

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS
CENTRO DE DESENVOLVIMENTO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS



Dissertação

AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DE NANOPARTÍCULAS E MICROPARTÍCULAS DE
Nb₂O₅ EM ADESIVO ODONTOLÓGICO MODELO

Natália Hadler Marins

Pelotas, 2016.

Natália Hadler Marins

**AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DE NANOPARTÍCULAS E MICROPARTÍCULAS DE
Nb₂O₅ EM ADESIVO ODONTOLÓGICO MODELO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais do Centro de Desenvolvimento Tecnológico da Universidade Federal de Pelotas, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Fabrício Aulo Ogliari

Coorientadores: Prof. Dr. Antônio Takimi e Prof. Dr. Neftalí Carreño

Pelotas, 2016.

Natália Hadler Marins

**AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DE NANOPARTÍCULAS E MICROPARTÍCULAS DE
Nb₂O₅ EM ADESIVO ODONTOLÓGICO MODELO**

Dissertação aprovada, como requisito parcial, para obtenção do grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas.

Data da Defesa: 26/02/2016

Banca examinadora:

Prof. Dr. Fabrício Aulo Ogliari (Orientador)
Doutor em Odontologia pela Universidade Federal de Pelotas

Prof.^a Dr.^a Amanda Dantas de Oliveira
Doutora em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos

Prof.^a Dr.^a Fabiula Danielli Bastos de Sousa
Doutora em Nanociências e Materiais Avançados pela Universidade Federal do ABC

Agradecimentos

À Deus pela vida;

Aos meus pais, Clarisse e Antônio, por sempre terem me apoiado em minhas decisões e por terem acreditado em mim;

À minha irmã, Letícia, por sempre ter me apoiado e me incentivado;

Ao meu noivo, Ricardo Marques, por toda a compreensão, dedicação, amor, carinho e pelo incentivo para que eu não desistisse dos meus sonhos;

Ao meu orientador, Fabrício Ogliari, pelo conhecimento, amizade, apoio, orientação e, principalmente, por todo o entusiasmo transmitido;

Aos meus coorientadores, Antônio Takimi e Neftalí Carreño, pelo apoio, orientação e conhecimentos transmitidos;

À querida Carine Meereis, por todo o ensinamento, disponibilidade e, principalmente, pela paciência imensurável em ensinar a uma engenharia o mundo da odontologia;

Aos meus amigos e colegas de laboratório, Bruno Noremberg, Vinícius Deon, Igor Cherubin, Oscar Paniz e Guilherme Maron pela ajuda na realização deste trabalho e pelo ótimo convívio diário;

Ao CDC-Bio por ter aberto as portas para a realização deste trabalho;

Ao CEME-SUL e seus funcionários pela total disponibilidade;

A clínica ClinDoc por toda a disponibilidade;

À FAPERGS, pelo auxílio financeiro;

Aos professores do PPGCEM pelo conhecimento transmitido;

Obrigada a todos aqueles que, de alguma maneira, contribuíram na minha formação e na realização deste trabalho.

Resumo

MARINS, Natália Hadler. **Avaliação da influência de nanopartículas e micropartículas de Nb₂O₅ em adesivo odontológico modelo**. 2016. 56f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2016.

A radiopacidade é uma importante propriedade dos sistemas adesivos, pois ela permite o contraste do adesivo com a estrutura do dente e com outros materiais restauradores. No entanto, os adesivos comerciais disponíveis não apresentam radiopacidade suficiente a fim de serem detectados em radiografias. Neste sentido, o propósito deste trabalho foi avaliar a influência de partículas de pentóxido de nióbio (Nb₂O₅) em uma resina adesiva odontológica modelo visando a obtenção de um adesivo odontológico radiopaco. Micropartículas de Nb₂O₅ comerciais (grau óptico) e nanopartículas de Nb₂O₅ sintetizadas por síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas (SHM) foram avaliadas. A síntese de nanopartículas de Nb₂O₅ foi realizada em diferentes tempos (15, 30 e 60min) e estas foram caracterizadas por microscopia eletrônica de transmissão (MET), espectroscopia Raman e difração de raios-X (DRX). A resina adesiva modelo foi obtida através da mistura de bisfenol A glidicil metacrilato (Bis-GMA), 2-hidroxietil metacrilato (HEMA), canforoquinona (CQ) e etil 4-dimetilaminobenzoato (EDAB). Nanopartículas e micropartículas de Nb₂O₅ foram adicionadas a resina adesiva modelo em diferentes concentrações (0%, 10%, e 20% em massa). As resinas adesivas formuladas foram avaliadas quanto à radiopacidade, translucidez, grau de conversão, profundidade de polimerização, viscosidade, velocidade de sedimentação, microdureza *Knoop*, resistência à flexão e módulo de elasticidade. Os dados quantitativos foram submetidos a análise de variância (ANOVA) e teste complementar de *Tukey* com nível de significância de 5%. As análises mostraram que as nanopartículas de Nb₂O₅ sintetizadas apresentaram estrutura hexagonal, formato arredondo recoberto por nanoagulhas e tamanho médio de partículas entre 20 e 50nm. As micropartículas de Nb₂O₅ comerciais exibiram estrutura ortorrômbica e tamanho médio de partícula de 20,26µm. A radiopacidade e a viscosidade das resinas adesivos aumentaram com a incorporação das partículas, entretanto a translucidez, a resistência à flexão e o módulo de elasticidade reduziram. O grau de conversão dos grupos M10% e N10% foi superior a 50% enquanto que a profundidade de polimerização dos grupos M10%, M20% e N10% foi superior a 1mm. A velocidade de sedimentação das micropartículas dispersadas na resina adesivo foi notavelmente superior às nanopartículas, enquanto que não houve diferença na microdureza dos diferentes grupos adesivos. A incorporação de partículas de Nb₂O₅ em resina adesiva odontológica apresentou propriedades radiopacas desejadas e mostrou ser uma alternativa promissora para aplicação de biomateriais à base de polímeros.

Palavras-chave: partículas de Nb₂O₅; adesivo odontológico; radiopacidade; SHM.

Abstract

MARINS, Natália Hadler. **Evaluation of influence of Nb₂O₅ nanoparticles and microparticles in dental adhesive model**. 2016. 56f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2016.

The radiopacity is an important property of adhesive systems, because it allows the adhesive contrast with tooth structure and other restorative materials. However, the available commercial adhesives do not have sufficient radiopacity to be detected in radiographs. In this sense, the purpose of this study was to evaluate the influence of niobium pentoxide (Nb₂O₅) particles in a dental adhesive resin model in order to obtain a radiopaque dental adhesive. Nb₂O₅ microparticles commercial (optical grade) and Nb₂O₅ nanoparticles synthesized by microwave-assisted hydrothermal synthesis (MHS) were evaluated. The synthesis of Nb₂O₅ nanoparticles was carried out at different times (15, 30 and 60 minutes) and these were characterized by transmission electron microscopy (TEM), Raman spectroscopy and, X-ray diffraction (XRD). The adhesive resin model was obtained by mixing bisphenol A glycidyl methacrylate (Bis-GMA), 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA), camphorquinone (CQ) and ethyl 4-dimethylaminobenzoate (EDAB). Nb₂O₅ nanoparticles and microparticles were added in adhesive resin model at different concentrations (0%, 10% and 20% by weight). The adhesive resins formulated were evaluated as to radiopacity, translucency, degree of conversion, depth of cure, viscosity, sedimentation rate, *Knoop* microhardness, flexural strength and modulus of elasticity. Quantitative data were subjected to analysis of variance (ANOVA) and *Tukey* test with 5% level of significance. The analyses showed that the Nb₂O₅ nanoparticles synthesized have hexagonal structure, rounded shape covered by nanoneedles and average particle size between 20 and 50nm. Nb₂O₅ microparticles commercial exhibited orthorhombic structure and average particle size 20,26µm. Radiopacity and viscosity of the adhesive resin increased with the incorporating particles, however the translucency, flexural strength and modulus decreased. Degree of conversion of M10% and N10% groups was higher than 50%, while that the depth of cure of M10%, M20% and N10% groups was over than 1mm. The speed sedimentation of the microparticles dispersed in the adhesive resin was remarkably superior to nanoparticles, while there was no difference in the microhardness of different adhesive groups. The incorporation of Nb₂O₅ particles in dental adhesive resin showed desired radiopaque properties and they proved to be a promising alternative for the application of biomaterials based on polymers.

Keywords: Nb₂O₅ particles; dental adhesive resin; radiopacity; MHS.

Lista de Figuras

- Figura 1. Esquema do reator utilizado na síntese hidrotérmica.
- Figura 2. Fluxograma da obtenção de nanopartículas de Nb_2O_5 por SHM.
- Figura 3. Difractogramas de raios-X das diferentes amostras de Nb_2O_5 .
- Figura 4. Espectros Raman das diferentes amostras de Nb_2O_5 .
- Figura 5. Micrografias das amostras de Nb_2O_5 sintetizadas a 160°C durante 15min.
- Figura 6. Micrografias das amostras de Nb_2O_5 sintetizadas a 160°C durante 30min.
- Figura 7. Micrografias das amostras de Nb_2O_5 sintetizadas a 160°C durante 60min.
- Figura 8. Imagens obtidas por raios-X dos grupos de resinas adesivas a) 0%, b) M10%, c) M20%, d) N10% e e) M20%.
- Figura 9. Mediana e desvio padrão para a radiopacidade.
- Figura 10. Média e desvio padrão para a translucidez.
- Figura 11. Média e desvio padrão para o grau de conversão.
- Figura 12. Média e desvio padrão para a profundidade de polimerização.
- Figura 13. Média e desvio padrão para a viscosidade.
- Figura 14. Imagens da avaliação visual da sedimentação dos diferentes grupos nos tempos: a) 0h, b) 1h, c) 2h, d) 3h, e) 4h, f) 5h, g) 6h, h) 12h, i) 18h e j) 24h.
- Figura 15. Média e desvio padrão para a microdureza *Knoop*.

Lista de Tabelas

Tabela 1. Fases do pentóxido de nióbio com suas respectivas estruturas e parâmetros de rede.

Tabela 2. Quantidade de pó obtida em função do tempo de SHM.

Tabela 3. Identificação dos grupos de acordo com o tipo e quantidade de carga.

Tabela 4. Valores da altura de sedimentação no decorrer do tempo.

Tabela 5. Média e mediana para a resistência à flexão e módulo de elasticidade, respectivamente, e seus valores de desvio padrão.

Lista de Abreviaturas e Siglas

ANOVA	análise de variância
Bis-GMA	bisfenol A glicoldimetacrilato
°C	grau Celsius
CBMM	Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração
CQ	canforoquinona
cm	centímetros
DRX	difração de raios-X
EDAB	etil 4-dimetilaminobenzoato
FTIR	espectrofotômetro infravermelho com Transformada de Fourier
g	grama
GHz	gigahertz
GO	grau óptico
h	hora
HAp	hidroxiapatita
HEMA	2-hidroxietil metacrilato
H ₂ O	água
H ₂ O ₂	peróxido de hidrogênio
ISO	International Organization for Standardization
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
kg	quilograma
kV	quilovolt
M	mega
mA	miliampére
MEMO	3-(trimetoxisilil)propil metacrilato
MET	microscópio eletrônico de transmissão
mg	miligramas
min	minutos
mL	mililitros
mm	milímetros
mmAl	milímetros de alumínio
mol/mol	mol por mol

mW/cm^2	miliwatts por centímetro quadrado
Nb	nióbio
Nb_2O_5	pentóxido de nióbio
$\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	pentóxido de nióbio hidratado
$\text{NH}_4\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$	complexo amoniacal de nióbio
nm	nanômetro
NPC	nióbio peróxido-complexo
Pa	Pascal
pH	potencial hidrogeniônico
PTFE	politetrafluoretileno
s	segundo
SiO_2	dióxido de silício
SHM	síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas
$\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$	pentóxido de tântalo com dióxido de silício
ZrO_2	dióxido de zircônia
W	watts
μm	micrômetro
λ	comprimento de onda

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	12
2. OBJETIVOS	14
2.1. OBJETIVO GERAL	14
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	14
3. REVISÃO DA LITERATURA.....	15
3.1. DENTÍSTICA	15
3.2. SISTEMAS ADESIVOS	15
3.3. CARGAS DE REFORÇOS EM RESINAS ADESIVAS.....	19
3.3.1. Nb ₂ O ₅	20
3.3.2. SÍNTESES DE NANOPARTÍCULAS DE Nb ₂ O ₅	22
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	24
4.1. MATERIAIS	24
4.2. MÉTODOS.....	24
4.2.1. SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE Nb ₂ O ₅	24
4.2.1. SILANIZAÇÃO DAS PARTÍCULAS	27
4.2.2. FORMULAÇÃO DA RESINA ADESIVA MODELO	27
4.3. CARACTERIZAÇÃO DAS PARTÍCULAS	28
4.3.1. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.....	28
4.3.2. ESPECTROSCOPIA RAMAN	28
4.3.3. MORFOLOGIA E TAMANHO DE PARTÍCULA	28
4.4. CARACTERIZAÇÃO DO ADESIVO	29
4.4.1. RADIOPACIDADE	29
4.4.2. TRANSLUCIDEZ.....	29
4.4.3. GRAU DE CONVERSÃO	30
4.4.4. PROFUNDIDADE DE POLIMERIZAÇÃO.....	30
4.4.5. VISCOSIDADE	31
4.4.6. VELOCIDADE DE SEDIMENTAÇÃO	31
4.4.7. MICRODUREZA KNOOP.....	32
4.4.8. RESISTÊNCIA À FLEXÃO E MÓDULO DE ELASTICIDADE	32
4.4.9. ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	32
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	33
5.1. CARACTERIZAÇÃO DAS PARTÍCULAS	33

5.1.2. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.....	33
5.1.2. ESPECTROSCOPIA RAMAN	34
5.1.3. MORFOLOGIA E TAMANHO DE PARTÍCULA	35
5.2. CARACTERIZAÇÃO DOS ADESIVOS	36
5.2.1. RADIOPACIDADE	36
5.2.2. TRANSLUCIDEZ.....	38
5.2.3. GRAU DE CONVERSÃO	39
5.2.4. PROFUNDIDADE DE POLIMERIZAÇÃO.....	40
5.2.5. VISCOSIDADE.....	41
5.2.6. VELOCIDADE DE SEDIMENTAÇÃO	42
5.2.7. MICRODUREZA KNOOP.....	44
5.2.8. RESISTÊNCIA À FLEXÃO E MÓDULO DE ELASTICIDADE	45
6. CONCLUSÃO	46
REFERÊNCIAS.....	47

1. Introdução

Nos últimos anos, tem havido uma incessante busca por parte da indústria e pesquisadores pela obtenção de materiais odontológicos restauradores com melhores propriedades físicas e mecânicas (ATAI et al., 2009; KIM et al., 2005). O tratamento restaurador odontológico tem como propósito reestabelecer a forma, função e estética dos dentes através da ligação entre o substrato dental e o material restaurador. Neste contexto, os sistemas adesivos estão diretamente relacionados com os tratamentos restauradores devido a sua função de criar uma ligação entre a estrutura do dente e as resinas restauradoras (VAN LANDUYT et al., 2007; ZHANG et al., 2013). Os sistemas adesivos devem apresentar algumas propriedades essenciais como: adesão ao substrato, resistência mecânica, biocompatibilidade e radiopacidade. As propriedades das resinas adesivas tem sido significativamente melhoradas através de modificações na formulação e/ou adição de partículas em suas composições (ATAI et al., 2009; CONDE et al., 2009; KIM et al., 2005; LEITUNE et al., 2013a, 2013b; LOHBAUER et al., 2010; MADRUGA et al., 2013; SADAT-SHOJAI et al., 2010; SCHULZ et al., 2008).

Diversos tipos de partículas vêm sendo estudadas para melhorar as propriedades de materiais restauradores poliméricos visando diferentes finalidades. Dentre estes estudos, é possível destacar o pentóxido de tântalo com dióxido de silício (Ta_2O_5/SiO_2) (SCHULZ et al., 2008), nanopartículas de sílica (SiO_2) (CONDE et al., 2009), nanopartículas de zircônia (ZrO_2) (LOHBAUER et al., 2010), hidroxiapatita (HAp) nanoestruturada (SADAT-SHOJAI et al., 2010) e pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) (LEITUNE et al., 2013b).

Dentre as características requeridas dos sistemas adesivos, a radiopacidade é uma importante propriedade destes materiais, pois a radiografia do dente auxilia no diagnóstico e permite que o cirurgião-dentista analise e atue com efetividade em cada situação clínica. A radiografia demonstra, em escala de cinza, o contraste entre as estruturas radiopacas e radiolúcidas, sendo possível diferenciar a estrutura dental e os demais materiais restauradores (FURTOS et al., 2013). Através dela é possível a identificação de cáries, defeitos marginais, contorno das restaurações, excesso de cimento e presença de fendas marginais (SCHWARTZ; ROBBINS, 2004; SOARES et al., 2007). No entanto, os adesivos disponíveis comercialmente não apresentam uma radiopacidade suficiente para serem detectados em radiografias (SCHULZ et al.,

2008). A utilização destes materiais podem induzir o cirurgião-dentista a confundir o excesso do material nas paredes dentinárias com lesão de cárie remanescente e, conseqüentemente, substituir desnecessariamente a restauração causando um tratamento com maior custo e desconforto para o paciente (MOSZNER; SALZ, 2001).

O Nb_2O_5 tem atraído bastante interesse por parte da comunidade científica devido à possibilidade de obtenção de diferentes estruturas, as quais dependem do método de síntese, do tempo e da natureza dos precursores (KO; WEISSMAN, 1990). O Nb_2O_5 também vem se destacando como um material promissor para aplicações em biomateriais devido a sua boa interação com o corpo humano. Este material foi empregado no crescimento de cristais de hidroxiapatita em contato com saliva humana (KARLINSEY et al., 2006), no aumento da proliferação celular quando aplicado como revestimento em implantes de titânio (VELTEN et al., 2004) e também contribuiu para uma melhor qualidade de vida quando aplicado como revestimento de próteses de joelho (BERGSCHMIDT et al., 2011).

A redução do tamanho de partículas da escala micrométrica para a nanométrica pode alterar as propriedades mecânicas, físicas e químicas dos materiais (LEITUNE et al., 2013a). Nos últimos anos, a obtenção de materiais nanoestruturados através da síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas (SHM) tem atraído bastante interesse devido as suas principais vantagens como: rapidez, alta eficiência, baixo custo e baixo consumo de energia (DING et al., 2015; ZHU; CHEN, 2014).

2. Objetivos

2.1. Objetivo geral

Obtenção de um adesivo odontológico radiopaco através da incorporação de partículas de Nb_2O_5 .

2.2. Objetivos específicos

- Obtenção de nanopartículas de Nb_2O_5 via síntese hidrotérmica assistida por radiação micro-ondas;
- Caracterização das nanopartículas de Nb_2O_5 obtidas por SHM e das micropartículas de Nb_2O_5 comerciais quanto a morfologia, tamanho de partícula, estrutura cristalina e estrutura química;
- Obtenção de uma resina adesiva odontológica modelo;
- Incorporação das partículas de Nb_2O_5 em diferentes concentrações (0%, 10% e 20% em massa);
- Obtenção de uma interação adequada entre a matriz adesiva e as diferentes partículas de Nb_2O_5 ;
- Avaliação dos diferentes grupos de resina adesiva quanto a radiopacidade, translucidez, grau de conversão, profundidade de polimerização, viscosidade, velocidade de sedimentação, dureza, resistência à flexão e módulo de elasticidade.

3. Revisão da literatura

3.1. Dentística

A dentística é a especialidade da odontologia que estuda e aplica de forma integrada o diagnóstico, o tratamento e o prognóstico dental. Os tratamentos restauradores devem restabelecer a forma, função e estética dos dentes. Ainda, devem conservar a sua integridade fisiológica em relação harmônica com a estrutura dental remanescente, tecidos moles e sistema mastigatório. Para que o profissional desta área atue de maneira adequada no tratamento restaurador ele precisa ter o conhecimento dos mecanismos envolvidos, dos materiais e técnicas disponíveis, visando à seleção do melhor tratamento para cada paciente e situação clínica (CONCEIÇÃO, 2000).

As propriedades dos materiais odontológicos em tratamentos restauradores foram melhoradas devido à obtenção de produtos que apresentem um bom desempenho clínico. Essa melhoria tem contribuído para a recuperação da função e forma anatômica ideal com menor remoção de estrutura dentária, contribuindo para tratamentos restauradores estéticos com mínima intervenção odontológica (IMAZATO, 2009).

3.2. Sistemas adesivos

A utilização de sistemas adesivos está diretamente relacionada com os sistemas restauradores, devido a sua função de ligação entre a estrutura do dente e as resinas restauradoras (HIKITA et al., 2007). Na década de 50, Buonocore (1955) descobriu que a adição de ácido fosfórico criava microporosidades na estrutura dental e aumentava a ligação das resinas acrílicas com o esmalte e dentina. Desde então, uma imensa variedade de sistemas adesivos vêm sendo pesquisados com o intuito de correlacioná-los à microestrutura da dentina.

A dentina é um tecido conjuntivo avascular, mineralizado, composta por elementos inorgânicos (hidroxiapatita), orgânicos (colágeno tipo I) e fluídos (COHEN; HARGREAVES, 2011; MARSHALL et al., 1997). Esta composição torna o mecanismo de aderência dos sistemas adesivos complexo (AL-EHAIDEB; MOHAMMED, 2000).

A capacidade de vedação dos sistemas adesivos é um dos requisitos mais importantes para a durabilidade das restaurações (CHERSONI et al., 2004). Assim, a principal função dos adesivos é de proporcionar a retenção das resinas restauradoras e prevenir vazamentos ao longo das margens da restauração (VAN LANDUYT et al., 2007).

O mecanismo fundamental de adesão dos sistemas adesivos à dentina é fundamentado num processo no qual os minerais removidos dos tecidos dentários são substituídos por monômeros (GARCIA et al., 2008). Inicialmente, o mecanismo de adesão utilizava somente um condicionamento ácido e a aplicação do adesivo hidrofóbico. Porém, estes sistemas não eram efetivos, pois o ácido removia totalmente a camada dentinária (*smear layer*) causando um aumento do diâmetro dos túbulos dentinários, os quais expeliam para a superfície da dentina uma umidade que não era compatível com as características hidrofóbicas dos adesivos (BURKE; MCCAUGHEY, 1995). Em seguida, o adesivo foi dividido em dois componentes: *primer* e *bond*. Primeiramente, aplicava-se o ácido fosfórico que tinha a função de criar porosidades na dentina e, após, aplicava-se o *primer* que tinha a função de formar uma camada híbrida. Esta camada é criada devido às terminações hidrofílica e hidrofóbica destes monômeros. A principal função do caráter hidrofílico é a penetração nas irregulares úmidas da dentina e a do caráter hidrofóbico é a ligação com o *bond*. Por último, aplicava-se o *bond*, um monômero hidrofóbico que possui a finalidade de criar uma ligação entre a camada híbrida e a resina restauradora (DONATO, 2007).

Atualmente, os sistemas adesivos são classificados em dois grupos: condicionamento total (*total-etch*) e autocondicionamento (*self-etch*) e ambas as abordagens têm apresentado resultados bem-sucedidos em laboratório e pesquisas clínicas (BOUILLAGUET et al., 2001; VAN MEERBEEK et al., 2011). Os sistemas de condicionamento total removem totalmente a camada dentinária e podem ser classificados em três ou duas etapas. Em três etapas requer a desmineralização da estrutura dentinária com ácido fosfórico, aplicação do *primer* e, em seguida, do *bond*. Já em duas etapas requer o ataque com ácido fosfórico e a aplicação do *primer* e do *bond* combinados em único frasco (*one-bottle*) (GÓES; CONCEIÇÃO, 2005; GÜTHER et al., 2006). Por outro lado, os sistemas de autocondicionamento dissolvem a camada dentinária, pois utilizam um monômero ácido que condiciona e desmineraliza a dentina, fazendo com que ocorra a infiltração do monômero por toda a extensão da cavidade, atuando como um *primer*. Estes sistemas podem ser classificados em duas

ou em uma etapa. Em duas etapas o *primer* ácido é seguido da aplicação do *bond* e em uma etapa o *primer* ácido e o *bond* são aplicados em uma única solução (*all-in-one*) (PEUMANS et al., 2005; VAN MEERBEEK et al., 1998).

Ainda, os sistemas adesivos autocondicionantes podem ser divididos em fracos e fortes, de acordo com o nível do condicionamento ácido. Os fortes possuem pH igual ou menor a 1. Esta elevada acidez produz uma maior desmineralização da estrutura dentinária, causando a exposição das fibras de colágeno e a remoção quase total da camada dentinária (VAN MEERBEEK et al., 2003). Os adesivos fracos possuem pH próximo a 2 e estes dissolvem parcialmente a camada dentinária, deixando disponível uma quantidade substancial de hidroxiapatita dentro da câmara híbrida. Através desta hibridização é possível obter uma adesão micromecânica pela interação química dos monômeros funcionais com a hidroxiapatita residual (VAN MEERBEEK et al., 2003).

A retenção micromecânica através da formação da camada híbrida tem sido amplamente aceita como a principal fonte de resistência de união das resinas adesivas à dentina. Conforme o componente se sobrepõe à camada híbrida, a camada adesiva pode ajudar a preservar a integridade da dentina hibridizada, protegê-la contra tensões de contração de polimerização, atuar como uma camada de absorção de estresse e contribuir para melhorar e manter a força de ligação (BAE et al., 2005). A durabilidade da ligação do adesivo à dentina está diretamente relacionada com a qualidade de formação da camada híbrida. Teoricamente, os monômeros adesivos devem ocupar todo o espaço vazio que foi criado pela remoção dos minerais através do condicionamento ácido e envolver as fibras de colágeno expostas (WANG; SPENCER, 2003). Porém, estudos mostraram que as ligações de adesivos à dentina não têm sido bem-sucedidas, pois a dentina não fornece uma vedação que assegure a integridade da restauração em condições clínicas (WANG; SPENCER, 2002).

A adesão dos adesivos de condicionamento total à dentina tem se mostrado parcialmente eficaz, pois a infiltração dos monômeros adesivos não é atingida dentro do tempo clínico permitido, o que resulta na formação de camadas híbridas com espaços vazios. Estes vazios originam espaços em torno das fibrilas de colágeno no fundo da camada híbrida que não foram recobertos pela resina, causando uma nanoinfiltração (CARVALHO et al., 2005). No entanto, de acordo com Tay et al. (2002), a diferença entre a profundidade de desmineralização e a profundidade de infiltração da resina pode ser evitada pelo uso de sistemas adesivos autocondicionantes.

Geralmente, os sistemas adesivos autocondicionantes possuem a vantagem de remover os minerais a partir da superfície da dentina e ao mesmo tempo substituí-los pelos monômeros da resina. Em teoria, este processo não deixa espaços vazios e garante uma total penetração sem que ocorram pequenas infiltrações (CARVALHO et al., 2005). Outra vantagem dos adesivos condicionantes é o recobrimento de seus monômeros ácidos pelo mineral do substrato, pois isto ocasiona na perda da habilidade de condicionamento da dentina em profundidades maiores (KANCA, 1992). Ainda, outro importante benefício destes adesivos é a menor incidência de sensibilidade pós-operatória em comparação aos adesivos de condicionamento total (PERDIGÃO; GERALDELI; HODGES, 2003). Estes adesivos agem de maneira menos agressiva e apresentam uma interação mais superficial em relação à dentina. Atualmente, estas características positivas têm tornado os adesivos autocondicionantes muito promissores na prática odontológica (VAN MEERBEEK et al., 2011).

Por outro lado, pesquisas têm demonstrado que a camada adesiva localizada acima da camada híbrida (interface resina-dentina) tem o menor módulo de elasticidade e, portanto, é o ponto mais vulnerável a falhas (ATAI et al., 2009). Com a aplicação de tensões no sistema o componente de menor módulo de elasticidade, ou seja, a camada adesiva, irá sofrer o maior nível de tensão entre os componentes e se houver concentração de tensões durante a polimerização ou durante o carregamento oclusal poderão ocorrer falhas (KIM et al., 2005). Por consequência disto, pode haver a propagação de microfissuras no interior da camada adesiva, ocasionando uma abertura interfacial. Os adesivos também podem sofrer degradação hidrolítica ao longo do tempo, resultando na dispersão de seus componentes para o ambiente bucal levando ao enfraquecimento da camada adesiva. Estas situações estão altamente relacionadas com a natureza do polímero que constitui os adesivos (CONDE et al., 2009).

O desempenho clínico dos materiais odontológicos tem sido significativamente melhorado através de modificações em suas formulações e/ou com adição de nanopartículas. Além disso, pesquisas têm sido voltadas para o desenvolvimento de materiais odontológicos que sejam biocompatíveis e apresentem propriedades físicas e mecânicas semelhantes à estrutura natural do dente (MOSZNER; SALZ, 2007).

3.3. Cargas de reforços em resinas adesivas

As cargas de reforços nanométricas têm sido utilizadas em resinas adesivas odontológicas para fortalecer a resistência mecânica na interface adesivo/dentina. Estas cargas, em razão de seu tamanho nanométrico, se infiltram no interior dos túbulos dentinários e promovem uma camada adesiva com melhores propriedades mecânicas, diminuindo a contração de polimerização e aumentando o módulo de elasticidade da camada adesiva (SADAT-SHOJAI et al., 2010).

A busca por cargas de reforço para a incorporação em resinas adesivas visando melhorar as propriedades mecânicas e a resistência de ligação entre adesivo/dentina foi realizada em vários estudos anteriores. Em 2008, pesquisadores incorporaram nanopartículas de Ta_2O_5/SiO_2 em matriz de monômero metacrílico. Os resultados revelaram que o adesivo com carga proporcionou um aumento de 20% (em massa) na resistência de ligação entre dentina/esmalte em relação ao adesivo sem cargas (SCHULZ et al., 2008). Um ano depois, Conde et al. (2009) incorporaram nanopartículas de sílica SiO_2 em percentagens de 0%, 1%, 3%, 5% e 10% (em massa) em um adesivo experimental e outro comercial. Os autores concluíram que a incorporação de 10% de nanopartículas de sílica ocasionou no aumento da resistência mecânica do adesivo experimental sem interferir em outras propriedades. Outro estudo mostrou a incorporação de nanopartículas de ZiO_2 nas proporções de 5%, 10%, 15% e 20% (em massa) em um adesivo comercial. Os testes foram realizados com a incorporação das nanopartículas no *primer* e no *bond*, separadamente. Os resultados apontaram que ambas as amostras aumentaram significativamente a resistência de união à dentina e reforçaram a camada de resina (LOHBAUER et al., 2010). Ainda, Sadat-Shojai et al. (2010) estudaram a incorporação de nanopartículas de HAp nas proporções de 0%, 0,2%, 0,5%, 1%, 2% e 5% (em massa) em um sistema adesivo experimental, as quais apresentaram uma alta estabilidade da dispersão no adesivo experimental. Estudos recentes relataram a adição de diferentes concentrações (0%, 5%, 10% e 20% em massa) de partículas de Nb_2O_5 em uma resina adesiva odontológica experimental, as quais proporcionaram um aumento na radiopacidade, microdureza e taxa de polimerização (LEITUNE et al., 2013b).

Estudos anteriores revelaram diversas experiências de incorporação de partículas em sistemas adesivos. A adição de partícula proporciona a formação de uma camada híbrida menos propensa a degradação, a qual reduz a absorção de água

e contribui para um aumento nas propriedades destes materiais, propiciando um tratamento restaurador com maior durabilidade (LEITUNE et al., 2013b).

Além disto, as propriedades das resinas adesivas contendo partículas podem ser melhoradas através da incorporação de agentes silanos. De acordo com Chen (2010) a formação de uma forte ligação covalente entre as partículas inorgânicas e a matriz orgânica é essencial para a obtenção de boas propriedades mecânicas em compósitos odontológicos. A ligação destas duas fases é obtida através do revestimento das partículas com um agente silano, o qual possui grupos funcionais para ligar quimicamente as partículas e a matriz.

3.3.1. Nb_2O_5

O nióbio é um metal de transição pertencente à família 5A da tabela periódica e possui número atômico 41. Este metal apresenta os estados de oxidação de +5 até -1, no entanto o estado de oxidação +5 é o mais estável (GREENWOOD; EARNSHAW, 2012). Entre as diferentes estequiometrias de óxidos de nióbio, o Nb_2O_5 é um óxido semicondutor termodinamicamente estável, apresentando inércia química e baixa citotoxicidade (HE et al., 2014). O Nb_2O_5 possui excelentes propriedades químicas e físicas, as quais o tornam bastante promissor em diferentes aplicações: catálise, dispositivos eletrocromáticos (LEITE et al., 2006), fotocatálise e detector de gases (HE et al., 2014). O Brasil é o maior produtor mundial de nióbio, representando mais de 98% do total mundial (PEREIRA, 2013), e por esta razão é importante a realização de estudos visando a geração de novas tecnologias com a utilização de compostos deste material.

A literatura mostra vários estudos realizados sobre as diferentes estruturas do Nb_2O_5 . O óxido de nióbio amorfo começa a se formar em temperaturas baixas (410°C), a cristalização acelera em temperaturas mais elevadas (600°C) e a completa cristalização ocorre em temperaturas um pouco mais elevadas (690°C) (NOWAK; ZIOLEK, 1999). Três fases cristalográficas do Nb_2O_5 foram encontradas em diferentes temperaturas: fase T (até 900°C), fase M (entre 900°C e 1100°C) e fase H (acima de 1100°C). Ainda, em temperaturas inferiores a fase T foi encontrada uma outra fase, denominada fase TT. Estas duas fases cristalinas, T e TT, possuem estruturas semelhantes, mas a fase TT nem sempre é formada quando são utilizados

componentes puros como materiais precursores, o que sugere que a fase TT seja apenas uma forma menos cristalina da fase T, mas estabilizada por impurezas (KO; WEISSMAN, 1990). A tabela 1 apresenta as fases do pentóxido de nióbio citadas, bem como suas respectivas estruturas e parâmetros de rede.

Tabela 1. Fases do pentóxido de nióbio com suas respectivas estruturas e parâmetros de rede.

Composto	Estrutura	Parâmetros de rede
Fase TT	Pseudo-hexagonal	$a=3,607 \text{ \AA}$, $c=3,925 \text{ \AA}$
Fase T	Ortorrômbica	$a=6,175 \text{ \AA}$, $b=29,175 \text{ \AA}$, $c=3,930 \text{ \AA}$
Fase M	Tetragonal	$a=20,44 \text{ \AA}$, $c=3,822 \text{ \AA}$
Fase H	Monoclínica	$a=21,153 \text{ \AA}$, $b=3,8233 \text{ \AA}$, $c=19,356 \text{ \AA}$

Fonte: (NICO et al., 2011)

O Nb_2O_5 tem despertado bastante interesse por parte da comunidade acadêmica quando em combinação com outros componentes e também quando em seu tamanho nanométrico. Isto ocorre, principalmente, em razão da sua alta complexidade estrutural devido ao seu polimorfismo, o qual varia de acordo com as variáveis experimentais pertinentes quanto ao método de preparação, tempo, natureza dos precursores e temperatura (KO; WEISSMAN, 1990).

Os compostos de nióbio vêm sendo reconhecidos como materiais promissores para aplicações em biomateriais, devido a sua boa interação com os tecidos humanos. Karlinsey et al. (2006) relataram que o Nb_2O_5 contribuiu para o crescimento de cristais de hidroxiapatita em contato com saliva humana. Velten et al. (2004) constataram que o Nb_2O_5 auxiliou no aumento da proliferação celular quando aplicado como revestimento em implantes de titânio. Bergschmidt et al. (2011) utilizaram o nióbio como um material de revestimento em próteses de joelho e estas próteses contribuíram para uma melhor qualidade de vida.

Pesquisas envolvendo ciência e tecnologia prometem avanços através da obtenção de novos materiais em áreas como nanoeletrônica, medicina, saúde, energia, biotecnologia e tecnologia da informação. Desta maneira, a síntese de materiais nanoestruturados tem sido promissora devido às propriedades que estes materiais apresentam nesta escala, visto que estas podem ser sensivelmente alteradas variando-se o tamanho e morfologia das partículas (BHUSHAN, 2010).

3.3.2. Sínteses de nanopartículas de Nb₂O₅

A redução do tamanho de partículas para a escala nanométrica pode alterar as propriedades mecânicas, físicas e químicas dos materiais (LEITUNE et al., 2013a). Diversas pesquisas estão sendo voltadas para a criação de diferentes metodologias de síntese de nanopartículas de Nb₂O₅ visando a busca de propriedades específicas como, por exemplo, obtenção de nanopartículas em determinada fase cristalina com controle de tamanho e morfologia (HASHEMZADEH; RAHIMI; GAFFARINEJAD, 2013). Pesquisadores obtiveram nanopartículas com diâmetros próximos a 4,5nm através de rota hidrotérmica (UEKAWA et al., 2003). Um ano depois, autores sintetizaram nanopartículas com tamanhos entre 20 e 50nm utilizando meio orgânico (PINNA; ANTONIETTI; NIEDERBERGER, 2004). Através de síntese hidrotérmica foi possível a obtenção de nanopartículas com diâmetros entre 1 e 3nm (LEITE et al., 2006). Outros estudos relataram a síntese de nanopartículas com tamanhos entre 30 e 50nm por precipitação (ZHOU et al., 2008). Recentemente, pesquisadores obtiveram nanopartículas pelo método hidrotérmico com tamanhos entre 82 e 85nm (HASHEMZADEH; RAHIMI; GAFFARINEJAD, 2013) e entre 9 e 14nm (LOPES, 2013). Pesquisas mais recentes descreveram a obtenção de nanopartículas com tamanhos de 15 a 25nm através do método sol-gel (SREETHAWONG et al., 2013) e pelo método *Pechini* com a obtenção de partículas de 25 a 80nm (RABA; BARBA-ORTEGA; JOYA, 2015).

3.3.3. Síntese hidrotérmica

A síntese hidrotérmica convencional tem sido aplicada na obtenção de óxidos cerâmicos por ser uma rota simples, versátil (XU et al., 2008), eficiente e ecologicamente correta (VERMA et al., 2004). Esta síntese tem se mostrado bem estabelecida e promissora para a preparação de nanocristais inorgânicos controlados. A síntese hidrotérmica pode iniciar a nucleação do crescimento dos nanocristais e promover a formação de produtos cristalinos a temperaturas substancialmente mais baixas que outros métodos de síntese. No entanto, o aquecimento convencional do processo hidrotérmico se baseia na condução térmica de radiação de corpo negro de conduzir reações químicas, onde o recipiente de reação serve como um intermediário

para transferir a energia a partir da fonte de aquecimento para o solvente e, finalmente, para as moléculas do reagente. Por isto este método apresenta desvantagens como cinética de reação lenta e não uniforme, resultando em uma nucleação fraca e grandes distribuições de tamanho de partícula (HU; YU, 2008). A introdução da energia da radiação micro-ondas é uma técnica relativamente nova, onde as vantagens de ambos aquecimentos, micro-ondas e hidrotérmico, são utilizados. Existem vários relatos de que as sínteses hidrotérmicas convencionais foram substituídas pelas sínteses hidrotérmicas assistidas por micro-ondas (SHM) (VERMA et al., 2004).

A obtenção de materiais nanoestruturados através da SHM tem atraído bastante interesse por ser um método de processamento limpo, o qual apresenta como principais vantagens: obtenção de partículas pequenas, elevada reatividade e morfologia bem definida (VERMA et al., 2004). Além disto, a síntese apresenta elevada rapidez, alta eficiência, baixo custo e baixo consumo de energia (DING et al., 2015; ZHU; CHEN, 2014). Estas vantagens são decorrentes da utilização de baixas temperaturas, rápido aquecimento, elevada aceleração da cinética das reações, maior homogeneidade, maior rendimento, menor consumo de energia e melhor reprodutibilidade quando comparada ao método hidrotérmico convencional (CAO; ZHU, 2009; HAN et al., 2006; HU; YU, 2008).

4. Materiais e métodos

4.1. Materiais

Na síntese das nanopartículas de Nb_2O_5 foram utilizados o complexo amoniacal de nióbio, peróxido de hidrogênio 30% adquirido da Synth e água destilada. Para critério de comparação, foram utilizadas as micropartículas comerciais de Nb_2O_5 com grau óptico (GO), as quais apresentam 99,5% de pureza. O complexo amoniacal de nióbio e as micropartículas de Nb_2O_5 foram gentilmente doados pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM). Na silanização das partículas foram utilizados 3-(trimetoxisilil)propil metacrilato 98% (MEMO) adquirido da Sigma-Aldrich e álcool etílico absoluto adquirido da Synth. Na formulação da resina adesiva modelo foram utilizados os monômeros bisfenol glicoldimetacrilato (Bis-GMA), 2-hidroxietil metacrilato (HEMA) e o sistema de iniciação foi composto por canforoquinona (CQ) e etil 4-dimetilaminobenzoato (EDAB). O HEMA foi adquirido da empresa Sigma-Aldrich, o EDAB junto ao fornecedor Fluka, o Bis-GMA e a CQ foram adquiridos junto a empresa Esstech Inc.

4.2. Métodos

Este trabalho foi dividido nas seguintes etapas: obtenção e caracterização das nanopartículas de Nb_2O_5 obtidas através de síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas (SHM), caracterização das micropartículas de Nb_2O_5 comerciais, silanização das nanopartículas obtidas e das micropartículas comerciais, obtenção da resina adesiva modelo, incorporação das nanopartículas e micropartículas em diferentes concentrações na resina adesiva modelo e caracterização dos diferentes grupos de resina adesiva.

4.2.1. Síntese de nanopartículas de Nb_2O_5

A síntese das nanopartículas de Nb_2O_5 foi realizada através do método hidrotérmico, conforme metodologia descrita por Leite e colaboradores (2006). No

entanto, neste método utilizou-se a radiação micro-ondas como fonte de aquecimento por ser um método que possibilita menores tempos de síntese. O equipamento utilizado nos tratamentos hidrotérmicos consiste em um reator de aço inox (Figura 1) composto por uma cápsula interna de politetrafluoretileno (PTFE), o qual é aquecido pela radiação micro-ondas (Electrolux, MEF41, Brasil). O monitoramento da temperatura e pressão é realizado através de um termopar interno, o qual é inserido dentro de um poço frio, e através de uma sonda de pressão (manômetro). O forno micro-ondas opera com radiação de 2,45GHz e potência controlada automaticamente pelo equipamento (máxima de 1000W) de maneira a manter a temperatura desejada constante.

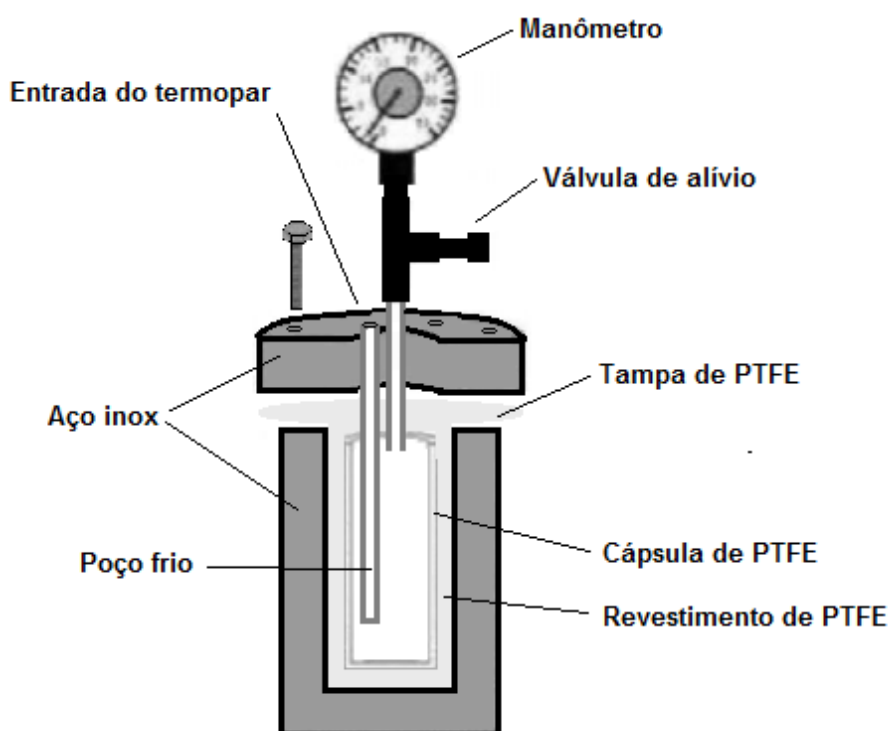


Figura 1. Esquema do reator utilizado na síntese hidrotérmica.

Nesta síntese, 2g do complexo amoniacal de nióbio ($\text{NH}_4\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$) foram dissolvidas em 100mL de água destilada (H_2O), formando uma solução incolor. Em seguida, peróxido de hidrogênio (H_2O_2) a 30% (em volume) foi adicionado em uma relação 10mol/mol de Nb, resultando em uma solução amarela transparente, o que indica a formação de uma solução coloidal de nióbio peróxido-complexo (NPC). O tratamento hidrotérmico foi realizado a 160°C em diferentes tempos de síntese (15min, 30min e 60min) para precipitação e crescimento das nanopartículas. Após o

tratamento, o precipitado foi lavado com água destilada e centrifugado por três vezes para remoção das impurezas e, por fim, foi seco em estufa a 50°C por 24h. A figura 2 mostra o fluxograma com as etapas da SHM e a tabela 2 mostra a quantidade de pó obtida em função do tempo de síntese.

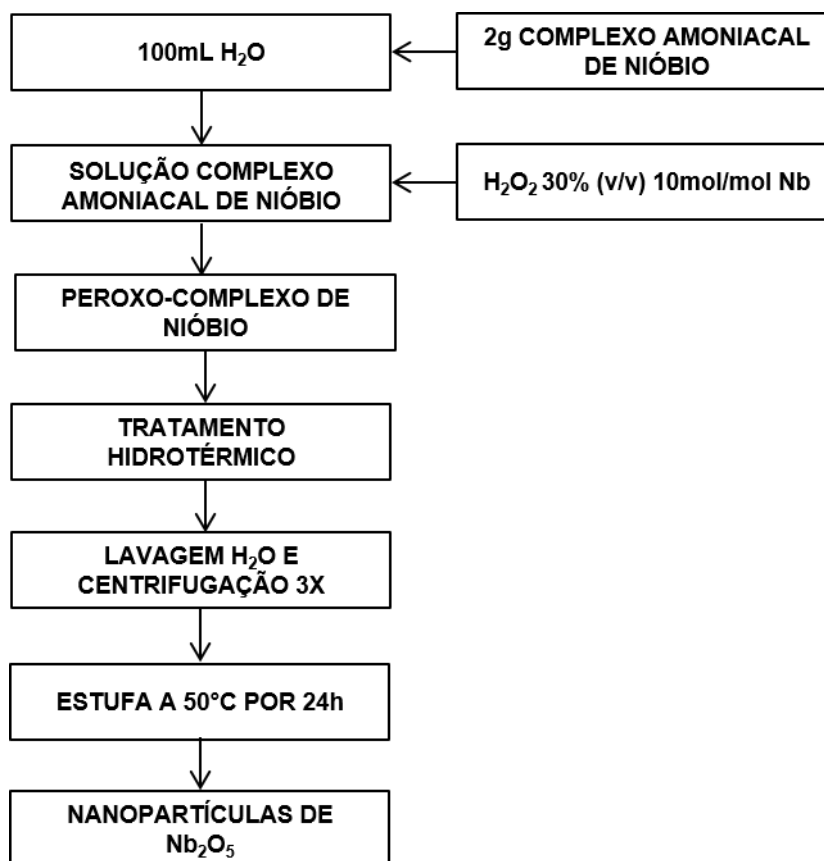


Figura 2. Fluxograma da obtenção de nanopartículas de Nb₂O₅ por SHM.

Tabela 2. Quantidade de pó obtida em função do tempo de SHM.

Grupos	Tempo	Quantidade
SHM15	15min	0,1563g
SHM30	30min	0,2156g
SHM60	60min	0,2909g

Através da avaliação do rendimento em função do tempo de síntese hidrotérmica optou-se por incorporar na resina adesiva modelo as nanopartículas sintetizadas no tempo de 60min, devido ao maior rendimento de partículas.

4.2.1. Silanização das partículas

A silanização das partículas foi realizada através da utilização de 10% em massa de MEMO em relação a massa das partículas. O processo consistiu na dissolução do MEMO em 30mL de álcool etílico absoluto. Após a completa dissolução, esta solução foi vertida sobre as partículas e devidamente homogeneizada. A solução resultante foi levada em estufa à 40°C por 24h e, em seguida, a 60°C por mais 4h para a completa evaporação do solvente.

4.2.2. Formulação da resina adesiva modelo

A resina adesiva modelo foi obtida através da mistura de 50% de Bis-GMA, 48,8% de HEMA, 0,4% de CQ e 0,8% de EDAB, em massa. Em seguida, as nanopartículas sintetizadas por SHM e as micropartículas comerciais de Nb₂O₅ GO foram adicionadas em diferentes concentrações conforme ilustrado na tabela 3. Todos os componentes foram pesados em uma balança analítica (Shimadzu, AY220, Japão) e devidamente misturados durante 1h. As resinas adesivas foram moldadas de acordo com as especificações requeridas para cada análise realizada. Para a fotoativação das resinas adesivas foi utilizado um diodo emissor de luz (Radii-cal, SDI, Austrália) com valor de irradiação de 800mW/cm², a qual foi confirmada por meio de um radiômetro (Demetron Research Corp., 100, EUA).

Tabela 3. Identificação dos grupos de acordo com o tipo e quantidade de carga.

Grupos	Quantidade	Carga
0%	Zero	Nenhuma
M10%	10% em massa	Micropartículas de Nb ₂ O ₅
M20%	20% em massa	Micropartículas de Nb ₂ O ₅
N10%	10% em massa	Nanopartículas de Nb ₂ O ₅
N20%	20% em massa	Nanopartículas de Nb ₂ O ₅

4.3. Caracterização das partículas

4.3.1. Difração de raios-X

As amostras de Nb₂O₅ foram caracterizadas quanto a composição de fases cristalinas através de difração de raios-X empregando um difratômetro de raios-X (Shimadzu, XRD-6000, Japão) operando a 30kV e 30mA. A difração das amostras em pó foi realizada utilizando radiação CuK α com alcance de 10° a 80° e velocidade de varredura de 2°/min. O tamanho de cristalito foi calculado usando a equação (1) de Debye-Scherrer (D_{hkl}):

$$D_{hkl} = \frac{K \times \lambda}{\beta \times \cos(\theta)} \quad (1)$$

Onde, D_{hkl} é o tamanho médio da partícula, K é a constante para o cristalito (de acordo com o formato da partícula), λ é o comprimento de onda referente a linha K α de radiação do cobre, β (também denotado como $\Delta(2\theta)$) é a largura da linha a meia altura (FWHM) em radianos e θ é o ângulo de difração.

4.3.2. Espectroscopia Raman

A fim de complementar as análises estruturais das partículas de Nb₂O₅ utilizou-se a técnica de espectroscopia Raman, a qual foi avaliada através de um espectrômetro (Renishaw inVia Spectrometer, T64000, Reino Unido) equipado com triplo monocromador e acoplado a um detector do tipo CCD e laser de íons de argônio com $\lambda=532\text{nm}$ como fonte de excitação. Os espectros foram obtidos observando a radiação espalhada a 180° da radiação incidente ("back scattering").

4.3.3. Morfologia e tamanho de partícula

As nanopartículas de Nb₂O₅ obtidas por SHM foram analisadas por um microscópio eletrônico de transmissão (JEM 1400, JEOL, Japão) a fim de avaliar a

morfologia e o tamanho de partícula. Para esta análise, foram preparadas suspensões coloidais através da dispersão das diferentes amostras em álcool isopropílico e banhos de ultrassom durante 15min. As amostras foram depositadas sobre um *grid* de cobre contendo um filme de carbono (400 mesh Cu, Ted Pella, EUA). A granulometria das partículas de Nb₂O₅ SHM60 e Nb₂O₅ GO foi analisada por um analisador de tamanho de partículas (Cilas, 1064, França).

4.4. Caracterização do adesivo

4.4.1. Radiopacidade

A radiopacidade dos diferentes grupos adesivos (n=5) foi avaliada de acordo com os padrões da norma ISO 4049 e conforme metodologia descrita por Leitune et al. (2013b). Os adesivos foram moldados em um molde (diâmetro de 10mm±0,5mm e espessura de 1mm±0,1mm) entre lâminas de vidro e fotopolimerizados através da exposição à luz em cinco pontos distintos por 20s cada em ambos os lados. As imagens foram obtidas por um equipamento de raios-X (Instrumentarium, Focus, Finlândia) e adquiridas através de um sistema digital com placas de fósforo (VistaScan, Dürer Dental, Alemanha) com tempo de exposição de 0,4s, distância foco-filme de 400mm e fonte de raios-X operando com um ânodo em tungstênio a 70kV e 7mA. Uma escada de alumínio foi comparada com as amostras em todas as imagens. A espessura da escada de alumínio varia de 0,5mm a 5,0mm em degraus de 0,5mm. As imagens foram salvas em formato TIFF e tratadas com o software Adobe Photoshop (Adobe Systems Incorporated, EUA). Os valores médios e desvio padrão dos níveis de cinza (densidade de pixels) da escada de alumínio e os espécimes foram obtidos.

4.4.2. Translucidez

Os espécimes dos diferentes grupos (n=5) analisados na radiopacidade foram avaliados quanto a translucidez através de um espectrofotômetro (X-Rite, SP60, EUA). A translucidez foi calculada conforme metodologias descritas anteriormente

(MÜNCHOW et al., 2016; REIS et al., 2014). Os parâmetros de translucidez, de acordo com CIE $L^*a^*b^*$, foram medidos sobre o fundo branco e preto. O parâmetro de translucidez foi calculado utilizando a equação (2):

$$TP = [(L_w^* - L_B^*)^2 + (a_w^* - a_B^*)^2 + (b_w^* - b_B^*)^2]^{1/2} \quad (2)$$

Onde L_w^* , a_w^* e b_w^* foram medidos sobre o branco e L_B^* , a_B^* e b_B^* sobre o preto.

4.4.3. Grau de conversão

Os diferentes grupos (n=5) foram avaliados quanto ao grau de conversão através de um espectrofotômetro infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) (Shimadzu, Prestige-21, Japão) composto por um cristal horizontal de diamante e com espelhos de angulação de 45° (PIKE Technologies, EUA). A distância de 5mm entre o fotopolimerizador e a amostra foi padronizada com o auxílio de um suporte acoplado para a fixação da fonte de luz ao espectrofotômetro. Uma alíquota (~3µL) de cada resina adesiva foi dispensada sobre o cristal e após a leitura foi realizada a fotoativação por 20s e, em seguida, foi realizada a leitura do polímero. Um total de 12 varrimentos foram coletados através do software IRSolution na faixa de 1800 a 1500cm⁻¹ com resolução de 4cm⁻¹ e velocidade de deslocamento de espelho de 2,8mm/s. A análise foi realizada em ambiente com temperatura de 23°C e umidade relativa (60%±5%) controladas. O grau de conversão (%) foi calculado conforme metodologias descritas anteriormente (MEEREIS et al., 2013; OGLIARI et al., 2007). Foi considerada a intensidade da dupla ligação (C=C) que se estende da vibração (altura do pico) em 1635cm⁻¹ e utilizado, como um padrão interno, o anel de estiramento simétrico em 1610cm⁻¹ a partir das amostras polimerizadas e não polimerizadas.

4.4.4. Profundidade de polimerização

Os diferentes grupos (n=3) foram avaliados quanto à profundidade de polimerização conforme descrito por Madruga et al. (2013). As resinas adesivas foram

dispensadas em um molde cilíndrico metálico (6mm x 4mm) e fotopolimerizados por 20s. Após a polimerização, o material não polimerizado foi removido com o auxílio de uma espátula metálica e o material devidamente polimerizado foi medido através de um paquímetro digital (Mitutoyo, Digimatic Caliper, Japão).

4.4.5. Viscosidade

Os diferentes grupos (n=2) de adesivos foram avaliados quanto à viscosidade através de um reômetro (Rheometer R/S-CPS, Brookfield Engineering, EUA) com controle de temperatura da placa acoplada através do dispositivo Peltier. Neste ensaio, placas paralelas com diâmetro de 25mm, com distância de 0,05mm entre placas e taxa de cisalhamento constante de 150 s^{-1} foram utilizadas. A temperatura ambiente e a temperatura das placas foram mantidas em 23°C. O ensaio foi realizado com a ausência de luz para evitar a iniciação da fotopolimerização através da luz. As alíquotas (0,5mL) dos diferentes grupos foram dispensadas e analisadas em 20 pontos em um tempo de 30s.

4.4.6. Velocidade de sedimentação

A velocidade de sedimentação das partículas dispersadas nas resinas adesivas foi avaliada através da medição da altura das partículas sedimentadas utilizando um paquímetro digital (Mitutoyo, Digimatic Caliper, Japão) e também por análise visual. Foram formulados adesivos nas mesmas percentagens de cargas, porém sem a adição dos sistemas de fotoiniciação (CQ e EDAB) visando impedir a polimerização através da incidência da luz. As partículas foram devidamente homogeneizadas e dispersas nas resinas adesivas utilizando um ultrassom de ponta (Unique, Desruptor, Brasil) por 2min. A análise foi realizada em até 24h, quando não foi mais possível notar alterações de sedimentação.

4.4.7. Microdureza Knoop

Os espécimes (n=5) dos diferentes grupos analisados na radiopacidade foram polidos com o auxílio de um polidor (Arotec, Aropol E, Brasil) com lixas de carbetto de silício com granulações de 180, 320, 600 e 1200 e avaliados quanto a microdureza com ponteira *Knoop*. Cinco endentações de 25g/10s foram realizadas e avaliadas utilizando um aparelho de microdureza digital (Future-Tech, FM-700, Japão). O cálculo do valor de dureza foi obtido através da equação (3):

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

Onde 14228 é a constante, *c* é a carga (g) e *d* é a diagonal mais longa (mm).

4.4.8. Resistência à flexão e módulo de elasticidade

As resinas adesivas dos diferentes grupos (n=10) foram dispensadas em um molde metálico na forma de barra (10mm × 2mm x 2mm) entre lâminas de vidro. A fotopolimerização foi realizada através da exposição à luz em dois pontos distintos por 20s cada em ambos os lados. A resistência à flexão e o modelo de elasticidade foram avaliados após 24h de armazenamento em água destilada no escuro a 37°C através de ensaio de flexão em três pontos utilizando uma máquina de ensaios mecânicos (EMIC, DL2000, Brasil). Neste ensaio utilizou-se uma célula de carga de 1000N com espaço entre apoios de 8mm e velocidade de avanço do atuador de 0,5mm/min.

4.4.9. Análise estatística

Os dados quantitativos foram submetidos a análise de variância e teste complementar de *Tukey* com nível de significância de 5%.

5. Resultados e discussões

5.1. Caracterização das partículas

5.1.2. Difração de raios-X

Os padrões de difração de raios-X (DRX) das micropartículas e das nanopartículas em função do tempo de síntese hidrotérmica de Nb_2O_5 são mostrados na figura 3.

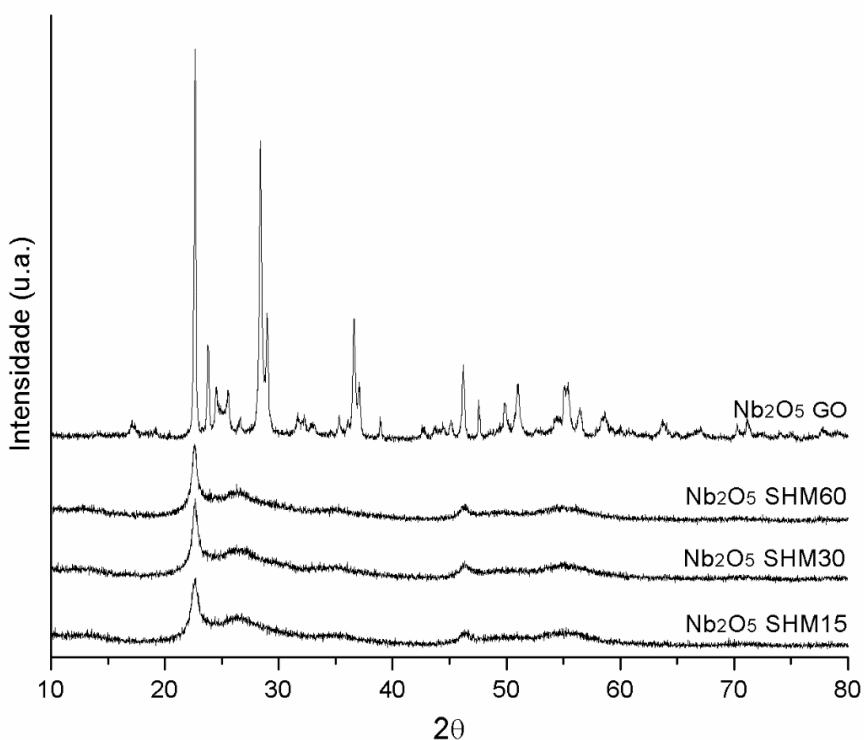


Figura 3. Difratomogramas de raios-X das diferentes amostras de Nb_2O_5 .

Foi possível observar diferentes fases entre as partículas sintetizadas por SHM e as partículas comerciais. Os picos de difração da amostra Nb_2O_5 GO apresentaram fase ortorrômbica do Nb_2O_5 , de acordo com o JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*) n° 27-1003, a qual é formada em temperaturas na faixa de 700°C a 900°C (LE VIET maet al., 2011; NICO et al., 2011; RAMAKRISHNA et al., 2010). As amostras preparadas por SHM apresentaram Nb_2O_5 hexagonal, de acordo com o JCPDS n° 28-0317 e conforme evidenciado por Shao et al. (2014) e He et al. (2014). Os picos das amostras por SHM apresentaram-se menos intensos e mais

largos em virtude da baixa temperatura utilizada na síntese (160°C), a qual influenciou na cristalinidade das mostras. É possível perceber um pequeno estreitamento dos picos de difração em $22,6^{\circ}$ (001) e $46,1^{\circ}$ (002) das amostras obtidas por SHM, indicando que o aumento do tempo contribuiu para a formação de materiais mais cristalinos. O pico formado em 26° é referente à presença do pentóxido de nióbio hidratado ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) cristalizado (WANG et al., 2012). Os picos da amostra Nb_2O_5 GO apresentaram-se mais estreitos e intensos, indicando uma cristalinidade superior e também maior tamanho de partícula. A fim de obter uma maior precisão do cálculo do domínio cristalográfico as amostras foram analisadas no intervalo de 20° a 25° com velocidade de varredura de $0,5^{\circ}/\text{min}$. As amostras de Nb_2O_5 SHM15, SHM30, SHM60 e GO exibiram domínios cristalográficos de 2,11nm, 2,44nm, 2,56nm e 8,89nm, respectivamente.

5.1.2. Espectroscopia Raman

Os espectros Raman das amostras sintetizadas por SHM em função do tempo são mostrados na figura 4.

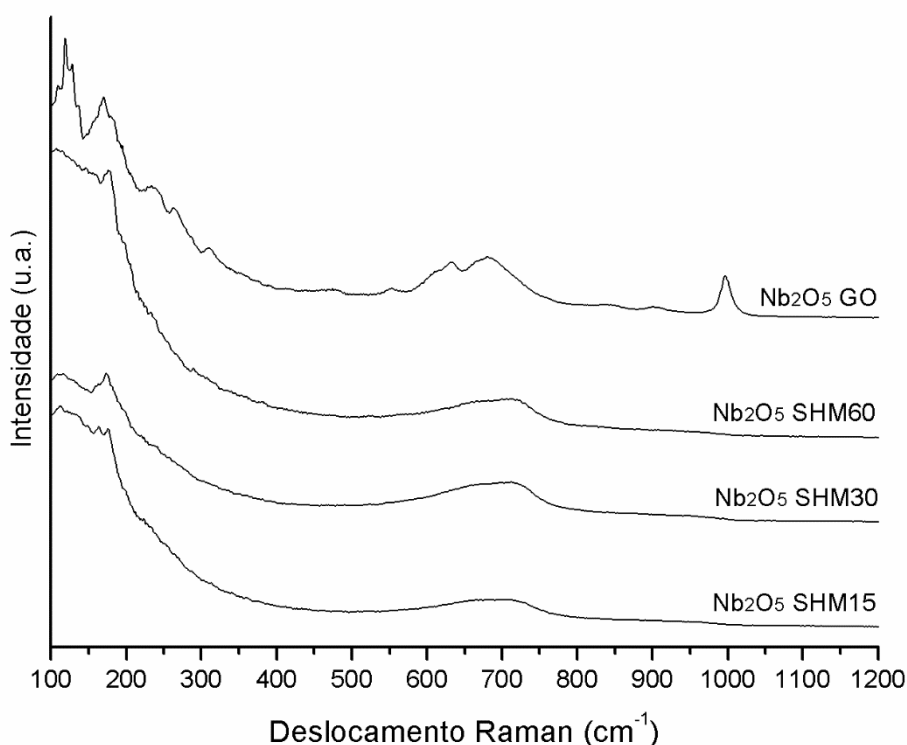


Figura 4. Espectros Raman das diferentes amostras de Nb_2O_5 .

Os espectros Raman das fases pseudo-hexagonal (fase TT) e ortorrômbica (fase T) possuem estruturas quase idênticas (WEISSMAN et al., 1989). Os picos largos entre 650 e 750cm^{-1} são atribuídos aos estiramentos simétricos dos poliedros Nb-O (NbO_6^{-7} , NbO_7^{-9} e NbO_8^{-11}) (BRAYNER; BOZON-VERDURAZ, 2003; JEHNG; WACHS, 1991; LEITE et al., 2006). O pico em 652cm^{-1} é atribuído à fase de $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. As bandas próximas a 200cm^{-1} são atribuídas ao estiramento da ligação Nb-O-Nb (BRAYNER; BOZON-VERDURAZ, 2003). A amostra Nb_2O_5 GO apresenta uma transição da fase ortorrômbica (fase T) para a fase monoclinica (fase H) em razão do surgimento do pico fraco em 902cm^{-1} e do pico médio em 996cm^{-1} (JEHNG; WACHS, 1991).

5.1.3. Morfologia e tamanho de partícula

As micrografias das amostras de Nb_2O_5 SHM60, SHM30 e SHM15 são mostradas na figura 5. As amostras apresentaram formatos arredondados recobertos por nanoagulhas e tamanhos de partículas entre 20nm e 50nm , as quais são formadas por cristalitos menores que $\approx 20\text{nm}$. O tempo de síntese hidrotérmica contribuiu no aumento do tamanho dos cristalitos e das partículas, conforme previamente observado pelos resultados de DRX. Através da análise granulométrica foi possível calcular que o tamanho médio dos aglomerados da amostra SHM60 foi de até $4\mu\text{m}$ e o tamanho médio das partículas de Nb_2O_5 GO foi de $20,22\mu\text{m}$. Com base nestes resultados, sugere-se que as amostras de Nb_2O_5 sintetizadas por SHM apresentam maiores valores de área superficial quando comparadas a amostra de Nb_2O_5 GO.

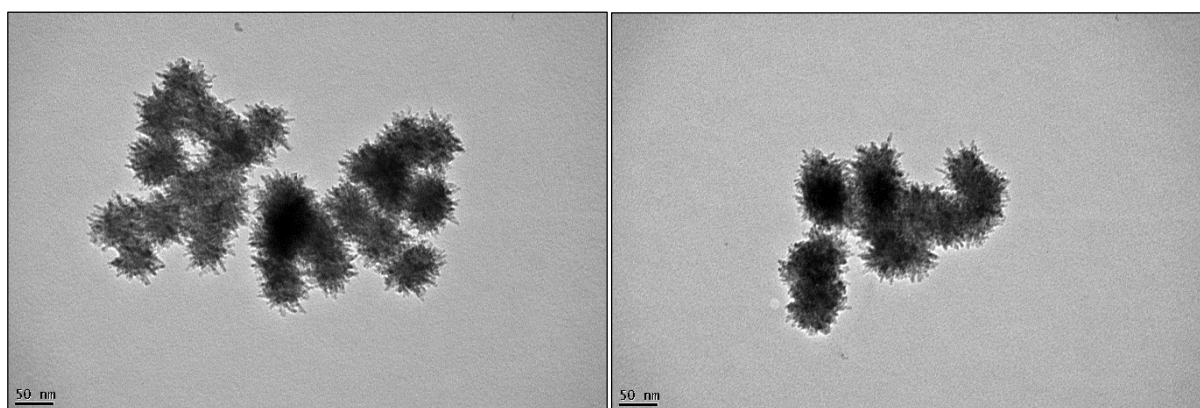


Figura 5. Micrografias das amostras de Nb_2O_5 sintetizadas a 160°C durante 15min.

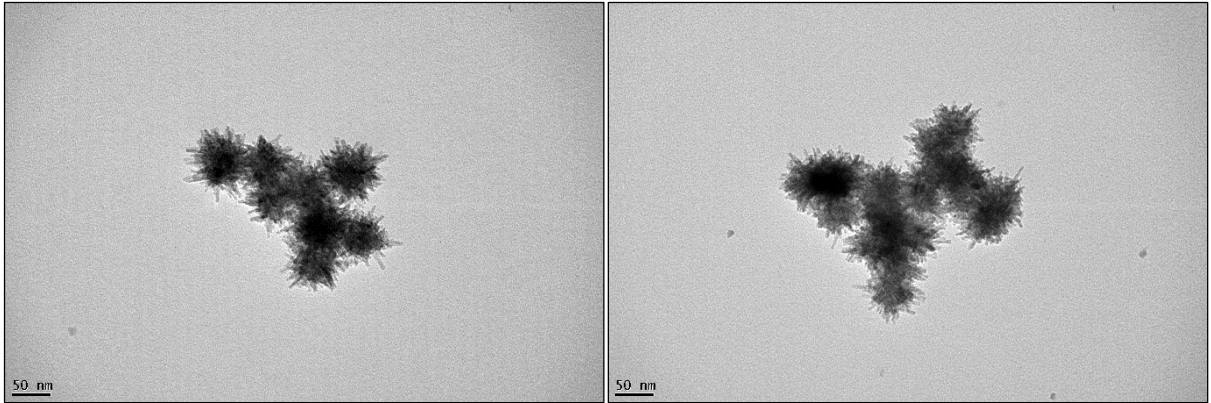


Figura 6. Micrografias das amostras de Nb₂O₅ sintetizadas a 160°C durante 30min.

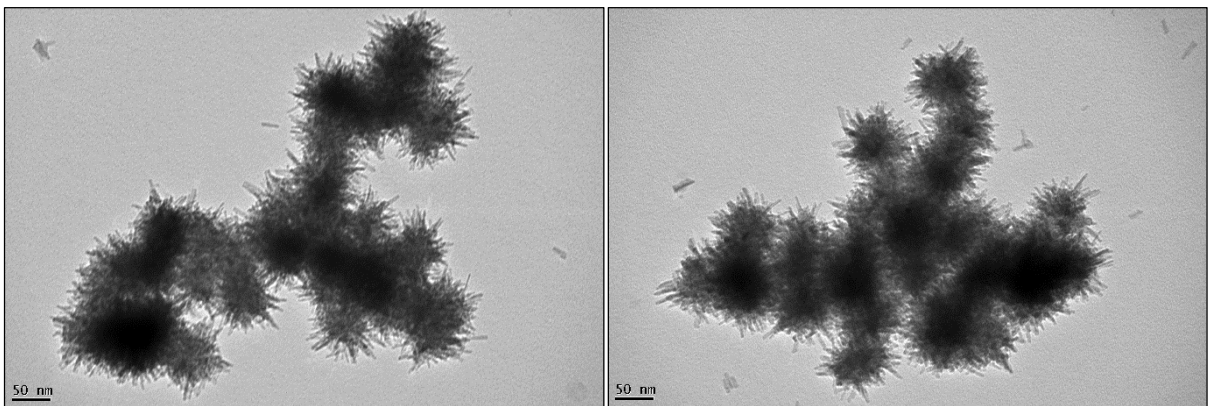


Figura 7. Micrografias das amostras de Nb₂O₅ sintetizadas a 160°C durante 60min.

5.2. Caracterização dos adesivos

5.2.1. Radiopacidade

As imagens de raios-X e os valores de radiopacidade, expressos em milímetros de alumínio, das resinas adesivas são apresentados nas figuras 8 e 9. Os dados foram avaliados pelo teste de *Kruskal-Wallis*, onde diferentes letras maiúsculas indicam significativas diferenças estatísticas ($P \leq 0,001$).

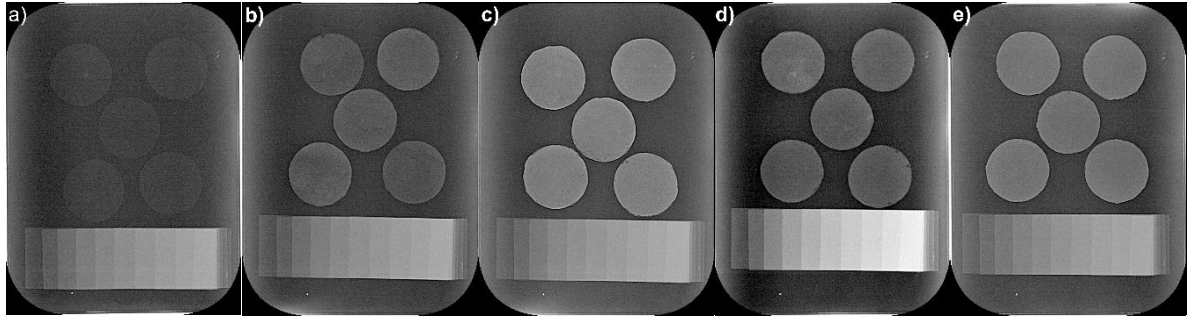


Figura 8. Imagens obtidas por raios-X dos grupos de resinas adesivas a) 0%, b) M10%, c) M20%, d) N10% e e) M20%.

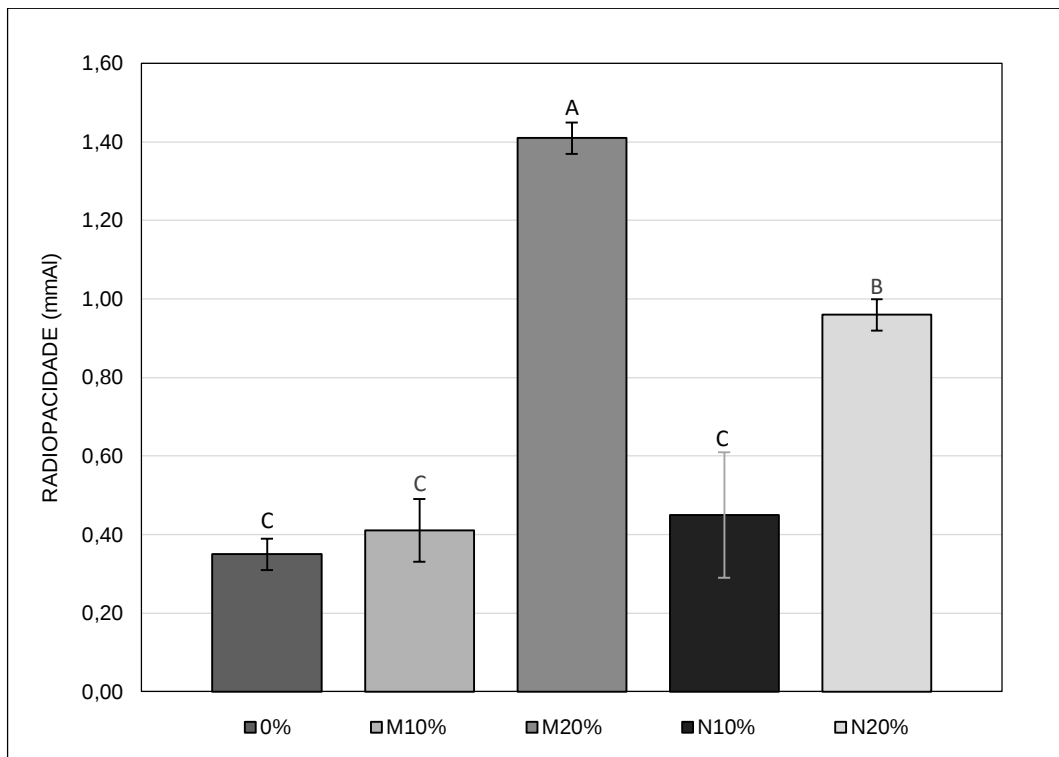


Figura 9. Mediana e desvio padrão para a radiopacidade.

A adição de partículas de elementos químicos com alto número atômico em uma matriz permite uma maior absorção dos raios-X proporcionando sua visualização em radiografias e o aumento da quantidade de partículas também contribui para uma maior radiopacidade (COLLARES et al., 2013). Os grupos M20% e N20% apresentaram maior radiopacidade e atingiram valores de no mínimo 1mmAl, de acordo com os requisitos da norma. A maior radiopacidade exibida pelo grupo M20% é em razão da maior quantidade e tamanho das partículas, as quais contribuíram na maior absorção dos raios-X e, consequente, aumento da radiopacidade. Por outro lado, o grupo N20% apresentou menor radiopacidade em relação a M20% devido à menor absorção de raios-X em razão da maior quantidade de espaços vazios entre

partículas recorrentes do menor tamanho de partícula.

5.2.2. Translucidez

Os valores do parâmetro de translucidez das resinas adesivas são apresentados na figura 10. Os dados foram avaliados por análise de variância de uma via (ANOVA), onde diferentes letras maiúsculas indicam significativas diferenças estatísticas ($P \leq 0,001$).

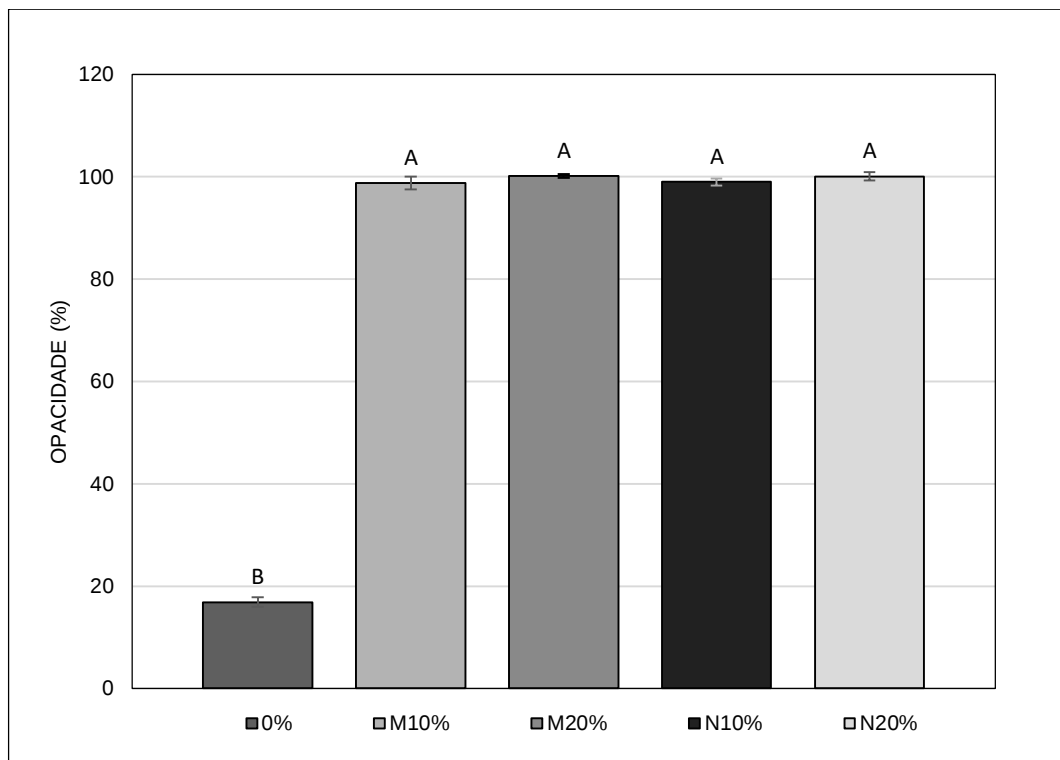


Figura 10. Média e desvio padrão para a translucidez.

Os resultados foram expressos em porcentagem, onde 0% e 100% corresponde a um material totalmente translúcido e totalmente opaco, respectivamente. A adição de partículas reduziu a translucidez dos diferentes grupos. Isto pode ter acarretado em uma maior quantidade de luz refletida e, conseqüente, redução da translucidez, condizente com os resultados da literatura (REIS et al., 2014).

5.2.3. Grau de conversão

Os valores do grau de conversão (%) das resinas adesivas são apresentados na figura 11. Os dados foram avaliados por análise de variância de uma via (ANOVA), onde diferentes letras maiúsculas indicam significativas diferenças estatísticas ($P \leq 0,001$).

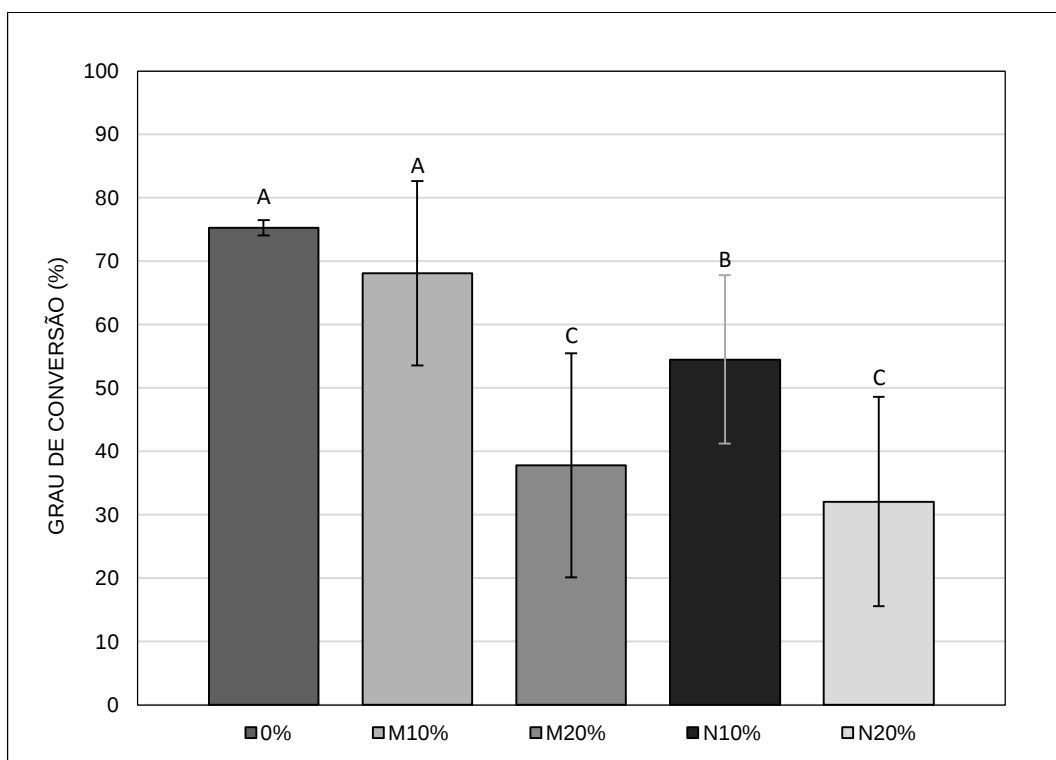


Figura 11. Média e desvio padrão para o grau de conversão.

Os grupos M10% e N10% apresentaram valores de grau de conversão maiores que 50%. O grau de conversão pode ser afetado pela quantidade (HALVORSON; ERICKSON; DAVIDSON, 2003; MADRUGA et al., 2013) e também pelo tamanho das partículas (RODRIGUES et al., 2008). A maior quantidade de partículas presentes nos grupos M20% e N20% ocasionou na redução do grau de conversão. O menor tamanho de partícula dos grupos N10% e N20% pode ter resultado em grandes aglomerados de nanopartículas, que acarretou no aumento da dispersão da luz de polimerização e redução do grau de conversão (RODRIGUES et al., 2008).

5.2.4. Profundidade de polimerização

Os valores de profundidade de polimerização das resinas adesivas são apresentados na figura 12. Os dados foram avaliados por análise de variância de uma via (ANOVA), onde diferentes letras maiúsculas indicam significativas diferenças estatísticas ($P \leq 0,001$).

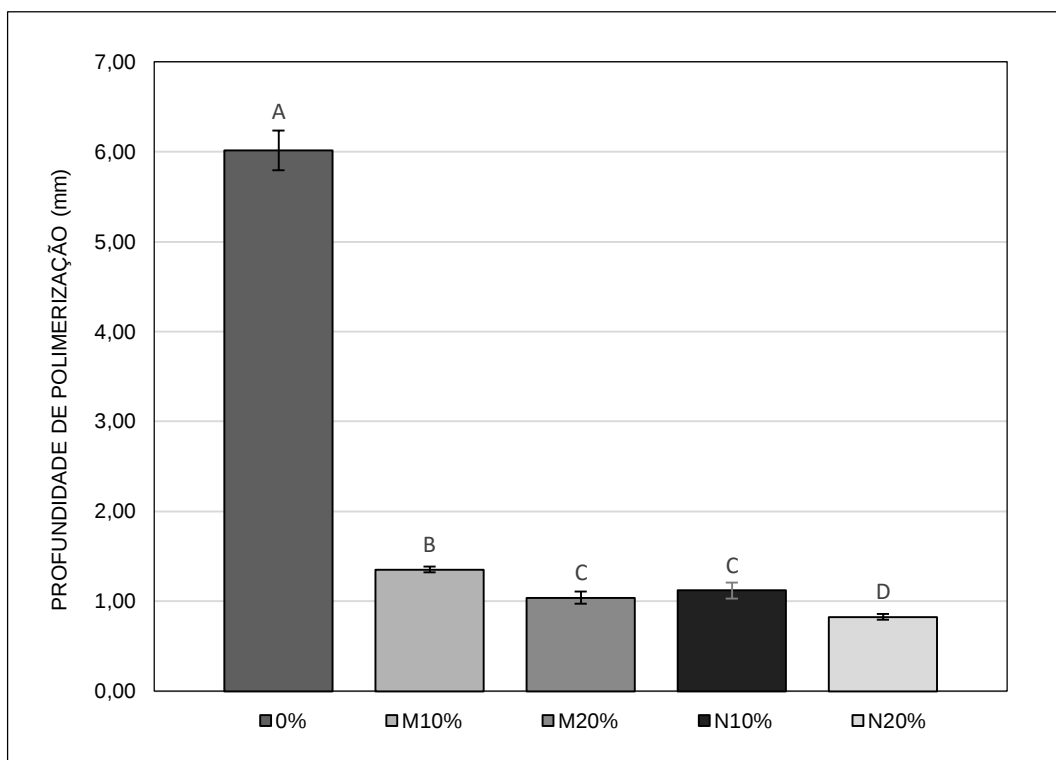


Figura 12. Média e desvio padrão para a profundidade de polimerização.

A adição das diferentes partículas afetou a profundidade de polimerização. Os grupos M10%, M20% e N10% apresentaram valores superiores a 1mm, o que os tornam adequados para a aplicação. A maior quantidade de partículas presentes nos grupos M20% e N20% ocasionou na redução da profundidade de polimerização devido à dificuldade de polimerização. Os menores valores apresentados pelos grupos N10% e N20% em relação a M10% e M20%, respectivamente, podem estar relacionados ao menor tamanho de partícula. A profundidade de polimerização está relacionada com a opacidade do material e o aumento da opacidade é afetado pelo teor de carga adicionado (SADAT-SHOJAI et al., 2010). Quanto mais opaco, maior é a dificuldade da passagem de luz e, conseqüentemente, mais difícil é a polimerização. O menor tamanho de partículas e a maior área superficial dos grupos N10% e N20%

acarretou na formação de aglomerados maiores. Esta elevada aglomeração dificultou a passagem de luz e a polimerização (LI et al., 1985).

5.2.5. Viscosidade

Os valores de viscosidade (Pa.s) das resinas adesivas são apresentados na figura 13. Os dados foram avaliados por análise de variância de uma via (ANOVA), onde diferentes letras maiúsculas indicam significativas diferenças estatísticas ($P \leq 0,001$).

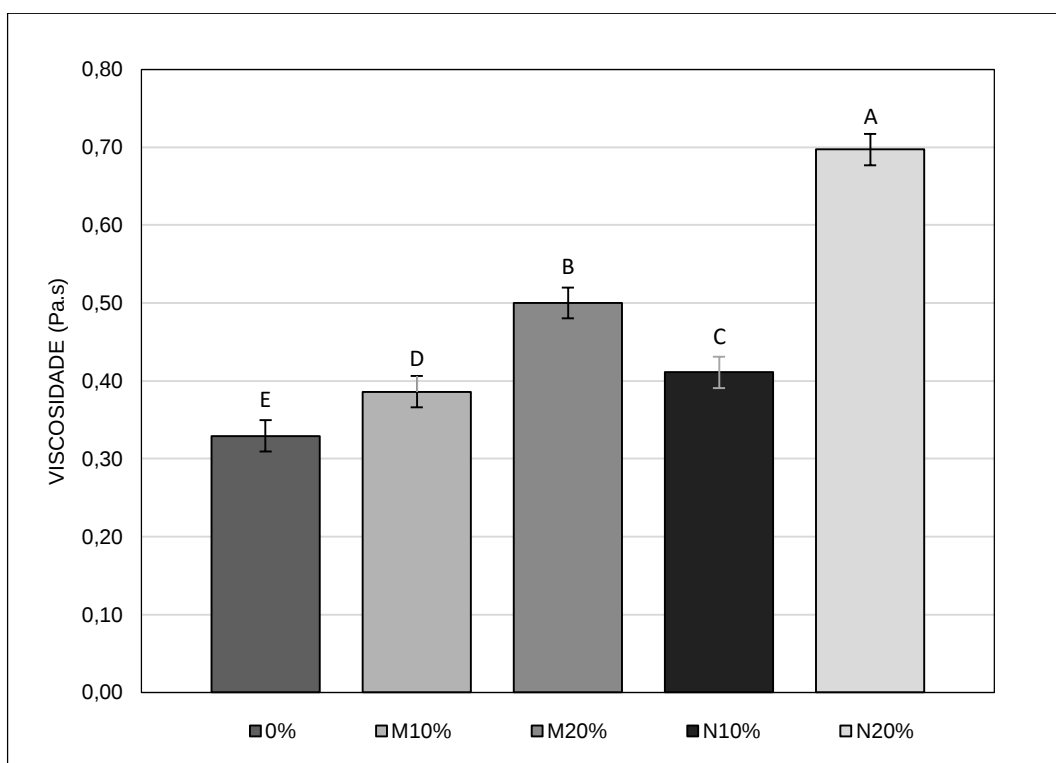


Figura 13. Média e desvio padrão para a viscosidade.

A viscosidade aumentou com a adição de partículas. Quanto menor o tamanho de partícula, maior área superficial, maior interação das partículas com a matriz e, portanto, maior a viscosidade do material (LEE; UM; LEE, 2006). O aumento da viscosidade ocorreu, primeiramente, devido a maior quantidade de partículas e, em seguida, devido ao menor tamanho de partícula, o que explica os maiores valores apresentados pelo grupo N20%.

5.2.6. Velocidade de sedimentação

A velocidade de sedimentação e a altura das partículas sedimentadas são apresentadas na tabela 4 e figura 14, respectivamente.





Figura 14. Imagens da avaliação visual da sedimentação dos diferentes grupos nos tempos: a) 0h, b) 1h, c) 2h, d) 3h, e) 4h, f) 5h, g) 6h, h) 12h, i) 18h e j) 24h.

Tabela 4. Valores da altura de sedimentação no decorrer do tempo.

Tempo	0%	M10%	M20%	N10%	N20%
0h	-	-	-	-	-
1h	-	17,12mm	20,04mm	-	-
2h	-	10,52mm	18,95mm	-	-
3h	-	8,37mm	15,60mm	-	-
4h	-	8,37mm	15,60mm	-	-
5h	-	8,37mm	13,25mm	-	-
6h	-	7,67mm	12,85mm	-	-
12h	-	6,70mm	11,24mm	-	-
18h	-	5,97mm	10,85mm	-	-
24h	-	5,97mm	10,85mm	-	-

Após 1h os grupos M10% e M20% apresentaram um nível notável de sedimentação das micropartículas e após 18h não foi mais possível notar mudança no nível de sedimentação destas. Isto pode dificultar a utilização clínica dos adesivos contendo micropartículas. Os grupos N10% e N20% não apresentaram níveis visíveis de sedimentação das nanopartículas, indicando uma maior interação destas com a matriz polimérica. Isto pode ser explicado devido ao menor tamanho de partícula e a maior área superficial (SADAT-SHOJAI, 2009), as quais proporcionaram maior área de contato com a matriz e menor velocidade de sedimentação.

5.2.7. Microdureza Knoop

Os valores de microdureza *Knoop* das resinas adesivas são apresentados na figura 15. Os dados foram avaliados por análise variância de uma via (ANOVA) e de acordo com o teste não existe diferença estatisticamente significativa entre os grupos ($P=0,182$).

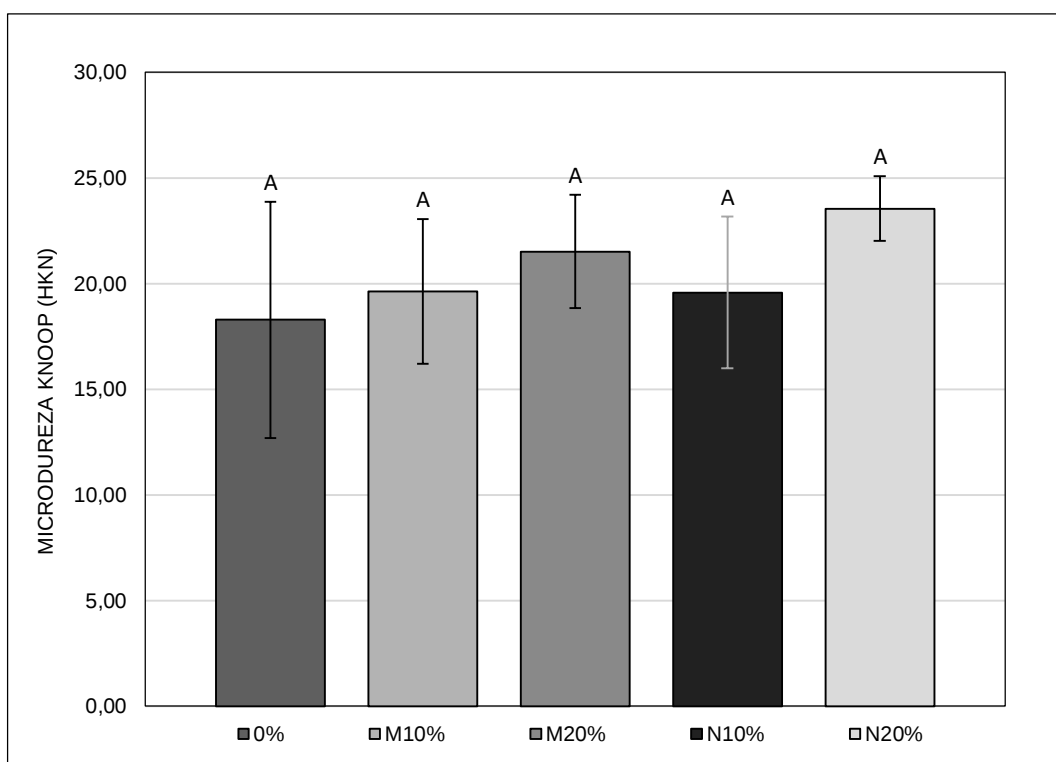


Figura 15. Média e desvio padrão para a microdureza *Knoop*.

A microdureza das diferentes resinas adesivas não foi modificada pela adição de partículas. Conforme relatado anteriormente por Krumova et al. (2001), isto pode ter ocorrido devido à imensa diferença entre a dureza das partículas e da matriz polimérica, onde a força aplicada na endentação implicou no deslocamento das partículas para o interior da matriz, acarretando somente na leitura da microdureza do polímero.

5.2.8. Resistência à flexão e módulo de elasticidade

Os valores de resistência à flexão (MPa) e módulo de elasticidade (MPa) das resinas adesivas são apresentados na tabela 5. Os dados de resistência à flexão foram avaliados por análise de variância de uma via (ANOVA) e os dados de módulo de elasticidade foram avaliados pelo teste de *Kruskal-Wallis*, onde diferentes letras maiúsculas indicam significativas diferenças estatísticas ($P \leq 0,001$).

Tabela 5. Média e mediana para a resistência à flexão e módulo de elasticidade, respectivamente, e seus valores de desvio padrão.

Grupos	Resistência à flexão	Módulo de elasticidade
	Média (MPa)	Mediana (MPa)
0%	108,85 ($\pm 5,71$) ^A	1408,46 ($\pm 158,04$) ^A
M10%	73,21 ($\pm 5,97$) ^B	994,61 ($\pm 44,67$) ^B
M20%	–	–
N10%	69,45 ($\pm 4,86$) ^B	838,00 ($\pm 29,75$) ^C
N20%	–	–

Os grupos M20% e N20% não foram avaliados, devido a polimerização incompleta dos espécimes em razão da elevada opacidade. A redução dos valores de resistência à flexão e o módulo de elasticidade pode ter ocorrido em virtude da formação de uma linha de solda no interior dos espécimes dos grupos M10% e N10%, o que também indica uma polimerização incompleta destes. A incorporação de partículas afetou a translucidez dos adesivos, dificultando a passagem da luz e, por consequência, a polimerização (RODRIGUES et al., 2008).

6. Conclusão

Neste estudo foi possível desenvolver resinas adesivas odontológicas com diferentes concentrações de micropartículas e nanopartículas de Nb_2O_5 . As nanopartículas de Nb_2O_5 foram sintetizadas com sucesso por síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas (SHM) em diferentes tempos de síntese, as quais apresentaram morfologia de partículas arredondadas recobertas por nanoagulhas. O aumento do tempo de síntese contribuiu para a formação de partículas maiores e mais cristalinas.

A adição de partículas não alterou a microdureza e contribuiu no aumento da radiopacidade, onde os grupos M20% e N20% apresentaram valores mínimos requeridos de 1mmAl. Ainda, a adição de partículas reduziu o grau de conversão, porém os grupos M10% e N10% apresentaram valores mínimos satisfatórios de 50%. A adição das partículas também reduziu a profundidade de polimerização, contudo os grupos M10%, M20% e N10% apresentaram valores próximos a 1mm, tornando-os aptos para a aplicação. Porém, a adição das partículas prejudicou os resultados de viscosidade, translucidez, resistência à flexão e módulo de elasticidade das resinas adesivas, mas não a ponto de descartar a utilização destas. As micropartículas apresentaram maior velocidade de sedimentação quando dispersas nas resinas adesivas, o que pode dificultar a utilização clínica destas.

A adição de partículas proporcionou uma redução na quantidade de matriz polimérica e a infiltração destas poderia proporcionar a formação de uma camada híbrida menos propensa à degradação e com melhores propriedades biológicas. A incorporação de partículas de Nb_2O_5 em resina adesiva odontológica apresentou propriedades radiopacas desejadas e mostrou ser uma alternativa promissora para aplicação em biomateriais à base de polímeros.

Referências

AL-EHAIDEB, A. A.; MOHAMMED, H. Shear bond strength of “one bottle” dentin adhesives. **Journal of Prosthetic Dentistry**, v. 84, n. 4, p. 408–412, 2000.

ATAI, M.; SOLHI, L.; NODEHI, A.; MIRABEDINI, S. M.; KASRAEI, S.; AKBARI, K.; BABANZADEH, S. PMMA-grafted nanoclay as novel filler for dental adhesives. **Dental Materials**, v. 25, n. 3, p. 339–347, 2009.

BAE, J. H.; CHO, B. H.; KIM, J. S.; KIM, M. S.; LEE, I. B.; SON, H. H.; UM, C. M.; KIM, C. K.; KIM, O. Y. Adhesive layer properties as a determinant of dentin bond strength. **Journal of Biomedical Materials Research. Part B, Applied Biomaterials**, v. 74, n. 2, p. 822–828, 2005.

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 Orthopedics Journal**, v. 5, p. 354–60, 2011.

BHUSHAN, Bharat. **Springer Handbook of Nanotechnology**. 3 ed. Springer Science & Business Media, 2010. 2012 p.

BOUILLAGUET, S.; GYSI, P.; WATAHA, J. C.; CIUCCHI, B.; CATTANI, M.; GODIN, C.; MEYER, J. M. Bond strength of composite to dentin using conventional, one-step, and self-etching adhesive systems. **Journal of Dentistry**, v. 29, n. 1, p. 55–61, 2001.

BRAYNER, R.; BOZON-VERDURAZ, F. Niobium pentoxide prepared by soft chemical routes: morphology, structure, defects and quantum size effect. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 5, n. 7, p. 1457–1466, 2003.

BUONOCORE, M. G. A simple method of increasing the adhesion of acrylic filling materials to enamel surfaces. **Journal of Dental Research**, v. 34, n. 6, p. 849–853, 1955.

BURKE, F. J.; MCCAUGHEY, A. D. The four generations of dentin bonding. **American Journal of Dentistry**, v. 8, n. 2, p. 88–92, 1995.

CAO, S. W.; ZHU, Y. J. Iron oxide hollow spheres: Microwave-hydrothermal ionic liquid preparation, formation mechanism, crystal phase and morphology control and properties. **Acta Materialia**, v. 57, n. 7, p. 2154–2165, 2009.

CARVALHO, R. M.; CHERSONI, S.; FRANKENBERGER, R.; PASHLEY, D. H.; PRATI, C.; TAY, F. R. A challenge to the conventional wisdom that simultaneous etching and resin infiltration always occurs in self-etch adhesives. **Biomaterials**, v. 26, n. 9, p. 1035–1042, 2005.

CHEN, M.-H. Update on dental nanocomposites. **Journal of Dental Research**, v. 89, n. 6, p. 549–560, 2010.

COHEN, Stephen; HARGREAVES, Kenneth M. **Caminhos da Polpa: endodontia**. 10 ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 2011. 928 p.

COLLARES, F. M.; KLEIN, M.; SANTOS, P. D.; PORTELLA, F. F.; OGLIARI, F.; LEITUNE, V. C. B.; SAMUEL, S. M. W. Influence of radiopaque fillers on physicochemical properties of a model epoxy resin-based root canal sealer. **Journal of Applied Oral Science**, v. 21, n. 6, p. 533–539, 2013.

CONCEIÇÃO, Ewerton Nocchi. **Dentística: saúde e estética**. Porto Alegre: Artmed, 2000. 346 p.

CONDE, M. C.; ZANCHI, C. H.; RODRIGUES-JUNIOR S. A.; CARREÑO, N. L.; OGLIARI, F. A.; PIVA, E. Nanofiller loading level: Influence on selected properties of an adhesive resin. **Journal of Dentistry**, v. 37, n. 5, p. 331–335, 2009.

DING, G. J.; ZHU, Y. J.; QI, C.; LU, B. Q.; WU, J.; CHEN, F. Porous microspheres of amorphous calcium phosphate: Block copolymer templated microwave-assisted hydrothermal synthesis and application in drug delivery. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 443, p. 72–79, 2015.

DONATO, Muriel. **Incompatibilidades entre sistemas adesivos e cimentos resinosos**, 2007. 41 p. Monografia (Especialista em Dentística) - Unidade de Pós-Graduação da Faculdade Ingá, Uningá, Passo Fundo, RS, 2007. Disponível em: <<http://www.ceompf.com.br/arq/201201091412451754917325.pdf>>. Acesso em: 6 set. 2015.

FURTOS, G.; BALDEA, B.; SILAGHI-DUMITRESCU, L.; MOLDOVAN, M.; PREJMEREAN, C.; NICA, L. Influence of inorganic filler content on the radiopacity of dental resin cements. **Dental Materials Journal**, v. 31, n. 2, p. 266–272, 2013.

GARCIA, R. N.; SCHAIBLE, B. R.; LOHBAUER, U.; PETSCHT, A.; FRANKENBERGER, R. Resistência de união de sistemas adesivos autocondicionantes em dentina profunda. **Revista Sul-Brasileira de Odontologia**: v. 5, n. 3, p. 39-74, 2008.

GÓES, M. F.; CONCEIÇÃO, E. N. **Materiais e técnicas para o selamento da dentina e a cimentação de restaurações indiretas. Restaurações estéticas: compósitos, cerâmicas e implantes**. Porto Alegre: Artmed, 2005. 308 p.

GREENWOOD, N. N.; EARNSHAW, A. **Chemistry of the Elements**. 2 ed. Elsevier: 2012. 1600 p.

GÜTHER, N. S. et al. A resistência adesiva ao esmalte e dentina: sistemas adesivos total-etch e self-etch-estágio atual. **Jornal Brasileiro de Dentística Estética**, v. 5, n. 17, p. 87–91, 2006.

HALVORSON, R. H.; ERICKSON, R. L.; DAVIDSON, C. L. The effect of filler and silane content on conversion of resin-based composite. **Dental Materials**, v. 19, n. 4, p. 327–333, 2003.

HAN, J. K.; SONG, H. Y.; SAITO, F.; LEE, B. T. Synthesis of high purity nano-sized hydroxyapatite powder by microwave-hydrothermal method. **Materials Chemistry and Physics**, v. 99, n. 2-3, p. 235–239, 2006.

HASHEMZADEH, F.; RAHIMI, R.; GAFFARINEJAD, A. Photocatalytic degradation of methylene blue and rhodamine b dyes by niobium oxide nanoparticles synthesized via hydrothermal method. **International Journal of Applied Chemical Sciences Research**, v. 1, n. 7, p. 95–102, 2013.

HE, J.; HU, Y.; WANG, Z.; LU, W.; YANG, S.; WU, G.; WANG, Y.; WANG, S.; GU, H.; WANG, J. Hydrothermal growth and optical properties of Nb₂O₅ nanorod arrays. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 2, n. 38, p. 8185–8190, 2014.

HIKITA, A.; VAN MEERBEEK, B.; DE MUNCK, J.; IKEDA, T.; VAN LANDUYT, K.; MAIDA, T.; LAMBRECHTS, P.; PEUMANS, M. Bonding effectiveness of adhesive luting agents to enamel and dentin. **Dental Materials**, v. 23, n. 1, p. 71–80, 2007.

HU, X.; YU, J. C. Continuous aspect-ratio tuning and fine shape control of monodisperse α -Fe₂O₃ nanocrystals by a programmed microwave-hydrothermal method. **Advanced Functional Materials**, v. 18, n. 6, p. 880–887, 2008.

IMAZATO, S. Bio-active restorative materials with antibacterial effects: new dimension of innovation in restorative dentistry. **Dental Materials Journal**, v. 28, n. 1, p. 11–19, 2009.

JEHNG, J. M.; WACHS, I. E. Structural chemistry and Raman spectra of niobium oxides. **Chemistry of Materials**, v. 3, n. 1, p. 100–107, 1991.

KANCA, J. Improving bond strength through acid etching of dentin and bonding to wet dentin surfaces. **Journal of the American Dental Association**, v. 123, n. 9, p. 35–43, 1992.

KARLINSEY, R. L.; HARA, A. T.; YI, K.; DUHN, C. W. Bioactivity of novel selfassembled crystalline Nb₂O₅ microstructures in simulated and human salivas. **Biomedical Materials**, v. 1, n. 1, p. 16–23, 2006.

KIM, J. S.; CHO, B. H.; LEE, I. B.; UM, C. M.; LIM, B. S.; OH, M. H.; CHANG, C. G.; SON, H. H. 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**, v. 72, n. 2, p. 284–291, 2005.

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.

KRUMOVA, M.; KLINGSHIRN, C.; HAUPERT, F.; FRIEDRICH, K. Microhardness studies on functionally graded polymer composites. **Composites Science and Technology**, v. 61, n. 4, p. 557–563, 2001.

LE VIET, A.; REDDY, M. V.; JOSE, R.; CHOWDARI, B. V. R.; RAMAKRISHNA, S. Electrochemical properties of bare and Ta-substituted Nb₂O₅ nanostructures. **Electrochimica Acta**, v. 56, n. 3, p. 1518–1528, 2011.

LEE, J. H.; UM, C. M.; LEE, I. BOG. Rheological properties of resin composites according to variations in monomer and filler composition. **Dental Materials**, v. 22, n. 6, p. 515–526, 2006.

LEITE, E. R.; VILA, C.; BETTINI, J.; LONGO, E. Synthesis of niobia nanocrystals with controlled morphology. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 37, p. 18088–18090, 2006.

LEITUNE, V. C. B.; COLLARES, F. M.; TROMMER, R. M.; ANDRIOLI, D. G.; BERGMANN, C. P.; SAMUEL, S. M. W. The addition of nanostructured hydroxyapatite to an experimental adhesive resin. **Journal of Dentistry**, v. 41, n. 4, p. 321–327, 2013a.

LEITUNE, V. C. B.; COLLARES, F. M.; TAKIMI, A.; LIMA, F. B.; PETZHOLD, C. L.; BERGMANN, C. P.; SAMUEL, S. M. W. Niobium pentoxide as a new filler for dental adhesive resin. **Journal of Dentistry**, v. 41, n. 2, p. 106–113, 2013b.

LI, Y.; SWARTZ, M. L.; PHILLIPS, R. W. MOORE, B. K.; ROBERTS, T. A. Effect of filler content and size on properties of composites. **Journal of Dental Research**, v. 64, n. 12, p. 1396–1401, 1985.

LOHBAUER, U.; WAGNER, A.; BELLI, R.; STOETZEL, C.; HILPERT, A.; KURLAND, H. D.; GRABOW, J.; MÜLLER, F. A. Zirconia nanoparticles prepared by laser vaporization as fillers for dental adhesives. **Acta Biomaterialia**, v. 6, n. 12, p. 4539–4546, 2010.

LOPES, Osmando Ferreira. **Síntese e caracterização de nanopartículas de Nb₂O₅ e estudo de suas propriedades fotocatalíticas**, 2013. 89 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Programa de Pós-graduação da Universidade Federal de São Carlos, SP, 2013. Disponível em: <http://www.bdt.d.ufscar.br/htdocs/tedeSimplificado/tde_busca/arquivo.php?codArquivo=6720>. Acesso em: 10 out. 2015.

MADRUGA, F. C.; OGLIARI, F. A.; RAMOS, T. S.; BUENO, M.; MORAES, R. R. Calcium hydroxide, pH-neutralization and formulation of model self-adhesive resin cements. **Dental Materials**, v. 29, n. 4, p. 413–418, 2013.

MARSHALL, G. W. JR.; MARSHALL, S. J.; KINNEY, J. H.; BALOOCH, M. The dentin substrate: structure and properties related to bonding. **Journal of Dentistry**, v. 25, n. 6, p. 441–458, 1997.

MEEREIS, C. T. W.; LEAL, F. B.; LIMA, G. S.; CARVALHO, R. V.; PIVA, E.; OGLIARI, F. A. BAPO as an alternative photoinitiator for the radical polymerization of dental resins. **Dental Materials**, v. 30, n. 9, p. 945–953, 2013.

MOSZNER, N.; SALZ, U. New developments of polymeric dental composites. **Progress in Polymer Science**, v. 26, n. 4, p. 535–576, 2001.

MOSZNER, N.; SALZ, U. Recent Developments of New Components for Dental Adhesives and Composites. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 292, n. 3, p. 245–271, 2007.

MÜNCHOW, E. A.; SEDREZ-PORTO, J. A.; PIVA, E.; PEREIRA-CENCI, T.; CENCI, M. S. Use of dental adhesives as modeler liquid of resin composites. **Dental Materials**, p. 1–8, 2016.

NICO, C.; SOARES, M. R. N.; RODRIGUES, J.; MATOS, M.; MONTEIRO, R.; GRAÇA, M. P. F.; VALENTE, M. A.; COSTA, F. M.; MONTEIRO, T. Sintered NbO powders for electronic device applications. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 11, p. 4879–4886, 2011.

NOWAK, I.; ZIOLEK, M. Niobium Compounds: Preparation, characterization, and application in heterogeneous catalysis. **Chemical Reviews**, v. 99, n. 12, p. 3603–3624, 1999.

OGLIARI, F. A.; ELY, C.; PETZOLD, C. L.; DEMARCO, F. F.; PIVA, E. Onium salt improves the polymerization kinetics in an experimental dental adhesive resin. **Journal of Dentistry**, v. 35, n. 7, p. 583–587, 2007.

PERDIGÃO, J.; GERALDELI, S.; HODGES, J. S. Total-etch versus self-etch adhesive. **The Journal of the American Dental Association**, v. 134, n. 12, p. 1621–1629, 2003.

PEREIRA, R. F. JR. Nióbio, 2013. **Departamento Nacional de Produção Mineral, DNPM**. Disponível em: <http://www.dnpm.gov.br/dnpm/sumarios/niobio-sumariomineral-2014/@@download/file/NIOBIO_2013.pdf>. Acesso em: 7 mar. 2015.

PEUMANS, M.; KANUMILLI, P.; DE MUNCK, J.; VAN LANDUYT, K.; LAMBRECHTS, P.; VAN MEERBEEK, B. Clinical effectiveness of contemporary adhesives: A systematic review of current clinical trials. **Dental Materials**, v. 21, n. 9, p. 864–881, 2005.

PINNA, N.; ANTONIETTI, M.; NIEDERBERGER, M. A novel nonaqueous route to V₂O₃ and Nb₂O₅ nanocrystals. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 250, n. 1-3, p. 211–213, 2004.

RABA, A. M.; BARBA-ORTEGA, J.; JOYA, M. R. The effect of the preparation method of Nb₂O₅ oxide influences the performance of the photocatalytic activity. **Applied Physics A**, v. 119, n. 3, p. 923–928, 2015.

RAMAKRISHNA, S.; LE VIET, A.; REDDY, M. V.; JOSE, R.; CHOWDARI, B. V. R. Nanostructured Nb₂O₅ polymorphs by electrospinning for rechargeable lithium batteries. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 1, p. 664–671, 2010.

REIS, L. O.; KAIZER, M. R.; OGLIARI, F. A.; COLLARES, F. M.; MORAES, R. R. Investigation on the use of triphenyl bismuth as radiopacifier for (di)methacrylate dental adhesives. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 48, p. 80–84, 2014.

RODRIGUES, S. A.; SCHERRER, S. S.; FERRACANE, J. L.; BONA, A. D. Microstructural characterization and fracture behavior of a microhybrid and a nanofill composite. **Dental Materials**, v. 24, n. 9, p. 1281–1288, 2008.

SADAT-SHOJAI, M. Preparation of hydroxyapatite nanoparticles: Comparison between hydrothermal and Solvo-Treatment processes and colloidal stability of produced nanoparticles in a dilute experimental dental adhesive. **Journal of the Iranian Chemical Society**, v. 6, n. 2, p. 386–392, 2009.

SADAT-SHOJAI, M.; ATAI, M.; NODEHI, A.; KHANLA, L. N. Hydroxyapatite nanorods as novel fillers for improving the properties of dental adhesives: Synthesis and application. **Dental Materials**, v. 26, n. 5, p. 471–482, 2010.

SCHULZ, H.; SCHIMMOELLER, B.; PRATSINIS, S. E.; SALZ, U.; BOCK, T. Radiopaque dental adhesives: Dispersion of flame-made Ta₂O₅/SiO₂ nanoparticles in methacrylic matrices. **Journal of Dentistry**, v. 36, n. 8, p. 579–587, 2008.

SCHWARTZ, R. S.; ROBBINS, J. W. Post placement and restoration of endodontically treated teeth: a literature review. **Journal of Endodontia**, v. 30, n. 5, p. 289–301, 2004.

SHAO, R.; CAO, Z.; XIAO, Y.; DONG, H.; HE, W.; GAO, Y. LIU, J. Enhancing photocatalytic activity by tuning the ratio of hexagonal and orthorhombic phase Nb₂O₅ hollow fibers. **RSC Advances**, v. 4, n. 50, p. 26447, 2014.

SOARES, C. J.; SANTANA, F. R.; FONSECA, R. B.; MARTINS, L. R. M.; NETO, F. H. In vitro analysis of the radiodensity of indirect composites and ceramic inlay systems and its influence on the detection of cement overhangs. **Clinical Oral Investigations**, v. 11, n. 4, p. 331–336, 2007.

SREETHAWONG, T.; NGAMSINLAPASATHIAN, S.; LIM, S. H.; YOSHIKAWA, S. Investigation of thermal treatment effect on physicochemical and photocatalytic H₂ production properties of mesoporous-assembled Nb₂O₅ nanoparticles synthesized via a surfactant-modified sol-gel method. **Chemical Engineering Journal**, v. 215, p. 322–330, 2013.

TAY, F. R.; KING, N. M.; CHAN, K. M.; PASHLEY, D. H. How can nanoleakage occur in self-etching adhesive systems that demineralize and infiltrate simultaneously? **Journal of Adhesive Dentistry**, v. 4, n. 4, p. 255–269, 2002.

UEKAWA, N.; KUDO, T.; MORI, F.; WU, Y. J.; KAKEGAWA, K. Low-temperature synthesis of niobium oxide nanoparticles from peroxo niobic acid sol. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 264, n. 2, p. 378–384, 2003.

VAN LANDUYT, K. L.; SNAUWAERT, J. DE MUNCK, J.; PEUMANS, M. YOSHIDA, Y.; POITEVIN, A.; COUTINHO, E.; SUZUKI, K.; LAMBRECHTS, P.; VAN MEERBEEK, B. Systematic review of the chemical composition of contemporary dental adhesives. **Biomaterials**, v. 28, n. 26, p. 3757–3785, 2007.

VAN MEERBEEK, B.; PERDIGGO, J.; LAMBRECHTS, P.; VANHERLE, G. The clinical performance of adhesives. **Journal of Dentistry**, v. 26, n. 1, p. 1–20, 1998.

VAN MEERBEEK, B.; DE MUNCK, J.; YOSHIDA, Y.; INOUE, S.; VARGAS, M.; VIJAY, P.; VAN LANDUYT, K.; LAMBRECHTS, P.; VANHERLE, G. Adhesion to enamel and dentin: current status and future challenges. **Operative Dentistry**, v. 28, n. 3, p. 215–235, 2003.

VAN MEERBEEK, B.; YOSHIHARA, K.; YOSHIDA, Y.; MINE, A.; DE MUNCK, J.; VAN LANDUYT, K. L. State of the art of self-etch adhesives. **Dental Materials**, v. 27, n. 1, p. 17–28, 2011.

VELTEN, D.; EISENBARTH, E.; SCHANNE, N.; BREME, J. Biocompatible Nb₂O₅ thin films prepared by means of the sol-gel process. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 15, n. 4, p. 457–461, 2004.

VERMA, S.; JOY, P. A.; KHOLLAM, Y. B.; POTDAR, H. S.; DESHPANDE, S. B. Synthesis of nanosized MgFe_2O_4 powders by microwave hydrothermal method. **Materials Letters**, v. 58, n. 6, p. 1092–1095, 2004.

WANG, X.; CHEN, G.; ZHOU, C.; YU, Y.; WANG, G. N-doped Nb_2O_5 sensitized by carbon nitride polymer - Synthesis and high photocatalytic activity under visible light. **European Journal of Inorganic Chemistry**, n. 11, p. 1742–1749, 2012.

WANG, Y.; SPENCER, P. Quantifying adhesive penetration in adhesive/dentin interface using confocal Raman microspectroscopy. **Journal of Biomedical Materials Research**, v. 59, n. 1, p. 46–55, 2002.

WANG, Y.; SPENCER, P. Hybridization efficiency of the adhesive/dentin interface with wet bonding. **Journal of Dental Research**, v. 82, n. 2, p. 141–145, 2003.

WEISSMAN, J. G.; KO, E. I.; WYNBLATT, P.; HOWE, J. M. High-resolution electron microscopy and image simulation of TT-, T-, and H-niobia and model silica-supported niobium surface oxides. **Chemistry of Materials**, v. 1, n. 2, p. 187–193, 1989.

XU, J.; LI, S.; WENG, J.; WANG, X.; ZHOU, Z.; YANG, K.; LIU, M.; CHEN, X.; CUI, Q.; CAO, M.; ZHANG, Q. Hydrothermal syntheses of gold nanocrystals: From icosahedral to its truncated form. **Advanced Functional Materials**, v. 18, p. 277–284, 2008.

ZHANG, K.; LI, F.; IMAZATO, S.; CHENG, L.; LIU, H.; AROLA, D. D.; BAI, Y.; XU, H. H. K. Dual antibacterial agents of nano-silver and 12-methacryloyloxydodecyl pyridinium bromide in dental adhesive to inhibit caries. **Journal of Biomedical Materials Research. Part B, Applied biomaterials**, v. 101, n. 6, p. 929–38, 2013.

ZHOU, Y.; QIU, Z.; LU, M.; ZHANG, A.; MA, Q. Preparation and characterization of porous Nb_2O_5 nanoparticles. **Materials Research Bulletin**, v. 43, n. 6, p. 1363–1368, 2008.

ZHU, Y. J.; CHEN, F. Microwave-assisted preparation of inorganic nanostructures in liquid phase. **Chemical Reviews**, v. 114, n. 12, p. 6462–6555, 2014.