



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
MESTRADO EM QUÍMICA ANALÍTICA**

JACIARA FERREIRA MORAES

**ADIÇÃO DE COMPOSTOS BIOATIVOS EM MATERIAIS
ODONTOLÓGICOS À BASE DE CIMENTO IONÔMERO DE VIDRO
MODIFICADO POR RESINA: LIBERAÇÃO DE ÍONS CÁLCIO,
FLUORETO E FOSFATO**

**SÃO LUÍS - MA
2018**

JACIARA FERREIRA MORAES

**ADIÇÃO DE COMPOSTOS BIOATIVOS EM MATERIAIS
ODONTOLÓGICOS À BASE DE CIMENTO IONÔMERO DE VIDRO
MODIFICADO POR RESINA: LIBERAÇÃO DE ÍONS CÁLCIO,
FLUORETO E FOSFATO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Química da
Universidade Federal do Maranhão para
obtenção do título de Mestre em Química
Analítica.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Gilvanda Silva Nunes

SÃO LUÍS - MA
2018

**ADIÇÃO DE COMPOSTOS BIOATIVOS EM MATERIAIS
ODONTOLÓGICOS À BASE DE CIMENTO IONÔMERO DE VIDRO
MODIFICADO POR RESINA: LIBERAÇÃO DE ÍONS CÁLCIO,
FLUORETO E FOSFATO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Química
da Universidade Federal do Maranhão,
para a obtenção do título de Mestre em
Química Analítica.

Aprovada em: 02 /03/ 2018

BANCA EXAMINADORA

Prof.^a Dr.^a Gilvanda Silva Nunes (Orientadora, DETQI-UFMA)

Prof.^o Dr.^o José Roberto de Oliveira Bauer (Mat. Dentários-UFMA)

Prof.^o Dr.^o Auro Atsushi Tanaka (PPGQUI/UFMA)

Aos meus pais

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela vida.

À Universidade Federal do Maranhão, pela oportunidade.

À FAPEMA, pelo apoio financeiro.

Aos meus pais, Elgimar e Maria Rita, pelo amor, incentivo e dedicação.

À minha orientadora Prof.^a Dr.^a Gilvanda Silva Nunes, pela oportunidade e orientação.

Ao Prof.^o Dr.^o José Roberto de Oliveira Bauer, pela co-orientação.

Aos amigos do laboratório do Núcleo de Análise de Resíduos de Pesticidas, Thaynara, Solange, Mats, Marlon, Rodrigo, Carol, Eduardo, Paulo e Danilo, pela força e amizade.

Aos técnicos e alunos do Laboratório de Materiais Dentários (Curso de Odontologia – UFMA) e aos técnicos do Laboratório da Central Analítica (UFMA/CCET), pelo apoio em algumas etapas do trabalho.

As minhas Gestoras da C.E. Cidade de São Luís, Katia, Sonia e Lucia, pelo incentivo e compreensão.

Muito obrigada a todos!

RESUMO

O objetivo deste estudo foi avaliar e comparar o efeito da adição de dois vidros bioativos à estrutura de cimentos de ionômeros de vidro modificados com resina (CIVMR), em relação à liberação de íons fluoreto, cálcio e fosfato. Foram utilizados dois CIVMR comerciais: Resiglass F (ou Res) e Vitro Fil LC (ou VF) e dois vidros bioativos: Niobiofosfato (NbG) e Bioglass (45S5). Estes foram adicionados à composição do CIVMR nas concentrações de 5, 10 e 20% em peso (%), sendo que o material sem vidro bioativo foi utilizado como controle. Após a incorporação, o material foi manipulado de acordo com as recomendações do fabricante e inserido em uma matriz cilíndrica de aço inoxidável para obter amostras de 12 mm de diâmetro e 2 mm de altura. Foram preparadas soluções com diferentes pH (4 e 7), nas quais os discos foram imersos. A cada 24 h, os discos eram removidos e inseridos em novas soluções com pH inicial de 4 e 7, isto foi repetido durante 7 dias. A cada retirada dos discos, as soluções eram levadas para as análises dos íons F^- , Ca^{2+} e PO_4^{3-} . Os grupos que contêm os vidros comerciais (45S5) e experimentais (NbG) liberaram significativamente ($p < 0,5$) mais íons Ca^{2+} e PO_4^{3-} em relação aos grupos sem vidros bioativos. Em geral, os grupos de controle VF e Res e os grupos modificados desses mesmos materiais apresentaram maior liberação iônica a pH ácido. Para F^- , o grupo de controle VF apresentou maior valor de liberação desse íon em relação ao controle Res. O VF modificado com 20% de 45S5 foi o que apresentou maior liberação de F^- seguido do VF modificada com 20% de NbG. Em relação aos íons Ca^{2+} e PO_4^{3-} , o grupo controle Res liberou mais do que o VF. Para Ca^{2+} , Res e VF com 10% de 45S5 apresentaram maior liberação iônica, enquanto que para o íon PO_4^{3-} , os materiais mais eficientes foram o VF com 20% e 10% de 45S5. Os resultados mostram alta aplicabilidade desses materiais para uso em procedimentos dentários.

Palavras-chave: cimento ionômero de vidro modificado por resina; vidro bioativo; liberação de íons; bioatividade; biocompatibilidade.

ABSTRACT

The objective of this study was to evaluate and compare the effect of the addition of two bioactive glasses to the structure of resin modified glass ionomer cements (CIVMR) in relation to the release of fluoride, calcium and phosphate ions. Two commercial CIVMRs were used: Resiglass F (or Res) and Vitro Fil LC (or VF) and two bioactive glasses: Niobiophosphate (NbG) and Bioglass (45S5). These were added to the composition of the CIVMR at concentrations of 5, 10 and 20% by weight (%), and the material without bioactive glass was used as a control. After incorporation, the material was handled according to the manufacturer's recommendations and inserted into a cylindrical stainless steel die to obtain samples of 12 mm in diameter and 2 mm in height. Solutions with different pH (4 and 7) were prepared, in which the disks were immersed. At 24 h the discs were removed and inserted into new solutions with initial pH of 4 and 7, this was repeated for 7 days. At each disc removal, the solutions were taken for analysis of the F^- , Ca^{2+} and PO_4^{3-} ions. The groups containing the commercial (45S5) and experimental (NbG) glasses released significantly ($p < 0.5$) more Ca^{2+} and PO_4^{3-} ions compared to the groups without bioactive glasses. In general, the VF and Res control groups and the modified groups of these same materials showed higher ionic release at acidic pH. For F^- , the VF control group had a higher release value of this ion in relation to the Res control. The modified VF with 20% of 45S5 presented the highest F^- release followed by the modified VF with 20% of NbG. In relation to the Ca^{2+} and PO_4^{3-} ions, the Res control group released more than the VF. For Ca^{2+} , Res and VF with 10% of 45S5 presented higher ionic release, whereas for the PO_4^{3-} ion, the most efficient materials were VF with 20% and 10% of 45S5. The results show high applicability of these materials for use in dental procedures.

Keywords: cement resin-modified glass ionomer; bioactive glass; release of ions; bioactivity; biocompatibility.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Composição em peso (%) dos vidros bioativos 45S5 e Niobiofosfato.....	27
Tabela 2. Composição química e lotes dos cimentos ionômero de vidro modificados por resina usados no estudo.....	27
Tabela 3. Concentrações de íons F^- liberado dos grupos experimentais de materiais odontológicos, com o tempo de contato dos materiais nas soluções em diferentes valores de pH.....	32
Tabela 4. Concentrações de íons Ca^{2+} liberado dos grupos experimentais de materiais odontológicos, com o tempo de contato dos materiais nas soluções em diferentes valores de pH.....	33
Tabela 5. Concentrações de íons PO_4^{3-} liberado dos grupos experimentais de materiais odontológicos, com o tempo de contato dos materiais nas soluções em diferentes valores de pH.....	34

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Deslocamento de íons e ionização do ácido poliacrílico (Adaptado de LOGUERCIO et al., 2007)	18
Figura 2. Esquematização da estrutura do CIV. As partículas de vidro que não reagiram, são representadas pelas partículas pretas sólidas, envoltas pelo gel (estrutura sombreada) que é formada quando os íons Al^{3+} e Ca^{2+} são liberados do vidro, no momento da interação com o ácido poliacrílico para formar uma estrutura com ligações cruzadas. Os grupos carboxílicos (COO^-), reagem com o cálcio do esmalte e da dentina (Adaptado de ANUSAVICE, 2005)	19
Figura 3. Fluxograma dos Grupos controle (CIVMR) e grupos das misturas de (CIVMR) e vidros bioativos.....	28
Figura 4. Testes de liberação iônica: Reposicionamento dos corpos-de-prova em novos frascos com água deionizada com pH 7 e 4, durante 7 dias (168 h)	29
Figura 5. Concentração de íons F^- liberado ao longo do tempo e influência do pH e da modificação de cimentos Res com vidros bioativos 45S5 e NbG.....	36
Figura 6. Concentração de íons F^- liberado ao do tempo e influência do pH e da modificação de cimentos VF com vidros bioativos 45S5 e NbG.....	37
Figura 7. Concentração de íons Ca^{2+} liberado ao longo do tempo e influência do pH e da modificação de cimentos Res com vidros bioativos 45S5 e NbG.....	41
Figura 8. Concentração de íons Ca^{2+} liberado ao longo do tempo e influência do pH e da modificação de cimentos VF com vidros bioativos 45S5 e NbG.....	42
Figura 9. Concentração de íons PO_4^{3-} liberado ao longo do tempo e influência do pH e da modificação de cimentos Res com vidros bioativos 45S5 e NbG.....	44
Figura 10. Concentração de íons PO_4^{3-} liberado ao longo do tempo e influência do pH e da modificação de cimentos VF com vidros bioativos 45S5 e NbG.....	45

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

% - Porcentagem

Al_2O_3 – Óxido de Alumínio

Al^{3+} - Íon Alumínio

Bis-GMA – Bisfenol A Glicidil metacrilato

$^{\circ}\text{C}$ – Grau Celsius

CIVMR – Cimento Ionômero de Vidro Modificado por Resina

CIV - Cimento Ionômero de Vidro

Ca^{2+} - Íon Cálcio

CV – Coeficiente de Variação

CaO – Óxido de Cálcio

CO_3^{2-} - Íon Carbonato

COO^- - Íon Carboxilato

COOH – Grupo carboxílico

$[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$ – Hidroxiapatita

CaP – Fosfato de Cálcio Amorfo

F^- - Íon fluoreto

H^+ - Íon Hidrogênio

h – Hora

HAP - Hidroxiapatita

HCl – Ácido Clorídrico

H_3O^+ - Íon Hidrônio

HEMA – 2-Hidroxietil Metacrilato

ICP-OES – Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Acoplado Indutivamente

K^+ - Íon Potássio

min – Minutos

mgL^{-1} – Miligrama por Litro

mL - Mililitro

n – Número

nm - Nanômetro

Nb_2O_5 – Pentóxido de Níbio

NbG – Niobiofosfato

Na⁺ - Íon Sódio

NaOH – Hidróxido de Sódio

NbO₂ - Dióxido de Nióbio

Na₂O – Óxido de Sódio

Na₂CO₃ – Carbonato de Sódio

NbO – Óxido de Nióbio

Nb-OH – Hidróxido de Nióbio

Nb⁵⁺ - Íon Nióbio

Nb – Nióbio

(NH₄)₂HPO₄ – Fosfato de Amônio Dibásico

OH⁻ - Hidroxila

P – Fósforo

PO₄³⁻ - Íon Fosfato

pH – Potencial Hidrogeniônico

ppm – Parte por Milhão

Res – Resiglass F

SiO₂ – Dióxido de Silício

Si – Silício

Si-O-Si – Siloxano

SiOH – Silanol ou Hidróxido de Silício

SP - São Paulo

s – Segundo

SBF – *Simulated Body Fluid*

TEGMA – Trietileno Glicol Dimetacrilato

Ti – Titânio

Ta – Tantálo

TISSAB II – *Total Ionic Strenght Adjustement Buffer*

UDMA – Uretano dimetacrilato

VF – Vitro Fil LC

45S5 – Vidro Bioativo Bioglass

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	13
2 OBJETIVOS.....	16
2.1 Geral	16
2.2 Específicos.....	16
3 REVISÃO DE LITERATURA.....	17
3.1 Cimentos de Ionômero de Vidro.....	17
3.1.1 Liberações de fluoreto (F^-) em CIV e CIVMR.....	21
3.2 Biomateriais usados como modificadores dos CIVMR	22
4 METODOLOGIA	26
4.1 Obtenção dos Vidros Bioativos.....	26
4.2 Seleção dos Cimentos Ionômeros de Vidro Modificados por Resina (CIVMR).....	27
4.3 Testes para Liberação Iônica	28
4.4 Leituras do íon Fluoreto (F^-).....	29
4.5 Leituras dos íons Cálcio (Ca^{2+}) e Fosfato (PO_4^{3-})	30
4.6 Análise Estatística.....	30
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	30
5.1 Liberação de íons Fluoreto (F^-).....	35
5.2 Liberação de íons Cálcio (Ca^{2+}) e Fosfato (PO_4^{3-})	39
6 CONCLUSÃO.....	47
REFERÊNCIAS.....	49

1 INTRODUÇÃO

O cimento ionômero de vidro (CIV) é um material restaurador utilizado na odontologia desde a década de 70, devido às suas excelentes propriedades, tais como: a adesão química aos tecidos dentários, liberação de íons fluoreto (F^-) e biocompatibilidade (WILSON e KENT, 1972; XIE et al., 2004; SIDHU, 2010). Esse material é apresentado em dois frascos, um contendo um pó e o outro um líquido, e esses materiais devem ser misturados no momento do uso. O pó do cimento é constituído de partículas vítreas de sílica, ou óxido de silício (SiO_2); óxido de alumínio, ou alumina (Al_2O_3) e fluoreto de cálcio (CaF_2) (BARATIERI, NETTO e NAVARRO, 1986; WANDERLEY et al., 2011). O líquido possui o ácido policarboxílico sob a forma de copolímero com ácido itacônico, tricarbálico, malêico ou tartárico (WANDERLEY et al., 2011). Quando misturados, há uma reação ácido-base entre um pó de fluoralumíniosilicato e uma solução de ácido polialquenoico presente no líquido (ANUSAVICE, 2005), formando um sal hidratado, o qual atua como matriz de ligação entre as partículas do vidro (WANDERLEY et al., 2011).

Embora amplamente utilizados na odontologia, os cimentos ionômeros de vidro apresentam algumas limitações, tais como: baixa resistência coesiva, baixa resistência ao desgaste, sensibilidade relacionadas à manipulação e à umidade. Dessa forma, o seu uso é limitado apenas para pacientes infantis (FLEMING, MARQUIS e SHORTALL, 1999; ARATANI et al., 2005; PASCOLTE e NAVARRO, 2004; CORRÊA e OGASAWARA, 2006; BENGTSON, 2005). Por conta disso, os fabricantes desenvolveram o cimento ionômero de vidro modificado por resina (CIVMR) com a adição de monômeros resinosos à formulação do CIV tradicional. Monômeros resinosos como o bisfenol A glicidil metacrilato (Bis-GMA), uretano dimetacrilato (UDMA) e sobretudo 2-hidroxietil metacrilato (HEMA) foram incorporados ao líquido, e a canforoquinona, responsável pela fotopolimerização do material, foi incorporada ao pó (CASALINO e PINEDO, 2006). Neste material, além da polimerização através da luz, ainda ocorre uma reação ácido-base (reação química), formando um sal entre o líquido e o pó, o que proporciona uma menor solubilidade, maior resistência ao desgaste, estabilidade da cor e durabilidade (WIEGAND, BUCHALLA e ATTIN, 2007; CARVALHO e CURY, 1998; SMITH, 1998; ATTAR e ÖNEN, 2002; DIONYSOPOULUS, KOTSANOS e PATARIDOU, 2003; VERBEECK et al., 1998; VERMEERSCH, LELOUP e VREVEN, 2001).

A grande vantagem dos CIVMRs é a sua capacidade de liberar íons fluoreto (F^-) (NICHOLSON e BROOKMAN, 1988), que propicia ao material restaurador uma capacidade

antibacteriana, e ainda atua na remineralização, formando fluorapatita, em regiões nas quais ocorreu desmineralização em função do baixo pH (SIDHU e WATSON, 1996). Entretanto, essa liberação de íons fluoretos é temporária e, em geral, não é constante, pois se mostra relativamente alta no início, diminuindo com o tempo (BURKE, RAY e MCCONNELL, 2006). Além disso, o F^- não apresenta a capacidade de estimular a formação de novos tecidos, ou seja, não apresenta uma característica de bioatividade (CALUWE, 2017).

Atualmente, com o intuito de melhorar as propriedades dos materiais odontológicos e torná-los inteligentes, há um grande interesse em novas formulações, mediante associação de materiais bioativos a esses cimentos. Esses biomateriais são compostos sintéticos em que apresentam em sua composição cálcio, fósforo, silício e óxidos de sódio, possuindo superfícies ativas nas quais minerais presentes nos tecidos duros podem se ligar quimicamente (HENCH, 1998). Os biomateriais são capazes de liberar íons cálcio (Ca^{2+}) e fosfato (PO_4^{3-}) que interagem entre si e com os íons presentes na solução circundante e, quando imersos em fluido corpóreo, resultam na formação de uma camada semelhante à estrutura dental, a hidroxiapatita. Neste sentido, o vidro bioativo associado ao material dental pode agir como uma fonte adicional de íons Ca^{2+} e PO_4^{3-} , favorecendo a capacidade de remineralização dos dentes (KOKUBO e TAKADAMA, 2006).

No final da década de 60, foi sintetizado o vidro bioativo 45S5, um vidro fosfosilicato bioativo, composto em peso por $45SiO_2.24,5Na_2O.24,5CaO.6P_2O_5$, o qual vem encontrando grande espaço em aplicações como biomaterial, por ser capaz de estimular a indução de deposição de apatita hidroxicarbonato ou hidroxiapatita $[Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2]$ e proporcionar a remineralização dos substratos dentários (HENCH, 2006; SAURO et al., 2012).

Pesquisas prévias têm demonstrado que os vidros bioativos, ao serem incorporados aos CIVMRs, favorecem a bioatividade dos mesmos (YLI-URPO, VALLITTU e NARHI, 2004; MOUSAVINASAB et al., 2011), além de proporcionar uma capacidade bactericida (YLI-URPO et al., 2005). Entretanto, a adição do 45S5 aos cimentos ionômeros de vidro comprometem a resistência mecânica do material, devido à sua alta solubilidade (KAMITAKAHARA et al., 2001; MATSUYA, MATSUYA e OHTA, 1999). Assim, na tentativa de se melhorar as propriedades mecânicas dos vidros bioativos, várias composições entre materiais vêm sendo testadas. Uma solução que se mostra bastante promissora foi a adição de nióbio (Nb) na forma de óxido à rede vítrea (RAHAMAR, DAY e BAL 2011). O nióbio é reconhecido por ser um metal bioreativo que possui a importante propriedade de biocompatibilidade (OSORIO et al., 2015). Quando adicionado em vidros fosfato, o óxido de nióbio proporciona um aumento na durabilidade química (ARANHA, 1994; SENE, 2002),

aumenta a radiopacidade e dureza, acarreta em uma maior estabilidade química e confere propriedade bactericida ao material (CARBONARI et al., 2004). Algumas composições de vidros niobiofosfatos bioativos já foram desenvolvidas e estudadas quanto à utilização como enxerto de pequenos ossos de coelhos (CARBONARI, 2003). Outros estudos concluíram que a presença de óxido de nióbio melhora a biocompatibilidade e promove a bioatividade (MATSUNO et al., 2001). Em estudos comparativos entre implantes de nióbio, os resultados demonstraram uma boa resposta do nióbio como material constituinte de implantes ósseo integráveis (JOHANSSON e ALBREKTSSON, 1991; SOUZA, 2006). Assim, a incorporação do vidro NbG poderá proporcionar bioatividade sem comprometer as propriedades mecânicas e o desempenho clínico dos CIVMR. Entretanto, é necessário conhecer a influência da adição do biovidro experimental e encontrar a concentração alvo deste vidro contendo nióbio no CIVMR.

Esse trabalho objetivou, pois testar dois materiais bioativos, um deles contendo nióbio em sua estrutura, para modificação de CIVMRs, e verificar a capacidade dos materiais resultantes em liberar os íons cálcio, fluoreto e fosfato para a estrutura do dente, considerando ainda meios reacionários com diferentes valores de pH (ácido e neutro), de forma a simular o ambiente bucal em diferentes condições.

2 OBJETIVO

2.1 Geral

Comparar e avaliar a liberação com o tempo, de íons fluoreto (F^-), cálcio (Ca^{2+}) e fosfato (PO_4^{3-}) de CIVMR modificados com diferentes vidros bioativos.

2.2 Específicos

- a) Tomar corpos de prova preparados, contendo os CIVMRs, misturados aos materiais bioativos 45S5 e niobiofosfato (NbG);
- b) Realizar ensaios de contato dos materiais resultantes (CIVMR + bioativos em diferentes concentrações) com as soluções de diferentes pHs e tomar as soluções resultantes para análise;
- c) Realizar análises de íons fluoreto, utilizando eletrodo específico para íons fluoreto;
- d) Realizar análises de íons cálcio e fosfato, utilizando espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES);
- e) Identificar a concentração ideal dos bioativos (5, 10 ou 20%), que resulte nas melhores liberações iônicas.
- f) Realizar análise estatística comparativa da liberação de íons cálcio, fluoreto e fosfato pelos CIVMRs, modificados com os vidros bioativos.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Cimentos de ionômero de vidro

Os cimentos de ionômeros de vidro (CIVs) são matérias largamente utilizados na odontologia em trabalhos com revestimento de cavidade, restauração temporária ou permanente e cimentação provisória de restaurações indiretas. Na medicina, esses materiais têm sido indicados para uso como cimentos cirúrgicos em substituição do osso perdido, para implantes ortopédicos, em reconstruções crânio facial e na fixação de implantes cocleares (NICHOLSON, 1998).

Os CIVs surgiram no final da década de 60, sendo relatados pela primeira vez na literatura em 1972 por Wilson e Kent (NICHOLSON, 1998). São materiais apresentados comercialmente na forma de pó e líquido e exibem propriedades satisfatórias, que incluem habilidades de troca iônica com a superfície dental, biocompatibilidade, coeficiente de expansão térmica semelhante ao dente, liberação de fluoretos por toda a vida da restauração, e adesão à estrutura dentária com manutenção do selamento marginal por longos períodos. Suas limitações de uso clínico estão relacionadas às suas propriedades mecânicas, ou seja, apresentam baixa resistência mecânica (SIDHU, 2011; COSTA, 2010; NOORT, 2010; NGO, 2010; REIS e LOGUERCIO, 2009; BARBOSA, 2008).

Devido à liberação constante de fluoreto, o efeito antimicrobiano dos CIVs é potencializado e a possibilidade de sobrevivência de microorganismos e, conseqüentemente do crescimento bacteriano, diminui (FERREIRA et al., 2013).

A reação de presa (geleificação) deste material inicia-se após o contato entre os componentes do pó, o qual é composto de um vidro de fluoraluminossilicato com os componentes do líquido, que possui o ácido polialquenoico, originando uma reação química ácido-base para formar um sal (ANUSAVICE, 2005; LOGUERCIO, REIS e NAVARRO, 2007). Esta reação ocorre em três fases: 1ª deslocamento de íons e ionização do ácido poliacrílico; 2ª formação de uma matriz de polissais; 3ª formação de gel de sílica e reação de presa final (NAVARRO e PASCOTTO, 1998; WILSON e MCLEAN, 1988).

1ª Fase – Deslocamento de íons e ionização do ácido poliacrílico

Quando ocorre a mistura dos componentes do pó com os do líquido, o ácido poliacrílico é ionizado na presença de água, resultando na liberação de íons de hidrogênio (H^+), que se separam dos grupos carboxílicos ($-COOH$) do ácido e reagem com as partículas do vidro,

dissolvendo a superfície das partículas do pó (LOGUERCIO, REIS e NAVARRO, 2007). Esta dissolução parcial promove a liberação de vários íons tais como sódio (Na^+), cálcio (Ca^{2+}), alumínio (Al^{3+}) e fluoreto (F^-). Quanto maior a quantidade de ácido poliacrílico ionizado, mais íons H^+ são liberados, provocando um maior deslocamento de íons das partículas do vidro (LOGUERCIO, REIS E NAVARRO, 2007; WILSON e MCLEAN, 1988) (Figura 1).

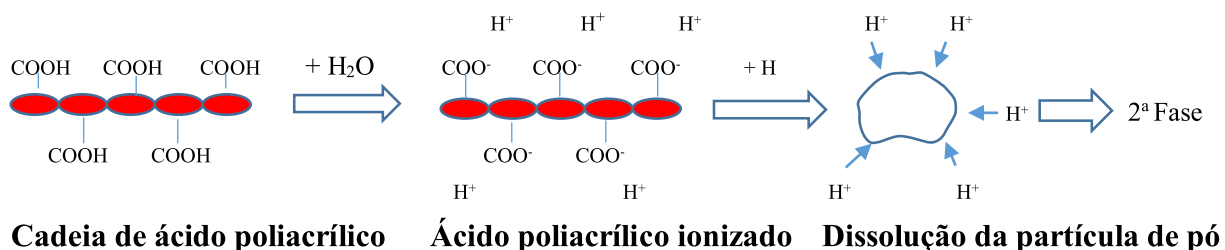


Figura 1. Deslocamento de íons e ionização do ácido poliacrílico (Adaptado de LOGUERCIO et al., 2007)

2ª Fase – Formação da matriz de polissais

Após o início da reação química entre as partículas do pó e os íons H^+ , os grupos carboxílicos ligam-se ao Ca^{2+} , formando uma mistura de policarboxilato de cálcio. Após esta reação, os grupos carboxílicos ligam-se ao Al^{3+} , formando a matriz de policarboxilato de alumínio e essa ligação dá-se entre 24 e 48 horas. A liberação de íons F^- ocorre no decorrer da reação. Apesar do sódio ser um elemento químico presente na composição das partículas do vidro, este não participa na reação de geleificação, assim como os íons F^- . Alguns íons Na^+ substituem íons H^+ dos grupos carboxílicos, enquanto outros irão combinar-se com os íons F^- , formando fluoreto de sódio, o qual se dispersa uniformemente na matriz do cimento (LOGUERCIO, REIS e NAVARRO, 2007; ANUSAVICE, 2005). A reação de geleificação do CIV é lenta e leva até 8 min para que ocorra a maturação do material. Durante esse período, o cimento é vulnerável a ataques externos de fluidos como saliva ou água, o que leva a uma perda de água para o meio oral, dissolvendo assim o material (ALGERA et al., 2006).

3ª Fase – Formação do gel de sílica e presa (geleificação) final

Após os 8 min, a matriz de policarboxilato de alumínio e cálcio continuam a formar-se, mas é a precipitação da matriz de gel de sílica ao redor das partículas de vidro que são as responsáveis pela presa final do material. É este o processo que classifica a reação de presa do material de geleificação, sendo que isto ocorre durante as primeiras 48 horas; depois disso, o material adquire propriedades mecânicas adequadas (LOGUERCIO, REIS e NAVARRO, 2007).

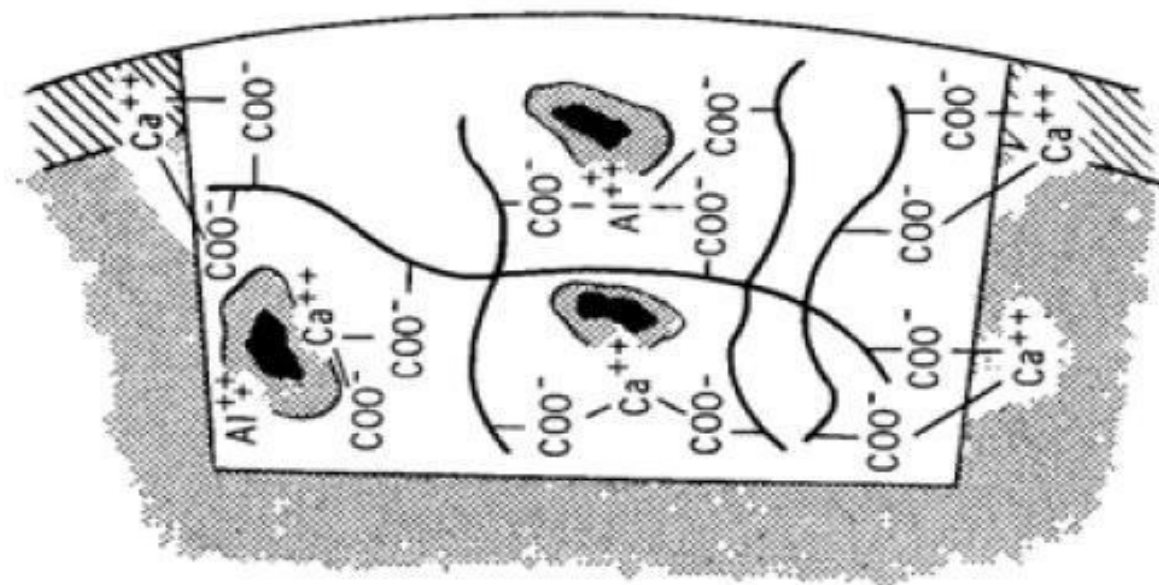


Figura 2. Esquematisação da estrutura do CIV. As partículas de vidro que não reagiram, são representadas pelas partículas pretas sólidas, envoltas pelo gel (estrutura sombreada) que é formada quando os íons Al^{3+} e Ca^{2+} são liberados do vidro, no momento da interação com o ácido poliacrílico para formar uma estrutura com ligações cruzadas. Os grupos carboxílicos (COO^-), reagem com o cálcio do esmalte e da dentina (Adaptado de ANUSAVICE, 2005).

Na tentativa de se obter um cimento ionômico com melhores características, melhor resistência e estética (McCABE, 1998), esses materiais passaram por algumas alterações na sua composição, sendo então desenvolvido o cimento ionômico de vidro modificado por resina (CIVMR) (WILSON, 1990). Tais cimentos são apresentados comercialmente de diversas formas, como por exemplo pós e líquidos, sendo disponibilizados encapsulados ou em seringas prontas para uso. O CIVMR foi comercializado no início da década de 90, e seu diferencial foi a incorporação de monômeros resinosos à formulação do CIV convencional (WILSON, 1990), seguida de fotopolimerização, adquirindo dureza máxima, imediatamente após a exposição à luz (DE LIMA et al., 2002).

O monômero resinoso dos primeiros cimentos ionoméricos era constituído de hidroxietilmetacrilato (HEMA), um monômero bastante fluido e hidrofílico (GUGGENBERGER, MAY e STEFAN, 1998). Atualmente, outros monômeros passaram a ser incorporados aos CIVMR tais como o uretano dimetacrilato (UDMA) e o bisfenol A-glicidilmetacrilato (Bis-GMA) (CARVALHO e CURY, 1998). Monômeros diluentes, como o trietileno glicoldimetacrilato (TEGDMA) e vários aditivos, empregados como fotoiniciadores, como por exemplo a canforoquinona, também tem sido utilizado como modificadores dos CIVs

(POLYDOROU et al., 2007). Com a incorporação desses materiais aos CIVs, tem sido possível desenvolver materiais com melhores propriedades mecânicas (KIM, HIRANO e HIRASAWA, 1998; WILSON, 1990; THORTON, RETIEF, e BRADLEY, 1986). Além disso, os materiais resultantes possuem as vantagens de um tempo maior de trabalho, facilidades de manipulação, rápido endurecimento (McCABE, 1998; HEGARTY e PEARSON, 1993; McLEAN, NICHOLSON e WILSON, 1984; RIOS, 2000), menor solubilidade, maior resistência ao desgaste, estabilidade de cor e durabilidade (WIEGAND, BUCHALLA e ATTIN, 2007; DIONYSOPOULUS, KOTSANO e PATARIDOU, 2003; ATTAR e ONEN, 2002; VERMEERSCH, LELOUP e VREVEN, 2001; WEIDLICH et al., 2000; CARVALHO e CURY, 1998; SMITH, 1998; VERBEECK et al., 1998).

A capacidade de liberar íons F^- prova uma remineralização dos tecidos dentários que contornam o material. A resistência mecânica de um CIVMR é um pouco mais elevada em relação ao CIV convencional, havendo melhor equilíbrio entre liberação de fluoreto e durabilidade química (AGUIAR et al., 2008). A composição dos cimentos, a proporção do pó e do líquido, os métodos de manipulação do material, o pH do meio e a quantidade de F^- disponível, são condições que contribuem para a disponibilidade de F^- no meio bucal (BILLING et al., 2004; MIRANDA et al., 2002; VERMEERSCH, LELOUO, VREVEN, 2001; DE WITTE et al., 2000; WEIDLICH et al., 2000; SMITH, 1998; VEBEECH et al., 1998).

A liberação de fluoreto ocorre tanto pelo CIV convencional quanto pelo CIVMR, sendo maior nas primeiras 24 h e estabilizando-se com o passar do tempo (WANDERLEY et al., 2011). No momento da aglutinação do pó do cimento com o líquido, o íon F^- reage com os óxidos vitrosos presentes no pó do cimento. O íon F^- que não reagiu com esses óxidos, constitui o íon F^- livre; este reagirá então com a hidroxiapatita do esmalte dentário, formando a fluorapatita, que é uma estrutura hipermeabilizada, mais resistente à ação de bactérias cariogênicas (FORSTEN, 1998).

A biocompatibilidade dos cimentos de ionômero é atribuída a algumas razões, como capacidade de adesão à estrutura dental, alto peso molecular do ácido poliacrílico presente na composição e rápida neutralização do pH. Estes materiais são inicialmente muito ácidos (pH entre 1,6 e 3,7), entretanto, após a completa polimerização ocorre um aumento de pH (entre 5,4 e 7,3) (SILVEIRA, 2010; SCHMALZ, 2009; NICHOLSON, 2003).

A reação de presa (geleificação) dos CIVMR pode ser de vários tipos a saber: 1) de dupla presa, na qual, além da reação ácido/base do ionômero, a parte resinosa é quimicamente ativada ou fotoativada; 2) de tripla presa, onde a reação ácido/base é seguida pela reação quimicamente ativada e também fotoativada da porção resinosa (NAVARRO e PASCOTTO,

1998). A reação começa imediatamente após a mistura dos componentes do pó com os do líquido. A polimerização dos radicais livres dos monômeros é então iniciada pela irradiação com luz visível (YELAMANCHILI e DARVELL, 2008). Estas duas reações ocorrem de forma simultânea, sendo que a reação ácido-base ocorre mais lentamente que a polimerização dos radicais livres, que é a reação predominante principalmente para os produtos fotoativados (McCABE e WALLS, 2008).

O cimento polimerizado tem a mesma estrutura do CIV convencional, mas com uma matriz de hidrogel de poli HEMA entrelaçada com a matriz de gel de sílica (SMITH, 1998). A reação fotoquímica dos CIVMR diminui a sensibilidade precoce à umidade e a desidratação (YELAMANCHILI e DARVELL, 2008). Atualmente, os CIVMR parecem oferecer o melhor equilíbrio entre liberação de F^- e uma maior durabilidade clínica (XU e BURGESS, 2003).

3.1.1 Liberações de fluoreto (F^-) em CIV e CIVMR

O fluoreto F^- é amplamente reconhecido, por sua capacidade de combater a cárie, devido à sua capacidade de dificultar a desmineralização dos substratos dentários (FEATHERSTONE, 2000), substituir a hidroxiapatita por fluorapatita, além de inibir o metabolismo bacteriano (PIRES DE SOUZA et al., 2007; HERMANO Jr e LEMOS, 2009). O mecanismo de ação do F^- , exige que ele esteja sempre na forma iônica, sendo capaz de restabelecer o equilíbrio do meio bucal (ISMAIL, 1995). Entretanto, pequenas quantidades de F^- , liberadas por longos períodos de tempo, são suficientes para o aumento da remineralização e a diminuição da desmineralização, prevenindo, assim, a doença cárie (DIONYSOPOULUS, KOTSANOS e PATARIDOU, 2003; FEATHERSTONION et al., 1986.). A liberação de F^- de um material depende de vários fatores, tais como sua composição (TAKAHASHI, EMILSON e BIRKHED, 1993; FORSTEN, 1990), sua solubilidade (TAKAHASHI, EMILSON e BIRKHED, 1993; DE SCHEPPER et al., 1991; TVEIT e GJERDET, 1981), sua porosidade (DE SCHEPPER et al., 1991) e as características de presa. Idealmente, a liberação do íon pelos materiais deveria se dar em baixa intensidade, com velocidade constante e por um longo período (LARSEN e BRUN, 1986).

De acordo com Burke et al. (2006), a liberação de F^- a longo prazo pode ser melhor observado nos materiais restauradores ionoméricos. A liberação desse íon ocorre com maior intensidade nas primeiras 24-48 horas e, continua em menor intensidade por um longo período (NAGAMINE et al., 1997). Esses materiais podem possuir maior longevidade, menor incidência de falha marginal e, conseqüentemente, ação antibacteriana, quando comparado com

materiais que não liberam o íon F^- . Além de facilitar a remineralização dos tecidos dentários, durante os processos clínicos de desmineralização e remineralização, o íon F^- atua também em certos microorganismos cariogênicos, alterando seu estado fisiológico (LOYOLA-RODRIGUES, GARCIA-GODOY e LINDQUISNT, 1994). É importante salientar que os cimentos ionoméricos possuem a capacidade de absorver F^- do meio oral, funcionando como um reservatório, e estendendo o prazo no qual o íon ficará no meio bucal.

Segundo Chan et al. (2006), o F^- favorece a formação da fluorapatita. Altos níveis deste íon na superfície do esmalte podem torná-lo mais resistente à dissolução ácida, diminuindo a viabilidade bacteriana. Porém, os materiais restauradores atuais, que favorecem maior liberação de F^- , geralmente têm propriedades mecânicas inferiores (BURGESS, 2003; XU, 2003), como baixa resistência ao desgaste, fragilidade e baixa dureza (KLEVERLAAN, VAN DUINEN e FEILZER, 2004).

Estudos vêm sendo realizados com o objetivo de associar os cimentos ionoméricos a materiais com características bioativas, com o intuito de intensificar a liberação de íons por período de tempo mais longo e torná-los mais resistentes (CHOI, LEE e KIM, 2008; REYNOLDS, 2008; SCHUMACHER et al., 2007; YLI-URPO et al., 2005; YLI-URPO, VALLITTU e NARHI, 2004; ANA et al., 2003).

3.2 Biomateriais usados como modificadores dos CIVMR

Com o avanço tecnológico as últimas décadas, houve a necessidade de se elaborar materiais que pudessem substituir os tecidos biológicos e que fossem capazes de estar em contato e interagir com os mesmos. Os chamados biomateriais fazem parte de grupos de materiais utilizados em aplicações médicas, biotecnológicas e odontológicas. Um biomaterial, ou seja, um material ideal para substituir uma parte perdida do organismo, deve ser biocompatível, não cariogênico, apresentar baixo custo, ter resistência mecânica, ter durabilidade, não ser tóxico e ser capaz de interagir com o organismo vivo, não induzindo reações adversas (BRADY e CLAUSER 2004; MARTINS, 2010).

O termo bioatividade é definida como sendo a propriedade de formar tecido sobre a superfície de um biomaterial e estabelecer uma interface capaz de suportar cargas funcionais (DUCHEYNE e KOHN, 1992). Portanto, essa classe de materiais deve apresentar propriedades físicas, químicas e biológicas as quais permita desempenhar a função necessária, além de estimular uma resposta adequada dos tecidos vivos (CHEVALIER e GREMILLARD, 2009; BEST et al., 2008; GREENLEE et al., 1972). O uso de materiais bioativos em clínicas

odontológicas vem assumindo uma importância cada vez maior, em decorrência dos resultados obtidos, além das facilidades de aplicação e de obtenção destes (GARCIA, 2007).

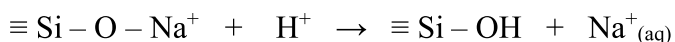
Entre os biomateriais mais usados na odontologia, destacam-se os vidros bioativos, as vitrocerâmicas e as cerâmicas bioativas, os quais são materiais sintéticos feitos de cálcio, fósforo, silício e óxidos de sódio. Esses materiais possuem superfícies ativas, nas quais os minerais presentes em tecidos duros podem se ligar quimicamente (HENCH, 1998). Convém ainda citar que outros materiais, como alguns metais e ligas metálicas, também podem ser bioativos, desde que sob condições especiais de tratamento superficial (KOKUBO et al., 2004; KOKUBO, KIM e KAWASHITA, 2003). Além disso, tais materiais destacam-se pelas suas excelentes propriedades mecânicas, tais como resistência à flexão e à corrosão, alta dureza e biocompatibilidade (GONÇALVES, 2011).

Os vidros bioativos têm chamado a atenção da comunidade científica, devido à sua capacidade de liberar íons cálcio e fosfato, que estimulam a formação de um tecido mineralizado em contato com o fluido humano (SEPULVEDA, JONES e HENCH et al., 2001). Esses materiais, quando em contato com o fluido dentário, ainda tornam o pH do meio alcalino (KRITHIKADATTA, INDERA e DOROTHYKALYANI, 2007).

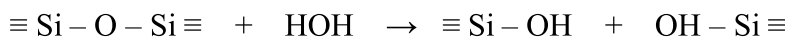
Estudos afirmam que os biovidros apresentam boa biocompatibilidade e resistência à corrosão e à compressão. Entretanto, são materiais de pouca resistência mecânica (JONES, 2015; KLM et al., 2007; ZHANG e MA, 1999). Por serem bioativos, podem induzir à remineralização dentária (VOLLENWEIDER et al., 2007). A bioatividade desses vidros é derivada de suas reações com fluidos dos tecidos, resultando na formação de hidroxiapatita (GJORGIEVSKA, et al., 2013).

Existe um material bioativo bastante utilizado na Odontologia, o clássico Bioglass 45S5, conhecido comercialmente como Bioglass®. Este material, pertencente ao sistema $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ e foi desenvolvido na década de 70 por Larry L. Hench e seus colaboradores (JONES, 2013; HENCH, XYNOS e POLAR, 2004), sendo até hoje um dos biovidros mais estudados. Bioglass® é uma marca registrada de uma série de vidros baseados nessa composição. Esses vidros são conhecidos devido à sua capacidade de se ligar ao tecido ósseo. (HENCH e JONES, 2008; KOKUBO, 1993). Além de sua alta reatividade *in vivo*, estudos *in vitro* relataram que os íons silicato, fosfato e cálcio, liberados durante a sua dissolução parecem induzir à angiogênese e estimular a proliferação de osteoblastos e o crescimento de novos ossos (GORUSTOVICH, ROETHER e BOCCACCINI, 2010). A ligação do Bioglass® com o osso dá-se devido à formação de uma camada de hidroxiapatita (HAC) na superfície do material, quando em contato com fluidos corpóreos (CARLOS e HERRERA, 2010).

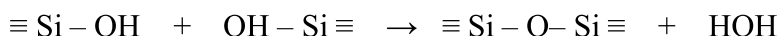
As reações químicas que ocorrem após a imersão do vidro bioativo em soluções aquosas são em cinco etapas (JONES, 2013; VAN DEN VREKEN et al., 2012; GERHARDT e BOCCACCINI, 2010; KOKUBO e TAKADAMA, 2006; HENCH, XYNOS e POLAR, 2004). Num primeiro estágio, o vidro, quando imerso em um meio aquoso, libera através de sua superfície íons sódio Na^+ , potássio K^+ , cálcio Ca^{2+} , durante a hidrólise, causando um aumento do pH da solução, ocorrendo uma rápida troca de cátions proveniente do vidro com os íons H^+ presentes na solução, e produzindo uma camada superficial de sílica gel.



Num segundo momento, a sílica solúvel do vidro (SiO_2) é liberada na forma de $\text{Si}(\text{OH})_4$ para a solução, sendo o resultado da quebra das ligações do siloxano ($\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$) e contínua formação de grupos silanol ($\text{Si}-\text{OH}$). O fosfato, PO_4^{3-} , também é liberado do vidro.



A terceira etapa é caracterizada pela policondensação dos grupos silanol, formando uma camada porosa rica em sílica na superfície do material já deficiente em cátions alcalinos e alcalino terrosos.



No estágio seguinte, íons Ca^{2+} e PO_4^{3-} migram da solução para a superfície, formando uma película rica de fosfato de cálcio amorfo (CaP) na camada rica de sílica (JONES, 2013; VAN DEN VREKEN et al., 2012; HENCH, XYNOS e POLAR, 2004). Os grupos hidroxila (OH^-) e o carbonato (CO_3^{2-}) da solução são incorporados e a película de fosfato de cálcio amorfo (CaP) cristaliza-se em hidroxiapatita (HAP) (HENCH, XYNOS e POLAR, 2014; JONES, 2013; SIQUEIRA, e ZAA NOTTO, 2011).

A grande vantagem dos vidros bioativos em relação a outros biomateriais é a sua rápida taxa de reação e ligação química extremamente forte estabelecida com os tecidos (GARCIA, 2007). Entretanto, apesar da excelente bioatividade, o principal fator que limita o uso do Bioglass 45S5 é o seu baixo desempenho mecânico, não permitindo que o mesmo seja utilizado em ossos sob constante carga (JONES, 2013).

Assim, visando a melhorar as propriedades do vidro, mas mantendo a bioatividade, várias composições misturadas a outros materiais vêm sendo testadas. O vidro niobiofosfato, por exemplo, apresenta bioatividade e biocompatibilidade *in vivo* (CARBONARI, 2003). O nióbio é um metal que apresenta excelentes propriedades mecânicas, como alta resistência à corrosão e elevado ponto de fusão (COMPANHIA BRASILEIRA DE METALURGIA E MINERAÇÃO, 2008). Tanto o nióbio (Nb) puro quanto o óxido de nióbio são materiais que apresentam boa biocompatibilidade e resistência à corrosão (NASCIMENTO, 2009). Vale aqui

destacar a elevada abundância do elemento nióbio no Brasil, que possui cerca de 90% das reservas mundiais do minério de Nb (NASCIMENTO, 2009). É um metal que apresenta alta afinidade com o oxigênio, podendo formar, por exemplo, o pentóxido de nióbio (Nb_2O_5), o dióxido de nióbio (NbO_2) e o óxido de nióbio (NbO), sendo o primeiro o mais estável e empregado na composição de vários biomateriais (COVANI, 2007). Sozinho o Nb_2O_5 ele é capaz de promover uma cristalização e mineralização do tecido circundante (KARLINSEY et al., 2006). Outros constituintes do vidro, tais como a mistura óxido de cálcio - pentóxido de fósforo ($\text{CaO-P}_2\text{O}_5$) e (Na^+) também contribuem para a deposição de hidroxiapatita (OH et al. 2005; KOKUBO, KIM e KAWASHITA 2003) e, conseqüentemente, para a bioatividade do vidro (LIN et al., 2005). A presença do óxido de nióbio na constituição dos vidros parece acelerar as reações inorgânicas, que culminam com a formação da camada de hidroxiapatita carbonatada em sua superfície, evento crucial para ligação osso/implante (LOPES, MAGALHÃES e MAZALI et al., 2014). O mecanismo para o vidro bioativo NbG proposto é semelhante ao vidro bioativo Bioglass 45S5. Além do Nb, os metais bioativos podem também conter titânio (Ti) e tântalo (Ta). As ligações Si-O-Si são substituídas pelas ligações do tipo Ti-O-Ti, Ta-O-Ta ou Nb-O-Nb, no caso do titânio, tântalo e nióbio, respectivamente (KOKUBO, 2008; KOKUBO et al., 2004; KIM e CUR OPIN 2003). A liberação de íons Ca^{2+} e Na^+ , provenientes dos compostos CaO e Na_2O , na superfície do material, é feita via troca com o H^+ da solução e leva à formação de grupos Nb-OH (KOKUBO, KIM e KAWASHITA, 2003). Esses grupos são efetivos para a nucleação da apatita logo, os íons Ca^{2+} e Na^+ aceleram esse processo (KOKUBO, KIM e KAWASHITA, 2003). Assim que o núcleo de apatita é formado, este pode crescer espontaneamente, consumindo cálcio e fosfato do fluido circunvizinho, para formar o fosfato de cálcio amorfo (KOKUBO, KIM e KAWASHITA, 2003). Este eventualmente, transforma-se em apatita semelhante ao osso e, por esse processo, o metal Nb logo se liga firmemente ao osso vivo circundante, através da camada de apatita semelhante a um osso (KOKUBO et al., 2004). Milyazaki et al (2008) mostraram que os géis de óxido de nióbio foram capazes de formar apatita dentro de uma semana de imersão em fluido corpóreo simulado, indicando que os grupos Nb-OH podem atuar como centros de nucleação para apatita, assim como os grupos silanóis Si-OH. Os relatos da literatura sobre os efeitos do óxido de nióbio incorporados em vidros bioativos indicam que a presença do íon Nb^{5+} na rede vítrea promove melhorias na resistência mecânica e na biatividade (LIMA, SILVA e BARROS 2011; MIYAZAKI T, 2008; GHUSSN, PRADO e RUSSO et al., 2006).

Sendo assim, o presente estudo se propôs avaliar a liberação de íons fluoreto, cálcio e fosfato *in vitro*, após a adição de vidros bioativos em diferentes concentrações ao CIVMR, seguida de imersão em soluções de diferentes valores de pH.

4 METODOLOGIA

A pesquisa experimental foi realizada em dois laboratórios. A primeira etapa compreendeu a leitura de íons fluoreto através do eletrodo específico para este íon, tendo sido realizada no Laboratório de Materiais Dentários, localizado no Departamento de Odontologia - UFMA. As análises dos íons cálcio e fosfato foram realizadas na Central Analítica, localizada no Centro de Ciências Exatas e Tecnologia - UFMA.

4.1 Obtenção dos Vidros Bioativos

Foram utilizados dois tipos de vidros bioativos: um comercial, denominado Bioglass 45S5 (Sylc, OSsray Ltd, Londres, Reino Unido) e um vidro experimental, denominado Niobiofosfato (NbG). O vidro NbG foi obtido a partir da fusão, em forno elétrico, da mistura formada de fosfato de amônio dibásico, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, pentóxido de nióbio, Nb_2O_5 , óxido de cálcio, CaO , e carbonato de sódio, Na_2CO_3 .

Com exceção do pentóxido de nióbio, que foi obtido na Companhia Brasileira de Mineração e Metalurgia (Araxá, MG), os demais materiais foram adquiridos na Casa Americana (São Paulo, SP).

O processo de obtenção do vidro niobiofosfato teve início com a pesagem dessas matérias-primas, seguida de misturas a seco, em um misturador túrbula por 1 h. A mistura foi então colocada em um cadinho de alumina e aquecida em forno elétrico (Lindberg, Blue M, 1 L, EUA). A taxa de aquecimento foi de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, até temperatura de $500\text{ }^\circ\text{C}$, mantida por 30 min em ar para eliminação de produtos voláteis. O material foi então aquecido a $1400\text{ }^\circ\text{C}$ para a completa fusão dos precursores, permanecendo nesta temperatura por 20 min para homogeneização. Este procedimento foi realizado para eliminar as bolhas provenientes da decomposição dos materiais precursores. O líquido foi vertido em um molde de aço inoxidável e resfriado à temperatura ambiente. Após o resfriamento completo, o vidro foi moído por 2h, em moinho, com bola de aço (Pulverisette, Frisch, Alemanha). O pó resultante foi peneirado através de uma peneira de análise granulométrica (Tamis) de tela metálica, acoplada a um

agitador (Bertel, São Paulo). As composições desses materiais, após a decomposição dos materiais precursores são mostradas na Tabela 1.

Tabela 1. Composição em peso (%) dos vidros bioativos 45S5 e Niobiofosfato (NbG)

Vidros bioativos	45S5	NbG
Composição (%)	SiO ₂ :45,0 CaO:24,4 Na ₂ O:24,6 P ₂ O ₅ :6,0	Nb ₂ O ₅ :41,8 P ₂ O ₅ :32,5 CaO :18,8 Al ₂ O ₃ 2,7 Na ₂ O:1,2

4.2 Seleção dos Cimentos Ionômero de Vidro Modificados por Resina (CIVMR)

Foram utilizados dois (CIVMRs) comerciais, os quais foram usados como cimentos controle: Vitro Fill LC (DFL Indústria e Comércio S.A, RJ) e Resiglass F (Biodinâmica Química e Farmacêutica LTDA, PR). As composições e número de lote desses materiais são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Composição química e lotes dos cimentos ionômero de vidro modificados por resina usados no estudo

Material	Componentes do Pó	Componentes do Líquido	Lote
Vitro FIL LC (VF)	Silicato de Flúor, estrôncio, alumínio, carga, ativadores e óxido de ferro	2-hidróxietil metacrilato, solução aquosa de ácidos poliacrílico e tartárico, peróxido de benzoila e canforoquinona	15030437
Resiglass F (Res)	Flúorsilicato de cálcio, bário, alumínio, ácido poliacrílico e cargas inorgânicas	Grupos dimetacrilatos, água deionizada, e catalisadores	957/14

Os cimentos foram misturados com diferentes concentrações (5, 10 e 20%, m/m) dos seguintes vidros bioativos: Bioglass 45S5 (Syle, OSsray, Londres, Reino Unido) e um outro vidro bioativo experimental à base de nióbio (NbG). Os grupos das misturas, testados no presente trabalho, são apresentados na Figura 3. Os CIVMRs contendo Resiglass F e Vitro Fil LC foram tomados como grupos controle. Lotes desses materiais foram, então modificados com

os dois materiais bioativos: Bioglass 45S5 e niobiofosfato, cada um nas três concentrações, resultando, assim, em

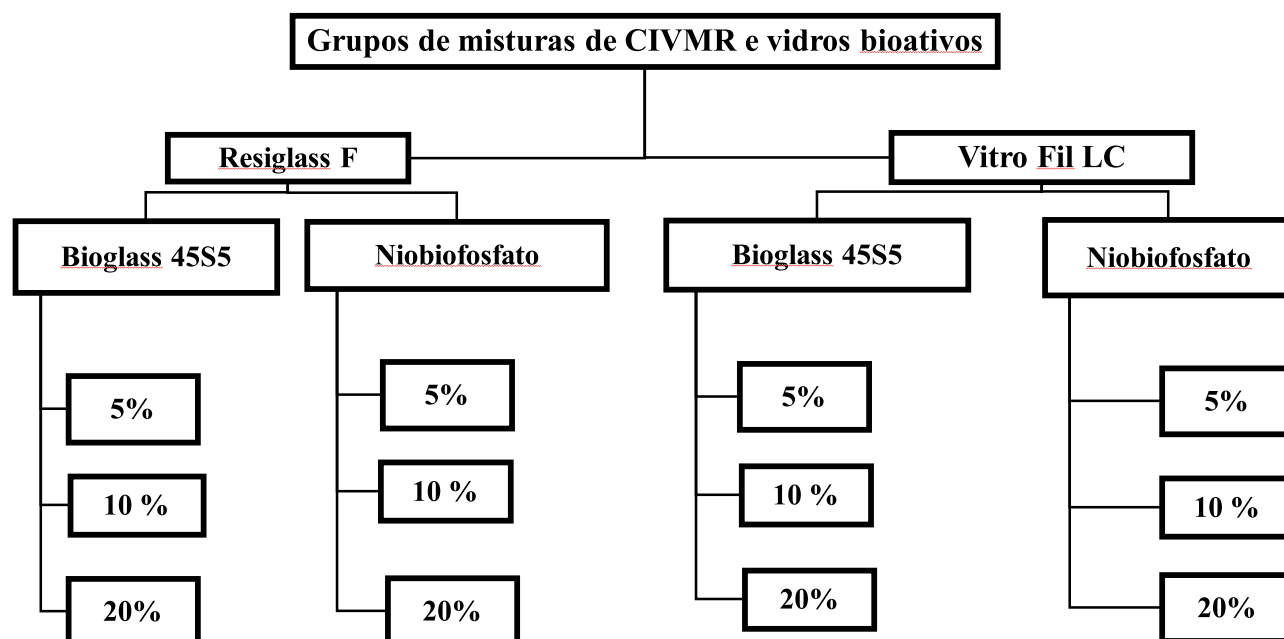


Figura 3. Fluxograma dos Grupos controle (CIVMR) e grupos das misturas de (CIVMR) e vidros bioativos.

FONTE: autora

Os cimentos ionômeros foram pesados em uma balança analítica (Shimadzu) e a inclusão dos vidros bioativos foi calculada em peso (%). A incorporação dos vidros bioativos no CIVMR foi realizada misturando-se os dois pós (CIVMR com vidro bioativo) manualmente com o auxílio de uma espátula de plástico, em várias direções por 40s, para todos os corpos de prova.

Para obter uma mistura homogênea entre o CIVMR e as respectivas concentrações de vidro bioativo, o material foi colocado em um Eppendorf e inserido em um amalgamador SDI (Southem Dental Industries) durante 20s. O líquido dos CIVMR foi acrescentado posteriormente, sem modificações e nas mesmas proporções recomendadas por cada fabricante.

4.3 Testes para Liberação Iônica

Foram confeccionados três corpos de prova para cada grupo experimental (n=3), perfazendo um total de 84 amostras. Discos dos materiais foram preparados a partir de uma matriz cilíndrica de aço inoxidável com as seguintes dimensões: 12 mm de diâmetro e 2 mm de

altura. Os espécimes foram manipulados em cima de uma placa de vidro, com espátula de plástico durante 40 ± 5 s. As amostras foram inseridas na matriz com o auxílio de espátulas de plástico, entre duas lâminas de vidro, sendo a parte inferior e superior cobertas com tiras de plástico, a fim de que os espécimes não grudassem nas laterais do vidro. Os espécimes permaneceram dentro dos moldes durante 24 h numa incubadora a 37°C , 100 % de umidade. Após a geleificação, as pastilhas foram removidas dos moldes, então os espécimes foram fotoativados pelo aparelho Opitlux 501 (Demetron Estados Unidos), num comprimento de onda entre 460-490 nm, durante 40s. Ao término da fotoativação, a matriz foi aberta e os espécimes removidos. Os excessos foram posteriormente descartados com o auxílio de um bisturi número 15. Em seguida, realizou-se a medição com paquímetro (Mitutoyo, Japão) para a confirmação das medidas e a pesagem das amostras em balança analítica.

Foram preparadas soluções com valores de pH iguais a 4 e 7, ajustados pela adição de HCl e NaOH, respectivamente. Os espécimes foram colocados em frascos de plástico hermeticamente fechados, contendo 12 mL da solução de pH 4 e 7. Ao final de 24 h, os espécimes foram removidos, lavados e secos, e os líquidos recolhidos e transferidos para tubos de ensaio de polipropileno, identificados e posteriormente utilizados para a medida de íons fluoreto (F^-), cálcio (Ca^{2+}) e fosfato (PO_4^{3-}) (Figura 4).

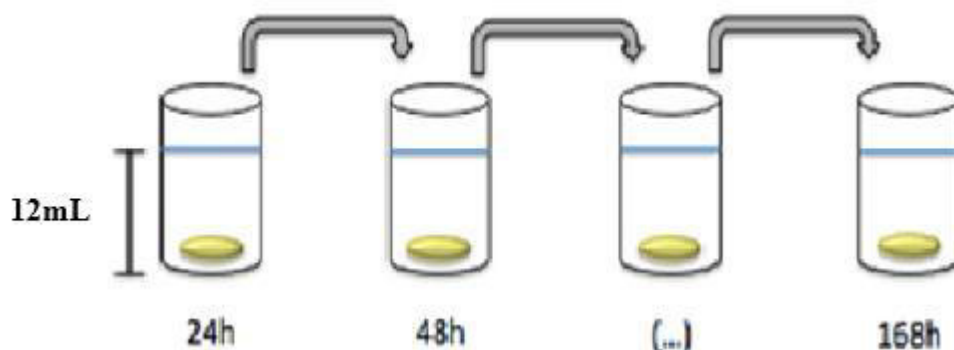


Figura 4. Testes de liberação iônica: Reposicionamento dos corpos-de-prova em novos frascos com água deionizada com pH 4 e 7, durante 7 dias (168 h)

4.4 Leituras do íon Fluoreto (F^-)

O teor dos íons fluoreto foi medido pelo íon, seletivo para F^- (Quimis, Modelo Q400ISE, Diadema, SP, Brasil), acoplado a um aparelho analisador digital de pH/ F^- (Alyser Fluoreto 18AF- 001). O aparelho foi previamente calibrado com uma série de soluções-padrão com as seguintes concentrações de F^- : 1,0; 2,0; 4,0; 8,0 e 16,0 ppm, após tamponamento com TISSAB II (*Total Ionic Strenght Adjustment Buffer*), na proporção de 1:1. No momento da leitura,

utilizou-se 1 mL da amostra com 1 mL de TISSAB II. As leituras das soluções foram efetuadas, em três repetições, em intervalos de 24 h a 7 dias. Os resultados das concentrações de fluoreto foram obtidos em mgL^{-1} , referente às amostras de cada grupo experimental. Após cada leitura, o eletrodo foi lavado em água deionizada e seco com papel absorvente, estando pronto para posterior análise.

4.5 Leituras dos íons Cálcio (Ca^{2+}) e Fosfato (PO_4^{3-})

Os elementos cálcio e o fósforo foram analisados por Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma acoplado Indutivamente, ICP-OES, tendo sido utilizado o equipamento ICPE-9820 (Shimadzu). Para as leituras do cálcio, o melhor comprimento de onda foi de 317,9 nm na vista radial, enquanto que para o fósforo, o comprimento de onda foi de 178,2 nm na vista axial. O espectrômetro foi calibrado com soluções-padrão (concentrações de 0,312 a 40 mgL^{-1}) das espécies cálcio e fósforo. Alíquotas de 11 mL foram utilizadas para a mensuração dos elementos. As leituras das soluções foram efetuadas em três repetições ($n=3$) para cada grupo experimental, em intervalos de 24 h a 7 dias. A cada leitura, as alíquotas foram removidas e substituídas por novas soluções para posteriores análises e os resultados foram expressos em mgL^{-1} . As concentrações de fósforo foram posteriormente transformadas para fosfato, multiplicando-se pelo fator de conversão igual a 3,06.

4.6 Análise Estatística

Realizou-se a comparação das médias referentes a liberação dos íons em valores de pH 4 e 7 de todos os grupos. Para tal, aplicou-se o teste t de *Student* não-pareado, a fim de identificar diferenças estatísticas porém apenas nas primeiras 24 h do ensaio.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O presente estudo avaliou a adição dos vidros bioativos 45S5 e o NbG na capacidade de liberar íons Ca^{2+} e PO_4^{3-} aos CIVMR. Estudos têm demonstrado que a associação desses vidros aos cimentos ionoméricos dão um comportamento de bioatividade ao material dental (MOUSAVINASAB et al., 2011; YLI-URPO, VALLITTU e NARHI, 2004). A bioatividade ocorre quando vidros bioativos interagem com o osso ou dentina, formando uma camada rica

em fosfato de cálcio, promovendo uma união química a esses tecidos duros (FIGUEIRAS, TORRE e HENCH, 1993; HENCH e WILSON, 1984).

Os dados da liberação iônica dos materiais restauradores, sem e com modificações de vidros bioativos, em diferentes valores de pH nos períodos de 24 h a 168 h, encontram-se nas tabelas de 3 a 5. Para o íon fluoreto, a maioria dos grupos apresentou diferenças significativas ($p < 0,05$) entre as médias, nos dois valores de pH. Apenas os grupos Res + 20% 45S5 e Res + 20% NbG não foram considerados estatisticamente diferentes ($p < 0,05$). Com relação ao cálcio, apenas os grupos VF + 10% NbG e VF + 20% NbG, não diferiram estatisticamente. Já em relação ao fosfato, os grupos controle Res, e os grupos VF + 20% 45S5, o VF + 5% NbG e VF + 20% NbG resultaram na liberação estatisticamente igual ($p < 0,05$).

Tabela 3. Concentrações de íons F⁻ liberado dos grupos experimentais de materiais odontológicos, com o tempo de contato dos materiais nas soluções em diferentes valores de pH

Grupos	pH	24 h	CV %	48 h	CV %	72 h	CV %	96 h	CV %	120 h	CV %	144 h	CV %	168 h	CV %
Cont. Res	4	11,92a	0,08	3,57	0,56	1,53	0,65	0,72	1,39	0,83	1,2	0,55	1,81	1,26	0,79
	7	9,01b	0,33	1,07	0,93	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Cont. VF	4	9,43 ^a	0,1	4,2	0,48	2,64	0,38	2,03	0,49	1,64	1,83	2,09	0,48	2,61	7,66
	7	7,31b	0,68	2,97	0,33	1,54	0,64	1,28	0,78	0,88	1,13	1,1	0,9	1,38	1,44
Res + 5% 4SS5	4	7,33 ^a	0,14	2,44	0,41	1,32	2,27	1,08	0,92	0,88	2,27	0,76	2,63	0,96	1,04
	7	4,38b	0,68	0,83	2,41	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Res + 5% NbG	4	6,64 ^a	0,15	3,34	0,29	1,53	1,33	0,98	1,02	0,9	3,33	0,71	1,4	1,03	2,9
	7	5,26b	0,19	0,92	1,09	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Res + 10 % 4SS5	4	10,42 ^a	0,19	2,63	0,38	1,8	0,55	1,04	0,96	1,05	0,95	0,98	3,06	1,66	0,6
	7	7,11b	0,28	1,38	1,45	0,06	16,6	0	0	0	0	0	0	0	0
Res + 10 % NbG	4	8,48 ^a	0,11	2,55	0,39	1,69	1,18	0,95	1,05	0,55	1,81	0,8	1,25	1,22	1,64
	7	7,53b	0,13	1,14	0,87	0	0	0	0	0	0	0	0	0,37	2,7
Res + 20 % 4SS5	4	6,85 ^a	0,15	2,59	0,39	1,86	0,53	1,42	1,4	1,21	0,82	1,93	0,52	1,75	1,14
	7	5,88 ^a	0,17	1,39	0,72	0,04	25	0	0	0	0	0,05	20	0,05	20
Res + 20 % NbG	4	11,4 ^a	0,09	3,83	0,26	2,3	0,43	1,7	0,58	1,28	0,78	1,69	0,59	1,92	0,52
	7	8,92 ^a	0,11	1,85	0,54	0,33	3,03	0	0	0	0	0	0	0	0
VF + 5% 4SS5	4	6,26 ^a	0,64	3,89	0,25	1,91	0,52	1,78	0,56	1,19	0,84	1,82	0,54	1,79	0,55
	7	6,09b	0,33	2,92	0,34	1,3	0,77	1,1	0,9	0,39	2,56	1,05	0,95	0,83	2,4
VF + 5% NbG	4	11,49 ^a	0,08	6,4	0,16	3,3	0,3	3,27	0,3	2,43	1,23	3,81	0,26	3,23	0,61
	7	10,67b	0,09	3,5	0,28	1,63	0,61	1,39	0,71	0,8	1,25	1,41	0,7	1,13	1,76
VF + 10 % 4SS5	4	7,93 ^a	0,25	6,9	0,14	2,02	0,49	2,29	0,43	1,58	0,63	3,04	0,65	2,38	1,26
	7	6,28b	0,16	4,14	0,72	3,25	0,31	3,25	0,31	3,03	0,49	4,16	0,24	1,65	1,21
VF + 10% NbG	4	12,22 ^a	0,16	6,05	0,16	3,59	0,31	3,45	0,29	2,52	0,39	4,24	0,23	3,78	0,52
	7	10,02b	0,09	4,47	0,22	2,03	0,49	1,79	1,11	1,25	1,6	2,2	0,4	2,31	0,43
VF + 20 % 4SS5	4	10,71 ^a	0,09	9,82	0,2	6,57	0,15	4,2	1,19	3,33	0,6	7,22	0,27	7,33	0,14
	7	9,55b	0,21	8,34	0,12	6,56	0,15	4,08	0,24	3,73	0,26	6,56	0,3	6,22	0,16
VF + 20% NbG	4	13,06 ^a	0,23	7,14	0,14	4,51	0,22	3,48	0,31	3,22	0,31	4,4	0,45	4,16	0,24
	7	10,72b	0,09	4,34	0,23	3,07	0,32	1,83	0,54	1,5	0,66	2,53	0,39	2,36	0,42

Cont. Res = grupo controle Resiglass F; Cont. VF = grupo controle Vitro Fil LC; Res+5% 4SS5 = Resiglaas F + 5% 4SS5; Res + 10% 4SS5 = Resiglass F + 10% 4SS5; Res + 20% 4SS5 = Resiglass F + 20% 4SS5; Res+5% NbG = Resiglass F + 5% NbG; Res + 10% NbG = Resiglass F + 10% NbG; Res + 20% NbG = Resiglass F + 20% NbG. Médias seguidas pela mesma letra na vertical, não diferem estatisticamente pelo teste t de *Student* não pareado, no nível de 95% de probabilidade. CV % = coeficiente de variação.

Tabela 4. Concentrações de íons Ca^{2+} liberado dos grupos experimentais de materiais odontológicos, com o tempo de contato dos materiais nas soluções em diferentes valores de pH

Grupos	pH	24 h	CV %	48 h	CV %	72 h	CV %	96 h	CV %	120 h	CV %	144 h	CV %	168 h	CV %
Cont. Res	4	5,25a	9,14	2,15	2,8	1,15	0,87	0,83	0,72	0,86	1,16	0,69	1,44	0,97	0,93
	7	4,36b	0,23	0,32	3,12	0,13	2,3	0,19	0,26	0,06	16,6	0,12	8,33	0,04	20
Cont. VF	4	3,56a	0,28	1,49	0,66	1,08	0,46	0,99	1	0,74	1,35	0,92	1,08	0,98	0,61
	7	1,81b	0,55	0,69	7,25	0,5	2	0,44	0,9	0,65	1,54	0,78	1,28	0,49	1,22
Res + 5% 4SS5	4	6,12a	2,12	2,88	13,88	1,39	0,72	1,2	0,16	1,33	0,75	0,9	1,11	1,91	0,47
	7	2,92b	0,34	0,45	2,22	0,39	2,56	0,18	5,55	0,19	5,25	0,16	6,25	0,21	4,76
Res + 5% NbG	4	5,64a	0,89	3,58	0,56	1,3	0,76	1,08	0,92	0,77	77,9	0,78	1,28	2,15	0,46
	7	2,66b	1,13	0,32	3,12	0,16	6,25	0,08	25	0,07	14,28	0,17	5,88	0,24	4,16
Res + 10 % 4SS5	4	10,6a	0,09	4,32	0,23	1,99	0,5	1,2	0,83	1,12	0,89	0,98	1,02	3,37	0,89
	7	4,4b	0,22	0,55	1,8	0,4	2,5	0,64	1,56	0,34	2,94	0,53	1,88	0,31	3,22
Res + 10 % NbG	4	9,02a	0,66	3,88	0,51	1,97	0,29	0,79	2,53	0,63	1,58	0,76	1,32	3,04	0,33
	7	4,66a	0,86	0,35	2,85	0,3	3,33	0,23	4,34	0,21	4,76	0,22	4,54	0,84	1,19
Res + 20 % 4SS5	4	7,57a	2,77	1,82	0,54	1,29	0,77	1,1	0,9	1,05	0,95	1,24	3,22	1,2	0,83
	7	6,74b	0,74	1,37	0,73	0,39	2,56	0,26	3,85	0,24	4,16	0,73	1,37	0,58	1,72
Res + 20 % NbG	4	6,61a	0,15	2,45	0,41	2,51	0,8	1,53	3,27	1,1	0,9	1,1	1,18	1,3	1,54
	7	5,53b	0,9	0,37	10,8	0,11	9	0,08	25	0,03	33,33	0,17	5,88	0,45	2,22
VF + 5% 4SS5	4	3,42a	0,29	2,97	0,67	2,7	3,33	2,62	0,38	2,56	0,39	2,97	0,34	2,57	0,78
	7	2,61b	1,15	1,48	1,35	1,16	0,86	1,09	0,92	0,99	1,01	1,15	0,87	0,88	27,27
VF + 5% NbG	4	4,9a	9,8	2,85	0,35	2,43	2,06	2,57	0,39	2,25	0,44	2,72	0,37	2,27	0,44
	7	3,34b	0,6	1,06	1,89	0,82	1,22	0,79	3,8	0,73	1,37	0,82	1,22	0,61	1,64
VF + 10 % 4SS5	4	4,17a	0,59	2,6	0,38	3,26	0,3	3,46	0,29	3,2	0,31	3,3	0,6	3,07	2,28
	7	3,41b	0,59	2,55	0,39	2,32	0,43	2,26	0,88	1,9	0,52	2,69	0,37	2,56	0,39
VF + 10% NbG	4	3,38a	0,59	2,49	0,8	2,6	0,38	2,81	0,35	2,58	0,77	3,65	0,55	3,15	0,32
	7	3,29a	4,25	1,68	0,59	1,24	0,8	1,18	0,84	1,24	0,8	1,55	0,64	1,6	0,6
VF + 20 % 4SS5	4	8,72a	11,9	2,16	0,46	2,01	1,49	1,74	0,57	1,45	0,69	1,73	0,58	2,48	0,4
	7	5,56b	0,9	2,28	0,44	2,61	0,38	2,03	0,98	1,37	0,73	2,08	0,48	2,24	0,44
VF + 20% NbG	4	4,48a	19,19	2,79	0,35	1,7	1,12	1,85	0,54	1,18	0,85	2,73	0,36	1,41	0,71
	7	3,76a	15,16	1,19	1,68	0,76	1,32	0,46	2,17	0,47	2,12	0,6	3,33	0,59	1,69

Cont. Res = grupo controle Resiglass F; Cont. VF = grupo controle Vitro Fil LC; Res + 5% 4SS5 = Resiglass F + 5% 4SS5; Res + 10% 4SS5 = Resiglass F + 10% 4SS5; Res + 20% 4SS5 = Resiglass F + 20% 4SS5; Res+5% NbG = Resiglass F + 5% NbG; Res + 10% NbG = Resiglass F + 10% NbG; Res + 20% NbG = Resiglass F+ 20% NbG. Médias seguidas pela mesma letra na vertical, não diferem estatisticamente pelo teste t de *Student* não pareado, no nível de 95% de probabilidade. CV % = coeficiente de variação.

Tabela 5. Concentrações de íons PO_4^{3-} liberado dos grupos experimentais de materiais odontológicos, com o tempo de contato dos materiais nas soluções em diferentes valores de pH

Grupos	pH	24 h	CV %	48 h	CV %	72 h	CV %	96 h	CV %	120 h	CV %	144 h	CV %	168 h	CV %
Cont. Res	4	15,53a	1,09	6,33	2,05	2,32	3,45	1,53	2,61	1,47	3,4	1,47	8,84	2,02	3,46
	7	12,51a	15,1	2,02	1,98	1,35	0,74	0,98	9,18	0,86	3,49	0,86	5,81	1,1	0,9
Cont. VF	4	11,14a	1,16	4,37	1,14	2,36	0,85	1,5	3,33	1,59	2,51	1,87	4,81	1,87	6,95
	7	8,31b	1,44	2,26	1,77	1,53	6,53	0,98	1,02	1,41	3,55	1,1	6,36	1,04	5,77
Res + 5% 45S5	4	11,67a	2,65	3,7	2,13	2,48	2,42	1,9	5,26	0,92	16,3	1,53	3,92	1,44	3,47
	7	7,63b	1,31	1,8	4,44	0,89	3,37	0,79	13,9	0,67	4,48	0,73	12,33	0,89	1,12
Res + 5% NbG	4	12,57a	0,28	4,93	2,03	2,38	2,52	1,86	2,15	1,5	10	1,44	2,78	1,2	4,16
	7	8,47b	0,23	1,42	5,63	0,69	1,45	0,87	1,15	0,59	10,17	0,78	12,8	0,8	6,25
Res + 10 % 45S5	4	22,49a	0,89	4,16	2,16	3,04	3,95	1,59	1,26	1,66	3,61	1,59	5,66	2,47	3,24
	7	12,63b	1,27	2,28	5,26	1,07	9,35	0,67	2,98	0,88	11,36	0,77	6,49	1,17	2,56
Res + 10 % NbG	4	16,97a	0,24	3,51	1,99	2,22	5,4	1,74	2,3	1,5	6,66	1,55	1,29	1,6	4,37
	7	14,35b	0,84	1,86	5,38	0,96	3,1	0,57	10,5	0,67	14,9	0,89	2,25	0,85	1,18
Res + 20 % 45S5	4	18,5a	0,05	3,98	0,25	1,87	0,53	0,58	18,9	1,45	2,07	2,54	1,97	2,16	3,7
	7	12,64b	0,32	3,4	1,18	1,45	8,96	1,06	9,43	0,89	5,62	1,47	4,08	1,47	6,8
Res + 20 % NbG	4	18,95a	0,21	6	1,17	4,1	2,44	0,83	9,6	1,42	8,45	2,16	4,63	1,61	3,73
	7	16,81b	0,18	3	2,33	1,12	8,93	1,04	5,77	0,65	12,3	1,13	3,54	0,92	8,7
VF + 5% 45S5	4	17,06a	0,64	4,38	2,51	1,1	10,9	1,93	3,1	0,92	1,08	1,21	1,65	0,83	12,0
	7	13,15b	0,53	4,4	2,27	2,42	2,48	2,01	1,5	1,22	2,46	1,55	4,52	1,15	6,96
VF + 5% NbG	4	16,97a	2,83	4,62	0,65	2,17	1,38	2,02	0,9	1,99	5,02	2,32	0,86	1,53	1,96
	7	16,28a	0,18	1,74	1,15	0,31	6,45	0,96	6,25	0,79	6,33	0,95	1,05	0,86	1,16
VF + 10 % 45S5	4	20,82a	0,72	9,03	0,44	3,41	2,35	3,48	8,6	1,96	6,12	3,46	0,58	2,94	1,36
	7	10,29b	1,26	6,63	6,33	5,45	1,1	5,65	0,88	4,11	2,68	5,70	0,53	2,9	1,38
VF + 10% NbG	4	15,33a	0,39	4,07	0,24	2,29	0,44	2,11	9,48	1,8	13,89	2,6	19,2	1,99	0,5
	7	10,34b	0,29	3,36	0,59	1,19	3,36	0,43	16,3	0,86	1,16	0,95	1,05	0,95	1,05
VF + 20 % 45S5	4	24,63a	0,28	16,34	0,67	11,14	1,26	7,25	1,52	5,5	1,09	5,77	5,2	5,10	1,37
	7	23,34a	19,88	11,96	0,17	9,45	0,1	6,58	0,16	5,15	0,77	6,09	0,16	4,83	0,62
VF + 20% NbG	4	15,48a	18,6	4,16	19,2	2,32	4,3	1,56	0,64	0,98	38,8	1,9	2,63	1,96	0,51
	7	14,08a	18,32	2,81	0,71	1,47	0,68	0,88	1,14	0,86	1,16	1,07	4,67	0,92	6,52

Cont. Res = grupo controle Resiglass F; Cont. VF = grupo controle Vitro Fil LC; Res + 5% 45S5 = Resiglass F + 5% 45S5; Res + 10% 45S5 = Resiglass F + 10% 45S5; Res + 20% 45S5 = Resiglass F + 20% 45S5; Res + 5% NbG = Resiglass F + 5% NbG; Res + 10% NbG = Resiglass F + 10% NbG; Res + 20% NbG = Resiglass F + 20% NbG. Médias seguidas pela mesma letra na vertical, não diferem estatisticamente pelo teste t de *Student* não pareado, no nível de 95% de probabilidade. CV % = coeficiente de variação.

5.1 Liberação de íons Fluoreto (F⁻)

As Figuras da 5 a 10 foram construídas plotando-se os valores das liberações cumulativas dos íons em função do tempo. Em todos os materiais, a maior liberação de fluoreto ocorreu nas primeiras 24 h tanto em pH 4 quanto no pH 7, com diminuição gradual dessa liberação após 48 h, permanecendo assim até 7 dias. O grupo Vitro Fil LC modificado com 20% de 45S5 apresentou maiores valores de liberação de fluoreto, em comparação ao seu controle, ambos apresentando diferenças estatísticas nas primeiras 24 h ($p < 0,05$). O grupo Resiglass F modificado com 20% de NbG foi o que apresentou maiores valores de liberação de fluoreto ao longo do período, quando comparado ao seu controle, não diferindo nas primeiras 24 h ($p < 0,05$). Ocorreu maior liberação de fluoreto para o Vitro Fil LC modificado com 20% de 45S5, seguido do Vitro Fil LC, modificado com 20% NbG, sendo que maiores liberações de fluoreto para ambos ocorreram em pH mais ácido (pH 4), com diferença significativa nas primeiras 24 h ($p < 0,05$). O material Resiglass F modificado com 5% de 45S5, seguido de Resiglass F modificado com 5% de NbG foram os que apresentaram menores valores de liberação de fluoreto, mas seguindo o mesmo padrão de liberação de íons, ou seja, uma maior liberação nas primeiras 24 h em pH ácido, com liberação gradual após 48 h, permanecendo assim até 7 dias, ambos apresentando diferenças significativas nas primeiras 24 h ($p < 0,05$).

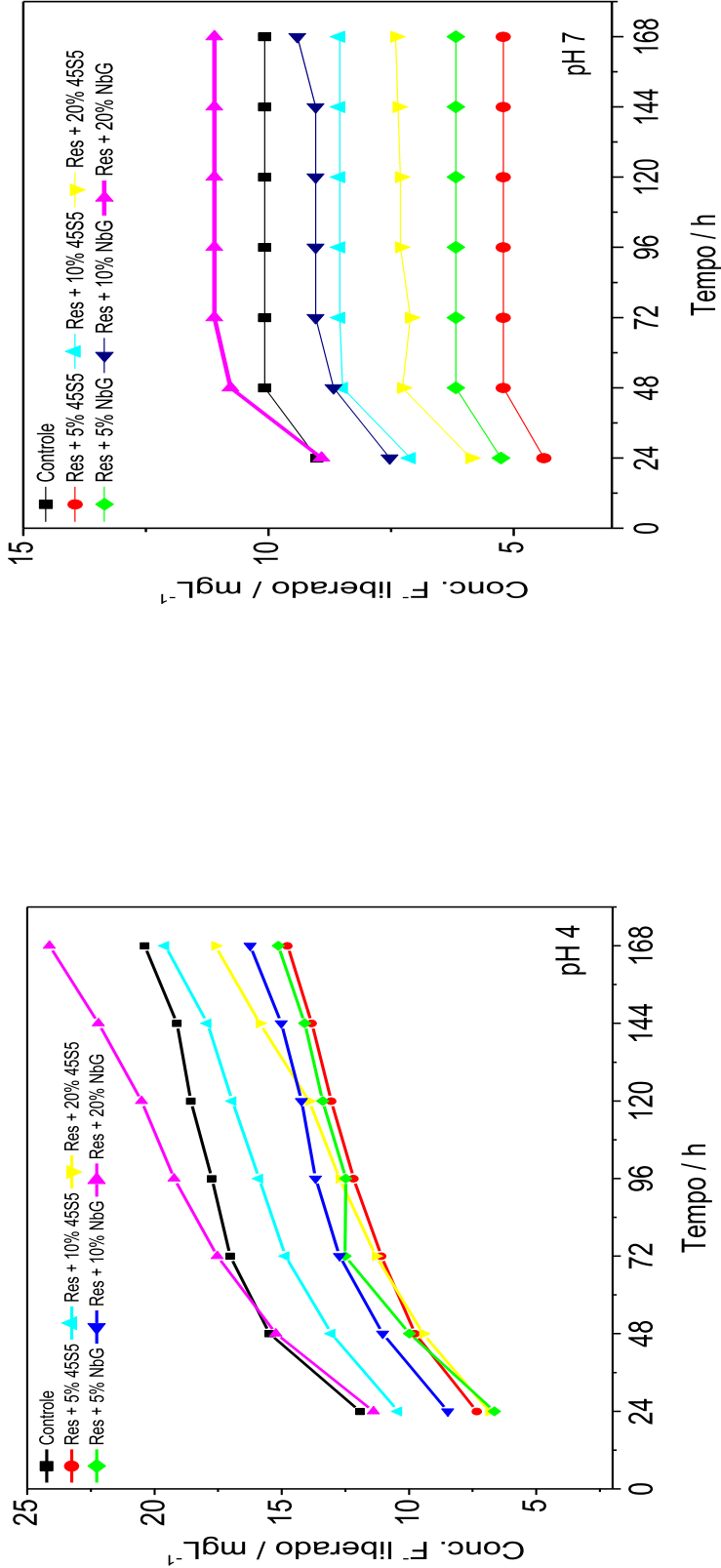


Figura 5. Concentração de íons F^- liberado ao longo do tempo e influência do pH e da modificação de cimentos Res com vidros bioativos 45S5 e NbG.
Legendas: Cont. R = grupo controle Resiglass F; R+5% 45S5 = Resiglass F + 5% Bioglass; R + 10% 45S5 = Resiglass F + 10% Bioglass; R + 20% 45S5 = Resiglass F + 20% Bioglass; R+5% NbG = Resiglass F + 5% NbG; R + 10% NbG = Resiglass F + 10% NbG; R + 20% NbG = Resiglass F + 20% NbG

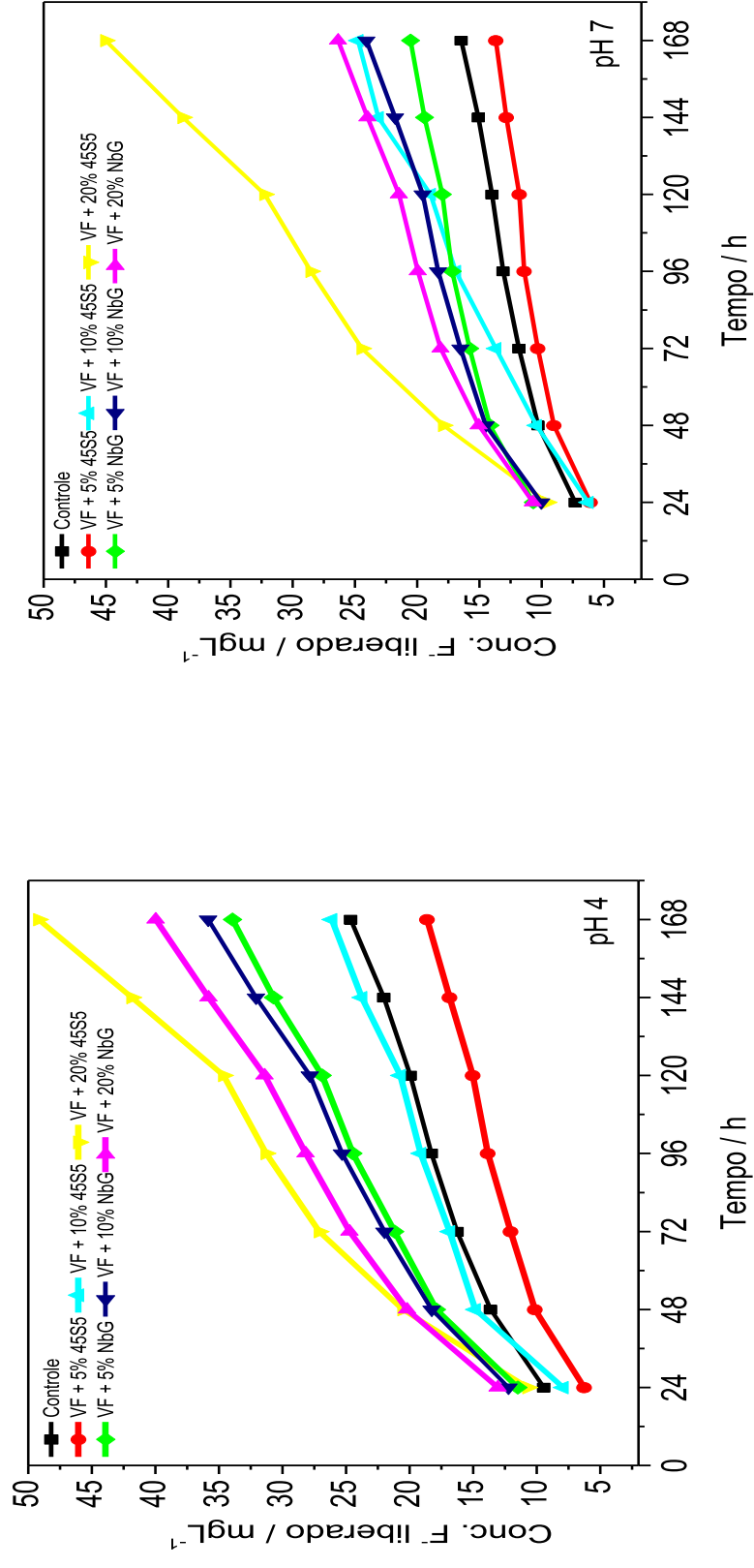


Figura 6. Concentração de íons F⁻ liberado ao longo do tempo e influência do pH e da modificação de cimentos VF com vidros bioativos 45S5 e NbG.
Legendas: Cont. VF = grupo controle Vit Fil LC; VF+5% 45S5 = Vitro Fil LC + 5% Bioglass; VF + 10% 45S5 = Vitro Fil LC + 10% Bioglass; VF + 20% 45S5 = Vitro Fil LC + 20% Bioglass; VF+5% NbG = Vitro Fil LC + 5% NbG; VF + 10% NbG = Vitro Fil LC + 10% NbG; VF + 20% NbG = Vitro Fil LC + 20% NbG.

Como já mencionado, uma maior liberação de íons F^- para todos os materiais estudados ocorreu nas primeiras 24 h em pH ácido (pH 4), e tal efeito diminuiu gradualmente em todos os grupos após 48 h, permanecendo assim até o final dos sete dias (Figura 6). Os CIVMR possuem reação de polimerização de 48 h, podendo ocorrer movimentação iônica, facilitando a liberação de íons, entre eles o fluoreto (PEDRINI et al., 2003). Diversos autores demonstraram comportamento semelhante dos materiais ionoméricos, com alta liberação de F^- nas primeiras 24 h e reduções subsequentes dessas liberações (ASMUSSEN e DEUTZ, 2001; VERMEERSCH et al., 2001; MOMIO e MICCABE, 1993; SWARTZ, PHILLIPS e CLARK, 1984). Outro estudo evidenciou que dois ionômeros de vidro modificados por resina (Vitremer e Fuji II LC) e um compósito modificado com poliácido (Freedom) apresentaram maiores liberações de fluoreto em pH 4,6, em comparação com pH neutro (SILVA, PEDRINI e DELBEN, 2007). Quanto menor o pH do meio de armazenagem, maior liberação de F^- , e isto deve-se à maior solubilidade do material em meio ácido (GANDOLFI, CHERSONI e ACQUAVIVA, 2006; CRISP, 1980). Isso também se deve ao aumento da dissolução das partículas do vidro, favorecendo perdas constantes de íons (FORSTEN, 1998; FORSS, 1993).

Comparando-se os materiais Vitro Fil LC modificado com 20% 45S5 e Vitro Fil LC modificado com 20% de NbG (Figura 6), o primeiro foi o que apresentou maiores liberações de F^- no meio ácido. Isso deve-se ao 45S5 apresentar uma maior solubilidade e com isso ser mais propício à liberação iônica (CHIARI et al., 2015; OSATHANON et al., 2006; YLI-URPO, VALLITTU e NARHI, 2004). A matriz desse cimento é bastante solúvel e apresenta hidrofílicidade ligeiramente maior, devido à presença de HEMA (Tabela 2) (SIDHU e WATSON, 1996). Quando o pó e o líquido são misturados, o ácido poliacrílico, que está presente no líquido, é ionizado na presença de água, liberando íons H^+ . Os íons H^+ por sua vez, se separam dos grupos COO^- presentes, reagindo com as partículas de vidro, dissolvendo assim a sua superfície e promovendo a liberação de íons, principalmente o fluoreto (LOGUERCIO, REIS e NAVARRO, 2007).

No Vitro Fil LC, por também haver ácido poliacrílico na composição do seu líquido, ocorreu maior liberação de F^- (MOREAU e XU, 2010), sendo mais suscetível à degradação. Esse material, possui ainda uma base fotopolimerizável e porosa (HEMA), permitindo a difusão do fluoreto (FARAH, 1998). O HEMA possui grupos hidróxilos polares adicionais, o que pode explicar a maior solubilidade (J.L FERRACANE, 2006). Grupos hidroxilos em Bis-GMA, bem

como ligações de éter hidrofílico nas estruturas HEMA e TEGMA, são responsáveis pela solubilidade dos materiais (J.L FERRACANE, 2006).

Devido ao controle Resiglass F também apresentar o monômero HEMA, bem como o ácido poliacrílico no pó (Tabela 2), os íons H^+ da solução estarão menos disponíveis ao meio, e isso poderá estar relacionado à menor liberação iônica, em comparação ao Vitro Fil LC. Em ambientes aquosos, os vidros silicatos, entre eles o 45S5, apresentam uma alta instabilidade química, enquanto que os vidros de nióbio, como o NbG, são mais estáveis (BERTOLINI et al., 2008; DENRY et al., 2005; SENE, MARTINELLI e GOMES, 2004; CARBONARI, 2003), logo, há uma liberação mais lenta de partículas deste tipo de material.

A liberação de F^- nos materiais restauradores ocorre de acordo com os seguintes mecanismos: 1) liberação inicial: a solução aquosa age na dissolução dos componentes do material dental e por difusão, devido à degradação da matriz e formação de *cracks*; 2) liberação a longo prazo: ocorre devido à interação dos íons com o cimento e o meio bucal, sendo influenciada por fatores como pH, tipo de material, solubilidade do material e substituições a intervalos regulares (GAO e SMALES, 2001; PRESTON, 1999; SWIFT, 1988). É importante salientar que os níveis de F^- liberados ao longo do tempo são mais importantes que os níveis transitórios, como os observados no “efeito explosão”, ou seja, nas primeiras 24 h (BILLINGTON et al., 2004).

O material que apresentou menor liberação de fluoreto ao longo do tempo, neste estudo, foi o Resiglass F modificado de 5% de 45S5, seguido do Resiglass F modificado com 5% de NbG em pH ácido. Há relatos na literatura de menores valores de liberação de F^- para os cimentos anidros (FORSTEN, 1990), ou seja, que apresentam o ácido poliacrílico adicionado ao pó do material, e o Resiglass F é um exemplo desse grupo.

5.2 Liberação de íons Cálcio (Ca^{2+}) e Fosfato (PO_4^{3-})

As Figuras 7 e 8 ilustram a liberação de íons Ca^{2+} e evidenciam a influência do pH e do material empregado na modificação dos cimentos dentários.

Em relação ao íon Ca^{2+} , o cimento Resiglass F modificado com 10% de 45S5 foi o que resultou em uma maior liberação, quando comparado ao seu grupo controle, ambos apresentando diferenças significativas ($p < 0,05$) nas primeiras 24 h. Já o cimento Vitro Fil LC modificado com 10% de 45S5 resultou em maior liberação de íons ($p < 0,05$) em relação ao seu

respectivo controle nas primeiras 24 h.

O material dental Resiglass F modificado com 10% de 45S5 apresentou significativamente a maior liberação desses íons quando, comparado aos demais grupos nos mesmos períodos de tempo, enquanto que o Vitro Fil LC modificado com 10% de 45S5 apresentou o segundo maior valor de liberação de Ca^{2+} . Ambos os materiais apresentaram maiores liberações de íons Ca^{2+} em meio ácido (pH 4).

O material Resiglass F modificado com 20% de 45S5 foi o que apresentou menor valor de liberação de seus íons no período de estudo, mas seguindo o mesmo padrão dos demais, ou seja, uma maior liberação nas primeiras 24 h em pH ácido, com liberação gradual após 48 h, permanecendo assim até o 7º dia, apresentando diferenças estatísticas nas primeiras 24 h ($p < 0,05$).

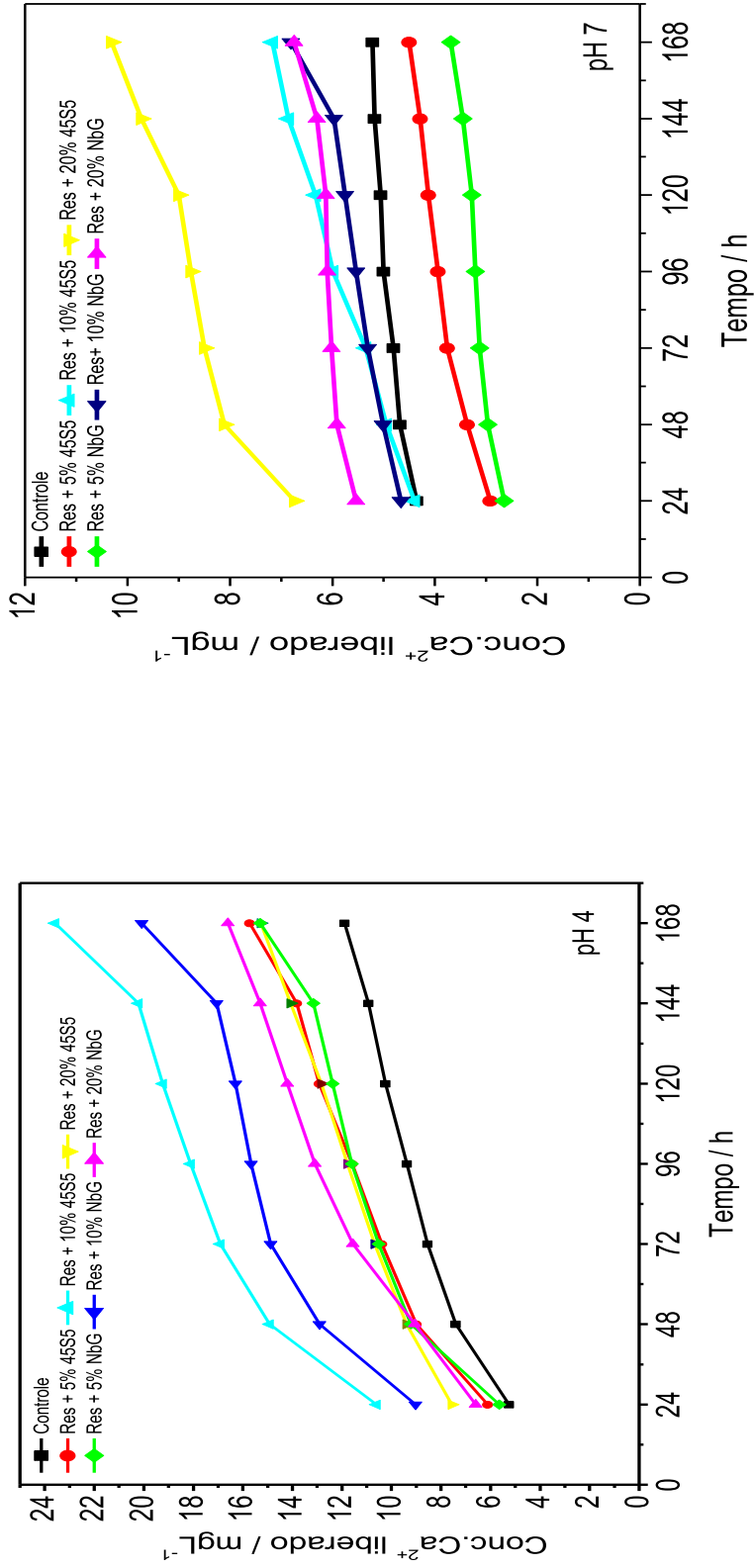


Figura 7. Concentração de íons Ca^{2+} liberado ao longo do tempo e influência do pH e da modificação de cimentos Res com vidros bioativos 45S5 e NbG.
Legendas: Cont. R = grupo controle Resiglass F; R+5% 45S5 = Resiglass F + 5% Bioglass; R + 10% 45S5 = Resiglass F + 10% Bioglass; R + 20% 45S5 = Resiglass F + 20% Bioglass; R+5% NbG = Resiglass F + 5% NbG; R + 10% NbG = Resiglass F + 10% NbG; R + 20% NbG = Resiglass F + 20% NbG.

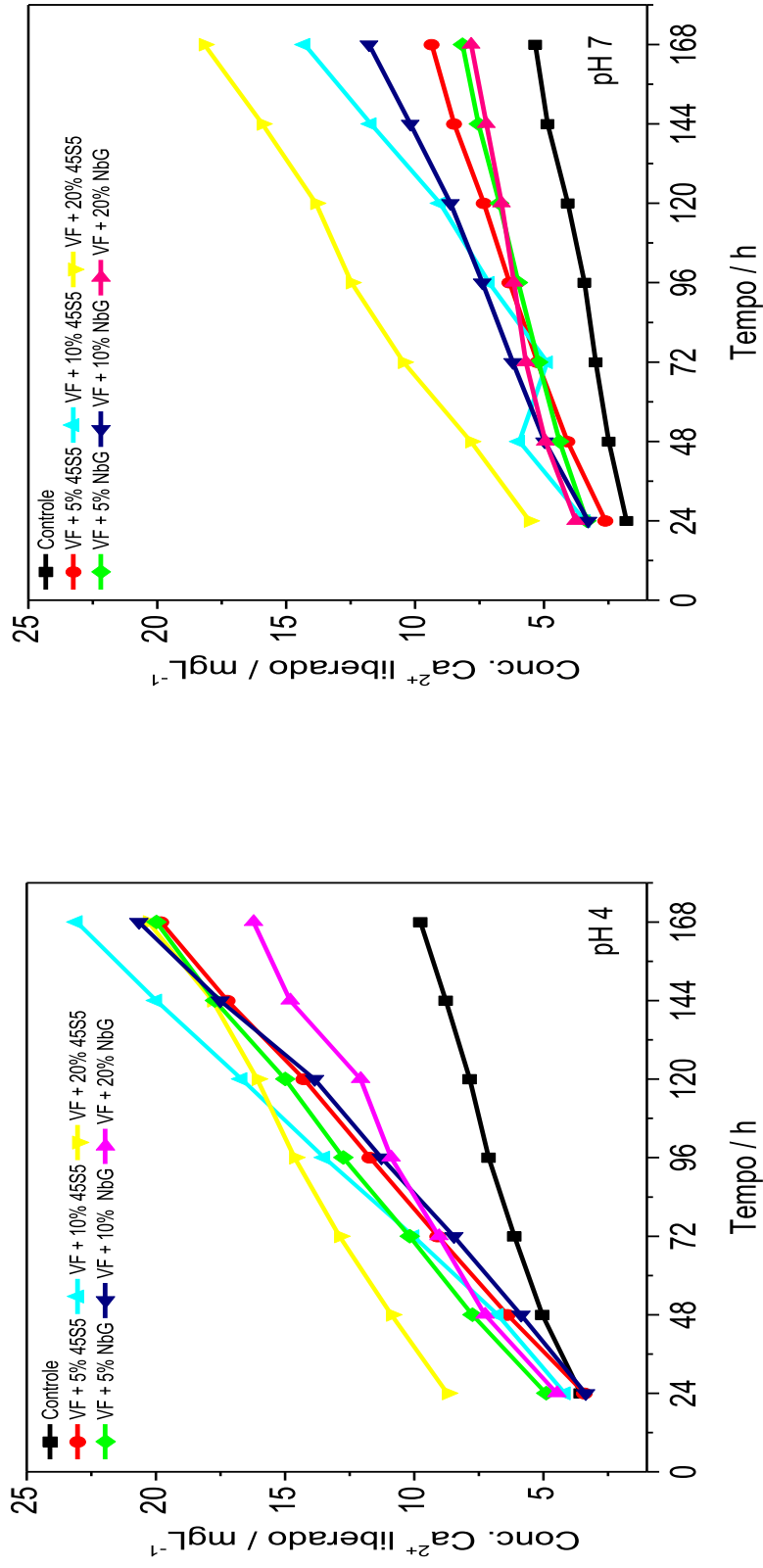


Figura 8. Concentração de íons Ca^{2+} liberado ao longo do tempo e influência do pH e da modificação de cimentos VF com vidros bioativos 45S5 e NbG.
Legendas: Cont. VF = grupo controle Vit Fil LC; VF + 5% 45S5 = Vitro Fil LC + 5% Bioglass; VF+ 10% 45S5 = Vitro Fil LC + 10% Bioglass; VF + 20% 45S5 = Vitro Fil LC + 20% Bioglass; VF + 5% NbG = Vitro Fil LC + 5% NbG; VF + 10% NbG = Vitro Fil LC + 10% NbG; VF + 20% NbG = Vitro Fil LC + 20% NbG.

As Figuras 9 e 10 ilustram esses fenômenos de liberação de íons PO_4^{3-} e evidenciam a influência do pH e do material empregado na modificação dos cimentos dentários.

No que se refere ao íon PO_4^{3-} , o grupo Resiglass F modificado com 10% de 45S5 foi o que resultou em maior liberação, quando comparado ao seu grupo controle, sendo que apenas o controle não apresentou diferenças significativas ($p < 0,05$) nas primeiras 24 h. Já o cimento Vitro Fil LC modificado com 20% de 45S5 foi o que apresentou maior valor de liberação de PO_4^{3-} , em comparação ao seu respectivo controle, sendo que apenas o controle apresentou diferenças significativas ($p < 0,05$) nas primeiras 24 h. O material dental Vitro Fil LC modificado com 20% de 45S5 apresentou, significativamente, a maior liberação desse íon, quando comparado aos demais grupos experimentais, no mesmo período de tempo; entretanto, este material não apresenta diferenças significativas ($p < 0,05$) nas primeiras 24 h. O material dental Vitro Fil LC modificado com 10% de 45S5 resultou na segunda maior valor de liberação de íons PO_4^{3-} , no período em análise, apresentando diferenças significativas ($p < 0,05$) nas primeiras 24 h. Ambos os materiais apresentaram maiores liberações de íons PO_4^{3-} em meio ácido (pH 4). O material Resiglass F modificado com 5% de 45S5, seguido de Resiglass F modificado com 5% de NbG foram os que apresentaram menores valores de liberação iônica, durante o período de estudo, mas seguindo o mesmo padrão dos demais, ou seja, uma maior liberação nas primeiras 24 h em pH ácido.

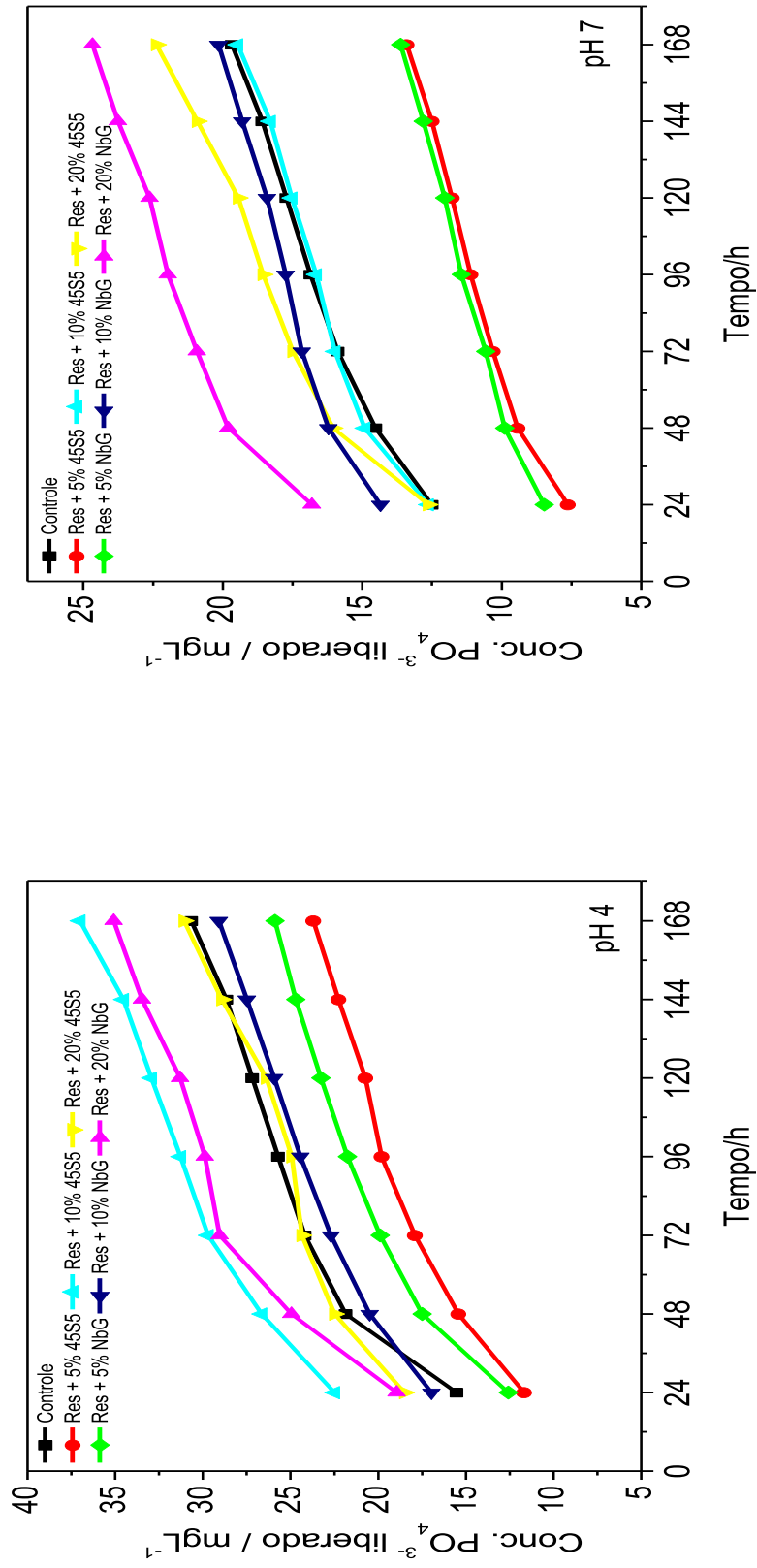


Figura 9. Concentração de íons PO_4^{3-} liberado ao longo do tempo e influência do pH e da modificação de cimentos Res com vidros bioativos 45S5 e NbG.
Legendas: Cont. R = grupo controle Resiglass F; R + 5% 45S5 = Resiglass F + 5% Bioglass; R + 10 % 45S5 = Resiglass F + 10% Bioglass; R + 20% 45S5 = Resiglass F + 20% Bioglass; R + 5% NbG = Resiglass F + 5% NbG; R + 10% NbG = Resiglass F + 10% NbG; R + 20% NbG = Resiglass F + 20% NbG.

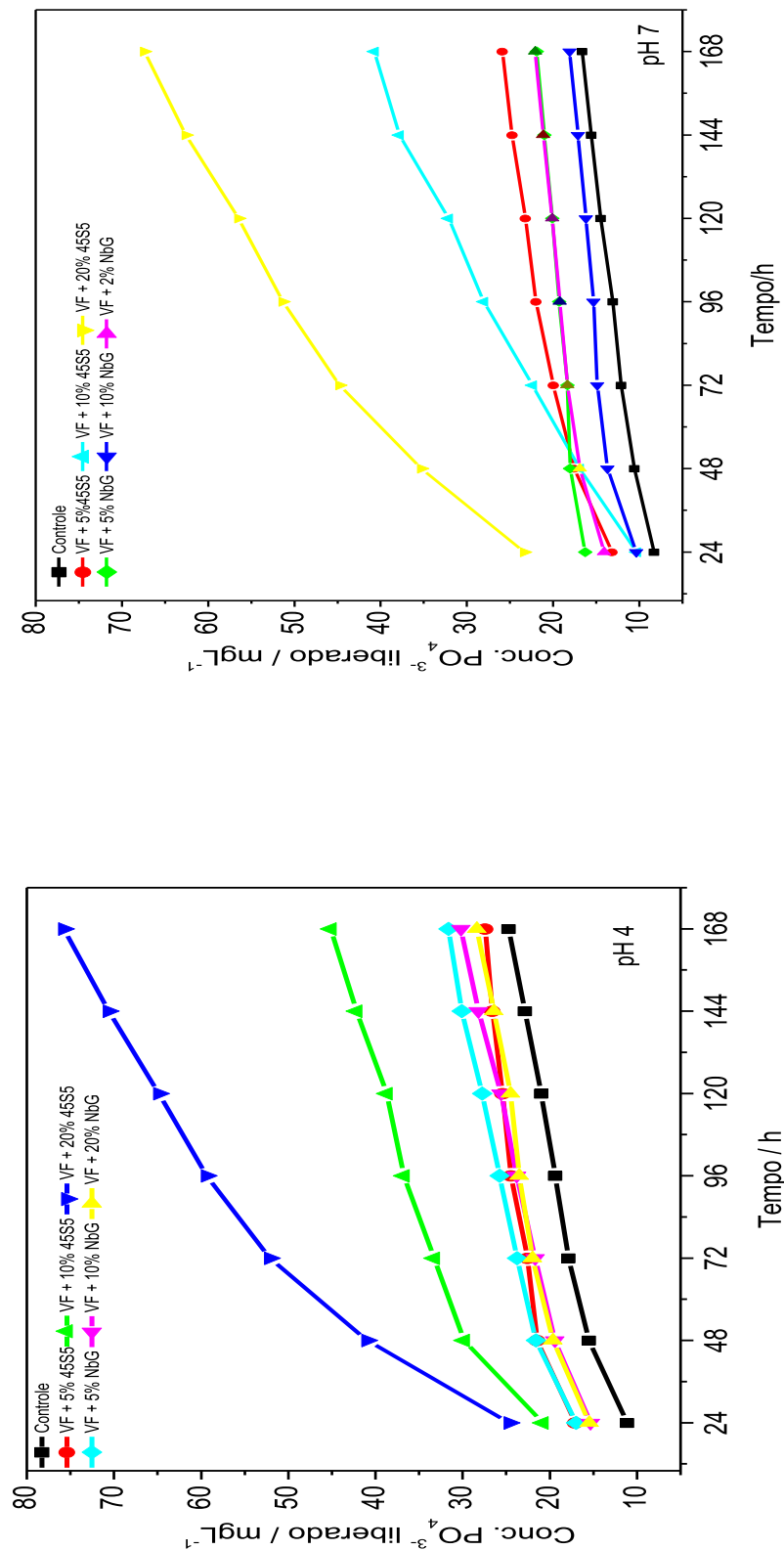


Figura 10. Concentração de íons PO_4^{3-} liberado ao longo do tempo e influência do pH e da modificação de cimentos VF com vidros bioativos 45S5 e NbG.
Legendas: Cont. VF = grupo controle Vit Fil LC; VF + 5% 45S5 = Vitro Fil LC + 5% Bioglass; VF+ 10% 45S5 = Vitro Fil LC + 10% Bioglass; VF + 20% 45S5 = Vitro Fil LC + 20% Bioglass; VF + 5% NbG = Vitro Fil LC + 5% NbG; VF + 10% NbG = Vitro Fil LC + 10% NbG; VF + 20% NbG = Vitro Fil LC + 20% NbG.

Para se prevenir da ocorrência de cárie, além da formação da hidroxiapatita, é importante também possibilitar a formação da fluorapatita na superfície dental. O íon fluoreto promove a formação da fluorapatita no esmalte do dente, quando na presença dos íons Ca^{2+} e PO_4^{3-} liberados durante a desmineralização do esmalte pela ação dos ácidos. O fluoreto pode também mineralizar um esmalte dental previamente desmineralizado, caso estejam disponíveis em quantidades suficientes na placa ou na saliva os íons Ca^{2+} e PO_4^{3-} . Entretanto, para cada 2 mols de F^- , são necessários 10 mols de Ca^{2+} e 6 mols de PO_4^{3-} para formar uma unidade de fluorapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$) (REYNOLDS, 2008).

Neste estudo, a maior liberação de íons Ca^{2+} e PO_4^{3-} ocorreu nas primeiras 24 h, independentemente do pH, em todos os materiais testados. Contudo, no pH ácido essa liberação foi ainda maior. Tais resultados concordam com aqueles obtidos por Crawe, Davis e Mitchell (2008), que avaliaram a liberação de íons Ca^{2+} e PO_4^{3-} após a imersão de CIVMR contendo um vidro bioativo em solução de fluido corporal simulador (SBF), nesses testes, os autores observaram maior liberação dos íons no meio ácido.

Na presente pesquisa, no pH ácido, o grupo Resiglass F modificado com 10% de 45S5 resultou em maior liberação de íons Ca^{2+} , seguido do Vitro Fil LC modificado com 10% de 45S5 (Figuras 7 e 8). Vale mencionar que Resiglass F possui o fluorsilicato de cálcio na sua composição química (Tabela 2). De acordo com Ferracane (2006), o conteúdo de cálcio presente no material varia de acordo com o tipo de monômero e o conteúdo inicial de cálcio presente nesse material.

Já em relação aos grupos nos quais foram adicionados vidros 45S5 e NbG, houve maior liberação de íons Ca^{2+} durante todo o período em análise, quando comparados aos grupos controle (Figuras 7 e 8). O comportamento dos materiais experimentais testados aqui está em concordância com aqueles apresentados por Yli-Urpo, Vallittu e Narhi (2004). Segundo esses autores, a adição de 30% de vidro bioativo ao CIVMR aumentou a liberação de íons Ca^{2+} após 336 h de imersão em solução de fluido corporal simulador (SBF).

Comparando-se os materiais à base do cimento Resiglass F, modificado com 10% de 45S5 e com 10% de NbG, o primeiro proporcionou maior valor de liberação de íons Ca^{2+} em meio ácido. Esse fato pode estar diretamente relacionado à quantidade de óxido de cálcio presente no material, já que o 45S5 apresenta 24,4% de CaO e o NbG apenas 18,8% (Tabela 1). Assim, esses vidros também atuam como uma fonte de íons cálcio disponíveis (CHIARI et

al., 2015; OSORIO et al., 2015; J. L FERRACANE, 2006; YLI-URPO, VALLITTU e NARHI, 2004).

A liberação de íons PO_4^{3-} no grupo Vitro Fil LC modificado com 20% de 45S5, foi relativamente mais alta ($p < 0,05$), pelo material em comparação ao grupo controle. Isso deve-se ao fato desse cimento apresentar maior solubilidade e conter o monômero resinoso 2-hidróxietil metacrilato (HEMA) na sua composição. Além disso, o 45S5 é constituído também por P_2O_5 (Tabela 1).

No presente estudo, ficou evidente que o uso de CIVMR contendo vidros bioativos pode proporcionar uma significativa liberação de Ca^{2+} e PO_4^{3-} ao longo do tempo, e ainda proporcionar uma maior incorporação de fluoreto à estrutura dentária. Isso vem favorecer a bioatividade dos CIVMR (LIN et al., 2005; OH et al., 2005; KOKUBO, KIM e KAWASHITA, 2003), e seu emprego como um potente material restaurador.

6 CONCLUSÃO

Conclui-se que:

- ✓ A liberação de íons fluoreto em todos os materiais estudados foi maior nas primeiras 24 h, seguindo de um declínio gradativo, estabilizando-se e permanecendo constante;
- ✓ A adição de vidros bioativos com maiores concentrações de CaO em sua composição, levou a uma maior liberação de íons Ca^{2+} após o período de imersão em solução aquosa, tanto no pH 4 quanto no pH 7;
- ✓ A adição de maiores concentrações de vidro fosfato 45S5 (10% e 20%) no material restaurador, levou a uma maior liberação de PO_4^{3-} tanto no meio ácido quanto no neutro;
- ✓ Para os CIVMR Resiglass F e Vitro Fil LC modificados com vidro bioativo 45S5 a liberação de íons Ca^{2+} e PO_4^{3-} foi bem mais rápida, devido a uma menor estabilidade do vidro, enquanto que para os mesmos CIVMR modificados com vidro NbG, a liberação desses íons perdurou por um período de tempo maior. Isso decorre da maior estabilidade do vidro NbG, o que torna a mistura mais eficiente, quando comparada àquela com 45S5 no que se refere a doença cárie, pois assim ela será tratada por um período um pouco maior;

- ✓ Os resultados obtidos com o presente estudo são bastante promissores, pois evidenciam a elevada aplicabilidade dos materiais para uso em procedimentos dentários, devido a uma liberação constante de íons Ca^{2+} e PO_4^{3-} , necessários à formação da estrutura do dente, bem como do íon F^- que atua no combate à cárie.

REFERÊNCIAS

AGUIAR, D.; SILVEIRA, M.; RITTER, D.; LOCKS, A.; CALVO, M. Avaliação das propriedades mecânicas de quatro cimentos de ionômeros de vidro convencionais utilizados na cimentação de bandas ortodônticas. **Rer. Dent. Press. Ortod. Ortop. Fac.**, v, 13, n, 3, p, 104-11, 2008.

ALGERA, T.J.; KLEVERLAAN, C.J.; PRAHL-ANDERSEN, B.; FEILZER, AJ. The influence of environmental conditions on the material properties of setting glass-ionomer cements, **Dent. Mat.** v, 22, n,9, p,852-6, 2006.

ANA, I.D.; MATSUYA, S.; OHTA, M.; ISHIKAWA, K. Effect of added bioactive glass on the setting and mechanical properties of resin-modified glass ionomer cement. **Biomat.** v, 24, n,8, p. 3061-7, 2003.

ANUSAVICE, K.J. **Phillips: materiais dentários**. 11ª Ed, Editora Elsevier, Rio de Janeiro 2005.

ARANHA, N. **Vidros de Niobofosfatos: Preparação, Caracterização e Propriedades**. Tese (Doutorado), Ed. Unicamp, São Paulo, 1994.

ARATANI, M.; PEREIRA, A.C.; CORRER-SOBRINHO. L.; SINHORETI, M.A.; CONSANI, S. Compressive strength of resin-modified glass ionomer restorative material: effect of P/L ratio and storage time. **J. Appl. Oral Sci.** v, 13, n, 4, p, 356-9, 2005.

ASMUSSEN, E.; DEUTZ FELDT, A.; Long-term fluoride release from a glass ionomer cement, a compomer, and from experimental resin composites **Acta Odont. Scand.** n, 60, p, 93-7, 2001.

ATTAR, N.; ÖNEN, A. Fluoride release and uptake characteristics of aesthetic restorative materials. **J. Oral Rehab.** v, 29, n,8, p, 791-8, 2002.

BARATIERI, L.N.; NETTO, J.C.; NAVARO, M.F.L. **Cimento de Ionômero de vidro I – composição, reação de presa, tipos e principais características**. v, 13, p, 20-5, 1986.

BARBOSA, W. P. F. **Estudo comparativo das propriedades de cimentos de ionômero de vidro comerciais: uma contribuição científica**. 89 p, Universidade Federal DE Cmpina Grande, Campina Grande, 2008. [Dissertação de Mestrado].

BENGTSON, A.L. Variação do pH em meio aquoso de alguns materiais restauradores com flúor na composição. **Ci. Biol. Saúde**, v, 11, n, 2, p, 21 - 6, 2005.

BEROLINI, MARCIO, J.; ZAGUETA, M.A.; GIMENES, R.; PADOVANI, G.C.; **Dent. Mat.** v, 24, n, 1, p, 124-8, .2008.

BEST, S.M.; PORTER, A.E.; THIAN, E.S.; HUANG, J. Bioceramics Past, present and for the future. **J. Eur. Cer. Soc.** v, 28, p, 1319 - 27, 2008.

BILLING, R.W.; WILLIAMS, J.A.; DORBAN, A.; PEARSON, G.J. Glass ionomer cement: evidence pointing to fluoride release in the form of monofluorophosphate in addition to fluoride ion. **Biomat.** v, 25, n, 17, p, 3399 – 402, 2004.

BRADY, G. S.; CLAUSER. H.R.; VACCARI. J.A. **Materials Handbook**. 15ª Ed, Mc Graw–Hill Compa, 2004.

BURKE, F.M.; RAY, N.J.; MCCONNELL, R.J. Fluoride containing restorative materials. **Int. Dent. J.** v. 56, n,1, p,33-43,2006.

CARBONARI, J.M. Desenvolvimento de Vidros Niobofosfatos Bioativos. IPEN, São Paulo, 2003. [Tese Doutorado].

CARBONARI, J.M.; FARIA, L. J.; KONIG Jr, B.; MARTINELLI, J. R. Patent Number: WO2004026781A1. Bioactive niobium phosphate glasses for osseointegrated applications, Brazil, 2004.

CALUWE, T. Addition of bioactive glass to glass ionomer cements: Effect on physico-chemical properties and biocompatibility. **Dent. Mat.** v, 33, n,4, p,186-203, 2017.

CARLOS, A.; HERRERA, A. Fosfatos de cálcio de interesse biológico: importância como biomateriais, propriedades e métodos de obtenção de recobrimentos. **Química Nova**. v, 33, n, 6, p, 1352-58, 2010.

CARVALHO, A.S.; CURY, J.A. Liberação de flúor de materiais restauradores. **Rev. Odontol.** v, 12, n, 4, p, 367-73, 1998.

CARVALHO, R.M. **Revista de dentística restauradora**. Baurú-SP: Editora CEOB; 1998.

CASALINO, D.P.; PINEDO, M.L. Los cementos ionômeros de vidro y el mineral trióxido agregado como materiales biocompatibles usados em la proximidad del periodonto. **Rev. Estomatol. Hered.** v,16, n, 1 , p, 59-63, 2006.

CHAN, W.D, YANG, L.; WAN, W.; RIZKALLA, A.S. Fluoride release from dental cements and composites: a mechanistic study. **Dent. Mat.** v, 22, n, 4, p, 366-73, 2006.

CHEVALIER, J.; GREMILLARD, L. Ceramics for medical applicathe next 20 years. **J. Eur. Cer. Soc.** v, 29, p, 1245-55, 2009.

CHIARI, M. D. S.; RODRIGUES, M. C.; XAVIER, T. A., SOUZA, E.M.N.; ARANA-CHAVEZ, V. E.; BRAGA, R. R. Mechanical properties and ion release from bioactive restorative composites containing glass fillers and calcium phosphate nano-structured particles, **Dent. Mat.** v, 31, p, 726-33, 2015.

CHOI, J.Y.; LEE, H.H.; KIM, H.W. Bioactive sol-gel glass added ionomer cement for the regeneration of tooth structure. **J. Mat. Sci. Mat. Med.** v,19, n, 10, p, 3287-94, 2008.

CORRÊA, L.G.P.; OGASAWARA, T. Estudos comparativos de alguns cimentos ionoméricos convencionais. **Ver. Mat.** v,11, n, 3, p, 297-05, 2006.

COSTA, S. B. Resistência adesiva do cimento de ionômero de vidro a restaurações em resina composta: revisão da literatura, UFPB/CCS, João Pessoa, 2010. [Monografia Graduação].

COVANI, U. et al. Biomaterials for orthopedics: A roughness analysus by atomic force microscopu. **J. Biom. Mat. Res. Part. A.** v, 82. n, 3, p, 723-30, 2007.

Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração: **Niobium Technology supplier**. Araxá, MG <http://www.cbmm.com.br> acessado em 2008.

CRAWE J, DAVIS HB, MITCHELL. Ion Release from a Novel Bioactive. Ortodontic Bonding Agent. **J. Dent. Res.** v.53, n, 6, p, 1408-13, 2008.

CRISP, S.; LEWIS, BG.; WILSON, A.D.; Characterization of glass-ionomer cements. A study of erosion and water absorption in both neutral and acidic media. **J. Dent.** v, 8, n,1, p, 68–74, 1980.

DE LIMA, D.R.; SALGADO, J.A.P.; CARLOS, R.G.; ARMOND, M.C.; De ARAÚJO, M.A.M.; VALERA, M.C. Avaliação do selamento de restaurações com cimento de ionômero de vidro resina- modificada empregando como pré-tratamento o ácido poliacrílico, ácido tartárico e laser do ND-YAG. **Rer. Odont.** v, 5, n, 2, 2002.

DENRY, I.L.; HOLLOWAT, J.A.; NAKKULA, R.J.; WALTERS, J.D. Effect of niobium content on the microstructure and thermal properties of fluorapatite glass-ceramics. **J. Biom. Mat. Res. Part B App. Biomat.** v, 75, n, 1, p, 18-24, 2005.

DE SCHEPPER, E.J.; BERR, E.A.; 3 R.D, CAILLETEAU, J.G.; TATE, W.H. A comparative study of fluoride release from glass-ionomer cements. **Quintessence Int.** v, 22, n, 3, p, 215-9, 1991.

DE WITTE, A.M.J.C.; DE MAEYER, E.A.P.; VERBECCK, R.M.H.; MARTINS, L.C. Fluoride release profiles of mature restorative glass ionomer cements after fluoride application. **Biomat.** v, 21, p, 475-82, 2000.

DIONYSOPOULUS, P.; KOTSANOS, N.; PATARIDOU, A. Fluoride release and uptake by four new fluoride releasing restorative materials. **J. Oral Rehabil.** v, 30, n, 9, p, 866-72, 2003.

DUCHEYNE, P.; KOHN, D.H. Materials for Bone and Joint Replacement, **Mat.Sc.Technol.** v, 14, p, 29-109, 1992.

FARAH, J.W.; POWERS, J.M. Fluoride releasing restorative materials. **Dent. Adv.** v, 15, n, 10, p, 2-5, 1998.

FEATHERSTONION, J.D.B.; O REILLY, M.M.; SHARIATI, M.; BRUGLER, S. **Enhancement of remineralization in vitro and in vivo.** In: Factors relating to demineralization and remineralisation of the teeth. Leach SA, editor. Oxford: IRL Press; 1986. p. 23-44.

FEATHERSTONE, J.D. The science and practice of caries prevention. **J. Am. Dent. Assoc.** v, 131, n, 7, p, 887-99, 2000.

FERREIRA, J.M.S.; PINHEIRO, L.P.; SAMPAIO, F.C.; MENEZES, A. use of Glass Ionomer Cement Containing Antibiotics to Seal off Infected Dentin: a Randomized Clinical Trial. **Braz. Dent. J.** v, 24, n, 1, p, 68-73, 2013.

FIGUEIRAS, MR.; LA TORRE, G.; HENCH, LL. Solution effects on the surface reactions of a bioactive glass. **J. Biomed. Mat. Res.** v, 27, n, 4, p, 445-53, 1993

FLEMING, G.J.; MARQUIS, P.M.; SHORTALL, A.C. The influence of clinically induced variability on the distribution of compressive fracture strengths of a hand-mixed zinc phosphate dental cement. **Dent. Mat.** v, 15, n, 2, p, 87-97, 1999.

FORSS, H. Release of fluoride and other elements from light-cured glass ionomers in neutral and acidic conditions. **J. Dent. Res.** v, 72, n, 8, p, 1257-62, 1993.

FORSTEN, L. Fluoride release and uptake by glass-ionomers and related materials and its clinical effect. **Biomat.** v, 19, p, 503-8, 1998.

FORSTEN, L. Short-and long-term fluoride release from glass ionomers and other fluoride-containing filling materials in vitro. **Scand. J. Dent. Res.** v, 98, n, 2, p, 179-85, 1990.

GANDOLFI, M.G.; CHERSONI, S.; ACQUAVIVA, G.L.; PIANA, G.; PRATI, C.; MONGIORGI, R. Fluoride release and absorption at different pH from glass-ionomer cements. **Dent. Mat.** n, 22, p, 441-9, 2006.

GAO, W.; SMALES, R.J. Fluoride release uptake of conventional and resin modified glass ionomers, and compomers. **J. Dent.** n, 29, p, 301-6, 2001.

GARCIA, R.D. **Estudo do processo evolutivo do reparo ósseo frente ao implante de osso bovino inorgânico e de hidroxapatita BTGO. Análise microscópica em alvéolos dentários de ratos.** Faculdade de Odontologia de Bauru, Universidade de São Paulo, Bauru, 2007. [Tese de Doutorado].

GERHARDT, L.C.; BOCCACCINI, A.R. Bioactive glass and glass-ceramic scaffolds for bone tissue engineering. **Mat.** v, 3, n, 7, p, 3867-910, 2010.

GHUSSN, L.; PRADO, M.O.; RUSSO, D.O, et al. Crystallization of a niobium phosphate glass. **J. Non. Cryst. Sol.** v, 352, n, 352, p, 3391-97, 2006.

GJORGIEVSKA, E.S.; NICHOLSON, J.W.; APOSTOLSKA, S.M.; COLEMAN, N.J.; BOOTH, S.E.; SLIPPER, I.J, et al. Interfacial properties of three Different bioactive dentine substitutes. **Microsc. Microanal.** v, 19, n, 6, p, 1450-57, 2013.

GONÇALVES, S.I.S. **Resistência a fadiga de ligações metal-cerâmico em restaurações dentárias com Recurso a Interfaces Compósitas**. Escola de Engenharia, Universidade do Minho, Azurém, Portugal, 2011. [Dissertação de Mestrado].

GORUSTOVICH, A.A.; ROETHER, J.A.; BOCCACCINI, A.R. Effect of bioactive glasses on angiogenesis: a review of in vitro and in vivo evidences. **Tissue Eng. Part B Rev.** v, 16, p, 199-207, 2010.

GREENLEE, J.R.; T.K.; BECKHAM, C.A., CREBO JR., A.R. AND MALMBORG, J.C., Glass ceramic bone implants. **J. Biomed. Mat. Res.** v, 6, p, 235-44, 1972.

GUGGENBERGER, R.; MAY, R.; STEFAN, K.P. New trends in glass-ionomer chemistry. **Biomat.** v, 19, n, 6, p, 479-83, 1998.

HEGARTY, A.M.; PEARSON, G.J. Erosion and compressive strength of hybrid glass ionomerr cements when light activated or chemically set. **Biomat.** v, 14, n, 5, p, 349-52, 1993.

HENCH, L.L.; WILSON, J. Surface active. **Biomat. Sci.** v, 226, n, 4675, p, 630-6, 1984.

HENCH, L.L. Biomaterials: a forcast for the future. **Biomat.** v, 19, p, 1419-23, 1998.

HENCH, L.L.; XYNOS, I.D.; POLAR, J.M. Bioactive glasses for in situ tissue regenetttration. **J. Biomater. Sci. Pol.** v, 15, n, 4, p, 543-62, 2004.

HENCH, L. L. The story of Bioglass. **J. Mat. Sci. Mat. Med.** v, 17, n, 11, p, 967-78, 2006.

HENCH, L.L.; JONES, S.R. Artificial organs and engineering. Woodhead Publishing Limited. **Biomat.** 2008.

HERMANO Jr, P.L.; LEMOS, A.L.A. Flúor: cárie, densidade mineral óssea e fraturas. **Diagn. Trat.** v, 14, n, 2, p, 74-5, 2009.

ISMAIL, A.I. What is the effective concentration of fluoride? Community. **Dent. Oral. Epidem.** v, 23, p, 246-51, 1995.

J.L. FERRACANE. Hygroscopic and hydrolytic effects in dental polymer networks, **Dent. Mat.** v, 22, p, 211-22, 2006.

JOHANSSON, C.B.; ALBREKTSSON, M.O. A removal torque and a histomorphometric study of commercially pure niobium and titanium and implants in rabbit bone, **Clin. Oral. Impl. Res.** v, 2, n, 1, p, 24-9, 1991.

JONES, J.R. Review of bioactive glass: From Hench to hybrids. **Acta Biomater.** v, 9, n, 1, p, 4457-86, 2013.

JONES, J.R. Review of bioactive glass: From Hench to hybrids. **Acta Biomater.** v, 9, p, 4457-86, 2015.

KAMITAKAHARA, M.; KAWASHITA, M.; KOKUBO, T.; NAKAMURA, T. Effect of polyacrylic acid on the apatite formation of a bioactive ceramic in a simulated bodyfluid: fundamental examination of the possibility of obtaining bioactive glass-ionomercements for orthopaedic use. **Biomater.** v, 22, n, 23, p, 3191-6, 2001.

KARLINSEY, R.L.; HARA, T.A.; YI, K.; DUHN, C.W. Bioactivity of novel self-assembled crystalline Nb₂O₅ microstructures in simulated and human saliva. **Biomed. Mat.** v, 1, n, 1, p, 16-23, 2006.

KIM, H.M. Ceramic bioactivity and related biomimetic strategy. **Curr. Opin. Solid. Stat. Mat. Sci.** v, 7, p, 289-299, 2003.

KIM, Y.; HIRANO S, HIRASAWA T. Physical prooerties of resin-modified glass ionomers. **Dent. Mat. J.** v, 17, p, 68-76, 1998.

KLEVERLAAN, C.J.; VAN DUINEN, R N.B.; FEILZER, A.J. Mechanical properties of glass ionomer cements affected by curing methods. **Dent. Mat.** v, 20.n, 1, p, 45-50, 2004.

KOKUBO, T.; HENCH. L.L.; WILSON, J. **An. Singapore.** p, 75, 1993.

KOKUBO, T.; KIM.; H.M.; KAWASHITA, M. Novel bioactive materials with different mechanical properties. **Biomater.** v, 24, n, 13, p, 2161-75, 2003.

KOKUBO, T.; KIM, H.M., KAWASHITA, M., NAKAMURA, T., **J. Mat. Sci. Mat. Med.** v,15, 99, 2004.

KOKUBO T, TAKADAMA H. How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity?

Biomat. v, 27, n, 15, p, 2907-15, 2006.

KOKUBO, T. **Bioceramics, and their clinical applications.** CRC Press: Boca Raton. 754p, 2008.

KRITHIKADATTA. J.; INDERA, R.; DOROTHYKALYANI, AL. Desinfection of dentinal tubules with 2% chlorhexidine, 2% metronidazole, bioactive glass when compared with calcium hydroxide as intracanal medicaments. **J. Endad.** v,33 n., 12, p, 1473-6, 2007.

LARSEN, M.J.; BRUN, C. **Enamel/saliva – Inorganic chemical reaction.** In: Thylstrup A, Fejerskov O. Textbook of Cariology. Ed. Copenhagen: Munksgaard, 1986.

LIMA, C.; SILVA, I.; BARROS, L. Resposta do tecido subcutâneo de camundongos à implantação de um novo biovidro à base de óxido de nióbio. **Rer. Mat.** p, 574-82, 2011.

LIN, K.S.K.; TSENG, Y.H.; MOU, Y.; HSU, Y.C.; YANG, C.M.; CHAN, J.C.C. Mechanistic study of apatite formation on bioactive glass surfasse using 31P solid-state NMR spectroscopy. **Chem. Mat.** v, 17, n, 17, p, 4493-501, 2005.

KLM, S.S.; AHN, K.M.; PARK, M.S.; LEE, J.H.; CHOI, C.Y.; KIM, B.S. A poly lactide coglycolide/hydroxyapatite composite scaffold with enhanced osteoconductivity. **J. Biomed. Mat. Res.** v, 80, n,1, p, 206-15, 2007.

LOGUERCIO, A.; REIS, A.; NAVARRO, M.F.L. **Cimento de ionômero de vidro convencional.** Materiais dentário: restauradores diretos: dos fundamentos a aplicação clínica. Reis, A.; Loguercio. Editora Santos,São Paulo: p, 217-247, 2007.

LOPES, J.H.; MAGALHÃES. A. MAZALI, IO. Effect of niobium oxide on the structure and properties of melt-derived bioactive glasses. **J. Am. Ceramic. Soc.** v, 97, p, 3843-3852, 2014.

LOYOLA-RODRIGUES, J.P.; GARCIA-GODOY, F.; LINDQUISNT, R. Growth inhibition of glass ionomer cements on mutans streptococci. **Pediatr. Dent.** v, 16, p, 346-9, 1994.

MARTINS, J. V.; PERUSSI, M.R.; ROSSI, A.C. & FREIRE, A.R. Principais biomateriais utilizados em cirurgia de levantamento de seio maxilar: abordagem clínica. **Ver. Odont. de Araçatuba,** v,31, n,2, p,22-30, 2010.

MATSUNO, H.; YMAOKOYA, A.; WATARI, F.; UO, M. Biocompatibility and osteogenesis of retractory metal implants, titanium, hafnium, niobium, tantalum and rhenium. **Biomat.** v, 22,

p. 1253-62, 2001.

MATSUYA, S.; MATSUYA, Y.; OHTA, M. Structure of bioactive glass and its application to glass ionomer cement. **Dent. Mat. J.** v, 18, n, 2, p, 155-66, 1999.

McCABE, J.F. Resin-modified glass ionomers. **Biomat.** v, 19, n, 6, p, 521-8, 1998.

McCABE, J.F.; WALLS, A.W.G. **Applied dental materials**. Blackwell Publishing, Oxford, 2008.

McLEAN JW, NICHOLSON JW, WILSON AD. Proposed nomenclature for glass ionomer dental cements and related materials. **Quint. Int.** v, 25, n, 9, p, 587-9, 1984.

MIRANDA, I.A.; WEIDLICH, P.; SAMUEL, S.M.W.; MALTZ, M. Fluoride release from restorative materials coated with an adhesive. **Braz. Dent. J.** v, 13, n, 1. p, 39-43, 2002.

MIYAZAKI, T. Development of bioactive materials based on bone-bonding mechanism on metal oxides. **J. Ceram. Soc. Japan.** v, 116, n, 2, p, 260-64, 2008.

MOMIO, Y.; McCABE, JF. Fluoride release from light activated glass ionomer restorative cements. **Dent. Mat.** v. 9, p, 151-4, 1993.

MOREAU, J. L.; XU, H. K. (2010). Fluoride releasing restorative materials: Effects of pH on mechanical properties and ion release. **Dent. Mat.** v, 26, p, 227-235, 2010.

MOUSAVINASAB, S. M.; KHOROUSHI, M.; KESHANI, F.; HASHEMI, S. Flexural strength and morphological characteristics of resin-modified glass-ionomer containing bioactive glass. **J. Cont. Dent. Prac.** v, 12, n, 1, p, 41-46, 2011.

NAGAMINE, M.; ITOTA, T.; TORII, Y.; IRIE, M.; STANINEC, M.; INOUE, K. Effect of resin-modified glass ionomer cements on secondary caries. **Am. J. Dent.** v, 10, n, 4, p, 173-78, 1997.

NASCIMENTO, WJ. **Preparação e Caracterização Físico Mecânica, Microestrutural e Técnica de Compósitos à Base de Nióbio e Hidroxiapatita**. Universidade Estadual de Maringá, PR, 2009. [Dissertação de Mestrado].

NAVARRO, M.F.L.; PASCOTTO, R.C. **Cimentos de ionômero de vidro**. 2ª Ed. série EAP-APCD; Editora Artes médicas, São Paulo, 1998.

NGO, H. Glass-Ionomer cements as Restorative and Preventive Materials. **Dent. Clin. North. Am.** v. 54, p, 551-63, 2010.

NICHOLSON, J.W.; BROOKMAN, P.J.; LACY, O.M.; WILSON, A.D. Fourier transform infrared spectroscopic study of the role of tartaric acid in glass ionomer dental cements. **J. Dent. Res.** v, 67, n, 12, p, 1451-4, 1998.

NICHOLSON, J.W. Chemistry of glass-ionomer cements: a review, **Biomat.** v, 19, n, 6, p, 485-94, 1998.

NICHOLSON, J. W. **The chemistry of medical and dental materials**. Ed. RSC, Cambridge, 242 p, 2003.

NOORT, R. V. **Introdução aos materiais dentários**. Elsevier. Rio de Janeiro: Ed. Ltda, 292 p, 2010.

OH, S.H.; FINONES, R.R.; DARAIO, C.; CHEN, L.H.; JIN, S. Growth of nano-scale hydroxyapatite using chemically treated titanium oxide nanotubes. **Biomat.** v, 26, n, 24, p, 4938-43, 2005.

OLIVARES NAVARRET, R.; OLAYA, J.J.; RAMIREZ, C. **Coat.** v, 1, p, 72-87, 2001.

OSATHANON, T.; BESPINYOWONG, K.; ARKSORNNUKIT, M.; TAKAHASHI, H.M. PAVASANT, P.; Ti-6Al-7Nb promote cell spreading and fibronectin and osteopontin synthesis in osteoblastlike cells; **J. Mat. Sci. Mat. Med.** v, 17, p, 619-25, 2006.

OSORIO, E.; FAGUNDES, T.; NAVARRO, M. F.; ZANOTO, E. D.; PEITL, O.; OSORIO, R.; TOLEDANO-OSORIO, M.; TOLEDANO, M. A novel bioactive agent improves adhesion of resin-modified glass-ionomer to dentin. **J. Ad. Sc. Technol.** v, 29, n, 15, p, 1-12, 2015.

PASCOLTE, R.C.; NAVARRO, M.F.L. **Aplicações clínicas dos cimentos de ionômero de vidro**. In: **Estética em clínica odontológica**, Editora Maio, Curitiba, PR, 2004.

PEDRINI, D. et al. Fluoride release by restorative materials before and after a topical application of fluoride gel. **Pesq. Odont. Bras.** v, 17, n, 2, p, 137-41, 2003.

PIRES DE SOUZA, F.C.P.; ZARINI, A.W.A.; GARCIA, L.F.R.; CRUVINEL, D.R.; CASEMIRO, L.A.; **Cience Odontol. Bras.** v, 10, n, 4, p, 55-60, 2007.

POLYDOROU, O.; TRITTLER, R.; HELLWING, E.; KUMMERER, K. Elution of monomers from two conventional dental composite materials. **Dent. Mat.** v, 23, n, 12, p, 1535-41, 2007.

PRESTON, A.J.; HIGHAM, S.M.; AGALAMANYI, E.A.; MAIR, L.H. Fluoride recharge of aesthetic dental materials. **J. Oral Rehabil.** v, 26, n, 12, p, 936-40, 1999.

PRESTON, A.J.; AGALAMANYI, E. A.; HIGHAM, S.M.; MAIR, L.H. The recharge of esthetic dental restorative, materials with fluoride in vitro-two years results. **Dent. Mat.** v, 19, n, 1, p, 32-7, 2003.

RAHAMAR, M.N.; DAY, D.E.; BAL, B.S. et al. Bioactive glass in tissue engineering. **Acta Biomater.** v, 7, n, 6, p, 2355-73, 2011.

REIS, A.; LOGUERCIO, A. Materiais Dentários Diretos – dos Fundamentos à Aplicação Clínica. São Paulo: Ed Santos, 423p. 2009. SCHWAP, M. S. *et. al.* Citotoxicity of four categories of dental cements. **Dent. Mat.** v, 25, p, 360-68, 2009.

REYNOLDS, E.C. Calcium phosphate-based remineralization systems: scientific evidence? **Aust Dent. J.** v, 53 n, 3, p, 268-73, 2008.

RIOS, D. **Avaliação do desgaste e rugosidade superficial de materiais utilizados para selante, submetido à escovação com dois diferentes dentífricos.** 149p. Faculdade de Odontologia de Bauru, Universidade de São Paulo; Bauru, SP, 2000. [Tese de Doutorado].

SAURO, S.; WATSON, T. F.; THOMPSON, I.; TOLEDANO, M.; NUCCI, C.; BANERJEE, A. Influence of air-abrasion executed with polyacrylic acid-Bioglass 45S5 on the bonding performance of a resin-modified glass ionomer cement. **Eur. J. Oral. Sci.** v, 120, p, 168–77, 2012.

SCHMALZ, G.J. Materials science: biological aspects, **Dent. Res.** v, 81, n, 10, p, 660-3, 2002.

SCHUMACHER, G.E.; ANTONUCCI, J.M.O.; DONNELL, J.N.R.; SKRTIC, D. The use of amorphous calcium phosphate composites as bioactive basing materials: Their effect on the strength of the composite/adhesive/ dentin bond. **J. Am. Dent. Assoc.** v, 138, n, 11. p, 1476-84, 2007.

SENE, F.F. **Síntese e caracterização de vidros niobofosfatos de bário e potássio para aplicações como matriz hospedeira de íons de terras-raras.** Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2002. [Tese de Doutorado]

SENE, F.F.; JR, MARTINELLI.; GOMES, L. Optical and structural characterization of rare earth doped niobium phosphate glasses. **J. Non. Cryst. Sol.** v, 348, 63-71,.2004.

SEPULVEDA, P.; JONES, J.R.; HENCH, L.L. Characterization of melt-derived 45S5 and sol-gel – derived 58S bioactive glass. **J. Biomed. Mat. Res.** v, 58, n, 6, p, 734-40, 2001.

SIDHU, S.K. Glass-ionomer cement restorative materials: a sticky subject? **Aust. Dent. J.** v, 56, n, 1, 23-30, 2011.

SIDHU, S.K.; WATSON, T.F. Resin modified glass ionomer materials. Part 2: clinical aspects. **Dent. Update.** v, 23, n, 1, p, 12-6, 1996.

SIDHU, S.K. Clinical evaluations of resin-modified glass-ionomer restorations. **Dent. Mat.** v, 26, n, 1, p, 7-12, 2010.

SILVA, R.J.; QUEIROZ, M.S.; FRANÇA, T.R.T.; SILVA, C.H.V.; BEATRICE, L.C.S. Propriedades dos Cimentos de Ionômero de vidro :uma revisão sistemática. **Odontol. Clín-Cient.** v, 9, n, 2, p, 125-129, 2010.

SILVA, K.G.; PEDRINI, D.; DELBEM, A.C.B.; CANNON, M. Microhardness and fluoride release of restorative materials in diferente storage media. **Braz. Dent. J.** v,18, p, 309-13, 2007.

SIQUEIRA, R. L.; ZANOTTO, E.D. Biosilicato: Histórico de uma vitrocerâmica brasileira de elevada bioatividade. **Quim. Nova**, v, 34, n,7, p,1231, 2011.

SMITH, D.C. Development of glass-ionomer cement systems. **Biomat.** v, 19, n, 6, p, 467-78, 1998,

SOUZA, L.R. **Análise bidimensional de tensões em implantes de nióbio e titânio pelo método dos elementos finos.** Uberlândia: Faculdade de Odontologia da Universidade Federal de Uberlândia, 2006. [Dissertação de Mestrado].

SWARTZ, M.L.; PHILLIPS, R.W.; CLARK, HE. Long-term F release from glass ionomer cements. **J. Dent. Res.** v, 63, p, 158-60, 1984.

SWIFT, E.J.J. Fluoride containing restorative materials. **Clin. Prev. Dent.** v, 10, p, 19-24, 1988.

TAKAHASHI, K.; EMILSON, C.G.; BIRKHED, D. Fluoride release in vitro from various glass ionomer cements and resin composites after exposure to NaF solutions. **Dent. Mat.** v, 9, n, 6, p, 350-4, 1993.

THORTON, J.; RETIEF, D.H.; BRADLEY EL. Fluoride release from and tensile bond strength of ketac Fil and Ketac Silver to enamel and dentin. **Dent. Mat.** v, 2, ,241-5, 1986.

TVEIT, A.B.; GJERDE, T.N.R. Fluoride release from a fluoride-containing amalgam, a glass ionomer cement and a silicate cement in artificial saliva. **J. Oral. Rehabil.** v, 8, n, 3, p, 237-41, 1981.

WANDERLEY, F.; SILVA, G.; QUEIROZ, A.; FREITAS, A.; ASSED, S.; Glass ionomer cement in pediatric desistry. **Odont. Clin. Cient.** v, 10, n, 1, p, 13-17, 2011.

WEIDLICH, D.; MIRANDA, L.A.; MALTZ, M.; SAMUELS, M.W. Fluoride release and uptake from glass ionomer cements and composite resins. **Braz. Dent J.** v, 11, n, 2, p, 89-96, 2000.

WIEGAND, A.; BUCHALLA, W.; ATTIN, T. Review on fluoride-releasing restorative materials - Fluoride release and uptake characteristics, antibacterial activity and influence on caries formation. **Dent. Mat.** v, 23, n,3, p, 343-62, 2007.

WILSON, A.D.; MCLEAN, J.W. **Biocompatibility. Glass-ionomer cement.** Quintessence, Chicago, Cap, 8, p, 126-8, 1988.

WILSON, A.D. Resin-modified glass ionomer. **Int. J. Prost.** v, 3, p, 425-9, 1990.

WILSON, A.D.; KENT, B.E. A new translucent cement for dentistry. The glass ionomer cement. **Br. Dent. J.** v, 15, n, 132, p, 133-5, 1972.

VAN DEN VREKEN, N.M.F, DE CANCK, E.; IDE, M.; LAMOTE, K.; VAN DER VOORTD, VBEECKER, R.M.H. Calcium phosphate cements modified with pore expanded SBA-15 materials. **J. Mat. Chem.** v, 22, n, 29, p, 14502-9, 2012.

VERBEECK, R.M.H.; De MAEYER, E.A.P.; MARKS, L.S.M.; De MOOOR, R.J.G.; De WITTE, A.M.J.C. Fluoride release process of (resin-modified) glass-ionomer cements versus (polyacid-modified) composite resin. **Biomat.** v, 19, n, 6, p, 509-19, 1998.

VERMEERSCH, G.; LELOUP, G.; VREVEN J. Fluoride release from glass-ionomer cements, compomers and resin composites. **J. Oral. Rehabil.** v, 28, n, 1, p, 26-32, 2001.

VOLLENWEIDER, M.; BRUNNER, T.J.; KNECHT, S.; GRASS, R.N.; ZEHNDER, M. Antimicrobial effect of nanometric bioactive glass 45S5. **J. Dent. Res.** v, 86, n, 8, p, 754-7, 2007.

XIE, D.; CHUNG, I.D; WU, W.; MAYS, J. Synthesis and evaluation of HEMA-free glass-ionomer cements for dental applications. **Dent. Mat.** v, 20, n, 5, p, 470-8, 2004.

XU, X.; BURGESS, J. O. Compressive strength, fluoride release and recharge of fluoride-releasing materials. **Biomat.** v, 24, p, 2451-61, 2003.

YELAMANCHILI, A.; DARVELL, B.W. Network competition in a resin-modified glass-ionomer cement, **Dent. Mat.** v, 24, n, 8, p, 1065-9, 2008.

YLI-URPO, H.; NARHI, T.; SODERLING, E. Antimicrobial effects of glass ionomer cements containing bioactive glass (S53P4) on oral micro-organisms in vitro. **Acta. Odont. Scand.** v, 61, n, 4, p, 241-6, 2003.

YLI-URPO, H.; VALLITTU, P. K.; NARHI, T. O.; Forsback, A. P.; Väkiparta, M. Release of silica, calcium, phosphorus, and fluoride from glass ionomer cement containing bioactive glass. **J. Biomat. Appl.** v, 19, n, 1, p, 5-20, 2004.

YLI-URPO, H.; LASSILA, L. V.; NRHI, T.; VALLITTU, P. K. Compressive strength and surface characterization of glass ionomer cements modified by particles of bioactive glass. **Dent. Mat. Mar.** v, 21, n, 3, p, 201-9, .2005.

ZHANG, R.; MA, PX. Poly (a-hydroxyl acids)/hydroxyapatite porous composites for bone tissue engineering I. Preparation and morphology. **J. Biomed. Mat. Res.** v, 44, n, 4, p, 446-55, 1999.