente com os demais componentes do meio, ou mesmo com as interfaces.

Ainda segundo os autores Skoog (2009) e Pacheco *et al.* (2013), os sistemas eletroquímicos (voltamétricos) geralmente são constituídos por três eletrodos: o eletrodo de trabalho, o eletrodo de referência e o eletrodo auxiliar, o qual assegura uma maior estabilidade ao sistema. Nosso ensaio foi realizado em um sistema de 3 eletrodos (Eletrodo de referência de Prata/ Cloreto de Prata, contra eletrodo de platina e eletrodo de trabalho — fio de cobre (onde foi presos os corpos de prova).A **Figura 39** representa o ensaio realizado neste estudo.

Figura 39. Potenciostato PGSTAT302 utilizado com uma célula eletroquímica de 3 eletrodos



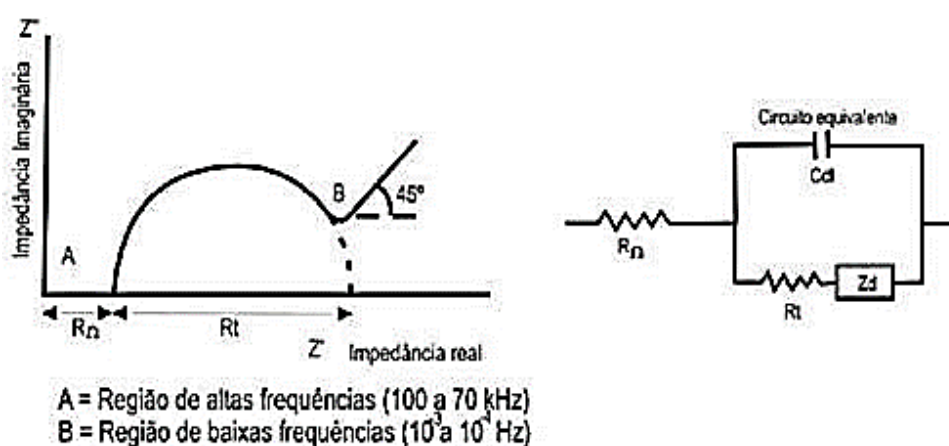
Fonte: Elaboração própria do autor, (2022).

Para Oliveira (2012), a espectroscopia de impedância eletroquímica, é aplicada no sistema um potencial de corrente alternada que normalmente varia por volta de 5mV à 20 mV num intervalo de frequência de aproximadamente 10 mHz à 100 kHz, medindo assim, a sua corrente de resposta como uma função da frequência. Tal tensão comumente utilizada como entrada, é alternada, do tipo senoidal. A resposta obtida, em contrapartida, é uma corrente, também do tipo senoidal, porém, com uma diferença de fase em relação ao estímulo aplicado. Essa diferença ocorre devido aos processos que ocorrem nas superfícies e que podem absorver energia elétrica, originando um intervalo de tempo e um ângulo de fase entre a perturbação e a resposta. Assim, a impedância eletroquímica interpreta as perturbações a pequenos sinais e, que, por definição é a relação entre uma perturbação em potencial ΔE , e sua resposta corrente ΔI . (MEHTA; MONTEIRO, 2006; RIBEIRO, 2014).

A Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE), seus resultados são

geralmente retratados nos modelos gráficos de Nyquist e e Bode. (MIRON; KOLEVA, 2017). O diagrama de Nyquist, também conhecido como representação gráfica de Argand ou Cole-Cole é aquele Metal Solução R_p R_s C_{dl} que relaciona a impedância real com a impedância imaginária e consiste em uma série de pontos, onde cada um representa uma grandeza e a direção do vetor de impedância para uma frequência em particular, haja vista que, nesse diagrama se trabalha com vários intervalos de frequências (RIBEIRO *et al.*, 2015). No diagrama o eixo das abscissas mostra a parte real, que é reproduzida pelos termos resistivos, enquanto o eixo das ordenadas indica a parte imaginária, que representada pelos termos capacitivos e indutivos. Na Figura 39, têm-se a representação de um típico diagrama de Nyquist e de seu circuito equivalente: por uma componente real (Z') e uma componente imaginária (Z''). Como mostrado na figura 40 abaixo.

Figura 40. Diagrama de Nyquist e de seu Circuito equivalente



Fonte: (FREIRE, 2005, p. 71).

Segundo Ribeiro *et al.* (2015) mostra que R_t é a resistência de polarização e depende do diâmetro da circunferência, ou seja, quanto maior for o diâmetro, maior será a resistência e conseqüentemente menor será a taxa de corrosão. É importante lembrar ainda que, através da equação abaixo, é possível encontrar C_{dl} do sistema.

$$\omega_{max} = \frac{1}{C_{dl} R_P}$$

Equação 5

4.3.9 Difração de Raio X (DRX)

Para Brundle *et al.* (1992), a técnica de difração de raio X é uma muito utilizada para análises de materiais, em se tratar de uma técnica não destrutiva para a maioria dos materiais, contudo, é difícil, a partir de seu uso, identificar elementos químicos de baixo peso molecular.

Esta técnica se baseia na leitura do padrão de raios X difratados de uma amostra para identificar fases cristalinas e medir suas propriedades estruturais, além da identificação de arranjos atômicos, mudanças de fase e estresse residual (SCHULZ *et al.*, 2009; IJIMA *et al.*, 2008; CATTELL *et al.*, 2005). A versatilidade da técnica ainda permite a caracterização.

Ainda Segundo Brundle *et al.* (1992), esta técnica determina a caracterização de defeitos, a determinação de diferentes camadas para materiais amorfos e multilaminados, bem como a concentração e espessuras dos filmes.

A difração de raios X é uma técnica comum para o estudo de estruturas cristalinas e do espaçamento atômico em diversos materiais. Fundamenta-se na interferência construtiva entre os raios X monocromáticos e uma amostra cristalina. Os raios X são gerados por um tubo de raios catódicos (tubos de raios X), filtrados para produzir uma radiação monocromática, colimados e direcionados para a amostra. Os raios X difratados são então detectados, processados e contados. Onde são realizado uma varredura da amostra em um intervalo de ângulos 2θ , todas as possíveis direções de difração da rede cristalina deverão ser alcançadas devido à orientação aleatória dos cristais no material em pó (DA SILVA, 2020).

De acordo com Zvirgzdins *et al.* (2014) e Bunaciu *et al.* (2015), a compreensão e a caracterização detalhada das estruturas moleculares e do seu dinamismo nos estados cristalino e amorfo são de fundamental importância para o entendimento e a formulação de questões relacionadas à biodisponibilidade, solubilidade, taxas de cristalização, entre outros. A difração de raios X permite a avaliação qualitativa e quantitativa do conteúdo amorfo e cristalino destes materiais (grau de cristalinidade), em misturas físicas, em um limite de detecção de ~1% para materiais cristalinos. O método convencional da difração de raios X de pó também possibilita a diferenciação de polimorfos, visto que, cada substância, em particular, apresenta uma impressão digital própria de sua estrutura cristalina, possibilitando a diferenciação de pequenos detalhes estruturais em fases cristalinas similares.

Para Da Silva (2020), a difração de raios X de pó é a mais amplamente usada

para a identificação de materiais cristalinos desconhecidos, como por exemplo, minerais, compostos inorgânicos e orgânicos. A determinação de sólidos desconhecidos é fundamental para estudos em geologia, ciências ambientais, ciência dos materiais, engenharia e biologia.

A estrutura cristalina foi estudada por difração de raios X (XRD) (Miniflex II, Rigaku), usando radiação de raios X de uma fonte de Cu ($K\alpha$, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). Todas as análises foram realizadas em uma faixa angular em torno de 10° a 80° , utilizando um passo de 0.02° e um tempo de 2 segundos por passo. A análise de fase quantitativa, os tamanhos dos cristalitos, os parâmetros de rede e os fatores de concordância foram determinados pelo refinamento Rietveld usando o software TOPAS (Total Pattern Analysis Solution, Versão 4.2) (Bruker 2009).

4.3.10 Análise de Transformada de Fourier (FTIR)

Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) é análise que provê indicativo da presença de grupos funcionais presentes na estrutura de uma substância, podendo ser utilizada na identificação de um composto ou para a investigar sua composição química. Sendo largamente empregada nos campos da química de produtos naturais, síntese e transformações orgânicas. São, também, expressivos na determinação da pureza e quantificação de substâncias orgânicas, bem como no controle e rastreamento de reações e processos de separação. A aplicação desta análise traz uma porção de benefícios, remetendo-se a redução no tempo de análise, diminuição substancial nas quantidades de amostra, ampliação da capacidade de identificar ou caracterizar estruturas complexas, não destruição da amostra (LOPES e FASCIO, 2004). Ainda segundo esses pesquisadores, o infravermelho e demais métodos espectroscópicos modernos como a ressonância magnética nuclear (RMN), espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-VIS) e espectrometria de massas (EM) constituem hoje os principais recursos para a identificação e elucidação estrutural de substâncias orgânicas.

De acordo com Cekic-negas *et al.* (2008), a espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) é uma técnica analítica rotineiramente utilizada para caracterização de biomateriais. O principal problema apresentado pelos biomateriais é que quase todos os materiais são sólidos e são muito opaco em suas

formas normais para análise de transmissão no infravermelho médio região. Ainda segundo Cekic-negas *et al.* (2008), esta condição pode ser resolvida ao diminuir a densidade óptica das amostras a um grau condizente, empregando várias técnicas de amostragem. No entanto, ao utilizar outras técnicas, pode levar o risco de alterar a natureza da amostra e são demorados. Segundo Osborne e Fearrn (1986), na vizinhança da região espectral do infravermelho as quantidades de informações são reduzidas, enquanto que a região média do infravermelho fornece mais espectro de bandas uma melhor caracterização.

Para Rubio *et al.* (2016), os polímeros são moléculas constituídas por longas cadeias formadas de repetidas unidades estruturais, chamadas monômeros. A diversidade de aplicação dos polímeros está relacionada com a matéria prima utilizada para a obtenção dos mesmos. A técnica de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) promove, a partir da emissão de radiação infravermelha em uma amostra, a vibração de ligações químicas estabelecidas entre átomos, devido à absorção de energia. A obtenção de espectros de absorção permite caracterizar a composição química de amostras complexas. Como estão representados na **Figura (41 a 41b e 41c)** logo abaixo.

Foi realizada a espectroscopia para leitura dos espectros das amostras deste estudo constituída por: a Resina odontológica comercial (Bis-GMA; TEGMA e UDMA= 20-21% em peso) e partículas inorgânicas (Vidro de bário-boro –alumina e silicato = 78,1% em peso); Hidroxiapatita sinterizada a 1000°C; Hidroxiapatita (HAp) sinterizada a 800°C; Hidroxiapatita 600°C; Pentóxido de nióbio (Nb₂O₅) e uma amostra com Resina comercial odontológica 0,5g + 0,04g de HAp a 1000°C com 0,02g de Nb₂O₅.

Nas figuras abaixo estão representados os monômeros em sua fase estrutural:

Figura 41a .Bis-

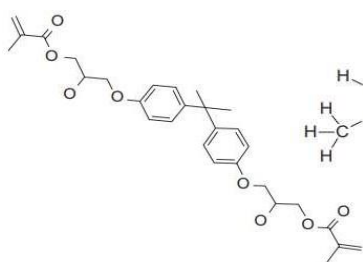


Figura 41b. TEGDMA

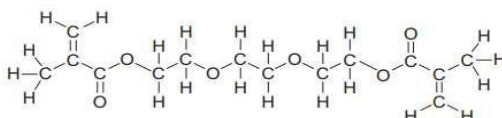
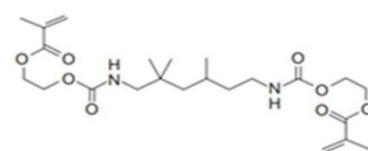


Figura 41c. UDMA



Fonte: Composite resins, (2016).

- a) A espectroscopia para leitura dos espectros de amostras constituída por Resina odontológica comercial.

De acordo com Leprince *et al.* (2013), a cura de resinas compostas a pastas de resina composta geralmente endurecidas por polimerização por radicais livres, um processo que acontece uma reação em cadeia envolvendo a abertura das ligações duplas carbono-carbono terminais nos monômeros de dimetacrilato. A qual são constituída de três etapas no processo geral. Começando com a iniciação, seguida pela propagação e terminação. Na primeira etapa, a iniciação, o iniciador é tipicamente irradiado com luz na temperatura apropriada, com comprimento de onda, e isso faz com que ele se quebre em radicais livres. Essa quebra envolve a formação de duas espécies reativas contendo um elétron desemparelhado e a divisão de um ligação química.

Essa quebra de uma ligação química é chamada de fissão homolítica. Essa alta reatividade dos radicais livres resultantes significa que eles reagirão prontamente com moléculas de monômero próximas, formando um radical aumentado à medida que uma molécula completa de monômero é incorporada. Este processo são repetido muitas vezes em rápidos segmentos fazendo com que o polímero cresça rapidamente. Esta sequência rápida de adições de moléculas de monômero é conhecido como propagação, e é caracterizada pela retenção do elétron desemparelhado, com conseqüente alta reatividade (ANDRZEJEWSKA, 2002).

De acordo com Scott *et al.* (2013), a maior parte da polimerização de uma resina composta dental em um periodo de tempo muito rapido, 20-40 s ou mais de irradiação da luz na superfície dente restauração. Porem a a interação entre os radicais livres dentro do material não terminam assim que a luz apaga. Desta maneira, eles são capazes de continuar seus passos de propagação por algum tempo após esta cura inicial, como moléculas de polímero em crescimento contendo centros de radicais livres, continuando a incorporar moléculas de monômero extra. A contração de polimerização continua por até 24h após a cura inicial (TRUFFIER-BOUTRY *et al.*, 2006) em um processo conhecido como 'pós-polimerização' (LEUNG *et al.*, 1983).

Para Truffier-Boutry *et al.* (2006) o grau de polimerização (DC) do sistema das resinas compostas atinge o máximo em torno de 75-80% .Isso indica que ainda existem centros de radicais no processo final de cura. Sua presença explica a fase de pós-polimerização, o que provavelmente ocorre devido ao leve movimento molecular dentro da estrutura vitrificada o que permite que a polimerização ocorra a uma taxa

muito lenta. Deste modo, os radicais livres podem continuar a ser detectados por várias semanas após a vitrificação (ASMUSSEN, 2001; LEPRINCE *et al.*, 2010), embora haja pouca polimerização além de 24h.

O grau de polimerização encontrada dentro de um compósito são fundamentais, uma vez que ele monitoriza diversas propriedades do material curado, incluindo resistência mecânica (FERRACANE *et al.*, 1986; LI *et al.*, 2009), retração de polimerização (DEWAELE *et al.*, 2006), comportamento de desgaste (FERRACANE *et al.*, 1997) e liberação de monômero (FERRANCE, 1994). Nestes aspectos a espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) uma vez que a dupla ligação nas moléculas de monômero dão origem a um pico nítido e distinto em 1640 cm^{-1} . Deste modo, o DC pode ser definido medindo a redução na intensidade deste pico em relação a um pico de referência que se sabe não ser afetado pela polimerização. O pico normalmente eleito como o pico de referência é aquele em 1608 cm^{-1} , que surge da absorção por os anéis aromáticos em Bis-GMA (FERRANCE *et al.*, 1984).

b) Hidroxiapatita (HAp)

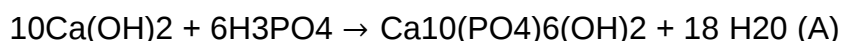
Segundo os estudos de Kawash (2000), as biocerâmicas à base de fosfato de cálcio, especialmente a hidroxiapatita sintética $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ — HAp com relação Ca/P igual a 1,67, são bastante trabalhada na medicina e na odontologia para a reparação de perdas de tecidos ósseos devido à sua excelente biocompatibilidade dessas cerâmicas devido sua semelhança química, biológica e cristalográfica coma fase mineral do osso humano. Os quais são estruturados predominantemente de fósforo e cálcio (SHAPOFF, 1980).

De acordo com Santos (2002), a HAp é um dos compostos próprio à famílias apatitas. Estes compostos cristalinos dispõem a fórmula geral $[\text{M}_{10}(\text{Y}_6)\text{Z}_2]$, onde: M = Ca, Sr, Ba, Cd, Pb; Y = PO_4 , VO_4 , AsO_4 , SO_4 , SiO_4 , GeO_4 ; Z = F, Cl, OH, O, Br (Volkmer, 2011). A nomenclatura das apatitas é pertencente ao ânion monovalente presente na disposição, ou seja, fluorapatita (F), cloroapatita (Cl), hidroxiapatita (OH), etc (VOLKMER, 2011; GOUVEIA, 2008). Além disso, a hidroxiapatita biológica é ainda composta por íons em concentrações diversas, tais como: Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , CO_3^{2-} , etc., permitindo o controle desses importantes íons nos líquidos corporais por meio da sua liberação ou Armazenamento (CAMARGO *et*

al.,2014).

Um grandioso número de técnicas tem sido desenvolvido para a síntese do pó de HAp devido a suas progressivas aplicabilidades. Buscando cada vez mais métodos que tenha eu baixo custo e simplicidade .Os pós de HAp são calcinados em diferentes temperaturas a fim de obter uma estrutura de apatita estequiométrica (RIGO et al,2007; SANTOS M. L., 2005; KOUTSOPOULOS, 2002).

Formúla Estequímica da HAp sintética:



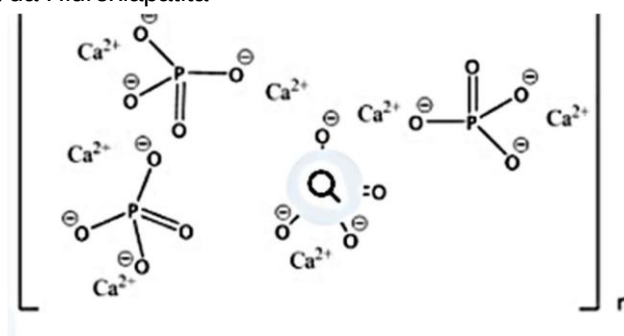
Fonte:(RIGO et al,2007; SANTOS M. L., 2005; KOUTSOPOULOS,2002).

De acordo com Lourenço et al(2011), já foi comprovado que a temperatura na qual ocorre a precipitação da HAp influencia diretamente a fase obtida, no tamanho da partícula e sua morfologia. Temperaturas mais altas possibilita a extração de pós mais cristalinos. A calcinação do pó obtido pode descaracterizar a fase presente no sólido, pois cada uma das fases dos fosfatos de cálcio apresenta diversas estabilidades térmicas e características físicas. Uma pequena modificação na razão Ca/P do pó sintetizado resulta numa grande alteração nas conformidades das fases formadas após a calcinação.

Neste estudo foi analisado através do FTIR pós de HAP sintetizado em três temperaturas diferentes:600°C, 800°C e 1000°C. Distacando que a HAp utilizada no estudo foi a de 1000°C. Pois foi selecionada por ter uma cor mais clara e que seria adicionada a mistura sem provocar alteração de cor. Pois poderia inviabilizar o estudo por se tratar de um novo composito restaurador dentário, onde um dos requisitos para sua aceitação é a cor.

As amostra de HAp os espectros no infravermelho apresentam bandas correspondentes aos grupos fosfato (PO_4^{3-}), hidroxila (OH^-), carbonato (CO_3^{2-}) e também bandas referentes a moléculas de H_2O fisicamente adsorvidas na superfície da hidroxiapatita. Essa análise FTIR para esses pós de HAp foram de muito conhecimento para as alterações físicas e químicas que ocorrem na matriz cerâmica.

A Figura 42 mostra a formula estrutural da HAp estequiométrica abaixo.

Figura 42. Estrutura da Hidroxiapatita

Fonte: Zedaquimica, 2017.

c) Pentóxido de Níbio

O pentóxido de níbio (Nb_2O_5) um dos mais valiosos compostos existente na atualidade. Nb_2O_5 é um sólido branco, estável ao ar, e insolúvel em água. É muito mais estável e mais difícil de sintetizar do que óxido de vanádio, recordando que vanádio também pertence à família 5A. Traz propriedades anfotéricas, capaz de serem quebrados em ácidos fortes e em bases fortes. Conserva sítios ácidos de Bronsted e Lewis, com alta acidez ($\text{H}_0 = -5,6$) (ZIOLEK & NOVAK, 1999).

Segundo WEISSMAN & KO (1990), os compostos de óxido de níbio normalmente exibem organização octaédrica (NbO_6), estrutura que pode ser distorcida em ângulos diferentes. Em algumas fases podem ser detectadas estruturas hepta (NbO_7) e octa-coordenadas (NbO_8). O Nb_2O_5 possui uma alta dificuldade estrutural devido ao polimorfismo encontrado neste material. O grau de polimorfismo está referente às variáveis de preparação, como a natureza dos precursores, o tempo e a temperatura de tratamento.

De acordo com a literatura várias pesquisas tem sido realizada com Nb_2O_5 a respeito das variáveis estruturas polimórficas e diversos sequimentos distintos foram achados, demonstrando a complexidade das estruturas do Nb_2O_5 (LOPES, 2013). De acordo com os achados de Ziolek & Novak (1999), de acordo com o estudo de Brauner, o Nb_2O_5 apresentou em três formas alotrópicas, que decorria a diferentes temperaturas, baixa (T), média (M) e alta (H), com faixas de até 500 K, 900 K, e acima de 1100 K, respectivamente.

Em 1955, Frevel & Rinn, descobriram uma fase nomeada TT. As duas estruturas cristalinas do Nb₂O₅ que se fazem em temperaturas baixas, TT e T, trazem estruturas semelhantes. Estas fases possuem padrões de difração de raios X semelhantes, em que a maioria das reflexões que existem fase T (ortorrômbica), ocorrem como um pico na fase TT (pseudo-hexagonal). Entretanto, a estrutura TT nem sempre se forma a partir de componentes puros como material precursor. Estas análises aconselha que a fase TT deve ser meramente uma forma menos cristalina da forma T, estabilizada por impurezas (ZIOLEK; NOVAK, 1999).

Segundo traz a literatura encontra-se diversas nomenclaturas para as mesmas fases do Nb₂O₅, no trabalho realizado por Lopes (2013) foi filiado a nomenclatura inspirada por Brauer, e anos mais tarde acrescentada por WEISSMAN & KO (1990). Observado na **Tabela 6** a seguir:

Tabela 6 – Fases do pentóxido de nióbio com suas respectivas estruturas e parâmetros de rede.

Composto	Estrutura	Parâmetro de rede
TT-Nb ₂ O ₅	Pseudo-hexagonal	a=3,607 Å, c=3,925 Å
T-Nb ₂ O ₅	Ortorrômbica	a=6,175 Å, b=29,175 Å, c=3,930 Å
B-Nb ₂ O ₅	Monoclínica	a=12,73 Å, b=4,88 Å, c=5,56 Å
M-Nb ₂ O ₅	Tetragona	a=20,44 Å, c=3,822 Å
N-Nb ₂ O ₅	Monoclínica	a=28,51 Å, b=3,830 Å, c=17,48 Å
H-Nb ₂ O ₅	Monoclínica	a=21,153 Å, b=3,8233 Å, c=19,356 Å
P-Nb ₂ O ₅	Tetragonal	a=3,876 Å, c=25,43 Å
R-Nb ₂ O ₅	Monoclínica	a=12,79 Å, b=3,826 Å, c=3,983 Å

Fonte: NICO *et al.* (2011).

Nowak *et al.* (1999), o pentóxido de nióbio é o elemento menos eletropositivo da família 5A e seu elétron extra está na camada d o que aumenta fortemente a

ligação metal-metal, levando a um alto ponto de fusão, de ebulição e uma entalpia de atomização superior aos seus vizinhos da família 4A. Como citado na literatura, o nióbio apresenta todos os estados de oxidação de +5 até -1, no entanto o estado de oxidação +5 é o mais estável. Mediante a necessidade de estudos sobre as propriedades de compostos de nióbio, com o objetivo de aglomerar valor a este composto, podemos observar na **tabela 7** logo abaixo as principais propriedades físicas atribuídas a este metal.

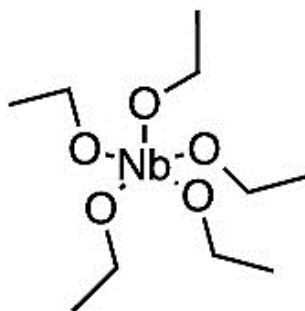
Tabela 7-Representação das Principais Propriedades Físicas do Nb₂O₅ na Tabela

Propriedades	Valores
Massa Atômica	92.906 U
Densidade	8,55 g/cm ³
Ponto de Fusão	2468°C
Ponto de Ebulição	4927°C
Coeficiente de Expansão Térmico	0,73 X 10 ⁻⁵ / °C
Calor Específico	265 J/Kg °C
Condutividade Térmica	53,7 W/m °C
Estrutura Cristalina	Cúbica de Corpo Centrado

Fonte: GRAHAM *et al.* (2001)(Adaptado pela autora)

De acordo com Rani et al. (2014), poderia ser capaz visualizar as simulações para o densidade de estados, onde encontraria um comportamento semelhante em todos os grupos funcionais do pentóxido de nióbio, devido à sua estrutura química, onde a banda de valência, a predominância são dos orbitais atômicos de oxigênio, enquanto que na banda de condução, a prevalência são os orbitais atômicos do nióbio. O pentóxido de nióbio, sendo um semicondutor do tipo n, composto por uma banda de condução com orbitais 4d do Nb vazios, e os valores de energia de gap (E_{gap}) são retratados na literatura variando de 3,1 a 5,3 eV, onde os mesmos depende da fase e da estrutura. **Na Figura 43** podemos visualizar o Nb₂O₅ na sua forma estrutural.

Figura 43. Representação Química do Pentóxido de Níbio



Fonte: Kolmodi (2012).

4.3.11 Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é um tipo de microscopia em que um feixe de elétrons focalizado varre a superfície da amostra, interagindo com a matéria, gerando diferentes tipos de sinais que podem oferecer informações sobre a morfologia e identificação de elementos químicos de uma amostra sólida. (FERREIRA *et al.*, 2010).

Os resultados obtidos através de análise do MEV são imagens, de alta resolução, relacionadas a morfologia da amostra que permite observar e analisar as características microestruturais de objetos sólidos.

Segundo ABREUA e col (2017) a formação de imagens pelo aparelho MEV se dá duas formas: por elétrons secundários (SED) e por elétrons retroespalhados (BSD). A geração de imagem por SED utiliza os elétrons das camadas mais externas dos átomos da amostra, excitados pelo feixe eletrônico. Estes elétrons resultantes apresentam baixa energia e a imagem obtida será fiel ao relevo da amostra. Já os BSD, gerados pela colisão elástica com os átomos da amostra, possuem alta energia e a imagem gerada por esses elétrons fornece diferentes informações em relação ao contraste que apresentam: além de uma imagem topográfica (contraste em função do relevo) também se obtém imagem de composição (contraste em função do número atômico dos elementos presentes na amostra). Nas imagens formadas por elétrons retroespalhados, as regiões mais claras correspondem a regiões contendo elementos químicos mais pesados.

4.3.12 Espectroscopia Dispersiva de Energia (EDS)

Espectroscopia Dispersiva de Energia (EDS) também às vezes chamada de EDX ou Análise de Energia Dispersiva de Raios-X) é a ferramenta de análise química muito empregada em análises falhas. Tem algumas vantagens muito significativas. É usada como acessório ao MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura), que são imediatamente acessível, em todos os laboratórios de análise de falhas. A análise é realizada em minutos. Os espectros são facilmente capitados. A resolução espacial é boa. Essa análise tem algumas limitações. A sensibilidade é limitada a concentrações da ordem de 0,1% no volume da amostra. Uma outra limitação é que o volume amostrado é comparativamente maior em comparação com o volume amostrado. A última limitação é que ele oferece referências literalmente atômicas em oposição à molecular. Essas limitações são abordadas pelas outras três técnicas principais de análise química (WAGNER,1999).

5 RESULTADOS & DISCUSSÃO

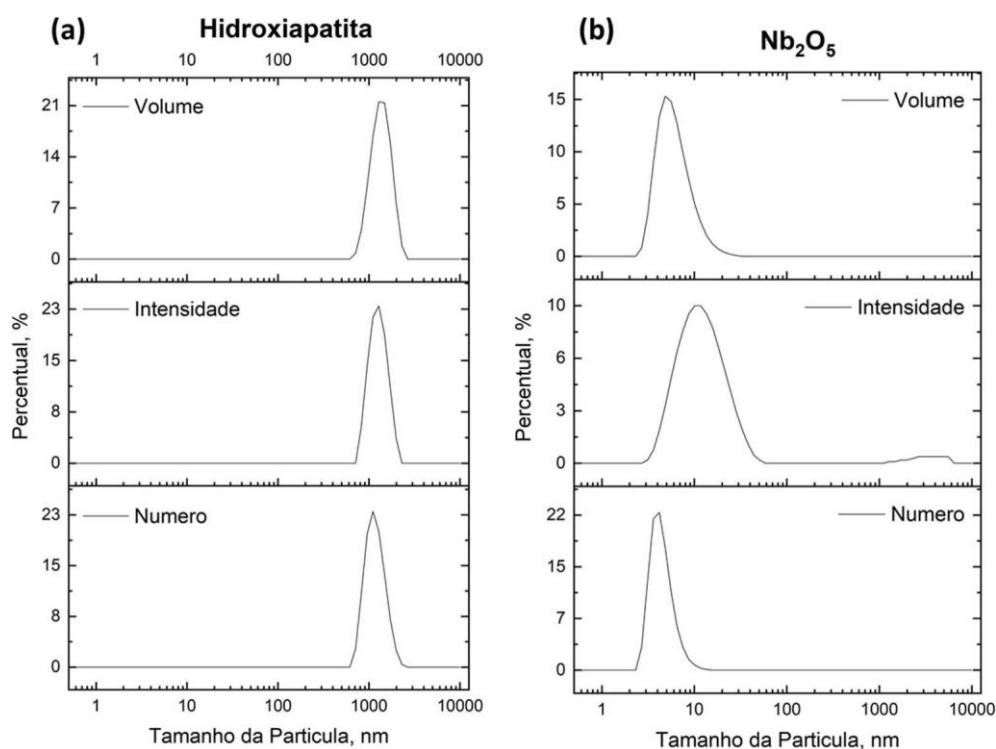
5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

5.1.1 Espalhamento de Luz Dinâmico (DLS)

A **Figura 44a** mostra o resultados de DLS, onde as partículas de HAp como recebidas possuem um diâmetro médio estimado de aproximadamente $1000\text{nm} \pm 300(\text{dnm})$ com 100% de intensidade, indicando uma distribuição de tamanho homogênea. Onde foi convertido em unidades de micrometros ($1\mu\text{m} \pm 0,3\mu\text{m}$)

As partículas de Nb_2O_5 como recebidas apresentaram um diâmetro médio de $11,38 \pm 7,7(\text{d.nm})$. (**Figura 44b**) se apresentam polidispersas em dois tamanhos de partícula, com picos apresentando uma distribuição de diâmetro médio de aproximadamente 11,38 nm com 96,7% de intensidade sendo o principal pico. com 3,3% de intensidade. Já o de menor intensidade (3,3%) pode ser atribuído a partículas não moídas ou aglomerados.

Figura 44. Tamanho de partícula estimado por DLS em volume, intensidade e número para amostras de (a) HAP e (b) Nb_2O_5 moído



Fonte: Elaboração própria do autor, (2022).

5.1.2 Análise das Misturas

5.1.3 Colorimetria

Uma importante propriedade física das resinas odontológicas é a sua capacidade de reter a cor por um período em um determinado ambiente. Para se determinar os valores de mudança de coloração sofridos pelo material, alguns fatores como a matiz da resina, a espessura do material, método e instrumento de medida de cor utilizado devem ser levados em consideração (SCHMITT *et al.*, 2011; FONTES *et al.*, 2009).

Os resultados da medição a 0 hora, antes da imersão em solução de saliva artificial. Após essa primeira leitura de Colorimetria, todas as amostras foram codificadas e armazenadas em recipientes isolados com saliva artificial em

temperatura de $35^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$, durante 8280 horas. Passado esse período, as amostras foram submetidas à nova leitura de cor pelo espectrofotômetro, como mostra a **Tabela 8**

Tabela 8. Colorimetria (Amostras 0h)

COMPOSTOS	L*	a*	b*	C*	h°
Resina(0,5g)	83,71	0,42	2,99	3,02	82,00
Resina(0,47g)	85,55	-0,72	6,42	6,46	83,60
Resina(044g)	85,60	0,58	3,65	3,70	80,97
Resina(0,5g) +HAp(0,04g)	86,57	0,20	2,46	2,47	85,35
Resina (0,5g) +Nb ₂ O ₅ (0,02g)	86,88	0,08	4,00	4,00	88,85
Resina(0,05g) +Nb ₂ O ₅ (0,02g) HAp(0,04g)	86,26	0,23	2,14	2,15	83,87
Resina (0,44g) +Nb ₂ O ₅ (0,02g) +HAp(0,04g)	88,21	-0,03	4,12	4,12	89,58
Resina(0,44g) +HAp(0,04g)	86,92	0,38	3,14	3,16	83,10
Resina(0,44g) +Nb ₂ O ₅ (0,02g)	85,92	-0,07	3,78	3,78	88,94
Resina(0,47g) +Nb ₂ O ₅ (0,01g) HAp(0,02g)	87,48	-0,31	3,64	3,65	85,13

Fonte: Elaboração própria do autor, (2022).

Podemos observar que existe uma baixa variação de luminosidade (L*) entre as amostras testadas antes da imersão, que apresenta um valor médio de 86,31, com desvio padrão de 1,1, sendo preponderantemente cores claras associadas com altos valores de L*. O croma (C*), isto é, a diferença entre a cor e o eixo cinza, varia então com a luminosidade e com o matiz. Os resultados de croma apresentaram média de 3,7 com desvio padrão de 1,1, sendo uma variação considerável de saturação de cor entre as amostras. A média do ângulo de Hue encontrada foi de $15,7^{\circ}$ com desvio padrão de $83,7^{\circ}$, apresentando uma grande variação de tonalidade. Isto é observado na **Tabela 9**.

Tabela 9. Colorimetria (após 8280h)

COMPOSTOS	L*	a*	b*	C*	h°
Resina(0,5g)	84,35	0,54	3,57	3,61	81,40
Resina(0,47g)	84,63	0,34	3,62	3,64	84,63
Resina(0,44g)	84,74	0,24	3,31	3,32	85,85
Resina(0,5g) +HAp(0,04g)	84,14	0,68	3,24	3,31	78,15
Resina (0,5g) +Nb ₂ O ₅ (0,02g)	85,20	0,08	4,00	4,00	88,85
Resina(0,05g) +Nb ₂ O ₅ (0,02g) HAp(0,04g)	86,26	0,39	2,99	3,02	82,57
Resina (0,44g) +Nb ₂ O ₅ (0,02g) +HAp(0,04g)	84,54	0,87	3,52	3,63	76,12
Resina(0,44g) +HAp(0,04g)	85,37	0,62	3,56	3,61	80,12
Resina(0,44g) +Nb ₂ O ₅ (0,02g)	84,59	0,69	3,33	3,40	88,29
Resina(0,47g) +Nb ₂ O ₅ (0,01g) HAp(0,02g)	80,40	0,75	3,65	3,73	78,39

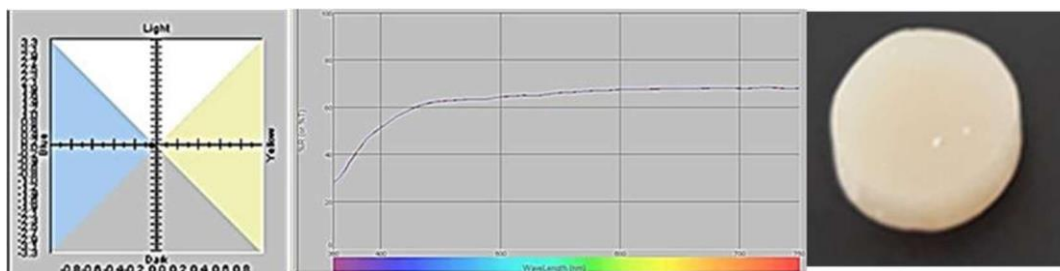
Fonte: Elaboração própria do autor, (2022).

Para as amostras imersas em solução de saliva por 8280 h, observou-se uma homogeneidade de luminosidade, saturação e tonalidade, com valores médios respectivos de $84,8 \pm 0,3$, $3,5 \pm 0,2$ e $81,1 \pm 3,3$, a observar sua baixa variabilidade demonstrada no desvio padrão.

5.1.3.1 Direção das coordenadas de cores

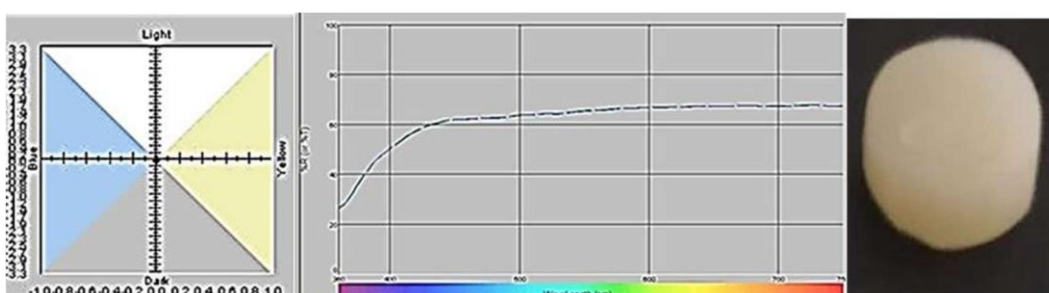
Commission Internationale de l'Eclairage (CIE), como já citado anteriormente, é um método para se expressar a cor de um objeto usando números, expressadas em coordenadas $L^*a^*b^*$. A cor é expressa de forma objetiva através de números, para evitar problema e garantir que o produto final esteja de acordo com suas especificações. Deste modo foi realizado o ensaio das coordenadas de mudanças das cores após o seu envelhecimento no período de 8082 horas no equipamento , o espectrofômetro, como essas coordenads são dadas em imagens e números nas **Fíguas 45 até 54** das respectivas amostras.

Figura 45. Resina 0,5g



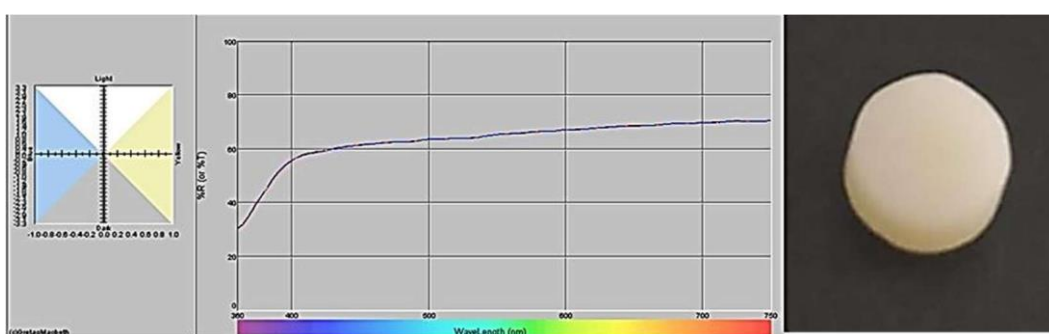
Fonte: Elaboração própria do autor, (2022).

Figura 46. Resina 0,47g



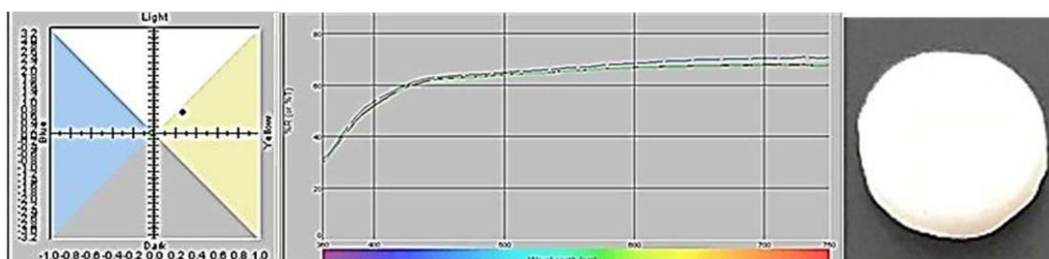
Fonte: Elaboração própria do autor, (2022).

Figura 47. Resina 0,44g



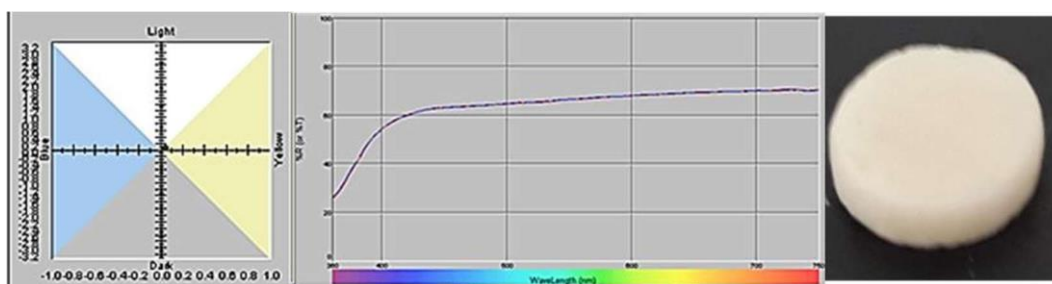
Fonte: Elaboração própria do autor, (2022).

Figura 48. Resina (0,5g) + HAp(0,04g)



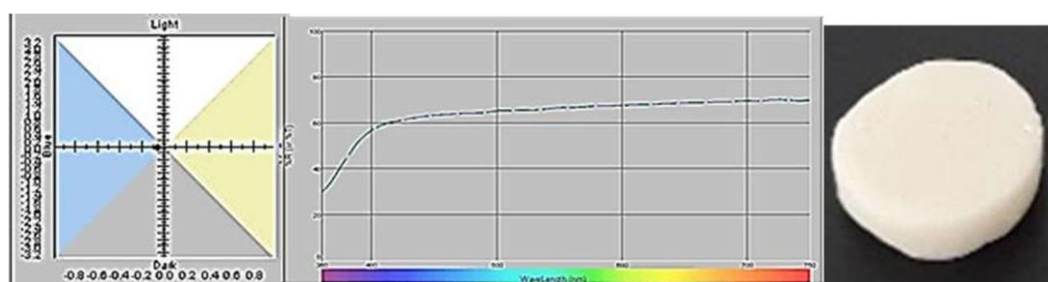
Fonte: Elaboração própria do autor, (2022).

Figura 49. Resina (0,5g) +Nb₂O₅(0,02g)



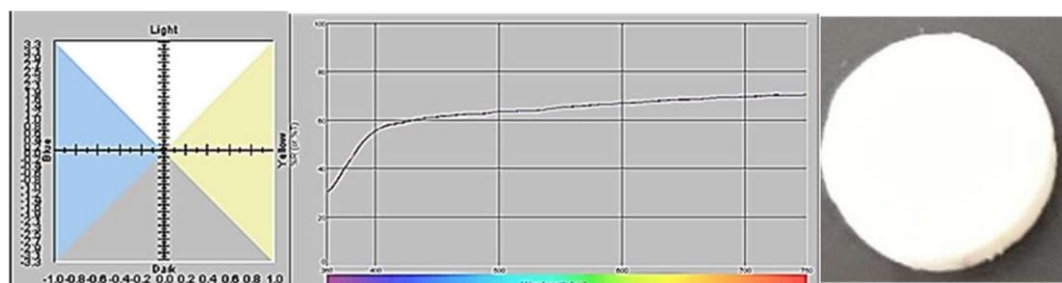
Fonte: Elaboração própria do autor, (2022).

Figura 50. Resina (0,05g) +Nb₂O₅(0,02g) +HAp(0,04g)



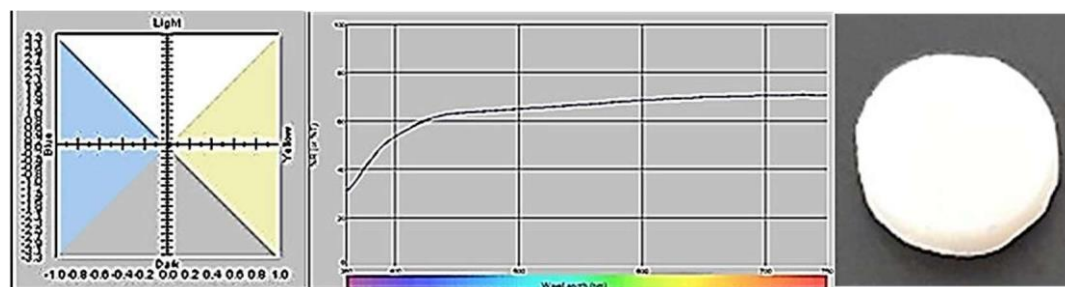
Fonte: Elaboração própria do autor, (2022).

Figura 51-Resina (0,44g) +Nb₂O₅(0,02g) +HAp(0,04g)



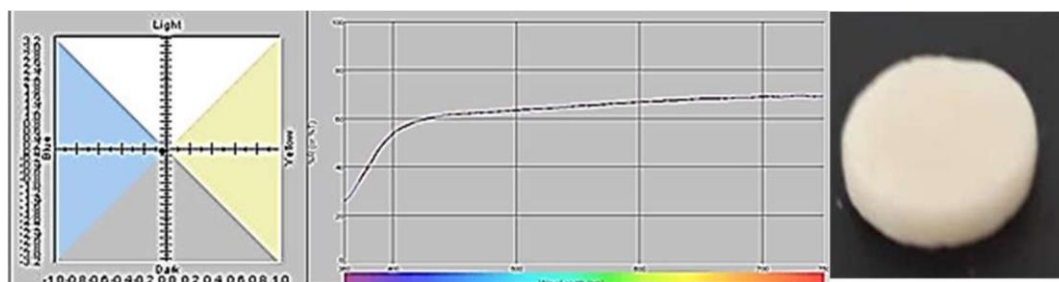
Fonte: Elaboração própria do autor, (2022).

Figura 52. Resina (0,44g) +HAp(0,04g)



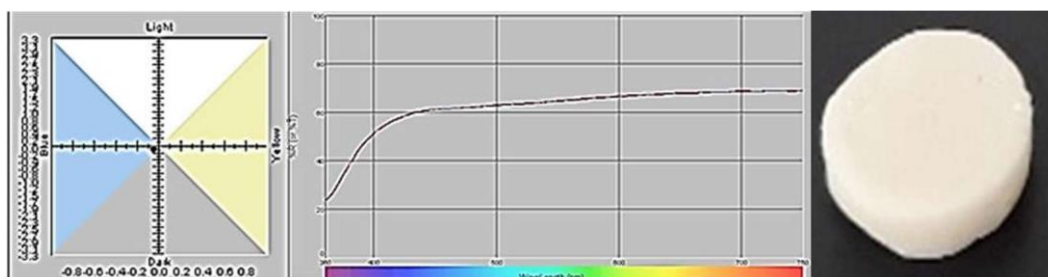
Fonte: Elaboração própria do autor, (2022).

Figura 53. Resina (0,44g) +Nb2O5(0,02g)



Fonte: Elaboração própria do autor, (2022).

Figura 54. Resina (0,47g)+Nb2O5(0,01g)+HAp(0,02g)



Fonte: Elaboração própria do autor, (2022).

Para materiais dentários odontológicos a estabilidade da cor é um fator importante. O envelhecimento ou mudanças de cor gera danos aos materiais dentários. A média dos valores CIE-Lab de cores encontradas pelo espectrofômetro GretagMacbeth COLOR-Eye 2180 para as 10 amostras estudadas antes (0 h) e após o envelhecimento (8280 h) e a diferença dos valores encontrados na **Tabela 11**. A qual foi obtida através da fórmula : $\Delta E^* = [\Delta L^*^2 + \Delta a^*^2 + \Delta b^*^2]^{1/2}$

Tabela 10.Diferença total de cor de acordo com as coordenadas ($\Delta E \leq 3,5$)

COMPOSTOS	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE
Resina(0,5g)	1,21	-0,15	0,61	1,36
Resina(0,47g)	-1,2	1,26	-2,85	3,34
Resina(0,44g)	-0,97	-0,24	-0,03	1,00
Resina(0,5g) +HAp(0,04g)	-1,83	0,04	0,85	2,02
Resina (0,5g) +Nb ₂ O ₅ (0,02g)	-1,74	0,6	-0,76	1,99
Resina(0,05g) +Nb ₂ O ₅ (0,02g) +HAp(0,04g)	-1,06	0,16	0,85	1,37
Resina (0,44g) +Nb ₂ O ₅ (0,02g) +HAp(0,04g)	-3,67	0,9	-0,6	3,83
Resina(0,44g) +HAp(0,04g)	-1,55	0,24	0,42	1,62
Resina(0,44g) +Nb ₂ O ₅ (0,02g)	-1,33	0,76	-0,45	1,60
Resina(0,47g) +Nb ₂ O ₅ (0,01g) +HAp(0,02g)	-3,08	1,06	0,01	3,26

Fonte: Elaboração própria da autora, (2022).

Observado a gradação (ΔE) de cor dada pelo cálculo da diferença total de cor na tabela 10, pudemos afirmar que apenas a amostra Resina (0,44g) +Nb₂O₅(0,02g)+HAp(0,04g) apresentou diferença média caracterizada como perceptível ao olho nu, com valor acima de 3,5 estabelecido na literatura como clinicamente insatisfatório O'BRIEN *et al.*, (1997). Todas as demais amostras foram classificadas como aceitáveis clinicamente ($\Delta E = 1$ a 3,5).

5.1.4 Microdureza

A dureza na odontologia é uma propriedade mecânica importante e está relacionado com a indicação e longevidade clínica dos materiais restauradores (SOUZA *et al.*, 2010). É o que indica a resistência sob carga de compressão. Foi

realizado o teste de dureza Vickers por ser o mais indicado devido a sua maior estabilidade. Segundo esse teste, um valor de dureza alto está diretamente ligado ao êxito da restauração, visto que possui maior resistência ao desgaste, estabelecendo uma relação entre dureza e desgaste. (DIAS *et. al.*, 2020).

Neste estudo foi realizado após a confecção das amostras (n=10), a leitura de dureza Vickers. As amostras ficaram paralelas à mesa do microdurômetro e com estabilidade, permitindo a marcação pela ponta Vickers. Foram realizadas 3 endentações em cada amostra, nas diagonais criadas pelo diamante. O equipamento automaticamente converteu as medias em unidades de dureza Vickers (kg/mm²) com uma escala de dois décimos de precisão. Ao final das três leituras em cada corpo-de-prova, foi registrada a média delas. O resultado pode ser visto na Tabela 12.

Tabela 11. Análise da Microdureza (0 horas)

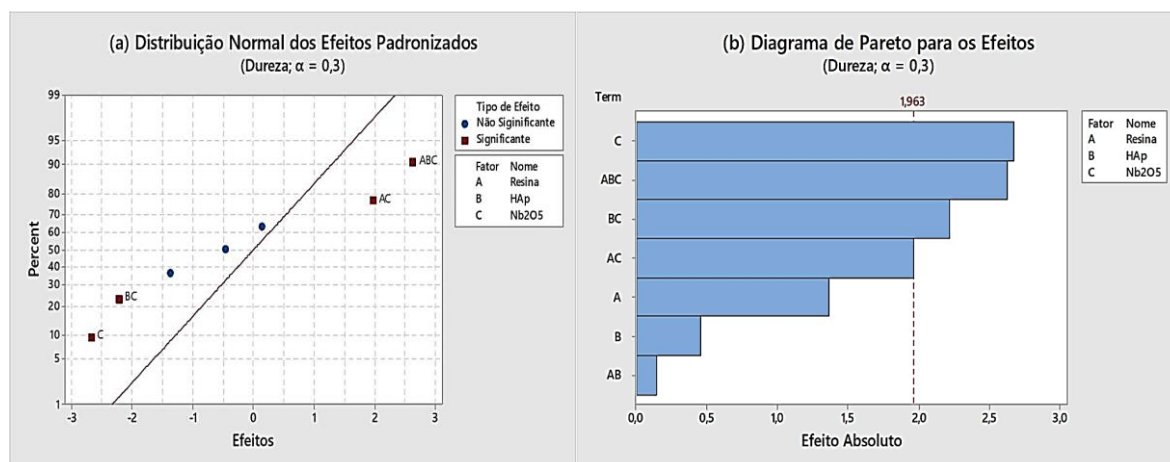
COMPOSTOS	(A)	(B)	(C)	Média	Desv Padrão
Resina (0,5g)	69,8	73,4	73,8	72,3	1,8
Resina (0,47g)	53,7	64,9	62,7	60,4	4,8
Resina (0,44g)	76,6	78,1	70,2	75,0	3,4
Resina (0,5g)+HAp(0,04g)	62,1	66,9	68,2	65,7	2,6
Resina (0,5g)+Nb₂O₅(0,02g)	59,6	58,3	61,1	59,7	1,1
Resina (0,5g)+Nb₂O₅(0,02g) + HAp (0,04g)	69,5	76,5	65,3	70,4	4,6
Resina (0,44g)+Nb₂O₅(0,02g)+HAp(0,04g)	63,5	52,5	55,1	57,0	4,7
Resina (0,44g)+HAp (0,04g)	74,1	61,7	68,2	68,0	5,1
Resina (0,44g)+Nb₂O₅(0,02g)	54	51,3	65,3	56,9	6,1
Resina (0,47g)+Nb₂O₅(0,01g) + HAp(0,02g)	67,1	67,1	67,1	67,1	0,0

Fonte: Elaboração própria do autor, (2022).

5.2 MICRODUREZA HV0.050(490.4MN)

O planejamento fatorial 2³ foi aplicado para identificação de variáveis mais influentes na microdureza. As variáveis utilizadas foram quantidades de resina, HAp e Nb₂O₅, e a resposta a dureza Vickers. Foi utilizado a análise do diagrama de Pareto para mostrar os possíveis efeitos das variáveis, a sinergia entre elas e a resposta (**Figura 55a**), bem como a distribuição normal dos efeitos padronizados para as variáveis (**Figura 55b**).

Figura 55. Distribuição normal (a) e diagrama de Pareto (b) para planejamento fatorial da microdureza



Fonte: Elaboração própria do autor, (2022).

A Figura 55a mostra um gráfico normal dos efeitos, onde pudemos observar que nem todas as variáveis influenciavam na dureza da resina. Verificando imediatamente que os pontos centrais se ajustavam muito bem a uma reta que consideramos ter originado de uma população normal. As variáveis próximas a reta representavam efeitos sem nenhum significado físico. O mesmo já não pudíamos afirmar dos demais valores obtidos distantes à reta. Deste modo, com 70% de confiança ($\alpha = 0,3$), foi possível afirmar que a quantidade de Nb₂O₅ e as sinergias entre HAp+ Nb₂O₅, Resina+ Nb₂O₅ influenciaram na propriedade mecânica dureza.

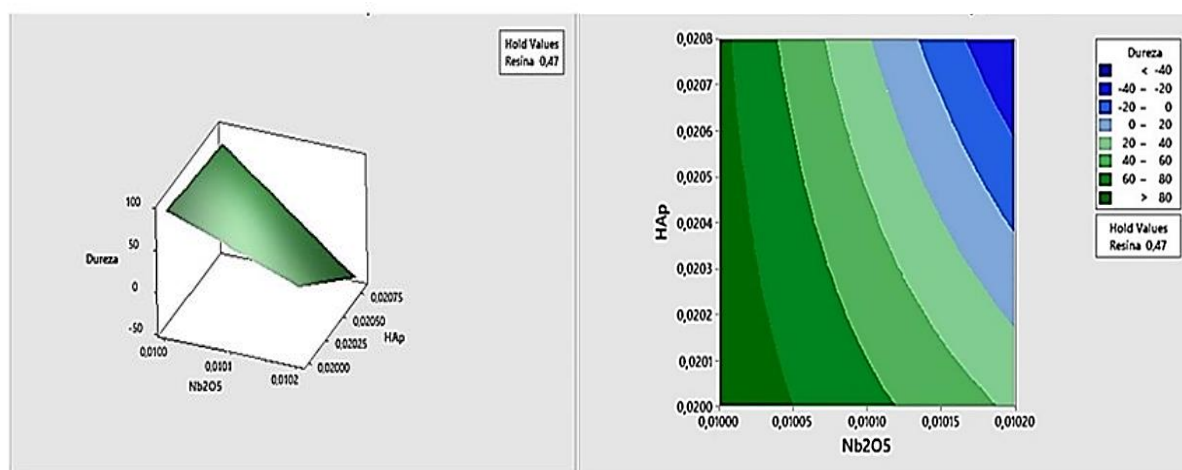
A Figura 55b, o diagrama de Pareto para os efeitos, foi traçado um limiar de 1,963 de resíduo entre a reta e os pontos do gráfico normal dos efeitos, com o objetivo de obter efeitos consideráveis. Desta forma, o Nb₂O₅ puro foi o que mais influenciou na resistência mecânica da resina. de acordo com a sinergia encontrada entre todas as variáveis. Seguida do conjunto constituída das três variáveis e a sinergia entre a HAp e o Nb₂O₅.

A partir destes resultados, utilizamos o software para obtenção do gráfico superfície de resposta e o gráfico de contorno do modelo empírico onde estão plotados na **Figura 56 a e 56b** respectivamente. Os quais pudemos identificar as proporções em massa ideais de Resina, HAp e Nb₂O₅ para utilização de um aumento na dureza

do material. Na superfície de resposta (Figura 56a), foi fixado a massa de resina utilizada em 0,47g, a proporção obtida como ponto médio do planejamento fatorial. Neste gráfico de superfície de resposta, deixa claro que se o Nb_2O_5 em proporção for aumentado, reduzimos a dureza do material. O mesmo foi observado para a HAp. E o inverso também é verdadeiro. O gráfico de contorno, pudemos afirmar que a variação na proporção do Nb_2O_5 pode inferir em um ganho ou perda de dureza em torno de 40HV para a compósito utilizado.

Figura 56: Superfície de Resposta (a) e Gráfico de Contorno da equação empírica para obtenção de Dureza (56b)

a) Superfície de Resposta da Dureza vs Hap; Nb_2O_5 56b) Gráfico de Contorno de Dureza vs Hap; Nb_2O_5



Fonte: Elaboração própria do autor, (2022).

Decorrido o período de 8280 horas as amostras que estavam imersas em saliva artificial, foram submetidas a análise de microdureza (3 pontos), com o objetivo de verificar se o tempo de imersão em saliva artificial poderia ter alterado suas propriedades mecânicas. Os resultados podem ser observados na **Tabela 13**

MICRODUREZA HV0.050(490.4MN)

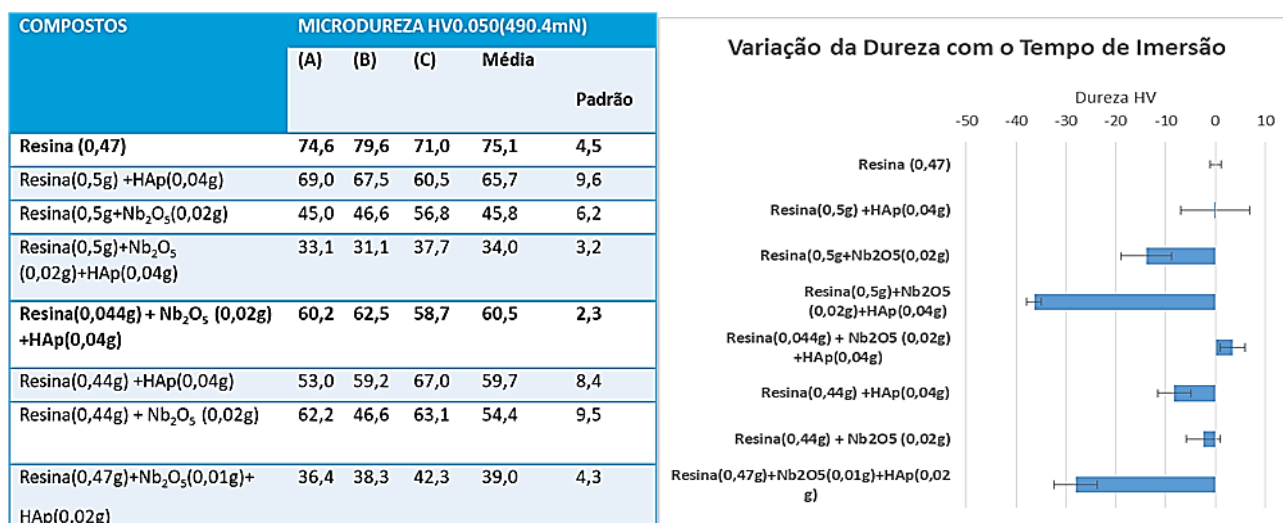
Tabela 12. Análise da Microdureza (8280 horas)

COMPOSTOS	(A)	(B)	(C)	Média	Desvio Padrão
Resina (0,47)	74,6	79,6	71,0	75,1	4,5
Resina(0,5g) +HAp(0,04g)	69,0	67,5	60,5	65,7	9,6
Resina(0,5g)+Nb ₂ O ₅ (0,02g)	45,0	46,6	56,8	45,8	6,2
Resina(0,5g)+Nb ₂ O ₅ (0,02g)+HAp(0,04g)	33,1	31,1	37,7	34,0	3,2
Resina(0,044g) + Nb ₂ O ₅ (0,02g) +HAp(0,04g)	60,2	62,5	58,7	60,5	2,3
Resina(0,44g) +HAp(0,04g)	53,0	59,2	67,0	59,7	8,4
Resina(0,44g) + Nb ₂ O ₅ (0,02g)	62,2	46,6	63,1	54,4	9,5
Resina(0,47g)+Nb ₂ O ₅ (0,01g)+HAp(0,02g)	36,4	38,3	42,3	39,0	4,3

Fonte: Elaboração própria do autor, (2022).

Os maiores valores de microdureza foram observados para a resina pura, enquanto que os valores menores para os compósitos formados pela mistura dos três componentes. A variação da média de dureza antes da imersão entre todas as amostras foram de $65,3 \pm 6,1$ HV0, e para as amostras depois de imersa foram de $54,3 \pm 13,0$ HV0. Logo, as amostras antes da imersão apresentaram uma maior variação na dureza apresentada em relação as amostras imersas após 8280 h.

Para um melhor entendimento desses valores obtidos em 0 hora e 8280 horas, foi realizado o gráfico de barras descrever essa variação de dureza ao longo do tempo. **A Figura 57** mostra a variação individual da dureza após imersão ao longo de 8280 h.

Figura 57. Variação da Dureza HV após imersão (8280h)

Fonte:Elaborada pelo próprio autor(2022)

Podemos observar na Figura 57, as amostras com um maior número de aditivos apresentaram uma diminuição substancial na dureza ao longo do tempo de imersão. Apresentando sem modificação na dureza as amostras constituídas apenas de resina comercial, onde as mesmas, não apresentaram modificação significativa, permanecendo com a dureza inicial pré-imersão.

Contudo, ao compararmos os nossos resultados com o de Mota (2005), o qual utilizou seis marcas comerciais de resina composta para uso direto. Determinando a microdureza Vickers levando em consideração o conteúdo de carga, e fizeram a correlação entre elas. Mota(2005), dentre essas seis marcas comerciais de resinas compostas, estava a resina que foi utilizada em nosso estudo. Os resultados obtidos por Mota(2005), através da análise estatística, com análise de variância e Tukey ($p < 0,05$). As propriedades mecânicas foram correlacionadas ao conteúdo de carga em peso com o coeficiente de correlação de Pearson ($p < 0,01$). As médias obtidas para microdureza Vickers (HV0) foram: AD 61,5; CH 66,92; IN 78,36; P4 50,53; TC 80,61; Z2 87,88. Para o conteúdo de carga em peso (volume%): AD 75,55; CH 76,33; IN 72,51; P4 75,61; TC 79,56; Z2 78,72. Foram observadas quanto as propriedades mecânicas, microdureza Vickers e conteúdo de carga. Baseado nos resultados, o conteúdo de carga influenciou fortemente nas propriedades mecânicas das resinas testadas ($0,78 < R^2 < 0,98$; $p < 0,01$). Mota encontrou em seu estudo um valor para a resina semelhante a do nosso estudo, uma pequena diferença em relação ao

volume de carga (Média= 77,05%).

Pires et al.(2007), avaliaram a dureza Vickers em 29 resinas compostas em amostras com 15 min de fotoativação e depois de armazenadas em água deionizada por 168 h a 37 °C. A média global de dureza das resinas antes da imersão foi de 50,97 HV0 e pós-imersão foi de 64,30 HV, registrando um aumento na dureza após o tempo de imersão. Entre as 29 resinas compostas utilizadas por Pires et al.(2009), estava a utilizada no nosso estudo. Onde eles encontraram dureza logo após a fabricação das amostras, dureza bem superior à média do estudo. Já no pós- imersão, as amostras apresentaram redução na dureza. Ficando bem abaixo do que foi encontrado tanto em relação ao inicial, quanto a do estudo de Pires *et al.* (2007). Esse fato pode ter se dado devido ao ambiente de imersão mais agressivo, a saliva artificial, do nosso estudo, e ao maior tempo de imersão.

Cruz (2013), em sua pesquisa da análise da microdureza em diferentes resinas compostas a qual utilizou para o experimento oito resinas composta, seis nanohíbridas e duas microhíbridas. Foram preparadas 80 amostras, sob a forma de disco (10 discos de cada resina composta) com 2 mm de altura. A fotopolimerização, foi realizada durante 40 segundos (sem qualquer distância da placa de vidro), com uma intensidade de 600mW/cm². Foram realizadas cinco indentações na superfície superior de cada amostra, utilizando o teste de microdureza Knoop, sendo aplicada uma carga de 50g durante 5 segundos. Onde a resina comercial utilizada neste estudo, e também analisado pelo Cruz (2013), a sua dureza Knoop foi (Mínimo=70,10; Máximo= 174,88). Ainda segundo a pesquisadora, segundo a literatura existente verifica-se que a carga e o tempo aplicados no teste de Knoop apresentam grandes variações conforme os estudos, independentemente das diferentes variáveis que ainda iriam ser analisadas na pesquisa. Para este trabalho experimental padronizaram uma carga de 50 g durante 5s (ALEXANDRE *et al.*, 2006; RODRIGUES *et al.*, 2007; BRISO *et al.*, 2010). Os valores médios de microdureza de cada um dos grupos experimentais foram inferiores aos valores relativos ao esmalte, os quais variam entre 272 e 440 KHN (MEREDITH *et al.*, 1996). Este estudo, confirma que estas oito resinas utilizadas no estudo, podem ser utilizadas em restaurações dentárias sem que haja desgaste do esmalte dentário oponente por abrasão (SATO *et al.*, 1992; CANDIDO, 2002). Porém esse estudo sugeriu que a microdureza da resina composta comercial utilizada no nosso estudo, não foi apenas afetada pelo volume/peso de partículas inorgânicas mas

também pela matriz polimérica (LEE *et al.*, 2002; MUJDECI & GOKAY, 2005; SCOUGALL-VILCHIS *et al.*, 2009). A matriz polimérica contendo UDMA pode influenciar negativamente a polimerização, devido a uma maior divergência no índice de refração entre os monômeros e partículas de carga.

Para Taira *et al.*(1988), o aumento na quantidade de canforoquinona nas resinas compostas levam a um maior grau de conversão dos monômeros, melhorando as propriedades mecânicas e biológicas destes materiais (PEUTZFELDT *et al.*,1989; RUEGGEBERG *et al.*,1997). Ela absorveu que a energia num espectro de luz visível azul, entre 400 e 500nm, com o pico do comprimento de onda ideal em 468nm. A energia (fótons) seria absorvida pela molécula, a qual passaria para o estado de excitação ou estado tríplice (RUEGGEBERG; JORDAN, 1993; RUEGGEBERG, 1999; FRIEDMAN, 1999). Além do que, a influência dos fotoiniciadores nas propriedades mecânicas de uma resina composta, são provável perceber que apesar de tais substâncias representar uma pequena porção da matriz resinosa, elas possuem certa relevância, e neste aspecto, a canforoquinona (CQ) é comumente incorporada às resinas compostas como um fotoiniciador (BERTOLO, 2017). Em nosso estudo, comparando com os demais citados na literatura, não foi incorporado aos materiais a canforoquinona. Podendo esse fator ter interferido no aumento da dureza dos materiais. Pois ainda segundo Taira *et al.*(1988), a maioria das marcas comerciais disponíveis no mercado,apresenta em concentrações entre 0,17 e 1,03% p/p da fase resinosa de canforoquinona.

De acordo com Aljabo *et al.* (2016), em seu estudo para obtenção de compósitos dentários, mostraram que o tamanho da amostra interferem na polimerização. Em seu estudo, com amostras tamanho (1 mm de profundidade e 10 mm de diâmetro), respectivamente, utilizando um fotopolimerizada por 40 seg nas faces superior e inferior com potência de 1100 mW / cm². É possível a polimerização máximade toda a amostra o disco e de conversão superior a 70%, independentemente da formulação, conforme avaliado por FTIR. Diferentemente das amostras do nosso estudo que tinham tamanho de 4X2mm. Esse tamanho de amostra poderia ter contribuído para a redução da dureza das amostras do estudo.

Segundo Schneider *et al.* (2016), em seu estudo experimental utilizando três resinas fotopolimerizavel, incluindo a utilizada neste estudo, a Empress Direct apresentou os mais baixos valores de dureza para todos os modos de polimerização

quando comparada às demais resinas compostas avaliadas.

Pudemos assim concluir que: Na preparação das amostras do nosso estudo, não foi adicionado comumente como diluentes a canforquinona (CQ). E as amostras tinham tamanho de 4 mm de altura e 2 de diâmetro respectivamente. Tempo de polimerização de 40seg e um fotopolimerizador com potência de 845mw/cm². Diferentemente de outros estudos onde as amostras todas foram adicionadas diluentes e iniciadores os quais promovem uma maior adesão entre as partículas durante a fotoativação (ALTMANNA *et al.*, 2017; COLLARES *et al.*, 2014; LEITUNE *et al.*, 2014; LEITUNE *et al.*, 2012; DUMONT, 2013; LIMA, 2005). E a não utilização de um fotopolimerizador com potência de 1100 mW / cm².

De acordo com alguns achados na literatura, a análise da microdureza apresenta limitações de padronização dos testes, particularmente a padronização da polimerização das amostras, devido a condições que variam entre laboratórios (humidade, temperatura, operador, quantidade e tipo de luz, e condições laboratoriais) e também da criação de condições que simulem o desempenho intra-oral das resinas compostas (HUYSMANS *et al.*, 1996; PALIN *et al.*, 2003; WALKER *et al.*, 2006).

5.2.1 Rugosidade de Superfície

A análise de rugosidade de superfície são conjuntos de irregularidades causadas no material durante o processo de fabricação. É medido pelo perfilômetro, que é um equipamento que mede as irregularidades de alta frequência na superfície de uma amostra. A rugosidade é uma propriedade de superfície importante que pode aumentar a superfície e proporcionar retenção mecânica de materiais, como ocorre com o biofilme dental, ocasionando seu acúmulo nos dentes. O perfilômetro permite leituras de diferentes parâmetros de rugosidade, sendo que o Sa é o mais empregado na odontologia.

Essas irregularidades são apresentadas através de imagens onde observa-se a formação de picos e vales. Todas as amostras foram avaliadas quanto à rugosidade de superfície em dois momentos: Imediatamente a sua confecção (0h) e após permanecerem imersa em saliva artificial (pH=5.3), por um período de (8280h), a uma temperatura de 35°C ± 2°C. O aparelho utilizado nesse estudo foi o

Perfilômetro/Rugosímetro (Taylor Hobson-CCI MP).

5.2.1.1 Análise das Superfícies (0h)

As figuras seguintes mostram o perfil de rugosidade para as amostras do estudo, assim como a rugosidade média calculada. Observadas nas figuras abaixo:

Figura 58: Perfilometria- Resina 0,5g + HAp 0,04g

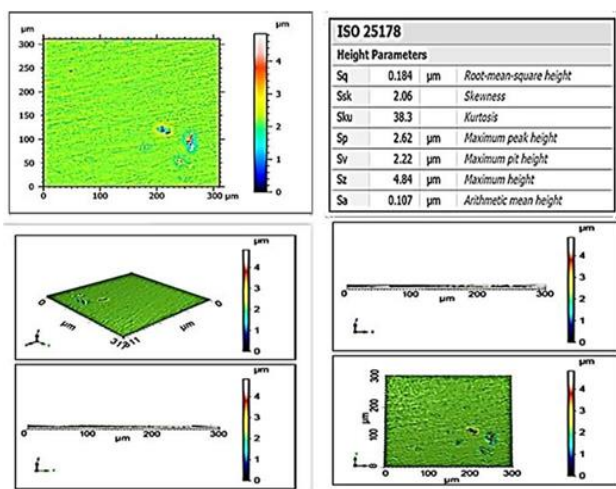


Figura 59. Perfilometria Resina 0,5g + Nb₂O₅ 0,02g + HAp 0.04g

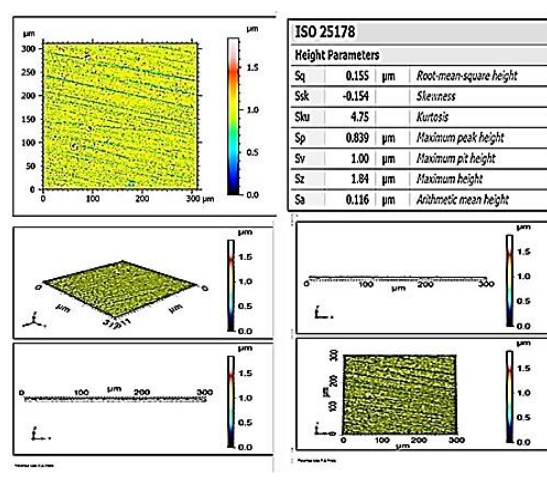


Figura 60. Perfilometria - Resina 0,5 g + Nb₂O₅0,02g

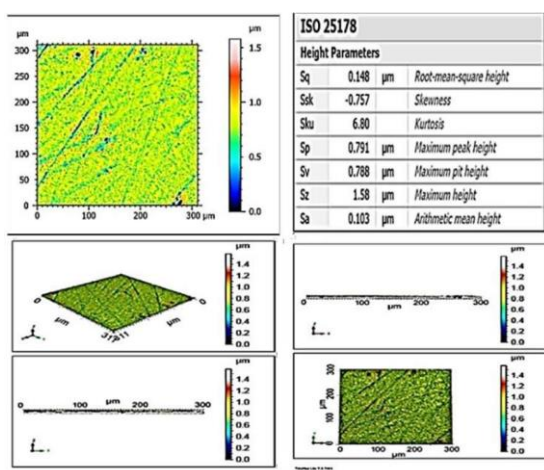


Figura 61. Perfilometria- Resina Pura 0,5g

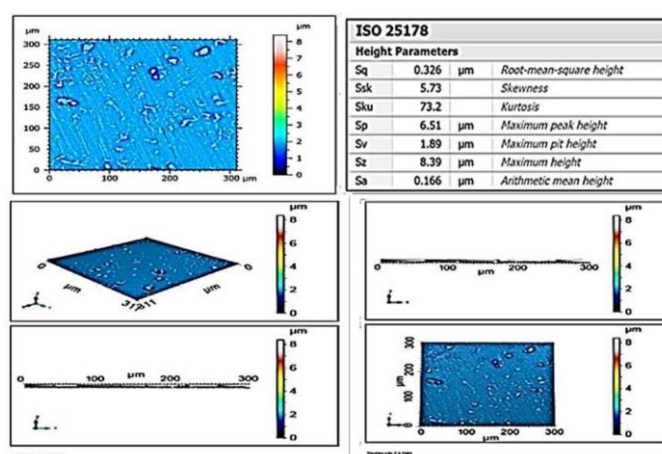


Figura 62. Perfilometria- Resina 0,44g
+ HAp 0,04g

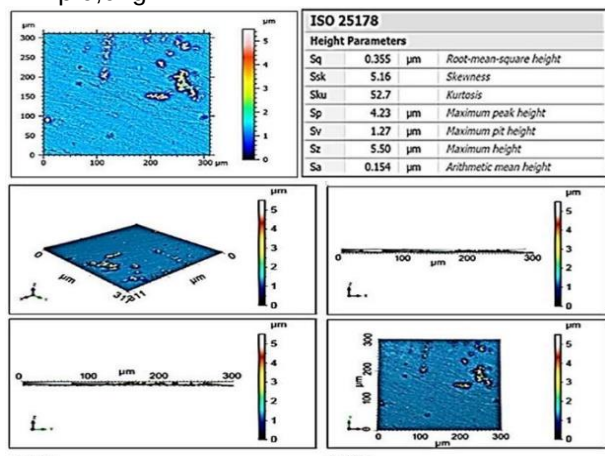


Figura 63. Perfilometria- Resina 0,44g +
Nb₂O₅ 0,02 g + HAp 0,04g

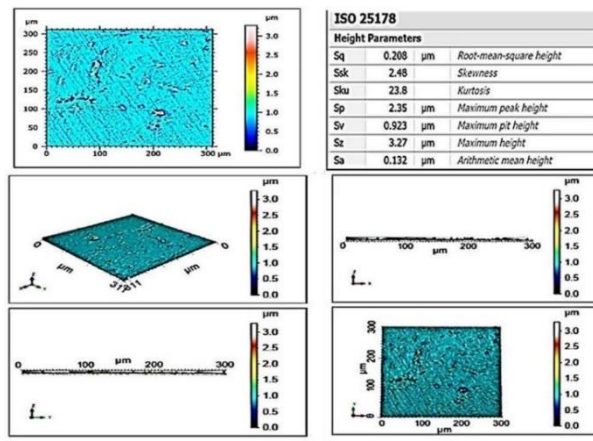


Figura 64. Perfilometria - Resina 0,44g + Nb₂O₅
0,02g

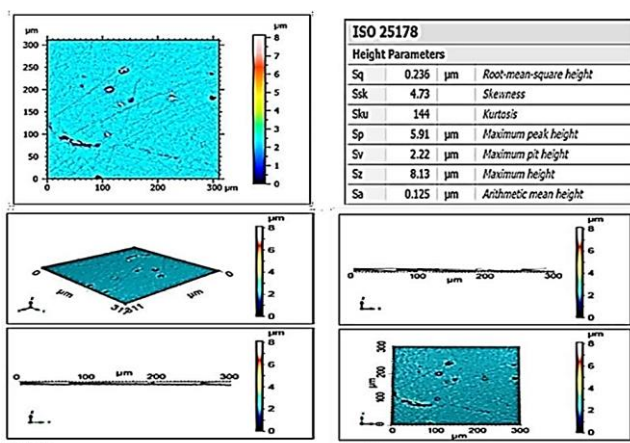


Figura 65. Perfilometria Resina Pura 0,44g

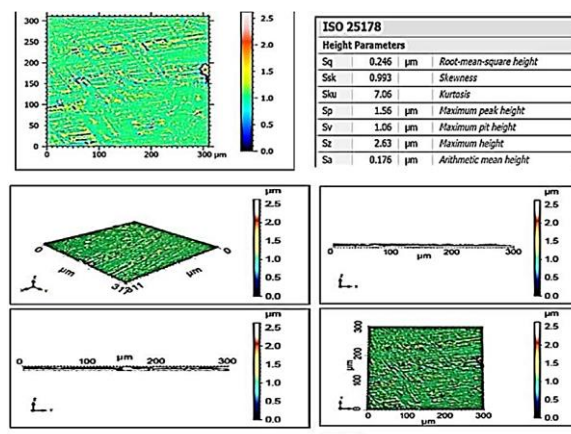


Figura 66. Perfilometria Resina 0,47g ++ Nb₂O₅+
0,01g + HAp 0,02g

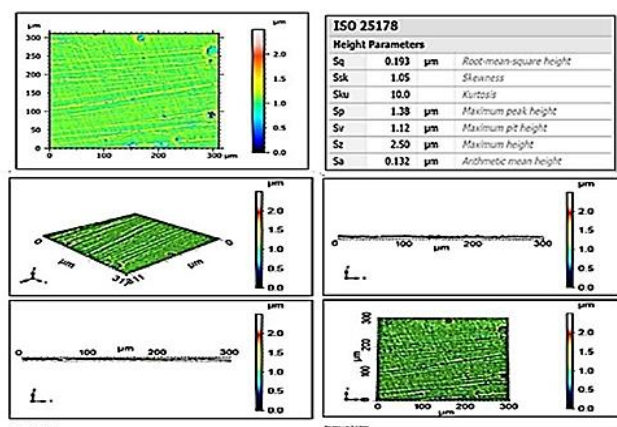
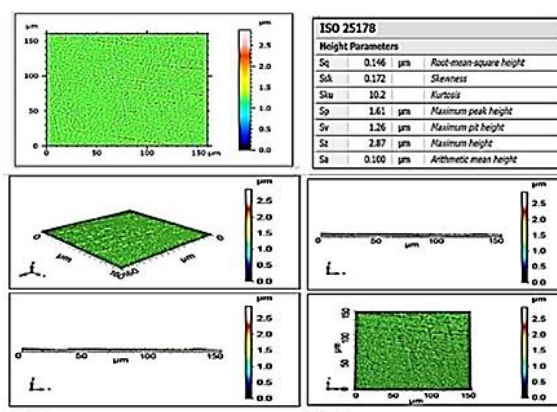


Figura 67. Perfilometria Resina Pura
0,47g



De acordo com os estudos realizado por Bollen, Lambrechts e Quirynen (1997), na análise da rugosidade de superfícies (S_a) inferiores ou iguais a $0,2\text{ }\mu\text{m}$ em materiais podem ser utilizados como estruturas dentárias. Esse valor fixado tem por objetivo prevenir a aderência e a colonização da placa bacteriana. Também de acordo com DOS Santos *et al.* (2012), além da dureza, a longevidade clínica de uma restauração está, também, diretamente relacionada com a rugosidade do material. Sendo assim, o sucesso de uma restauração, esta diretamente correlacionada com a baixa rugosidade de superfície (OZEL *et al.*, 2008).

Estas irregularidades, quando iguais ou superiores a $0,2\text{ }\mu\text{m}$ (DOS SANTOS *et al.*, 2012; DA COSTA *et al.*, 2011; HOSOYA *et al.*, 2011), podem conduzir a manchas, maior desgaste, retenção de placa bacteriana, irritação gengival e cárie secundária (SIRIN KARAARSLAN *et al.*, 2013). Levando em consideração esses achados na literatura, foi realizada duas leituras de rugosidade: a primeira leitura de rugosidade de superfície imediatamente após a confecção das amostras. De acordo com a leitura do perfilômetro, os seguintes resultados foram encontrados e estão apresentados na **Tabela 13**.

Tabela 13. Distribuição da rugosidade ($S_a \leq 0,2\mu\text{m}$) de superfície em 0h

COMPOSTOS	
Resina 0,5 g + HAp 0,04 g	0,107
Resina 0,5g + Nb ₂ O ₅ + HAp 0,04g	0,116
Resina 0,5 g + Nb ₂ O ₅ 0,02 g	0,103
Resina 0,5g	0,166
Resina 0,44g + HAp 0,04g	0,154
Resina 0,44g + Nb ₂ O ₅ 0,02g + HAp 0,04 g	0,132
Resina 0,44g + Nb ₂ O ₅ 0,02 g	0,125
Resina 0,44g	0,176
Resina 0,47g + Nb ₂ O ₅ 0,01g + HAp 0,02g	0,132
Resina 0,47g	0,100
Média	0,131
Desvio Padrão	0,025

Fonte: Elaboração própria do autor (2022)

De acordo com os valores encontrados na análise da Tabela 14, todos os

valores encontrados foram inferiores ($Sa \leq 0,2\mu\text{m}$). Segundo os autores LU (2005); YAP (2005) e BRAMBILLA *et al.*(2012), que resinas compostas restauradoras, o seu sucesso da restauração, está no quanto o Sa apresenta. Portanto, o polimento é um importante procedimento que deve ser feito para diminuir a rugosidade superficial do material, mantendo, consequentemente, a estética e a longevidade clínica (JEFFERIES,1998; EGILMEZ *et al.*, 2013).

5.2.1.2 Análise das Superfícies (8280 h)

Após esse período de 8280 horas as amostras imersas em saliva artificial(pH=5.3), foram analisadas no mesmo Perfilômetro (Taylor Hobson-CCI MP). Todas as superfícies foram examinadas com como ilustradas nas figuras abaixo, com o intuito de se obter o valor de Sa.

Figura 68.Perfilometria-Resina 0,44+HAp0,04g

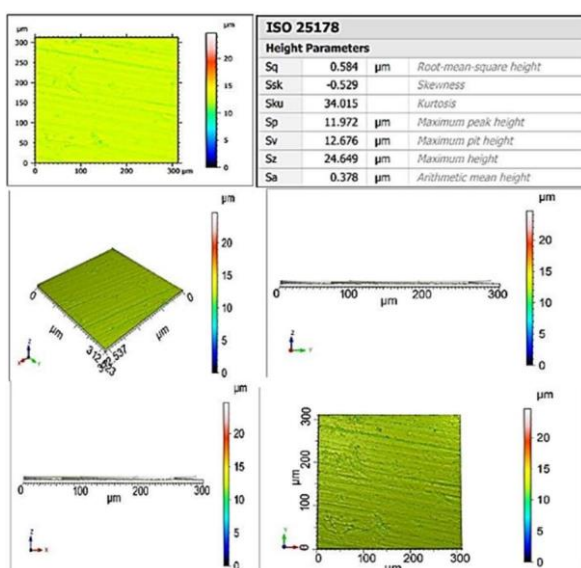


Figura 69.Perfilometria-Resina 0,5+HAp0,04g

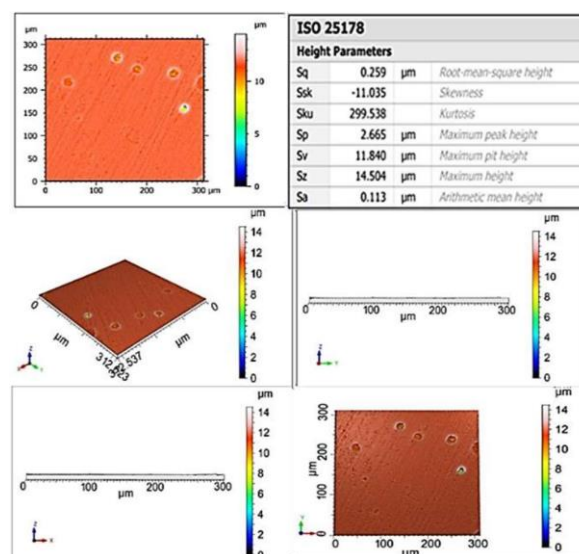


Figura 71. Perfilometria -Resina 0,5 g + Nb2O5 0,02g

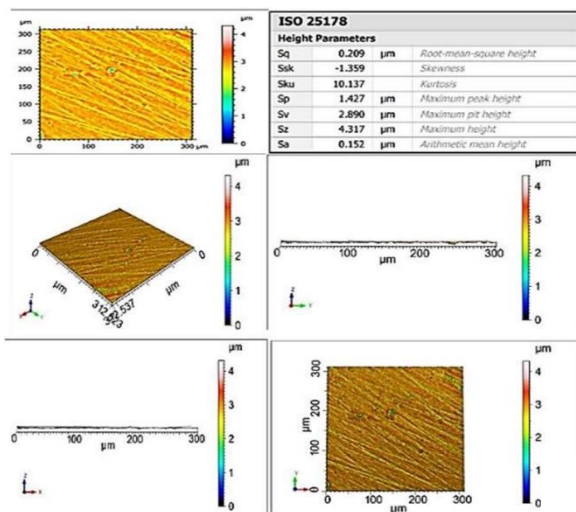


Figura 70. Perfilometria- Resina 0,44g + Nb2O5 0,02g

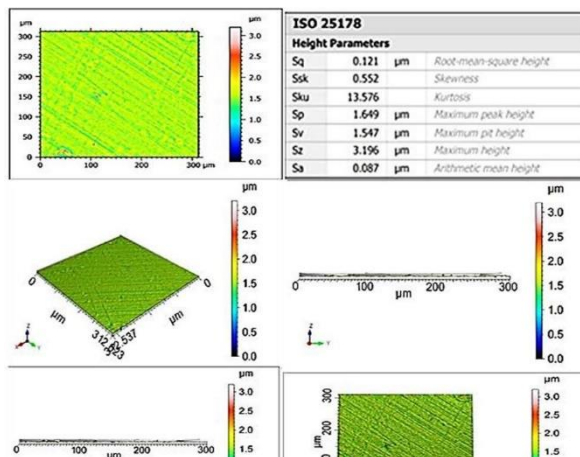


Figura 72. Perfilometria-Resina 0,47g +Nb2O5 0,01g + HAp 0,02g

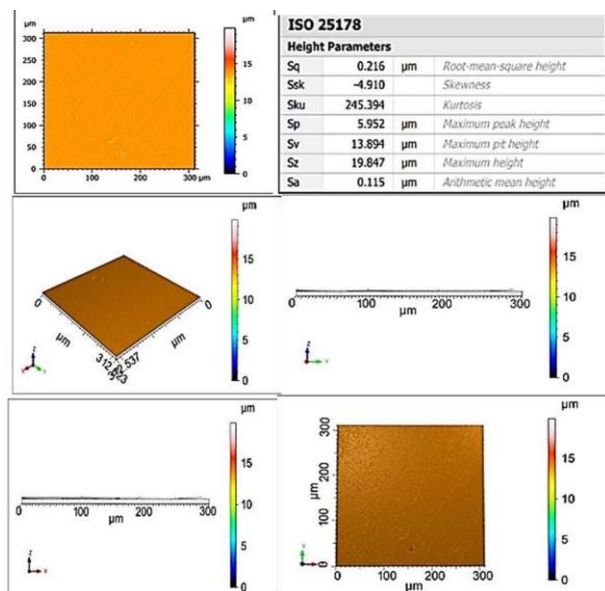


Figura 73. Perfilometria-Resina 0,5g + Nb2O5 0,02g + HAp 0,04g

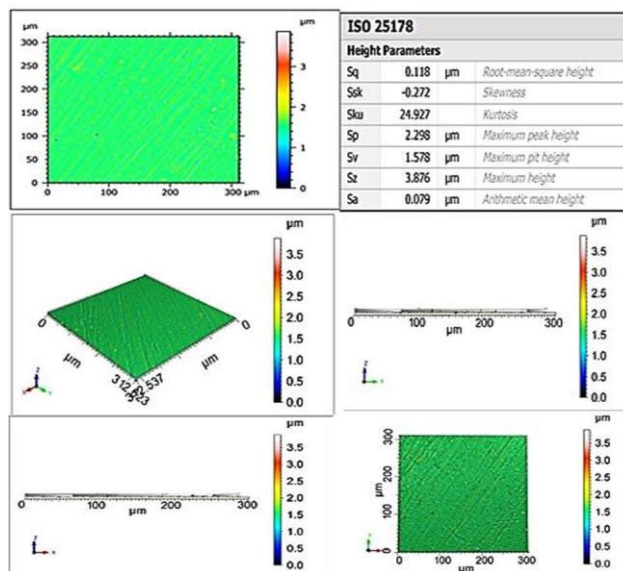


Figura 74. Perfilometria - Resina 0,44g + Nb2O5
0,02g + HAp 0,04g

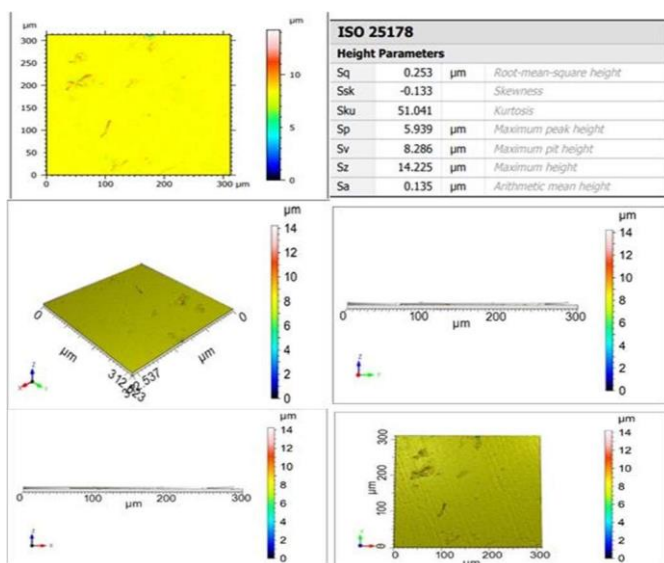


Figura 75. Perfilometria – Resina Pura 0,5g

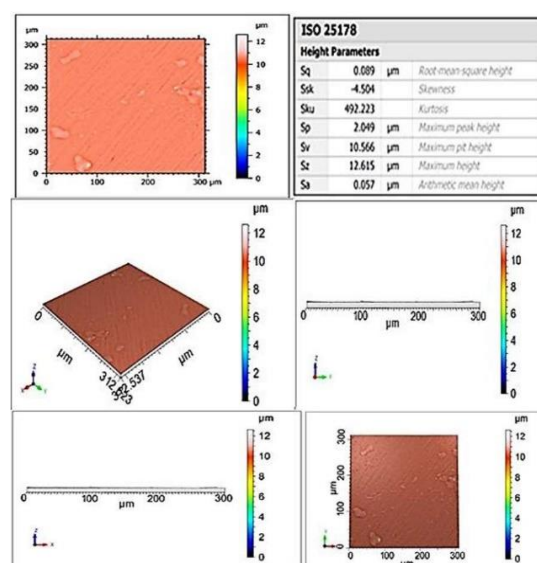


Figura 76. Perfilometria – Resina Pura 0,44g

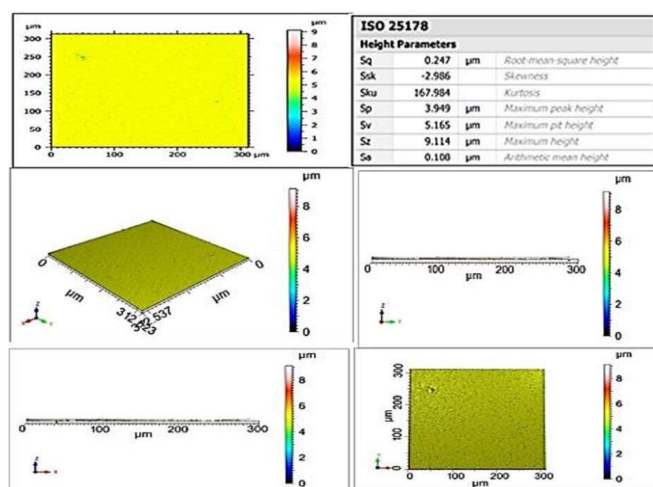
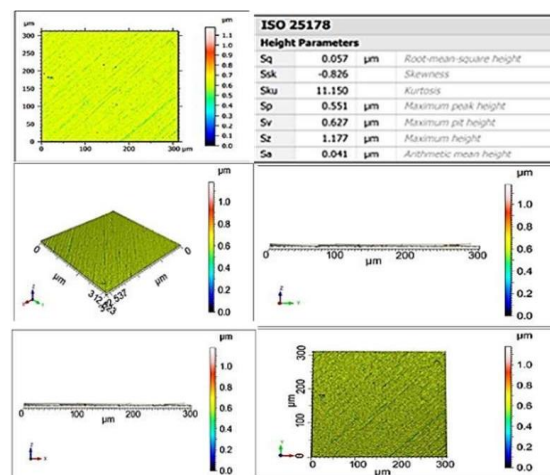


Figura 77. Perfilometria – Resina Pura 0,47g



Fonte: Elaborada pelo próprio autor (2022)

Após a finalização das figuras foi realizado a compilação dos valores obtidos de Sa, de acordo com os resultados da rugosidade de alta frequência, como está descrito na **Tabela 15** abaixo:

Tabela 14: Distribuição da rugosidade ($S_a \leq 0.2\mu\text{m}$) de superfície em 8280h

COMPOSTOS	$\Delta\text{Rug} = \Delta\text{Rug}_{\text{inicial}} - \Delta\text{Rug}_{\text{final}}$
Resina 0,5 g + HAp 0,04 g	0,095
Resina 0,5g + Nb ₂ O ₅ 0,02g + HAp 0,04g	0,037
Resina 0,5 g + Nb ₂ O ₅ 0,02 g	0,046
Resina 0,5g	0,109
Resina 0,44g + HAp ,04g	-0,224
Resina 0,44g + Nb ₂ O ₅ 0,02g + HAp 0,04 g	-0,003
Resina 0,44g + Nb ₂ O ₅ 0,02 g	-0,027
Resina 0,44g	0,068
Resina 0,47g + Nb ₂ O ₅ 0,01g + HAp 0,02g	0,017
Resina 0,47g	0,049
MÉDIA	0,005
DESVIO PADRÃO	0,091

Fonte: Elaboração própria do autor, (2022).

De acordo com esses dados visualizados na Tabela 14, apenas uma única amostra,apresentou valor superior de $S_a = 0.2\mu\text{m}$, sendo classificado pela ISO como inaceitável.

Deste modo, para termos uma maior confiabilidade dos resultados, realizamos a variação da rugosidade.Aplicando a seguinte formula: $\Delta\text{Rug} = \Delta\text{Rug}_{\text{inicial}} - \Delta\text{Rug}_{\text{final}}$. Para todas as amostras como visto na tabela 15.

Tabela 15. Variação da rugosidade de superfície $S_a \leq 0.2\mu\text{m}$ (0h-8082h)

COMPOSTOS	Amplitude ($S_a \leq 0.2\mu\text{m}$)
Resina 0,5 g + HAp 0,04 g	0,113
Resina 0,5g + Nb ₂ O ₅ 0.02g + HAp 0,04g	0,079
Resina 0,5 g + Nb ₂ O ₅ 0,02 g	0,087
Resina 0,5g	0,057
Resina 0,44g + HAp 0,04g	0,378
Resina 0,44g + Nb ₂ O ₅ 0,02g + HAp 0,04 g	0,135
Resina 0,44g + Nb ₂ O ₅ 0,02 g	0,152
Resina 0,44g	0,108
Resina 0,47g + Nb ₂ O ₅ 0,01g + HAp 0,02g	0,115
Resina 0,47g	0,041
MÉDIA	0,128
DESVIO PADRÃO	0,095

Fonte: Elaborada pelo próprio autor (2022)

Através do teste de rugosidade pudemos afirmar que as amostras favorecem a não adesão de pigmentos ou microrganismos que se desenvolveram na saliva artificial mesmo após o período de 8280h imersa em saliva artificial. Uma variação muito grande na superfície das amostras pode sugerir também processos de degradação instalados no local. Nesse sentido, a amostra confeccionada com a resina comercial 0,44g adicionada a HAp 0,44g foi a que apresentou maior variação na rugosidade ($S_a = -224$). Esta amostra está excluída da aplicação clínica.

Para Jones, Billington e Pearson (2004), o valor de S_a encontrado em nosso estudo, a uma superfície que contém rugosidade de $0,3 \mu\text{m}$, uma vez que esse valor já pode ser detectável pelo paciente com a ponta da língua.

Também de acordo com Endo *et al.* (2010), o polimento modelo das amostras devem ter um grau de similaridade ao do esmalte, que tem aproximadamente o valor de $0,28 \mu\text{m}$ de rugosidade.

Para finalizar realizamos a $\Delta\text{Rug} = \Delta\text{Rug}_{\text{inic}} - \Delta\text{Rug}_{\text{fin}}$, o qual obtivemos a média de todas as amostras $0,005 \mu\text{m}$ e o desvio padrão $0,091 \mu\text{m}$. Os quais se encontram dentro dos resultados encontrados por Bollen, Lambrechts e Quirynen (1997), que sugeriram a importância de se obter nos estudos valores de rugosidade de superfícies (S_a) inferiores ou iguais a $0,2 \mu\text{m}$ em materiais utilizados como estruturas dentárias.

5.2.2 Difração de Raios X (DRX)

A análise de DRX foi realizada para garantir que as amostras fabricadas a partir da mistura de uma resina composta odontológica comercial com o pó HAp e pó Nb_2O_5 em diferentes concentrações apresentavam uniformidade de fase e tamanho de cristalito. Para a coleta de dados foi utilizando o software Profex. A indexação dos picos foi realizada de acordo com os padrões de difração ICSD.

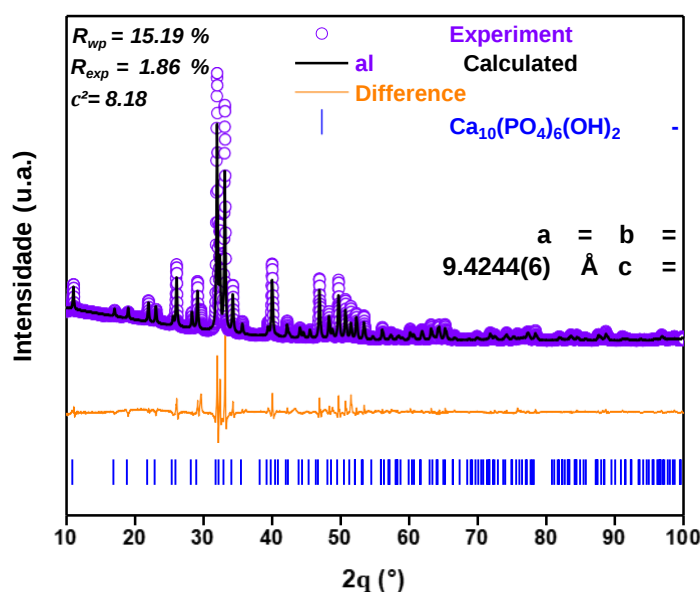
Os difratogramas de raios-X da hidroxiapatita obtidas em diferentes temperaturas (1000° , 800°C e 600°C) são mostrados nas **Figuras (78.1, 78.2 e 78.3)** respectivamente.

5.2.3 Análise de DRX para HAp calcinada a 1000°C

A HAp calcinada a temperatura de 1000° apresentou fase identificada: hidroxiapatita (ICSD 26204) estava de acordo com a célula hexagonal, $P6_3 m$. A presença de picos bem definidos no difratograma da Figura 78.1 indicava que o material era cristalino, o que era compatível com sinterização a 1000°C. Os picos de hidroxiapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) foram compatíveis em posição e intensidade aos da carta PDF 26204 (estrutura cristalina estabilizada no sistema hexagonal). Com parâmetros de rede $a=b=9.4244(6) \text{ \AA}$ e $c=6.8832(5) \text{ \AA}$. Os índices de qualidade do refinamento foram $R_{wp} = 15.19\%$, $R_{exp} = 1.86 \%$, $X^2 (\text{GOF})=8.18$ sendo esses valores aceitáveis. Pelos difratogramas obtidos foi possível constatar que a amostra apresentava as fases características de uma hidroxiapatita (indicadas pelas linhas em cores lilas acima dos picos do difratograma), ou seja, as bandas nos difratogramas representam a fase da qual a hidroxiapatita é formada, não mostrando a formação de nenhuma fase diferente destas. Foi encontrada uma estrutura cristalina hexagonal e o tamanho do cristalito estava na faixa de 55.9 nm (Raw-HAp a HAp-1000). Os picos de difração proeminentes em valores de 2θ de 25,8°, 29,1°, 32°, 33°, e 34,0°.

5.2.4 DRX da Hidroxiapatita como recebida, refinamento de Rietveld:

Figura 78.1 Efeito das temperaturas de calcinação nas propriedades de pó calcinado a 1000°C.



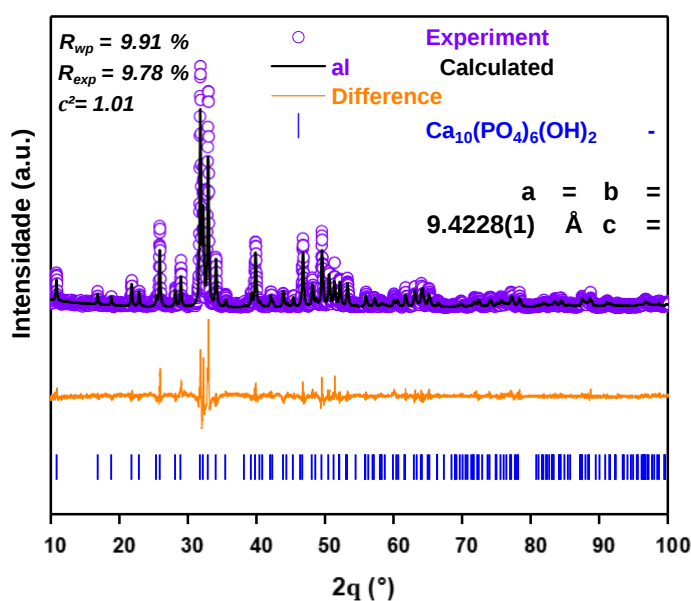
Fonte: Elaboração própria do autor (2022)

5.2.5 Análise de DRX para HAp calcinada a 800°C

A HAp calcinada a temperatura de 800° apresentou fase identificada: hidroxiapatita (ICSD 26204) estava de acordo com a célula hexagonal, $P6_3 m$. A presença de picos bem definidos no difratograma da **Figura 78.2** indicava que o material era cristalino, o que era compatível com sinterização a 800°C. Os picos de hidroxiapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) estavam compatíveis em posição e intensidade aos das cartas PDF 26204 (estrutura cristalina estabilizado no sistema hexagonal). Com os parâmetros de rede $a=b=9.4244(1) \text{ \AA}$ e $c= 6.8864(1) \text{ \AA}$. Os índices de qualidade do refinamento foram $R_{wp} = 9.91\%$, $R_{exp} = 9.78 \%$, $X^2=1.01$ (GoF) sendo esses valores aceitáveis.

Pelos difratogramas obtidos foi possível constatar que as amostras apresentam as fases características de uma hidroxiapatita (indicadas pelas linhas em cores lilas acima dos picos do difratograma), ou seja, as bandas nos difratogramas representavam a fase qual a hidroxiapatita era formada, não mostrando a formação de nenhuma fase diferente desta. Foi encontrada uma estrutura cristalina hexagonal com tamanho do cristalito está na faixa de 50.4nm (Raw-HAp a HAp-800). Os picos de difração proeminentes em valores de 2θ de 26°, 28,9°, 31,8°, 33,1° e 34,1°.

Figura 78.2 . Efeito das temperaturas de calcinação nas propriedades de pó calcinado a 800°C. DRX da Hidroxiapatita como recebida, refinamento de Rietveld



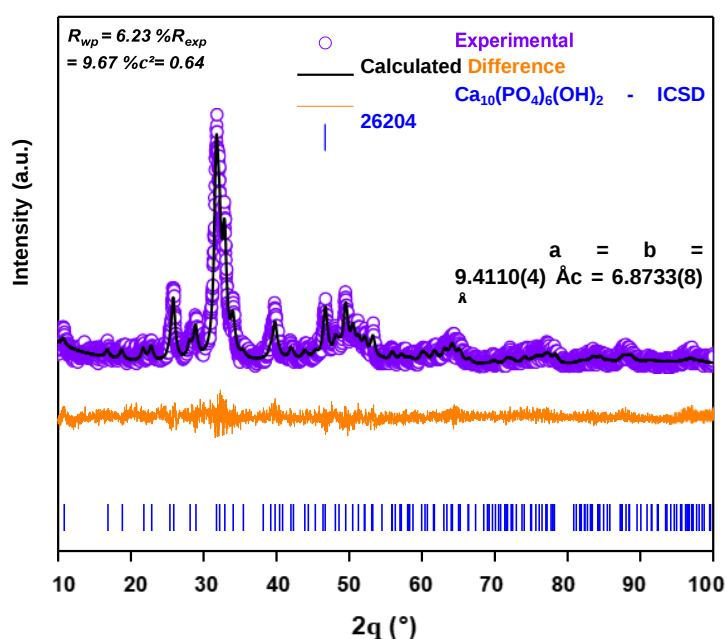
Fonte: Elaboração própria do autor (2022)

5.2.6 Análise de DRX para HAp calcinada a 600°C

A Hap calcinada a temperatura de 800° apresentou fase identificada: hidroxiapatita (ICSD 26204) está de acordo com a célula hexagonal, $P6_3m$. Presença de picos bem definidos no difratograma da **Figura 78.3** indicava que o material era cristalino, o que era compatível com sinterização a 800°C. Os picos de hidroxiapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) estavam compatíveis em posição e intensidade aos das cartas PDF 26204 (polimorfo estabilizado no sistema hexagonal). Comos parâmetros de rede $a=b=9.4110(4) \text{ \AA}$ e $c=6.8733(8) \text{ \AA}$ Os índices de qualidade do refinamento foram $R_{wp}=6.23\%$, $R_{exp}=9.67\%$, $X^2=0.64$ (GoF) sendo esses valores aceitáveis.

Pelos difratogramas obtidos foi possível constatar que as amostras apresentavam as fases características de uma hidroxiapatita (indicadas pelas linhas em cores lilas acima dos picos do difratograma), ou seja, as bandas nos difratogramas apresentavam fase da qual a hidroxiapatita era formada, não mostrando a formação de nenhuma fase diferente desta. Foi encontrada ma estrutura cristalina hexagonal e o tamanho do cristalito estava na faixa de 14nm (R_{aw} -HAp a HAp-600). Os picos de difração proeminentes em valores de 2θ de 26°, 29,1°, 31,6°, 33,2° e 39,8°.

Figura 78.3. Efeito das temperaturas de calcinação nas propriedades de pó calcinado a 600°C - DRXda Hidroxiapatita como recebida, refinamento de Rietveld

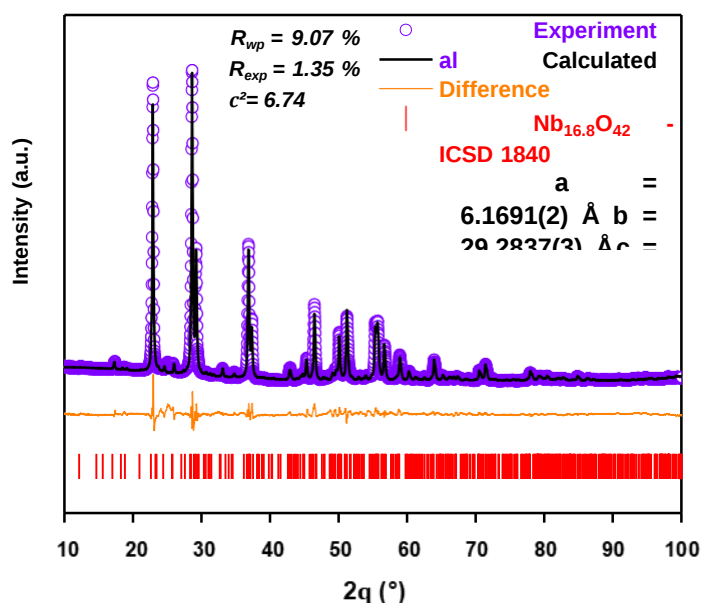


Fonte: Elaboração própria do autor (2022)

5.2.7 Pentóxido de Nióbio- Nb_2O_5

Fases identificadas: Pentóxido de Nióbio (ICSD 1840). As posições e intensidades relativas dos picos observados no difratograma indicavam que a amostra era composta majoritariamente por pentóxido de nióbio. A fase identificada era um polimorfo pertencente ao sistema ortorrômbico-Pbam($\text{T-Nb}_2\text{O}_5$). Com parâmetros de rede $a = 6.1691(2) \text{ \AA}$, $b = 29.2837(3) \text{ \AA}$ e $c = 3.9295(4) \text{ \AA}$. No difratograma foram encontrados picos de alta intensidade em valores de 2θ de 23° , $28,5^\circ$, $36,9^\circ$ e $46,5^\circ$. A presença de picos bem definidos no difratograma da **Figura 79** indicava que o material era cristalino, com tamanho de cristalito na faixa de 55.2nm. Tendo como parâmetros de rede $a=b=9.4110(4) \text{ \AA}$ e $c = 6.8733(8) \text{ \AA}$. Os índices de qualidade do refinamento foram $R_{wp} = 9.07\%$, $R_{exp} = 1.35 \%$, $X^2=6.74$ (GoF), sendo esses valores aceitáveis.

Figura 79. DRX do Nb_2O_5 , refinamento de Rietveld



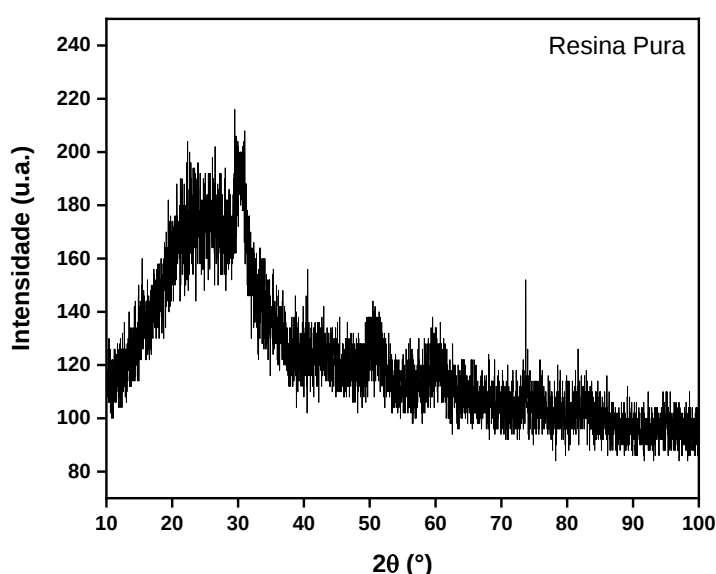
Fonte: Elaboração própria do autor (2022)

5.2.8 Resina Pura

As resinas compostas ou foto-polimerizáveis basicamente, correspondem à monômeros, que contemplam a matriz polimérica e, fotoiniciadores, responsáveis pela reação de polimerização (BOWEN, 1962; RODRIGUES e PEREIRA, 2008). Contém também, os elementos ativadores, compostos por aminas terciárias, pigmentos e estabilizadores. O outro elemento, de grande importância em sua constituição que são as cargas inorgânicas (RODRIGUES e PEREIRA, 2008). Muitas resinas compostas são constituídas de elementos vítreos em sua composição. Dentre eles, os vidros de sílica, os vidros de bário, os vidros de zircônia e os vidros de bário fluorsilicato (KIMPARGA, 2008). Essas partículas inorgânicas constituem, geralmente, materiais vítreos (GOLDBERG, 2008). Os vidros, que são materiais amorfs. De acordo com a definição de Akerman (2000), "vidros são materiais sólidos amorfs, não cristalinos e que não apresentam picos definidos por raios-X e exibem temperatura de transição vítrea (T_g)" (AKERMAN, 2000; CALLISTER, 2002; FURNISS e SEDDON, 2008).

O DRX das amostras Resina Pura apresenta intensidades baixíssimas (abaixo de 200 counts), o que impossibilitou a quantificação de forma confiável (como mostrado na figura abaixo).

Figura 80. DRX das amostras Resina Pura



Fonte: Elaboração própria do autor (2022)

A cristalinidade de um material está relacionada à maior intensidade e menor largura dos picos de difração de raios X, assim materiais contendo picos intensos e agudos têm maior cristalinidade do que amostras que apresentam picos de DRX largos e de baixa intensidade (MIYAJI *et al.*, 2005).

A análise de fase expôs que todos os principais picos de HAp contidos nas amostras extraídas em diferentes temperaturas, apresentavam estrutura cristalina pertencente ao sistema hexagonal e o tamanho do cristalito estavam na faixa de 14 nm a 55,9 nm (R_{aw} -HAp a HAp-1000). Os picos de difração proeminentes em valores de 2θ estavam muito próximos correspondendo aos mesmos planos de Miller para HAp extraído em diferentes temperaturas, sendo encontrado em todas as amostras.

Verificou-se também, que a intensidade dos picos de difração aumentava e ficava mais estreita o que correspondia ao aumento da cristalinidade e tamanho do cristal com o aumento da temperatura de calcinação de 600 ° C e 1000 ° C, conforme descrito na literatura (LONDOÑO-RESTREPO *et al.*, 2016). Estes resultados descritos pelo difratograma veio a confirmar que com o aumento na temperatura de calcinação os picos ficam mais bem definidos e com maior intensidade, o que indica o aumento na cristalinidade do pó. Vindo a reafirmar que a temperatura de calcinação influencia na fase presente do pó, devido às diferentes propriedades físicas e estabilidades térmicas das fases presentes nos fosfatos de cálcio.

Segundo a literatura, a cristalinidade do Nb_2O_5 está diretamente relacionada a temperatura de sinterização. O pó sintetizado e não calcinado é amorfo (ROMERO *et al.*, 2016).

A amostra de pó de Nb_2O_5 utilizado no estudo, foi encontrado na literatura através da carta (ICSD 1840). Ao ser refinado apresentou picos em posições e intensidades elevadíssimos, mostrando que se tratava de pó de Nb composto majoritariamente por Nb_2O_5 . A fase constituída pelo pó se tratava de um polimorfo pertencente ao sistema ortorrômbico (T- Nb_2O_5). De acordo com os parâmetros de rede obtido neste estudo e comparado com os parâmetros estruturais obtidos a partir do refinamento de Rietveld dos padrões de DRX realizado por Raba-Paéz *et al.* (2020), o pó de Nb_2O_5 foi provavelmente calcinado entre 600°C a 700°C. No difratograma foi visualizado picos intensos e estreitos. O que afirma que a amostra era totalmente cristalina.

A difração de raios X da resina composta pura, diante do seu caráter amorfo,

foi identificado no difratograma intensidades baixíssimas (abaixo de 200 counts), dificultando a sua quantificação de forma confiável. Estes picos apresentados no difratograma podem ser os constituintes da fase inorgânica da resina (vidro de Ba-Al-Si), vidro de bário com tamanho de partículas 500nm (0,5µm) A composição inorgânica representa 78,1% em peso (De acordo com o fabricante).

A caracterização das misturas foram realizadas como observadas nas figuras abaixo. Contudo, não foram possíveis o refinamento, uma vez que não foi encontrado o Cif (carta de identificação do produto corresponde a compostos Amorfo) da resina odontológica. Como foi mostrado na figura 80. Porém foi observado que a resina por ser amorfa não interferiu nas propriedades de pureza, cristalinidade das misturas. E que todas as misturas foram possíveis encontrar todos os constituintes da amostra através do DRX. **As Figuras (81; 82; 83;84;85 e 86)**, respectivamente visualizadas abaixo, corresponde as misturas dos constituintes: Resina comercial; HAp e Nb₂O₅ em diversas proporções dos seus constituintes de acordo com o planejamento fatorial.

Figura 81. DRX da Amostra: Resina 0.44g + 0.04g HAp

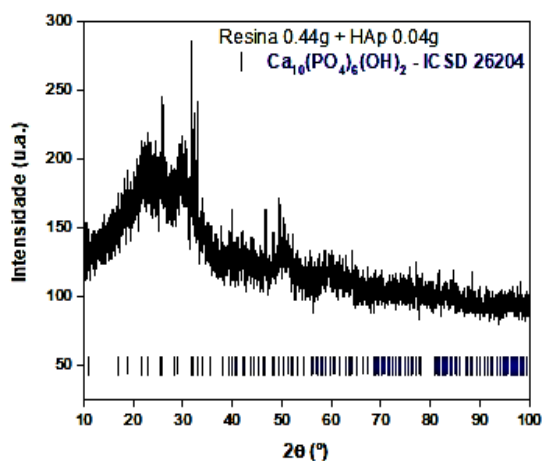


Figura 82. DRX da Amostra : Resina 0.5g + HAp 0.04g

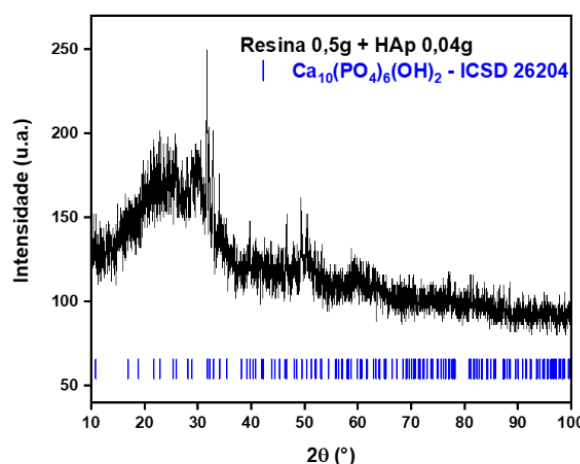


Figura 83. DRX da Amostra: Resina
0.47g + HAp0.02g + Nb₂O₅ 0.01g

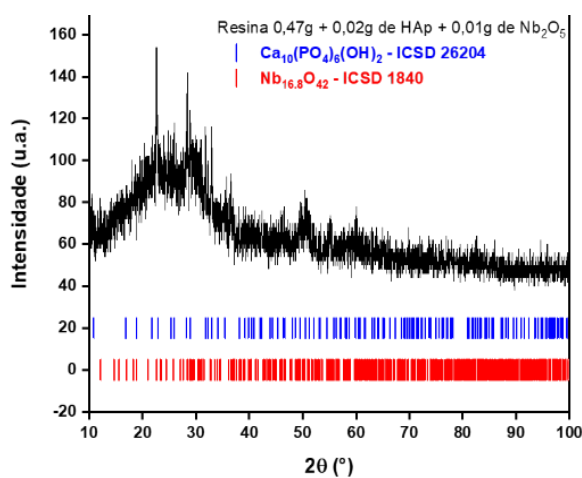
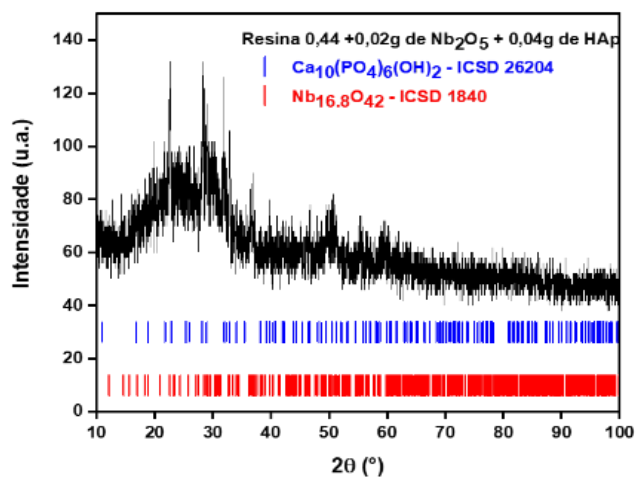


Figura 84. . DRX da Amostra. Resina 0.44g
+Nb₂O₅0.02g + HAp 0.04g



Fgura 85. . DRX da Amostra:
Resina 0.5g + HAp0.04g

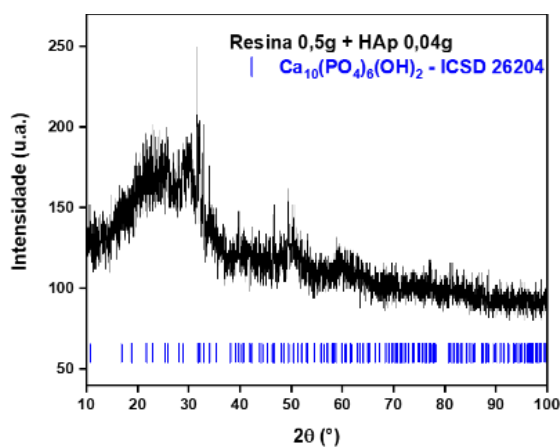
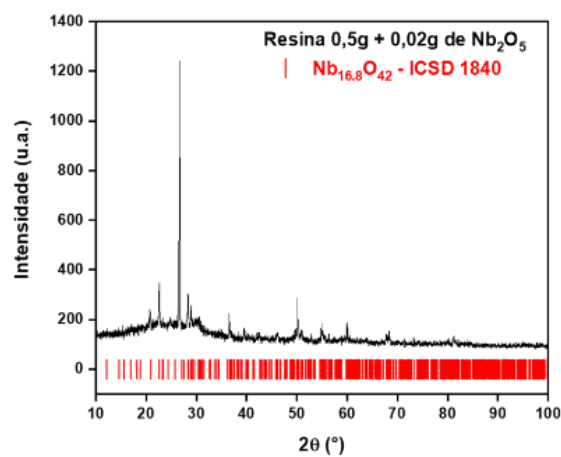


Figura 86. . DRX da Amostra:
Resina 0.5g + Nb₂O₅ 0.04g



5.3 Análise do Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier(FTIR)

O espectro de infravermelho são constituído por bandas de absorção que correspondem às frequências de ligações dos átomos que compõem o material. A intensidade dos picos no espectro são indicação direta da quantidade do material presente. As análises foram realizadas em um espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier (IR AFFINITY-1, Shimadzu)(LAMAB/CNT/UFPB) na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} utilizando 64 acumulações e resolução de 4 cm^{-1} . Onde todas as amostras estavam sob a forma de pó.

A análise por espectroscopia no infra vermelho com transformada de Fourier(FTIR), tem como objetivo, permitir avaliar o grau da resina composta odontológica, isoladamente e adicionada a outros dois compósitos (adição com pó de Nb_2O_5 em proporção de 0,01g a 0,02g e HAp em proporção que variaram de 0,02g a 0,04g). Esta mistura da resina composta com os aditivos sofreram um processo de fotopolimerização, através da luz azul (LED-comprimento de onda: 440 nm — 480 nm; pico do comprimento de onda: 460 nm; intensidade da luz: 854mW/cm². As amostras foram armazenadas a 37°C por um período de 8280h.

Existe diversos métodos para descrever a extensão da polimerização, porém o FTIR, é o método direto para determinar polimerização, através da conversão do monômero-polímero, assinalando a quantidade de resíduo de ligações duplas de carbônicas constituinte do material após o processo de polimerização (SUN *et al.*, 2009; MORAES *et al.*, 2008).

O FTIR como já citado, avaliou o grau de conversão através da comparação das vibrações das bandas do metacrilato residual não polimerizado C=C com modo de alongamento em 1640 cm^{-1} para o aromático de modo de alongamento C=C em 1608 cm^{-1} . A cópia de espectros FTIR baseiam-se na absorção de radiação na faixa de frequência do infravermelho de acordo com as vibrações moleculares dos grupos funcionais contidos na cadeia polimérica (MORAES *et al.*, 2008).

É importante ressaltar que o esquema apresentado na **Tabela 17** abaixo, foi retirado do livro de Química Orgânica para contribuir com a interpretação da análise de infravermelho sobre o comportamento da radiação de absorção da luz para conversão/polimerização dos monômeros em polímeros. Que está representado pela

ligação dupla do carbono aromático (C=C). E que estes picos são encontrados na região de 1608 cm⁻¹; 1610cm⁻¹ e 1640cm⁻¹(resíduos da ligação dupla C=C). Essa quebra de ligações dará origem a ligações simples(dímeros) e duplas(trimeros) (Lopes e Fascio, 2004).

Tabela 16. GRAU DE CONVERSÃO (C=C- 1608cm⁻¹ ; 1610cm⁻¹ e 1640cm⁻¹)

Grupos Funcionais	Bandas
C=O	1820cm ⁻¹ – 1630cm ⁻¹
C-O	1300cm ⁻¹ – 1000cm ⁻¹
C-H	3100cm ⁻¹ – 3000cm ⁻¹

Fonte : Autora modificada (Lopes e Fascio, 2004).

As cerâmicas de fosfato de cálcio (CaP), foram obtidas a partir de substratos biológicos via calcinação da escama de peixe do Pirarucu (*Arapaima gigas*) em três diferentes temperaturas de calcinação. A HAp calcinada a 600°C; HAp 800°C e a HAp a 1000°C, as quais foram identificadas suas bandas características. A análise de FTIR para o grupo CaP é de grande importância para uma avaliação qualitativa da presença de grupos inorgânicos (fosfatos). Esta análise fornece um espectro característico das vibrações específicas de uma molécula e são importantes para a identificação de uma substância (METTLER TOLEDO, s.d).

Diferentes temperaturas de calcinação do pó obtido podem alterar a fase presente no sólido, pois cada uma das fases dos fosfatos de cálcio apresenta diferentes estabilidades térmicas e propriedades físicas. Na **Tabela 18** abaixo, pudemos ter uma noção do que aconteceu durante a análise de FTIR de compostos contendo fosfatos de cálcio. Posição da banda FTIR e suas Atribuições Correspondentes (AHMED *et al.*, 2015).

Tabela 17. Hidroxiapatita calcinada

Hidroxiapatita correspondente	Bandas a 600 °C	Bandas a 800 C°	Bandas a 1000 °C	Atribuições
3563.8	3551	3571.5	3571.5	Alongamento do Modo OH ⁻
3440.4	3444.2	3444.2	3444.2	Absorção de H ₂ O
—	2013	—	2144.5	Combinação dos modos v1 e v3 PO ₄ ³⁻
2078.9	1635.3	2075	2075	Água ou CO ₃ ²⁻
2001.7	—	1998	1998	CO ₃ ²⁻
1635.3	1075	1636.5	1635.3	—
—	1550	—	—	Modos v1 de PO ₄ ⁻³
1450.2	1457	1458	1458	Modos v1 de PO ₄ ⁻³
1419.4	1418	1416	1400	CO ₃ ⁻²
1095.4	—	1091.1	1091	Alongamento do modo OH ⁻
1045.2	—	1049.1	1049	Modo v4 de PO ₄ ⁻³
964.2	—	964.2	964.2	—
875.5	—	879.4	879	CO ₃ ⁻²
—	880	—	—	Modo v4 de PO ₄ ⁻³
—	632	632.5	632.5	Alongamento do modo OH ⁻
605.5	—	601.7	601.7	Modo v4 de PO ₄ ⁻³
570.83	—	570.83	570.8	—
—	474	474.4	470.5	Alongamento do modo OH ⁻

Fonte: AHMED *et al.* (2015); Adaptada pelo autor.

O pentóxido de nióbio, através da caracterização pelo DRX, foi caracterizado como um polimorfo T-Nb₂O₅ (estrutura ortorrômbica). O Nb₂O₅ por ser um polimorfo, gera diferentes fases, defeitos e estruturas distintas, que influenciam diretamente nas

propriedades e, por extensão, nas aplicações finais do material. A formação das diferentes fases e estruturas são dependente da temperatura e do tempo do tratamento térmico, bem como, do material de partida, do método de síntese, dos níveis de impurezas e das interações com outros componentes (FALK, *et al.*, 1968–1973, 2016; LOPES *et al.*, 2015). Atualmente vista na literatura, nem todas as fases cristalinas do Nb₂O₅ são bem conhecidas e pesquisadas.

Descrições das bandas de absorção dos compostos identificados por FTIR nos produtos de síntese estão descritas na **Tabela 18**. (adaptado RISTIC M. *et al.* 2004, SILVERSTEIN R.M. *et al.* 2005).

Tabela 18. Bandas de absorção dos compostos identificados por FTIR nos produtos de síntese.

GRUPOS FUNCIONAIS	NÚMERO DE ONDA (cm ⁻¹)
-H ₂ O	3400
-OH	3130
-C=O	1720
-C (=O) ₂	1410
[-O-Nb-O] _n	810 e 867
-Nb-O-Nb	820

Fonte: RISTIC M. *et al.* 2004, SILVERSTEIN R.M. *et al.* 2005 Autora (Adaptada pelo autor).

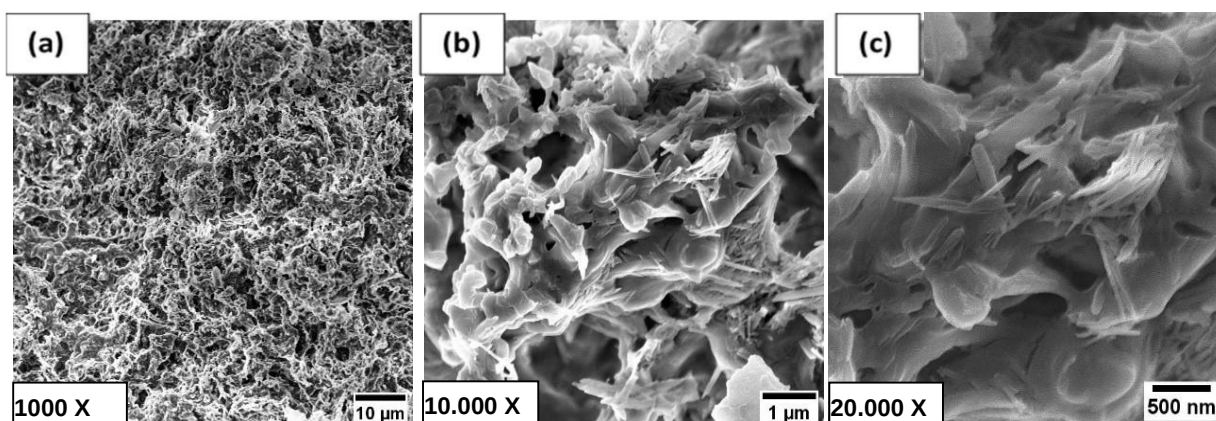
5.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens foram realizadas pelo microscópio eletrônico de varredura de bancada da Universidade Federal Rural de Pernambuco (UFRPE). O MEV foi utilizado para analisar a superfície e a composição interna das amostras estudadas, identificando a existência de poros, irregularidades (ranhuras, trincas) e demais fatores microestruturais que poderiam aparecer durante o processo de fabricação da amostra.

Foram analisadas pelo MEV, as amostras de pó como recebido de HAp e Nb₂O₅ com diferentes magnificações, como mostradas nas **Figuras (87.a; 87.b e**

87c) respectivamente. As imagens mostram aglomerados de HAp, com magnificação Figura 87 corroboram com o tamanho de partícula encontrado via análise de DLS. O pó de HAp foi identificado com partículas aglomeradas em formato de agulha (ou bastão) com tamanho aproximado de $1\ \mu\text{m} \pm 0,3\ \mu\text{m}$. Essa aglomeração se deu devido o tamanho das partículas de HAp serem maiores.

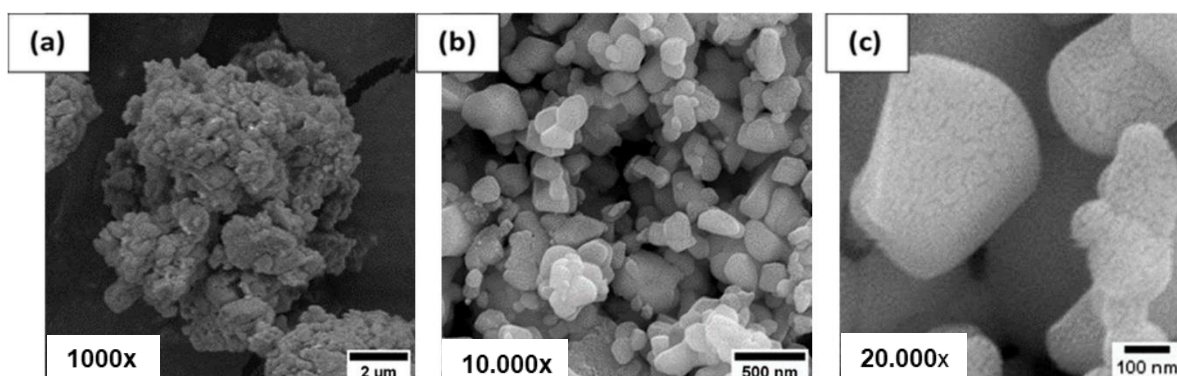
Figura 87 .Imagens de MEV do pó como recebido de HAp sinterizada a 1000°C em diferentes magnificações.



Fonte: Elaboração própria do autor (2022)

As partículas de Nb_2O_5 , através da análise do MEV, não foi possível a sua identificação (um formato específico), isso ocorreu devido o tamanhos das suas partículas (11,38 nm). Pois o limite de resolução do MEV não permite identificar nanopartículas com tamanho estimado pelo DLS (um pouco maior que 10 nm). Porém pudemos identificar fraturas nas partículas que possivelmente geram nanopartículas com essa faixa de tamanho. Como podemos observar nas **Figuras (88 a; 88b e 88c)** respectivamente mediante o grau de magnificação (20.000x) de uma partícula de Nb_2O_5 .

Figura 88. Imagens de MEV do pó como recebido de Pentóxido de Nióbio em diferentes magnificações



Fonte: Elaboração própria do autor (2022)

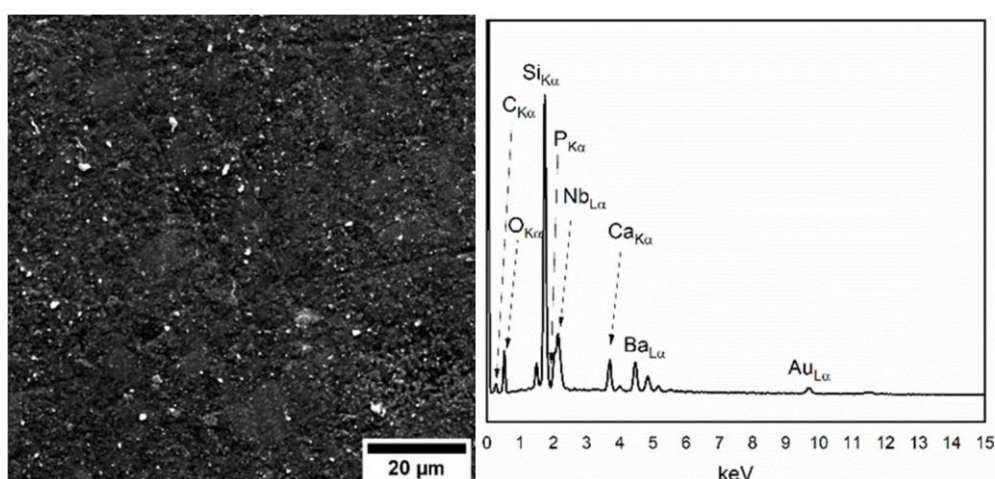
5.3.2 Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) também às vezes chamada de EDX ou Análise de Energia Dispersiva de Raios-X), é uma ferramenta de análise química muito empregada em análises de falhas. É usada como acessório ao MEV. Os espectros são facilmente capitados. A resolução espacial é boa. Porém tem algumas limitações. A sensibilidade está limitada a concentrações da ordem de 0,1% no volume da amostra. Uma outra limitação esta relacionada ao volume amostrado que são comparativamente maiores em comparação com o volume amostrado. A última limitação é que ele oferece referências literalmente atômicas em oposição à molecular (WAGNER,1999).

Para analisar as dispersões das partículas nas resinas, foi realizado imagens de MEV por elétrons secundário e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) na amostra contituida de Resina 0,47 g + Nb_2O_5 0,01 g + HAp 0,02g. Como mostrada na **Figura 89**. É nítido a presença dos elementos constituintes característicos da resina (C, O), Nb_2O_5 (Nb e O) e da HAp (Ca, P). Desvios do processo ideal de detecção resultaram no aparecimento de artefatos, principalmente alargamento dos picos, distorção dos picos, picos de escape da radiação do silício, absorção das bordas (absorption edges) do ouro e do silício e pico interno de fluorescência do silício. A necessidade de se ter uma superfície condutora no MEV fazem com que a deposição de ouro (Au) na superfície das amostras não condutoras sejam obrigatória. **As Figura 89a e 89b**

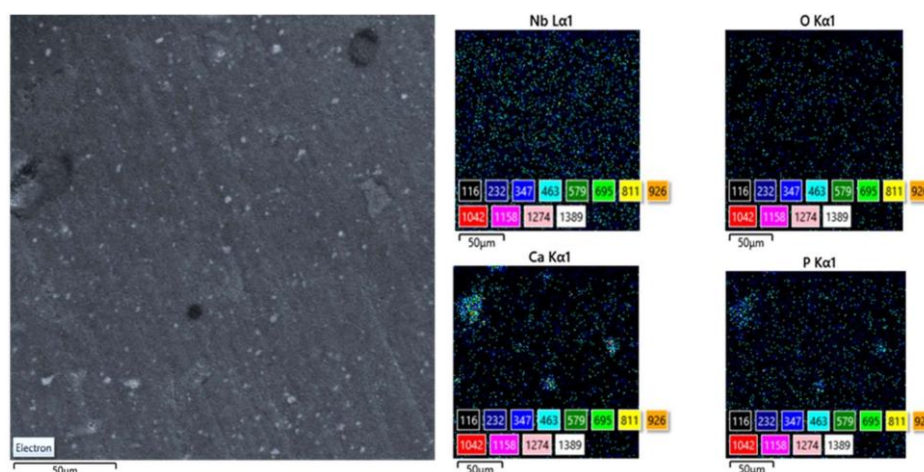
mostra o EDS Mapping na superfície da Resina 0,47 g + Nb_2O_5 0,01 g + HAp 0,02g, que demonstrou excelente dispersão do Nb_2O_5 . Já a HAp, possivelmente pelo seu tamanho de partícula mais elevado, apresentou região com mais concentração de HAp do que outras.

Figura 89a. Imagem de MEV por elétron secundário e EDS pontual das amostras de Resina 0,47 g + Nb_2O_5 0,01 g + HAp 0,02g



Fonte: Elaboração própria do autor (2022)

Figura 89b. EDS mapping na superfície da Resina 0,47 g + Nb_2O_5 0,01 g + HAp 0,02g



Fonte: Elaboração própria do autor, (2022).

5.4 ESTUDOS DE DEGRADAÇÃO

5.4.1 Análise de pH e Solubilidade

5.4.1.1 Análise de pH

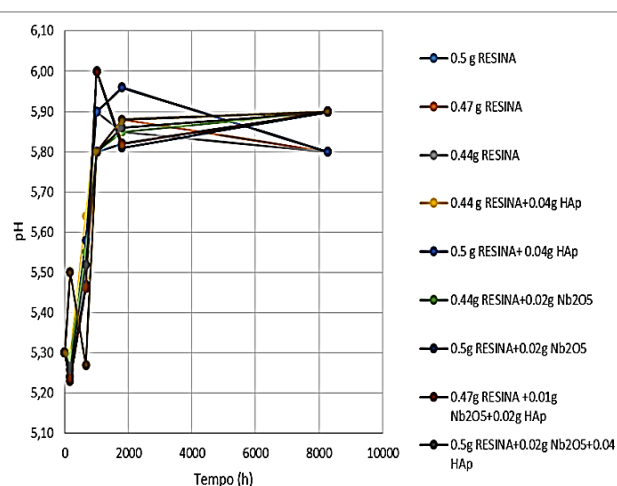
Após as confecções das amostras, as quais foram realizadas em triplicatas, uma amostra de cada mistura (a amostra controle), foram alojadas em um pote plástico com 136,28 gramas de saliva artificial (pH=5.3). Decorrido os períodos de imersão de (0h;168h; 672h;1008h;1800h e 8280h), as leituras de pH foram realizadas respectivamente, conforme está demonstrado na **Tabela 19** . E o gráfico do pH ao longo do tempo, visualizado na **Figura 90** logo abaixo respectivamente.

Grupos estudados, em função da solução de imersão e do tempo de armazenagem, submetidos aos testes de pH.

Tabela 19. Variação de pH das amostras ao longo do tempo (pH=5.3)

Tempo de imersão (h) -	0	168	672	1008	1800	8280	Média	Desvio Padrão
0.5 g RESINA	5,30	5,24	5,46	5,80	5,82	5,90	5,59	0,26
0.47 g RESINA	5,30	5,25	5,49	5,80	5,88	5,80	5,59	0,25
0.44g RESINA	5,30	5,25	5,50	5,90	5,85	5,80	5,60	0,26
0.44 g RESINA+0.04g HAp	5,30	5,30	5,64	5,90	5,96	5,80	5,72	0,24
0.5 g RESINA+ 0.04g HAp	5,30	5,27	5,58	5,90	5,96	5,80	5,64	0,27
0.44g RESINA+0.02g Nb ₂ O ₅	5,30	5,29	5,55	5,80	5,85	5,90	5,62	0,25
0.5g RESINA+0.02g Nb ₂ O ₅	5,30	5,24	5,47	6,00	5,81	5,90	5,62	0,30
0.47g RESINA +0.01g Nb ₂ O ₅ +0.02g HAp	5,30	5,23	5,46	6,00	5,82	5,90	5,62	0,30
0.5g RESINA+0.02g Nb ₂ O ₅ +0.04 HAp	5,30	5,26	5,52	5,80	5,86	5,90	5,61	0,26
0.44g RESINA+0.02g Nb ₂ O ₅ +0.04g HAp	5,30	5,50	5,27	5,80	5,88	5,90	5,61	0,26

Figura 90. Gráfico de pH das amostras ao longo (0h-8280h)



Fonte: Elaboração própria do autor (2022)

Comparando as médias e desvio padrão das medidas de pH ao longo do tempo, através da tabela 20, os resultados obtidos, todas as amostras tiveram uma tendência a aumentar o valor do pH para 5,60 não havendo diferença estatística significativa entre estas. Recordando que o pH da saliva tem uma variação que vai de 0-14 em uma escala antilogarítmica. Onde se lê a concentração de íons H^+ . Para um pH variando de 6.8-7.2, este pH não leva malefícios aos tecidos moles e dentários. O pH variando de 7.2 – 14, este traz benefícios para as estruturas dentárias, promovendo a remineralização das mesmas. De contra partida, produz uma maior viscosidade da saliva, vindo a aumentar a adesão de microrganismos na superfície dentária. O pH abaixo de 6.8, traz malefícios as estruturas moles (aparecimento de aftas) e a desgaste e/ou corrosão tanto das superfícies dentárias quanto do material restaurador. Com o resultado obtido durante um periododo de 8082horas, onde houve um aumento do pH, pudemos concluir que está de acordo com o citado na litaratura, que o Nb_2O_5 e a HAp em adição com resina composta restauradora, tendem com o tempo a liberar íons de H^+ levando a um pH favorável.

Para uma maior condiabilidade desses resultados, plotamos o gráfico de linhas, para entender como ocorreu esse aumento e quais amostras contribuíram. **Na Figura 90**, pudemos ver que todas as amostras partindo de um pH de 5.3 em 0horas permaneceram com o mesmo pH até as 2000 horas. A partir das 2000horas todas as amostras aumentaram o pH para aproximadamente $5,85 \pm 0,05$ e assim permaneceram até o final das 8082horas. Contudo, as amostras construídas apenas com resinas puras, com destaque para a amostra confeccionada com resina pura de 0.5g que permaneceu com o pH (5,8), das 2000horas até 8082horas sem alteração. Enquanto as amostras contendo Nb_2O_5 e/ou HAp tiveram um pequeno aumento,estabilizando em 5,9, atribuída a amostras com as misturas de resina 0,47g + 0,01g de Nb_2O_5 +HAp 0,02g.

De acordo com esses resultados pudemos afirmar que as amostras não se acidificaram em solução simulado de saliva, e não liberaram ou perderam íons mantendo-se em uma média superior $pH=5$. Uma vez que para a literatura considera pH crítico abaixo de 4,5.Deste modo essas amostras estão háptas para serem utilizadas como material restaurador.

5.4.2 Análise de Solubilidade/ Sorção ou Adsorção

A solubilidade representa a degradação do material através da liberação de produtos durante o período que o mesmo são armazenados. A sorção ou Adsorção seria a capacidade da amostra em absorver soluções o qual a massa da amostra aumete ou ganhe massa, durante o período de armazenamento.

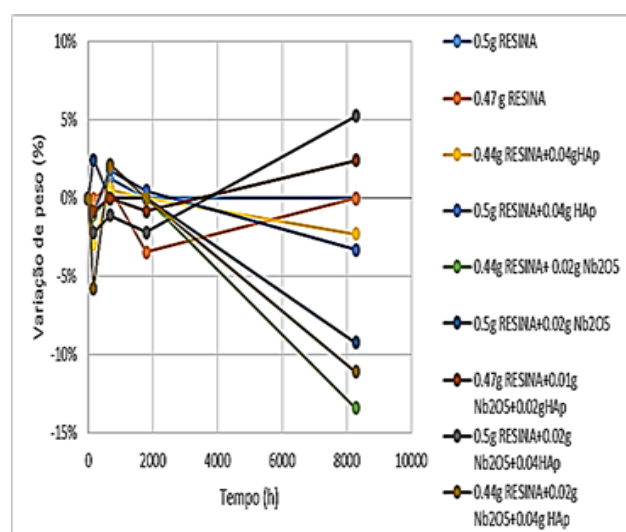
As amostras do estudo ficaram imersão em solução simulada de saliva(pH=5.3) durante um período de 8280horas.. Decorrido cada período de imersão, as amostras foram pesadas. Onde esse valores de variação de massa podem ser visualizados na **Tabela 20** e na **figura 91** abaixo.

Tabela 20.Variação da Solubilidade X Tempo de Imersão (h)

COMPOSTO	TEMPO (h)					MÉDIA	DESVIO PADRÃO
	0	168	672	1800	8280		
0.5g RESINA	0,166	0,157	0,155	0,155	0,155	0,156	0,001
0.47g RESINA	0,147	0,147	0,146	0,151	0,151	0,148	0,002
0.44g RESINA	0,161	0,162	0,131	0,160	0,160	0,155	0,013
0.44g RESINA+0.04g HAp	0,172	0,177	0,176	0,176	0,180	0,176	0,003
0.5g RESINA+0.04g HAp	0,216	0,218	0,214	0,213	0,220	0,216	0,003
0.44g RESINA+ 0.02g Nb2O5	0,096	0,097	0,097	0,097	0,110	0,099	0,006
0.5g RESINA+0.02g Nb2O5	0,122	0,119	0,119	0,119	0,130	0,122	0,005
0.47g RESINA+0.01g Nb2O5+0.02gHAp	0,121	0,122	0,122	0,123	0,120	0,122	0,001
0.5g RESINA+0.02g Nb2O5+0.04HAp	0,090	0,092	0,093	0,095	0,090	0,092	0,002
0.04g RESINA+0.02g Nb2O5+0.04g HAp	0,087	0,092	0,090	0,090	0,100	0,092	0,005

Fonte: Elaboração própria do autor (2022)

Figura 91.Variação percentual de Massa ao longo dotempo (0h-8280h)



Na tabela 20, mostrou que todas as amostras tiveram comportamentos diferentes desde o primeiro momento em que foram imersas em saliva artificial(pH=5.3) até o período final de 8280horas. Porém a média final de todas as amostras ficaram em $0,136 \pm 0,004$, não tendo muita significancia estatistica. Porém foi feito um gráfico de linhas(Figura 91) para identificar com precisão se ocorreu

alteração das amostras no requisito de solubilidade e sorção. As amostras constituídas apenas de resina odontológica(pura), mantiveram seu peso desde o momento em que foram imersas em saliva artificial(pH=5.5), até o período de 8082 horas sem nenhuma alteração significativa. As amostras com aditivos de HAp aumentaram em massa em torno de 5%. Enquanto que, as amostras com aditivos de Nb₂O₅ perderam massa com uma variação percentual (~15%) ao das 8280h de exposição a solução de saliva artificial (pH=5.3)

Segundo a especificação da ISO nº 1567, a sorção de água, verificada através do aumento na massa do polímero, não pode ultrapassar 32µg/mm³, após a imersão em água durante 7 dias, a 37 ± 1°C, quando submetida ao ensaio de sorção descrito pela mesma norma. A solubilidade verificada através da perda de massa do polímero não deve ser maior do que 1,6µg/mm³ para resinas acrílicas termo ativadas (International Organization For Standardization,1990). Para os autores Graig e Power (2004) a solubilidade das resinas compostas em água podem variar de 0,01gm/cm³ a 0,06mg/cm³ para serem aplicadas como material restaurador. E a sua sorção deverá ser inferior a 40µg/mm³ e a sua solubilidade menor que 7,5µg/mm³. O que podemos concluir com esses resultados obtidos neste estudo, foi que as amostras foram armazenadas em uma solução com um pH ácido e o tempo de imersão dessas amostras foram superiores aos resultados achados pela norma ISO(1567) e os autores Graig e Power(2004).

5.4.3 Tribologia

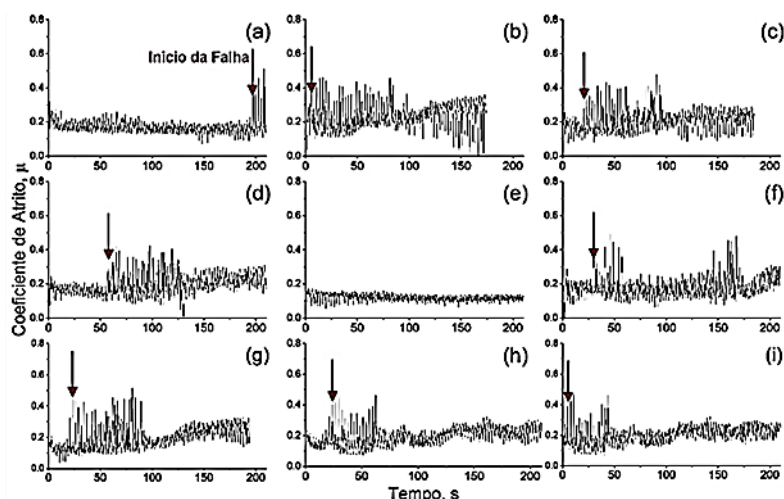
Para esse ensaio, foi utilizado o equipamento Tribolab Bruker. Esse ensaio teve como principal objetivo, obter o desgaste das amostras, quando as mesmas foram submetidas a uma pressão de contato de 50N com uma velocidade de 40mm/s na temperatura ambiente e imerso em solução de saliva (fluido). Tendo como propósito simular o ambiente bucal, uma vez que a saliva apresenta viscosidade e esta poderia influenciar o coeficiente de atrito. O que poderia contribuir para um maior desgaste das amostras do estudo. Neste experimento, ocorreu o contato entre o fluido e a amostra produzindo uma força hidrodinâmica aumentando o atrito entre o fluido e a superfície da amostra. Foi estabelecido um tempo de 200s (**Figura 92**) para observar quando ocorreria a falha na amostra. Foi utilizado o planejamento fatorial 2³ com ponto central

aplicado para facilitar a identificação das composições na análise, codificadas as amostras segundo a **Tabela 22**.

Tabela 21. Composição das amostras a partir do planejamento fatorial 2^3 com experimento no ponto central

Amostras		Composição (g)		
		Resina	HAp	Nb ₂ O ₅
A1	(a)	0,44	0,04	0
A2	(b)	0,5	0,04	0
A3	(c)	0,44	0	0,02
A4	(d)	0,05	0	0,02
A5	(e)	0,47	0,02	0,01
A6	(f)	0,5	0,04	0,02
A7	(g)	0,44	0,04	0,02
A8	(h)	0,5	0	0
A9	(i)	0,44	0	0

Figura 92. Coeficiente de atrito ao longo do ensaio de tribocorrosão – Pressão de contato (50N)



Fonte: Elaboração própria do autor (2022)

Os resultados do ensaio de tribocorrosão visualizado na figura 94, deixou claro que o processo de falha, ocorreu na maioria das amostras e antes de 200s. Esta falha foi resultado da adesão amostra / substrato. O substrato foi confeccionado em aço inox, liso o que dificultou a aderência da resina com o aço. As únicas amostras que atingiram o objetivo deste ensaio, foram as amostras encontradas na tabela 22 (A1 e A5). As demais amostras, não ultrapassaram o tempo estabelecido (200s).

Quando foi identificado a causa das amostras não terem sofrido desgaste durante o ensaio, as mesmas tinham se despreendido do substrato, indicando um alto grau de atrito. Algumas amostras como vista na figura 94, sofreram delaminação em tempos de $\approx 5s$; $\approx 25s$ e $\approx 55s$. A delaminação é um fenômeno de desgaste adesivo que envolve grande quantidade de deformação plástica.

De acordo com esses resultados, recalculamos o coeficiente de fricção (CoF) médio antes da falha para todas as amostras. Fixando um tempo de 100s. Como estar representado na **tabela 22** abaixo.

Tabela 22. Média dos Coeficientes de Atrito calculados antes da falha

Amostra	Composição			COF (100s)
	Resina	HAp	Nb ₂ O ₅	
a)	0,44	0,04	0	0,176
b)	0,5	0,04	0	0,215
c)	0,44	0	0,02	0,192
d)	0,05	0	0,02	0,168
e)	0,47	0,02	0,01	0,127
f)	0,5	0,04	0,02	0,166
g)	0,44	0,04	0,02	0,163
h)	0,5	0	0	0,167
i)	0,44	0	0	0,169

Fonte: Elaboração própria do autor (2022)

O resultado obtido nesse segundo ensaio tribológico, determinou que a amostra confeccionada com 0,47g de resina odontológica comercial + 0,02g de HAp + 0,01g de Nb₂O₅, foi a que não apresentou falha, mantendo o coeficiente de atrito muito baixo.

Com o intuito de melhorar o entendimento dos resultados, utilizamos Curva Padronizada das Variáveis e seus Efeitos e o diagrama de Pareto (**Figura 93 e Figura 46**) para correlação entre as variáveis e identificação de qual variável influenciou para obtenção do menor coeficiente de atrito.

Figura 93. Curva Padronizada das Variáveis e seus Efeitos

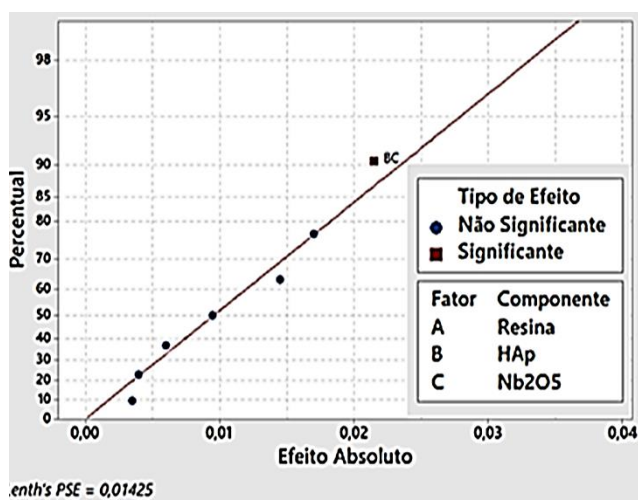
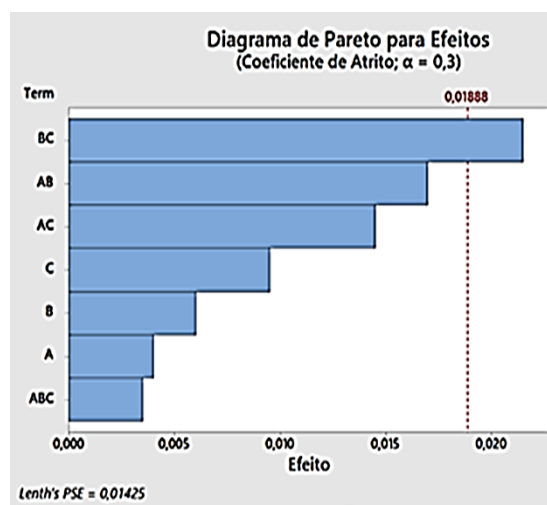


Figura 94. Diagrama de Pareto para Efeitos



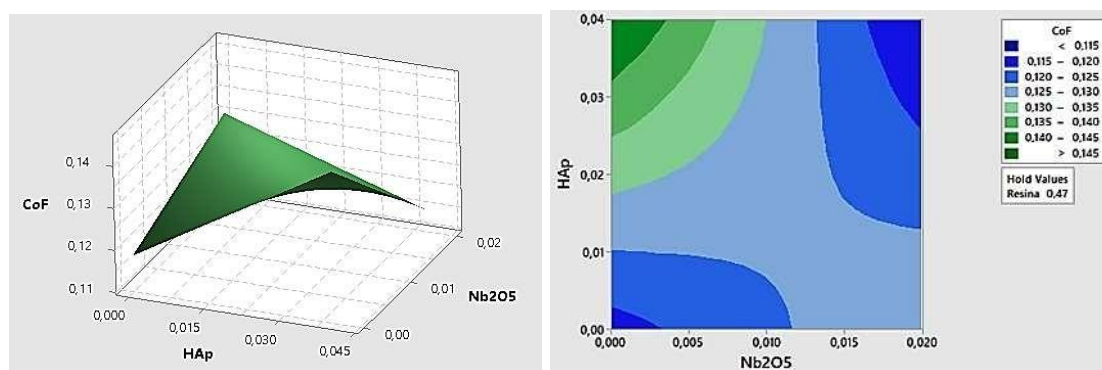
Fonte: Elaboração própria do autor, (2022).

No gráfico de curva padronizada e seus efeitos (Figura 92), foi possível determinar qual ou quais variáveis interferiram para um menor coeficiente de atrito. Ficou bem claro neste gráfico, que as variáveis BC (HAp e Nb₂O₅), foram os aditivos que interferiram para um menor coeficiente de atrito (COF).

Já estabelecido as variáveis que influenciavam o COF, o passo seguinte seria, estabelecer quais proporções seriam necessários para diminuir esse COF. O diagrama de Pareto (figura 93), determinou com confiabilidade de 70% de confiança ($\alpha = 0,3$), que a quantidade de HAp e Nb₂O₅ seria de 0,02g para aumentar ou diminuir o COF. Porém, esses aditivos devem ser adicionados a resina comercial com sinergia entre elas, e não isoladamente.

Já obtido as variáveis e suas proporções para a confecção das amostras, plotamos um gráfico de superfície de resposta. Para entendermos como essas proporções de B e C poderiam ser adicionadas diminuindo o COF para uma resina com proporção já estabelecida. **Nas Figuras(95a e 96b)** respectivamente visualizado através do o gráfico 3D o qual foi plotado para estabelecer a resposta dos efeitos causados pelas interações: HAp e Nb₂O₅, para uma proporção de resina fixada à 0,47g.

Figura 95a e 95b. Coeficiente de Atrito: Superfície de Resposta e para uma quantidade fixa de 0,47g de resina



Fonte: Elaboração própria do autor, (2022).

O resultado dos valores teóricos de CoF variou o percentual da HAp de 0g a 0,045g no eixo X e no eixo y, o Nb₂O₅ variando de 0g a 0,02g. Onde segundo a resposta do próprio gráfico de superfície, podemos extrapolar o valor de Y e assim, determinar o coeficiente de atrito

No gráfico 2D da superfície de resposta, localizado ao lado da figura 95a e 95 b , onde foi fixado um valor de 0,47g de resina. Este gráfico, mostra que a adição máxima de proporções de HAp ou Nb₂O₅ irá causar um aumento de vida útil do compósito proposto, sendo então fundamental o uso do par para uma melhora do coeficiente de atrito. Para mantermos um bom coeficiente de atrito, tivemos que fixar um valor < 0, 115 para o coeficiente de atrito. Onde teremos o máximo de Nb₂O₅ (0,02g) e HAP (0,04g). A utilização de resina pura também indica baixos resultados de coeficiente de fricção. Isso está possivelmente correlacionado com a influência negativa dos aditivos na dureza da resina composta, vista anteriormente.

Pudemos assim, concluir, que a análise tribológica foi eficaz para determinar a resistência ao desgaste abrasivo de compósitos dentários, por se tratar de um ensaio de indentação deslizante, ao longo da superfície do provete com uma força normal definida, e um tempo determinado. Ela vem a corroborar com os resultados obtidos na microdureza do material. Que quanto maior a dureza do material, menor o coeficiente de atrito, prorrogando a vida útil do material restaurador.

5.4.4 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)

A técnica de EIS teve como objetivo para o trabalho para determinar a resistência das amostras quando submetidas a aplicação de estímulos elétricos (sendo estes estímulos de corrente ou de tensão). A impedância excita o sistema onde fornece resposta em termos gerais resistíveis ou não.

Esta técnica bastante disseminada que possibilita o acompanhamento de fenômenos eletroquímicos diversos em materiais sólidos, líquidos e dispositivos eletrônicos (BARSOUKOV *et al.*, 2018).

Esta técnica representa a capacidade de uma tensão de pequena grandeza em uma célula eletroquímica e na medição da resposta. O aparelho o qual o ensaio foi realizado foi o Potenciostato, o qual são constituídos por células eletroquímicas: Estas células eletroquímica são constituída por: 1- o eletrodo de trabalho- constituído pelos discos das amostras os quais foram presos ao um fio de cobre através de uma resina odontológica; 2- eletrodo de referência- fio de prata/cloreto de prata e 3- o contra eletrodo- fio de titânio revestido com iodo; 4- o eletrólito- foi utilizada a própria saliva artificial (10ml) com pH= 5.3 e 5- a temperatura ambiente de $35 \pm 2^\circ\text{C}$. As amostras que foram utilizadas no estudo foram as que ficaram imersas em saliva do período de 0h até 8280, como pode ser visualizado na **tabela 24** abaixo,

Tabela 23. EIS. Amostras (Tempo 8280h)

AMOSTRA 1	Resina 0,5g + HAp 0,04g
AMOSTRA 2	Resina 0,04g + HAp 0,04g
AMOSTRA 3	Resina 0,5g + Nb ₂ O ₅ 0,02g
AMOSTRA 4	Resina 0,44g + Nb ₂ O ₅ 0,02g
AMOSTRA 5	Resina 0,5g + Nb ₂ O ₅ 0,02g + HAp 0,04g
AMOSTRA 6	Resina 0,44g + Nb ₂ O ₅ 0,02g + HAp 0,04g
AMOSTRA 7	Resina 0,47g + Nb ₂ O ₅ 0,01g + HAp 0,02g
AMOSTRA 8	Resina 0,44g
AMOSTRA 9	Resina 0,5g
AMOSTRA 10	Resina 0,47g

Fonte: Elaboração própria do autor (2022)

Os resultados da impedância são de grande valor para o estudo, permitindo identificar o comportamento das interfaces da amostra com os eletródos. Os resultados deste estudo de impedância foram gerados através de dois diagramas: o de Nyquist e o de Bode.

No diagrama de Nyquist é observado uma série de resultados oriundos de um plano complexo, onde temos no eixo Y as coordenadas de Z'' (valores de admitância onde é realizado uma conversão). Onde teremos as informações obtidas no eixo imaginário. E no eixo X as do plano real. No gráfico de Nyquist observamos 3 picos representando interface de grão; interface da amostra e a interface com o fluido (saliva).

Na **Figura 96 (a)** temos a representatividade do Gráfico de Nyquist e na **Figura 96 (b)** o diagrama de Bode e na **Figura 96(c)** o modelo de circuito equivalente utilizado para ajustar os espectros, representando o sistema eletroquímico em elétrico.

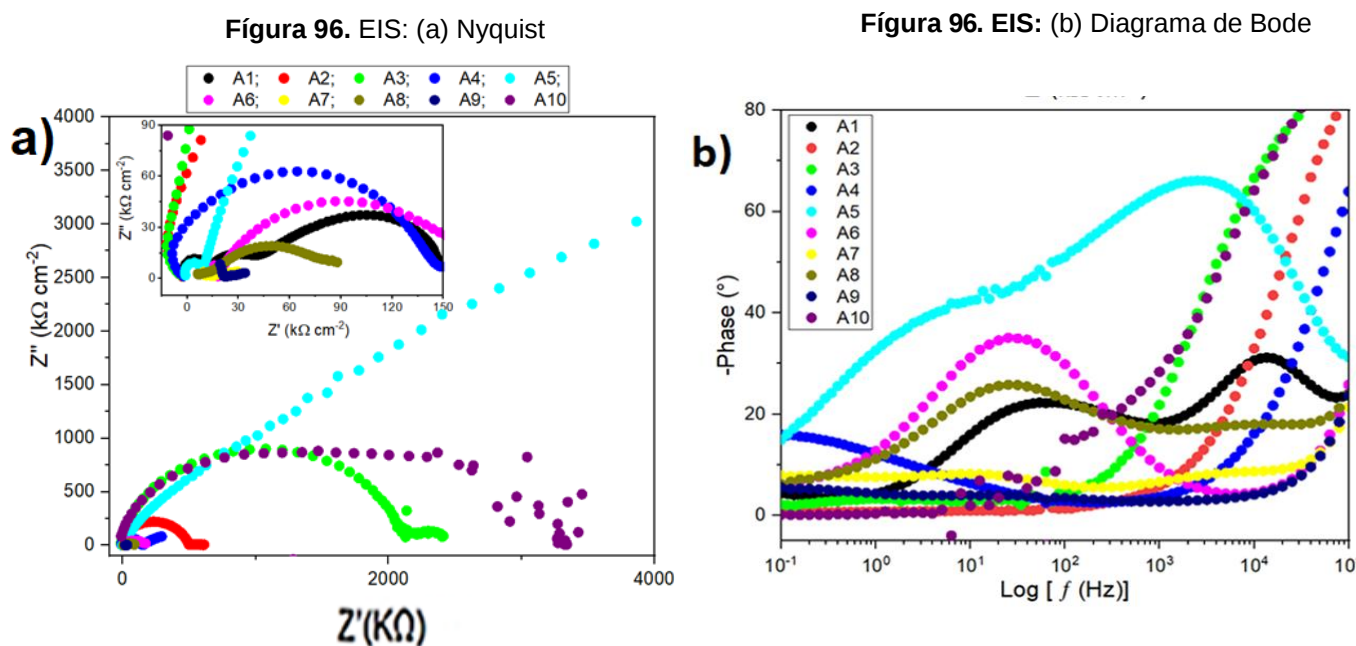
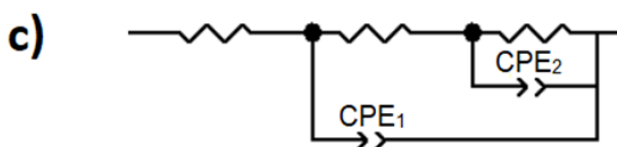


Figura 96. EIS: (c) Circuito Equivalente



Fonte: Elaboração própria do autor (2022)

De acordo com a análise inicial do gráfico de Nyquist (Figura 96a) e do gráfico de Bode (Figura 96b), os resultados sugerem que eventos mais complexos estão ocorrendo em série na interface do eletrodo, resultando na observação de dois semicírculos para a maioria dos casos (Figura 96a), associados com pelo menos duas constantes de tempo ($\tau = 1/\omega$) bem definidas na faixa de frequência analisada, ou seja, $10^{-1} - 10^5 \text{ Hz}$. Dessa forma, para simular o mecanismo da corrosão mais aproximado à realidade do nosso sistema, foi adotado o modelo de circuito equivalente $R_s(CPE_1[R_{rev}(R_{ct}CPE_2)])$ (Figura 96c), onde R_s é a resistência do eletrólito, R_{rev} é a resistência do revestimento e CPE_1 é o seu elemento de fase constante associado, R_{ct} é a resistência a transferência de carga e CPE_2 o seu elemento de fase constante associado (JÜTTNER,1990; HERNÁNDEZ et al.,2020).

Todos os resultados dos ajustes estão dispostos na **Tabela 24**. EIS - Resultados dos ajustes dos espectros.

Na Figura 96a, observa-se que todas as amostras apresentam um semicírculo incompleto nas baixas frequências, o que sugere limitações de processos difusivos na interface da resina e o eletrodo (JÜTTNER,1990), em outras palavras, há uma ausência pronunciada de porosidade no cimento odontológico. A resistência do eletrólito (R_s), está relacionada com a facilidade da movimentação de espécies carregadas através do seio do eletrólito em direção à interface do eletrodo. Assim, as amostras A2, A3, A4 e A10 apresentam os menores valores de R_s , o que eventualmente pode vir a favorecer os processos eletroquímicos subjacentes da corrosão. Entretanto, foi observado que as amostras A3, A5 e A10 (Tabela 23) apresentaram os maiores valores de R_{rev} , sugerindo que essas formulações ofereceu uma maior resistência à corrosão pela ação da saliva. E este fato ainda se complementa para amostra A5 (Tabela 23), devido a sua elevada R_{ct} , o que sugere que este revestimento apresenta o melhor comportamento quanto à resistência à corrosão.

Tabela 24. EIS - Resultados dos ajustes dos espectros

AMOSTRA	R_s ($\Omega \text{ cm}^{-2}$)	R_{rev} ($k\Omega \text{ cm}^{-2}$)	R_{ct} ($k\Omega \text{ cm}^{-2}$)	CPE_1 ($S.s^{-1}$)	CPE_2 ($S.s^{-1}$)
A1	8570	40,1	109	1,17E-08	2,87E-07
A2	8,49	66,9	583	7,92E-09	1,58E-10
A3	9,21	2100	388	7,78E-11	6,63E-07
A4	4,38	140	1070	7,20E-11	5,73E-06
A5	9449	1540	15300	5,47E-09	3,43E-08
A6	17362	144	32,40	5,37E-07	4,58E-05
A7	8621	6,09	16,05	1,64E-07	1,89E-05
A8	1002	29,97	74,8	2,53E-06	3,13E-07
A9	19066	41,03	25,5	0,0078142	0,0001413
A10	10,1	1320	2,04	2,68E-11	4,15E-09

Fonte: Elaboração própria do autor, (2022).

GARSCHKE e RICKY *et al.* (2013), a viscosidade e a condutividade são dois parâmetros importantes durante todo o processo de cura das resinas, que estão relacionadas com a resistência de uma amostra, por conseguinte, os módulos de impedância obtidos durante a medição EIS podem ser aplicados para contribuir nos processos de cura e no grau de cura das resinas. Sabe-se que as resinas, os agentes de cura e os processos de cura têm efeito significativo nas propriedades do produto.

Para os autores TSUJIMOTO *et al.* (2017), geralmente a corrosão decorre devido a reações químicas entre as superfícies e o meio ambiente. Em princípio, essa reação é inicialmente rápida, podendo acarretar uma camada coesiva da reação do produto, que protege a superfície subjacente. Contudo, essa camada pode ser modificada através do contato deslizante com outra superfície, expondo então o material que não reagiu e consentindo que a corrosão continue.

HAN *et al.* (2016), em sua pesquisa para determinar o processo de cura de uma compósito (epóxi/amina), preparado através da mistura da resina epóxi (éter diglicidílico de bisfenol-A) e diferentes proporções de fenalcamina modificada com cardanol como agente de cura. Utilizando o método EIS. Pois segundo os autores, este método permite acompanhar o desempenho da cura resina epóxi e acompanhar alguns meios que levavam à mudança de viscosidade da mistura. Afirmando que este método de análise fornece informações úteis sobre a cura da mistura e é muito

importante quando se deseja projetar e otimizar formulações de revestimento e sua fabricação.

A importância deste método para a nossa pesquisa, porque foi possível simular o mecanismo da corrosão mais aproximado à realidade do nosso sistema. De acordo com a análise inicial do gráfico de Nyquist (Figura 95a) e do gráfico de Bode (Figura 95b), os resultados sugerem que eventos mais complexos estão ocorrendo em série na interface do eletrodo, resultando na observação de dois semicírculos para a maioria dos casos (Figura 95a) associados com pelo menos duas constantes de tempo ($\tau = 1/\omega$) bem definidas na faixa de frequência analisada ($10^{-1} - 10^5 \text{ Hz}$).

5.4.5A ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), considerado um método analítico comumente aplicado na caracterização de polímeros e biomateriais. A técnica de caracterização da espectroscopia de FTIR foi utilizada para analisar as mudanças nas ligações químicas superficiais na região de frequência de $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ (IR AFFINITY-1, Shimadzu) utilizando 64 acumulações e resolução de 4 cm^{-1} . Todos os espécimes estavam sob a forma de pó. Pois esse aparelho utiliza-se 1mg de pó para 150mg de HBr.

Como a análise de FTIR analisa as mudanças das ligações químicas superficiais na região de frequência $4000-400 \text{ cm}^{-1}$. Que ocorre através da radiação na faixa de frequência do infravermelho de acordo com as vibrações moleculares dos grupos funcionais presentes em cada cadeia polimérica. Ou seja, são através destas vibrações específicas de uma molécula que o composto será identificado.

Para uma melhor compreensão na **Figura 97a ;97b; 97c;**. Estão representados os grupos funcionais de cada um dos compostos que irão auxiliar na identificação dos compostos através das suas moléculas constituintes.

Figura 97 a- Formula estrutural da resina composta comercial com os Principais grupos funcionais presentes na cadeia polimérica

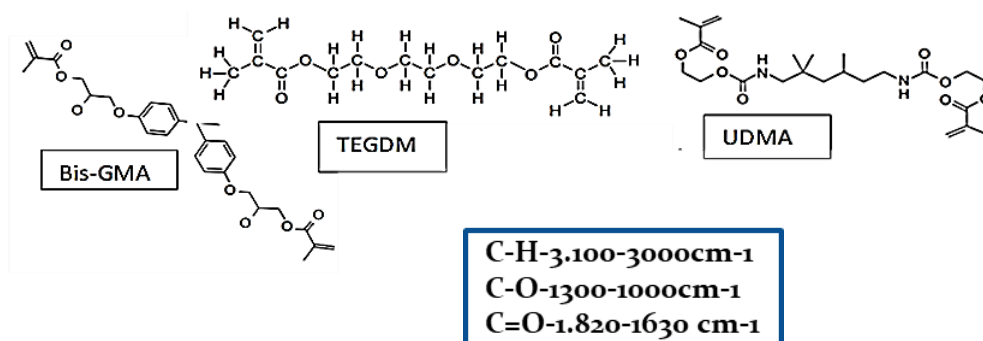


Figura 97 b- Formula estrutural da hidroxiapatita com Principais grupos inorgânico (fosfatos)

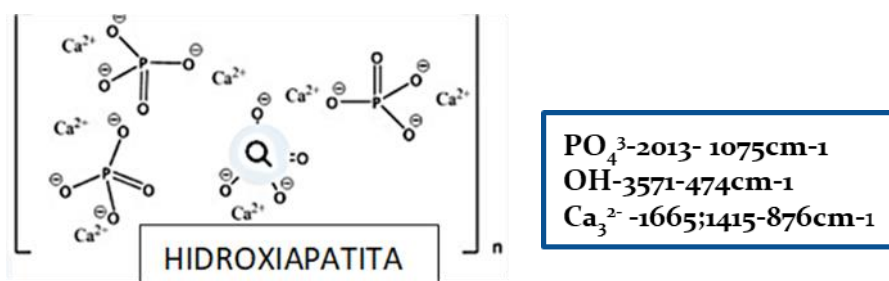
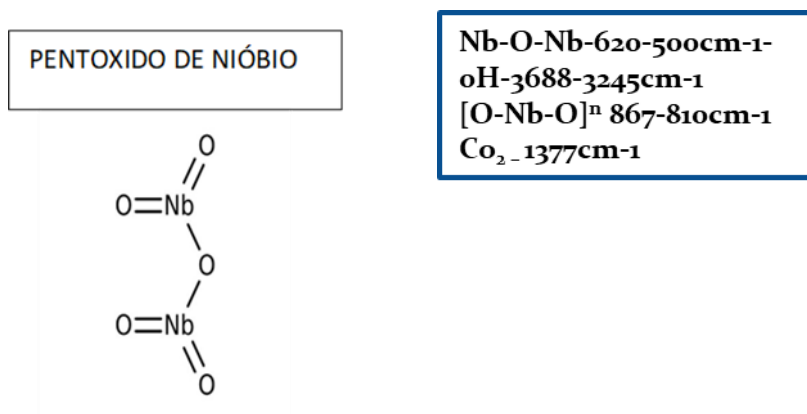


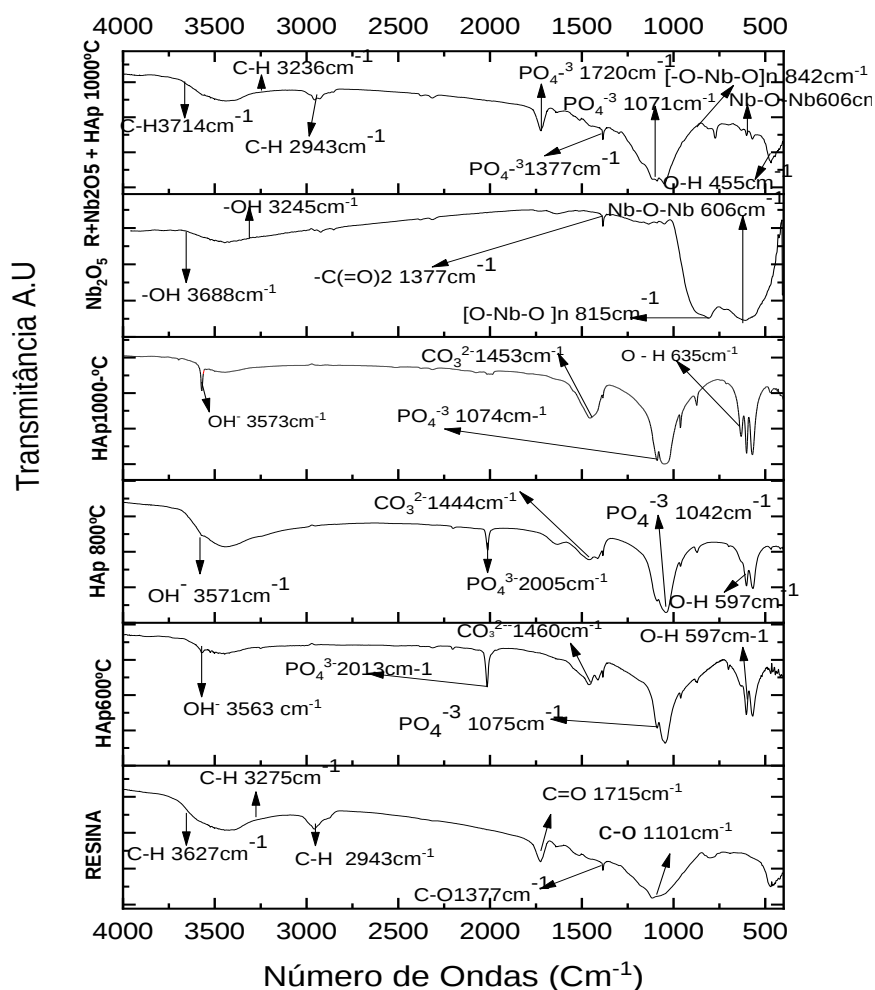
Figura 97c. -Formula estrutural do pentóxido de nióbio com Principais grupos funcionais que caracteriza a presença deste.



A **figura 98** abaixo mostra os espectros de infravermelho de seis compostos constituídos de substâncias orgânicas/inorgânicas e um metal de transição. Os compostos visualizados nesta figura, segue respectivamente essa ordem: Resina odontológica fotopolimerizável; Hidroxiapatita calcinada nas temperaturas de 600°C, 800 °C e 1000°C respectivamente, pentóxido de nióbio e por última a amostra

corresponde a adição dos três compósitos (Resina + Nb₂O₅ + HAp a 1000°C). Na

Figura 98. Identificação dos grupos funcionais através da absorção da radiação na faixa de frequência do infravermelho de acordo com os respectivos compostos: Resina Pura; HAp 600°C; HAp 800°C; HAp 1000°C; Nb₂O₅ e a mistura Resina + Nb₂O₅ + HAp 1000°C



Fonte:Elaboração própria do autor, (2022).

As imagens observadas na figura 98 acima, representa respectivamente os compósitos constituídos de: Resina odontológica pura em estado de pó(curada) de acordo as especificações do representante; Hidroxiapatita em forma de pó calcinada nas temperaturas de 600°C,800 °C e 1000°C respectivamente, pentóxido de nióbio e a última amostra corresponde a adição dos três compósitos (Resina + Nb₂O₅ + HAp a 1000°C).

O FTIR aplicado para as resinas compostas, teve por finalidade determinar de forma direta o grau de conversão (DC). Ele é aprimorado em medida da redução da intensidade de banda de absorção em 4000 cm^{-1} . Foi realizado através das vibrações atribuídas a combinação de duas ligações duplas (=C-H e $\text{C}=\text{C}$)(SUN *et al.*,2009), isto ocorre quando o monômero é convertido em polímero. A espectroscópico depende da presença de uma banda de absorção que não é modificada com a polimerização e serve como padrão de normalização de espectros de monômeros e polímeros. Compósitos que possuem monômeros aromáticos, com banda de absorção em 4000 cm^{-1} , apresentam padrões internos de normalização, isto elimina a necessidade de considerar a espessura da amostra(MORAES *et al.*,2008).

De acordo com Morais *et al.* (2008), o FTIR avalia o grau de conversão através da comparação das vibrações das bandas do metacrilato residual não polimerizado $\text{C}=\text{C}$ modo de alongamento em 1640 cm^{-1} para o aromático de modo de alongamento $\text{C}=\text{C}$ em 1608 cm^{-1} . A cópia de espectros FTIR baseia-se na absorção de radiação na faixa de frequência do infravermelho de acordo com as vibrações moleculares dos grupos funcionais contidos na cadeia polimérica. Ainda segundo Morais *et al.*(2008), a dupla ligação de monômero dão origem a um pico nítido e destinto em 1640 cm^{-1} . Deste modo, o pico eleito para a resina composta é de 1608 cm^{-1} o qual acontece a absorção dos anéis aromáticos no monômero Bis-GMA.

O FTIR realizado para a resina composta foi utilizado uma pequena quantidade da resina em forma de pó (curado), os espectros, registrados inicialmente como modo de transmissão, foram convertidos para modo de absorbância pelo microprocessador do espectrofotômetro. A DC da amostra foi determinada por comparação da razão do carbono alifático- ligação ($\text{C}=\text{C}$) com a do composto aromático. Após a obtenção dos picos de absorbância no espectrofotômetro, o percentual de duplas ligações carbônicas não convertidas ($\text{C}=\text{C}$) foram determinado pela taxa de intensidade de absorção entre ligações duplas de $\text{C}=\text{O}$ aromático (1715 cm^{-1}) e ligações simples de $\text{C}-\text{O}$ de carbono aromáticas(1377 cm^{-1} — 1101 cm^{-1}). Também foi identificada uma ampla faixa de intensidade com uma ligação simple de $\text{C}-\text{H}$ (3627 cm^{-1} - 2943 cm^{-1}). Estes resultado enfatiza que a resina aplicada no estudo não exibiu ligações residuais de carbono ($\text{C}=\text{C}$) no produto final da polimerização, não interferindo no DC sem trazer prejuizos na taxa de resistência mecânica.

Pesquisas atuais com biocerâmica estão interessadas em superar as limitações

dos fosfatos de cálcio, precisamente com cerâmica derivada de HAp. O objetivo está em aprimorar suas características biológicas, utilizando como ferramentas a nanotecnologia. A estrutura da superfície das partículas de HAp desempenha um papel imprescindível nas características reológicas das suspensões formadas (ZHANG et al.,2010). Uma subterfúgio de monitorar as características físico-químicas de HAp em pó está relacionada com o processo de calcinação. Como dito anteriormente, a calcinação do pó de HAp influencia suas características físicas em grande medida (TAN et al.,2011; Toque et al.,2006).

Padilla et al.(2004), investiu sua concentração em pesquisas com HAP, aplicando diferentes temperaturas de calcinação (variando de 400 — 1000°C). Os resultados dessas temperaturas de calcinação nas características físicas e químicas do pó de HAp foram plenamente investigado.

Neste estudo foram analisados pós de HAP calcinado em três temperaturas distintas: 600°C, 800°C e 1000°C. Pois apenas a HAp calcinada a 1000°C foi aplicada neste estudo. Para amostras de fosfato de cálcio o FTIR analisa: PO_4^{3-} , OH^- , HPO_4^{2-} e CO_3^{2-} na faixa de 4000–300 cm^{-1} . (ALQAP and SOPYAN, 2009). Ainda segundo Alqap and Sopyan(2009), possuem quatro modos de PO_4^{3-} ν_1, ν_2, ν_3 e ν_4 que são encontrados em bandas em torno de 958 cm^{-1} , 500–400 cm^{-1} , 1100–1019 cm^{-1} e 605–530 cm^{-1} , respectivamente. Por outro lado, existem três modos de íons OH^- ; alongamento, vibração e translação, que acontecem nas bandas em 3700–2500 cm^{-1} , 630 e 390 cm^{-1} , respectivamente (MOBASHERPOUR et al.,2007). O íons HPO_4^{2-} são observados na banda de 875 cm^{-1} . Contudo, sobretudo (overtone) e combinações dos modos ν_3 e ν_1 do PO_4^{3-} ou mesmo HPO_4^{2-} aparecem na região de 2200–1950 cm^{-1} (MOBASHERPOUR et al.,2007; BOSE and SAHA, 2003). As moléculas de água aparecem em 1642 cm^{-1} , mas podem ser obscurecida pela banda CO_3^{2-} (Bose and Saha, 2003; WANG and GUO ,2005). O íon CO_3^{2-} pode substituir PO_4^{3-} na rede HAp (designado como 'tipo B' carbonato) aparecem em cerca de 1410 e 1450 cm^{-1} .

Enquanto o CO_3^{2-} que deveriam substituir os íons OH^- na rede HAp (designada como carbonato 'tipo A') fornece bandas em 1455 e 1540 cm^{-1} (DONADEL et al.,2004). De acordo com Varma et al(2005) a primeira indicação para a formação de HAp está

na forma de banda larga de FTIR centrada em cerca de $1000\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$

De acordo com os achados na literatura, a Figura 97 mostra os espectros FTIR das amostras em pó das HAp calcinados a temperaturas distintas. As quais foram assim interpretadas:

(1) O modo de vibração de PO_4^{3-} (ν_3) são nitidamente reconhecido no espectro. Bandas apareceram em 1075 cm^{-1} , 1042 cm^{-1} representando o modo de estiramento ν_3 das bandas de íons do PO_4^{3-} respectivamente. Assim como observado por Varma et al(2005), caracterizando que a amostra é constituída exclusivamente de HAp.

(2) Dois modos de vibração dos íons do PO_4^{3-} (ν_1 , e ν_3) são claramente identificada nos espectros. Bandas apareceram em 2013 cm^{-1} e 1074 cm^{-1} são bandas características para modos de estiramento ν_1 , e ν_3 do íons PO_4^{3-} , respectivamente. Estando de acordo Mobasherpour *et al.* (2007), Bose and Saha (2003), os quais afirmam que bandas formadas nestas frequências são bandas com frequências maiores e a combinação de íons de PO_4^{3-} ν_1 e ν_3 ou até mesmo a presença do íon HPO_4^{2-}

(3) As bandas em 3563 cm^{-1} , 3571 cm^{-1} e 3573 cm^{-1} são relevantes para os modos de flexão de grupos hidroxila (OH^-) na água absorvida. Que está de acordo com Mobasherpour *et al.* (2007), segundo o autor nesta faixa está acontecendo um alongamento da banda nesta região. Enquanto que na região de 597 cm^{-1} são atribuídos à vibração de alongamento de grupos hidroxila na estrutura cristalina de HAp(MOBASHERPOUR *et al.*,2007).

(4) Bandas de CO_3^{2-} foram nitidamente detectado na região de 1460 cm^{-1} - 1453 cm^{-1} respectivamente. Para Donadel *et al.* (2004), bandas que surgem nessa região os íons de CO_3^{2-} podem ser substituídos por PO_4^{3-} na rede de HAP.

Na figura do FTIR também foi realizado análise do pó de pentóxido de nióbio, com o objetivo de determinar presença dos grupos funcionais que o constituem.

De acordo com o espectro vibracional no infravermelho, aparece uma larga banda entre $3688\text{--}3245\text{ cm}^{-1}$ correspondente ao estiramento dos grupos --OH , indicando presença de água no material. Na região 1377 cm^{-1} existe uma ligação- C(=O)_2 . Segundo Douclasse *et al.* (2016), essas vibrações encontradas são decorrente da deformação angular da ligação Nb na região do pico aproximado em

2300cm⁻¹, apresentando possível CO₂.

Segundo Silverstein *et al.* (2005) e Leite *et al.* (2006), as bandas que determinam as energias de ligação do -Nb-O-Nb estão localizadas na faixa de 500 cm⁻¹ próximo a 620 cm⁻¹. Neste estudo foi observado na figura, as ligações de -Nb-O-Nb localizadas na faixa próximo a 606 cm⁻¹.

E bandas situadas em torno de 810 cm⁻¹ a 867 cm⁻¹, a qual segundo os estudos de Lopes *et al.* (2014), representa o estiramentos assimétricos do [-O-Nb-O]_n foi determinado na faixa de vibração de 815cm⁻¹. De acordo com os autores, este estiramentos assimétricos está especificando que o tratamento térmico realizado levou a reação do nióbio com o oxigênio.

A leitura realizada pelo espectrofotômetro da amostra constituinte dos compósitos (Resina pura, HAp e pentóxido de nióbio), de acordo com as vibrações das bandas encontrada no espectro, o percentual de duplas ligações carbônicas não convertidas permaneceram (C=C) essas ligações foram quebradas durante a polimerização onde foi determinado pela taxa de intensidade de absorção entre ligações simples de C-H, encontrado em uma laraga faixa de bandas (3714 cm⁻¹ — 3236 cm⁻¹ e um outro pico de intensidade loalizada na faixa de 2943 cm⁻¹). Também foi determinado ligações simples de C-O de carbono aromáticas (1377 cm⁻¹- 1100 cm⁻¹).

Para o pó de HAp calcinada a 1000°C foi possível identificar a sua presença na mistura através do pico e a intensidade da banda localizado em 455 cm⁻¹ que caracteriza a presença do grupo O-H, pertencente a hidroxiapatita. E a presença do fosfato (PO₄⁻³) na faixa de intensidade de 1720cm⁻¹ — 1071cm⁻¹. O pó de Nb₂O₅ adicionada a mistura também foi indentificado no espectrofotômetro. As bandas que determinam as energias de ligação do -Nb-O-Nb estavam localizadas na faixa de 606 cm⁻¹, bem próximo do que é relatada na literatura (RISTIC *et al.*,2004) o qual fica próximo a faixa de 620 cm⁻¹.

Foi determinada também, a banda que representa o estiramento assimétrico do Nb₂O₅ [-O-Nb-O]_n, que segundo silverstein *et al.* (2005),as bandas ficam localizadsem uma faixa de 810 cm⁻¹ a 867 cm⁻¹, a deste estudo foi localizada na faixa de 842cm⁻¹.

O que podemos concluir que todos os constituinte adicionasdos a resina odontológica estão presentes na amostra.

5.5 ESTUDOS DE TOXICIDADE

Os resultados toxicológicos encontrados neste estudo utilizando *Artemias Salinas Leach* foram de fundamental importância, uma vez que a proposta da pesquisa foi trabalhar com uma resina odontológica comercial enriquecida com o HAp e o Nb_2O_5 , onde a hipótese seria se o Nb_2O_5 seria capaz de gerar níveis de toxicidade elevados. Como estávamos trabalhando com um óxido metálico, existia a possibilidade de liberação de íons metálicos ao ambiente podendo ser agressivo a cavidade oral, os quais subsequentemente poderiam ter toxicidade elevada. Deste modo, o ensaio foi realizado no período de 3h a 24h de incubação, onde as *Artêmias* foram colocadas em refratários individualizados com as amostras confeccionadas em diferentes concentrações de resina odontológica comercial, HAp e Nb_2O_5 em formato de disco ($\varnothing 4 \times 2 \text{mm}$) conforme **tabela 25**. Os ensaios também foram realizados com nanopartículas de Nb_2O_5 em diferentes concentrações: 0,01g, 0,02g, 0,03g e 0,04g.

Tabela 25: Nomenclatura das amostras confeccionadas com diferentes concentrações

AMOSTRAS	CONCENTRAÇÕES
A1	Resina 0,44g + HAp 0,04g
A2	Resina 0,5g + HAp 0,04g
A3	Resina 0,44g + Nb_2O_5 0,02g
A4	Resina 0,5g + Nb_2O_5 0,02g
A5	Resina 0,47g + Nb_2O_5 0,01g + HAp 0,02g
A6	Resina 0,5g + Nb_2O_5 0,02g + HAp 0,04g
A7	Resina 0,44g + Nb_2O_5 0,02g + HAp 0,04g
A8	Resina 0,5g
A9	Resina 0,44g
A10	Resina 0,47g

Fonte: Elaboração própria do autor, (2022).

Foi utilizado o NaClO como controle positivo e a água do mar artificial, como controle negativo. Isso se fez necessário, para que não houvesse danos (morte) de um grupo. E um controle onde houvesse morte do grupo. As amostras do estudo ficaram no limiar. O NaClO foi tido como o controle de qualidade.

A cada 3 horas foi realizado a contagem das *Artêmias*, para determinar quantas

permaneciam vivas, até o período de 24h em todas as condições de tratamento.

Deste modo, os resultados foram obtidos através das larvas vivas. Considerando as vivas, as que estavam em movimento. E as mortas aquelas que não apresentavam movimentos, mesmo na presença de luz por um intervalo de tempo de 10 s. A fonte luminosa mimetiza a luz do sol, uma vez que, a luz produz certo estímulo para as larvas, deixando-as mais agitadas. Deste modo, se tinha certeza de que as larvas se encontravam mortas. A partir deste período, tratamos os dados.

Os dados foram transferidos para o Software GraphPad Prism e calculados os valores de acordo com a viabilidade dos microcrustáceos (artêmia). Sendo eles apresentados com média $\pm$ EPM (3 experimentos individualizados). Foi utilizado o teste de One-Way ANOVA seguida do teste de Tukey com o intuito de verificar se existia diferença estatística com o controle.

Após a incubação das *Artemias salinas* Leach, com diferentes amostras, foi possível observar que a partir de 3 horas de incubação já existia redução da viabilidade dos microcrustáceos com uma discreta redução da viabilidade após 3 horas de tratamento para A1 (86.7 $\pm$ 1.0), A2 (89.3 $\pm$ 1.2), A3 (92.0 $\pm$ 2.0), A6 (90.7 $\pm$ 1.9) e A7 (90.7 $\pm$ 1.2) e sem redução de viabilidade para A4 (95.3 $\pm$ 1.7) e A5 (94.7 $\pm$ 1.7) comparado ao controle (100.0 $\pm$ 0) ($p < 0,05$).

O efeito tóxico foi dependente de tempo, apresentando assim a maior redução da viabilidade após o período de 24 horas de incubação, com viabilidade inferior a DL50 (dose letal para 50% dos animais testados) apenas para o tratamento com A1 (42.2 $\pm$ 1.7), A2 (48.3 $\pm$ 2.5), A7 (53,7 $\pm$ 2.2) e para resina pura (44.2 $\pm$ 1.5), comparado ao controle (100.0 $\pm$ 0) ($p < 0,05$); e viabilidade superior a DL50 para A3 (61.9 $\pm$ 4.6^a), A4 (61.9 $\pm$ 3.8 ^a), A5 (62.6 $\pm$ 2.3 ^a) e A6 (66.0 $\pm$ 1.7 ^a).

Vale ressaltar que as amostras produzidas de forma inédita neste trabalho (A4, A5 e A6) pertencem ao grupo de baixa toxicidade e/ou ausência de toxicidade após 3 horas de tratamento, período estimado para um possível contato do produto com células epiteliais da cavidade oral dos indivíduos e estas formulações também apresentaram uma menor toxicidade mesmo após 24 horas de tratamento, considerando a DL50 como um importante parâmetro de análise para toxicidade aguda.

Tabela 26: Percentual de viabilidade das *Artêmias salinas* Leach após o tratamento com os diferentes preparos da resina, em diferentes concentrações, após 3, 6, 12 e 24 horas de incubação. Os dados foram expressos como média + EPM, sendo “a” considerado $p < 0,05$ em comparação com o controle.

TEMPO	TRATAMENTO								
	CNT	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	R
3	100.0 ± 0.0	86.7 ± 1.0 a	89.3 $\pm$ 1.2 ^a	92.0 $\pm$ 2.0 ^a	95.3 $\pm$ 1.7	94.7 $\pm$ 1.7	90.7 $\pm$ 1.9 ^a	90.7 ± 1.2 a	96.7 $\pm$ 1.5
6	100.0 ± 0.0	80.0 ± 1.8 a	83.3 $\pm$ 1.8 ^a	82.7 $\pm$ 2.8 ^a	88.0 $\pm$ 1.3 ^a	92.7 $\pm$ 1.9	84.0 $\pm$ 2.7 ^a	81.3 ± 2.3 a	84.7 $\pm$ 1.3 ^a
12	100.0 ± 0.0	66.0 ± 2.4 a	66.7 $\pm$ 1.8 ^a	72.7 $\pm$ 4.4 ^a	78.7 $\pm$ 2.9 ^a	80.7 $\pm$ 1.9 ^a	76.7 $\pm$ 2.8 ^a	72.0 ± 1.7 a	69.3 $\pm$ 1.6 ^a
24	100.0 ± 2.0	42.2 ± 1.7 a	48.3 $\pm$ 2.5 ^a	61.9 $\pm$ 4.6 ^a	61.9 $\pm$ 3.8 ^a	62.6 $\pm$ 2.3 ^a	66.0 $\pm$ 1.7 ^a	53.7 ± 2.2 a	44.2 $\pm$ 1.5 ^a

CNT – Controlo negativo

R – Resina

Fonte: Elaboração própria do autor, (2022).

Após diferentes tratamentos das *Artemias salinas* Leach com nióbio, foi possível observar que apenas a partir de 6 horas de incubação existiu redução da viabilidade dos microcrustáceos, e que este efeito tóxico foi dependente de tempo, assim, a maior toxicidade foi observada após 24 horas de tratamento com o pentóxido de nióbio, quando foi possível perceber viabilidade inferior a DL50 (dose letal para 50% dos animais testados) apenas para nióbio 0,02 (48.3 ± 2.5^a), nióbio 0,03 (37.2 ± 2.0^a), nióbio 0,04 (31.7 ± 1.9^a) comparado ao controle negativo (100.0 ± 0) ($p < 0,05$).

Tabela 27: Percentual de viabilidade das Artemias salinas Leach após o tratamento com nióbio, em diferentes volumes, após 3, 6, 12 e 24 horas de incubação. Os dados foram expressos como média + EPM, sendo “a” considerado $p < 0,05$ em comparação com o controle.

TEMPO	TRATAMENTO					NaClO (2.5%)
	NIÓBIO (g/mL)					
	CNT	0.01	0.02	0.03	0.04	
3	100.0 $\pm$ 0	100.0 $\pm$ 0	100.0 $\pm$ 0	100.0 $\pm$ 0	100.0 $\pm$ 0	100.0 $\pm$ 0
6	100.0 $\pm$ 0	99.4 $\pm$ 0.5	95.0 $\pm$ 1.1 ^a	95.0 $\pm$ 0.7 ^a	97.2 $\pm$ 1.0	0 ^a
12	100.0 $\pm$ 0	95.6 $\pm$ 1.1 ^a	92.8 $\pm$ 0.6 ^a	91.7 $\pm$ 1.1 ^a	92.2 $\pm$ 1.6 ^a	0 ^a
24	100.0 $\pm$ 0	60.0 $\pm$ 2.0 ^a	48.3 $\pm$ 2.5 ^a	37.2 $\pm$ 2.0 ^a	31.7 $\pm$ 1.9 ^a	0 ^a

CNT – Controle negativo

NaClO – Hipoclorito de Sódio

Fonte: Elaboração própria do autor, (2022).

Na tabela 27 encontramos viabilidade % em função da resina odontologia em diferentes concentrações. Observa-se que no período de 3 horas ocorreu uma pequena redução da viabilidade das artemias, representada pela letra (a). Pudemos observar, onde encontra-se a letra a, de fato, ocorreu morte. Exceto nas amostras A4, A5 e em R (resina pura) observada na tabela 25, onde foi obtido 100% de viabilidade. Quando partimos para o tempo de 6h, observou-se que todas as amostras começaram a reduzir a viabilidade. Todas estão com o percentual menor, quando comparadas ao controle. Em 12 h, essa redução continuou, porém percebeu-se que, sempre as amostras A4, A5 e A6 (Tabela 25), estavam mais próximas do controle do que as demais amostras. E em 24h, algumas amostras reduziram muito a viabilidade. Ficando abaixo de 50%. Essa porcentagem foi denominamos de DL50. Uma concentração que pode matar 50% de um organismo. Neste caso, essas amostras não seriam indicadas, sendo considerada tóxica. Contudo as amostras A3, A4, A5 e A6 (Tabela 25), ficaram acima de 50%. Enquanto as amostras A1, A2, A7 e a R (Tabela 25) ficaram bem próximo de 50%.

Para obtenção de valores reais, esses resultados foram lançamos na tabela. Onde se lê: CNT de 3h, 6h, 12h e 24h. Em todos os controles não tivemos mortes das

artemias. Uma vez que j's era o que se esperava. Para exemplificar, tomamos como referência a amostra A1(Tabela 25), que em 3h reduziu 86,7% da viabilidade. Em 6h a viabilidade foi reduzida para 80%. Em 12h a viabilidade reduziu para 66% e em 24h, esta redução foi de 44,2%.Reforçando que a cada 24h ocorria á morte de 50% das artemias, ou seja, das 30 artemias colocadas, mais de 15 artemias, morreram no tratamento de 24h com a amostra A1 (tabela 25). E assim essa redução foi observada em quase todas as amostras. Com exceção das amostras A3, A4, A5 e A6 (Tabela 25), que apresentaram baixa toxicidade e/ou ausência de toxicidade após 3 horas de tratamento, período estimado para um possível contato do produto com células epiteliais da cavidade oral dos indivíduos e estas formulações também apresentaram uma menor toxicidade mesmo após 24 horas de tratamento. Foi observado também, que a amostra confeccionada com a resina pura (R), em 3h teve viabilidade de 96.7%. Porém a resina mata. Ela foi reduzindo a viabilidade. Na análise de maior tempo, seria 24h, reduziu a viabilidade de até 44.2%.

Também foi realizado o ensaio usando apenas o pó de Nb_2O_5 em diferentes volumes(g) com intuito de analisar o grau de toxicidade dele. O ensaio foi realizado com a mesma quantidade de artêmia salinas (N=30) em 1ml de água salina. Foram colocados cada volume do Nb_2O_5 em diferentes poços de Artêmias. E a leitura se deu em 3h,6h,12h e 24h respectivamente. O que foi observado que as Artêmias permaneceram vivas nas 3h de tratamento, tanto com o controle, quanto com o Nb_2O_5 . Indicando assim, que pode usar o Nb_2O_5 sem estar diluído por um curto período, aparentemente seria seguro. Porém em um tempo maior com 6 horas começou a ter diferença estatística só o Nb_2O_5 . Quando analisado o período de 6h, ocorre diminuição da viabilidade em quase todos os volumes, exceto o 0,01g. Em 12 horas, todos os tratamentos tiveram redução da viabilidade, exceto o 0,01g. Em 24 h ocorre uma grande redução da viabilidade das Artêmias com os volumes de 0,02g, 0,03g e 0,04g. O que pudemos concluir que o Nb_2O_5 nesses volumes matou mais de 50% das Artêmias. Caracterizando como tóxicos se for utilizado nesses volumes por período superior a 24h.

Para Hensten-Pettersen (1988), testes preliminares provem uma descrição da toxicidade do material, consentindo ao fabricante e ao organismo a sua utilização. A maior parte desses testes são métodos usados para avaliar drogas. Com exceção dos testes de cultura celular, nenhum ou poucos estudos foram executados em materiais

odontológicos fazem uso de testes preliminares. Os métodos sugeridos envolvem testes que avaliam a citotoxicidade, hemólise, toxicidade sistêmica. Utilizando as vias oral ou intravenosa, toxicidade por inalação e testes para prever teratogenicidade ou carcinogenicidade. Ainda segundo o autor, testes secundários ocupam uma posição intermediária entre os testes preliminares e os testes de uso. Para alguns tipos de materiais, eles são de fato considerados como testes de uso. Os testes de uso dão ênfase particular na maneira como os materiais destinam-se a ser usados em clínica prática. Exaltando que estudos de citotoxicidade são necessários, uma vez que, quando os compósitos resinosos são expostos ao meio bucal, sofrem degradação e os produtos resultantes podem causar lesão celular (NASCIMENTO *et al.* 2017).

A Artêmia salina apresenta importantes características: contém uma ampla adaptabilidade e salinidade ($5 - 250 \text{ gL}^{-1}$) e temperatura ($6 - 35^{\circ}\text{C}$), ciclo de vida curto (21 dias), alta adaptabilidade a condições ambientais adversas, alta fecundidade, estratégia de reprodução assexuada/sexuada, tamanho reduzido, adaptabilidade a variação nutricional (NUNES *et al.* 2006). Além disso, significativa correlação ($r=0,85$, $p < 0.05$) foi estabelecida entre o sistema TAS e o teste sobre toxicidade oral em camundongos sugerindo o uso de Artêmia como teste preliminar de baixo custo para avaliação de toxicidade em mamíferos (PARRA *et al.* 2001). A validade e confiabilidade deste tipo de teste fazem com que seja capaz de convergir para o isolamento de substâncias bioativas correlacionadas com outros tipos de atividades biológicas como antitumoral, antifúngica, virucida, antimicrobiana, parasiticida e tripanocida (SIQUEIRA *et al.* 1998).

6 CONCLUSÃO

Como esta pesquisa foi possível a produção de novas resinas odontológicas com incorporação de diferentes proporções de Nb_2O_5 e de HAp adicionados a uma resina composta comercial, com destaque para as seguintes características nas diferentes amostras obtidas:

(I) em solução simulada de saliva, as amostras permaneceram com homogeneidade de luminosidade, saturação e tonalidade, exceto para a amostra com (0,44g) de resina + (0,02g) de Nb_2O_5 + (0,04g) de HAp que apresentou diferença total de cor, caracterizada como clinicamente insatisfatória ($\Delta E \geq 3,5$), apesar das amostras com a resina pura (0,47) e Resina(0,47g) + Nb_2O_5 (0,01g) +HAp(0,02g) apresentarem valores muito próximos a $\Delta E \geq 3,5$.

(II) todas as amostras apresentaram dureza acima da média em comparação com as das resinas comerciais, apesar da influência da diminuição da dureza com o aumento do tempo de imersão e com o aumento da quantidade de material inorgânico;

(III) a amostra com (0,47g) de resina + (0,02g) de HAp +(0,01g) de Nb_2O_5 foi a que teve melhor desempenho após o teste tribológico, apresentando um COF de - 0,115;

(IV) a amostra com (0,47g) de resina pura ; resina (0,5g) + (0,02g) de Nb_2O_5 e resina (0,5g) + (0,02 g) Nb_2O_5

+ (0,04g) HAp obtiveram maior resistividade no teste de impedância eletroquímica, o que está diretamente ligado a resistência à corrosão da interface eletrólito/eletrodo;

(V) as amostras com (0,44g) de resina + (0,02g) de Nb_2O_5 ; (0,5g) de resina + (0,02g) de Nb_2O_5 ; (0,47g) de resina + (0,01g) de Nb_2O_5 + (0,02g) de HAp e (0,5g) de resina + (0,02g) de Nb_2O_5 + (0,04g) de HAp foram as que apresentaram as mais baixas toxicidades e/ou ausências de toxicidades.

7 TRABALHOS FUTUROS

- Padronizar os tamanhos das partículas de Hidroxiapatita e Pentóxido de Nióbio com as mesmas proporções determinadas pelo planejamento fatorial e comparar com os resultados já encontrado neste primeiro experimento para observar se houve interferências nas propriedades mecânicas;
- Realizar testes de toxicidade utilizando animais com estruturas fisiológicas e anatômicas mais complexas.
- Utilizar essas misturas para restaurações de dentes (Humanos) fornecidos pelo banco de dentes para observar o comportamento desses materiais no interior da cavidade e fazer análises de : Radiopacidade; Resistência a flexão e Módulo de flexão; Tenacidade á fratura; Resistência a lascamento da borda; Análise térmica e ensaios de Compressão e Tração.

REFERÊNCIAS

- ABDUL RANI R, ZOOLFAKAR AS, SUBBIAH J, OU JZ, KALANTAR-ZADEH K. **Highly ordered anodized Nb₂O₅ nanochannels for dyesensitized solar cells**. *Electrochem Commun*; n.d. <http://dx.doi.org/10.1016/j.elecom.2013.12.011>. Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br/dnpm/sumarios/sumario-mineral-2015>>. Acesso em: 04 mar. 2019.
- A.D. WILSON, J.W. NICHOLSON, **Acid–Base Cements**, The University Press, Cambridge, 1993
- ADA- AMERICAN DENTISTRY SOCIETY. **Oral moisturisers-products that can relief dry mouth**. *JADA*, 2007; 138, pp. 1044. adhesive resin. *J Dent*. 2013;41(4):321-7.
- AEGERTER MA. **Sol- gel niobium pentoxide: A Promising material for electrochromic coatings, batteries, nanocrystalline solar cells and catalysis**. *Sol Energy Mater Sol Cells* 2001; 68:401–22.
- AFSHAR A, GHORBANI M, EHSANI N, SAERI MR, SORRELL CC. **Some important factors in the wet precipitation process of hydroxyapatite**. *Mater Design*. 2003;24(3):197-202.
- AFZALI BM, GHASEMI A, MIRANI A, ABDOLAZIMI Z, BAGHBAN AA, KHARAZIFARD MJ. **Effect of ingested liquids on color change of composite resins**. *J Dent (Tehran)*. 2015;12(8):577-84.
- AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. **Gerenciamento dos Resíduos de Mercúrio nos Serviços de Saúde**. Brasília: Ministério do Meio Ambiente; 2010.
- AGOSTINHO O. L, RODRIGUES A. C. S, LIRANI J. **Tolerâncias, ajustes, desvios e análise de dimensões**. São Paulo: Edgard Blucher, 1977.
- AKAO M.H. K. **Mechanical properties of sintered hydroxyapatite for prosthetic applications**. *Journal of Materials Science*. 809-812.1981.
- AKERMAN, M. **Natureza, Estrutura e Propriedades do Vidro**. 2000. 30f. Saint-Gobain (Vidros Brasil)- CETEV- Centro Técnico de Elaboração do Vidro. 2000.
- AL-ASSAF K, CHAKMAKCHI M, PALAGHIAS G, KARANIKA-KOUMA A, ELIADES J. **Interfacial characteristics of adhesive luting resins and composites with dentine**. *Dent Mater*. 2007;23:829–839. DOI: 10.1016/j.dental.2006.06.023
- ALLAKER RP, REN G. **Potential impact of nanotechnology on the control of infectious diseases**. *Transactions of the Royal Society of Tropical Medicine and Hygiene* 2008;102:1–2.

ALANKO K, SUSITAIVAL P, JOLANKI R, KANERVA L. **Occupational skin diseases among dental nurses.** Contact Dermat 2004 Feb.; 50 (2): 77-82.

ALBERS HF. **Tooth-colored restorative:** Principles and Techniques. 9a.ed. Hamilton: BC Decker Inc, 2002. 302p.

ALBUQUERQUE PPAC, MOREIRA ADL, MORAES RR, CAVALCANTE LM, SCHNEIDER LFJ. **Color stability, conversion, water sorption and solubility of dental composites formulated with different photoinitiator systems.** J Dent.2013;41:67-72.

AL-HIYASAT AS, DARMANI H, MILHEM MM. **Cytotoxicity evaluation of dental resin composites and their flowable derivatives.** Clin Oral Invest 2005;

ALEXANDRE RS, SUNDFELD RH, BRISO AL, BEDRAN-RUSSO AK, VALENTINO TA, SUNDEFELD ML. **Effect of 10% carbamide peroxide dental bleaching on microhardness of filled and unfilled sealant materials.** J Esthet Restor Dent. 2006; 18(5): 273-8.

ALMEIDA, ADRIANO GONDIM. **Translucidez e Luminosidade de Compósitos para Esmalte em Diferentes Espessuras.** / Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências da Saúde. Programa de Pós-Graduação em Odontologia.Florianópolis, SC, 2014.112 p.

ALQUIER C, VANDENBORRE M. T, HENRY M; **Synthesis of niobium pentoxide gels J. Non-Cryst. Solids** 1986,79, 383. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(86\)90235-8](https://doi.org/10.1016/0022-3093(86)90235-8)

ALTMANN A. S. P, COLLARES F.M, LEITUNE V.C.B, ARTHUR R.A, TAKIMI A.S,SAMUEL, S.M.W **In vitro antibacterial and remineralizing effect of adhesive containing triazine and niobium pentoxide phosphate inverted glass.** Clinical Oral Investigations volume 21, pages93–103(2017)

ALTINTAS S, ELDENIZ AU, USUMEZ A. **Shear bond strength of four resin cements used to lute ceramic core material to human dentin.** J Prosthodont 2008;17:634-40.

ALVARES T.V.S. **Caracterização de cerâmicas densas de hidroxiapatita produzidas a partir do gesso.** Petrolina, Dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais), Universidade Federal do Vale do São Francisco, 2012.

AMARAL CM, CASTRO AKBB, PIMENTA LAF, AMBROSANO GMB. **Effect of techniques of composite resin insertion and polymerization on microleakage and microhardness.** Pesquisa Odontológica Brasileira. 2002; 16(3):257-62.

AMARAL PG, ARAÚJO IS, SANTOS RL, SALES GCF, VASCONCELOS LC,GUSMÃO ES. **Influência do polimento superficial na retenção de placa bacteriana em restaurações estéticas.** Revista Brasileira de Ciências da Saúde. 2010; 14(2): 63-68.

AMER W, ABDELOUAHDI K, RAMANANARIVO H. R, ZAHOUILY M, COPPEL A. F. Y, VARMA R. S, SOLHY A. **Synthesis of mesoporous nanohydroxyapatite using surfactant zwitterions.** Materials Letters, vol. 107, pp. 189-193, 2013.

ALJABO A, ENSANYA A. ABOU NEEL, KNOWLES JC, YOUNG A M. **Development of dental composites with reactive fillers that promote precipitation of antibacterial-hydroxyapatite layers.** Materials Science and Engineering C 60 (2016) 285–292. DOI: 10.1016 / j.msec.2015.11.047 and mechanism of antibacterial activity of zinc oxide nanoparticles. Langmuir. 2011; 27(7).

ANDRZEJEWSKA E. **Photopolymerization kinetics of multifunctional monomers.** Progress in Polymer Science 2001;26:605–65.

ANDRES-VERGES M, FERNANDEZ-GONZALEZ C, MARTINEZ-GALLEGO M. **Hydrothermal synthesis of calcium deficient hydroxyapatites with controlled size and homogeneous morphology.** J Eur Ceram Soc. 1998;18(9):1245-50.

ANIL N, HEKIMOGLU C, SAHIN S. **Color stability of heat-polymerized and autopolymerized soft denture liners.** J Prosthet Dent 1999;81:481-4.

ANJANEYULU U, PATTANAYAK D.K, VIJAYALAKSHMI U. **Snail Shell derived natural Hydroxyapatite:** Effects on NIH-3T3 cells for Orthopedic Applications. Materials and Manufacturing Processes. 2015

ANJANEYULU U, PATTANAYAK D.J, VIJAYALAKSHMI U. **Snail Shell derived natural Hydroxyapatite:** Effects on NIH-3T3 cells for Orthopedic Applications Materials and Manufacturing Processes. (2016) 206-216.

ANTONSON SA, YAZICI AR, KILINC E, ANTONSON DE, HARDIGAN PC. **Comparison of different finishing/polishing systems on surface roughness and gloss of resin composites.** J Dent. 2011 Jul;39 Suppl 1:e9-17. Doi: 10.1016/j.jdent.2011.01.006

ANUSAVICE KJ. **Materiais Dentários.** 10^a Ed. São Paulo: Guanabara Koogan Editora, 2002.

ANUSAVICE KJ. Phillips'. **Materiais dentários.** 11^a ed. Rio de Janeiro: Elsevier; 2005. 764p

ANUSAVICE KJ. Phillips'. **Science of dental materials.** Elsevier Health Sciences. 2003.

ANUSAVICE KJ, NZZHANG, SHEN C. **Controlled release of chlorhexidine from UDMA, TEGDMA resin,** J. Dent. Res. 85 (2006) 950–95. DOI: 10.1177/154405910608501016

ANUSAVICE KJ, SHEN C, RAWLS HR. **Phillips science of dental materials.** 12. ed. Rio de Janeiro: Elsevier; 2013

AOKI H. **Science and medical applications of hydroxyapatite.** Japonnese

Association of Apatite Science, 1991.

AOKI H. **Transactions JWRI** 1988, 17, 107.

AQUINO FT, FERRARI JL, RIBEIRO SJL, FERRIER A, GOLDNER P, GONCALVESRR. **Broadband NIR emission in novel sol–gel Er³⁺-doped SiO₂–Nb₂O₅ glass ceramic planar waveguides for photonic applications.** Opt Mater. 2013; 35:387– 96.

ARAÚJO, D.T; VIEIRA, G.J.L; FIGUEIREDO, A.C.C; FARIAS, A.F.F. **Importância da Técnica de Dispersão de Luz Dinâmica para a Determinação de Tamanho de Partícula.** Congresso Nacional de Pesquisa e Ensino em Ciências.

ARAUJO, RAFAEL DE CARVALHO. **Hidroxiapatitas organofuncionalizadas como sistemas para biorremediação de corante aniônico.** Dissertação. UFPB/CCEN.2016.

ARCE H, MONTERO ML, SAENZ A, CASTANO VM. **Effect of pH and temperature on the formation of hydroxyapatite at low temperatures by decomposition of a Ca-EDTA complex.** Polyhedron. 2004;23(11):1897-901.

ARCHEGAS LR, CALDAS DBM, RACHED RN, VIEI RA S, SOUZA EM. **Sorption and solubility of composites cured with quartz-tungsten halogen and light emitting diode light-curing units.** J Contemp Dent Pract. 2008;9(2):1-9

ARCHEGAS LRP. **Sorção e solubilidade de resinas compostas polimerizadas com luz halógena e led.** Dissertação de mestrado. Pontifícia Universidade Católica do Paraná, Curitiba. 2005.

ARCÍS RW, LÓPEZ-MACIPE A, TOLEDANO M, OSORIO E, RODRÍGUEZ-CLEMENTE R, MURTRA J, MARIA A. FANOVICH, CONCEPCIÓN DOMINGO PASCUAL. **Mechanical properties of visible light-cured resins reinforced with hydroxyapatite for dental restoration.** Dent Mater 2002;18:49–57.

ARDU S, ROSSIER I, DI BELLA E, KREJCI I, DIETSCHI D. **Resin composite thickness' influence on L*a*b* coordinates and translucency.** Clin Oral Investig. 2018 (Article in Press).

ARIMA T, MURATA H, HAMADA T. **The effects of cross-linking agents on the water sorption and solubility characteristics of denture base resin.** J Oral Rehabil. Oxford. 1996;23(7):476-80).

ARMENTANO I, DOTTORI M, FORTUNATI E, MATTIOLI S, KENNY J.M., **Biodegradable polymer matrix nanocomposites for tissue engineering: a review.** Polymer Degradation and Stability 95. 2010, 2126–2146.

ARNOLD M, CAVALCANTI-ADAM EA, GLASS R, BLUMMEL J, ECK W, KANTLEHNER M, KESSLER H, SPATZ JP. **Activation of integrin function by nanopatterned adhesive interfaces.** Chem Phys Chem. 10 March 2004.

ARTZI Z, WEINREB M, GIVOL N, ROHRER M.D, NEMCOVSKY C.E, PRASAD H.S., TAL H. **Biomaterial resorption rate and healingsite morphology of inorganic bovine bone and beta-tricalcium phosphate in the canine: a 24-month longitudinal histologic study and morphometric analysis.** Int J Oral Maxillofac Implants. 2004 May- Jun;19(3):357-68.

ASMUSSEN E. **Softening of BISGMA-based polymers by ethanol and by organic acids of plaque.** Scand J Dent Res.1984; 92(3): 247-261.

ASMUSSEN E, PEUTZFELDT A. **Influence of UEDMA, Bis-GMA and TEGDMA on selected mechanical properties of experimental resin composites.** Dent Mater 1998;14:51-6.

A STANFORD ADVANCED MATERIALS: **Quais são as aplicações de nióbio.** Disponível em: <https://www.samaterials.com/content/147-what-are-the-applications-of-niobium>. Acesso em: 12 mai. 2019

ATAI M, NEKOOMANESH M, HASHEMI SA, AMANI S. **Physical and mechanical properties of an experimental dental composite based on a new monomer.** Dent Mater. 2004.20:663–668.

AZER SS, HAGUE AL, JOHNSTON WM. **Effect of bleaching on tooth discolouration from food colourant in vitro.** J Dent. 2011;39(Suppl 3):e52-6.doi:10.1016/j.jdent.2011.09.006.

BACH D, STÖRMER H, SCHNEIDER R, GERTHSEN D, VERBEECK J. EELS **Investigations of different niobium oxide phases.** Microsc Microanal 2006; 12:416–23. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1017/S1431927606060521>. Acesso em: 12 mai. 2022.

BACH D, EELS. **Investigations of stoichiometric niobium oxides and niobium-based capacitors.** Universität Karlsruhe, Fakultät für Physik; 2009.

BAGHERI R, BURROW MF, TYAS M. **Influence of food-simulating solutions and surface finish on susceptibility to staining of aesthetic restorative materials.** J Dent. 2005 May;33(5):389-98. Disponível em: PMID:15833394. Acesso em: 12 jun.2019. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jdent.2004.10.018>.

BALASUNDARAM G, SATO M, WEBSTER TJ. **Using hydroxyapatite nanoparticles and decreased crystallinity to promote osteoblast adhesion similar to functionalizing with RGD.** Bio-materials 2006; 27:2798—805.

BALBINOT EDCA, PEREIRA MFCC, SKUPIEN JA, BALBINOT CEA, DA ROCHA G, VIEIRA S. **Analysis of transmittance and degree of conversion of composite resins.** Microsc Res Tech. 2019;82(11):1953- 1961. doi:10.1002/jemt.23364.

BISPO B.L. **Cerâmicas odontológicas: vantagens e limitações da zircônia.** Rev. Bras. Odontol. vol.72 no.1-2 Rio de Janeiro Jan./Jun. 2015.

BALBINOT GS, COLLARES FM, VISIOLI F, SOARES PBF, TAKIMI AS, SAMUEL

SMW, LEITUNE V.C.B. **Niobium addition to sol–gel derived bioactive glass powders and scaffolds: in vitro characterization and effect on pre-osteoblastic cell behavior.** Dent Mater 2018;34(10):1449–58

BAO Y, SENOS A. M.R, ALMEIDA M, GAUCKLER L. J. **Rheological behavior of aqueous suspensions of hydroxyapatite (HAp).** J. of Mat. Sc.: Mat. in Med., v. 13, n. 7, p. 639-643, 2002.

BANDÉCA MC, EL-MOWAFY O, SAADE EG, RASTELLI VS, BAGNATO VS, PORTO-NETO ST. **Changes on degree of conversion of dual- cure luting light-cured with blue LED.** Laser Phys 2009;19:1050-55.

BARATIERI L.N. **Procedimentos Preventivos e Restauradores.** Chicago: Quintessence Books Editora. 1988.

BARATIERI L.N. **Restaurações com resinas compostas.** Rio de Janeiro: Santos, 1992, cap. 7, p.201-293.

BARATIERI L.N. **Restaurações estéticas diretas em dentes posteriores.** In: Congresso Internacional de Odontologia do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro: Pedro I, 1999. 106-120.

BARATIERI LN, ARAUJO E, MONTEIRO JÚNIOR S. **Color in Natural Teeth and Direct Resin Composite Restorations: Essential Aspects.** The European Journal of Esthetic Dentistry 2007; 2(2):172-86

BARATIERI LN, BELLI R. **Cor: Fundamentos básicos.** In Baratieri LN. Soluções Clínicas fundamentos e técnicas. Florianópolis, SC: Editora Ponto. 2008. p. 21-55.

BARATIERI LN. **Odontologia Restauradora – Fundamentos e Possibilidades.** São Paulo: Livraria Santos Editora. 2002;116.

BAREA E, XU X, GONZÁLEZ-PEDRO V, RIPOLLÉS-SANCHIS T, FABREGAT-SANTIAGO F, BISQUERT J. **Origin of efficiency enhancement in Nb₂O₅ coated titanium dioxide nanorod based dye sensitized solar cells.** Energy Environ Sci 2011; 4:3414–9. <http://dx.doi.org/10.1039/C1EE01193F>.

BARGHI N, BERRY T, HATTON C. **Evaluation intensity output of curing lights in private dental offices.** J. Am. Dent. Assoc., Chicago, v.125, p.992-996, 1994.

BAROLI B. **From natural bone grafts to tissue engineering therapeutics: Brainstorming on pharmaceutical formulative requirements and challenges.** J Pharm Sci; Acta Biomater 2009; 98:1317-1375.

BARROUG A, GLIMCHER MJ. **Hydroxyapatite crystals as a local delivery system for cisplatin: adsorption and release of cis-platin in vitro.** J Orthop Res. 2002; 20:274-80.

BARSOUKOV, E. AND J. R. M. **Impedance Spectroscopy - Theory, Experiment, and Applications.** (Wiley, 2018).

BATZILL M, DIEBOLD U. **The surface and materials science of tin oxide.** Prog Surf Sci 2005; 79:47–154. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.progsurf.2005.09.002>. Acesso em: 20 mar. 2019.

BAYNE S. **Dental biomaterials: where are we and where are going?** J Dent Educ. 69(5), pp. 571-585.2005.

BENETTI A. R. A, HAVNDRUP-PEDERSEN C, HONORE D, PEDERSEN MK , PALLESEN. **Bulk-fill resin composites: polymerization contraction, depth of cure, and gap formation.** Operative dentistry, v. 40, n. 2, p. 190-200, 2015.

BERGSCHMIDT P, BADER R, FINZE S, SCHULZE C, KUNDT G, MITTELMEIER W. **Comparative study of clinical and radiological outcomes of unconstrained bicondylar total knee endoprostheses with anti-allergic coating.** The Open Orthopaedics Journal 2011; 5:354–60.

BERNSEN V, CLAUSEN J, EKWALL B, HENSTEN-PETTERSEN A, HOLME J. HOGBERG J, NIEMI M. AND WALUM E. **Trends in Scandinavian cell toxicology.** ATLA, 13, 162-179, 1986.

BERTOLINI M. J, ZAGHETE M. A, GIMENES R, PAIVA-SANTOS C. O, PALMA-DIBB R. G.; **Caracterização de cimento odontológico obtido a partir de um Vidro preparado pelo método dos precursores poliméricos** Quim. Nova, Vol. 28, No. 5, 813-816, 2005.

BERTOLO M. V, MORAES R. C, PFEIFER C, SALGADO V. E, CORRER A. R, SCHNEIDER L. F. **Influence of Photoinitiator System on Physical-Chemical Properties of Experimental Self-Adhesive Composites.** Braz. Dent. J. 28(1), 35-39, 2017.

BEST S. M, PORTER A.E, THIAN E.S, HUANG J. **Bioceramics: Past, present and for the future.** Journal of the European Ceramic Society, vol. 28, p. 1319-1327, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc>, 2007.

BEUN S, GLORIEUX T, DEVAUX J, GLORIEUX T, VREVEN J. **Characterization of nanofilled compared to universal and microfilled composites.** Dent Mater; 23:51-59; 2007. DOI: 10.1016/j.dental.2005.12.003

BEZZI G, CELOTTI G, LANDI E, LA TORRETTA TMG, SOPYAN I, AMPIERI A. **A novel sol-gel technique for hydroxyapatite preparation.** Mater Chem Phys. 2003;78(3):816-24.

BHAT S V. **Biomaterials and edn (Harrow: Alpha Science International)** [3] Woo R K, Jenkins D D and Greco R S. Biomaterials: historical overview and current directions Nanoscale, 2005.

BHATTACHARYA M, BASAK T. **A review on the susceptor assisted microwave processing of materials.** Energy, v. 97, p. 306–338, 2016.

BILECKA I, NIEDERBERGER M. **Microwave chemistry for inorganic**

anomaterials synthesis. Nanoscale, v. 2, n. 8, p. 1358–1374, 2010. Bioactivity study, J. Mech. Behav. Biomed. Mater. 90 (2019) 328-336.

BIRCHALL JD, THOMAS NL. **On the architecture and function of cuttlefish bone.** J Mater Sci. 1983;18(7):2081-6.

BLANKENAU R, ERICKSON R.L, RUEGGERBERG F. **New light curing options for composite resin restorations.** Compend Contin Educ Dent 1999 Feb;20(2):122-5, 129, 131.

BOANINIA E, GAZZANO M, BIGI A. **Ionic substitutions in calcium phosphates synthesized at low temperature.** Acta Biomaterials, vol. 6, pp. 1882–1894, 2010.

BOARO LC, GONÇALVES F, GUIMARÃES TC, FERRACANE JL, VERSLUIS A, BRAGA RR. **Polymerization stress, shrinkage and elastic modulus of current low-shrinkage restorative composites.** Dent Mater. 2012; 26(12): 1144-50.

BOARO LC, GONCALVES F, GUIMARAES TC, FERRACANE JL. VERSLUIS A, BRAGA RR. **Polymerization stress, shrinkage and elastic modulus of current low- shrinkage restorative composites.** Dent Mater, 2010; 26:1144-50.

BOBBIO F. O, BOBBIO P. A. **Introdução à química de alimentos.** 5. Ed. São Paulo: Livraria Varela, 1989. p.11, 51-55.

BOBBIO F. O, BOBBIO P. A. **Proteínas e aminoácidos.** In: **Introdução à química de alimentos.** 2. ed. São Paulo: Livraria Varela, 1989. p. 71-108.

BOCKRIS J. O, REDDY A. K. N, GAMBOA-ALDECO M. **Modern electrochemistry: Fundamentals of Electrodeics.** 2nd ed. New York: Plenum, 1923. p. 1035-1400.

BOHNER M. **Calcium orthophosphates in medicine:** from ceramics to calcium phosphates cements. Injury 31(4): S-D37-47.2000.

BOLLEN C. M, LAMBRECHTS P, QUIRYNEN M. **Comparison of surface roughness of oral hard materials to the threshold surface roughness for bacterial plaque retention:** a review of the literature. Dental Materials, Washington, v. 13, n. 4, p. 258-269, jul. 1997.

BONAN R.F, BONAN P.R.F, BATISTA A.U.D, OLIVEIRA J.E, MENEZES, MEDEIROS R.R.E.S. **Methods of microstructural strengthening of hydroxyapatite.** Cerâmica 60 (2014) 402-410.

BORGES AB, MARSILIO AL, PAGANI C, RODRIGUES JR. **Surface roughness of packable composite resins polished with various systems.** J Esthet Restor Dent 2004;16:42–7.

BORLAF M. **Síntesis de Xerogeles y Preparación de Recubrimientos Nanoparticulados de TiO₂-Anatasa Dopada con Er³⁺ o Eu³⁺ para Aplicaciones Fotoluminiscentes.** Tese. (Doutorado em Ciências Químicas) -

Instituto de Ceramica y Vidrio. ICV-ES, Madrid, 2013.

BORO J, DEKA D, THAKUR A.J. **A review on solid oxide derived from waste shells as catalyst for biodiesel production**, Renew. Sust. Energ. Rev. 16 (2012) 904-910.

BOSE S, SAHA SK. **Synthesis of hydroxyapatite nanopowders via sucrose templated sol-gel method**. J Am Ceram Soc. 2003;86(6):1055-7.

BOUILLIAGUET S, VIRGILLITO M, WATAHA J, CIUCCHI B, HOLZ J. **The influence of dentine permeability on cytotoxicity of four dentine systems, in vitro**. J Oral Rehabil. 1998;25:45-51.

BOURBIA M, FINER Y. **Biochemical stability and interactions of dental resin composites and adhesives with host and bacteria in the oral cavity: A review**. J Can Dent Assoc. 2018;84:i1.

BOUSCHLICHER MR, COBB DS, BOYER DB. **Radiopacity of compomers, flowable and conventional resin composites for posterior restautations**. Operative dentistry. 1999; 24 910: 20-25.

BOWEN R.L, RODRIGUEZ M.S. **Tensile strength and modulus of elasticity of tooth str icture and sever al retorative materials**. J. Am. Dent. Assoc., Chicago, v.64, n.3, p. 378-387, Mar. 1962.

BOWEN R.L. **Method for Finishing Composite Materials**. American Dental Association Research Unit at the National Bureau of Standards, Washington.JADA.1971.

BOWEN R.L. **Use of epoxy resins in restorative materials**. J. Dent. Res. 2, 21-32, 1956.

BOWEN R.L. **Properties of a silica-reinforced polymer for dental restorations**, J. Am. Dent. Assoc. 66 (1963) 57–64.

BOWEN R. L. **Dental filling material comprising vinyl silane treated fused silica and a binder consisting of the reaction product of bis phenol and glycidyl acrylate**. US 3.066,112, Nov. 27. 1962.

BOWEN R. L, MARJENHOFF W. A. **Dental composites/glass ionomers: the materials**. Advances in dental research, 6(1), 44-49.1992.

BOX G. E. P, HUNTER W. G, HUNTER, J. S. **Statistics for experimenters: an introduction to design, data analysis and model building**. New Yotk, Wiley, 1978.

BOYAN BD, BONEWALD LF, PASCHALIS EP, LOHMANN CH, ROSSER J, COCHRAN DL, DEAN DD, SCHWARTZ Z. **Osteoblast-mediated mineral deposition in culture is dependent on surface microtopography**. Calcif Tissue Int 2002; 71:519–529.

BOYAN BD, LOHMANN CH, DEAN DD, SYLVIA VL, COCHRAN DL, SCHWARTZ Z. **Mechanisms involved in osteoblast response to implant surface morphology.** Annu Rev Mater Res 2001; 31:

BRACKETT MG, BOUILLAGUET S, LOCKWOOD PE, ROTENBERG S, LEWIS JB, MESSER RL. **In vitro cytotoxicity of dental composites based on new and traditional polymerization chemistries.** J Biomed Mater Res B Appl Biomater 2007 May; 81 (2): 397-02.

BRADEN M, CLARKE RL. **Water absorption characteristics of dental microfine composite filling materials.** Biomaterials 1984;5:369-72.

BRADEN M. **The absorption of water by acrylic resins and other materials.** J Prosthet Dent. St. Louis. 1964;14(2):307-16.

BRAMBILLA E, IONESCU A, GAGLIANI M, COCHIS A, ARCIOLA CR, RIMONDINI L. **Biofilm formation on composite resins for dental restorations: an in situ study on the effect of chlorhexidinemouthrinses.** Int J Artif Organs 2012; 35(10):792-9.

BRAMHE S, BALAKRISHNAN A, KIM T.N, CHU M.C. **Conversion from biowaste Venerupis clam shells to hydroxyapatite nanowires.** Materials Letters 135:195-198 • November 2014 DOI: 10.1016/j.matlet.2014.07.13

BRAMHE S, KIM T.N, BALAKRISHNAN A, CHU M.C. **Conversion from biowaste Venerupis clam shells to hydroxyapatite nanowires.** Materials Letters 135, 195-198.

BRAEM M, FINGER W, VANDOREN VE, LAMBRECHTS P, VANHERLE G. **Mechanical properties and filler fraction of dental composites.** Dent Mater 1989;5:346–9.

BRAYNER R, BOZON-VERDURAZ F. **Niobium pentoxide prepared by soft chemical routes: morphology, structure, defects and quantum size effect.** Phys Chem 2003; 5:1457–66.

BRETT, A. M. O., BRETT, C. M. A., **Electroquímica: Princípios, métodos e aplicações**, Press Inc., Oxford University (1996).

BRIAK-BENABDESLAM E. H, GINEBRA MP, VERT M, BOUDEVILLE P. **Wet or dry mechanochemical synthesis of calcium phosphates? Influence of the water content on DCPD-CaO reaction kinetics.** Acta Biomaterialia. 2008;4(2):378-86.

BRIAK-BENABDESLAM H.E, GINEBRA M, VERT M, BOUDEVILLE P, ACTA BIOMATER. HALBRITTER J. **On the oxidation and on the superconductivity of niobium.** Appl Phys A 1987; 43:1–28. <http://dx.doi.org/10.1007/BF00615201> Brown,

BRISO AL, TUÑAS IT, DE ALMEIDA LC, RAHAL V, AMBROSANO GM. **Effects offive carbamide peroxide bleaching gels on composite resin microhardness.** Acta Odontol Latinoam. 2010; 23(1): 27-31).

BRUNDLE CR, EVANS CA, WILSON S. **Encyclopedia of materials characterization: surfaces, interfaces and thin films**. Stoneham: Butterworth-Heinemann; 1992.

BRZEZIŃSKA-MIECZNIK J, HABERKO K, SITARZ M, BUĆKO M.M,MACHERZYŃSKA B. **Hydroxyapatite from animal bones–Extraction and properties**, *Ceram. Int.* 41 (2015) 4841-4846.

BUCHOLZ R. W, CARLTON A, HOLMES R. **Interporous hydroxyapatite as a bone graft substitute in tibial plateau fractures**. *Clin Orthop Rel Res* 1989; 240:53-62.1989.

BUNACIU AA, UDRIȘTIOIU E GABRIELA, ABOUL-ENEIN HY. **X-Ray. Diffraction: Instrumentation and Applications**. *Crit Rev Anal Chem.* 2015;45(4):289–99.

BUONOCORE M.G. **A simple method for increasing the adhesion of acrylic filling materials to enamel surfaces**. *J Dent Res*, v. 34, n.6, p.849-53, 1955.

BURG K.J, PORTER S, KELLAM J.F. **Biomaterial developments for bone tissue engineering**. *Biomaterials.* v.21, n.23, 2347-2359, 2000. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(00\)00102-2](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(00)00102-2) . Acesso em:12 jun. 2022.

BURROW M.F, NIKAIIDO T, SATOH M, TAGAMI J. **Early bonding of resin cements to dentin-effect of bonding environment**. *Oper. Dent.* 21, 196–202.1996.

BUS ER DANIEL, HOFFMANN BRITT, BERNARD JEAN-PIERRE, LUSSI ADRIAN, METTLER, DANIEL, K SCHENK ROBERT . **Evaluation of filling materials in membrane-protected bone defects**. A comparative histomorphometric study in the mandible of miniature pigs. *Clinical Oral Implants Research*. Copenhagen, 1998.

BUSATO A.L.S, HERNADEZ P.A.G, MACEDO R.P. **Avaliação clínica de restaurações de resina em dentes posteriores: cinco anos**. *Rev. Bras de Odont*, n.56, p.30-35, 1996.

BUSATO P .M .R, SAGGIN P.G, CAMILOTTI V,MENDONÇA M.J, BUSATO M.C.A. **Avaliação da fluorescência das resinas compostas para esmalte e dentina de diferentes marcas comerciais**. *Polímeros*, São Carlos, v. 25, n. 2, p. 200-204, abr. 2015. Disponível em: acessos em 11 set. 2020. <https://doi.org/10.1590/0104-1428.1597>.

BYRAPPA K, YOSHIMURA M. **Handbook of Hydrothermal Technology**. Second Edition. Elsevier, 2013.

CADMAN J, ZHOU S, CHEN Y, LI Q. **Cuttlebone: Characterisation, Application and Development of Biomimetic Materials**. *J Bionic Eng.* 2012;9(3):367-76.

CAIRO C. A. A. **Otimização de parâmetros de prensagem isostática para minimização de defeitos de compactação de corpos cerâmicos**. Dissertação Mestrado – Universidade Federal de São Carlos, 1990.

CALABRESE L.F, FABIANO M, CURRÒ C, BORSELLINO L. M, BONACCORSI V, FABIANO R, IENTILE, AND E. PROVERBIO. **Hydroxyapatite Whiskers Based Resin Composite versus Commercial Dental Composites: Mechanical and Biocompatibility Characterization.** Research Article. 2016.

CALIMAN L.B, DELLA V.P, GOUVÊA D. **Síntese e caracterização de hidroxiapatita a partir da casca de ovo de avestruz;** Departamento de Engenharia Metalúrgica e Materiais, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo- Instituto Federal do Espírito Santo. 2011.

CALLISTER W. D. **Estruturas e propriedades das cerâmicas.** In: Ciência e engenharia de materiais: uma introdução. 5. ed. São Paulo: LTC, 2002. p. 265-287. 2002.

CAMILO C.F, MELO M.A, F, MELO F., D.M. A. **Influência da diatomita nas propriedades de uma resina comercial de uso odontológico.** 2002. 106f. Tese (Doutorado) – Centro de Ciências Exatas e da Terra, Programa de Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

CAMILOTTI V, GRULLON P.G, MENDONCA M.J, D'ALPINO P.H, GOMES J.C. **Influence of different light curing units on the bond strength of indirect resin composite restorations.** Braz. Oral Res. 22, 164–169. 2008.

CAMPOS E, HEIN L.R.O, MELO F.C.L, RODRIGUES J.A.J. **Análise comparativa de cerâmicas produzidas por conformação com amidos comerciais, prensagem e colagem.** 45º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2001.

CAMPOS E. **Obtenção e análise de cerâmicas conformadas com amidos comerciais.** 170 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá. 2001.

CANDIDO A.G. **Compósito baseado em HA-βTCP-Nb2O5 estimula a osteoindução durante o reparo de defeitos de tamanho crítico em calvária de ratos.** 2014. 64f. Dissertação (Mestrado)- Programa de PósGraduação em Odontologia, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2014.

CANDIDO LA. **Avaliação da microdureza Knoop de três resinas compostas comparada com a microdureza do esmalte de molares decíduos.** Barau. 2002;

CERUTTI F, ACQUAVIVA A P, GAGLIANI M, FERRARI M, MANGANI F, LAURAE. DEPERO L E, CERUTTI A. **Degree of conversion of dual-cure resins light-cured through glass-fiber posts.** Am J Dent 2011;24:8–12.

CAPUTO F, CLOGSTON J, CALZOLAI L, RÖSSLEIN M, PRINA-MELLO A, CARDINAL T, FARGIN E, LE FLEM G, LEBOITEUX S. **Correlations between structural properties of Nb2O5–NaPO3–Na2B4O7 glasses and non-linear optical activities.** J Non-Cryst Solids. 1997; 222:228–34.

CARNATION-OF-INDIA (*Syzygium aromaticum*): **Extraction, characterization and larvicidal activity towards aedes aegypti.**(Linnaeus, 1762). 2012. 95 f. Dissertação (Mestrado em QUIMICA) - Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2012.

CARVALHO P.R.B, MENEZES FILHO, SILVA P.F. **Etiologia e prevenção do manchamento das restaurações estéticas com resinas compostas.** IJD Int Jour Dent 2003; 2(1):236-40.

CARVALHO D A, MATTA S L P, MELO F C S A, DANIEL C. F, ANDRADE, CARVALHO L M, NASCIMENTO P C, SILVA M B; MARCELO B. DA ROSA M B. (*Tynnanthus fasciculatus miers*- Bignoniaceae) **Estudo fitoquímico e toxicológico envolvendo Artemis salina.** Revista Eletrônica de Farmácia Vol 6(1), 51-58, 2009. vironmental assessment the Coastal Aquatory of Kuialnik Estuary: microphytes, Zoobenthos, Diversity of Microbiota in the Water and peloids. Biological Bulletin of bogdan Chmelnitiskiy Melitopol State pedagogical University. 2012.

CARVALHO, L. A. DE; ANDRADE, A. R. DE; BUENO, P. R. **Espectroscopia de impedância eletroquímica aplicada ao estudo das reações heterogêneas em ânodos dimensionalmente estáveis.** Química Nova, São Paulo, v. 29, n. 4, p. 796-804, jul./ago. 2006.

CASSELLI DS, WORSCHCH CC, PAULILLO LA, DIAS CT. **Diametral tensile strength of composite resins submitted to diferente activation techniques.** Braz Oral Res 2006;20:214–18.

CATROS S, GUILLEMOT F, LEBRAUD E, CHANSEAU C, PEREZ S, BAREILLE R L, AMÉDÉE J A, FRICAIN JC. **Physico-chemical and biological properties of a nano-hydroxyapatite powder synthesized at room temperature.** Irbm. 2010;31(4):226-33.

CATTELL MJ, CHADWICK TC, KNOWLES JC, CLARKE RL. **The crystallization of an aluminosilicate glass in the K2 O–Al2O3–SiO2 system.** Dent Mater 2005; 21:811–22.

CAUGHMAN R, RUEGGERBERG F. A; CURTIS J.W. **Clinical guidelines for photocuring restorative resins.** J. Am. Dent. Assoc. Chicago, v.126, p.1280-1286, 1995.

CAVALCANTE F.L, PINHEIRO P.B.V, DUARTE E.B, LIMA J.P.O, FILHO M.S, ROSA E.M.F. **Obtenção e caracterização de hidroxiapatita extraída de resíduo ósseo de frango.** Universidade Federal do Ceará, Programa de Pós-Graduação em Química, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará, Embrapa Agroindústria Tropica;2016.

CAVIGLIASSO GE, ESPLANDIU MJ, MACAGNO VA. **Influence of the forming electrolyte on the electrical properties of tantalum and niobium oxide films: an EIS comparative study.** J Appl Electrochem 1998; 28:1213–9.

CEKIC-NEGAS I, ERGUN G, VALLITTU PK, LASSILA LV. **A comparison of monomer conversion and inorganic filler content in visible light-cured denture**

resin. Dent mater. 2008; 8:274-277.

CHAIN M, BARATIERI L. **Restaurações estéticas com resina composta em dentes posteriores.** São Paulo: Artes Médicas. 1998

CHAMMAS M.B, VALARINI N, MACIEL S.M, POLI-FREDERICOR.C, OLTRAMARI-NAVARROP.V.P. Conti ACCF. **Resistência à compressão de cimentos de ionômero de vidro restauradores encapsulados.** Unopar Cient, Ciênc Biol Saúde 2009; 11(4):35-8.

CHECA A.G, CARTWRIGHT J.H, SÁNCHEZ-ALMAZO I, ANDRADE J.P, RUIZ-RAYA F. **The cuttlefish *Sepia officinalis* (Sepiidae, Cephalopoda) constructs cuttlebone from a liquid-crystal precursor,** Sci. Rep. 5 (2015) 11513.

CHEETHAM A.K, RAO C.N.R. **A neutron diffraction study of niobium dioxide.** Acta Crystallogr B 1976; 32:1579–80. <http://dx.doi.org/10.1107/S0567740876005876>.

CHEN C, OKAYAMA H. **High-efficiency transformation of mam-malian cells by plasmid DNA.** Mol Cell Biol 1987; 7:2745—52.

CHEN J.D, WANG Y.J, WEI K, ZHANG S.H; SHI XT. **Self-organization of hydroxyapatite nanorods through oriented attachment.** Biomaterials. 2007;28(14):2275-80.

CHEN Y, ZHANG H, ZHANG J, MA J, WANG L, YE H, QIAN G, YE Y. **Facile synthesis, characterization and photocatalytic activity of niobium carbide.** Advanced Powder Technology, v. 24, n. 1, p. 207–211, 2013.

CHEN MH. **Update on dental nanocomposites.** J Dent Res 2010;89:549–60.

CHEN P.Y, LIN A.Y.M, LIN Y.S, SEKI Y, STOKES A.G, PEYRAS J, OLEVSKY E.A, MEYERS M.A, MCKITTRICK J. **Structure and mechanical properties of selected biological materials.** Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials 1 (2008) 208–226. 209.

CHEN L, YU QS, WANG Y, LI H. **Bis-GMA/TEGDMA dental composite containing high aspect-ratio hydroxyapatite nanofibers.** Dent Mater 2011;27:1187–95.

CHETTY A, STEYNBERG T, MOOLMAN S, NILEN R, JOUBERT A, RICHTER W. **Hydroxyapatite-coated polyurethane for auricular cartilage replacement: An in vitro study.** Journal of Biomedical Materials Research Part A 2008;84A:475-482.

CHIU, C; HSU, H; TUAN, W: **Effect of zirconia addition on the microstructural.** CHOI J; LIM J.H; RHO S, JAHNG D; LEE J; KIM K.J. **Nanoporous niobium oxide for label-free detection of DNA hybridization events.** Talanta 2008; 74:1056–9. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.Talanta.2007.07.007>. Acesso em: 12 mai. 2019.

CHOI K.K, FERRACANE J.K, HILTON T.J, CHARLTON D. **Properties of packable dental composites,** J. Esthet. Dent. 12, 4, 216226, 2000 Disponível em:

<https://doi.org/10.1111/j.1708-8240.2000.tb00224.x>. Acesso em 12 mai. 2019.

CHOW LC: **Next generation calcium phosphate-based biomaterials**. Dent Mater J. 2009 January; 28(1): 1–10.

CHUNG C-M, KIM J-G, KIM M-S, KIM K-M, KIM K-N. **Development of a new photocurable composite resin with reduced curing shrinkage**. Dent Mater 2002;18:174–178.

CHUNG K. H, GREENER E. H. **Correlation between degree of conversion, filler concentration and mechanical properties of posterior composite resins**. Journal of Oral Rehabilitation, Oxford, v. 17, n. 4, p. 487-94, Sept. 1990.

CIE (Commission Internationale de l'Eclairage). **Colorimetry - technical report**. CIE Pub. No. 15, 3rd ed. Vienna: Bureau Central de la CIE; 2004. p. 16-20.

CIAPETTI G, CENNI E, PRATELLI L, PIZZOFERRATO A. **In vitro evaluation of cell/biomaterial interaction by MTT assay**. Biomaterials. 1993; 14: 359-64. CIE - COMMISSION INTERNATIONALE DE L'ECLAIRAGE. Disponível em: < <http://www.cie.co.at/> >. Acesso em: 10 jul. 2017.

COCHRANE NJ, CAI F, HUQ NL, BURROW MF, REYNOLDS EC. **New Approaches to Enhanced Remineralization of Tooth Enamel**. Journal of Dental Research. Vol. 89. pp 1187-1197, 2010.

COLLARES FM, OGLIARI FA, LIMA GS, FONTANELLA VR, PIVA E, SAMUEL SM. **Ytterbium trifluoride as a radiopaque agent for dental cements**. Int Endod J. 2010;43(9):792-7.

COLLARES FM, PORTELLA FF, DA SILVA FRAGA GC; MENDES, SAMANTHA, DE CASTRO, LUCAS, DA ROSA, EMERSON, SANTOS, LEITUINE, VICENTE, SUASSUNA, MARIA. **Deposição mineral em resina adesiva dental contendo pentóxido de nióbio**. Appl Adhes Sci 2, 22 (2014). Disponível em: <https://doi.org/10.1186/s40563-014-0022-0> Acesso em: 12 mai. 2019. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. V.548, Color Res Appl 1979;4:83-91.

COLPO, J. C. C. **Cimentos Ósseos Alfa-Fosfato Tricálcico E Alfa Fosfato Tricálcico De Dupla Pega: Desenvolvimento/Caracterização Para Fins De Liberação Controlada De Fármacos E Vigilância Sanitária**. (UFRGS, 2017). Composition, properties and clinical applications. Schweiz Monatsschr Zahnmed Vol. 120 11/2010 CONAPESC.2019.

CONCEIÇÃO E. N, MASOTTI A. S. **Dentística Saúde e Estética: Princípios de Estética Aplicados à Dentística**. Porto Alegre: Artmed, 2007. p. 298-319.

COSTA CAS, EDWARDS CA, HANKS CT. **Cytotoxic effects of cleansing solutions recommended for chemical lavage of pulp exposures**. Am J Dent. 2001; 14: 25-30.

CONDON JR, FERRACANE JL. **Assessing the effect of composite formulation on polymerization stress.** Journal of American Dental Association 2000;131:497–503.

COSTA CAS. **Testes de citotoxicidade em cultura de células.** In: Estrela C. Metodologia científica: ensino e pesquisa em odontologia. São Paulo: Artes Médicas; 2001. p.145-60. 3.

COSTA A.C.F.M, LIMA M.G, CORDEIRO V.V, VIANA K.M.S, SOUZA C.V, LIRA H.L. **Hidroxiapatita: Obtenção, caracterização e aplicações,** Revista Eletrônica de Materiais e Processos, 43, 29-38, (2009).

COTA AO, CAETANO AF, BARBOSA SC, SVIZERO N R, HIPÓLITO V ROBERTA CAROLINE BRUSCHI ALONSO R C B . **The effect of polymerization mode on mechanical properties of commercial self-adhesive cements associated with hydroxyapatite.** J Adhes Sci Technol 2017; 31:1635–1646.
<https://doi.org/10.1080/01694243.2016.1266846>

COVANI U, GIACOMELLI L, KRAJEWSKI A, RAVAGLIOLI A, SPOTORNO L, LORIA P. **Biomaterials for orthopedics:** a roughness analysis by atomic force microscopy. Journal of Biomedical.2007.

CRAIG R. G. **Chemistry, composition, and properties of composite resins.** Dent Clin North Am, Washington, v.25, n.2, p. 219-239, a pr. 1981.

CRAIG R.G, POWERS J.M. **Materiais restauradores de compósito.** In: Craig, R.G.; Powers, J.M., Materiais dentários restauradores. São Paulo: Santos, 2004. 231-258.

CRAIG R.G. **Restorative dental materials.** 10a ed. St. Louis: Mosby-Year Book Inc; 1997.

C.SANTOS, Z.B. LUKLINSKA,R.L CLARKE, K.W.M. DAVY. **Hydroxiapatite as Filler for Dental Composite Materials : Mechanical properties and in vitro bioactivity of composites.** Jornal of Materials Science: Materials in Medicine 12 (2001) 565-573.

Chen M-H, Chen C-R, Hsu S-H, Sun S-P, Su W-F. **Low shrinkage light curable nanocomposite for dental restorative materials.** Dent Mater 2006;22:138–45.

CRAIG, R.G. **Restorative dental materials,** 10 ed., St. Louis, Mosby-Year Book Inc., 1997.

CRAIG RG, POWERS JM. **Materiais Dentários Restauradores.** 11th ed. São Paulo: Santos Editora; 2004.

CRAMER N.B, STANSBURY J.W, C.N. BOWMAN C.N. **Recent Advances and Developments in Composite Dental Restorative Materials.** J Dent Res 90(4):402-416, 2011. Disponível em: <https://dx.Doi.org/10.1177%2F0022034510381263>.

CRAMER NB, STANSBURY JW, BOWMAN CN. **Recent advances and developments in composite dental restorative materials.** J Dent Res. 2011; 90(4): 402-16.

CRUZ J M M: **Análise da Microdureza em Diferentes Resinas Compostas.** Universidade de Lisboa Faculdade de Medicina dentária.2013.

CUI H, ZHU G, XIE Y, ZHAO W, YANG C, LIN T. **Black nanostructured Nb₂O₅ with improved solar absorption and enhanced photoelectrochemical water splitting.** J Mater Chem A 2015; 3:11830–7. <http://dx.doi.org/10.1039/C5TA01544H>. Curitiba, v.1, n.4, p., out./dez. 2002.

CURTIS, GADEGAARD G, DALBY N, RIEHLE J, WILKINSON M, AITCHISON C. G. **Cells react to nanoscale order and symmetry in their surroundings.** IEEE Trans Nanobiosci 2004; 3:61–65.

D'ALPINO PH, SILVA MS, VISMARA MV, DI HIPÓLITO V, MIRANDA GONZÁLEZ AH, DE OLIVEIRA GRAEFF CF. **The effect of polymerization mode on monomer conversion, free radical entrapment, and interaction with hydroxyapatite of commercial self-adhesive cements.** J Mech Behav Biomed Mater 2015;46:83–92.

DA COSTA JB, GONÇALVES F, FERRACANE JL. **Comparison of two-step versus four-step composite finishing/polishing disc systems:** Evaluation of a new two-step composite polishing disc system. Oper Dent. 2011;36-2:205–12.

DA SILVA F. J. V, DA SILVA E. L, JANUÁRIO M. V. S, VASCONCELOS M. G, VASCONCELOS R. G. **Técnicas para reduzir os efeitos da contração de polimerização das resinas compostas fotoativadas.** Salusvita. 36(1), 187-203, 2017.

DA SILVA F. L, LIMA R.B. W, REGIS J.G. S, LEITE J.V. C, SILVA F. D.S. C.M, ANDRADE A. K. M, MEIRELES, S. S, DUARTE R, M. **Influence of depth of cure, time and storage means on the surface hardness of conventional and Bulk-Fill dental resin composites.** Research, Society and Development, v. 10, n. 11, e183101119262, 2021 (CC BY 4.0) | ISSN 2525-3409 | Disponível em: <http://dx.doi.org/10.33448/rsd-v10i4.19262>. Acesso em 12 jun. 2019.

DA SILVA, R. F. **Difração de Raios X: uma Técnica de Investigação da Estrutura Cristalina de Materiais.** Revista Processos Químicos.2020.

DABIC T. E, BORAS, V. **Evaluation of topical therapies in the treatment of hyposalivation.** Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences,2014; 5(5), pp. 81-84.

D'ALPINO PH, BECHTOLD J, DOS SANTOS PJ, ALONSO RC, DI HIPOLITO V, SILIKAS N AND RODRIGUES FP. **Methacrylate- and silorane-based composite restorations:** hardness, depth of cure and interfacial gap formation as a function of the energy dose. Dent Mater, 2011; 27:1162-9.

D'ALPINO PH, SVIZERO NR, CARRILHO M. **Self-adhering composites.** In: Miletic

V, ed. **Dental Composite Materials for Direct Restorations**. Cham: Springer International Publishing; 2018:129–151.

DALTOÉ M.O, LEPRI C.P, WIEZEL J.G, CREMONEZZI, TORNAVOI, MARCONDES, AGNELLI, CÂNDIDO, DOS REIS. **Analysis of the microstructure and mechanical performance of composite resins after accelerated artificial aging**. Minerva Stomatol; 62:63-69; 2013.

DAMÉ JLD, LOS SANTOS MFG, LUND R, OSINAGA PW, DEMARCO FF. **Microhardness of composite resins: influence of type of composite and of surface polishing**. RPG rev. pos-grad. 2005;12(1):15-20.

DAMOS F. S, MENDES R. K, KUBOTA, L. T. **Aplicações de QCM, EIS e SPR na investigação de superfícies e interfaces para o desenvolvimento de (bio) sensores**. Quimica Nova, São Paulo, v. 27, n. 6, p. 970-979, nov./dez. 2004.

DANCY WK, YAMAN P, DENNISON JB, O'BRIEN WJ, RAZZOOG ME. **Color measurements as quality criteria for clinical shade matching of porcelain crowns**. J Esthet Restor Dent 2003;15:114–21.

DARABI F, RADAFSHAR G, TAVANGAR M, DAVALOO R, KHOSRAVIAN A, MIRFARHADIN. **Translucency and masking ability of various composite resins at different thicknesses**. J Dent. 2014;15(3):117-22.

DARIVA MA. **Características ópticas das resinas compostas** [Monografia]. Pósgraduação Lato Sensu em dentística. Faculdade Ingá - UNINGÁ- Passo Fundo- **Wear behavior of flowable and condensable composite resins, J. Dent RS**. 2011

DARMANI H, AL-HIYASATI AS, MILHEM MM. **Cytotoxicity of dental composites and their leached components**. Quintessence Int. 2007;38(9):789-795.

DARMANI H, AL-HIYASAT AS. **The effects of BIS GMA and TEG-DMA on female mouse fertility**. Dent Mater 2006 Jan.; 22 (4): 353-58.

DARMANI H, AL-HIYASAT IAS, MILHEM MM. **Cytotoxicity of dental composites and their leached components**. Quintessence Int 2007 Out.; 38 (9): 789-95.

DASH J. K, CHEN L, TOPKA M R, ZHANG L H, KISSLINGER K, C, LU, T MA, WANG G .C. **A simple growth method for Nb2O5 films and their optical properties**. RSC Advances, v. 5, p. 36129-36139, 2015.

DAUVILLIER B.S, AARNTS M.P, FEILZER A.J. **Developments in shrinkage control of adhesive restoratives**. J Esthet Dent. 2000;12(6):291-9.

DAVIDSON CL, FEILZER AJ. **Polymerization shrinkage and polymerization shrinkage stress in polymer-based restoratives**. J Dent 1997;25:435–40.

DAUVILLIER B.S, FEILZER A.J, DE GEE A.J, DAVIDSON C.L. **Visco-elastic parameters of dental restorative materials during setting**. J Dent Res. 2000 Mar;79(3):818-23.

DE MUNCK J, VARGAS M, VAN LANDUYT K, HIKITA K, LAMBRECHTS P, VAN MEERBEEK B. **Bonding of an auto-adhesive luting material to enamel and dentin.** Dental Materials 2004;20:963–71.

DE ALMEIDA H, BASTOS I.N, SANTOS I.D, DUTRA A.J.B, NUNES C.A, GABRIEL S.B, **Corrosion resistance of aged Ti–Mo–Nb alloys for biomedical Applications.**Journal of Alloys and Compounds. 2014.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.01.173>

DE ALMEIDA P, GRÉGIO AM, MACHADO MA, DE LIMA AA, AZEVEDO LR, SALIVA. **Composition and functions:** a comprehensive review. J Contemp Dent Pract, 2008; 9(3), pp. 2-11.

DE ANDRADE F.V, DE LIMA G.M, AUGUSTI R, COELHO M.G, ASSIS Y.P.Q, MACHADO I.R.M. **A new material consisting of TiO₂ supported on Nb₂O₅ as photocatalyst for the degradation of organic contaminants in aqueous medium.** Journal of Environmental Chemical Engineering.2014 Disponível em: Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2014.02.004>. Acesso em: 12 jun. 2022.

DE CARVALHO L A. **“Investigação das propriedades eletroquímicas do sistema Ti/Ru_{0,3}Ti(0,7-x)Sn_xO₂ utilizando a Espectroscopia de Impedância Eletroquímica”.** Universidade de São Paulo Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto Departamento de Química Programa de Pós- Graduação em Química .2004.

DE CAMPOS M, MULLER FA, BRESSIANI AHA, BRESSIANI JC, GREIL P.**Comparative study of sonochemical synthesized beta-TCP- and BCPnanoparticles.** Key Eng Mater. 2004;254-2:923-6.

DE GEE AF, FEILZER AJ, DAVIDSON CL. **True linear polymerization shrinkage of unfilled resins and composites determined with a linometer.** Dent Mater, 1993; 9:11-4. de Jager N, Feilzer AJ, Davidson CL. The influence of surface roughness on porcelain strength. Dent Mater 2000;16:381–8.

DE LIMA, J. M. G.**Relatório Técnico 20: Perfil da Mineração do Nióbio, Ministerio de Minas e Energia,** 2010.

DE MORAES R.R, GONCALVES S, LANCELLOTTI A.C, CONSANI S, CORRER-SOBRINHO L, SINHORETI MA. **Nanohybrid resin composites:** nanofiller loaded materials or traditional microhybrid resins? Operative Dentistry 2009; 34:551–7.

DE MUNCK J, VARGAS M, VAN LANDUYT K, HIKITA K, LAMBRECHTS P, VAN MEERBEEK B. **Bonding of an auto-adhesive luting material to enamel and dentin.** Dent Mater 2004;20(10):963–971.

DE SÁ AI, RANGEL CM, SKELDON P. **Semiconductive properties of anodic niobium oxides.** Port Electrochim Acta 2006; 24:305–11.

DEJAK B, MLOTKOWSKI A. **Three-dimensional finite element analysis of strength and adhesion of composite resin versus ceramic inlays in molar.** J

Prosthetic Dent. 2008; 99: 131-40.

DEMARCO FF, CORRÊA MB, CENCI MS, MORAES RR, OPDAM NJM. **Longevity of posterior composite restorations: not only a matter of materials.** Dent Mater. 28(1):87–101, 2012.

DEMARCO FF, MEIRELES SS, MASOTTI AS. **Over-the-counter whitening agents: a concise review.** Braz Oral Res. 2009; 23(1): 64-70.

DE AZA AH, CHEVALIER J, FANTOZZI G, SCHEHL M, TORRECILLAS R. **Crack growth resistance of alumina, zirconia and zirconia toughened alumina ceramics for joint prostheses.** Biomaterials. 2002;23(3):937-45

DHAR A, ALFORD T.L. **Optimization of Nb2O5/Ag/Nb2O5 multilayers as transparent composite electrode on flexible substrate with high figure of merit.** J Appl Phys 2012; 112:103113. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4767662>. Acesso em: 12 jun. 2022.

DIAS, M. F, ESPÍNDOLA-CASTRO L F, LINS-FILHO P C, TEIXEIRA H M, SILVA C H V, GUIMARÃES R P . **Influence of different thermopolymerization methods on composite resin microhardness.** Journal of Clinical and Experimental Dentistry, [s. l], v. 12, p. 335-341, 1 abr. 2020. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/32382382/> . Acesso em: 16 set. 2020.

DIETLIKER R.K. **Chemistry and Technology of UV and EB Formulation for Coating**, Inks, and Paints. v.3, SITA Technology Ltd. London. 1991. Disponível em: <<https://www.crea-am.org.br/src/site/noticia.php?id=2854>>. Acesso em: 06 mar. 2019.

DILLINGHAM E.O, WEBB N, LAWRENCE W.H, SCHMALZ G .**Biological evaluation of polymers I. Poly(methyl methacrylate).** wwrna/ of Bwmedtcal Materials Research,1975, 9, 569-596.

DOROZHUKIN S.V. **Biological and medical significance of calcium phosphates.** Angew Chem Int Ed 2002; 41:3130–46.

DOROZHUKIN S.V. **Multiphasic calcium orthophosphate (CaPO4) bioceramics and their biomedical applications.** Ceram Int 2016; 42:6529–54.

DOROZHUKIN S.V. **Nanosized and nanocrystalline calcium orthophosphates.** Acta Biomater 2010; 6:715–34.

DOROZHUKIN S.V, EPPLER M. **Biological and medical significance of calcium phosphates.** Angew Chem Int Ed Engl. 2002; 41:3130—46.

DOROZHUKIN SV. **Bioceramics of calcium orthophosphates.** Biomaterials 2010; 31:1465-1485.

DOS SANTOS A.T, DE SOUSA W.J.B, DE SOUZA F. M, BARBOSA R.C.
Obtenção de hidroxiapatita (fosfato de cálcio) a partir da casca do ovo de galinha. Revista Acadêmica-Científica (SCire), vol.07. Num.01. Março de 2015.

DOS SANTOS E. A, FARINA M, SOARES G. A. **Specific proliferation rates o human osteoblasts on calcium phosphate surfaces with variable concentrations of TCP.** Materials Science and Engeneering. v.27, p.61-66, 2007.

DOS SANTOS PH, PAVANA S, SUZUKI TY, BRISO AL, ASSUNC,ÃO WG, SINHORETI MA. **Effect of fluid resins on the surface roughness and topography of resin composite restorations analyzed by atomic force microscope.** J Mech Behav Biomed Mater. 2011;43:3–439.

DSOUKI NA, DE LIMA MP, CORAZZINI R, GÁSCON TM, AZZALIS LA, JUNQUEIRA VBC. **Cytotoxic, hematologic and histologic effects of niobium pentoxide in Swiss mice.** J Mater Sci Mater Med 2014;25:1301–5.
<http://dx.doi.org/10.1007/s10856-014-5153-0>.

DU XW, CHU Y, XING SX, Dong LH. **Hydrothermal synthesis of calcium hydroxyapatite nanorods in the presence of PVP.** J Mater Sci. 2009;44(23):6273-9.

DUBOK VA. **Bioceramics - Yesterday, Today, Tomorrow.** Powder Metallurgy and Metal Ceramics 2000; 39:381 - 394.

DUCHEYNE P, KOHN D.H. **Materials for Bone and Joint Replacement, Materials Science and Technology-A Comprehensive Treatment.** v. 14, p. 29-109.1992.

DUCHEYNE P, QIU Q. **Bioactive ceramics: The effect of surface reactivity on bone formation and bone cell function.** Biomaterials 1999; 20: 2287-303.

E´GUES M. A. M. **Compósito de colágeno com silicato e hidroxiapatita como material para endodontia.** Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação Interunidades em Bioengenharia; Escola de Engenharia de São Carlos, Faculdade de Medicina de Ribeirão Preto, Instituto de Química de São Carlos, USP. São Carlos, 2005. Mater.

EANES E.D. **Crystal growth of mineral phases in skeletal tissues.** Prog. Crystal Growth Charact. v.3, p.3-15, 1980.

EARL JS, WOOD D.J, MILNE S.J. **Hydrothermal synthesis of hydroxyapatite.** J Phys Conf Ser. 2006; 26:268-71.

ECKERT J, REICHERT K, SCHNITTER C, SEYEDA H. **Processing of columbite-tantalite ores and concentrates for niobium and niobium compounds in electronic applications.** In: Proc int symp niobium 2001, Niobium 2001 Ltd, Bridgeville, USA; n.d.p. 67–87.

EGILMEZ F, ERGUN G, CEKIC-NAGAS, VALLITTU I, LASSILA P.K. **Short and long term effects of additional post curing and polishing systems on the color**

change of dental nano-composites. Dent Mater J 2013; 32(1):107-14.

EICK J. D, SMITH R. E, PINZINO C. S, KOTHA S. P, KOSTORYZ, E. L, CHAPPELOW, C. C. **Photopolymerization of developmental monomers for dental cationically initiated matrix resins.** Dental Materials, 21(4), 384-390. 2005.

EISENBARTH E, VELTEN D, MÜLLER M, THULL R, BREME J. **Nanostructured niobium oxide coatings influence osteoblast adhesion.** J Biomed Mater Res A 2006; 79:166–75.

EISENBURGER M, ADDY, M. **Erosion and attrition of human enamel in vitro part I: Interaction effects.** J. Dent., Oxford, v. 30, no. 7-8, p. 341–347, Sept./Nov. 2002a.

EL-HADARY A, DRUMMOND JL. **Comparative study of water sorption, solubility, and tensile bond strength of two soft lining materials.** Journal of Prosthetic Dentistry 2000;83: 356-61.

ELLIOT J. C. **Structure and Chemistry of the Apatites and other Calcium Orthophosphates.** Elsevier Science B. V. Amsterdam, 1994. vol.18. Studies in Inorganic Chemistry.

ELLIOTT J.C. **Structure and chemistry of the apatites and other calcium orthophosphates.** Amsterdam: Elsevier;1994.

ELLIOTT R.P. **Columbium–oxygen system.** Trans Am Soc Met 1960; 52:990–1014.

ELSHAHAWY WM, WATANABE I, KRAMER P. **In vitro cytotoxicity evaluation of elemental ions released from different prosthodontic material.** Dent Mater, 2009, 25(12):1551– 1556.

EMON BARUA, APURBA DAS, PAMU D, ASHISH B. DEOGHARE, PAYEL DEB, SUMIT DAS LALA, ESHTIAGH-HOSSEINI H, HOUSAINDOKHT MR, CHAHKANDI M. **Effects of parameters of sol-gel process on the phase evolution of sol-gel-derived hydroxyapatite.** Mater Chem Phys. 2007;106(2-3):310-6.

ENGELHAM J, LEYHAUSEN G, LEIBFRITZ D, GEURTSSEN W. **Effect of TEGDMA on the intracellular glutathione concentration of human gingival fibroblasts.** J Biomed Mater Res 2002; 63 (6): 746-51 Eng-Wilmot, D. and D. F. Martin: J. Pharm. Sci. 68, 963 (1979).

ESMAEILKHANIAN A, SHARIFIANJAZI F, ABOUCHENARI A, ROUHANI A, PARVIN N, IRANI M. **Synthesis and Characterization of Natural Nano-hydroxyapatite Derived from Turkey Femur-Bone Waste,** Appl. Biochem. Biotechnol. 189 (2019) 1-14.

ESPINOSA J. C. C. **Avaliação das forças geradas durante a contração de polimerização de resinas compostas, em função do tipo de resina composta, modo de ativação, fonte de luz e utilização de material intermediário.**

Dissertação (Doutorado) - Universidade de São Paulo, SP, 2005.

EVESON J. W. **Xerostomia**. Periodontology 2000, 48, pp. 85-91. evolution of porous hydroxyapatite. Ceram. Int. 33 (2007) 715- 718, 2008.

FABIANO L, CALABRESE L AND E. Proverbio. **Mechanical behavior of hydroxyapatite-based dental resin composites**. Materials for Biomedical Engineering: Nanobiomaterials in Tissue Engineering. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816909-4.00009-9>. 2019.

FALK G.S. **Síntese e Processamento de Pentóxido de Níbio e óxidos Mistos de Níbio e Titânio Nanoparticulados e Estudos se Suas Propeiedades Fotocatalíticas**. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de tecnologia, Programa de Pós Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, Florianópolis, 2017.p. 144.

FALK G, BORLAF M, BENDO T, NOVAES DE OLIVEIRA A. P, RODRIGUES NETO J. B, MORENO R. **Colloidal Sol-Gel Synthesis and Photocatalytic Activity of Nanoparticulate Nb₂O₅ Sols**. Journal of the American Ceramic Society, v. 99, n. 6, p. 1968–1973, 2016.

FAN M-Q, SUN L-X, ZHANG Y, XU F, ZHANG J, CHU H. **The catalytic effect of additive Nb₂O₅ on the reversible hydrogen storage performances of LiBH₄–MgH₂ composite**. Int J Hydrogen Energy 2008; 33:74–80. 20 a 24 de Agosto de 2017 - Maresias - SP – Brasil.

FARIAS I,L, DA SILVA F.N, DE ARAUJO P.M.A.G, COSTA A .C.F.M, BARROS C.M. B. **Caracterização do óxido de níbio (Nb₂O₅) para atuar como radiopacificador em produtos odontológicos**.Congresso Nacional de Pesquisa e Ensino de Ciencias. 2016. Farmacognosia,v.16, p. 642-644, 2006.

FARZADI A, SOLATI-HASHJIN M, BAKHSHI F, AMINIAN A. **Synthesis and characterization of hydroxyapatite/ β -tricalcium phosphate nanocomposites using microwave irradiation**. Ceramics International. v. 37, n. 1, p. 65-71, 2011. DOI: 10.1016/j.ceramint.2010.08.021.

FATHI M, MOHAMMADI E.Z. **Mechanical alloying synthesis and bioactivity evaluation of nanocrystalline fluoridated hydroxyapatite**. Journal of Crystal Growth. 311 (2009) 1392–1403.

FATHI M.H, HANIFI A, MORTAZAVI V. **Preparation and bioactivity evaluation of bone-like hydroxyapatite nanopowder**. J Mater Process Tech. 2008;202(1-3):536-42.

FEATHERSTONE J. **The continuum of dental caries-evidence for a dynamic disease process**. J. Dent. Res. 83 (C) 39–42 .2004.

FEILZER A, J, DE GEE AJ, DAVIDSON CL. **Setting stress in composite resin in relation to configuration of the restoration**. J Dent Res, 1987; 66:1636-9.

FEILZER AJ, KAKABOURA AI, DE GEE AJ AND DAVIDSON CL. **The influence of water sorption on the development of setting shrinkage stress in traditional and resin-modified glass ionomer cements.** Dent Mater, 1995; 11:186-90.

FEIO M. SAPETA P. **Xerostomia em cuidados paliativos.** Acta Med Port, 18, pp. 459-466, 2005.

FENG P, NIU M, GAO C, PENG S, SHUAI C. **A novel two-stepsintering for nano-hydroxyapatite scaffolds for bone tissueengineering.** Sci Rep 2014; 4:5599.

RUBIO F.T.V, SILVA J.T.P, KAUFMANN K.C, FERREIRA M.C.M, GONÇALVES O.H. **Caracterização de Materiais Poliméricos através da Técnica de FTIR na Região do Infravermelho Médio.** Anais do VII CONCCEPAR: Congresso Científico Cultural do Estado do Paraná / Centro Universitário Integrado de Campo Mourão. - 2016.1 . Eletrônica ISSN 1983-7178.

FERRACANE J. L. **Resin Composite- state of art.** Academy of Dental Materials; 27; no.1.p.29-38; 2011.

FERRACANE J.L, **Current trends in dental composites.** Crit Rev Oral Biol Med. 6(4), pp. 302-318.1995

FERRACANE J L, J.C. MITCHEM, J.R. CONDON, R. **Tod, Wear and marginal breakdown of composites with various degrees of cure,** J. Dent. Res. 76 (1997) 1508–1516.

FERRACANE JL, BERGE HX, CONDON JR. **In vitro aging of dental composites in water – effect of degree of conversion, filler volume, and filler/matrix coupling.** J Biomed Mater Res. 1998; 42: 465-72. Disponível em: [http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4636\(19981205\)42:3<465::AIDJBM17>3.0.CO;2-FAA](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1097-4636(19981205)42:3<465::AIDJBM17>3.0.CO;2-FAA) Acesso em: 12 jun. 2019.

FERRACANE JL. **Elution of leachable components from composites.** Journal of Oral Rehabilitation 1994; 21:441-52.

FERRACANE JL, STANSBURY JW, BURKE FJ. **Self-adhesive resin cements - chemistry, properties and clinical considerations.** J Oral Rehabil 2011;38(4):295–314.

FERRACANE JL. **Resin-based composite performance:** Are there some things we can't predict? Dental Materials. 2013; 29:51-58.

FERREIRA C.L.B. **Fraturas Dentárias no Sector Anterior Abordagem estética através de Restaurações diretas a Resina Composta.** Faculdade de Ciências da Saúde Universidade Fernando Pessoa; Porto, 2013.

FERRO A.C, GUEDES M. **Mechanochemical synthesis of hydroxyapatite using cuttlefish bone and chicken eggshell as calcium precursors,** Mater. Sci. Eng. C 97 (2019) 124-140.

FEUERSTEIN O, MAYER I, DEUTSCH D. **Physico-chemical changes of human enamel irradiated with ArF excimer laser.** Lasers Surg Med. 2005.

FIGUEIREDO F, FERNANDO A, MARTINS G, FREITAS J, JUDAS F, FIGUEIREDO H. **Effect of the calcination temperature on the composition and microstructure of hydroxyapatite derived from human and animal bone.** Ceram. Int. 36 (2010) 2383-2393.

FINNEMORE A, CUNHA P, SHEAN T, VIGNOLINI S, GULDIN S, OYEN M, STEINER U. **Biomimetic layer-by-layer assembly of artificial nacre.** Nat. Commun. 2012, 3, 966.

FISCHER V, STORMER H, GERTHSEN D, STENZEL M, ZILLGEN H, IVERS-TIFFEE E. **Niobium as new material for electrolyte capacitors with nanoscale dielectric oxide layers.** In: Proc 7th int conf prop appl dielectr mater, vol. 3, ICPADM 2003, Nagoya, Japan;2003. p. 1134–7. following inadequate polymerization by a visible-light curing system. J Oral Rehabil.

FOMIN AS, BARINOV SM, IEVLEV VM, SMIRNOV VV, MIKHAILOV BP, KUTSEV SV, BELONOGOV E.K, N. A. DROZDOVA N.A. **Nanocrystalline Hydroxyapatite Ceramics.** Inorg Mater 45, 1193 2009).<https://doi.org/10.1134/S0020168509100203>.

FONG H. **Electrospun nylon6 nanofiber reinforced Bis-GMA/TEGDMA dental restorative composite resins.** Polymer, 2004 – Elsevier.

FONSECA A. S.Q.S, GERHARDT K.M.F, PERREIRA G.D.S, SINHORETI M.A.C, SCHNEIDER L.F.J. **Do new matrix formulations improve resin composite resistance to degradation processes?** Braz Oral Res. (São Paulo) 2013 Sep-Oct;27(5):410-6. DOI: 10.1590/S1806-83242013000500005.

FONTES ST, FERNÁNDEZ MR, DE MOURA CM, MEIRELES SS. **Color stability of a nanofill composite:** effect of different immersion media. J Appl Oral Sci. 2009; 17(5):388-91.

FORGHANY SKE, ANDERSON JS. **Reduction and polymorphic transformation of B-Nb₂O₅.** J Chem Soc, Dalton Trans 1981:255–61. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1039/DT9810000255>. Acesso em: 12 mai. 2019.

FORTIN D, VARGAS M.A. **The spectrum of composites: new techniques and materials,** J. Am. Dent. Assoc., 131 (suppl), 265-305, 2000. fotopolimerizadores e fotoiniciadores na microdureza e cor de resinas compostas. Archives of Health Investigation. 6.

FRANCINE C. MADRUGAA, FABRÍCIO A. OGLIARI B, TATIANA S. RAMOS A, MÁRCIA BUENO A, RAFAEL R. MORAES A. **Calcium hydroxide, pH-neutralization and formulation of model self-adhesive resin cements.** dental materials 29 (2013) 413-418.

FREIRE K. R. R. **Avaliação do desempenho de inibidores de corrosão de armaduras do concreto.** 2005. 192 p. dissertação (mestrado em engenharia) –

Programa de Pós-Graduação em Engenharia, Área de Concentração: Engenharia e Ciências dos Materiais, do Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná, Paraná, 2005.

FREVEL, L. K. & RINN, H. W. **“Powder diffraction standards for niobium pentoxide and tantalum pentoxide”**. Anal. Chem., 27 (11): 1329, 1955.

FUJISAWA, S., IMAI, Y. & MA.SUHARA, E. **Loslichkeit und Hamolysegrad als Methoden zur In i';7rw-Bewertung von zahnartlichen Fiillungs Kunststoffen**. Deutsche Zahnarztliche Zeitschrift, 33, 70f)-711. 1978.

FULMER M. T, MARTIN R. I, BROWN P. W. **Formation of Calcium deficient Hidroxyapatite at near-physiological temperature**. Journal of Materials Science: Materials in Medicine, v. 3, p. 299-305, 1992.

FURNISS D, SEDDON A. B. **Thermal Analysis of Inorganic Compound Glasses and Glass-Ceramics**. In: GABLOUT, P. Principles and applications of Thermal Analysis. Blackuiell Publishing, 2008. p. 411-449.

GALEA L, ALEXEEV D, BOHNER M, DOEBELIN N, STUDAR A.R, ANEZIRIS C.G, GRAULE T. **Textured and hierarchically structured calcium phosphate ceramic blocks through hydrothermal treatment**. Biomaterials 2015, 67, 93–103.

GAROFALO G. S. **Autogenous, allogenic and xenogenic grafts for maxillary sinus elevation: literature review, current status and prospects**. Minerva Stomatol. V. 56, p. 373- 392, 2007.

GAUTHIER O, GOYENVALLE E, BOULER J. M, GUICHEUS J, PILET P, WEISS P, DACULSI G. **Macroporous biphasic calcium phosphate ceramics versus injectable bone substitute: a comparative study 3 and 8 weeks after implantation in rabbit bone** J. Mat. Sei: Materials in medicine, v. 12, p. 385-90, 2001.

GEETHA A, SINGH AK, ASOKAMANI R, GOGIA AK. **Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – A review**. Progress in Materials Science 54 (2009) 397–425.

GENDAL L. **Light Scattering a brief introduction**, University of Copenhagen, 2019.

GERVAIS F, KRESS W. **Lattice dynamics of oxides with rutile structure and instabilities at the metal–semiconductor phase transitions of NbO₂ and VO₂**. Phys Rev B 1985; 31:4809. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.31.4809>.

GERTH H.U, DAMMASCHKE T, ZUCHNER H, SCHAFER E. **Chemical analysis and bonding reaction of RelyX Unicem and Bifix composites-a comparative study**. Dent. Mater. 22,934–941.2006.

GIBSON IR, BONFIELD W. **Novel synthesis and characterization of an AB-type carbonate-substituted hydroxyapatite**. J Biomed Mater Res. 2002;59(4):697-708.

GLADYS S, VAN MEERBEEK B, BRAEM M, LAMBRECHTS P, VANHERLE

G.Comparative physico-mechanical characterization of new hybrid restorative materials with conventional glass-ionomer and resin composite restorative materials. J Dent Res 1997;76(24):883- 9.

GOHRING TN, BESEK MJ, SCHMIDLIN PR. **Attritional wear and abrasive surface alternations of composite resin materials in vitro.** J Dent. 2002;30(2-3):119-27. Doi: 10.1016/S0300- 5712(02)00007-6.

GOLDBERG M. **In vitro and in vivo studies on the toxicity of dental resin components:** a review. Clinic Oral Invest, v. 12, n. 1, p. 1-8, 2008.

GONCALVES F, BOARO LC, FERRACANE JL AND BRAGA RR. **A comparative evaluation of polymerization stress data obtained with four different mechanical testing systems.** Dent Mater, 2012; 28:680-6.

GONDA Y. K, OKUDA T, SHIBATA Y, KAMITAKAHARA M. **Osteoconductivity of hydrothermally synthesized beta-tricalcium phosphate composed of rod-shaped particles under mechanical unloading.** Key Engineering Materials. 2009; 396-398pp.253 – 256.

GOOBES G, GOOBES R, SCHUELER-FURMAN O, BAKER D, STAYTON PS, DROBNY GP. **Folding of the C-terminal bacterial binding domain in statherin upon adsorption onto hydroxyapatite crystals.** Proc Natl Acad Sci USA 2006; 103:16083-8.

GOODKIND RJ, LOUPE MJ. **Teaching of color in predoctoral and postdoctoral dental education in 1988.** J Prosthet Dent 1992;67:713–7.

GORBUNOFF MJ, TIMASHEFF SN. **The interaction of pro-teins with hydroxyapatite.** III. Mechanism. Anal Biochem 1984; 136:440-5.

GOUVEIA, DS. **Obtenção de Pós Nanométricos de Hidroxiapatita Sintetizados com Magnésio Utilizando Ultra-som.** 2008. 140f. Tese (Doutorado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – Autarquia Associada . São Paulo 2008.

GOWER D, VINCENT JFV. **The mechanical design of the cuttlebone and its bathymetric implications.** Biomimetics. 1996;4:37-57.

GRAÇA M. P. F, MEIRELES A, NICO C, VALENTE M. A. **Nb₂O₅ nanosize powders prepared by sol-gel - Structure, morphology and dielectric properties.** Journal of Alloys and Compounds, v. 553, p. 177–182, 2013.

GRAÇA MPF, MEIRELES A, NICO C, VALENTE MA. **Nb₂O₅ nanosize powders prepared by sol-gel – structure, morphology and dielectric properties.** J Alloys Compd 2013; 553:177–82. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.11.128>. Acesso em: 12 mai. 2019,

GRAHAM S, BROWN PW. **Reactions of octacalcium phosphate to form hydroxyapatite.** J Cryst Growth. 1996;165(1-2):106-15.

GRANADE H. R, CHENG P.C , N. J. **Doorenbos**: J. Pharm. Sci. 65, 1414 1976.

GROENEVELD EH, VAN DEN BERGH JP, HOLZMANN P, TEN BRUGGENKATE CM, TUINZING DB, BURGER EH. **Mineralization process in demineralized bone matrix grafts in human maxillary sinus floor elevations**. Journal of Biomedical and Material Research 1999; 48:393-402.

GRUEHN R. **Eine weitere neue Modifikation des niobpentoxids**. J Common Met 1966; 11:119–26. [http://dx.doi.org/10.1016/0022-5088\(66\)90076-2](http://dx.doi.org/10.1016/0022-5088(66)90076-2).

GRUNDNER M, HALBRITTER J. **XPS and AES studies on oxide growth and oxide coatings on niobium**. J Appl Phys 1980; 51:397–405.

GUAN Y, CAO W, GUAN H, LEI X, WANG X, TU Y, KONG X, GUASTALDI A. C., APARECIDA A. H. **Fosfatos de cálcio de interesse biológico: importância como biomateriais, propriedades e métodos de obtenção de recobrimentos**. Química Nova, v. 33, pp.1352-1358, 2010.

GUGLIELMI M, KICKELBICK, G, MARTUCCI A. **Sol-Gel Nanocomposites**: Advances in Sol-Gel Derived Materials and Technologies. New York. Springer, 2014.

GUIMARÃES L. F, DE OLIVEIRA M, ANDRADE M, SCHNEIDERN.R, L, CAVALCANTE, L.F.J.L. M. **Silanização de partículas de carga de Compósitos Odontológicos**: Revisão De Literatura. Revista Da Faculdade de Odontologia, 18(2), 254–260. Universidade Federal Fluminense, Niterói, RJ, Brasil, 2013.

GUIRALDO RD, CONSANI S, CONSANI RLX, BERGER SB, MENDES WB, SINHORETI MAC, CORRE-SOBRINHO L. **Comparison of silorane and methacrylate-based composite resins on the curing light transmission**. Braz Dent J. 21: 538-42, 2010.

GUO XY, XIAO P, LIU J, SHEN ZJ. **Fabrication of nanostructured hydroxyapatite via hydrothermal synthesis and spark plasma sintering**. J Am Ceram Soc. 88(4):1026-9, 2005.

GUPTA CK, SURI AK. **Extractive metallurgy of niobium**. CRC Press; 1993.

GUPTA D, VENUGOPAL J, MITRA S, GIRI DEV VR, RAMAKRISHNA S. **Nanostructured biocomposite substrates by electrospinning and electrospraying for the mineralization of osteoblasts**. Biomaterials 2009; 30:2085-2094.

HERRERA HERNÁNDEZ H. A. M, RUIZ REYNOSO J. C, TRINIDAD GONZÁLEZ C. O, GONZÁLEZ MORÁN J. G, MIRANDA HERNÁNDEZ A, MANDUJANO RUIZ J, MORALES HERNÁNDEZ R, OROZCO CRUZ. **Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS): A Review Study of Basic Aspects of the Corrosion Mechanism Applied to Steels**, in: Electrochem. Impedance Spectrosc., IntechOpen, 2020: p. 13. doi:10.5772/intechopen.94470.

HAAS K, AZHAR G, WOOD DJ, MOHARAMZADEH K, VAN NOORT R. **The effects**

of different opacifiers on the translucency of experimental dental composite resins. Dent Mater. 2017;33(8):e310-e 6.

HASHEMZADEH F, GAFFARIMEJAD A, RAHIMI R. **Porous p-NiO/n-Nb2O5 nanocomposites prepared by an EISA route with enhanced photocatalytic activity in simultaneous Cr(VI) reduction and methyl orange decoloration under visible light irradiation.** Journal of Hazardous Materials. 2015;286:64-74.

HABERKO K, BUĆKO M.M, BRZEZIŃSKA-MIECZNIK J, HABERKO M, MOZGAWA W, PANZ T. PYDA A, ZAREBSKI J. **Natural hydroxyapatite: its behaviour during heat treatment,** J. Eur. Ceram. Soc. 26 (2006) 537-542.

HAHNEL S, BEHET M, HANDEL G, BÜRGERS R. **Saliva substitutes for the treatment of radiation-induced xerostomia: a review.** Support Care Cancer, 17, pp. 1331-1343, 2009. PMID: 19495809 DOI: 10.1007/s00520-009-0671-x.

HAIJ-ALI R, WALKER M.P, WILLIAMS K. **Survey of general dentists regarding posterior restorations, selection criteria, and associated clinical problems.** Gen Dent, v.53, n.5, p.369-375, 2005.

HALOUANI R, BERNACHE-ASSOLANT D, CHAMPION E, ABABOU A. **Microstructure and related mechanical properties of hot pressed hydroxyapatite ceramics.** J. Mater. Sci. Mater. Med. 1994, 5, 563–568.

HAMAD K, KASEEM M, KO YG, DERI F. **Biodegradable polymer blends and composites: an overview.** Polymer Science Series A. 2014 volume 56, p. 812–829

HAN J.M, LIN H, ZHENG G, SHINYA A, GOMI H, SHINYA, A, LIN J. **Effect of nanofiller on wear resistance and surfasse roughness of resin composites.** Chin J Dent Res; 15: 41-47; 2012.

HAN Y, LI S, WANG X, BAUER I, YIN M. **Sonochemical preparation of hydroxyapatite nanoparticles stabilized by glycosaminoglycans.** Ultrason Sonochem. 14 (2007) 286– 290.

HAN Y.C, WANG X. Y, LI S. P. **Change of phase composition and morphology of sonochemically synthesised hydroxyapatite nanoparticles with glycosaminoglycans during thermal treatment.** Adv. Appl. Ceram. 108 (2009) 400–405.

HANEMANN T. **Influence of particle properties on the viscosity of polymer alumina composites.** Ceramics International 2008;34:2099–105.

HASEGAWA M, SUDO A. **In vivo wear performance of highly cross-linked polyethylene vs.yttria stabilized zirconia and alumina stabilized zirconia at a mean seven-year follow-up.** BMC Musculoskelet. Disord. 2013, 14, 154–160.

HAUGEN E, HENSTEN-PETTERSEN A. **Evaluation of periodontai dressings by hemolysis and oral LDjg tests.** Journal of Dental Research,1979.

HEANG O.S, PARK, IL. K; KIM, J.M; LEE, J.H. **In vitro and in vivo characteristics of PCL scaffolds with pore size gradient fabricated by a centrifugation method.** Biomaterials, Amsterdam, 2007.

HEIDARI F, BAHROLOLOOM M.E, VASHAEE D, TAYEBI L. **In situ preparation of iron oxide nanoparticles in natural hydroxyapatite/chitosan matrix for bone tissue engineering application.** Ceram. Int. 41 (2015) 3094-3100.

HEIMANN R. B. **Structure, properties, and biomedical performance of osteoconductive bioceramic coatings.** Surface and Coatings Technology, vol. 233, pp. 27– 38, 2013

HEIMKE G. **Biomechanical aspects of joint and Tooth replacements.** New York. Marcel Dekker 1999

HEISTERKAMP F, CARNEIRO T. **Niobium: future possibilities – technology and the market place.** In: Niobium sci technol proc int symp, niobium, Orlando, Florida, USA; 2001.

HELALI S, ABDELGHANI A, HAFIAEDH I, MARTELET C, PRODROMIDIS MI, ALBANIS T, et al. **Functionalization of niobium electrodes for the construction of impedimetric biosensors.** Mater Sci Eng, C 2008; 28:826–30.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.msec.2007.10.078>.

HEMASATHYA BA, BALAGOPAL S. **Study of composite restorations as a tool in forensic identification.** J Forensic Dent Sci. 2013; 5(1): 35-41.
<http://dx.doi.org/10.4103/0975-1475.114561>

HENCH L. L, WEST J. K.; **The sol-gel process.** Chem. Rev. 1990, 90, 1, 33–72.
<https://doi.org/10.1021/cr00099a003>

HENCH L.L. **Biomaterials: a forecast for the future.** Biomaterials, Amsterdam, 1998.

HENCH LL, THOMPSON I. **Twenty-first century challenges for biomaterials.** J R Soc Interface 2010.

HENCH LL, WILSON J. **An Introduction to Bioceramics.** Singapore: World Scientific Publish Co. Ptd. Ltd. 1993.

HERBSTTRITH SEGUNDO, R. M, MOTA, E. G, OSHIMA, H. M. S, BALBINOT C.E, BONDAN J. L, COELHO L. F. B. **Influência do método de polimerização na microdureza de compósitos microhíbridos armazenados em água destilada.** Revista Odonto Ciência, 22(58), 317-320, 2007.

HERLIANSYAH MK, MUZAFAR C; TONTOWI. **Natural bioceramics bone graft: A Comparative study of calcite hydroxyapatite, gypsum hydroxyapatite, bovine hydroxyapatite and cuttlefish shell hydroxyapatite.** Proceeding of the Asia Pacific Industrial Engineering & Management Systems, Bangkok.2012:1135-1145.

HERNANDEZ C. J, HAZELWOOD S. J, MARTIN R. B. **The Relationship Between**

Basic Multicellular Unit Activation and Origination in Cancellous Bone, Bone, v. 25, edição:5 ; p. 585-587. Novembro de 1999.Editora: Elsevier DOI: 10.1016/s8756-3282(99)00201-x

HERSEK N, CANAY S, UZUN G, YILDIZ F. **Color stability of denture base acrylic resins** Hervás-García A, Martínez-Lozano MA, Cabanes-Vila J, Barjau-Escribano A, FOSGALVE P. **Composite resins: a review of the materials and clinical indications.** Med Oral Patol Oral Cir Bucal. 2006; 11(2): 215-20.

HIJON N, CABAÑAS M. V, IZQUIERDO- BARBA I, GARCIA M.A, VALLETREGÍ M. **Nanocrystalline bioactive apatite coatings**, Solid State Sciences, v. 8, p. 685-691, 2006.

HIRATA R, HIGASHI C, MASOTTI A. **Simplificando o uso de resinas compostas em dentes posteriores.** R Dental Press Estét. 2004; out./nov./dez; 1(1): 18-34
Hojati ST, Alaghemand H, Hamze F, Babaki FA, Rajab-Nia R, Rezvani MB, et al.

HONARMANDI P, HONARMANDI P, SHOKUHFAR A, NASIRI-TABRIZI B, EBRAHIMI-KAHRIZSANGI R. **Milling media effects on synthesis, morphology and structural characteristics of single crystal hydroxyapatite nanoparticles.** Adv Appl Ceram. 2010;109(2):117-22.

HONG YL, FAN HS, LI B, GUO B, LIU M, ZHANG XD. **Fabrication, biological effects, and medical applications of calcium phosphate nanoceramics.** Mat Sci Eng R. 2010;70(3-6):225-42.

HONIG J. F, MERTEN H. A, WILTFANG J. **Significance of the periosteum in onlay craniofacial augmentation.** J Craniofac Surg. 1998;9(3):260-6.

HOOD D. W, T. W. DUKE, STEVENSON B, WATER POLLUT , CONTROL FED. 32,984(1960). HOSOYA Y, SHIRAISHI T, ODATSU T, NAGAFUJI J, KOTAKU M, MIYAZAKI M. **Effects of polishing on surface roughness, gloss, and color of resin composites.** J Oral Sci. 2011;53:283–91.

HOPPE A, GÜLDAL NS, BOCCACCINI AR. **A review of the biological response to ionic dissolution products from bioactive glasses and glass-ceramics.** Biomaterials 2011;32:2757–74, <http://dx.doi.org/10.1016/j.biomaterials.2011.01.004>.

HOWARD B, WILSON ND, NEWMAN SM, PFEIFER CS, STANSBURY JW. **Relationships between conversion, temperature and optical properties during composite photopolymerization.** Acta Biomater. 2010; 6: 2053-9.

HSIEH MF, PERNG LH, CHIN TS, PERNG HG. **Phase purity of sol-gel-derived hydroxyapatite ceramic.** Biomaterials. 2001;22(19):2601-7.

HSIEH MF, PERNG LH, CHIN TS. **Formation mechanisms of sol-gel-derived hydroxyapatite using different thermal processings.** J Sol-Gel Sci Techn. 2002;23(3):205-14. 357–371.

HU W. B, ZHAO Y. M, LIU Z. L, ZHU Y. Q. **Nanotechnology** 2007,18, 1.(Links)

HU X, SHI C, ZHANG J. **A review on microstructural characterization of cement-based materials by AC impedance spectroscopy.** Cement and Concrete Composites, v. 100, p. 1–14, 2019.

HUANG Y-T, IMURA M, NEHENG C-H, YAMAUCHI Y. **Block-copolymer-assisted synthesis of hydroxyapatite nanoparticles with high surface area and uniform size.** Sci Technol Adv Mater 2011; 12:045005.

HUBBEZOGLU I, AKAOGLU B, DOGAN A, KESKIN S, BOLAYIR G, OZCELIK S, DOGAN O M. **Effect of bleaching on color change and refractive index of dental composite resins.** Dental Materials Journal. 2008 Jan; 27(1):105-16. PMID: 18309619.

HULM JK, JONES CK, HEIN RA, GIBSON JW. **Superconductivity in the TiO and NbO systems.** J Low Temp Phys 1972; 7:291–307. <http://dx.doi.org/10.1007/BF00660068>.

HUMPHREY, SP, WILLIAMSON, RT. **A review of saliva: normal composition, flow and function.** J Prosthet Dent, 2001; 85(2), pp. 162-9. DOI: 10.1067/mpr.2001.113778

HUNSCHE B, VERGÖHL M, NEUHÄUSER H, KLOSE F, SZYSZKA B, MATTHÉE T. **Effect of deposition parameters on optical and mechanical properties of MF- and DC-sputtered Nb₂O₅ films.** Thin Solid Films 2001; 392:184–90. [http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6090\(01\)01025-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6090(01)01025-2).

HWANG S, CHUNG SH, LEE JT, KIM YT, KIM Y. J, OH S, IN-SUNG LUKE YEO **Influence of Acid, Ethanol, and Anthocyanin Pigment on the Optical and Mechanical Properties of a Nanohybrid Dental Composite Resin.** Materials (Basel). 2018;11(7):1234. Published 2018 Jul 18. doi:10.3390/ma11071234.

IJIMA M, BRANTLEY WA, GUO WH, CLARK WA, YUASA T, MIZOGUCHI I. **X-ray diffraction study of low- temperature phase transformations in nickel–titanium orthodontic wires.** Dent Mater 2008; 24:1454-60.

IKEJIMA I, NOMOTO R, MCCABE JF. **Shear punch strength and flexural strength of model composites with varying filler volume fraction, particle size and silanation.** Dent Mater .2003.19:206–211

IKOMA T, TAGAYA M, HANAGATA N, YOSHIOKA T, CHAKAROV D, KASEMO B, TANAKA J. **Protein adsorption on hydroxyapatite nanosensors with different crystal sizes studied in situ by aquartz crystal microbalance with the dissipation method.** Jorنال of the American Ceramic Society 2009; 92:1125—8 <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.02957.x>.

ILLEPERUMA RP, PARK YJ, KIM JM, BAE JY, CHE ZM, SON HK, HAN MR, KIMKM, KIM J. **Immortalized gingival fibroblasts as a cytotoxicity test model for dental materials,** J Mater Sci Mater Med, 2012, 23(3):753–762 in three food

colorants. J Prosthet Dent 1999;81:375-9.

ILIE N, HICKEL R. **Investigations on mechanical behaviour of dental composites.** Clin Oral Investig. 2009a; 13(4): 427-38.

INAGAKI M, KAMEYAMA E.T. **Phase transformation of plasma-sprayed hydroxyapatite coating with preferred crystalline orientation.** Biomaterials, v.28, p.2923-31. 2007.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION (ISO). **Specification 1567.** Dentistry – Denture base polymers, 3^a ed. Switzerland. 1990.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **Technical Report ISO 9917 Dental Water-based Cements,** Switzerland, 1993.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. ISO 4049. **Dentistry – Polymer-.**

INTERNATIONAL STANDARD ORGANIZATION. ISO 10993-5:1992. **Biological evaluation of medical devices – part 5: tests for cytotoxicity: in vitro methods.** 1992.

ISHIKIRIAMA SK, VALERETTO TM, FRANCO EB, MONDELLI RFL. **The influence of “C-factor” and light activation technique on polymerization contraction forces of resin composite.** J Appl Oral Sci. 2011; 20(6): 603-06.

ISO 4049. **Dentistry - polymer-based filling, restorative and luting materials.** 2009.

ISO/CD6507-1. **Metallic materials-Vickers hardness test-part 1: test method;** 2006.

ISO14577-1:2015. **Metallic materials-instrumented indentation test for hardness and materials parameters-part 1: test method;** 2015.

ISO2039-1. **Plastics-determination of hardness-part 2: Rockwell hardness;** 2010.

ITATANI K, TSUCHIYA K, SAKKA Y, DAVIES I.J, KODA S. **Superplastic deformation of hydroxyapatite ceramics with B₂O₃ or Na₂O addition fabricated by pulse current pressure sintering.** J. Eur. Ceram. Soc. 2011, 31, 2641–2648.

ITO H, OAKI Y, IMAI H. **Selective synthesis of various nanoscale morphologies of hydroxyapatite via an intermediate phase.** Cryst Growth Des. 2008;8(3):1055-9.

IUPAC. **Recommendations for the Characterization of Porous Solids.** J. Haber, Pure and Appl. Chem. vol.66, n. 8. Great Britain, 1994.

IVANKOVIC H, GALLEG0 FERRER G, TKALCEC E, ORLIC S, IVANKOVIC M. **Preparation of highly porous hydroxyapatite from cuttlefish bone.** J Mater Sci Mater Med. 2009;20(5):1039-46.

IVANKOVIC H, TKALCEC E, ORLIC S, FERRER G.G, SCHAUPERL Z.

Hydroxyapatite formation from cuttlefish bones: kinetics, J. Mater. Sci: Mater. Med. 21 (2010) 2711-2722.

JAMES N R ,Jayakrishnan A. **Ao conferir radiopacidade a uma poli(uretano ureia). Biomateriais .2007 jul;28(21):3182-7.**PMID: 17445880 DOI: 0.1016/j.biomaterials.2007.

JAMES NR, JAYAKRISHNAN A. **On imparting radiopacity to a poly(urethaneurea).** Biomaterials. 2007;28(21):3182-7

JANDA R, ROULET JF, LATTA M, KAMINSKY M, RÜTTERMANN S. **Effect of exponential polymerization on color stability of resin-based filling materials .** DENT MATER. 2007b; 23(6):545-51.

JANDA R, ROULET JF, LATTA M, RÜTTERMANN S. **Water sorption and solubility of contemporary resin-based filling materials.** J Biomed Mater Res B Appl Biomater. 2007 Aug;82(2):545-51.

JANNINCK RF, WHITMORE DH. **Electrical conductivity and thermoelectric power of niobium dioxide.** J Phys Chem Solids 1966; 27:1183–7.
[http://dx.doi.org/10.1016/0022-3697\(66\)90094-1](http://dx.doi.org/10.1016/0022-3697(66)90094-1).

JARCHO, M. **Calcium phosphate ceramics as hard tissue prosthetics.** Clin Orthop Relat Res.1981 JUN; (157):259-78.

JEFFERIES SR.**The art and science of abrasive finishing and polishing in restorative dentistry.** Dent Clin North Am 1998; 42: 613-27.

JEPSON NJ, MCCABE JF, STORER R. **Age changes in the viscoelasticity of permanent soft lining materials.** J Dent 1993;21:171–8.

JIANG DL, LI D, XIE JM, ZHU JJ, CHEN M, LU XM, DANG S. **Shape-controlled synthesis of F-substituted hydroxyapatite microcrystals in the presence of Na(2) EDTA and citric acid.** J Colloid Interf Sci. 2010;350(1):30-8.
PMID: 20621302 DOI: [10.1016/j.jcis.2010.06.034](https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.06.034).

JILKA L. R. **Biology of the Basic Multicellular Unit and the Pathophysiology of Osteoporosis**, Med. Pediatr Oncol, v. 41, p. 182-185, 2003.

JILLAVENKATESA A, HOELZER DT, CONDRATE RA. **An electron microscopy study of the formation of hydroxyapatite through sol-gel processing.** J Mater Sci.1999;34(19):4821-30.

JOHNSTON WM, MA T, KIENLE BH. **Translucency parameter of colorants for maxillofacial prostheses.** Int J Prosthodont. 1995 Jan-Feb;8(1):79-86.PMid:7710631.

JOHNSTON WM. **Review of translucency determinations and applications to dental materials.** J Esthet Restorat Dent. 2014;26(4):217-23.

JORDAN R.E, SUZUKI M. **Posterior composite restorations where and how they work best**, J. Am. Dent. Assoc., 112, 31-37, 1991.

JOSE R, THAVASI V, RAMAKRISHNA S. **Metal oxides for dye-sensitized solar cells**. J Am Ceram Soc 2009; 92:289–301. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02870.x>.

JUNIOR M P.C, CARDOSO R.M, MAGALHÃES B, GUIMARÃES P.P, SILVA C.H.V; BEATRICE L.C.S. **Selecionando corretamente as resinas compostas**. Int J Dent, v. 10, n. 2, p. 91-96, abr. /jun., 2011.

JÜTTNER K. **Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) of corrosion processes on inhomogeneous surfaces**, Electrochim. Acta. 35 (1990) 1501–1508. doi:10.1016/0013-4686(90)80004-8.

JUREL SK, MISHRA N, CHAND P, AGGARWAL H, SINGH RD; BALENDRA SINGH,BP. **Comparison of the effectiveness of Tokuyama and GC II metal primer on the bond strength of acrylic resins to Ti-6Al-7Nb**. National Journal of Maxillofacial Surgery / Volume 8 / Issue 2 / July-December 2017.

KAISER J. A. Excerpt from 2015-2: **Feb-Mar Review – Scandium Intl. & Niocorp**. Kaiser Research Online,2015.

KAIZER, M. R. **Translucidez de resinas compostas constituídas por diferentes monômeros em meios e tempos de armazenamento distintos**. Dissertação de Mestrado-Universidade Federal de Santa Maria. Santa Maria, RS, Brasil 2010. 58p.

KAKABOURA A, FRAGOULI M, RAHIOTIS C, SILIKAS N. **Evaluation of surface characteristics of dental composites using profilometry, scanning electron, atomic force microscopy and gloss-meter**. J Mater Sci Mater Med 2007;18:155–63.

KALACHANDRA S. **Influence of fillers on the water sorption of composites**. Dental Materials 1989; 5:283–8.

KALMYKOW, B., **Management of radiation induced xerostomia**. 2012; [Em linha]. Disponível em <http://www.oncolink.org/resources/article.cfm?id=1054> [Consultado em 20/03/2019].

KANDORI K, KURODA T, TOGASHI S, KATAYAMA E. **Preparation of calcium hydroxyapatite nanoparticles using microreactor and their characteristics of protein adsorption**. J Phys Chem B. 2011;115(4):653-9.

KANDORI K, TAKEGUCHI K, FUKUSUMI M, MORISADA Y. **Preparation and characterization of calcium hydroxyapatite and balloon-like calcium phosphate particles from forced hydrolysis of Ca(OH)(2)-triphosphate solution**. Polyhedron. 2009;28(14):3036-42.

KANG X, XIA Z, CHEN R, LIU P, YANG W. **Effects of inorganic cations and organic polymers on the physicochemical properties and microfabrics of**

kaolinite suspensions. Applied Clay Science ,176, 38–48, 2019.

KANNAN, ROCHA J.H.G, AGATHOPOULOS S, FERREIRA J.M.F. **Fluorine-substituted hydroxyapatite scaffolds hydrothermally grown from aragonitic cuttlefish bones**, Acta Biomater. 3 (2007) 243-249.

KANO S, YAMAZAKI A, OTSUKA R, OHGAKI M, AKAO M, AOKI H. **Application of hydroxyapatite-sol as drug carrier.** BiomedMater Eng 1994; 4:283-90.

KARABELA MM, SIDERIDOU ID. **Effect of the structure of silane coupling agent on sorption characteristics of solvents by dental resin-nanocomposites.** Dent Mater. 2008; 24: 1631–39.

KARAGEORGIOU V, KAPLAN D. **Porosity of 3D biomaterial scaffolds and osteogenesis.** Biomaterials, v. 26, p. 5474–5491, 2005.

KARLINSEY RL, HARA AT, YI K, DUHN CW. **Bioactivity of novel selfassembled “Critical Materials Present Danger to U.S. Manufacturing”** [http://www.and.org/content/dam/rand/pubs/research_reports/RR100/RR133/ RAND_RR133.pdf](http://www.and.org/content/dam/rand/pubs/research_reports/RR100/RR133/RAND_RR133.pdf), acessado em Abril 2014. “Critical raw materials for the EU”, http://ec.europa.eu/enterprise/policies/rawmaterials/documents/index_en.htm, acessado em abril de 2014.

KARLINSEY RL, HARA AT, YI K, DUHN CW. **Bioactivity of novelfself-assembled crystalline Nb2O5 microstructures insimulated and human saliva.** Biomed Mater. Mar de 2006; 1 (1): 16-23. Doi: 10.1088 / 1748-6041 / 1/1 / 003. Epub 2006 1 de março.

KAWACHI, ELIZABETE Y; BERTRAN, CELSO A; RALPHO R; OSWALDO L. **Biocerâmicas:** tendências e perspectivas de uma área interdisciplinar. Química Nova, v. 23, p. 518-522, 2000. Instituto de Química – UNICAMP. Campinas – SP.

KELLER M, ULBRICH R, HABER. **Rheological characterization of slips.** The Am.Ceram. Soc. Bull. 3, v. 76, p. 87-91, 1997.

KHOKHAR ZA, RAZZOOG ME, YAMAN P. **Color stability of restorative resins.** Quintessence Int. 1991;22(9):733-7.

KIM B.S, YANG S.S, YOON J.H, LEE. J. **Enhanced bone regeneration by silicon-substituted hydroxyapatite derived from cuttlefish bone**, Clin. Oral Implants Res. 28 (2017) 49-56.

KIM JS, CHO BH, LEE IB, UM CM, LIM BS, OH MH, ET AL. **Effect of the hydrophilic nanofiller loading on the mechanical properties and the microtensile bond strength of an ethanol-based one-bottle dentin adhesive.** Journal of Biomedical Materials Research Part B Applied Biomaterials 2005;72:284–91.

KIM DW, CHO IS, KIM JY, JANG HL, HAN GS, RYU HS, et al. **Simple largescale synthesis of hydroxyapatite nanoparticles:** in situ observation of crystallization

process. Langmuir. 2010;26(1):384-8.

KIM HJ, PARK SH. **Measurement of the internal adaptation of resin composites using micro-CT and its correlation with polymerization shrinkage.** Oper Dent. 2014; 39(2): 57-70.

KIM HM, MIYAZAKI T, KOKUBO T, NAKAMURA T. **Revised Simulated Body Fluid** Key Eng Mat 2001;192-195:47 <last_page> 50-50.

KIM KH, ONG JL, OKUNO O. **The effect of filler loading and morphology on the mechanical properties of contemporary composites.** J Prosthet Dent. 2002; 87: 642-9.

KIM S, PARK J, WOO J, CHO C, LEE W, SHIN J, GODEUNI CHOI, PARQUESANGSU, DAESEOK LEE. **Threshold-switching characteristics of a nanothin- NbO₂-layer-based Pt/NbO₂/Pt stack for use in cross-point-type resistive memories.** Microelectron Eng 2013; 107:33–6.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.mee.2013.02.084>.

KIM W, SAITO F. **Sonochemical synthesis of hydroxyapatite from H₃PO₄ solution with Ca(OH)₂.** Ultrason. Sonochem. Volume 8, Issue 2, April 2001, Pages 85-88.

KIM W, ZHANG Q, SAITO F. **Mechanochemical synthesis of hydroxyapatite from Ca(OH)₂-P₂O₅ and CaO-Ca(OH)₂-P₂O₅ mixtures.** Journal of Materials Science volume 35, pages 5401–5405(2000).

KIM M.S, KIM Y. **Síntese de hidroxiapatita com deficiência de cálcio na presença de copolímero anfifílico de tribloco.** Mater. Lett. 66 (2011) 33-35.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2011.08.050>.

KIMPARA E. T, PAIVA J.S, TANGO R.N, ZOGHEIB L.V, PAES-JÚNIOR T.J.A, SAAVEDRAI,G.S.F.A. **Avaliação da microinfiltração na interface resina composta/dentes artificiais de resina acrílica.** Revista de Odontologia da UNESP, v. 37, n. 1, p. 9-13, 2008.

KIMURA T, NIBE Y, FUNAMOTO S, OKADA M, FURUZONO T, ONO T, YOSHIZAWA H, FUJISATO T, NAM K, KISHIDA A. **Preparation of a nanoscaled poly (vinyl alco-hol) /hydroxyapatite/DNA complex using high hydrostatic pressure technology for in vitro and in vivo gene delivery.** Journal of Drug Delivery .11 May 2011, 2011:962743 DOI: 10.1155/2011/962743.

KINGERY W.D, BOWEN H.K, UHLMANN D.R. **Introduction to Ceramics**, 2a ed., Ed John Wiley & Sons, Inc., 1976.

KINGHORN A. D, HAR JES K.K. **Doorenbos:** J. Pharm. Sci. 66, 1363 (1967).

KINSEL M. T, GRAÇA M.P.F. **Niobium oxides and niobates physical properties: Review and prospects.** Progress in Materials Science, v.80, p.1-37, 2016.

KLAPDOHR S, MOSZNER N. **New inorganic components for dental filling composites**; Monatsh Chem; 136:21–45; 2005.

KNISPEL G. **Factors affecting the process of color matching restorative materials to natural teeth**. Quintessence Int 1991;22:525–31.

KO E I, WEISSMAN J. G. **Structures of niobium pentoxide and their implications on chemical behavior**. Catalysis Today, v. 8, n. 1, p. 27-36, 1990.

KOBAYASHI M, NAKAMURA T, TAMURA J, KOKUBO T, KIKUTANI T, **J Biomed. Mater.res.37** (1997),301.

KOHN D.H., **Propriedades mecânicas**. In: Craig, R.G.; Powers, J.M., Materiais dentários restauradores. São Paulo: Santos, 2004. 67-124.

KOIZUMI H, FURUCHI M, ANOUE N, YANAGIDA H, YONEYAMA T, MATSUMURA H. **Bond Strength to Primed Ti-6Al-7Nb Alloy of Two Acrylic Resin Adhesives**. Dental Materials Journal 25 (2) : 286–290, 2006

KOKUBO T, KUSHITANI H, SAKKA S, KITSUGI T, YAMAMURO T., **Solutions able to reproduce in vivo surface-structure changes in bioactive glass-ceramic A-W3**. Journal of Biomedical Materials Research, Vol. 24, 721-734 (1990)
<https://doi.org/10.1002/jbm.820240607>

KOMALAKRUSHNA HADAGALLI, ABHISHESH PAL, SAUMEN MANDAL. **A comparative study of hydroxyapatite from Charybdis japonica and Neptunus sanguinolentus crab shells**. Department of Metallurgical and Materials Engineering, National Institute of Technology Karnataka (NITK), Surathkal-575025, India. 2018. p.1-18. E-mail: smandal@nitk.edu.in

KOMMEL L, KIMMARI E, SAARNA M, VILJUS M. **Processing and properties of bulk ultrafine-grained pure niobium**. J Mater Sci 2013; 48:4723–9.
<http://dx.doi.org/10.1007/s10853-013-7210-3>.

KONG LB, MA J, BOEY F. **Nanosized hydroxyapatite powders derived from coprecipitation process**. J Mater Sci. 2002;37(6):1131-4.

KOOI TJ, TAN QZ, YAP AU, GUO W, TAY KJ, SOH MS. **Effects of foodsimulating liquids on surface properties of giomer restoratives**. Oper Dent. 2012;37(6):665-71. Doi: 10.2341/11-419-L.

KOVENDHAN M, JOSEPH DP, MANIMUTHU P, GANESAN S, SAMBASIVAM S, MARUTHAMUTHU P, et al. **Spray deposited Nb₂O₅ thin film electrodes for fabrication of dye sensitized solar cells**. Trans Indian Inst Met 2011; 64:185–8.
<http://dx.doi.org/10.1007/s12666-011-0036-2>.

KRAJEWSKI A, CELOTTI G, RAVAGLIOLI A, TORIYAMA M. **Spectrometric study of the thermal evolution of mechanochemically prepared hydroxyapatite-based powders**. Cryst Res Technol. 1996;31(5):637-46..

KUEHNI RG, MARCUS RT. **An experiment in visual scaling of small color differences**, 1979.

KÜHNE J.H, BARTL R, FRISCH B, HAMMER C, JANSSON V, ZIMMER M. **Bone formation in corali hidroxiapatite**: effects of pore size studied in rabbits. Acta Orthopaedic. V. 65. 1994. DOI: 10.3109/17453679408995448

KUKLI K, RITALA M, LESKELÄ M. **Development of dielectric properties of niobium oxide, tantalum oxide, and aluminum oxide based nanolayered materials**. J Electrochem Soc 2001;148:F35–41. <http://dx.doi.org/10.1149/1.1343106>.

KUMAGAI N, KOISHIKAWA Y, KOMABA S, KOSHIBA N. **Thermodynamics and kinetics of lithium intercalation into Nb₂O₅ electrodes for a 2 V rechargeable lithium battery**. J Electrochem Soc 1999; 146:3203–10. <http://dx.doi.org/10.1149/1.1392455>.

KUMAR G.S, GIRIJA E.K, VENKATESH M, KARUNAKARAN G, KOLESNIKOV E, KUZNETSOV D. **One step method to synthesize flower-like hydroxyapatite architecture using mussel shell bio-waste as a calcium source**, Ceram. Int. 43 (2017) 3457-3461

KUMTA PN, SFEIR C, LEE DH, OLTON D, CHOI D. **Nanostructured calcium phosphates for biomedical applications**: novel syn-thesis and characterization. Acta Biomater 2005; 1:65—83.

KURIOKA N, WATANABE D, HANEDA M, SHIMANOUCHI T, MIZUSHIMA T, KAKUTA N, et al. **Preparation of niobium oxide films as a humidity sensor**. Catal Today 1993; 16:495–501. [http://dx.doi.org/10.1016/0920-5861\(93\)80090-N](http://dx.doi.org/10.1016/0920-5861(93)80090-N).

KURMAEV EZ, MOEWES A, BUREEV OG, NEKRASOV IA, CHERKASHENKO VM, KOROTIN MA, UENO A, TAKEAKI H A, SUGIA Y). **Electronic structure of niobium oxides**. J Alloys Compd 2002; 347:213–8. [http://dx.doi.org/10.1016/S0925-8388\(02\)00765-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0925-8388(02)00765-X).

KURODA K, NAKAMOTO S, MIYASHITA Y, ICHINO R, OKIDO M. **Osteoinductivity of HAp films with different surface morphologies coated by the thermal substrate method in aqueous solutions**. Mater. Trans. 2006, 47, 1391–139.

KUSRINI E, SONTANG M. **Characterization of x-ray diffraction and electron spin resonance**: Effects of sintering time and temperature on bovine hydroxyapatite, Radiat. Phys. Chem. 81 (2012) 118-125.

LEPRINCE G, PALIN W.N, HADIS M.A, DEVAUX J, LEHOUP G. **Progress in dimethacrylate-based dental composite technology and curing efficiency**, Dent. Mater. 29 (2013) 139–156.

LEPRINCE J.G, LAMBLIN G, DEVAUX J, DEWAELE M, MESTDAGH M, PALIN W, CORREA J.M, MORI M, SANCHES, H.L, DA CRUZ A.D, JR, E.P, POLA POIATE I.A. **“Silver nanoparticles in dental biomaterials,” International Journal of**

Biomaterials, vol. 2015,Article ID 485275, 9 pages, 2015.

LABELLA R, LAMBRECHTS P, VAN MEERBEEK B, VANHERLE G. **Polymerization shrinkage and elasticity of flowable composites and filled adhesives**. Dent Mater. 1999 Mar;15(2):128-37.

LABELLA R, BRADEN M, DEB S. **Novel hydroxyapatite-based dental composites**. **Biomaterials** 1994;15:1197-00.

LABELLA R, BRADEN M, DEB S, **Biomaterials** 15 (1994)1197.

LACERDA P.N, GUIMARÃES M.C, ROCHA; POIATE E.B, A.B. **Análise da influência do uso de pentóxido de nióbio em matriz de polipropileno para futuro desenvolvimento de um osso esponjoso aplicado na área odontológica.**– Encontro de Ciências e Tecnologia de Materiais. Búzios, RJ – 08 a 11 Outubro 2018.

LACERDA K.A, LAMEIRAS F.S, SILVA V.V. **Avaliação da biodegradação de matrizes porosas à base de hidroxiapatita para aplicação como fontes radioativas em braquiterapia**. Quim. Nova 32, 5 (2009) 1216-1221.

LAMBRECHTS P. K. G. **Degradation of tooth structure and restorative materials: A review**.Wear, 980-986.2006

LANGE F. F. **Powder processing science and technology and increased reability**. Journal of American Ceramic Society. Easton. 1979.

LANGE T.A, ZERWEKH J.E, PEEK R.D, MOONEY V, HARRISON B.H. **Granular tricalcium phosphate in large cancellous defects**. Ann Clin Lab Sci. 1986 Nov-Dec;16(6):467-72.

LARSON TD. **Techniques for achieving realistic color distribution in large composite resin restorations**. J Am Dent Assoc. 1986;112(5):669-72.

LASKY LA. **How integrins are activated**. Nature 1997; 390:15–17.

LAZIC S, ZEC S, MILJEVIC N, MILONJIC S. **The effect of temperature on the properties of hydroxyapatite precipitated from calcium hydroxide and phosphoric acid**. Thermochim Acta. 2001;374(1):13-22.

LE VIET A, JOSE R, REDDY MV, CHOWDARI BVR, RAMAKRISHNA S. **Nb2O5 photoelectrodes for dye-sensitized solar cells: choice of the polymorph**. J Phys Chem C 2010; 114:21795–800. <http://dx.doi.org/10.1021/jp106515k>.

LEE S, YOON H, YOON I, KIM B. **Single crystalline NbO2 nanowire synthesis by chemical vapor transport method**. Bull Korean Chem Soc 2012; 33:839.

LEE YK. **Criteria for clinical translucency evaluation of direct esthetic restorative materials**. Restorat Dent Endod. 2016;41(3):159-66.

LEE YK. **Translucency of human teeth and dental restorative materials and its clinical relevance.** J Biomed Optics. 2015;20(4):045002.

LEGEROS R. Z. **Calcium phosphate-based osteoinductive materials.** Chemical Reviews, Vol.108, pp.4742-4753, 2008.

LEGEROS R. Z. **Calcium Phosphates in Oral Biology and Medicine.** Monographs in Oral Science Home. Vol.15. pp. 1-201, 1991.

LEITUNE VC, COLLARES FM, TAKIMI A, DE LIMA GB, PETZHOLD CL, BERGMANN CP, Samuel SM. **Niobium pentoxide as a novel filler for dental adhesive resin.** J Dent 41:106–113, 2013.

LEITUNE VC, TAKIMI A, COLLARES FM, SANTOS PD, PROVENZI C, BERGMANN CP, SAMUEL SM. **Niobium pentoxide as a new filler for methacrylate-based root canal sealers.** Int Endod J 46:205–210, 2013.

LEITÃO J, HEGDAHL T. **On the measuring of roughness.** Acta Odontologica Scandinavica, Oslo, v. 39, n. 6, p. 379-384, dez. 1981.

LEITE R.C.C, COMIN A, MACHADO JUNIOR D.L, PEREIRA E.S, MITLAG H. E ,QUEIROZ S.R. **Nióbio, uma conquista nacional.** 1988.São Paulo: Editora Duas Cidades.

LEMOA A. F, FERREIRA J. M. F. **Porous bioactive calcium carbonate implants processed by starch consolidation.** Materials Science and Engineering C 11 2000 35–40.

LEPRINC JG, PALIN WM, HADIS MA, DEVAUX J, LELOUP G. **Progress in dimethacrylate-based dental composite technology and curing efficiency.** Dent Mater. 2013; 29(2): 139-56.

LEUNG R.L, FAN P.L, JOHNSTON,W.M .**Post-irradiation polymerization of visible lightactivated composite resin,** J. Dent. Res. 62 (1983) 363–36.

LEVITT G.E, CRAYTON P.H, MONROE E.A, CONDRATE R.A. **Forming methods for apatite prosthesis** J Biomed Mater Res.1969;3:683-685.

LEWIS J. A.; **Materials Colloidal processing of ceramics and composites.** Advances in Applied Ceramics, v. 111, n. 5, p. 246–253, 2012.

LEWIS J.A. **Colloidal Processing of Ceramics.** J Am. Ceram. Soc. 83, p. 2341-2359, 2000.

LI J, LI H, FOK A.S.L, WATTS D.C. **Multiple correlations of material parameters of light-cured dental composites,** Dent. Mater. 25 (2009) 829–836.

LI Y, JIANG T, ZHENG L, ZHAO J. **Osteogenic differentiation of mesenchymal stem cells (MSCs) induced by three calcium phosphate ceramic (CaP)**

powders: a comparative study. Mater Sci Eng C 2017;80:296–300,
<http://dx.doi.org/10.1016/j.msec.2017.05.145>.

LI Y, M L SWARTZ M. L, R W PHILLIPS R. W, B K MOORE B.K, ROBERTS T.A.
Effect of filler content and size on properties of composites. Journal of Dental
 Research, Chicago, v. 64, n. 12, p. 1396-1401, Dec. 1985. PMID: 3001160 DOI:
 10.1177/00220345850640121501

LI CF, MENG FT. **Nano-crystallinite hydroxyapatite synthesized by
 neutralization with the assist of citric acid.** Mater Lett. 2008;62(6-7):932-4.

LI G, WANG X. L, MA, X. M.; J. **Energy Chem.** 2013, 22, 357.

LI P, OHTSUKI C, KOKUBO T, NAKANISHI K, SOGA N, DE GROOT, K., J. **Biomed.**
 Mater. Res., 28, 7-15 (1994).

LIDE DR. **CRC handbook of chemistry and physics.** 85th ed. CRC Press; 2004

LIJIMA S, KIMURA S, GOTO M. **Direct observation of point defects in Nb12O29
 by high-resolution electron microscopy.** Acta Crystallogr Sect A 1973; 29:632–6.
<http://dx.doi.org/10.1107/S0567739473001610>

LIMA, VICTOR HUGO MOREIRA DE. **Caracterização fitoquímica e avaliação da
 atividade biológica de Hirtella racemosa var.** Hexandra (Willd. Ex Schult.) Prance
 (Chrysobalanaceae). / Victor Hugo Moreira de Lima - Recife: O Autor, 2015.

LIN CY, LEE SY, HUANG HM, KEH ES, LIN CT. **Stability of dental composites in
 organic solutions simulating oral environment.** J Dent Res. 1997; 76:321.

LIN H, JIANG S, WU J, SONG F, PEYGHAMBARIAN N, PUN EYB. **Er3+ doped
 Na2O–Nb2O5–TeO2 glasses for optical waveguide laser and amplifier.** J Phys
 Appl Phys 2003; 36:812.

LIN KL, LIU XG, CHANG J, ZHU YJ. **Facile synthesis of hydroxyapatite
 nanoparticles, nanowires and hollow nano-structured microspheres using
 similar structured hard-precursors.** Nanoscale. 2011;3(8):3052-5.

LIN HONG, ZHENG GANG, SHINYA AKIYOSHI. **Effects of rotating fatigue on
 the mechanical properties of microhybrid and nanofiller-containing
 composites.** Dental Materials Journal; 32(3): 476–483; 2013.

LIN J, SUN M, ZHENG Z, SHINYA A, HAN J, LIN H, ZHENG G, SHINYA A.
**Effects of rotating fatigue on the mechanical properties of microhybrid and
 nanofiller-containing composites.** Dental materials journal. 32(3), 476-4783.2013

LIN JIE, SUN MINGLEI, ZHENG ZHIQIANG, SHINYA AKIKAZU, HAN JIANMIN,
 LINDA WANG P. H. **Mechanical Properties of Dental Restorative Materials:
 Relative Contribution of Laboratory Tests.** Appl Oral Sci, 162-167.2003.

LINDAU I, SPICER WE. **Oxidation of Nb as studied by the UV-photoemission**

technique. J Appl Phys 1974; 45:3720–5. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1063/1.1663849>. Acesso em: 12 mai. 2019.

LIU DM, YANG QZ, TROCZYNSKI T, TSENG WJJ. **Structural evolution of solgel-derived hydroxyapatite.** Biomaterials. 2002;23(7):1679-87.

LIU Y. L, SCHOENARS J, GROOT K, WIJN J. R, SCHEPERS E. **Bone Healing in Porous Implants: A Histological and Histometrical Comparative Study on sheep.** Journal of Materials: Materials in Medicine. 2000.

LIU YK, HOU DD, WANG GH. **A simple wet chemical synthesis and characterization of hydroxyapatite nanorods.** Mater Chem Phys. 2004;86(1):69-73.

LIU F. R. WANG, Y. CHENG, X. JIANG, Q. ZHANG, AND M. ZHU. **“Polymer grafted hydroxyapatite whisker as a filler for dental composite resin with enhanced physical and mechanical properties,”** Materials Science and Engineering C, vol. 33, no. 8, pp. 4994–5000, 2013.

LIVAGE J, HENRY M, SANCHEZ C. **Sol-Gel Chemistry of Transition Metal Oxides.** Progress in Solid State Chemistry, 1988.p, 259-341.

LL ZJ, WANG PY, WU ZS. **Preparation of nanosized hydroxyapatite particles at low temperatures.** J Mater Sci. 2005;40(24):6589-91.

LÖFGREN C, WICKSTRÖM C, SONESSON M, LAGUNAS P.T, CHRISTERSSON C **A systematic review of methods to diagnose oral dryness and salivary gland function.** BMC Oral Health. 2012 Aug 8; 12:29. Doi: 10.1186/1472-6831-12-29.

LOGAN T. J, MA Q.Y, TRAINA S.J. **Lead immobilization from Aqueous Solutions and Contaminated Soils Using Phosphate Rocks.** Environ. Sci. Technol. v. 29, p. 1118-1126, 1995.

LOITESCU A, VLASE G, VLASE T, ILIA G, DOCA N. **Synthesis and characterization of hydroxyapatite obtained from different organic precursors by sol-gel method.** J Therm Anal Calorim. 2009;96(3):937-42.

LONDOÑO-RESTREPO S.M, JERONIMO-CRUZ R, RUBIO-ROSAS E, RODRIGUEZ GARCÍA M.E .**The effect of cyclic heat treatment on the physicochemical properties of bio hydroxyapatite from bovine bone,** J. Mater. Sci: Mater. Med. 29 (2018) 2952.

LONGO J. M, KIERKEGAARD P. **The Crystal Structure of NbOPO₄.** Acta Chem. Scand. 1966, 20, 72-78

LOO SCJ, SIEW YE, HO S, BOEY FYC, MA J. **Synthesis and hydrothermal treatment of nanostructured hydroxyapatite of controllable sizes.** J Mater Sci-Mater M. 2008;19(3):1389-97.

LOPES LG, FRANCO EB, PEREIRA JC, MONDELLI RFL. **Effect of lightcuring**

units and activation mode on polymerization shrinkage and shrinkage stress of composite resins. J. Appl Oral Sci. 2008; 16(1): 35-2.

LOPES LG, JARDIM FILHO ADA V, DE SOUZA JB, RABELO D, FRANCO EB, DE FREITAS GC. **Influence of pulse-delay curing on sorption and solubility of a composite resin.** J Appl Oral Sci. 2009; Feb;17(1):27-31

LOPES MB, COSTA LA, CONSANI S, GONINI AJ, SINHORETI MA. **Sem evaluation of marginal sealing on composite restorations using different photoactivation and composite insertion methods.** Indian J Dent Res. 2009 Oct-Dec;20(4):394-9.

LOPES O.F V, MENDONÇA R, SILVA F.B.F, PARIS E.C, RIBEIRO C. **Óxidos de Nióbio: Uma Visão sobre a Síntese do Nb₂O₅ e sua Aplicação em Fotocatálise Heterogênea.** Quim. Nova, Vol. 38, No. 1, 106-117, 2015
<http://dx.doi.org/10.5935/0100-4042.20140280>

LOPES O.F, PARIS E.C, RIBEIRO C. **Synthesis of Nb₂O₅ nanoparticles through the oxidant peroxide method applied to organic pollutant photodegradation: A mechanistic study.** Applied Catalysis B: Environmental, 2014,(144):800-808, DOI: 10.1016/j.apcatb.2013.08.031

LOPES, L. C. **Controle metrológico da cor aplicado à estampa digital de materiais têxteis.** Dissertação (Mestrado) – Metrologia PUC-RIO, Rio de Janeiro, 2009.

LOPES, OSMANDO FERREIRA. **Síntese e caracterização de nanopartículas de Nb₂O₅ e estudo de suas propriedades fotocatalíticas.** São Carlos : UFSCar, 2013. 74 f.

LOPES JH, MAGALHÃES A, MAZALI IO, BERTRAN CA. **Effect of niobium oxide on the structure and properties of melt-derived bioactive glasses.** J Am Ceram Soc 2014;97:3843–52, <http://dx.doi.org/10.1111/jace.13222>.

LOPEZ A, MONTAZEROLGHAEM M, ENGQVIST H, OTT MK, PERSSON C. **Calcium phosphate cements with strontium halides as radiopacifiers.** J Biomed Mater Res B Appl Biomater. 2014;102(2):250-9.

LU H, ROEDER LB, LEI L, POWERS JM. **Effect of surface roughness on stain resistance of dental resin composites.** Jour Esthet Rest Dent 2005; 17(2):103-9.

LU H, STANSBURY JW, NIE J, BERCHTOLD KA, BOWMAN CN. **Development of highly reactive mono-(meth) acrylates as reactive diluents for dimethacrylate-based dental resin systems.** Biomaterials. 2005. 26:1329–1336

LÜBKE M, SUMBOJA A, JOHNSON I. D, BRETT D. J. L, SHEARING P. R, LIU Z, DARR J. **High power nano-Nb₂O₅ negative electrodes for lithium-ion batteries.** Electrochimica Acta, v. 192, p. 363– 369, 2016.

LUIZ BKM. **Resinas Compostas Fotoativadas: Propriedades micro e**

macroscópicas após cura e armazenadas em meios que simulam dieta. [Tese]. Florianópolis: Faculdade de Odontologia, Universidade Federal de Santa Catarina; 2007.

LUIZA E.L.A, OLIVEIRA C.N, LUÍS A. D, GODEIRO S F. R. C, REGALADO M.G: **Comparison of compressive strength between encapsulated glass ionomer cement and powder/liquid cement system**. RFO, Passo Fundo, v. 21, n. 2, p. 191- 195, maio/ago. 2016.

LUSSI A, JAEGGI T AND ZERO D. **The role of diet in the aetiology of dental erosion Caries**. Res. 38 34–44.2004.

LYCKFELDT O, FERREIRA J. M. **Processing of porous ceramics by “Starch Consolidation”**. Journal of European Ceramic Society, Oxford, v. 18, p. 131-140, 1998.

MACÊDO A. A. M. **Estudo de Biopolímeros para Modificação da Porosidade durante à Sinterização da Hidroxiapatita**. Tese (Doutorado) Programa de pós-graduação em biotecnologia (RENORBIO). Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2010.

MACEDO G, RAJ V, RITTER AV. **Longevity of anterior composite restorations**. Journal of Esthetic and Restorative Dentistry 2006;18(6):310 -311.

MACEK M, OREL B. **Electrochromism of sol–gel derived niobium oxide films**. Sol Energy Mater Sol Cells 1998; 54:121–30. [http://dx.doi.org/10.1016/S0927-0248\(98\)00062-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0927-0248(98)00062-2). Macek M, Orel B. Electrochromism of sol–gel derived niobium oxide films. Sol Energy Mater Sol Cells 1998; 54:121–30. [http://dx.doi.org/10.1016/S0927-0248\(98\)00062-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0927-0248(98)00062-2).

MACHADO A. L. S. **Influência da incorporação de silicato de nióbio como carga inorgânica para uma resina composta**. XXX Salão de Iniciação Científica, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2018.

MACIEL A. P, LONGO E, LEITE E. R. **Dióxido de Estanho Nanoestruturado: Síntese e Crescimento de Nanocristais e Nanofitas**. Quim. Nova 2003, 26, 855.

MCCABE J.F, WALLS A.W.G. **Applied Dental Materials, ninth ed., Blackwell Munksgaard**, Oxford, 2008.

MÄDLER L, KRUMEICH F, BURTSCHER P, MOSZNER N. VISIBLY TRANSPARENT & MALACARNE J, CARVALHO RM, DE GOES MF, SVIZERO N, PASHLEY DH, TAY FR, YIU CK, CARRILHO MR. **Water sorption/solubility of dental adhesive resins**. Dent Mater. 2006 Oct;22(10):973-80. Epub 2006 Jan 6

MALLMANN A, JESUS SS, NETO AT, FONTES CM, JACQUES LB. **Resistência flexural de resinas compostas imersas em diferentes líquidos**. Robrac. 2009; 18 (45): 11-7

MALKONDU Ö, TINASTEPE N, AKAN E, KAZAZOĞLU E. **An overview of**

monolithic zirconia in dentistry. Biotechnol Biotechnol Equip. 2016;30(4):644-52.

MAMTA S, UDITAS, BHASIN GK, RAJESH P, AGGARWAL SK. **Oral fluid: composition and functions: A review.** J Pharm Biomed Sci.2013; 37(37), pp. 1932- 1941.

MANAFI S, RAHIMIPOUR MR. **Synthesis of nanocrystalline hydroxyapatite nanorods via hydrothermal conditions.** Chem Eng Technol. 2011;34(6):972-6.

MANDARINO F. **Restaurações Estéticas em Dentes Anteriores.** Disponível em: HTTP:>>http://www.forp.usp.br/restauradora/dentistica/temas/res_est_ant/res_est_ant.html. << Acesso em: 06/03/2019.

MANHART J, CHEN H.Y, HICKEL R. **The suitability of packable resin-based composites for posterior restorations,** J. Am. Dent. Assoc., 132, 5, 639-645, 2001.

MANHART J, KUNZELMANN KH, CHEN HY, HICKEL R. **Mechanical properties of new composite restorative materials.** J Biomed Mater Res. 2000; 53: 353-61. [http://dx.doi.org/10.1002/1097-4636\(2000\)53:4<353::AID-JBM9>3.0.CO;2-B](http://dx.doi.org/10.1002/1097-4636(2000)53:4<353::AID-JBM9>3.0.CO;2-B).

MANO E.B, MENDES L. C. **Introdução a polímeros.** São Paulo: Edgard BlucherLtda, 1999.

MANICONE PF, IOMMETTI PR, RAFFAELLI L. **An overviewof zirconia ceramics: basic properties and clinical applications.**J Dent. 2007;35(11):819-26.

MARCHESI G, BRESCHI L, ANTONIOLLI F, DI LENARDA R, FERRACANE J,CADENARO M. **Contraction stress of low-shrinkage composite materials assessed with different testing systems.** Dent Mater. 2010; 26(10): 947-53.

MARESCA C, PIMENTA L, HEYMANN HO, ZIEMIECKI TL, RITTER AV. **Effect of finishing instrumentation on the margin integrity of resin-based composite restorations.** J Esthet Restor Dent. 2010 Apr;22(2):104-13. doi: 10.1111/j.1708-8240.2010.00320.x.

MARGHALANI HY. **Effect of finishing/polishing systems on the surface roughness of novel posterior composites.** J Esthet Restor Dent. 2010 Apr;22(2):127-38. doi: 10.1111/j.1708- 8240.2010.00324.x.

MAROVIC D, PANDURIC V, TARLE Z, RISTIC M, SARIRI K et al. **Degree of conversion and microhardness of dental composite resin materials.** Journal of Molecular Structure. 2012.

MARTIN N, JEDYNAKIEWICZ N. **Measurement of water sorption in dental composites.** Biomaterials. 1998; 19: 77-83.

MARTINS A. C. O. **Avaliação histomorfométrica comparativa do processo de reparo de defeitos ósseos perenes em calvária de ratos tratados com β - fosfato tricálcio, hidroxiapatita sintética, hidroxiapatita sintética + β - fosfato tricálcio e asso autógeno.** Bauru, 2010.

MARTINS N.H. **Membranas Nanofibrosas Obtidas por Electrospinning Contendo Nanopartículas de Pentóxido de Nióbio e suas Aplicações em Biomateriais.** CENTRO DE DESENVOLVIMENTO TECNOLÓGICO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE PELOTAS, 2019.

MARUCCO JF. **Thermodynamic study of the system NbO₂–Nb₂O₅ at high temperature.** J Solid State Chem 1974; 10:211–8. [http://dx.doi.org/10.1016/0022-4596\(74\)90028-0](http://dx.doi.org/10.1016/0022-4596(74)90028-0).

MARX R.E, SAUNDERS T. R. **Reconstruction and rehabilitation of cancer patients.** Rec preprosthetic and maxillofac surg Philadelphia. 1986.

MASICA D. L, ASH J. T, NDAO M, DROBNY G. P, GRAY J. J., **Toward a Structure Determination Method for Biomineral-Associated Protein Using Combined Solid- State NMR and Computational Structure Prediction,** Structure, vol. 18, pp. 1678–1687, 2010.

MASOOMEH HASANI TABATABAEI, ALIREZA MAHMOUDI NAHAVANDI, SOTUDE KHORSHIDI, SEDIGHE SADAT HASHEMIKAMANGAR. **Fluorescência e Opalescência de Duas Resinas Compostas Dentárias.** Eur J Dent. Outubro 2019; 13(4): 527–534. Publicado online 2019 Dez 31. doi: 10.1055/s-0039-1696899.

MASTER D. H. **Implants:** bone and bone substitutes. Calif Dent Assoc J. 1988.

MATHÉ L.G. **Coronas y puentes de resinas acrílicas.** Buenos Aires: Mundi, 1956.247p

MATINLINNA JP, LASSILA L.V, OZCAN M, YLI-URPO A, VALLITTU P.K, **An introduction to silanes ant their clinical applications in dentistry,** Int. J. Prosthodont. 17, 32 (2004) 155.

MATSUMOTO T, OKAZAKI M, INOUE M, YAMAGUCHI S, KUSUNOSE T, TOYONAGA T. **Hydroxyapatite particles as a controlled release carrier of protein.** Biomaterials 2004; 25:3807—12.

MATSUNO H, YOKOYAMA A, WATARI F, UO M, KAWASAKI T. **Biocompatibility and osteogenesis of refractory metal implants, titanium, hafnium, niobium, tantalum and rhenium.** Biomaterials 2001; 22:1253–62. [http://dx.doi.org/10.1016/S0142-9612\(00\)00275-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0142-9612(00)00275-1)

MAVROPOULOS E. **A hidroxiapatita como absorvedor de metais** [dissertação]. Rio de Janeiro: Fundação Oswaldo Cruz, Escola Nacional de Saúde Pública - Rio de Janeiro

MAVROPOULOS E. **A hidroxiapatita como removedora de chumbo.** Dissertação (Mestrado). Fundação Oswaldo Cruz. Escola Nacional de Saúde Pública e Toxicologia. Rio de Janeiro, 1999.

MAVROPOULUS.E, ROSSI.A.M, COSTA.A.M. **Studies on the Mechanisms of Lead Immobilization by Hydroxyapatite.** Environmental Science and

Technology.v.36, p. 1630-1635, 2002.

MAY KB, RAZZOOG ME, KORAN A 3RD, ROBINSON E. Denture base resins: comparison. MBARKI M, SHARROCK P, FIALLO M, ELFEKI H. **Hydroxyapatite bioceramic with large porosity**. Materias Science & Engineering C, 76, p. 985-990, 2017.

MCCABE JF. **Applied dental materials**. 7. ed. Oxford, England: Blackwell Scientific Publications; 1990. p. 78-86.

MCGUIRE R. G. **Reporting of Objective Color Measurements**. HortScience, v. 27, n. 12), p. 1254- 1255, 1992. Measuring particle size distribution of nanoparticle enabled medicinal products, the joint view of EUNCL and NCI-NCL. A step-by-step approach combining orthogonal measurements with increasing complexity. Journal of Controlled Release, 299, 31–43, 2019.

MEHDAWI I, ABOU NEEL EA, VALAPPIL SP, PALMER G, SALIH V, PRATTEN J. **Development of remineralizing, antibacterial dental materials**. Acta Biomaterialia 2009;5:2525–39.

MEHTA P. K, MONTEIRO P. J. M. **Concrete Microstructure, Properties and Materials**. 3. ed. [s.l.] McGraw-Hill, 2006.

MEIRA C. R, BRAGA F. J. C, PURQUERIO B. M, FORTULAN C. A. **Obtenção de hidroxiapatita submicrométrica de origem bovina por moagem vibratória visando prototipagem rápida**. 55º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 29 de maio a 01 de junho de 2011, Porto de Galinhas, PE, Brasil.

MELO E. F. **Biocompósitos de gelatina de pele e hidroxiapatita de escamas de resíduos do beneficiamento de tilápia do Nilo (Oreochromis niloticus)**. Dissertação apresentada ao Programa de PósGraduação em Química, da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Química. 2017

MENEZES MS, VILELA ALR, SILVA FP, REIS GR, BORGES MG. **Acabamento e polimento em resina composta: reprodução do natural**. Revista Odontológica do Brasil Central. 2014; 23(66): 124-129.

MEREDITH N., SHERRIFF M., SETCHELL DJ., SWANSON SAV. **Measurement of the microhardness and young's modulus of human enamel and dentin using an indentation technique**. Archs oral Biol. 1996; 41(6): 539-545.

MESQUITA R. M. **Desenvolvimento de cerâmicas porosas à base de Nitreto de Silício**. Dissertação Ciências de Tecnologia Nuclear – USP. São Paulo. 2009.

MESQUITA R.V, AXMANN D, GEIS-GERTSTORFER J. **Dynamic visco-elastic properties of dental composite resins**. Dent Mater, n. 22, p.258-267, 2006.

MESTIERI L. B, TANOMARU-FILHO M, GOMES-CORNÉLIO A. L, SALLES L.P, BERNARDI M.I.B, GUERREIRO-TANOMARU J.M. **Radiopacity and**

cytotoxicity of Portland cement associated with niobium oxide micro and nanoparticles. J Appl Oral Sci, v. 22, n. 6, p. 554-559, Nov/Dez. 2014.

MESTRES G, ESPANOL M, XIA W, PERSSON C, GINEBRA M, OTT M. K. **Inflammatory Response to Nano- and Microstructured Hydroxyapatite.** 1 Materials in Medicine, Div. of Applied Materials Science, Dpt. Engineering Sciences, Uppsala University, Uppsala, Sweden, 2 Biomaterials, Biomechanics and Tissue Engineering, Dpt. Materials Science. 2015

MEYER B, GRUEHN R. **Investigation of metastable niobium oxides by transmission electron microscopy.** Comments Inorg Chem 1982; 1:361–77. <http://dx.doi.org/10.1080/02603598208078104>.

MEYER BM, FERRIGNI NR, JE PUTNAM JE, JACOBSEN, NICHOLS DE, MCLAUGHLIN JL. **Camarão de Salmoura: Um bioensaio geral conveniente para constituintes vegetais ativos.** Planta Med.1982 Maio;45(5):31-4. DOI: 10.1055/S-2007-971236

MICHAEL SCHERER H.H. **Innovative production of thin film laser components** 2005; 5963. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1117/12.625226>. Acesso em: 12 jun.2022.

MICHAEL A. S, THOMP-SON . **Microhybrid and nanofiller-containing composites.** Dental materials journal. **Abramovitz:** Science, 123,464(1956).

MILEV A, KANNANGARA GSK, BEN-NISSAN B. **Morphological stability of hydroxyapatite precursor.** Mater Lett. 2003;57(13-14):1960-5.

MILLS RW, JANDT KD, ASHWORTH SH. **Dental composite depth of cure with halogen and blue light emitting diode technology.** Br. Dent. J., London, v.186, p.388-391, 1999.

MILOVAC, FERRER, D; G.G; IVANKOVIC, M; IVANKOVIC, H. **PCL-coated hydroxyapatite scaffold derived from cuttlefish bone: Morphology, mechanical properties and bioactivity,** Mater. Sci. Eng. C 34 (2014) 437-445. MINDAT. <https://www.mindat.org/>, 2017. Acesso em: 11 junho 2020.

MIRANDA DA, BERTOLDO CE, AGUIAR FH, LIMA DA, LOVADINO JR. **Effects of mouthwashes on Knoop hardness and surface roughness of dental composites after different immersion times.** Braz Oral Res. 2011;25(2):168-73. Doi: 10.1590/S1806- 83242011000200012

MIRON L. E. R. D, KOLEVA D. A. **Concrete Durability Cementitious Materials and Reinforced Concrete Properties, Behavior and Corrosion Resistance.** Cham: Springer, 2017.

MIRZAEI A, NERI G. **Microwave-assisted synthesis of metal oxide nanostructures for gas sensing application: a review.** Sensors and Actuators B: Chemical, v. 237, p. 749–775, 2016.

MISCH CE, PEREL ML, WANG HL, SAMMARTINO G, GALINDO-MORENO P, TRISI P, STEIGMANN M, REBAUDI A, PALTI A, PIKOS MA, SCHWARTZ-ARAD D, CHOUKROUN J, GUTIERREZ-PEREZ JL, MARENZI G, VALAVANIS D.K.

Implantsuccess, survival, and failure: the International Congress of Oral Implantologists (ICOI) Pisa Consensus Conference. Implant Dent. 2008 Mar;17(1):5-15. Doi: 10.1097/ID.0b013e3181676059.

MIYAJIWALA JS, KHEUR MG, PATANKAR AH, LAKHA TA. **Comparison of photographic and conventional tooth shade selection:** a clinical evaluation. J Indian Prosthodont Soc. 2017;17(3):273-81.

MIYAZAKI T, KIM H.M, KOKUBO T, KATO H, NAKAMURA T., J. **Sot-Gel Sci. Tech.** 21, 83-88 (2001).

MIYAZAKI T, KIM HYUN-MIN, KOKUBO T, OHTSUKI C, TAKASHI NAKAMURA T: **Apatite-Forming Ability of Niobium Oxide Gels in a Simulated Body Fluid.** Journal of the Ceramic Society of Japan 109 [11] 929-933 (2001).

MICALI B, BASTING RT. **Effectiveness of composite resin polymerization using light-emitting diodes (LEDs) or halogen-based light-curing units.** Breaz Oral Res.2004;18:266-70. doi:10.1590/s1806-83242004000300016

MIZUNO M, FUKUNAGA K. **Analysis of tissue condition based on interaction between inorganic and organic matter in cuttlefish bone.** J Biol Phys. 2013;39(1):123-30. model resin system. Dent. Mater., Copenhagen, v. 13, n. 6, p. 360-364,

MITRA SB, WU D, HOLMES BN. **An application of nanotechnology in advanced dental materials.** J Am Dent Assoc 2003; 134:1382– 1390.

MORRA M. **Acid-base properties of adhesive dental polymers.** Dent Mater 1993;9:375-8.

MOSZNER N, KLAPDOHR S. **Nanotechnology for dental composites.** Int J Nanotechnol . 2004.1:130–156.

MOHAMMAD REZA, SAEED MOHAMMADI, ABDIZADEH H. **Synthesis and characterization of thin films of niobium and indium oxide via the Sol-Gel rotation coating method.** Journal of Materials Science and Technology -Shenyang- 29 (10): 923-928 • junho de 2013 DOI: 10.1016 / j.jmst.2013.06.012

MOHAMMADI S, GOLOBOSTANFARD M. R, ABDIZADEH H. **Synthesis and characterization of thick PZT films via sol–gel dip coating method.** Applied Surface Science. Volume 314, 30 September 2014, Pages 711-71

MOHARAMZADEH K, BROOK IM, SCUTT AM, THORNHILL MH, VAN NOORT R. **Mucotoxicity of dental composite resins on a tissue-engineered human oral mucosal model.** J Dent 2008 May; 36 (5): 331-36.

MOLINA J. **Cavidades para incrustaciones de resinas acrílicas.** Buenos Aires:

Francisco Vallar d, 1944. 97p.

MORAES L.G, ROCHA R.S, MENEGAZZO L.M, DE ARAÚJO E.B, YUKIMITO K, MORAES J.C. **Infrared spectroscopy: a tool for determination of the degree of conversion in dental composites.** J Appl Oral Sci 2008;16:145–9.

MORAES R.R, BOSCATO N, JARDIM P.S, SCHNEIDER L.F. **Dual and self-curing potential of self-adhesive resin cements as thin films.** Oper Dent 2011;36(6):635– 642.

MOBASHERPOUR I, HESHAJIN M S, KAZEMZADEJ A AND ZAKERI M. J. **ALLOYS Compd.** 2007. 430 330.

MONDELLI J. **O que o cirurgião-dentista que prática a Odontologia deve saber a respeito do amálgama dentário.** Full Dent. Sci. 2014;5(19):511-26.

MONDELLI R.F.L., **Uso clínico das resinas compostas em dentes posteriores, Maxi Odonto:** Dentística, 1, 3, 40-45, 1995.

MONTICELLI F, OSORIO R, MAZZITELLI C, FERRARI M, TOLEDANO M. **Limited decalcification/diffusion of self-adhesive cements into dentin.** Journal of Dental Research 2008;87:974–9.

MOON JD, SEON EM, SON SA, JUNG KH, KWON YH, PARK JK. **Effect of immersion into solutions at various pH on the color stability of composite resins with different shades.** Restor Dent Endod. 2015 Nov;40(4):270-6.
<http://dx.doi.org/10.5395/rde.2015.40.4.270>. PMID:26587412.

MORAES RR, BOSCATO N, JARDIM PS, SCHNEIDER LF. **Dual and self-curing potential of self-adhesive resin cements as thin films.** Oper Dent 2011;36(6):635–642.

MOREIRA F.P.M, COUTINHO V, MONTANHER A.B.P, CARO M.S.B, BRIGHENTE A.M.C, PIZZOLATTI M.G. **Flavonóides e terpenos de Baccharis pseudotenuifolia: bioatividade sobre Artemia salina.** Química Nova, v.26, n.3, p.309-311, 2003.

MORENO R. **Reología de suspensiones cerâmicas.** Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Biblioteca de ciências. Madrid, 2005.

MORPHOLOGY. **Journal of Materials Science.** V. 43(7), p 2171–2178, 2007.

MOSMANN T. **Rapid colorimetric assay for cellular growth and survival: application to proliferation and cytotoxicity assays.** J Immunol Methods. 1983; 65: 55-63.

MOSZNER N, SALZ U. **New developments of polymeric dental composites.** Progr Moszner,N., Klapdohr S., “ Nanotechnology for dental composites”. International Journal of Nanotechnnnology , v.1,pp. 130-156,2004.

MOSZNER N, SALZ U, ZIMMERMANN J. **Chemical aspects of self-etching enamel-dentin adhesives: a systematic review.** Dent Mater 2005;21(10):895–910

MOSZNER N, SALZ U. **New developments of polymeric dental materials.** Progress in Polymer Science v. 26.n4;535-576.2001.

MOTA E. G, OSHIMA M.S, BURNETT L.H, PIRES L.A, ROSA R.S. **Evaluation of diametral tensile strength and knop microhardness of five nanofilled composites in dentin and enamel shades.** Stomatologia, Baltic Dental and Maxillofacial Journal. 2006;8:3.

MOTA E G. **Resinas compostas: comparação de propriedades mecânicas.** 2005. Tese (Doutorado em Odontologia) – Faculdade de Odontologia, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.

MOTISUKE M. **Síntese de cimento ósseo a base de (alfa)-TCP e estudo da influência do Mg e Si nas suas propriedades finais.** Tese de Doutorado, UNICAMP. 2010

MOTTA R.G. **Materiais dentários.** Rio de Janeiro: Editora e planejamento Ltda, 1975, 212p. Cap: Compósitos e selantes, p.197-206.25.

MOULY S.J, ORLER J-B, TILLET Y, COUDERT A-C, OBERLI F, PRESHAW P, BERGMANN J-F. **Efficacy of a new oral lubricant solution in the management of psychotropic drug-induced xerostomia.** J Clin Psychopharmacol, 27(5), pp. 437-443, 2007. PMID: 17873673 DOI: 10.1097/jcp.0b013e31814db434

MOURÃO H. A. J. L, LOPES O. F, MALAGUTTI A. R, PARIS E. C, RIBEIRO C. **Hydrothermal synthesis and photocatalytic properties of anatase TiO₂ nanocrystals obtained from peroxytitanium complex precursor Materials Science in Semiconductor Processing.** (2014), doi: 10.1016/j.mssp.2014.01.028.

MOURÃO H. A. J. L, MENDONÇA V.R. **Nanoestruturas em fotocatalise: Uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala nanométrica.** Química Nova, v. 32, n. 8, p. 2181–2190, 2009.

MRAVAK-STIPETIĆ, M. **Xerostomia-diagnosis and treatment.** RAD 514 Medical Sciences, 38(2012), pp. 69-71.

MÜDJEÇİ A, GÖKAY O. **Effect of bleaching agents on the microhardness of toothcolored restorative materials.** J Prosthet Dent. 2006; 95: 286-9.

MUNCHOW EA, FERREIRA AC, MACHADO RM, RAMOS TS, RODRIGUES-JUNIOR SA, ZANCHI CH. **Effect of acidic solutions on the surface degradation of a micro-hybrid composite resin.** Braz Dent J. 2014;25(4):321-6.

MUNGUÍA N, VÁZQUEZ CG, BARBA CP. **Stoichiometric hydroxyapatite obtained by precipitation and sol gel processes.** Revista Mexicana de Física. 2005;51(3):284-93.

MURAKAMI JT, UMETSUBO LS, VALERA MC, ARAÚJO MAM. **Rugosidade superficial de resinas compostas após utilização de jato de bicarbonato ou pasta de pedra-pomes.** RGO, Rev Gaúch Odontol. 2006;54(1):7-10

MURAKAMI S, KATO K, ENARI Y, KAMITAKAHARA M, WATANABE N, IOKU K, MURALITHRAN G, RAMESH S. **The effects of sintering temperature on the properties of hydroxyapatite.** Ceram Int 2000; 26:221-230.

MURUGAN R, RAO KP. **Grafting of glycidyl methacrylate upon coralline hydroxyapatite in conjugation with demineralized bone matrix using redox initiating system.** Macromolecules 2003; 11: 14-8.

MURUGAN R, RAMAKRISHNA S. **Coupling of therapeutic molecules onto surface modified coralline hydroxyapatite.** Biomaterials 2004; 25:3073-80.

MURRIETA-PAZOS I, GAIANI C, GALET L, SCHER, J. **Composition gradient from surface to core in dairy powders: Agglomeration effect.** Food Hydrocolloids, 2012. 26, 149–158.

MURRIETA-PAZOS I, GALET L, ROLLAND C, SCHER J, GAIANI C. **Interest of energy dispersive X-ray microanalysis to characterize the surface composition of milk powder particles.** Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2013. 111, 242–251.

MURPHY JN, SCHNEIDER C, MAILÄNDER L, LEPILLET Q, HAWBOLDT K, KERTON F.M, **Wealth from waste: Blue mussels (*Mytilus edulis*) offer up a sustainable source of natural and synthetic nacre,** Green Chem. 21 (2019) 3920–3929. n. 5, p. 395-400, 2001.

MÜDJEÇİ A, GÖKAY O. **Effect of bleaching agents on the microhardness of toothcolored restorative materials.** J Prosthet Dent. 2006; 95: 286-9.

NAITO K, KAMEGASHIRA N, SASAKI N. **Phase equilibria in the system between NbO₂ and Nb₂O₅ at high temperatures.** J Solid State Chem 1980; 35:305–11. [http://dx.doi.org/10.1016/0022-4596\(80\)90526-5](http://dx.doi.org/10.1016/0022-4596(80)90526-5).

NAKABAYASHI N, KOJIMA K, MASHUARA E. **The promotion of adhesion by the infiltration of monomers into tooth substrates.** J Biomed Mater Res, v.16, n.3, p.265-73, 1982 nanocomposite restoratives and biomimetics. Clin Cosm Investig Dent. 2009; 1: 47–61 Nanoparticle Res. 2006;8:323-33 nanostructures. Int J Appl Ceram Technol. 2013; 10(5): 814–38.

NAOU S. J, ELLAKWA A, MORGAN L, WHITE K, MARTIN F. E, LEE I. **B.Polymerization profile analysis of resin composite dental restorative materials in real time.** Journal of dentistry, 40(1), 64-70.2012

NARVAI PC. **O mercúrio não é vilão.** Jornal Odonto. 2014

NASCIMENTO A. A, ESSENTIAL OIL ,FLORAL BUDS NEIRA I. S, GUITIÁN F, TANIGUCHI T, WATANABE T, YOSHIMURA M, NEME A.L, FRAZIER KB,

ROEDER LB, DEBNER TL. **Effect of prophylactic polishing protocols on the surface roughness of esthetic restorative materials.** Oper Dent 2002;27:50–8.

NETO A.S, FONSECA A.C, ABRANTES J.C.C, COELHO J.F, FERREIRA. J.M **Surface functionalization of cuttlefish bone-derived biphasic calcium phosphate scaffolds with polymeric coatings,** Mater. Sci. Eng. C 105 (2019) 110014

NEVES AA, COUTINHO E, POITEVIN A, VAN DER SLOTEN J, VAN MEERBEEK B, VAN OOSTERWYCK H. **Influence of joint component mechanical properties and adhesive layer thickness on stress distribution in micro-tensile bond strength specimens.** Dent Mater. 2009; 25: 4-12

NEVES A.D, DISCACCIATI J.A.C, ORÉFICE R.L, JANSEN W.C .**Correlation between degree of conversion, microhardness and inorganic content in composites.** Brazilian Oral Research, São Paulo, v. 16, n. 4, p. 349-354, Oct./Dec. 2002. <https://doi.org/10.1590/S1517-74912002000400012>

NEVES J. B. **Enxertos Ósseos.**Capítulo 7In: Implantodontia Oral. Primeira edição. Belo Horizonte: Traccio, 2001.

NICO C, MONTEIRO T, GRAÇA M. P. F. **Niobium oxides and niobates physical properties:** Review and prospects. Progress in Materials Science, v. 80, p. 1–37, 2016.

NICO C, SOARES MRN, RODRIGUES J, MATOS M, MONTEIRO R, GRAÇA MPF.**Sintered NbO powders for electronic device applications.** J Phys Chem C 2011; 115:4879–86. <http://dx.doi.org/10.1021/jp110672u>.

NITRIDES. **Catalysis Today.** Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam. 15 (1992) 179-200

NIU Q, ZHAO C, JING Z. **An evaluation of the colorimetric assays based on enzymatic reactions used in the measurement of human natural cytotoxicity.** J Immunol Methods. 2001; 251: 11-9

NOLDIN V.F, MONACHE F.D, YUNES R.A. **Composição química e atividade biológica de Cynara scolymus L. cultivada no Brasil.** Química Nova, São Paulo, v.26, n.3, p.331-334, 2003.

NOMOTO R, MCCABE JF, NITTA K, HIRANO S. **Relative efficiency of radiation sources for photopolymerization.** Odontology. 2009; 97: 109- 14.

NOMURA D. A, ENOKI T. A, GOLDMAN C, LAMY M. T. **Espalhamento Dinâmico de Luz.** Instituto de Física, Universidade de São Paulo, 2013.

NOMURA Y, TESHIMA W, KAWAHARA T, KAWAHARA T, TANAKA N, ISHIBASHI H. **Genotoxicity of dental resin polymerization initiators in vitro.** J Mater Sci Mater Med 2006 Jan.; 17 (1): 29-32.

NOORT R.V. **Introdução aos materiais dentários**, 3ed., Rio de Janeiro, Elsevier, 2010.

NOWAK I, ZIOLEK M. **Niobium compounds**: preparation, characterization, and application in heterogeneous catalysis. Chem Rev 1999; 99:3603–24. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1021/cr9800208>. Acesso em 12 jun. 2021.

NUDELMAN F, SOMMERDIJK NAJM. **Biomineralization as an inspiration for materials chemistry**. Angew Chem Int Ed 2012; 51:6582–96.

NUNES X.P, MAIA G.L.A, ALMEIDA JR.G.S, PEREIRA F. O, LIMA E. O, NUSAVICE K.J, SHEN C, RAWLS H.R, PHILLIPS. **Materiais dentários** 12 ed., Rio de Janeiro, Elsevier, 2013.

O'HARA A, DEMKOV AA. **Nature of the metal-insulator transition in NbO₂**. Phys Rev B 2015; 91:094305.

OBATA A, TAKAHASHI Y, MIYAJIMA T, UEDA K, NARUSHIMA T, KASUGA T. **Effects of niobium ions released from calcium phosphate invert glasses containing Nb₂O₅ on osteoblast-like cell functions**. ACS Appl Mater Interfaces 2012;4:5684–90, <http://dx.doi.org/10.1021/am301614a>.

OBICI AC, SINHORETI MAC, FROLLINI E, CORRER SOBRINHO L, GOES MF, HENRIQUES GEP. **Monomer conversion at different dental composite depths using six light-curing methods**. Polym Test. 2006; 25: 282-8.

O'BRIEN WJ, HEMMENDINGER H, BOENKE KM, LIINGER JB, GROH CL. **Color distribuon of there regions of extracted human teeth**. Dente Mater. 1997, 13(3): 179-85

ODY K S. **Estudo das Propriedades do Óxido de Nióbio a partir de uma Perspectiva Computacional**. Universidade Tecnológica Federal do Paraná Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais f.75. Londrina. 2018.

OFUDJE E. A. RAJENDRAN A, ADEOGUN A. I, IDOWU M. A, KAREEM S. O, OHGUSHI H ,DOHI Y, TAMAI S, TABATA S. **Osteogenic differentiation of marrow stromal stem cells in porous hydroxyapatite ceramics**. J Biomed Mater Res 1993; 27:1401-1407.

OHTSUKI C, KOKUBO T, YAMAMURO T., J. **Mechanism of apatite formation on CaO-SiO₂-P₂O₅ glasses in a simulated body fluid**. Journal of Non-Crystalline Solids Volume 143, 1992, Pages 84-92 [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(05\)80556-3](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(05)80556-3)

OKADA M, FURUZONO T. **Low-temperature synthesis ofnanoparticle-assembled, transparent, and low-crystallizedhydroxyapatite blocks**. J Colloid Interface Sci 2011; 360:457—62

OKAZAKI Y, ASAO S, RAO S, TATEISHI T., **Effects of Ti, Al and V**

Concentrations on Cell Viability J. Jpn. Metal, (1998) Vol.39. No.10 p. 1053-1062.
<https://doi.org/10.2320/matertrans1989.39.1053>

OKAZAKI Y, RAO S, ITO Y, TATEISHI, T., **Corrosion Resistance, Mechanical Properties, Corrosion Fatigue Strength and Cytocompatibility of New Ti Alloys Without Al and V Biomaterials.** 1998 Jul;19(13):1197-215.
[https://doi.org/10.1016/s0142-9612\(97\)00235-4](https://doi.org/10.1016/s0142-9612(97)00235-4)

OKAZAKI A, KOSHINO T, SAITO T, TAKAG T. **Osseous tissue reaction around hydroxyapatite block implanted into proximal metaphysis of tibia of rat with collageninduced arthritis.** Biomaterials.21(5). P.483-487, 2000.

OKUBO SR, KANAWATI A, RICHARDS MW, CHILDRESS S. **Evaluation of visualand instrument shade matching.** J Prosthet Dent 1998;80:642–8

OLIVEIRA I. R, STUDART A. R, PILEGGI R. G, PANDOLFELLI V. C. **Dispersão eempacotamento de partículas – princípios e aplicações em processamento cerâmico.** 1 ed. Fazendo Arte Editorial. São Paulo. 2000.

OLIVEIRA A. R. B. **Estudo eletroquímico da corrosão de aço revestido com a liga Al90Si10.**2012. 54 p. dissertação (mestrado em química) – Mestrado em Química da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, Portoo, 2012

OLIVEIRA C. J, PALMA E. S, SALES W. F. **Sensibilidade na análise de forma em função da quantidade de harmônicas por revolução.** In: COBEFCongresso Brasileiro de Engenharia de Fabricação, 4, 2007, Estância de São Pedro. Anais eletrônicos Disponível em:
<https://www.abcm.org.br/anais/cobef/2007/files/091006255.pdf> . Acesso em 08 agos. 2020.

OLIVEIRA, E. E. M. **Estudo de sinterização e análise microestrutural de aluminacarbetode boro (Al2O3 – B4C).** Dissertação (Mestrado na Área de Concentração em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – Universidade de São Paulo, São Paulo. 1995.

ORÉFICE R.L, PEREIRA M.M, MANSUR S.H. **Biomateriais:** Fundamentos e Aplicações, Cultura Médica, Rio de Jeniro, vol 1.2006.

ÖRTENGREN U, ANDERSSON F, ELGH U, TERSELIUS B, KARLSSON S.**Influence of pH and storage time on the sorption and solubility behaviour of three composite resin materials.** J ORAL dent. 2001 a; 29 (1): 35-41.

ÖRTENGREN U, WELLENDOFF H, KARLSSON S, RUYTER IE. **Water sorption and solubility of dental composite andidentification of monomers released inan aqueous environment.** J ORAL REHABIL. 2001 a; 28 (12):1 106-15.

OSBORNE BG; FEARRN T. **Ô Nearinfrared spectroscopy in food analysis.** Longman ScientiPc and Technical, Essex, 1986.

OYAMA S. T. **Preparation and Catalytic Properties of Transition Metal Carbides**

and Ozel E, Korkmaz Y, Attar N, Karabulut E. **Effect of one-step polishing systems on surface roughness of different flowable restorative materials.** Dent Mat. 2008;27:755–64 p 85–91, 2018

PACHECO W. F, SEMAAN F.S, DE ALMEIDA V.G.K, RITTA A.G.S.L, AUCÉLIO, R.Q. **Voltametrias:** Uma breve revisão sobre os conceitos. Virtual Química, v.5, n.4, p. 516-537, 2013.

PADMANABHAN SK, BALAKRISHNAN A, CHU MC, LEE YJ, KIM TN, CHO SJ. **Sol-gel synthesis and characterization of hydroxyapatite nanorods.** Particuology. 2009;7(6):466- 70.

PADILLA S, CARRODEGUAS R G AND VALLET-REG M . **J. Eur. Ceram. Soc.**2004 24 2223.

PAL A, NASKER N, PAUL S, CHOWDHURY A.R, SINHA A, M. **Strontium doped hydroxyapatite from Mercenaria clam shells:** Synthesis, mechanical and bioactivity study. J Mech Behav Biomed Mater . 2019 Feb;90:328-336. doi: 10.1016/j.jmbbm.2018.10.027

PANDOLFELLI V. C, OLIVEIRA I. R. DE, STUDART A. R, PILEGGI R. G. **Dispersão e empacotamento de partículas:** princípios e aplicações com processamento cerâmico. São Paulo: Fazendo Arte Editorial, 2000, p. 9 - 12.

PANDA N.N, K. PRAMANIK, L.B SUKLA, BIOPROC. **Biosyst. Eng.** 37, 3 (2013) 433.

PARAVINA RD, POWERS JM. **Esthetic color training in dentistry**, vol. 1. Mosby, St Lois: Elsevier; 2004. p. 3–47.

PARAVINA RD, ROEDER L, LU H, VOGEL K, POWERS JM. **Effect of finishing and polishing procedures for the surface roughness, brightness and color of the resin based composites.** J Am Dent. 2004;17:262-66

PARK M-S, CHUNG J-W, Y-K KIM Y-K, CHUNG S-C, KHO H-S. **Viscosity and wettability of animal mucin solutions and human saliva.** Oral Diseases, 13, pp. 181-186, 2007. PMID: 17305620 DOI: 10.1111/j.1601-0825.2006.01263.x

PASCUAL J, CAMASSEL J, MATHIEU H. **Fine structure in the intrinsic absorption edge of TiO₂.** Phys Rev B .1978; 18:5606–14. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.18.5606>.

PASCUAL J, CAMASSEL J, MATHIEU H. **Resolved quadrupolar transition in TiO₂.** Phys Rev Lett 1977; 39:1490–3. Phys Ver Lett.39.1490. <http://dx.doi.org/10.1103/>

PATEL N, MOODLEY T, RANCHOD H. **Comparison of colour differences in visual versus spectrophotometric shade matching.** S Afr Dent J. 2015;70(9):402-7.

PATHARE P. B, OPARA U. L., AL-SAID F. A. **Colour Measurement and Analysis in Fresh and Processed Foods: A Review.** Food Bioprocess Technol. v. 6 p. 36–60, 2013.

PATTANAYAK. D. K. **Synthesis of organic derived hydroxyapatite scaffold from pig boné waste for tissue engineering applications.** Advanced Powder Technology. v. 29. n. 1. p. 1-8. 2018.

PAUL S, PAL A, CHOUDHURY A.R, BODHAK S, BALLA V.K, SINHA A, DAS M: **Effect of trace elements on the sintering effect of fish scale derived hydroxyapatite and its bioactivity,** Ceram. 43 (2017) 15678-15684.

PAUL W, SHARMA CP. **Development of porous spherical hydroxy-apatite granules:** application towards protein delivery. J Mater Sci Mater Med 1999; 10:383—8.

PAULINE SA, RAJENDRAN N. **Corrosion behaviour and biocompatibility of nanoporous niobium incorporated titanium oxide coating for orthopaedic applications.** Ceram Int 2017;43:1731–9, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.08.207>.

PAWLOWSKA E, POPLAWSKI T, KSIAZEK D, SZCZEPANSKA J, BLASIAK J. **Genotoxicity and cytotoxicity of 2-hydroxyethyl methacrylate.** Mutat Res. 2010;696:122-129.

PAZ A, GUADARRAMA D, LOPEZ M, GONZALEZ JE, BRIZUELA N, ARAGON J. **A comparative study of hydroxyapatite nanoparticles synthesized by different routes.** Quim Nova. 2012;35(9):1724-7.

PELKA M, C. DANZL, W. DISTLER, A. **Petschelt: A new screening test for toxicity testing of dental materials.** Journal of Dentistry 28 (2000) 341–345.

PEREIRA A. P. D. **Densificação de corpos cerâmicos à base de alumina via tecnologia de moldagem por géis.** Dissertação para obtenção do título de mestre, IME, 1996.

PEREIRA, S.G., FULGENCIO, R., NUNES, T.G., TOLEDANO, M., OSORIO, R., CARVALHO, R.M. **Effect of curing protocol on the polymerization of dual-cured resin cements.** Dent. Mater. 26,710–718.2010.

PEREIRA A.P.V, VASCONCELOS W.L, ORÉFICE R.L. **Novos Biomateriais: Híbridos Orgânico-Inorgânicos Bioativos.** Polímeros, v.9, n.4, 1999.

PEREIRA ASR, PIRES MM, FIGUEIREDO JAP, MOTA EG, PIRES LAG. **Análise dos níveis de cinza de 4 resinas compostas microhíbridas utilizando um sistema de radiografia digital direto.** Rev Odonto Ciência. 2005; 20(47): 3-10.

PEREIRA M.A. **Gestão e Tecnologias para o Reaproveitamento de Resíduos e Efluentes de Clínicas Odontológicas:** Análise da Experiência da Faculdade de Odontologia de Bauru (FOB/USP) e Proposta para a Faculdade de Odontologia de

Lins (FOL/UNIMEP). Santa bárbara d'oeste: UNIMEP; 2004.208p. Mestrado.

PEREIRA S.K, PASCOTTO R.C, CARNEIRO F.P. **Avaliação dos aparelhos fotopolimerizadores utilizados em clínicas odontológicas.** JBD, Jornal Brasileiro de Dentística & Estética, Curitiba, v.1, n.4, p., 2002.

PEREIRA R.C.A. **Revisão taxonômica do gênero Ichthyothere Mart.** (Heleiantheae – Asteraceae). Tese (Doutorado em Botânica) – Universidade Federal Rural de Pernambuco. 2001. 223 p.

PERIASAMY P, GUTHREY HL, ABDULAGATOV AI, NDIONE PF, BERRY JJ, GINLEY DS. **Metal–insulator–metal diodes: role of the insulator layer on the rectification performance.** Adv Mater 2013; 25:1301–8.
<http://dx.doi.org/10.1002/adma.201203075>.

PETERSON M.B., “**Classification of wear processes**”, **Wear Control Handbook.** Peterson, M.B. and Winer, W.O., eds., ASME, New York 1980, pp. 9-15, citado por: Suski, C.A., 2004, “Estudo do Efeito de Tratamentos e Revestimentos Superficiais na Vida de Ferramentas de Conformação Mecânica à Frio”, Dissertação de mestrado. UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA.

PETROV O.E, DYULGEROVA .E, PETROV L, POPOVA. R. **Characterization of calcium phosphate phases obtained during the preparation of sintered biphasic Ca-P ceramics.** Mater Lett. 2001;48(3-4):162-7.

PEUTZFELDT, A. **Resin composites in dentistry: the monomer systems.** Eur.J. Oral Sci. Munksg aard, v.105, n.2, p.97-116, Jan. 1997.

PICONI C, MACCAURO G. **Zirconia as a ceramic biomaterial.** Biomaterials. 1999;20(1):1-25

PHAM VIET NAM, NGUYEN VAN HOA; TRANG SI TRUNG: **Properties of hydroxyapatites prepared from different fish bonés.** Ceramics internacional.p.1-7. 2019. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.06.280>

PHILLIPS RW. **Skinner materiais dentários.** 9. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1993; 334 photoinitiator level on properties of a light-cured and post-cure heated

PIETERS IY, DE MAEYER EAP, VERBEECK RMH. **Influence of Na⁺ on the stoichiometry of carbonated hydroxyapatite obtained by the hydrolysis of octacalcium phosphate.** Inorganic Chemistry. 1998;37(24):6392-5.

PILLO R, CARDASH HS. **Pos irradiation polymerization of diferente interior and posterior visible light-activated resin composites.** Dent Mater. 1992; 8(5):299- 304.

PINNA N, ANTONIETTI M, NIEDERBERGER M. **A Novel Nonaqueous route to V₂O₃ and Nb₂O₅ nanocrystals.** Colloids Surf. 2004. A 250.p.211-213.

PINNA R, CAMPUS G, MURA I, MILIA E. **Xerostomia induced by radiotherapy: an**

overview of the physiopathology, clinical evidence, and management of the oral damage. *Therapeutics and Clinical Risk Management*, 11, 171-188.

PIORINO F. N. **Sobre as variáveis que afetam a avaliação do módulo de ruptura em ensaios de flexão**. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal de São Carlos. 1990.

PIRES J.A. F, ELIZABETH C, DENEHY, GERALD E, SWIFT JR, EDWARD J. **Effects of curing tip distance on light intensity and composite resin microhardness**. *Quintessence Int.*, Berlin, v.24, p.517-521, 1993.

PIRES A. L. R, BIERHALZ, A. C. K, MORAES Â. M. **Biomaterials: Types, Applications, and Market**. *Quim. Nova* 38, 957–971 (2015).

PIRES LUIZ ANTONIO GAIESKI. **Comparação de propriedades mecânicas e do conteúdo de carga de cinco resinas compostas com nanopartículas** / Luiz Antonio Gaieski Pires. Porto Alegre, 2008. 103 f. Tese (Doutorado) – Faculdade de Odontologia. Programa de Pós- Graduação em Odontologia, Área de Materiais Dentários. PUCRS, 2008. Orientador: Prof. Dr. Eduardo Gonçalves Mota 1. Resinas Compostas. 2. Nanopartículas. 3. Materiais Dentários. 4. Propriedades Mecânicas. I. Título. CDD : 617.675.

PODAROPOULOS L, VEIS A.A, PAPADIMITRIOU S, ALEXANDRIDIS C, KALYVAS D. **Bone regeneration using beta-tricalcium phosphate in a calcium sulfate matrix**. *J Oral Implantol*. 2009;35(1):28-36.

POLYZOIS GL, YANNIKAKIS SA, ZISSIS AJ. **Color stability of visible-light-cured, hard direct denture reliners: an in vitro investigation**. *Int J Prosthodont* 1999;12:140-6.

POSKUS LT, PLACIDO E, CARDOSO PE. **Influence of placement techniques on Vickers and Knoop hardness of class II composite resin restorations**. *Dent Mater* 2004;20:726–32.

PRADO AGS, JURANDIR EAF, DE JOCILENE RS, TORRES D. **Ammonium complex of niobium as a precursor for thehydrothermal preparation of cellulose acetate/Nb2O5photocatalyst**. *J Mol Catal A Chem* 2005; 2:115–9

PRADO DA SILVA, M. H. **Recobrimento de titânio com hidroxiapatita: Desenvolvimento do processo de deposição eletrolítica e caracterização biológica in vitro**. Tese (Doutorado em Ciências em Engenharia Metalúrgica e de Materiais), Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, 1999.

PRAMANIK S, AGARWAL AK, RAI KN, GARG A. **Development of high strength hydroxyapatite by solid-state-sintering process**. *Ceram Int*. 2007;33(3):419-26.

PRADHAN D, WREN AW, MISTURE ST, MELLOTT NP. **Investigating the structure and biocompatibility of niobium and titanium oxides as coatings for orthopedic metallic implants**. *Mater Sci Eng C* 2016;58:918–26, <http://dx.doi.org/10.1016/j.msec.2015.09.059>.

PRADEEP PREMKUMAR K, DURAIPANDY N, KIRAN MANIKANTAN SYAMALA, RAJENDRAN N. **Antibacterial effects, biocompatibility and electrochemical behavior of zinc incorporated niobium oxide coating on 316L SS for biomedical applications** — ScienceDirect n.d.

<https://www.sciencedirect.com/eaz45.periodicos.capes.gov.br>

/science/article/pii/S0169433217325813?via%3Dihub. [Accessed 21 October 2017.

PUVVADA N, PANIGRAHI P.K, PATHAK A. **Room temperature synthesis of highly hemocompatible hydroxyapatite, study of their physical properties and spectroscopic correlation of particle size**, *Nanoscale* 2 (2010) 2631–2638, Disponivel em: <https://doi.org/10.1039/c0nr00611d>.

QIU CF, XIAO XF, LIU RF. **Biomimetic synthesis of spherical nanohydroxyapatite in the presence of polyethylene glycol**. *Ceram Int.* 2008;34(7):1747-51.

QIU Y, SMYTH D, KIMMEL J. **The stabilization of niobium-based solid electrolyte capacitors**. *Acta Passiva Electron Compon* 2002; 25:201–9.

RABA-PAÉZ, A.M, FALCONY-GUAJARDO.C, IVAN SUPELANO-GARCÍA I, MIRYAM R. JOYA. **Niobium Pentoxide Samples with Addition of Manganese at Different Concentrations and Calcination Temperatures Applied in the Photocatalytic Degradation of Rhodamine B**. *Appl. Sci.* 2020, 10, 4257; doi:10.3390/app10124257

RADOVIC I, MONTICELLI F, GORACCI C, VULICEVIC ZR, FERRARI M. **Self-adhesive resin cements: a literature review**. *J Adhes Dent* 2008;10(4):251–258.

RAMAY H. R, ZHANG.M. **Preparation of porous hydroxyapatite scaffolds by combination of gel casting and polymer sponge methods**. *Biomaterials*, 3293-3302, 2003.

RAMESH S, LOO Z.Z, TAN C.Y, CHEW W.K, CHING Y.C, TARLOCHAN F, CHANDRAN H, KRISHNASAMY S, BANG L.T, SARHAN A.A. **Characterization of biogenic hydroxyapatite derived from animal bones for biomedical applications**, *Ceram. Int.* 44 (2018) 10525-10530.

RAMÍREZ G, RODIL SE, ARZATE H, MUHL S, OLAYA JJ. **Niobium based coatings for dental implants**. *Appl Surf Sci* 2011; 257:2555–9.

RAMIREZ-GUTIERREZ C.F, PALECHOR-OCAMPO A.F, S.M, LONDOÑO-RESTREPO B.M, MILLÁN-MALO, RODRIGUEZ-GARCÍA M.E. **Cooling rate effects on thermal, structural, and microstructural properties of bio-hydroxyapatite obtained from bovine bone**, *J. Biomed. Mater. Res. B: Appl. Biomater.* 104 (2016) 339-344.

RANI ROZINA A, ZOOLFAKAR A.S, O'MULLANE A.P, AUSTIN M.W, ALANTAR-ZADEH K. **Thin films and nanostructures of niobium pentoxide: fundamental properties, synthesis methods and applications**. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 2, n. 38, p. 15683-15703, 2014.

RAVARIAN R, MOZTARZADEH F, SOLATI HASHJIN M, RABIEE S.M, KHOSHAKHLAGH P, TAHRIRI M. **Synthesis, characterization and bioactivity investigation of bioglass/hydroxyapatite composite**. Ceram. Int. 36 (2010) 291-297.

REBÓSSIO A.D. **Restaurações dentárias com resinas acrílicas e coronas, incrustaciones y puentes**. Buenos Aires: [s.n.], 1942.

REES JS, JACOBSEN PH. **The polymerization shrinkage of composite resins**. Dent Mater, 1989; 5:41-4.

REIS A.C, CASTRO D.T, SCHIAVON M.A, SILVA L, AGNELLI J.A.N. **Microstructure and Mechanical Properties of Composite Resins Subjected to Accelerated Artificial**. Aging Brazilian Dental Journal; 24(6): 599-604; 2013 <https://doi.org/10.1590/0103-6440201302263>

REIS P.R.S, OLIVEIRA R.R, SANTANA J.G, RANGARI V.K, LOURENÇO F.R, MOURA S. A. B. **Bio-hidroxiapatita obtido a partir de resíduos renováveis aplicado a regeneração óssea: sínteses e caracterização**; 14º Congresso da Sociedade Latino Americana de Biomateriais, Órgãos Artificiais e Engenharia de Tecidos – SLABO Pécora JD. Guia prático sobre resíduos de amálgama odontológico. Projeto FAPESP. 2017;01/01065-1.3-

REIS A, LOGUERCIO A. D. **Materiais dentários diretos: dos fundamentos à aplicação clínica**. São Paulo: Santos Editora, 2007.

RENCZ A, HICKEL R, ILIE N. **Curing efficiency of modern LED units**. Clin Oral Investig. 2012; 16: 173-9.

REZNICHENKO LA, AKHNAZAROVA VV, SHILKINA LA, RAZUMOVSKAYA ON, DUDKINA SI. **Invar effect in n-Nb2O5, aht-Nb2O5, and LNb2O5**. Crystallogr Rep 2009; 54:483–91. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1134/S1063774509030183>. Acesso em: 12 jun.2019. pg. 202–210, 2017.

RIBEIRO, CHRISTIANE, BRESSIANI, JOSÉ CARLOS; HELENA, ANA. **A study of the consolidation method with albumin to obtain porous B-TCP ceramics**. Materials Research. v.10, p.01/887 - 04, 2007.

RIBEIRO D. V. (ED.). **Corrosão em estruturas de concreto armado: teoria, controle e métodos de análise**. Rio de Janeiro: Elsevier, 2014.

RIBEIRO D.V, SOUZA C.A.C, ABRANTES J.C.C. **Uso da Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) para monitoramento da corrosão em concreto armado**. REVISTA IBRACON DE ESTRUTURAS E MATERIAS, São Paulo, v.8, n.4, p. 539-546, jul./ago. 2015. Disponível em: <
http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S1983-41952015000400529&script=sci_arttext&tlng=pt>. Acesso em: 12 jun. 2018

RIBEIRO BC, BOAVENTURA JM, BRITO-GONCALVES J, RASTELLI AN, BAGNATO VS, SAAD JR. **Degree of conversion of nanofilled and microhybrid composite resins photo-activated by different generations of LEDs.** J Appl Oral Sci 2012;20:212-7. doi:10.1590/s1678-77572012000200015

RICHERSON, D. W., **Modern Ceramic Engineering. Properties, Processing and Use in Design.** Segunda Edição. Editora Marcel Dekker. 1992.

RIESTER L, BLAU PJ, LARA-CURZIO E, BREDER K. **Nanoindentation with a Knoop indenter.** Thin Solid Films. 2000; 377-378: 635-639.

RIGO ECDS, GEHRKE SA, CARBONARI M. **Síntese e caracterização de hidroxiapatita obtida pelo método da precipitação; Synthesis and characterization of hydroxiapatite formed by precipitation process.** Rev dental press periodontia implantol. 2007;1(3):39-50.

RIMAI DS, SLADEK RJ. **Pressure dependences of the elastic constants of semiconducting NbO₂ at 296 K.** Phys Rev B 1978; 18:2807.
<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.18.2807>.

RIMOLA A, ASCHI M, ORLANDO R, UGLIENGO P. **Does adsorption at hydroxyapatite surfaces induce peptide folding?** Insights from large-scale B3LYP calculations. J Am Chem Soc 2012;134(26):10899—910.

RIMOLA A, SAKHNO Y, BERTINETTI L, LELLI M, MARTRA G, UGLIENGO P. **Toward a surface science model for biology: glycine adsorption on nanohydroxyapatite with well-defined surfaces.** J Phys Chem Lett 2011; 2:1390—4.

RÍOS HERNÁNDEZ; CAÑAS J.C, DAVIDENKO N, KRAEL L.R ,PÉREZ A.G, PÉREZ K, GÁRCIGA J.L.B. **Evaluación toxicológica in vitro de materiales poliméricos de restauración dental compuestos por BIS-GMA.** Anuario Toxicología, v. 1, n. 1, p. 65-72, 2001.

RIPAMONTI U, CROOKS J, KHOALI L, RODEN L. **The induction of bone formation by coral-derived calcium carbonate/hydroxyapatite constructs.** Biomaterials 2009; 30:1428-1439.

RIPAMONTI U. **Osteoinduction in porous hydroxyapatite implanted in heterotopic sites of different animal models.** Biomaterials 1996; 17:31- 35.

RISTIC M, POPOVIC S, MUSIC S. **Sol-gel synthesis and characterization of Nb₂O₅ powders.** Materials Letters, v. 58, n. 21, p. 2658—2663, 2004.

RIZZATI-BARBOSA CM, DEL BEL CURY AA, PANZERI H. **Influência da sorção de água e do processo de polimerização por energia de microondas na adaptabilidade de próteses totais.** Rev Odontol Univ São Paulo. São Paulo. 1995; 9(3):197-206.

ROBERTSON J. **Electronic structure of SnO₂, GeO₂, PbO₂, TeO₂ and MgF₂.** J Phys C: Solid State Phys 1979; 12:4767. <http://dx.doi.org/10.1088/0022->

[3719/12/22/018.](#)

ROBINSON A. B, MAN K.F ,LY M. P, ANTHONY, J. F. **Catehpool and L. Pauling:** Science 149, 1255 (1965).

ROCHA JHG, LEMOS AF, AGATHOPOULOS S,VALÉRIO P, KANNAN S, OKTAR FN. **Scaffolds for bone restoration from cuttlefish.** Bone. 2005;37(6):850-7.

RÖDEL J, KOUNGA A.B.N, WEISSENBERGER-EIBL M, KOCH D, BIERWISCH A,

ROSSNER W, HOFFMANN M.J, DNAZER R, SCHNEIDER G. **Development of a road map for advanced ceramics: 2010-2025.** J. Eur. Ceram. Soc., 2008.

RODOLFO, A, SANTOS, D. O. S. **Análise por Impedância Eletroquímica ‘Online’ de Conjuntos Eletrodo/Membrana (MEA) de Células a Combustíveis a Membrana Polimérica.** USP, 2007.

RADOVIC I, MONTICELLI F, GORACCI C, VULICEVIC ZR, FERRARI M. **Self-adhesive resin cements: a literature review.** The Journal of Adhesive Dentistry 2008;10:251–8.

RODRIGUES FP, SILIKAS N, WATTS DC AND BALLESTER RY. **Finite element analysis of bonded model Class I 'restorations' after shrinkage.** Dent Mater, 2012; 28:123-32.

RODRIGUES S. A, SCHERRER S. S, FERRACANE J. L, DELLA B. A. **Microstructural characterization and fracture behavior of a microhybrid and a nanofill composite.** Dental Materials, 24(9), 1281-1288.2008.

RODRIGUES G. D. R, PEREIRA S. N. A. **Evolución y tendencias actuales en resinas compuestas.** Acta Odontológica Venezolana, v. 46, n. 3, p. 1-19, 2008.

RODRIGUESA C.V.M, SERRICELLAB P, LINHARESC A.B.R, GUERDESD R.M, BOROJEVIC R, ROSSIE M.A, DUARTEC M.E.L, FARINA M. **Characterization of a bovine collagen–hydroxyapatite composite scaffold for bone tissue engineering.** Biomaterials, p. 4987-4997, 2003.

RODRIGUES JA, OLIVEIRA GP, AMARAL CM. **Effect of thickener agents on dental enamel microhardness submitted to at-home bleaching.** Braz Oral Res. 2007; 21(2): 170-5.

RODRIGUEZ A, YAMAN P, GARCIA D. **Effect of light-curing exposure time, shade, and thickness on the depth of cure of bulk fill composites.** Operative Dentistry, v. 42, n. 5, p. 505-513, 2017. DOI:10.2341/16-057-LCorpus ID: 38633584

ROLIM P, COSTA L. E, RAMALHO L. **Repercussões da radioterapia na região orofacial e seu tratamento.** Radiol Bras, 44(6), pp. 388-395.2011

ROMERO R, DALCHIELE EA, MARTÍN F, LEINEN D, RAMOS-BARRADO JR. **Electrochromic behaviour of Nb2O5 thin films with different morphologies obtained by spray pyrolysis.** Sol Energy Mater Sol Cells 2009; 93:222–9.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.solmat.2008.10.012>.

ROSA A. L, SHAREEF M. Y, VAN NOORT R. **Efeito das condições de preparação e sinterização sobre a porosidade da hidroxiapatita.** Pesqui Odontol Bras, v. 14, n. 3, p. 273- 277, 2000.

ROSA F. P, MARCANTONIO JÚNIOR E, PIZZAIA M. A. **Avaliação histológica de três diferentes tipos de hidroxiapatitas, implantadas em arco zigomático de rato.** Rev. Odontol. UNESP, v. 27, n. 2, p. 495-508, 1998.

ROSA M.F. **Obtenção e caracterização de hidroxiapatita extraída de resíduo osseo do frango.** COLAOB, 2008.

ROSARIO A. V, PEREIRA E. C. J. **The effect of composition variables on precursor degradation and their consequence on Nb2O5 film properties prepared by the Pecchini Method.** Journal of Sol-Gel Science and Technology volume 38, pages233–240(2006)

ROSSI A. M, TERRA, J, MAVROPOULOS E, MOREIRA E. L. **A ciência e tecnologia das biocerâmicas.** Revista do CBPF. Disponível em: <http://www.cbpf.br/Revista> CBPF/pdf/Bio Mat.pdf. Acesso: mai. de 2008.

ROUHANI P, TAGHAVINIA N, ROUHANI S. **Rapid growth of hydroxyapatite nanoparticles using ultrasonic irradiation** Ultrason. Ultrasonics Sonochemistry 17 (2010) 853–856. <http://Doi.org/10.1016/j.ultsonch.2010.01.010>. ROULET J. **Degradation of dental polymers:** Karger Basel; 1987.

RUBAN KUMAR A, KALAINATHAN S. **Sol–gel synthesis of nanostructured hydroxyapatite powder in presence of polyethylene glycol.** Physica B: Condensed Matter. 2010;405(13):2799-802.

RUDELL J.Y. **Mechanical properties and wear behavior of condensable composites,** J. Dent. Res., 78, 10-13, 152-156, 1999.

RUDELL DE, MALONEY MM, THOMPSON JY. **Effect of novel filler particles on the mechanical and wear properties of dental composites.** Dent Mater. 2002 18:72–80.

RUEGGERBERG F.A, ERGLE J.W, LOCKWOOD P.E, RUEGGERBERG FREDERICK A, JORDAN, DEBORAH M. **Effect of Light-Tip Distance on Polymerization of Resin Composite.** International Journal of Prosthodontics. Jul/Aug1993, Vol. 6 Issue 4, p364-370. 7p.

RUEGGERBERG FA, CAUHMANN WF, CURTIS JW. **Effect of light intensity and exposure duration on cure of resin composite.** Operative Dentistry. 1994; 19(1):26-32.

RUYTER IE, NILNER K, MOLLER B. **Color stability of dental composite resin materials for crown and bridge veneers.** Dent Mater. 1987; 3(5):246-51

RUYTER IE. **Physical and chemical aspects related to substances released**

from polymer materials in an aqueous environment. Adv Dent Des. 1995;9:344.

SCOUGALL-VILCHIS R, HOTTA Y, HOTTA M, IDONO T, YAMAMOTO K.
Examination of composite resins with electron microscopy, microhardness tester and energy dispersive X-ray microanalyzer. Dental Materials Journal. 2009;28(1): 102-112.

SCARANO A, PIATTELLI M, CAPUTI S, FAVERO GA, PIATTELLI A. **Bacterial adhesion on commercially pure titanium and zirconium oxide disks: an in vivo human study.** J Periodontol. 2004;75(2):292-6

SADAT-SHOJAI M, ATAI M, NODEHI A. **Design of experiments (DOE) for the optimization of hydrothermal synthesis of hydroxyapatite nanoparticles.** J Brazil Chem Soc. 2011;22(3):571-82.

SADAT-SHOJAI M, ATAI M, NODEHI A, KHANLAR LN. **Hydroxyapatite nanorods as novel fillers for improving the properties of dental adhesives: synthesis and application.** Dent Mater 2010;26:471–82.

SADAT-SHOJAI M, KHORASANI MT, DINPANAH-KHOSHDARGI E, JAMSHIDI A.
Synthesis methods for nanosized hydroxyapatite with diverse structures. Acta Biomaterialia. 2013;9(8):7591-621.

SAFRONOVA TV, SHEKHIREV MA, PUTLYAEV VI. **Ceramics based on calcium hydroxyapatite synthesized in the presence of PVA.** Glass Ceram+. 2007;64(11-12):408-12.

SAITO S. K, LOVADINO J. R, KROLL L. B. **Rugosidade e pigmentação superficial de materiais ionoméricos.** Pesquisa Odontológica Brasileira, São Paulo, v. 14, n. 4, p. 351-356, out./dez. 2000.

SAKAGUCHI RL, PETERS MC, NELSON SR, DOUGLAS WH AND POORT HW.
Effects of polymerization contraction in composite restorations. J Dent, 1992; 20:178-82

SAKAGUCHI RL, POWERS JM. **Testing of dental materials and biomechanics. Craig's restorative dental materials**, vol. 13, 13th ed. Elsevier Mosby Inc.; 2012. p. 90–3.

SAKAGUCHI RL, SASIK CT, BUNCZAK MA AND DOUGLAS WH. **Strain gauge method for measuring polymerization contraction of composite restoratives.** J Dent, 1991; 19:312-6.

SAKKA S, KOZUKA H. **Sol-Gel Science and Technology.** Processing, Characterization and Applications. New York. Kluwer Academic Publishers, 2005.

SALAS CASTRO, YENI; LOZANO CASTRO, FELIPE. **Estudio in vitro de la microdureza superficial en resinas compuestas de metacrilato y silorano**, 2014.

SALEH J, WILLKE LW, BASSANI IA, KRAETHER L, MOLZ RF, SANTOS LA.

Obtenção e avaliação de hidroxiapatita in vivo. Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências de Materiais, 16, Porto Alegre. 2004.

SALEHI S, GWINNER F, MITCHELL JC, PFEIFER C, FERRACANE JL. **Cytotoxicity of Resin Composites Containing Bioactive Glass Fillers.** Dent Mater. 2015 Feb.; 31 (2): 195-03.

SALGADO VE, CAVALCANTE LM, SILIKAS N, SCHNEIDER LF. **The influence of nanoscale inorganic content over optical and surface properties of model composites.** J Dent. 2013;41 Suppl 5:e45-53

SAMUELSEN JT, DAHL JE, KARLSSON S., MORISBAK E., BECHER R. **Apoptosis induced by the monomers HEMA and TEGDMA involves formation of ROS and differential activation of the MAP-kinases p38, JNK and ERK.** Dent Mater 2007 Jan.; 23 (1): 34-9

SANOSH KP, CHU MC, BALAKRISHNAN A, LEE YJ, KIM TN, CHO SJ. **Synthesis of nano hydroxyapatite powder that simulate teeth particle morphology and composition.** Curr Appl Phys. 2009;9(6):1459-62.

SANTERRE JP, SHAJII L, LEUNG BW. **Relation of dental composite formulations to their degradation and the release of hydrolyzed polymeric resin-derived products.** Crit Rev Oral Biol Med. 2001; 12: 136-51. PMid:11345524. <http://dx.doi.org/10.1177/104544110101200204>

SANTOS J.F.F, LEINFELDER K.F. **O estágio atual das resinas compostas,** Rev. Assoc. Paul. Cirurg. Dent. 3, 332-335,1982.

SANTOS M, FLORENTINO A, SAEKI M, APARECIDA A, LIA FOOK M, GUASTALDI **Síntese de hidroxiapatita pelo método sol-gel utilizando precursores alternativos: nitrato de cálcio e ácido fosfórico.** Eclética Química. 2005;30(3):29-35.

SARAÇ D, SARAÇ YS, KURT M, YÜZBASIOĞLU E. **The effectiveness of denture cleansers on soft denture liners colored by food colorant solutions.** J Prosthodont 2007;16:185-91.

SASAKI K, MAIER J. **Re-analysis of defect equilibria and transport parameters in Y2O3-stabilized ZrO2 using EPR and optical relaxation.** Solid State Ionics 2000; 134:303–21. [http://dx.doi.org/10.1016/S0167-2738\(00\)00766-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0167-2738(00)00766-9).

SASPORTAS L, HOSFORD A.T, SODINI M.A, WATERS D.J, ZAMBRICKI E.A; K., BARRAL J.K, GRAVES E.E, BRINTON T.J, YOCK P.G, QUYNH-THU; DAVUD SIRJANI, D. **Cost-effectiveness landscape analysis of treatments addressing xerostomia in patients receiving head and neck radiation therapy.**2013 Oral Surg Oral Med Oral Pathol Oral Radiol, 116(2), pp. 37-51.

SAUNDERS SA. **Current practicality of nanotechnology in dentistry.** part 1: focus on SAY EC, CIVELEK A, NOBECOURT A, ERSOY M, GULERYUZ C. Wear and microhardness of different resin composite materials. Oper Dent; 28:628-34; 2003.

SATOU N, KHAN AM, SATOU K, SATOU J, SHINTANI H . **In-vitro and in-vivo wear profile of composite resins**. J Oral Rehab. 1992; 19:(31-37).

SCOTT N, A. VENTURELLO, F.A.C. BORGA, D. PASQUALINI, D.S. PAOLINO, F. GEOBALDO, E. **Berutti, Post-curing conversion kinetics as functions of the irradiation time and increment thickness**, J. Appl. Oral Sci. 21 (2013) 190–195.

SCH, MALZ, G. **A reproducibility study on the agar diffusion test**. Journal of Dental Research. 61, 577 (Abstract No. 115) 1982.

SCHÄFER H, BERGNER D, GRUEHN R; BEITRÄGE ZUR; CHEMIE DER. **Elemente Niob und Tantal**. LXXI. Die thermodynamische Stabilität der sieben zwischen 2,00 und 2,50 O/Nb existierenden Phasen. Z Für Anorg Allg Chem 1969; 365:31–50. [http:// dx.doi.org/10.1002/zaac.1969365010](http://dx.doi.org/10.1002/zaac.1969365010).

SCHÄFER H, GRUEHN R, SCHULTE F. **The modifications of niobium pentoxide**. Angew Chem Int Ed Engl 1966; 5:40–52. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1002/anie.196600401>. Acesso em: 12 mai. 2019.

SCHMALZ, G, & NETUSCHIL, L. **A modification of the cell culture agar diffusion test using fluoresceindiacetate staining**. Journal of Biondwtcal Materials Research, 19, 653-661, 1985.

SCHMELING, M. **Influência cromática de resinas compostas de valor**. Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Odontologia da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito para obtenção do título de Mestre em Odontologia, área de concentração Dentística. Florianópolis, 2008.

SCHMITT V.L, NAUFEL F.S, NAHSAN F.O.S, BASEGGIO W, CAMILOTTI V, MENDONÇA M.J, RAFAEL R: **Sorption and solubility assessment of a resin composite in different liquids**. Odontol. Clín.-Cient., Recife, 10 (3) 265 - 269, jul./set., 2011 www.cro-pe.org.br

SCHMITT VL, PUPPIN-RONTANI RM, NAUFEL FS, NAHSAN FP, ALEXANDRE COELHO SINHORETI M, BASEGGIO W. **Effect of the polishing procedures on color stability and surface roughness of composite resins**. ISRN Dent. 2011; pub 2011 Jul 11.

SCHNEIDER A. C, MENDONÇA M. J, RODRIGUES R. B, BUSATO P. M. R, CAMILOTTI V. **Influence of three modes of curing on the hardness of three composites**. Polímeros, 26(número especial), 37-42, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1590/0104-1428.1855>. Acesso em: 12 mai. 2019.

SCHEIBE K, ALMEIDA K, MEDEIROS I, COSTA J, ALVES C. **Effect of diferente polishing systems on the surfasse roughness of microhybrid composites**. J Appl Oral Sci. 2009; 17(1):21-26

SCHULZ M, VON ARX T, ALTERMATT HJ, BOSSHARDT D. **Histology of**

periapical lesions obtained during apical surgery. J Endod 2009; 35:634-42.

SCOUGALL-VILCHIS R, HOTTA Y, HOTTA M, IDONO T, YAMAMOTO K.
Examination of composite resins with electron microscopy, microhardness tester and energy dispersive X-ray microanalyzer. Dental Materials Journal. 2009;28(1): 102-112.

SENAWONGSE P, PONGPRUEKSA P. **Surface roughness of nanofill and nanohybrid resin composites after polishing and brushing.** J EsthetRestor Dent 2007; 19(5):265-73.

SETCOS J, TARIM B, SUZUKI S. **Surface finish produced on resin composites by new polishing systems.** Quintessence Int. 1999;30:169–73.

SHAMRAI VF, BLAGOVESHCHENSKI YV, GORDEEV AS, MITIN AV, DROBINOVA IA. **Structural states and electrical conductivity of oxidized niobium nanopowders.** Russ Metall Met 2007; 2007:322–6. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1134/S0036029507040106>. 2012;12:1-16. Acesso em: 12 mai. 2019.

SHAMSI M, ZOLBANIN J.M, MAHMOUDIAN B, MAJIDIZOLBANIN N, AGHEBATI L, MALEKI, ASGHARIJAFARABADI M, ISLAMIAN J.P. **A study on drug delivery tracing with radio labeled mesoporous hydroxyapatite nanoparticles conjugated with 2DG/DOX for breast tumor cells.** Nucl Med Ver Cent East Eur 21(2018)32–36. Disponível em: <https://doi.org/10.5603/NMR.a2018.0008>. Acesso em: 12 mai. 2019.

SHAN Y, ZHENG Z, LIU J, YANG Y, LI Z, HUANG Z. **Niobiumpentoxide: a promising surface-enhanced Raman scattering active semiconductor substrate.** Comput Mater 2017; 3:11.

SHANTHI PMS, ASHOK M, BALASUBRAMANIAN T, RIYASDEEN A, AKBARSHA MA. **Synthesis and characterization of nano-hydroxyapatite at ambient temperature using cationic surfactant.** Mater Lett. 2009;63(24-25):2123-5.

SHAW D. J. **Introdução à química dos colóides e de superfícies.** São Paulo: Edgard Blucher. 1975.

SHEHATA M, DURNER J, ELDENEZ A, VAN LANDUYT K, STYLLOU P, ROTHMUND L, HICKEL R, SCHERTHAN H, GEURTSSEN W, KAINA B, CARELL T, FRANZ, REICHL. **Cytotoxicity and induction of DNA double-strand breaks by components leached from dental composites in primary human gingival fibroblasts.** Dent Mater. 2013;29:971-979. PMID: 23915819 DOI: 10.1016/j.dental.2013.07.007

SHEWFELT, R. L., THAI, C. M.; DAVIS, J. W. **Prediction of changes in color of tomatoes during ripening at different constant temperatures.** J. Food Sci. 53, p. 1433-1437, 1988.

SHI L, FOK ASL. **Structural optimization of the fibre-reinforced composite substructure in a three-unit dental bridge.** Dental Mater. 2009; 25: 791-801.

SHIH WJ, WANG MC, HON MH. **Morphology and crystallinity of the nanosized hydroxyapatite synthesized by hydrolysis using cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) as a surfactant.** J Cryst Growth. 2005; 275(1-2):E2339-E44.

SHOKATI B, TAM LE, SANTERRE JP, FINER Y. **Effect of salivary esterase on the integrity and fracture toughness of the dentin-resin interface.** J Biomed Mater Res B Appl Biomater. 2010;94(1):230-7.

SHORTALL A. C, UCTASLI S, MARQUIS P. M. **Fracture resistance of anterior, posterior and universal light activated composite restoratives.** Operative Dentistry, Seattle, v. 26, n. 1, p. 87-96, Jan./Feb. 2001.

SHORTALL AC, PALIN WM, BURTSCHER P. **Refractive index mismatch and monomer reactivity influence composite curing depth.** Journal of Dental Research 2008;87:84–8.

SHOTWELL JL, RAZZOOG ME, KORAN A. **Color stability of long-term soft denture liners.** J SIDERIDOU I, TSERKI V, PAPANASTASIOU G. **Effect of chemical structure of degree of conversion in light-cured dimethacrylate-based dental resins.** Biomaterials. 2002; 23: 1819-29. Disponível em: [http://dx.doi.org/10.1016/S0142-9612\(01\)00308-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0142-9612(01)00308-8). Acesso em: 12 mai. 2019.

SIDERIDOU ID, KARABELA MM, VOVOUDI ECH. **Dynamic thermomechanical properties and sorption characteristics of two commercial light cured dental resin composites.** Dent Mater. 2008b;24(6):737-43.

SIDERIDOU ID, KARABELA MM, VOVOUDI ECH. **Volumetric dimensional changes of dental light-cured dimethacrylate resins after sorption of water or ethanol.** Dent Mater. 2008; Dec; 24(12):1631-9.

SIDERIDOU ID, ARCHILIAS. **Elution study of unreacted Bis-GMA, TEGDMA, UDMA, and Bis-EMA from light-cured dental resins and resin composites using HPLC.** J Biomed Mater Res B Appl Biomater. 2005 Jul; 74(1):617-26.

SIDERIDOU ID, TSERKI V, PAPANASTASIOU G. **Study of water sorption, solubility and modulus of elasticity of light-cured dimethacrylate-based dental resins.** Biomaterials 24, 655–665.2003

SIDERIDOU ID, KARABELA MM. **Effect of the amount of 3-methacyloxypropyltrimethoxysilane coupling agent on physical properties of dental resin nanocomposites.** Dent Mater 2009;25:1315–24.

SILIKAS N, ELIADES G, WATTS DC. **Light intensity effects on resin-composite degree of conversion and shrinkage strain.** Dent Mater 2000; 16:292-296.

SILVA A. G. P, ALVES JÚNIOR C. A. **Sinterização rápida: sua aplicação, análise e relação com as técnicas inovadoras de sinterização.** Cerâmica. V.44, 290. P. 225-232,1998.

SILVA A. G. P, JÚNIOR C. A. **Teoria de sinterização por fase sólida; uma análise**

crítica de sua aplicação. Cerâmica. V. 44, 289. P. 171-176, 1998.

SILVA C.C; GRAÇA M. P. F, SOMBRA A. S. B, VALENTE M. A. **Structural and electrical study of calcium phosphate obtained by a microwave radiation assisted procedure.** Physica B. v. 404, p. 1503-1508, 2009.

SILVA C.C, THOMAZIN, A. G; PINEHIRO, A. G; LANCIOTTI JR, F.; SASAKI, J. M; GÓES, J. C.; SOMBRA, A. S. B. **Optical properties of hydroxyapatite obtained by mechanical alloying.** Journal of Physics and Chemistry of Solids. v. 63, p. 1745-1757, 2002.

SILVA CC, PINHEIRO AG, DE OLIVEIRA RS, GOES JC, ARANHA N, DE OLIVEIRA LR. **Properties and in vivo investigation of nanocrystalline hydroxyapatite obtained by mechanical alloying.** Mat Sci Eng C-Bio S. 2004;24(4):549-54.

SILVA F. O, VIOL L. C. S, FERREIRA D. L, ALVES J. L. A, SCHIAVON M. A: O **Estado da Arte da Síntese de Semicondutores Nanocristalinos Coloidais** Quim. Nova, Vol. 33, No. 9, 1933-1939, 2010.

SILVA J.M.F, ROCHA D.M, KIMPARA E.T: **Resinas compostas: estágio atual e perspectivas.** Ver Odonto. Ano 16, n. 32, jul-dez. 2008, São Bernardo do Campo, SP.

SILVA V.V, DOMÍNGUEZ R.Z, LAMEIRAS F.S: **Microstrutural and mechanical study of zircônia-hydroxyapatite (ZH) composite ceramics for biomedical applications.** Composites Science and Technology.61(2001),301-310.

SILVA C.G. **RESUMO AO NANOMUNDO.** Ciencia Hoje. V. 33n.93;6-11,2003.

SILVA D. F. DA. **Síntese e Caracterização de Biomateriais de Fosfatos de Cálcio a Partir de Conchas Calcárias Fossilizadas.** Daiara Floriano da Silva; Orientador: Nelson Heriberto Almeida Camargo. Joinville, 2012. 126 f.: il; 30cm.Dissertação (mestrado) – Universidade do Estado de Santa Catarina, Centro de Ciências Tecnológicas, Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais, Joinville, 2012.

SILVEIRA, JÁILISON WEILLY. **Competição no Mercado Internacional de Nióbio: Um Estudo Econométrico.** 2013. 76 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Economia, Instituto de Economia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013. Disponível em: <http://www.ie.ufrj.br/images/pos-graduacao/ppge/Jailison_Silveira.pdf>. Acesso em: 04 mar.2019.

SILVESTRE F. J, MINGUEZ M. P. E, SUÑE-NEGRE J. M. **Clinical evaluation of a new artificial saliva in spray form for patients with dry mouth.** Med Oral Patol Oral Cir Bucal, 14(1), pp. E8-E11, 2009.

SILVERSTEIN R.M., WEBSTER F.X. & KIEMLE D.J. **Spectrometric Identification of Organic Compounds.** 2005 8ª edicao. New York, John Wiley & Sons Inc., cap.2, ISBN: 978-0-470-91401-4.

SINGH K, SUVARNA S, AGNIHOTRI Y, SAHOO S, KUMAR P. **Color stability of aesthetic restorative materials after exposure to commonly consumed**

beverages: A systematic review of literature. *European Journal of Prosthodontics*. 2014; 2: 15-22.

SINGH O.P, RUBINA, NIKITA, MITTAL N, SAIN R. **How to manage xerostomia in prosthodontics???**. *Dental Journal of Advance Studies* 2013.DOI: 10.1055/s-0038-1671970.

SIQUEIRA, J.M.; BOMM, M.D.; PEREIRA, N.F.G.; GARCEZ, W.S.; BOAVENTURA, M.A.D. **Estudo fitoquímico de *Unonopsis lindmanii*: Annonaceae, biomonitorado pelo ensaio de toxicidade sobre a *Artemia salina* Leach.** *Quím Nova* 1998; 21(5):557-9.

SIRIN KARAARSLAN ES, BULBUL M, YILDIZ E, SECILMIS A, SARI F, USUMEZ A. **Effects of different polishing methods on color stability of resin composites after accelerated aging.** *Dent Mater J*. 2013;32:58–67.

SKOOG, D. A. **Fundamentos de Química Analítica**. 8 ed. Pioneira: São Paulo, 2005. SLESAZECK S, MÄHNE H, WYLEZICH H, WACHOWIAK A, and RADHAKRISHNAN J, ASCOLI A. **Physical model of threshold switching in NbO₂ based memristors.** *RSC Adv* 2015; 5:102318–22. <http://dx.doi.org/10.1039/C5RA19300A>.

SMITH W.F. **Princípios de ciência e engenharia dos materiais**. Mc Graw-Hill de Portugal Ltda., 3ª Edição, 1998.

SOARES MRN, LEITE S, NICO C, PERES M, FERNANDES AJS, GRAÇA MPF. **Effect of processing method on physical properties of Nb₂O₅.** *J Eur Ceram Soc* 2011; 31:501–6. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2010.10.024>.

SOARES.M.V.R. **Biomateriais utilizados na prática odontológica:** Uma revisão de literatura. Universidade Estadual de Londrina.2005.

SÖDERHOLM KJ, ZIGAN M, RAGAN M, FISCHLSCHWEIGER W, BERGMAN M. **Hydrolytic degradation of dental composites.** *Journal of Dental Research* 1984;63:1248-54.

SOLIS PN, WRIGHT CW, ANDERSON MM, GUPTA MP, PHILLIPSON JD. **A microwell cytotoxicity assay using *Artemia salina* (brine shrimp).** *Planta Medica* 1993;59:250–2.

SOPYAN I, RAMESH S, NAWAWI N.A, TAMPIERI A, SPRIO S. **Efeitos do doping de manganês nas propriedades da cerâmica bifásica de fosfato de cálcio derivada do sol-gel.** *Ceram. Int*. 37 (2011) 3703-3715.

SORRENTINO R, AVERSA R, FERRO V, AURIEMMA T, ZARONE F, FERRARI M. **Three dimensional finite element analysis of strain and stress distributions in endodontically treated maxillary central incisors restored with different post, core and crown materials.** *Dent Mater*. 2007; 23: 983-93.

SOUZA M. B. A, OLIVEIRA O, MODA M. D, SANTOS P. H, BRISO A. L. F, FAGUNDES T. C. **OPPg o32-Influência de diferentes tipos**, 2017.

SOUZA R. O. A, MICHIDA S. M. A, ZOGHEIB L. V, LOMBARDO G. H. L, PEREIRA P. C, BARCA D. C, PAVANELLI C. A. **Avaliação da dureza Vickers de resinas compostas de uso direto e indireto.** Brazilian Dental Science, 12(1), 23-30, 2010.

SPERONI MC, ROPKE S. **Avaliação da estabilidade de cor de resinas compostas submetidas a desafio corante** [monografia]. Santa Maria (RS): Universidade Federal de Santa Maria; 2015.

SREETHAWONG T, NGAMSINLAPASATHIAN S, YOSHIKAWA S. **Crystalline mesoporous Nb₂O₅ nanoparticles synthesized via a surfactant-modified sol- gel process.** Materials Letters, v. 78, p. 135–138, 2012.

STANFORD CM, FAN PL, SCHOENFELD CM, KNOEPEL R, STANFORD JW. **Radiopacity of light-cured posterior composite resins.** J Am Dent Assoc. 1987;115(5):722-4.

STANIC.V,DIMITRIJEVI.S , ANTI .J´,STANKOVI .C´, Miodrag MitricaBojan Jokićbllija PlećašaSlavica Raičevica **“Synthesis, characterization and antimicrobial activity of copper and zincdoped hydroxyapatite nanopowders,”** Applied SURFACE SCIENCE,vol. 256, no. 20, pp. 6083–6089, 2010.

<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.03.124>

STGERMAN H, SWARTZ ML, PHILLIPS RW, MOORE BK, ROBERTS TA. **Properties of microfilled composite resins as influenced by filler content.** J Dent Res. 1985; 64: 155-60.

STAWARCZYK B, KEUL C, EICHBERGER M, FIGGE D, EDELHOFF D, LÜMKEMANN N. **Three generations of zirconia: from veneered to monolithic.** Part I. Quintessence int. 2017;48(5):369-80.

STONEHAM AM, DURHAM PJ. **The ordering of crystallographic shear planes: theory of regular arrays.** J Phys Chem Solids 1973; 34:2127–35.
[http://dx.doi.org/10.1016/S0022-3697\(73\)80060-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-3697(73)80060-5).

STRAIOTO F. G, NETO A J , SOARES C J, DE MELLO J D B. **Avaliação da topografia de superfície do esmalte dentário humano erupcionado em função da idade.** In: 15 POSMEC – SIMPÓSIO DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA, Universidade Federal de Uberlândia Faculdade de Engenharia Mecânica. <http://web.posfemec.org/posmec/15/pdf/POSMEC054.pdf>. 08/08/2020. 97 2005, Uberlândia. Anais eletrônico... Disponível em: < <http://www.posgrad.mecanica.ufu.br/posmec/15/pdf/POSMEC054.pdf>>. Acesso em: 15 dez. 2010.

STUDY OF COLOR STABILITY. J. **Prosthet Dent.** 1992; 68:78-82. study. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm>. Acesso em 03 mar. 2019. SUMÁRIO MINERAL BRASILEIRO 2017. Disponível www.dnpm.gov.br/dnpm/sumarios/sumario-mineral-201. Acesso em 03 mar. 2019.

SUN W, CHU C, WANG J, ZHAO H. **Comparison of periodontal liga-ment cells**

responses to dense and nanophase hydroxyapatite. J Mater Sci Mater Med 2007; 18:677—83.

SUN W, CAI Q, LI P, DENG XL, YAN W, XU MM, YANG X .; **Post-draw PAN–PMMA nanofiber reinforced and toughened Bis-GMA dental restorative composite.** Dent Mater 2010;26:873–80. DOI: 10.1016/j.dental.2010.03.022.

SUN BJ, SHANG WH, JIN Q, XU QW, WU PY. **Combinatorial investigation of structure-properties relationships and microcosmic curing mechanism of dental adhesives functional monomers.** Vib Spectros 2009;51:93–9.

ŠUPOVÁ M, MARTYNKOVÁ G.S, SUCHARDA Z. **Bioapatite made from chicken femur bone.** Ceramics–Silikáty, v. 55, n. 3, p. 256-260, 2011.

SUPOVA M. **Problem of hydroxyapatite dispersion in polymer matrices: a review.** J Mater Sci Mater Med. 2009;20(6):1201-13.

SVIZERO N.R, SILVA M.S, ALONSO R.C, RODRIGUES F.P, HIPOLITO V.D , CARVALHO R.M, D'ALPINO P.H. **Effects of curing protocols on fluid kinetics and hardness of resin cements.** Dent. Mater.J. 32, 32–41. 2013.

SUZUKI S. **In vitro wear of condensable resin composite restorations,** J. Am. Dent. Assoc., 78, 10, 223-230, 1999.

SVIZERO N.R, SILVA M.S, ALONSO R.C, RODRIGUES F.P, HIPOLITO V.D, CARVALHO R.M, D'ALPINO P.H. **Effects of curing protocols on fluid kinetics and hardness of resin cements.** Dent. Mater.J. 32, 32–41. 2013.

SWAIN SK, SARKAR D. **A comparative study: hydroxyapatite spherical nanopowders and elongated nanorods.** Ceram Int. 2011;37(7):2927-30.

TAGLIAFERRO G. V, DA SILVA M. L. C. P, DA SILVA G. L. J. P. **Influência do agente precipitante na preparação do óxido de nióbio (V) hidratado pelo método da precipitação em solução homogênea Quim. Nova** 2005, 28, 250. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422005000200016>. Acesso em: 12 abr. 2019.

TAIANA G. M. Bo. **Biocompósitos de pentóxido de nióbio, hidroxiapatita e βfosfato tricálcico:** produção, caracterização e estudos in vivo como suportes ósseos denso e poroso. Tese (Doutorado)-Programa de Pós Graduação da Universidade Estadual de Maringá, 2014.

TAIRA M, URABE H ,HIROSE T , KWAKASA , YAMAKI M. **Analysis of photo-initiators in visible-light-cured dental composites resins.** J. Dent. Res., Chicago, v. 67, n. 1, p. 24-28, Jan. 1988. PMID: 11039039 DOI: 10.1177/00220345880670010401

TAKAHASHI H, FINGER WJ, WEGNER K, UTTERODT A, KOMATSU M, WOSTMANN B AND BALKENHOL M. **Factors influencing marginal cavity adaptation of nanofiller containing resin composite restorations.** Dent Mater, 2010; 26:1166-75.

TAN C Y, TOLOUEI R, RAMESH S, YAP B K AND AMIRIYAN M . **Ninth international conference on modelling in medicine and biology** (Riga, Latvia).2011 BIOMED.

TANABE K. **Catalytic application of niobium compounds**. Catal Today 2003; 78:65–77.

TANAHASHI M, MATSUDA T. **Surface functional group dependence on apatite formation on self-assembled monolayers in a simulated body fluid**. Journal of Biomedical Materials Research,1997 Vol. 34, 305–315.

TANG ATH, LI J, EKSTAND J, LIU Y. **Cytotoxicity tests of in situ polymerized resins**: methodological comparisons and introduction of a tissue culture insert as a testing device. J Biomed Mater Res. 1999; 45: 214-22.

TANOUE N, ATSUTA M, MATSUMURA H. **Properties of new photo-activated composite polymerized with three diferente laboratory photo-curing units**. J Oral Rehabil 2003;30:832–6.

TANTJBIROJN D, VERSLUIS A, CHENG Y-S, DOUGLAS WH. **Fracture toughness and microhardness of a composite**: do they correlate? Journal of Dentistry. 2003; 31: 89- 95.

TAS AC. **Molten salt synthesis of calcium hydroxyapatite whiskers**. J Am Ceram Soc. 2001;84(2):295-300.

TASKOVAA, R., MITOVA, M.; MIKHOVA, B.; DUDDECK, H. **Bioactive Phenolics from Carthamus ianatus** L. Z. Naturforsch. Vol. 58c, pág. 704-707, 2003.

TAYLOR DF, KALACHANDRA S, SANKARAPANDIAN M, MCGRATH JE .**Relationship between filler and matrix resin characteristics and the properties of uncured composite pastes**. Biomater 1998.19:197–204.

TATHE A, GHODKE M, NIKALJE AO. **A brief review: biomaterials and their application**. Int J Pharm Pharm Sci 2010; 2:19–23.

TENHUISEN K, BROWN P. W. **Formation of calcium-deficient hydroxyapatite from tricalcium phosphate**. Biomaterials 19 .1998 2209—2217

TERAO N. **Structures des oxydes de niobium**. Jpn J Appl Phys 1963; 2:156–74. <http://dx.doi.org/10.1143/JJAP.2.156>

TEREZO A. J, PEREIRA E. C. **Preparation and characterization of Ti/RuO₂-Nb₂O₅ electrodes obtained by polymeric precursor method**. Electrochim. Acta 1999, 44, 4507.

TEREZO A. J., PEREIRA E. C. **Fractional factorial desing applied to investigate properties of Ti/IrO₂-Nb₂O₅ electrodes**. Electrochim. Acta 2000, 45, 4351.

TERRY DA. **Direct applications of a nanocomposites resin system. Part 1**. The

evolution of contemporary composite materials. *Pract Proc Aesthet Dent* .2004;16:417–422

TERZIOĞLU P, ÖĞÜT H, KALEMTAŞ A. **Natural calcium phosphates from fish bones and their potential biomedical applications**, *Mater. Sci. Eng. C* 91 (2018) 899911. the assay of *Artemia salina* L. and the estimate of the medium lethal dose (LD50)

TKALČEC E, POPOVIĆ J, ORLIĆ S, MILARDOVIĆ S, IVANKOVIĆ H. **Hydrothermal synthesis and thermal evolution of carbonate-fluorhydroxyapatite scaffold from cuttlefish bones**, *Mater. Sci. Eng. C* 42 (2014) 578-586.

TOLEDO M. C. M. D, PEREIRA V .A .**Variabilidade de composição da apatita associada a carbonatitos**. *Revista do Instituto Geológico, São Paulo*, p. 27-64, 2001

TOMAS S, BALAKRISHNAN P, SREEKALA M. S. **Fundamental Biomaterials: Ceramics**. Woodhead Publishing Series in Biomaterials, Elsevier, 2018

TOSHIKI MIYAZAKI, HYUN-MIN KIM, TADASHI KOKUBO, CHIKARA OHTSUKI, TAKASHI NAKAMURA. **Apatite-Forming Ability of Niobium Oxide Gels in a Simulated Body Fluid**. *Journal of the Ceramic Society of Japan* 109 (11) 929-933 (2001).

TSENG YH, KUO CS, LI YY, HUANG CP. **Polymer-assisted synthesis of hydroxyapatite nanoparticle**. *Mat Sci Eng C-Bio S*. 2009;29(3):819-22.

TSIOURVAS D, TSETSEKOU A, KAMMENOU MI. **Controlling the Formation of Hydroxyapatite Nanorods with Dendrimers**. *J Am Ceram Soc*. 2011;94(7):2023-9.

TUNG FF, GOLDSTEIN GR, JANG S, HITTELMAN E. **The repeatability of an intraoral dental colorimeter**. *J Prosthet Dent* 2002; 88:585–90.

TUNCEL A, OZDEMIR A.K, Z ,POLAT Z. **“Cytotoxicity evaluation of two different composites with/without fibers and one nanohybrid composite,”** *Dental Materials Journal*, vol. 25, no. 2, pp. 267–271, 2006.

TURKUN LS, TURKUN M. **The effect of one-step polishing system on the surface roughness of three esthetic resin composite materials**. *Oper Dent* 2004; 29:203–11.

TURSSI CP, FERRACANE JL, SERRA MC. **Abrasive wear of resin composites as related to finishing and polishing procedures**. *Dent Mat* 2005; 21(7):641-8.

UCHIDA M, KIM H-M, KOKUBO T, FUJIBAYASHI S; NAKAMURA T. **Structural dependence of apatite formation on titania gels in a simulated body fluid J. Biomed. Mater. Res. A** 64 164–70.2003

UEHIRA M, OKADA M, TAKEDA, S, MATSUMOTO N. **Preparation and characterization of low-crystallized hydroxy-apatite nanoporous plates and granules**. *Appl Surf Sci* .2013; 287:195—202.

UEKAWA N, KUDO T, MORI F, WU YJ, KAKEGAWA K. **Lowtemperature synthesis of niobium oxide nanoparticles from peroxo niobic acid sol.** Journal of Colloid and Interface Science. 2003;264(2):378-384.

UHL A, MILLS RW, JANDT KD. **Polymerization and light induced heat of dental composites cured with LED and halogen technology.** Biomaterials 2003;24:1809-20. doi:10.1016/s0142-9612(02)00585-9.

UNURSAIKHAN O, LEE J, CHA J, PARK J, JUNG U, KIM CS, et al. **Comparative evaluation of roughness of titanium surfaces treated by different hygiene instruments.** J Periodontal Implant Sci. 2012; 42:88–94.

UPADHYAY P, BHASKAR S. **Real time monitoring of lymphocyte proliferation by an impedance method.** J Immunol Methods. 2000; 244: 133-7.

URE DAVID, HARRIS JONATHAN. **Nanotechnology in Dentistry:** urea). Biomaterials. 2007;28(21):3182-7.

USKOKOVIĆ V, DESAI TA: **Phase composition control of calcium phosphate nanoparticles for tunable drug delivery kinetics and treatment of osteomyelitis.** J Biomed Mater Res Part A 2013;101A:1427–1436.

VALENCIA-BALVÍN C, PÉREZ-WALTON S, DALPIAN GM, OSORIO-GUILLÉN JM. **First-principles equation of state and phase stability of niobium pentoxide.** Comput Mater Sci 2014; 81:133–40. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.commatsci.2013.07.032>. Acesso em: 12 jun. 2019.

VALENCIA-BALVÍN C, PÉREZ-WALTON S, DALPIAN G. M, OSORIO-GUILLÉN J. M. **First-principles equation of state and phase stability of niobium pentoxide.** Computational Materials Science, v. 81, p. 133–140, 2014.

VALLET-REGI M, GONZALEZ-CALBET JM. **Calcium phosphates as substitution of bone tissues.** Prog Solid-State Ch. 2004;32(1-2):1-31. value) in mice, to determine oral acute toxicity of plant extracts. Phytomedicine, v.8, Van Dijken JW, Wing KR, Ruyter IE. An evaluation of the radiopacity of composite restorative materials used in Class I and Class II cavities. Acta Odontol Scand. 1989;47(6):401- 7.

VALLO C.I, MONTEMARTINI P.E ,FANOVICH M.A, PORTO LOPEZ, J.M; CUADRADOT.R. J. **Biomed. Mater.** Res.48 (1999) 150.

VAN MEERBEEK B, DHEM A, GORET-NICAISE M,BRAEM M,LAMBRECHTS P, VAN HERLE G. **Comparative SEM and TEM examination of the ultrastructure of the resin-dentin interdiffusion zone.** J Dent Res. 1993;72:495–501. DOI: 10.1177/00220345930720020501

VAZ RR, HIPOLITO VD, D'ALPINO PH,PERLATTI D'ALPINO P.H, DE GÓES.M.F . **Bond strength and interfacial micromorphology of etch-and-rinse and self-adhesive resin cements to dentin.** J Prosthodont. 2012;21:101–111. DOI: 10.1111/j.1532-849X.2011.00794.x

VAN LANDUYT KL, SNAUWAERT J, DE MUNCK J, PEUMANS M, YOSHIDA Y, POITEVIN A. **Systematic review of the chemical composition of contemporary dental adhesives**. Biomaterials. 2007 Sep;28(26):3757-85.

VAN VLACK, L. H. **Produtos cerâmicos: conformação**. In: **Propriedades dos materiais cerâmicos**. São Paulo: Edgard Blucher. p. 211-241, 1973.

VAN LANDUYT KL, SNAUWAERT J, DE MUNCK J, PEUMANS M, YOSHIDA Y, POITEVIN A, ET AL. **Systematic review of the chemical composition of contemporary dental adhesives**. Biomaterials 2007;28:3757–85.

VAN LANDUYT KL, SNAUWAERT J, DE MUNCK J, PEUMANS M, YOSHIDA Y, POITEVIN A, ET AL. **Systematic review of the chemical composition of contemporary dental adhesives**. Biomaterials 2007;28:3757–85.

VAZ R.R, HIPOLITO, V.D, D'ALPINO P.H, GOES M.F. **Bond strength and interfacial micromorphology of etch-and-rinse and selfadhesive resin cements to dentin**. J. Prosthodont. 21, 101–111. 2012.

VELJOVIC DJ, ZALITE I, PALCEVSKIS E, SMICKLAS I, PETROVIC R, JANACKOVIC DJ. **Sinterização por microondas de biocerâmicas HAP e HAP / TCP de grão fino**. Ceram. Int. 36, 2 (2010) 595-603. DOI:10.1016 / j.ceramint.2009.09.038

VELTEN D, EISENBARTH E, SCHANNE N, BREIVIE J. **Biocompatible Nb2O5 thin films prepared by means of the sol-gel process**. Journal of Materials Science: Materials in Medicine 2004; 15:457–61.

VENKATESWARLU K, CHANDRA BOSE A. N. Rameshbabu: **X-ray peak broadening studies of nanocrystalline hydroxyapatite by Williamson–Hall analysis**. Physica B 405(2010)4256–4261. p. 1-6

VERMA D, KATTI K, KATTI D. **Bioactivity in in situ hydroxyapatite-polycaprolactone composites**. J. Biomed. Mater. Res. A 2006, 78, 772–780.

VERSLUIS A, TANTBIROJN; DOUGLAS WH. **Do dental composites always shrink toward the light?** J Dent Res, 1998; 77:1435-45.

VERWILGHEN C, CHKIR M, RIO S, NZIHO A, SHARROCK P, DEPELSENAIRE G. **Convenient conversion of calcium carbonate to hydroxyapatite at ambient pressure**. Mat Sci Eng C-Bio S. 2009;29(3):771-3.

VIANA RB. **Espectroscopia de infravermelho de cristalitos de surfactantes** [dissertação]. São Carlos: Universidade de São Paulo, Instituto de Química; 2008.

VICENZI C. B, BENETTI, P. **Características mecânicas e ópticas de resinas bulk-fill: revisão de literatura**. Revista Da Faculdade De Odontologia-UPF, v. 23, n. 1, 107-113, 2018.

VIDOTTI H. A. **O papel da concentração de nanofibras e da composição da matriz**

resinosa nas propriedades flexurais de compósitos experimentais baseados em nanofibras. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, 2015.

VIEIRA F.F. **Caracterização e tratamento térmico das fluorapatitas gemológicas de Sumé-Paraíba.** Dissertação de Mestrado Universidade Federal de Campina Grande Centro de Tecnologia e Recursos Naturais Programa de Pós-Graduação em Exploração Petrolífera e Mineral.

VIET A.L, REDDY MV, JOSE R, CHOWDARI BVR, RAMAKRISHNA S. **Nanostructured Nb₂O₅ polymorphs by electrospinning for rechargeable lithium batteries.** J Phys Chem C 2010; 114:664–71. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1021/jp9088589>. Acesso em: 12 mai. 2019.

VINNICHENKO M, ROGOZIN A, GRAMBOLE D, MUNNIK F, KOLITSCH A, MÖLLER W. **Highly dense amorphous Nb₂O₅ films with closed nanosized pores.** Appl Phys Lett 2009; 95:081904. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1063/1.3212731>. Acesso em: 12 mai. 2019.

VISWANATH B, RAVISHANKAR N. **Controlled synthesis of plate-shaped hydroxyapatite and implications for the morphology of the apatite phase in bone.** Biomaterials. 2008;29(36):4855-63.

VISWANATH B, RAVISHANKAR N. **Interfacial reactions in hydroxyapatite/alumina nanocomposites.** Scr. Mater. 2006, 55, 863–866.

VOLKME R, TIAGO MORENO. **Obtenção e caracterização de Hidroxiapatita porosa pelo método gelcasting de espumas para uso como implantes.** Dissertação (Mestrado em Engenharia, Área de Concentração: Ciência dos Materiais), Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS. 2006.

VOLTARELLI FR, SANTOS-DAROS CB, ALVES MC, CAVALCANTI AN, MARCHI GM. **Effect of chemical degradation followed by toothbrushing on the surface roughness of restorative composites.** J. Appl.Oral Sci. 2010;18:585–90. 1.

WADA H, TARUMI H, IMAZATO S, NARIMATSU M, EBISU S. **In vitro estrogenicity of resin composites.** J Dent Res 2004; 83: 222-226.

WANG M R, JOSEPH , BONFIELD W , **Biomaterials** **19** (1998)2357.

WANG AL, YIN HB, LIU D, WU HX, WADA YJ, REN M; XU, Y; JIANG, T; CHENG, X. **Effects of organic modifiers on the size-controlled synthesis of hydroxyapatite nanorods.** Appl Surf Sci. 2007;253(6):3311-3316.

WANG F, TAKAHASHI H, IWASAKI N. **Translucency of dental ceramics with different thicknesses.** J Prosthet Dent. 2013;110(1):14-20.

WANG M. **Developing bioactive composite materials for tissue replacement.** Biomaterials 2003, 24, 2133–2151.

WANG PP, LI CH, GONG HY, JIANG XR, WANG HQ, LI KX. **Effects of synthesis**

conditions on the morphology of hydroxyapatite nanoparticles produced by wet chemical process. Powder Technol. 2010;203(2):315-21.

WANG R, ZHU Y, QIU Y, LEUNG C. F, HE J, LIU G., LAU T. C. **Synthesis of nitrogen-doped KNbO₃ nanocubes with high photocatalytic activity for water splitting and degradation of organic pollutants under visible light.** Chemical Engineering Journal, v. 226, p. 123–130, 2013.

WANG Y, COMES RB, KITTIWATANAKUL S, WOLF SA, LU J. **Epitaxial niobium dioxide thin films by reactive-biased target ion beam deposition.** J Vac Sci Technol A 2015; 33:021516. <http://dx.doi.org/10.1116/1.4906143>.

WEBER I. T, LONGO E., LEITE E. **A study of the SnO₂ Nb₂O₅ system for an ethanol vapour sensor: a correlation between microstructure and sensor performance.** Mater. Lett. 2000, 43, 166.

WEBSTER TJ, ERGUN C, DOREMUS RH, SIEGEL RW, BIZIOS R. **Enhanced osteoclast-like cell functions on nanophase ceramics.** Biomaterials 2001; 22:1327—33.

WEISSMAN J. G, KO E. I. **Structures of niobium pentoxide and their implications on chemical behavior.** Catal. Today, 8 (1): 27, 1990.

WEGNER E.A. **Alteração de cor de resinas compostas imersas em soluções corantes e submetidas a clareamento** [monografia]. Porto Alegre (RS): Faculdade de Odontologia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul; 2013.

WAGNER L.C . **Failure Analysis of Integrated Circuits** © Kluwer Academic Publishers 1999.(ed)

WAGNER HD, VAIA RA. **Nanocomposites: Issues at the interface.**2004. Mater Today 7:38–42.

WEI G, MA P.X. **Structure and properties of nano-hydroxyapatite/polymer composite scaffolds for bone tissue engineering.** Biomaterials 2004, 25, 4749–4757.

WEINER S, WAGNER HD. **The material bone: Structure-Mechanical Function Relations.** Annual Review of Materials Science 1998; 28:271- 298

WENNBERG A, HASSEI,GREN, G , TRONSTAD L . **A method for toxicity screening of biomaterials using cells cultured on Millipore filters.** Journal of Biomedical Materials Research, 13, 109-120, 1979.

WHITE E, SHORS E.C. **Reconstructive implant surgery and implant prosthodontics I. Biomaterial aspects of Interpore-200 porous hydroxyapatite.** Dent. Clin. North Am., v.30, p.49-67, 1986.

WHITTERS C. J, GIRKIN J. M., CAREY J. J. **Curing of dental composites by use**

of InGaN light-emitting diodes. Optics Letters, v.24, p.67-68, 1999.

WILLEMS G, LAMBRECHTS P, BRAEM M, CELIS JP, VANHERLE G. **A classification of dental composites according to their morphological and mechanical characteristics.** Dent Mater. 1992; 8:310-9.

WILLEMS G, LAMBRECHTS P, BRAEM M, VANHERLE G. **Quintessence Int.**24 (1993)641.

WILSON C.E, BRUIJN J.D, BLITTERSWIJK C.A, VAN VERBOUT A.J, DHERT W.J.A. **Design and fabrication of standardized hydroxyapatite scaffolds with a defined macro-architecture by rapid prototyping for bone-tissue engineering research.** In HA scaffolds for bone-tissue research. P.123-132, 2003.

WILSON A.D, NICHOLSON, J.W. **Acid-Base Cements**, The University Press, Cambridge, 1993.

WOLYNEC S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão.** São Paulo: EDUSP, 2003

WONG DMS, Cheng L.Y, Chow T.W, Clark R.K. **Effect of processing method on the dimensional accuracy and water sorption of acrylic resin dentures.** J Prost Dent. St Louis. 1999; 81(3):300-4. PMID: 10050118. DOI: 10.1016/s0022-3913(99)70273-8.

WOPENKA B, PASTERIS J. D. **A mineralogical perspective on the apatite in bone.** Mater. Sci. Eng. C, v. 25, p. 131-143, 2005.

WU S.C, HSU H.C, WU Y.N, HO W.F. **Hydroxyapatite synthesized from oyster shell powders by ball milling and heat treatment,** Mater. Charact. 62 (2011) 1180-1187 399. Serra, D. L.; Hwu, S. J.; Acta Cryst. 1992, C48, 733.

WU W, LIANG S, DING Z., ZHENG H., WU L. **A new approach to the preparation of microcrystalline ZnNb₂O₆ photocatalysts via a water-soluble niobium-citrate-peroxo compound.** Solid State Sciences, v. 13, n. 11, p. 2019–2023, 2011.

WU W, MCKINNEY JE. **Influence of chemicals on wear of dental composites.** J Dent Res. 1982; 61(10): 1180-1183.

WYSZECKI G, STILES WS WYSZECKI G, STILES WS. **Color science: concepts and methods, quantitative data and formulae.** 2nd ed. New York: WileyInterscience; 1982. p.13-116, 168, 223

XIAO F, YE JD, WANG YJ, RAO PG. **Deagglomeration of HA during the precipitation synthesis.** J Mater Sci. 2005;40(20):5439-42.

XIAOM W, SONNY BALB, RAHAMAN MN. **Preparation of resorable carbonate-substituted hollow hydroxyapatite microspheres and their evaluation in osseous defects in vivo.** Mater Sci Eng C 2016; 60:324–32

XIONG JP, STEHLE T, ZHANG R, JOACHIMIAK A, FRECH M, GOODMAN SL, ARNAOUT MA. **Crystal structure of the extracellular segment of integrin $\alpha V \beta 3$ in complex with an Arg-Gly-Asp.** Science. 2002 Apr 5;296(5565):151-5.

XIA Y, ZHANG F, XIE H, GU N. **Nanoparticle-reinforced resin-based dental composites.** J Dent 2008;36:450–5.

XU HHK, JANET BQ, DOUGLAS TS, ANTHONY AG, FREDERICK CE. **Effects of different whiskers on the reinforcement of dental resin composites.** Dent Mater 2003;19:359–67.

XU HH, QUINN JB, SMITH DT, ANTONUCCI JM, SCHUMACHER GE, EICHMILLER FC. **Dental resin composites containing silica-fused whiskers-effects of whisker-to-silica ratio on fracture toughness and indentation properties.** Biomater.2002. 23:735–742.

YAN M. F. **Solid-state sintering.** Ceramic Powder Science, American Ceramic Society. V. 21. P. 635-669, 1987.

YANG S, LEONG K.F, DU Z, CHUA, C.K. **The design of scaffolds for use in tissue engineering.** Part II. Rapid Prototyping Techniques.Tissue Engineering. V.8.New Rochelle. 2002. <https://doi.org/10.1089/107632702753503009>

YAP A, WANG X, WU X, CHUNG S. **Comparative hardness and modulus of toothcolored restoratives: A depth-sensing microindentation study.** Biomaterials. 2004; 25: 2179-85

YAP AU, SENEVIRATNE C. **Influence of light energy density on effectiveness of composite cure.** Oper Dent. 2001; 26(5): 460-66.

YAP AU, WANG HB, SIOU KS, GAN LM. **Polymerization shrinkage of visible- light-cured composites.** Oper. Dent 2002; 25(2):98-103

YAP AU, WONG ML, LIM AC. **The effect of polishing systems on microleakage of tooth-colored restoratives.** Part 2. Composite and polyacid-modified composite resins. Oper. Dent 2000; 27(3):205-10.

YAP AU, YAP SH, TEO CK, NG JJ. **Comparison of surface finish of new aesthetic restorative materials.** Oper Dent 2005;29(1):100-4.

YESIL ZD, ALAPATI S, JOHNSTON W, SEQHI RR. **Evaluation of the wear resistance of new nanocomposite resin restorative materials.** J Prosthet Dent. 2008;99(6):435-43. Doi: 10.1016/S0022-913(08)60105-5.

YETMEZ M, ERKMEN Z.E, KALKANDELEN C, FICAI A, OKTAR F.N. **Sintering effects of mullite-doping on mechanical properties of bovine hydroxyapatite,** Mater. Sci. Eng. C 77 (2017) 470-475.

YILMAZ H, AYDIN C.A. C., AGLAR,A.C, YAS,AR A. **“The effect of glass fiber reinforcement on the residual monomer content of two denture base resins,”**

Quintessence International, vol. 34, no. 2, pp. 148–153, 2003.

YONGLI C, XIUFANG Z, YANDAO G, NANMING Z, TINGYING Z, XINQI S. **Conformational changes of fibrinogen adsorption onto hydroxyapatite and titanium oxide nanoparticles.** J Colloid Interface Sci 1999; 214:38–45.

YOON KE, SEIDMAN DN, BAUER P, BOFFO C, ANTOINE C. **Atomic-scale chemical analyses of niobium for superconducting radiofrequency cavities.** IEEE Trans Appl Supercond 2007 Biomaterials, n. 23, p. 4123–4129, 2002; 17:1314–7. <http://dx.doi.org/10.1109/TASC.2007.898059>

YOSHIMURA M, SUJARIDWORAKUN P, KOH F, FUJIWARA T, PONGKAO D, AHNIYAZ A. **Hydrothermal conversion of calcite crystals to hydroxyapatite.** Mat Sci Eng CBio S. 2004;24(4):521–5.

YOUSSEF J.A, TURBINO M.L, MICHEL NICOLAU YOUSSEF M.N, EDMIR MATSON E. **Resistência de união à dentina de resinas compostas associadas a sistemas adesivos com e sem carga.** Pesquisa Odontológica Brasileira, v. 15, n. 2, p. 157–160, 2001.

YU B, LEE YK. **Influence of color parameters of resin composites on their translucency.** Dent Mater. 2008 Sep;24(9):1236–42. <http://dx.doi.org/10.1016/j.dental.2008.01.016>. PMID:18374975.

YUE Z, LIU A, ZHANG C, HUANG J, ZHU M, DU Y, YANG P. **Noble metal free hetero-structural CdS/Nb₂O₅/N-doped-graphene ternary photocatalytic system as visible-light-driven photocatalyst for hydrogen evolution.** Applied Catalysis B: Environmental, v. 201, p.

ZENTHÖFER A, CABRERA T, CORCODEL N, RAMMELSBERG P, HASSEL AJ. **Comparison of the easyshade compact and advance in vitro and in vivo.** Clin Oral Investig. 2014;18 (5):1473–9.

ZHANG H, DARVELL BW. **Mechanical properties of hydroxyapatite whisker reinforced bis-GMA-based resin composites.** Dent Mater 2012;28:824–30.

ZHANG, Y.R.W; DU, X.-D. ZHOU, AND H.-Y. YU, “**Review of research on the mechanical properties of the human tooth,**” International Journal of Oral Science, vol. 6, no. 2, pp. 61–69, 2014.

ZHANG Y, LAWN BR. **Novel zirconia materials in dentistry.** J Dent Res. 2018;97(2):140–7

ZHANG H, ZHANG M. **Effect of surface treatment of hydroxyapatite whiskers on the mechanical properties of bis-GMA-based composites.** Biomed Mater 2010;5:054106.

ZHANG G, YANG J, ZHANG S, XIONG Q, HUANG B, WANG J, GONG W. **Preparation of nanosized Bi₃NbO₇ and its visible-light photocatalytic property.** Journal of Hazardous Materials, v. 172, n. 2–3, p. 986–992, 2009.

ZHANG GD, CHEN JD, YANG S, YU QF, WANG ZL, ZHANG QQ. **Preparation of amino-acid-regulated hydroxyapatite particles by hydrothermal method.** Mater Lett. 2011;65(3):572-4.

ZHANG HG, ZHU QS. **Surfactant-assisted preparation of fluoride-substituted hydroxyapatite nanorods.** Mater Lett. 2005;59(24-25):3054-8.

ZHANG Y, YOKOGAWA Y, FENG X, TAO Y AND LI Y. **Ceram.** 2010. Int. 36 107.

ZHANG HQ, DARVELL BW. **Formation of hydroxyapatite whiskers by hydrothermal homogeneous precipitation using acetamide.** J Am Ceram Soc. 2011;94(7):2007-13

ZHANG HQ, DARVELL BW. **Morphology and structural characteristics of hydroxyapatite whiskers: Effect of the initial Ca concentration, Ca/P ratio and pH.** Acta Biomaterialia. 2011;7(7):2960-8.

ZHANG HQ, ZHANG M. **Characterization and thermal behavior of calcium deficient hydroxyapatite whiskers with various Ca/P ratios.** Mater Chem Phys. 2011;126(3):642-8.

ZHANG L, HANAGAT N, MAEDA M, MINOWA T, IKOMA T, FAN H, ZHANG X. **Porous hydroxyapatite and biphasic calcium phosphate ceramics promote ectopic osteoblast differentiation from mesenchymal stem cells.** Science and Technology of Advanced Materials 2009; 10:25003-25012

ZHANG X, VECCHIO K.S. **Creation of dense hydroxyapatite (synthetic bone) by hydrothermal conversion of seashells,** Mater. Sci. Eng. C 26 (2006) 1445-1450.

ZHANG X, VECCHIO K.S. **Hydrothermal synthesis of hydroxyapatite rods,** J. Cryst. Growth 308 (2007) 133-140.

ZHAO Y, ZHANG Z, LIN Y. **Optical and dielectric properties of a nanostructured NbO₂ thin film prepared by thermal oxidation.** J Phys Appl Phys 2004; 37:3392–5. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1088/0022-3727/37/24/006>. Acesso em: 12 mai. 2019.

ZHAO YUN, ZHOU, X , LIN YE, TSANG ,C E T. **Nanostructured Nb₂O₅ catalysts.** Nano Reviews, v. 3, p. 17631-17642, 2012. DOI: 10.3402/nano.v3i0.17631.

ZHENG Z. R. **Tribology of dental materials:** a review. Journal of Physics Applied Physics.2008.

ZHENG J, ZHOU, Z. R. **Friction and wear behavior of human teeth under various wear conditions.** Tribology Int., Guildford, v. 40, no. 2, p. 278-284, Feb. 2007.

ZHOU H, YANG M, ZHANG M, HOU S, KONG S, YANG L, DENG L. **Preparation of Chinese mystery snail shells derived hydroxyapatite with different morphology using condensed phosphate sources,** Ceram. Int. 42 (2016) 16671 16676

ZHOU Y, QIU Z, LU M, ZHANG A, MA Q. **Preparation and characterization of porous Nb₂O₅ nanoparticles.** Materials Research Bulletin, v. 43, n. 6, p. 1363– 1368, 2008.

ZHU RH, YU RB, YAO JX, WANG D, KE JJ. **Morphology control of hydroxyapatite through hydrothermal process.** J Alloy Compd. 2008;457(1- 2):555-9.

ZIMMERLI B; STRUB M; JEGER F; STADLER O; LUSSI A. **Composite materials:**

ZIOLEK M. **Niobium-containing catalysts:** the state of the art. Catalysis Today, v. 78 (2003) 47-64.

ZIOLEK M, NOVAK, I. “**Niobium compounds:** preparation, characterization, and application in heterogeneous catalysis”. Chem. Rev., 99 (12): 3603, 1999.

ZORZIN J, PETSCHT A, EBERT J, LOHBAUER, U. **pH neutralization and influence on mechanical strength in self-adhesive resin luting agents.** Dent Mater. 2012;28:672–679. DOI: 10.1016/j.dental.2012.03.005

ZVIRGZDINS A, MISHNEV A, ACTINS A. **Structure determination of three polymorphs of xylazine from laboratory powder diffraction data.** Acta Crystallogr Sect B Struct Sci Cryst Eng Mater. 2014;70(2):342–6.

3M ESPE. **Filtek Supreme Plus Universal Restorative a true nanocomposite.** [citado 2013 Feb 10] Disponível em: <http://www.3m.com> 3M ESPE. Technical product profile Filtek. [citado 2013 Feb 22] Disponível em URL: <http://www.3m.com.4020>–8. 47, n. 4, p. 229-231, Aug. 1989 58, 1912-1913.