



TÉCNICO
LISBOA

Efeito do branqueamento dentário com peróxido de hidrogénio na morfologia, hidrofiliabilidade, propriedades mecânicas e tribológicas do esmalte

Filipe Alexandre Teixeira Rodrigues

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em

Bioengenharia e Nanossistemas

Orientadores: Doutora Ana Paula Valagão Amadeu do Serro
e Doutor Célio Gabriel Figueiredo Pina

Júri

Presidente: Doutor Luís Joaquim Pina da Fonseca
Orientador: Doutor Célio Gabriel Figueiredo Pina
Vogal: Doutor Mário Humberto dos Santos Cruz Polido

Dezembro 2015

O único lugar onde sucesso vem antes do trabalho é no dicionário.

ALBERT EINSTEIN

Agradecimentos

Em primeiro lugar quero agradecer aos meus orientadores, Doutora Ana Paula Serro e Doutor Célio Pina pelos ensinamentos, disponibilidade, motivação e apoio incondicional durante todo o trabalho;

Ao Doutor Mário Polido pela cedência do Laboratório de Biomateriais do Instituto Superior de Ciências da Saúde Egas Moniz e seus equipamentos e às investigadoras Telma Silva e Eliana Órfão pelo apoio prestado;

Ao Doutor Rogério Colaço pela cedência do Nanolab, AFM e nanotribómetro;

À Dra. Cristina Manso, Dra. Cátia Caetano, Clínica Médica e Dentária de S. João e MD Medicina Dentária Clínica pela cedência de dentes humanos;

Ao Doutor Amílcar Ramalho pela disponibilidade e ajuda prestada na obtenção de resultados;

Ao Sr. Daniel do Laboratório de Metalurgia pela ajuda prestada no polimento dos dentes;

À Diana Silva e Vanessa Moreira pela formação prestada no microdurómetro, nanotribómetro e AFM.

Resumo

A medicina estética tem contribuído cada vez mais para corrigir defeitos estéticos por forma a dar conta dos exigentes padrões de beleza impostos pela sociedade. Um sorriso com dentes brancos está incluído nestes padrões. Porém, devido a determinados factores, a cor natural dos dentes tende a alterar-se. O branqueamento dentário pretende restaurar a cor original dos dentes, consistindo na aplicação de agentes oxidantes, entre os quais peróxido de hidrogénio, na sua superfície. Apesar destes produtos melhorarem a cor, o seu efeito noutras propriedades do esmalte ainda não é totalmente compreendido.

O presente trabalho teve como objectivo estudar o impacto da concentração de peróxido utilizado para branqueamento dentário, na hidrofilicidade, rugosidade, morfologia, propriedades mecânicas e tribológicas do esmalte humano.

Para tal, submeteram-se dentes humanos a sessões de branqueamento em peróxido de hidrogénio a 6, 15 e 35%, com activação por radiação UV, até se atingir o nível de branqueamento máximo B1. Estudou-se a rugosidade e morfologia do esmalte por AFM e SEM, a dureza usando um microdurómetro, a hidrofilicidade pelo método da bolha cativa (nunca usado na caracterização de dentes, tanto quanto se sabe), e o comportamento tribológico com um nanotribómetro.

Os resultados demonstram que apesar das três soluções conseguirem melhorar a cor natural dos dentes, alteram consideravelmente as propriedades do esmalte levando a alterações morfológicas, aumento da sua rugosidade e energia de superfície e à diminuição da sua dureza e resistência ao desgaste. Verificou-se que a solução de peróxido de hidrogénio a 15% foi a que menos danificou o esmalte.

Palavras-chave: Branqueamento dentário, peróxido de hidrogénio, esmalte, desgaste, molhabilidade, propriedades mecânicas.

Abstract

The aesthetic medicine has contributed increasingly to correct aesthetic defects in order to respond to the standards of beauty imposed by society. A smile with white teeth is included in these standards. However, due to certain factors, such as diet, age and certain vices, the natural color of teeth tends to change. The bleaching of teeth pretends to restore the original color of the teeth and consists in application of oxidizing agents, including hydrogen peroxide, on their surface. Although these products improve considerably the color of teeth, their effect on other properties of enamel is not yet fully understood.

This work aimed to study the impact of peroxide concentration used for tooth whitening in hydrophilicity, roughness, morphology, mechanical and tribological properties of human enamel. So, human teeth were submitted to bleaching sessions with 6, 15 and 35% hydrogen peroxide, activated with UV radiation, to achieve maximum bleaching level B1. The enamel roughness and morphology was studied by AFM and SEM, the hardness using a microhardness tester, the hydrophilicity by the captive bubble method (never used to characterize teeth, as far as the author know), and tribological behavior using a nanotribometer.

The results show that, although the three solutions are able to improve the teeth color, they alter the properties of the enamel, inducing morphological changes, increasing its roughness and surface energy and decreasing the hardness and wear resistance. It was found that the 15% hydrogen peroxide was the solution that less damaged enamel.

Keywords: Bleaching teeth, hydrogen peroxide, enamel, wear, wettability, mechanical properties

Índice

Lista de Tabelas	ix
Lista de Figuras.....	x
Lista de Abreviaturas.....	xii
Lista de Símbolos.....	xiii
Capítulo I – Introdução Teórica.....	1
1.1 Estrutura e propriedades físicas e químicas dos dentes humanos.....	1
1.2 Estrutura e propriedades físicas e químicas da zircónia	3
1.3 Alterações cromáticas dentárias	5
1.4 Branqueamento e mecanismos de acção	5
1.5 Alterações nos dentes provocadas pelo branqueamento.....	6
1.6 Tribologia dentária	7
1.6.1 Ambiente Oral.....	7
1.6.2 Ambiente biomecânico.....	8
1.6.3 Tipos de Desgaste dentário.....	10
Capítulo II – Parte Experimental.....	13
2.1 Materiais e reagentes	13
2.2 Preparação das amostras dos dentes	14
2.2.1 Limpeza	14
2.2.2 Corte	14
2.2.3 Polimento	14
2.2.4 Escurecimento	15
2.2.5 Branqueamento.....	15
2.3 Caracterização das amostras.....	16
2.3.1 Cor	16
2.3.2 Microdureza	18
2.3.3 Coeficiente de Atrito.....	18
2.3.4 Desgaste	19
2.3.5 Rugosidade.....	20
2.3.6 Morfologia.....	22
2.3.7 Molhabilidade	23
Capítulo III – Resultados e Discussão.....	26

3.1 Efeito da concentração de H ₂ O ₂ na cor dos dentes	26
3.2 Efeito da concentração de peróxido na morfologia	29
3.3 Efeito da concentração de H ₂ O ₂ nas propriedades mecânicas do esmalte	33
3.4 Efeito da concentração de peróxido na hidrofiliçidade	35
3.5 Efeito da concentração de peróxido nas propriedades tribológicas	37
Capítulo IV – Conclusões e trabalho futuro	45
4.1 Conclusões.....	45
4.2 Trabalhos futuros	46
Referências bibliográficas	47

Lista de Tabelas

Tabela 1. Propriedades mecânicas do esmalte, da dentina e de 3 tipos de zircônia utilizados na odontologia [3, 5-10]	1
Tabela 2. Composição química da saliva artificial	13
Tabela 3. Variação dos valores de cor dos dentes por imersão no chá e devido ao processo de branqueamento (ΔL , Δa e Δb)	26
Tabela 4. Energia das ligações químicas em moléculas orgânicas (Adaptado de [64])	29
Tabela 5. Média e desvio padrão do Coeficiente de Atrito antes e depois do tratamento	37

Lista de Figuras

Figura 1. Diagrama esquemático da estrutura macro, micro e nano do esmalte e da dentina do dente humano (Adaptado de [11])	2
Figura 2. Microscopia electrónica de varrimento do 3Y-TZP para dentes artificiais (Adaptado de [14])	4
Figura 3. As 3 fases do ciclo de mastigação: fase preparatória, fase de esmagamento e fase de deslizamento (Adaptado de [36])	9
Figura 4. Relação entre a curva sinusoidal e entre os padrões de carga na mastigação (Adaptado de [37])	10
Figura 5. Mecanismos fundamentais do desgaste: (A) Adesivo, (B) Abrasivo, (C) Fadiga e (D) Triboquímico (Adaptado de [38])	10
Figura 6. Esquema do corte dos dentes em dois	14
Figura 7. Esquema do corte dos dentes em quatro	15
Figura 8. Esquema do procedimento correspondente a uma sessão de branqueamento em H ₂ O ₂	16
Figura 9. Escala de cor Vitapan Classical (adaptado de [43])	16
Figura 10. Espaço de cores CIE Lab (Adaptado de [46])	17
Figura 11. Imagem esquemática da geometria de contacto de um nanotribómetro (Adaptado de [50])	19
Figura 12. Princípio de operação do AFM (Adaptado de [48])	20
Figura 13. Diagrama ilustrativo dos regimes de força para cada um dos três modos de operação do AFM (Adaptado de [52])	21
Figura 14 . Ilustração dos vários sinais gerados pela interacção amostra-feixe de electrões no SEM e as regiões onde os sinais podem ser detectados (Adaptado de [54])	22
Figura 15. Ângulo de Contacto e as interfases (Adaptado de [61])	24
Figura 16. Medida do ângulo de contacto pelo método da bolha cativa	24
Figura 17. Variação da cor ao longo do tempo, com tratamento com peróxido de hidrogénio a diferentes concentrações	27
Figura 18. Relação tempo de tratamento vs % peróxido de hidrogénio, para atingir um ΔE de 8 e de 10	28
Figura 19. Imagens AFM da superfície do dentes. Antes do tratamento a) 3D e b) 2D; tratamento com H ₂ O ₂ A 6% c) 3D e d) 2D; tratamento com H ₂ O ₂ a 15% e) 3D e f) 2D; tratamento com H ₂ O ₂ a 35% g) 3D e h) 2D	30

Figura 20. Valor médio das rugosidades antes e depois do tratamento	31
Figura 21. Imagens SEM da superfície dos dentes a) antes do tratamento, b) tratamento a 6%, c) tratamento a 15% e d) tratamento a 35%	32
Figura 22. Microdureza do esmalte antes e após exposição a H ₂ O ₂	34
Figura 23. Ângulos de Contacto complementares na superfície dos dentes antes do tratamento, após exposição ao chá a após tratamento com 6, 15 e 35%	36
Figura 24. Evolução do coeficiente ao longo do tempo a) sem tratamento, b) tratamento com H ₂ O ₂ a 6%, c) tratamento com H ₂ O ₂ a 15% e d) tratamento com H ₂ O ₂ a 35%	38
Figura 25. Análise EDS da esfera de zircónia utilizada nos ensaios tribológicos	39
Figura 26. Volumes das pistas de desgaste antes do tratamento e após o tratamento com peróxido a 6, 15 e 35%	40
Figura 27. Volume de desgaste em função da dureza	41
Figura 28. Imagens SEM das pistas de desgaste dentes a) antes do tratamento, b) tratamento a 6%, c) tratamento a 15% e d) tratamento a 35%. Partículas com forma lamelar (Seta Azul) e pequenas partículas (Setas Brancas)	42
Figura 29. Imagens AFM das pistas de desgaste. Antes do tratamento a) 3D e b) 2D; tratamento com H ₂ O ₂ A 6% c) 3D e d) 2D; tratamento com H ₂ O ₂ a 15% e) 3D e f) 2D; tratamento com H ₂ O ₂ a 35% g) 2D e h) 3D.....	43
Figura 30. Comparação das rugosidades da superfície do esmalte e no interior das pistas desgaste. Nas rugosidades dentro das pistas existem diferenças estatisticamente significativas entre todos os grupos (p-value < 1e-04) excepto para o par 6% vs 35% em que p-value = 0.309	44

Lista de Abreviaturas

HAp – Hidroxiapatite não estequiométrica

Kps – Produto de solubilidade

VH – Dureza Vickers

AFM – *Atomic Force Microscopy*

SEM – *Scanning Electron Microscopy*

Lista de Símbolos

γ_{LV} – Interfase líquido-vapor

γ_{SV} – Interfase sólido-vapor

γ_{SL} – Interfase sólido-líquido

θ – Ângulo de contacto.

Capítulo I – Introdução Teórica

1.1 Estrutura e propriedades físicas e químicas dos dentes humanos

Os dentes humanos têm como, uma das principais funções, cortar, rasgar e moer os alimentos funcionando assim como um dispositivo mecânico durante o processo de mastigação [1,2]. Apresentam uma estrutura única constituída por duas partes desiguais entre si, a coroa e a raiz, estando ligadas numa porção intermediária estrangulada chamada colo. Estas estruturas são compostas por uma parte calcificada, o esmalte e a dentina, e por uma parte não calcificada, a polpa, sendo cada zona anisotrópica [3,4]. As suas propriedades mecânicas encontram-se na tabela 1 e o diagrama esquemático da sua estrutura encontra-se na figura 1.

Tabela 1. Propriedades mecânicas do esmalte, da dentina e de 3 tipos de zircónia utilizados na odontologia [3, 5-10].

Propriedades	Esmalte	Dentina	Y-TZP	ZTA	Mg-PSZ
Módulo de Young (GPa)	20,0 – 84,2	10,2 – 15,6	210	380	210
Módulo de Corte (GPa)	29	6,4 – 9,7	–	–	–
Módulo de Bulk (GPa)	45; 65	3,11 – 4,38	–	–	–
Coefficiente de Poisson	0,23; 0,30	-0,11 – 0,07	0,3	–	0,23
Resistência à compressão (GPa)	0,095 – 0,386	0,249 – 0,315	2	–	2
Resistência à tracção (GPa)	0,030 – 0,035	0,040 – 0,276	–	–	–
Resistência ao corte (GPa)	0,06	0,012 – 0,138	–	–	–
Dureza de Knoop	250 – 500	57 - 71	–	–	–
Densidade (Kg/m ³)	2500	2900	6000	4150	5850
Carga de superfície [σ_s (C/m ²)]	-0,0064 (a pH 6,8)	–	–	–	–
	-0,0102 (a pH 4,2)	–	–	–	–
Resistência à flexão (MPa)	–	–	950	–	600
Dureza (Vickers, HV _{0,5})	–	–	1250	1600 (HV ₃₀)	1250
Resistência à Flexão (MPa m ^{1/2})	–	–	10,5	4-5	5,8

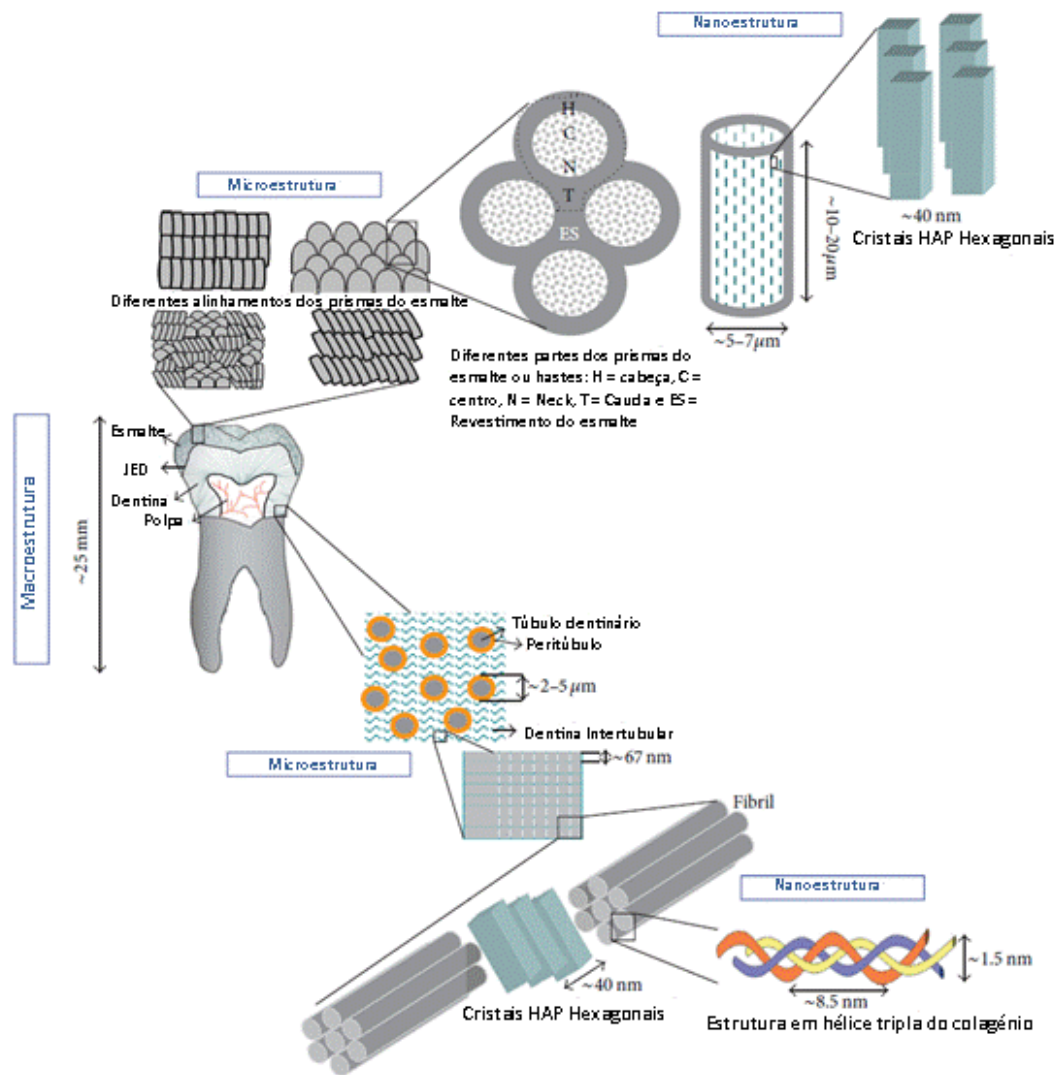


Figura 1. Diagrama esquemático da estrutura macro, micro e nano do esmalte e da dentina do dente humano (Adaptado de [11]).

O esmalte é altamente mineralizado, 97% em peso mineral, sendo essencialmente hidroxiapatite não-estequiométrica (HAp) $(Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2)$, tornando-o, assim, o tecido mais duro do corpo humano (ver tabela 1). Além disso, é ainda constituído por 1% de material orgânico, principalmente proteínas como a enamelinina e amelogenina, e 2% de água tendo uma espessura, à nascença, entre 2 a 3 mm [3,12]. A sua natureza frágil deve-se ao seu alto módulo de elasticidade ou de Young (Ver tabela 1) e à sua baixa resistência à tracção [3]. A microestrutura do esmalte é formada por prismas alinhados ou hastes que se estendem de uma forma aproximadamente perpendicular a partir da junção dentina-esmalte até à superfície do dente. A estrutura tipo dos prismas consiste numa espécie de um "buraco de uma fechadura" com uma largura média de 5 µm e são constituídos por cristais inorgânicos nanométricos de HAp com orientações distintas no interior [2,11]. Estes cristais são sensivelmente uniformes em tamanho e apresentam uma espessura e uma largura de cerca de 30 nm e 60 nm, respectivamente, com comprimentos que variam entre os 100 e os 500 nm [1]. Cada prisma está coberto por uma camada nanométrica de enamelinina e orientada ao longo do seu próprio

eixo. A área interfacial entre as hastes é rica em proteínas e, denominada esmalte inter-prismático [2].

Alguns estudos concluíram que as propriedades mecânicas do esmalte variam com a localização do dente, local químico e orientação dos prismas. Análises efectuadas a dentes, sobre carga, têm demonstrado que o esmalte absorve a maior parte da carga da mastigação graças à sua maior rigidez em comparação com a dentina e, por conseguinte, as forças de mastigação tendem a fluir à volta do esmalte em direcção à dentina [3].

A dentina é constituída por 70% de material inorgânico (hidroxapatite), 18% de matriz orgânica e 12% de água em peso, sendo um composto biologicamente hidratado com as suas propriedades e estrutura a variarem de acordo com a localização [1,3]. Contém túbulos dentinários que se prolongam através de toda a sua espessura, estando rodeados por cilindros altamente mineralizados da dentina peritubular na coroa. Estes túbulos e cilindros estão separados por dentina intertubular. O número de túbulos dentários varia entre 4900 a 57000 por mm^2 de área de secção transversal aumentando na direcção da câmara polpular [2].

Apesar disto, os cristais são muito mais pequenos que os encontrados no esmalte, tendo 3 nm de diâmetro e cerca de 20 nm de comprimento. A dentina é muito menos dura e mais maleável que o esmalte logo, por consequência, actua como uma camada de amortecimento para reduzir o efeito da carga da mastigação do esmalte [1].

1.2 Estrutura e propriedades físicas e químicas da zircónia

A zircónia (ZrO_2) é um óxido cerâmico com propriedades mecânicas excepcionais. À pressão atmosférica, os cristais de ZrO_2 podem apresentar 3 formas cristalográficas: monoclinica (M), cúbica (C), e tetragonal (T), sendo que a primeira ocorre entre temperatura ambiente e os 1170 °C, a última entre os estes e os 2370 °C e a segunda acima destes últimos até ao ponto de fusão [13,14]. As suas propriedades mecânicas encontram-se na tabela 1.

Para se conseguir a estabilização, à temperatura ambiente, da estrutura tetragonal, visto ser esta estrutura que permite que a zircónia não fracture durante o processamento, mistura-se, a sua forma pura, com outros óxidos metálicos como o MgO , o CaO , o Y_2O_3 ou o CeO_2 [14,15].

A zircónia policristalina tetragonal estabilizada com ítria (Y-TZP) é a combinação mais estudada actualmente [13,16] em razão da sua resistência mecânica, propriedades químicas, estabilidade dimensional e, principalmente, pela sua excelente compatibilidade biológica, com o corpo humano [16]. Este tipo de zircónia, usada na área biomédica, contém 3% mol de ítria (Y_2O_3) para estabilização (3Y-TZP) (Figura 2), sendo que enquanto os catiões estabilizadores Y^{3+} e o Zr^{4+} estão distribuídos aleatoriamente nos locais catiónicos, consegue-se a neutralidade pela criação de valências de O_2 [14].

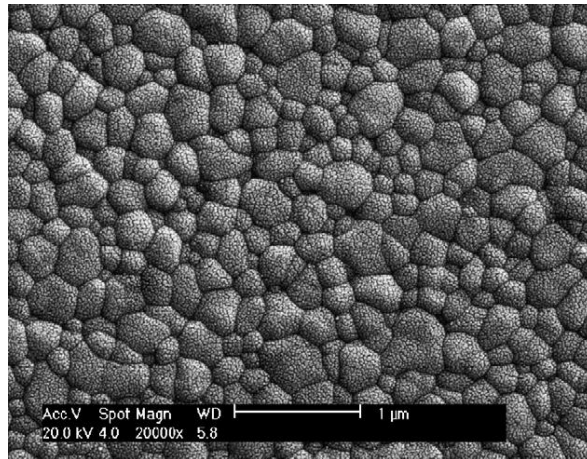


Figura 2. Microscopia electrónica de varrimento do 3Y-TZP para dentes artificiais (Adaptado de [14]).

A 3Y-TZP é utilizada em odontologia para a produção de coroas dentárias e próteses parciais fixas e as suas propriedades mecânicas dependem fortemente do tamanho de grão, ou seja, acima do tamanho crítico de grão é menos estável e mais vulnerável a transformações espontâneas T – M, ao passo que os grãos mais pequenos têm uma menor transformação. Portanto, a sinterização deve ser efectuada a temperaturas entre os 1350 e os 1550 ° C para se conseguir granulometrias menores, ou seja, na ordem dos 0,2 a 0,5 μm de diâmetro, respectivamente. Com isto consegue-se uma tensão de ruptura à flexão entre os 800 e os 1000 MPa e uma tenacidade à fractura entre os 6 e os 8 Mpa [14].

A zircónia estabilizada com alumínio (ZTA) também é muito utilizada visto possuir uma alta dureza e módulo de Young, o que resulta numa elevada resistência à abrasão. Mais recentemente, tornou-se mais importante como um material estrutural em implantes biomédicos visto aumentar a vida útil destes para cerca de 10 anos [17].

Apesar das suas boas características apresenta uma maior porosidade do que o 3Y-TZP, compreendida entre os 8 e os 11% [40]. Isso explica, parcialmente, o facto de as suas propriedades mecânicas não serem, em geral tão boas quando comparadas com as do 3Y-TZP [14].

Outra combinação, também utilizada em odontologia, é a zircónia estabilizada parcialmente por cationes dopados de magnésio (Mg-PSZ) mas esta não obteve muito sucesso devido ao facto de apresentar porosidade aliada a um elevado tamanho de grão (30-60 μm) o que pode induzir o desgaste [14].

1.3 Alterações cromáticas dentárias

As alterações cromáticas são um fenómeno bastante frequente, podendo ocorrer em várias faixas etárias e, prejudica a aparência dos dentes. As causas para esta adversidade variam assim como a velocidade com que ela pode ser eliminada [18,19].

Os dentes são policromáticos sendo a sua cor determinada pela dentina e modificada pela cor, espessura e translucidez do esmalte que a recobre [18].

A descoloração dos dentes pode ser classificada como extrínseca ou intrínseca. As manchas extrínsecas resultam da acumulação de substâncias cromóforas na superfície externa do dente, mais precisamente na película, que consiste num filme orgânico que cobre a superfície dos dentes, podendo, em alguns casos, ser facilmente eliminadas com uma escovagem profiláctica. Pode suceder-se devido à ingestão de alimentos e bebidas cromogénicas como por exemplo o café, o chá, o vinho tinto e os refrigerantes, devido a uma deficiente higiene oral, devido ao consumo tabaco (graças à nicotina) e suceder-se mesmo em doentes com uma boa higiene oral mas com uma alimentação mediterrânica [18-20].

Este tipo de manchas é formado através de reacções entre os açúcares e os aminoácidos, (denominadas “reacções de Millard”), reacções de browning não-enzimáticas (causando a presença de furfurais e derivados de furfural) ou a partir da retenção de cromóforos exógenos na película. Esta retenção dá-se quando as proteínas salivares são selectivamente ligadas à superfície do esmalte através de pontes de cálcio, ocorrendo assim a formação de uma película, sendo que, numa fase inicial, a interacção dos cromóforos com a película dá-se através de pontes de hidrogénio [19].

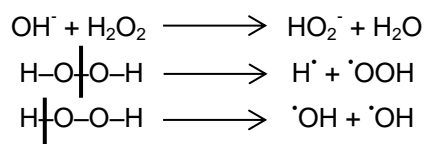
Já as manchas intrínsecas são provocadas por manchas internas mais profundas, ou seja, na dentina e no esmalte ou por defeitos neste [19,21]. As causas para estas manchas são o excessivo fluoreto da água consumida, a ingestão de drogas e a idade, sendo esta última, a causa mais comum. Com o tempo, a dentina subjacente tem tendência a ficar mais escura, como consequência da formação de uma dentina secundária, que é mais escura e mais opaca do que a dentina original e devido também a uma diminuição da espessura do esmalte sobrejacente [19].

1.4 Branqueamento e mecanismos de acção

O branqueamento consiste num processo de descoloração que pode ser efectuado numa solução ou numa superfície [22]. Hoje em dia, o branqueamento dentário é baseado na utilização do peróxido de hidrogénio (H_2O_2), um composto que tem a capacidade de oxidar uma grande variedade de compostos orgânicos e inorgânicos [22,23] visto ser uma fonte de radicais livres, os quais têm a capacidade de quebrar as moléculas de pigmentos orgânicos de longa

cadeia, causadores da coloração, em compostos mais pequenos, de cadeia curta, originando o branqueamento da superfície do dente [24].

Em condições alcalinas, o H_2O_2 dá origem ao anião perhidroxilo (HO_2^-), noutras condições, por clivagem homolítica de qualquer ligação O-H ou O-O, forma-se o H^\bullet + $^{\bullet}OOH$ e $2^{\bullet}OH$ (radical hidroxil), respectivamente [22].



É possível aumentar a formação de $^{\bullet}OH$ a partir do H_2O_2 através da utilização de luz ou lasers, visto estes terem a capacidade de iniciar reacções fotoquímicas [19,22].

O mecanismo pelo qual o branqueamento é conseguido ainda não foi totalmente compreendido mas alguns autores crêem que o $^{\bullet}OH$, graças à sua forte acção oxidativa, actua nos componentes orgânicos da dentina e nos materiais pigmentados e isto, dá resultado ao branqueamento [25]. Inicialmente, o peróxido difunde-se através do esmalte, até alcançar a junção esmalte-dentina e as regiões da dentina. Ao se difundir, o peróxido pode assim reagir com os materiais orgânicos corados, encontrados dentro da estrutura do dente, conduzindo a uma redução da cor [22].

O H_2O_2 presente nos produtos utilizados para o branqueamento dentário ocorre em diferentes concentrações, mais precisamente entre 1,5% e 38%, pelo que a concentração a utilizar depende se o tratamento é feito em ambulatório ou num consultório [18].

1.5 Alterações nos dentes provocadas pelo branqueamento

Apesar do peróxido ser eficaz na degradação substâncias cromóforas, infelizmente, também provoca o enfraquecimento da estrutura do esmalte e da dentina, ou seja, a diminuição da dureza, nanodureza e resistência à fractura, decorrentes das modificações da composição química que induz, e alterações na morfologia da superfície. Estas adversidades dependem do pH do meio, do efeito oxidativo e composição dos agentes branqueadores e do seu tempo de contacto [26].

Xu, Li e Wang estudaram o efeito que diferentes valores de pH da solução de H_2O_2 provocavam nas propriedades da superfície do esmalte. Usaram 4 valores de pH: 3,5, 7 e 8 e concluíram que a pH neutro ou alcalino não existiam alterações químicas e morfológicas na superfície do esmalte ao passo que, a pH ácido, essas alterações foram evidenciadas correspondendo a uma erosão mais significativa do esmalte [27].

Outros estudos efectuados também demonstraram alterações morfológicas na superfície do dente tratado com H₂O₂, como porosidades, depressões e um aumento da profundidade da rugosidade do esmalte. Por exemplo, num estudo efectuado usando AFM foi descrito um aumento de irregularidades e ranhuras na superfície do esmalte após 28 horas de branqueamento com H₂O₂ e peróxido de carbamida [19].

No que diz respeito ao efeito na dureza e na resistência ao desgaste, enquanto que em determinados estudos não foram demonstradas grandes alterações, noutras ocorreu diminuição da microdureza e na resistência à fractura [19].

No que toca ao efeito na composição química descobriu-se que o peróxido de carbamida a 10% provoca a desmineralização do esmalte até a uma profundidade de 50 µm [19]. Noutro estudo constatou-se que o H₂O₂ a 38% e a 35% com luz provocou uma perda significativa de cationes Ca²⁺ do esmalte mais precisamente 27.52 ± 5.22 µg/mL e 25.15 ± 4.99 µg/mL, respectivamente [28].

Já em termos de efeito na dentina, em alguns estudos tem sido demonstrado uma diminuição da sua microdureza e resistência à fractura quanto exposto a peróxido de carbamida a 10% e a 30% de H₂O₂ a pH =3 [19].

Por fim, nas coroas dentárias cerâmicas, ainda existe pouca informação na literatura no que diz respeito a este assunto. No entanto tem sido relatado a sua superfície não é afectada pelo peróxido visto ser um material inerte [29].

1.6 Tribologia dentária

A Tribologia (do grego “*tribo*” friccionar e “*logos*” ciência) é uma ciência que se baseia no estudo da interacção entre superfícies, em movimento relativo, através da análise dos mecanismos de fricção, lubrificação e desgaste que ocorrem entre as mesmas. No decorrer desta interacção dá-se a transmissão de forças, conversão de energia e alteração das propriedades mecânicas e químicas com resultado numa eventual remoção de material [3,30]. No que diz respeito aos dentes, devido à sua localização e função biomecânica nos processos da mastigação, podem surgir movimentos tribológicos que provocam fricção e erosão sendo, estes dois fenómenos, acompanhados por um lubrificante, a saliva [3].

1.6.1 Ambiente oral

O ambiente oral tem uma grande importância no que toca à tribologia dentária [3] pois, a saliva fornece protecção contra o desgaste físico e químico. Este último é provocado por exemplo por

compostos de baixo pH, funcionando como um lubrificante que proporciona a diminuição da fricção entre os dentes e os alimentos, entre os próprios dentes e entre estes e a mucosa oral/língua [3,31] e preservando, ao mesmo tempo, a deglutição, a mastigação e a faculdade da fala [32]. Esta capacidade da saliva deve-se ao facto de uma película ou filme orgânico (espessura de 100 a 500 nm), formado pela adsorção de superfície de proteínas salivares com elevada afinidade, seguido por interacções intermoleculares entre estas, cobrir a membrana da mucosa e todos os substratos sólidos expostos à mesma. O mecanismo de produção desta película envolve interacções electrostáticas, variações de entropia favoráveis das moléculas adsorvidas, agregação hidrofóbica e forças de Van der Waals [33].

É de acrescentar que, este filme orgânico consegue reduzir o coeficiente de fricção num factor de 20 [32].

Quando esmalte dentário contacta com a saliva ou com uma bebida, dá-se a acumulação de iões sobre a sua superfície resultando na formação de uma camada carregada sobre a mesma. Isto resulta na formação de uma dupla camada electrostática através da dissociação de grupos funcionais da superfície e adsorção de iões a partir da saliva. Uma vez que as proteínas salivares estão, em geral, carregadas em soluções aquosas, a presença desta dupla camada electrostática, com o seu campo eléctrico associado, vai ter uma influência importante sobre a interacção entre a superfície do esmalte e as moléculas adsorvidas. A ligação selectiva destas moléculas é a fase inicial de formação de uma camada de película natural de protecção sobre a superfície do esmalte para que ocorra uma contínua reposição de fosfato de cálcio salivar [5].

A carga de superfície do esmalte a pH 4,2 é menor que a pH 6,8 (Tabela 1). Isto deve-se à resposta natural do dente ao ataque ácido protegendo-o através da atracção de iões de cálcio positivos a partir da saliva [5].

Por outro lado, a saliva, com um pH entre os 6 e 7, apresenta capacidade tampão [34,35] o que impede, até determinado ponto, que agentes corrosivos de baixo pH danifiquem a superfície dos dentes, pois estes compostos originam a diminuição da dureza e do módulo de elasticidade dos dentes. A própria película também protege os materiais expostos aos ácidos impedindo a sua remoção numa próxima fase de atrito. [3]

A saliva é uma solução sobressaturada em termos de conteúdo mineral dos dentes facultando cálcio, fosfato e fluoreto, compostos essenciais para a remineralização dos dentes quando estes sofreram algum tipo de desgaste/erosão [35].

1.6.2 Ambiente biomecânico

Outra questão importante a debater, ao nível da tribologia dentária, é o ambiente biomecânico, ou seja a mastigação, dado que o desgaste dentário deve-se principalmente aos ciclos

mastigatórios oriundos, essencialmente, da mastigação dos alimentos [3]. Estes ciclos estão divididos em três fases: fase preparatória, fase de esmagamento e fase de deslizamento (Figura 3).

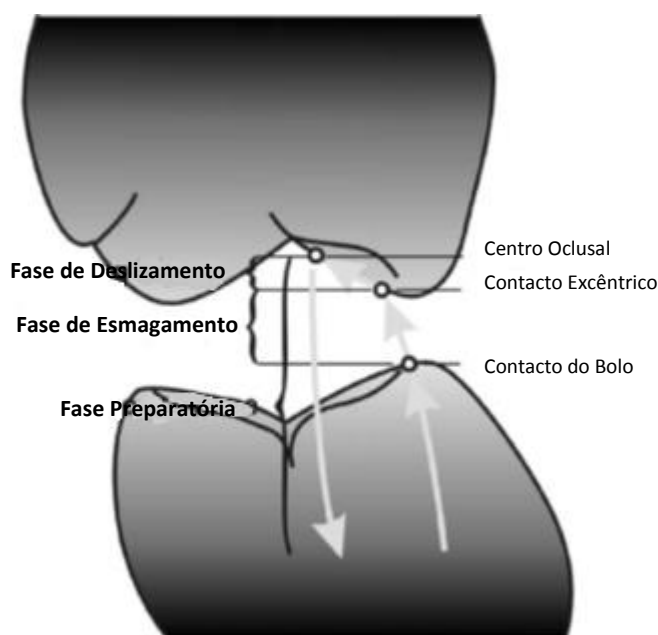


Figura 3. As 3 fases do ciclo de mastigação: fase preparatória, fase de esmagamento e fase de deslizamento (Adaptado de [36]).

Na primeira fase, a mandíbula posiciona-se para contactar com o bolo alimentar, efectuando um movimento de abertura progredido com um movimento de fechamento até que os dentes entrem em contacto com o bolo alimentar. Depois, na fase de esmagamento, o contacto entre os dentes e o bolo continua até que haja contacto entre os primeiros [36]. Nesta fase, as cargas oclusais são aplicadas e distribuídas sobre o bolo alimentar com o objectivo de as partículas do bolo ficarem presas entre os dentes [3]. Na última fase, o contacto entre os dentes, ou também denominado contacto de oclusão, progride até que o queixo comece a abrir, iniciando-se um novo ciclo. Graças ao contacto entre dentes e dentes com o bolo alimentar, ocorre desgaste de dois e três corpos, respectivamente [36].

Cada ciclo dura aproximadamente 0,70 segundos ao passo que, a oclusão dura cerca de 0,10 segundos e, a estes períodos, somam-se 15-30 min de contacto real a cada dia [3]. Já a velocidade de deslizamento dos dentes oscila entre os 0,25 e os 0,50 mm/s e a distância percorrida, durante o deslizamento entre dois dentes, anda à volta dos 0,9 a 1,2 mm [1].

Estes valores variam consoante o tamanho do bolo alimentar, o tipo de alimento encontrado no mesmo, os factores psicológicos e a acção física e química da saliva [3]. No que se refere às forças oclusais aplicadas durante as duas últimas fases do ciclo mastigatório, estas diferem consoante a rigidez do bolo alimentar e o grau de trituração do mesmo [36]. A carga aplicada durante a mastigação diverge entre os 10 e os 20 N, no contacto inicial, ocorrendo um aumento para valores na ordem dos 50 e os 200 N no final do ciclo mastigatório dependendo, estas

divergências, das propriedades físicas dos alimentos [3]. Estas forças são originárias dos músculos da mastigação e são concentradas na área de contacto oclusal, podendo ser explicadas como forças reactivas perpendiculares e tangenciais às superfícies oclusais dos dentes, estando na origem do desgaste [36].

Visto estas forças não serem constantes durante a mastigação, quando analisadas em função do tempo, apresentam uma curva equivalente à metade positiva de uma curva sinusoidal, mas assimétrica, em virtude da irregularidade de alguns alimentos [37] (Figura 4).

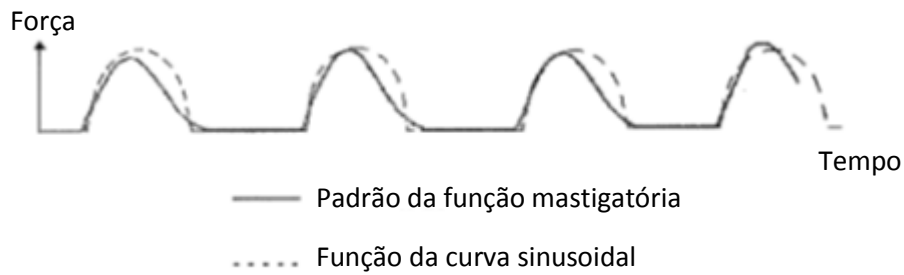


Figura 4. Relação entre a curva sinusoidal e entre os padrões de carga na mastigação (Adaptado de [37]).

Como referenciado acima, a fricção ou o atrito é uma consequência dos movimentos ocorridos durante a mastigação e, a adversidade deste facto, é o desgaste dentário [3].

1.6.3 Tipos de desgaste dentário

No que toca à terminologia utilizada na tribologia existem 4 tipos de desgaste: desgaste adesivo, abrasivo, por fadiga e triboquímico [38] (Figura 5).

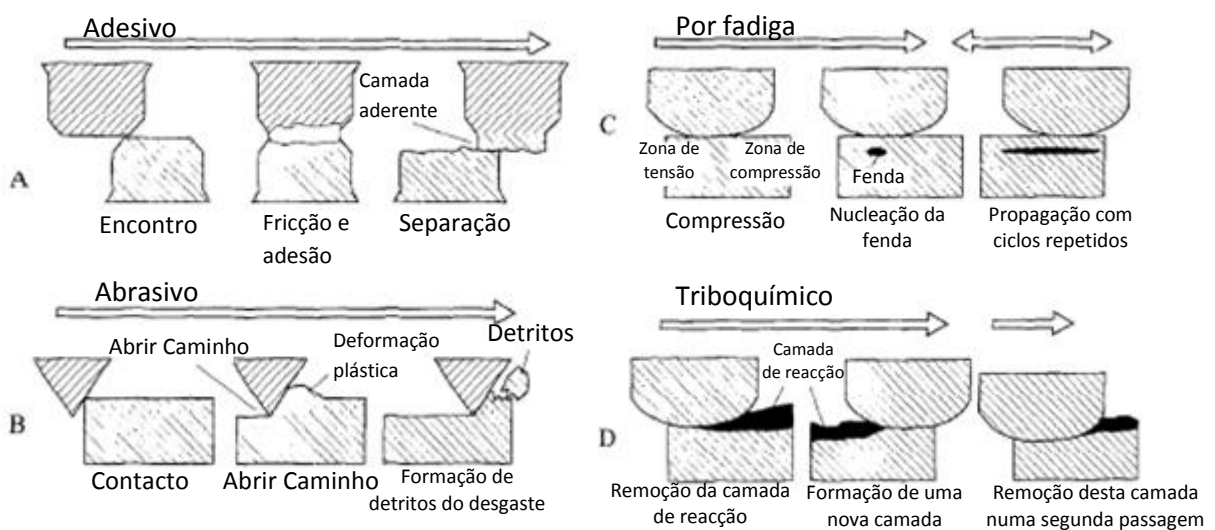


Figura 5. Mecanismos fundamentais do desgaste: (A) Adesivo, (B) Abrasivo, (C) Fadiga e (D) Triboquímico (Adaptado de [38]).

O desgaste adesivo dá-se quando duas superfícies deslizam uma sobre a outra, ficando aderidas (soldagem a frio) uma à outra, o que dá origem numa transferência de material, proveniente da camada aderente, duma superfície para a outra. O volume de material transferido é proporcional à área real de contacto e à distância de deslizamento [38].

O desgaste abrasivo verifica-se quando asperezas duras abrem caminho/avançam através de superfícies pouco duras [38] sendo este tipo de desgaste considerado, ao nível dos dentes, como um importante mecanismo de perda de material oclusal, ou seja, material proveniente da superfície dentária da mastigação dos dentes molares [39]. Há dois tipos de desgaste abrasivo: desgaste abrasivo de dois corpos e de três corpos. No primeiro, a superfície dura desgasta uma superfície mais macia em contacto enquanto que no segundo tipo, partículas duras entre as superfícies em movimento relativo desgastam uma ou ambas as superfícies [3,38].

O desgaste por fadiga dá-se devido a variações de carga à superfície. Este tipo de desgaste é caracterizado pela formação de partículas de desgaste com forma lamear [38].

No desgaste triboquímico ocorrem, simultaneamente, processos de origem mecânica e química, muitas vezes resultando numa sinergia positiva entre ambos. Podem-se formar camadas triboquímicas nas superfícies desgastadas ou estas ficarem bastante polidas pela acção mecânica conjugada pela química [38].

No estudo efectuado por *Chujedong et al* [40], verificou-se que o desgaste dentário é muito mais grave na superfície oclusal do que na superfície lateral e que, o primeiro molar é o que apresenta maior grau de desgaste ao contrário dos caninos e pré-molares que apresentam um grau menor. Em relação à localização do dente, as superfícies oclusais mandibulares apresentam um desgaste maior do que as superfícies oclusais maxilares.

Zheng e Zhou [41], ao testarem esferas de titânio contra o esmalte e a dentina, comprovaram que o esmalte apresenta um baixo coeficiente de atrito e uma melhor resistência ao desgaste em contraste com a dentina e que a magnitude destes dois parâmetros diminuía em função do local de teste, ou seja, diminuía conforme deslocavam os locais de teste do esmalte exterior à dentina interior. O desgaste do esmalte derivou principalmente do processo de microfactura sendo caracterizado pela delaminação. É de acrescentar que a profundidade do desgaste variou em função da orientação dos testes, ou seja, se eram perpendiculares ou paralelos à superfície oclusal. Com este facto concluíram que as excepcionais propriedades tribológicas dos dentes provêm da sua elevada dureza e da presença de prismas.

Estes mesmos autores também estudaram o desgaste dos dentes em função da idade, testando-os contra a uma liga de titânio. Concluíram que os dentes permanentes em jovens e em adultos apresentam uma maior dureza e uma melhor resistência ao desgaste do que os dentes primários e os permanentes em idosos [3].

Outros investigadores verificaram que existem diferenças entre o esmalte e a dentina no que toca às taxas de desgaste em função do aumento da carga. Graças à sua dureza e ao seu alto teor em minerais, o esmalte apresenta-se pouco desgastado quando é submetido a cargas baixas mas, devido à sua natureza frágil, quando é submetido a cargas maiores o desgaste é bastante elevado [3]. A dentina, pelo contrário, possui uma menor dureza e um maior teor em matéria orgânica sendo, por isso, menos susceptível a fracturas em condições orais evidenciando, portanto, um maior desgaste em cargas mais baixas e um menor desgaste em cargas mais elevadas [42].

No diz respeito às coroas cerâmicas (e.g. zircónia), estas possuem uma elevada resistência contra o desgaste. No entanto, os materiais usados são em geral bastante abrasivos e podem ser potencialmente destrutivos para os dentes naturais. Na literatura é descrito que o desgaste do esmalte e das coroas cerâmicas está ligado à microestrutura da cerâmica, às características de superfície e às influências ambientais. Um ataque ácido e ou alcalino, proveniente da dieta e de doenças intrínsecas, pode resultar na degradação da superfície cerâmica. A carga aplicada também tem um efeito significativo sobre o coeficiente de atrito e desgaste, ou seja, se a superfície da cerâmica já esta degradada, quando é submetida à oclusão, o processo de desgaste dentário vai ser acelerado. É de acrescentar que a escovagem é uma possível causa do desgaste em porcelanas podendo causar uma perda de material e diminuição da rugosidade [3].

Capítulo II – Parte Experimental

2.1 Materiais e reagentes

Utilizaram-se dentes humanos facultados por 3 clínicas dentárias (Serviços de Saúde do IST, Clínica Médica e Dentária de S. João e MD Medicina Dentária Clínica) e por 1 hospital (Hospital SAMS). Relativamente aos dentes recolhidos, não foi obtida qualquer informação acerca dos dadores (idade, motivo pelo qual os dentes foram extraídos, tipo de alimentação, higiene oral).

A escova de dentes manual, a pasta dentífrica e o chá preto foram obtidos a partir da cadeia de supermercados Pingo Doce.

Todas as soluções foram preparadas utilizando água destilada e desionizada num sistema milli-Q.

A solução de timol foi preparada a partir do reagente (refª T0501, $\geq 99,0\%$) fornecido pela Sigma-Aldrich).

Para a preparação da saliva artificial dissolveu-se, nas concentrações indicadas na tabela 2, cloreto de sódio (NaCl) (refª 1.06404., min 99,5%) fornecido pela Merck, bicarbonato de sódio (NaHCO_3) (min 99,5%) fornecido pela Pronalab, cloreto de potássio (KCl) (refª 12636, 99,5%) fornecido pela Riedel-de Háën, cloreto de cálcio (CaCl_2) (refª 131219, 95%) fornecido pela Panreac, e dihidrogenofosfato de potássio (KH_2PO_4), hidrogenofosfato de dissódico (Na_2HPO_4) e tiocianato de potássio (KSCN) todos fornecidos por pela Sigma-Aldrich .

A solução de peróxido de hidrogénio (H_2O_2) a 35% (pH = 1,16) foi fornecida pela J.M. Gomes Santos. As soluções de a 15% (pH = 2,48) e 6% (pH = 3,49) foram preparadas por diluição da solução-mãe.

Utilizou-se cera colante de fixação temporária Kemdent Sticky Wax original para fixar as amostras dos dentes aos suportes dos equipamentos, quando necessário.

Tabela 2. Composição química da saliva artificial. [108]

Reagente (g/L)	Concentração (g/L)
NaCl	0,600
KCl	0,720
CaCl_2	0,166
KH_2PO_4	0,680
Na_2HPO_4	0,337
KSCN	0,060
NaHCO_3	1,500

2.2 Preparação das amostras dos dentes

Imediatamente após a extração, os dentes foram preservados em meio asséptico numa solução de timol a 0,1%, a 4°C.

2.2.1 Limpeza

Dos dentes obtidos, foram seleccionados 5 molares que não apresentavam qualquer cárie, fractura, ou outro tipo de desgaste.

Os 5 molares seleccionados começaram por ser sujeitos a uma lavagem, com o objectivo de remover a placa bacteriana e restos de comida, utilizando uma escova de dentes manual e uma pasta dentífrica que não incluía na sua composição química qualquer componente branqueador. Também se procedeu à extração de restos de pele através do uso de uma pinça. Após esta lavagem, e no decorrer de toda a experiência, os molares foram armazenados em água destilada e desionizada, a uma temperatura de 4°C, por forma a que o esmalte não sofresse alteração das suas propriedades físicas e químicas.

2.2.2 Corte

Depois deste passo, procedeu-se ao corte dos 5 molares. Os molares foram inicialmente fixos em teflon com recurso a uma cera colante de fixação temporária. Após secagem da cera, cada um dos dentes foi colocado no micrótopo Struers Accutom-50. Inicialmente fez-se um corte na zona oclusal do dente, paralelo a esta, com o objectivo de se perceber a espessura de esmalte. Depois, cortou-se o molar ao meio, ou seja, fez-se um corte perpendicular à zona oclusal, ficando o dente dividido em duas partes (Figura 6).

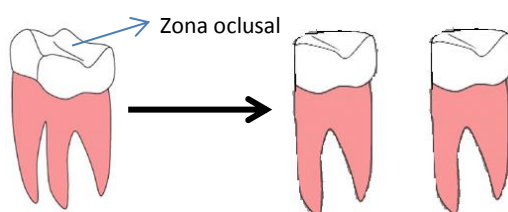


Figura 6. Esquema do corte dos dentes em dois.

2.2.3 Polimento

A superfície de corte dos dentes foi polida em duas fases. Numa primeira fase, o polimento fez-se através do uso de 4 lixas de carboneto de silício (SiC) pela seguinte ordem sequencial de granulometria: 600, 800, 1000 e 2400. As lixas foram colocadas no prato de polimento Struers Dap-7, tendo este estado em constante rotação durante a operação de polimento e com um fluxo constante de água a incidir sobre a superfície das mesmas para impedir que a superfície

do dente aquecesse em demasia devido ao atrito. Na segunda fase, o polimento foi feito no mesmo prato rotativo com 2 panos RAM, um com pasta de diamante de 6 μm e o outro de 3 μm + lubrificante e finalmente com 1 pano HSB com pasta de diamante de 1 μm + lubrificante. Durante o polimento, as amostras foram sendo observadas num microscópio óptico com o objectivo de averiguar se os riscos estavam a ser eliminados.

As amostras polidas foram cortadas ao meio com a finalidade de se obter 4 partes com uma área superficial polida (Figura 7).

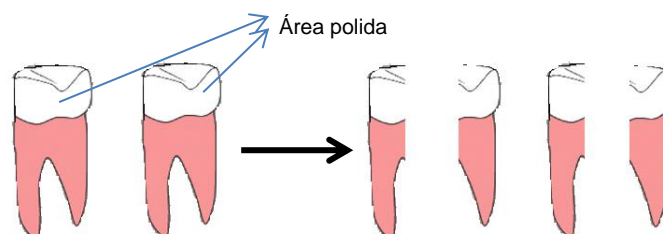


Figura 7. Esquema do corte dos dentes em quatro.

Depois procedeu-se à lavagem dos dentes com recurso a ultra-sons. Esta lavagem foi efectuada da seguinte maneira: inicialmente os dentes foram colocados numa solução de água desionizada e pasta de dentes, tendo esta mistura sido exposta a ultra-sons durante 10 minutos, para se remover matéria orgânica adsorvida ao dente. De seguida, efectuou-se a mesma lavagem com ultra-sons mas apenas em água desionizada para remover os restos de pasta e afins.

2.2.4 Escurecimento

Determinou-se a cor de todas as partes dos 5 molares, através do uso de um espectrofotómetro (SpectroShade™ Micro) tendo sido feitas duas medidas em cada parte.

Seguidamente procedeu-se ao escurecimento das partes. Para tal, estas foram imersas numa solução de chá preto (2 g de chá para 50 mL de água) durante 48 horas. Depois do chá, os dentes foram enxaguados e armazenados em água destilada e desionizada.

Por fim procedeu-se à medida final da cor de todas as partes.

As 4 partes de cada molar foram divididas por 4 grupos: Grupo 0% H_2O_2 , Grupo 6% H_2O_2 , Grupo 15% H_2O_2 e Grupo 35% H_2O_2 .

No decurso de toda a preparação das amostras, o manuseamento dos dentes foi sempre efectuado com recurso a luvas de latex por forma a evitar qualquer tipo de contaminação.

2.2.5 Branqueamento

Nesta etapa, usaram-se as partes dos Grupos 35% H_2O_2 , 15% H_2O_2 e 6% H_2O_2 (5 partes para cada grupo) tendo, em cada caso, sido usada a solução de peróxido de hidrogénio correspondente.

Uma sessão de branqueamento consistiu em mergulhar num *goblet*, contendo 10 mL da solução de H₂O₂, cada parte dos dentes (1/4 de dente), durante 10 minutos, com exposição a radiação UV ($\lambda=350$ nm, potência 60 W), durante 2 minutos distribuídos por 4 ciclos, conforme esquematizado na figura 8.

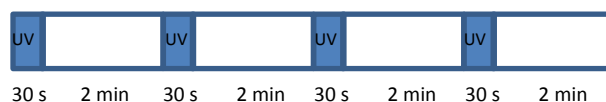


Figura 8. Esquema do procedimento correspondente a uma sessão de branqueamento em H₂O₂.

Após a sessão de branqueamento, foi registada a diferença de cor (ΔE) de cada parte. Foram feitas várias sessões de branqueamento até se chegar a um ΔE médio, de todas as partes de aproximadamente 9, atingindo em pelo menos 2 partes por grupo a cor B1, o branqueamento máximo na escala de cor Vitapan Classical (Figura 9).

Mais claro ←										→ Mais escuro					
B1	A1	B2	D2	A2	C1	C2	D4	A3	D3	B3	A3.5	B4	C3	A4	C4
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16

Figura 9. Escala de cor Vitapan Classical (adaptado de [43])

O branqueamento a 15 e a 35% foi feito em apenas um dia, enquanto o branqueamento a 6% foi feito em 2 dias. A solução a 35% usada foi a de compra, enquanto que as soluções a 15 e 6% foram preparadas por diluição, no dia do branqueamento, por forma a não perderem o seu potencial oxidativo.

2.3 Caracterização das amostras

2.3.1 Cor

Para avaliar a cor dos dentes usou-se o espectrofotómetro SpectroShade Micro. Para tal, o dente a ser analisado foi fixado num suporte de plástico. Este suporte é colocado num fundo escuro. O espectrofotómetro é colocado à frente do dente e é captada uma imagem da sua superfície e medida a cor.

A percepção da cor resulta da distribuição da energia espectral da fonte da luz, da reflexão do objecto e da resposta espectral do olho. A Comissão Internacional de *E'clairage* (CIE) definiu a cor, matematicamente, através dos valores *tristimulus* XYZ: [44]

$$X = \sum_{\lambda=400}^{700} |\bar{X}|_{\lambda} R_{\lambda} S_{\lambda} \quad (1)$$

$$Y = \sum_{\lambda=400}^{700} |\bar{Y}|_{\lambda} R_{\lambda} S_{\lambda} \quad (2)$$

$$Z = \sum_{\lambda=400}^{700} |\bar{Z}|_{\lambda} R_{\lambda} S_{\lambda} \quad (3)$$

Sendo \bar{x} , \bar{y} e \bar{z} funções relacionadas com a resposta espectral do olho em que R corresponde à reflexão do objecto e S à distribuição da energia espectral da fonte da luz.

Apesar dos valores *tristimulus* serem essenciais em cálculos físicos, o seu significado é complexo tendo-se, assim, definido os valores L^* , a^* e b^* : [43]

$$L^* = 116 \left(\frac{Y}{Y_n} \right)^{1/3} - 16, \text{ para } \frac{Y}{Y_n} < 0,00856 \quad (4)$$

$$L^* = 903,3 \left(\frac{Y}{Y_n} \right), \text{ para } \frac{Y}{Y_n} \geq 0,00856 \quad (5)$$

$$a^* = 500 \left[\left(\frac{X}{X_n} \right)^{1/3} - \left(\frac{Y}{Y_n} \right)^{1/3} \right] \quad (6)$$

$$b^* = 200 \left[\left(\frac{Y}{Y_n} \right)^{1/3} - \left(\frac{Z}{Z_n} \right)^{1/3} \right] \quad (7)$$

sendo X_n , Y_n e Z_n os valores *tristimulus* para a iluminação escolhida [43].

O parâmetro L^* corresponde à medida da luminosidade de um objecto, considerando como zero um objecto perfeitamente preto e como 100 um objecto totalmente brilhante. Já o parâmetro a^* corresponde à coordenada do vermelho-verde e o parâmetro b^* à coordenada amarelo-azul no espaço das cores Lab (Figura 10). [45]

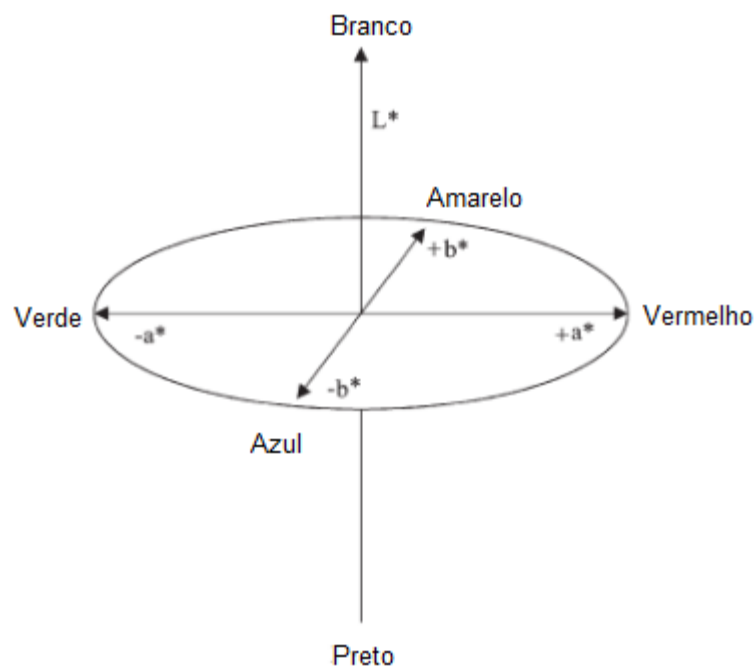


Figura 10. Espaço de cores CIE Lab (Adaptado de [46]).

Através destes 3 parâmetros, é possível definir uma diferença de cor ΔE , concebida pela distância euclidiana:

$$\Delta E = \sqrt{\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2}} \quad (8)$$

O espectrofotômetro SpectroShade Micro usa uma câmara digital conectada a um espectrofotômetro LED e possui um computador interno que analisa mais de 2 milhões de pontos de referência da imagem captada da superfície do dente ligando, calculando as diferenças numéricas entre a cor natural do dente e a cor seleccionada baseada em padrões existentes [47].

O SpectroShade Micro dá três os parâmetros L^* , a^* e b^* na área do dente medida.

Foram feitas duas medidas por amostra para cada sessão de branqueamento.

2.3.2 Microdureza

Para medir a microdureza, as partes do dente foram fixadas com cera num suporte apropriado de forma a garantir a horizontalidade da amostra.

O microdurómetro usa um indentador de diamante com a forma de uma pirâmide quadrangular e um ângulo de 136° entre as faces opostas [48]. Este indentador aplica uma força normal (F), durante um determinado tempo, na superfície da amostra deixando uma impressão com uma determinada área (A). O valor da dureza corresponde à razão entre a força aplicada (F) e a área que ficou impressa (A) na amostra, ou seja:

$$H = \frac{F}{A} = \frac{F \cdot 2 \cdot \sin\left(\frac{\alpha}{2}\right)}{d^2} = 1.8544 \frac{F}{d^2} \quad (9)$$

Neste trabalho foi aplicada uma força de 1,961 N durante 30 segundos, tendo sido feitos 3 ensaios em cada parte.

A medição das diagonais impressas foi feita utilizando o microscópio óptico do próprio equipamento (Struers Duramin), que, com base nesses valores determina o valor da dureza Vickers. Foram feitas 15 medidas em cada caso estudado.

2.3.3 Coeficiente de Atrito

A medição dos coeficientes de atrito fez-se com recurso a um nanotribómetro CSM Instruments. Um nanotribómetro consiste num instrumento capaz de medir forças de atrito e o desgaste entre superfícies em movimento relativo, a uma escala reduzida. O funcionamento do nanotribómetro é baseado na tecnologia SFM (Scanning Force Microscope), contudo, consegue-o superar dado que usa medidores de capacitância e interferómetros ópticos em

sistemas de circuito fechado para medir directamente os movimentos X, Y e Z de uma amostra e pode trabalhar numa larga gama de forças [49].

O *cantilever* onde é fixado o contracorpo (em geral uma pequena esfera) está associado a dois sensores ópticos que medem a sua deformação normal e lateral durante o deslizamento sobre a amostra. Deste modo é determinado o coeficiente de atrito, que expressa a oposição que mostram as superfícies de dois corpos, em contacto, ao deslizarem um em relação ao outro (Figura 11). É de acrescentar que o nanotribómetro permite simular, em laboratório, condições observadas *in vivo*, como temperatura, o modo de lubrificação ou a humidade [50].

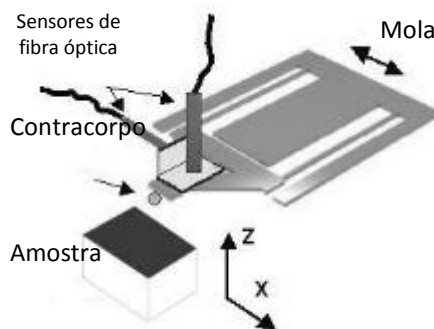


Figura 11. Imagem esquemática da geometria de contacto de um nanotribómetro (Adaptado de [50])

Para realizar os ensaios, fixaram-se as partes dos dentes numa célula de líquidos, usando cera colante e colocou-se um pouco de parafilme sobre a cera exposta para impedir que partículas desta se acumulassem no fluido e se depositem na superfície do esmalte. O contracorpo usado nos ensaios tribológicos foi uma esfera de zircónia com 3 mm de diâmetro. Os ensaios foram feitos em meio lubrificado com saliva artificial, aplicando uma força de 20 mN, com uma velocidade de 0,65 cm/s e em movimento recíproco com amplitude 0,5 mm. O ensaio durou 10 minutos e foi realizado à temperatura ambiente. Foi usado um *cantilever* de carga média no qual, a esfera de zircónia foi colada com Super-cola 3. Realizaram-se 10 ensaios para cada condição.

2.3.4 Desgaste

A perda de volume de desgaste foi determinada usando um perfilómetro de superfície. Realizaram-se análises (percurso de 1 mm) em 3 locais diferentes ao longo de cada pista de desgaste. Foram realizadas 30 medidas por condição. Procedeu-se à integração das curvas obtidas para determinar a área de desgaste, que se multiplicou pelo comprimento da pista para obter o volume de desgaste. O valor apresentado corresponde à média dos valores obtidos.

2.3.5 Rugosidade

A rugosidade da superfície dos dentes foi estudada com recurso à Microscopia de Força Atómica ou AFM (do inglês: *Atomic Force Microscopy*). O AFM permite produzir imagens com resolução atómica e, ao contrário do SEM, necessita de uma mínima preparação de amostra. Permite visualizar tridimensionalmente a topografia da superfície da amostra. Não é uma técnica destrutiva, oferecendo possibilidade de se fazer a análise da superfície antes e depois do tratamento e já tem sido usada em dentes [51].

Cada parte foi inicialmente colocada sobre cera colante, contida num suporte, por forma a garantir que a área polida estivesse horizontal.

Para avaliar a topografia de uma superfície, o AFM usa uma sonda (*tip*) fixa na extremidade de um braço (*cantilever*) com uma baixa constante de mola (Figura 12). As *tips* são normalmente feitas de nitreto de silício (Si_3N_4) tendo um raio de curvatura inferior a poucas dezenas de nanómetros [48].

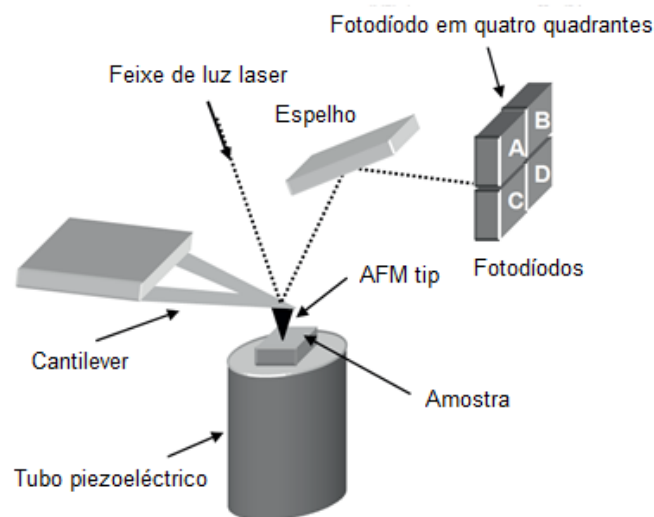


Figura 12. Princípio de operação do AFM (Adaptado de [48]).

A sonda é colocada em contacto com a superfície através de um cristal piezoelétrico que existe sob a amostra.

Um feixe de luz laser é reflectido pelo cantilever para a posição sensível de um fotodetector [52].

A interação entre a *tip* e a superfície dá origem a forças electrostáticas, forças de capilaridade e de Van der Waals, às quais o AFM é bastante sensível. Estas forças provocam a deflexão do *cantilever* em poucas dezenas de nanómetros, que é registada pela medida da variação da posição do laser reflectido pela extremidade do *cantilever* no fotodetector. A configuração mais comum deste é um fotodiodo dividido em 4 quadrantes. Este tipo de fotodiodo permite a detecção simultânea dos desvios verticais e laterais do feixe de luz. [48]

O AFM funciona com 3 tipos de modo de imagem: contacto, *tapping* (ou modo de contacto intermitente) e não contacto (Figura 13).

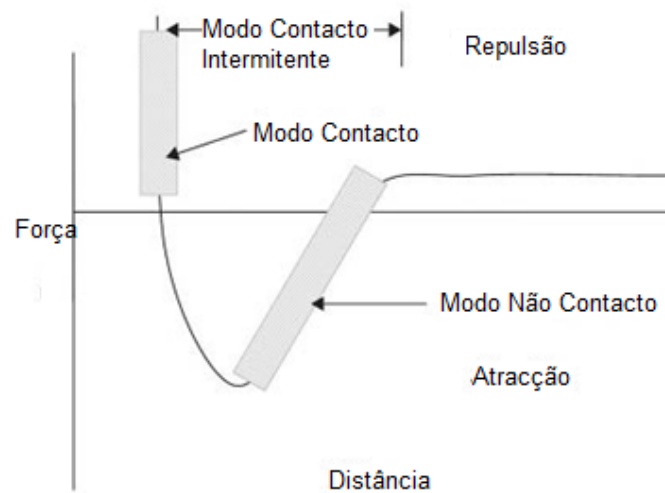


Figura 13. Diagrama ilustrativo dos regimes de força para cada um dos três modos de operação do AFM (Adaptado de [52]).

No modo contacto, a sonda mantém-se em contacto com a superfície, dando-se esta interacção no regime repulsivo. Este modo pode ser feito com força constante ou variável. Na primeira, é usado um mecanismo de feedback para conservar a deflexão. Em oposição, na segunda são desligados os mecanismos de feedback para que a altura Z fique constante e a deflexão seja monitorizada para originar uma imagem topográfica. Este modo é a melhor escolha quando as amostras são relativamente duras devido à sua simplicidade [52].

No modo *tapping*, o *cantilever* oscila perto da sua frequência de ressonância e, ao estar perto da superfície, vai tocá-la intermitentemente, variando a amplitude de oscilação com a topografia da superfície. A imagem é obtida através de um mecanismo que através do piezocristal altera a altura do *cantilever* e mantém a amplitude constante. Neste método as forças laterais são reduzidas [52].

No modo não contacto, o *cantilever* oscila numa amplitude muito mais pequena que no *tapping*. As forças que se estabelecem entre a sonda e a superfície provocam uma variação na frequência das oscilações do *cantilever*. Como não existe contacto com a superfície, a área de interacção entre a *tip* e a superfície é mínima o que permite uma grande resolução da superfície [52].

A média de rugosidade média, R_a , é o parâmetro mais usado para caracterizar a topografia de uma superfície, representando a média aritmética da altura das irregularidades acima da linha média e ao longo do comprimento da amostra, L [53]. É dada por:

$$R_a = \frac{1}{L} \int_0^L |z| dx \quad (10)$$

As imagens da topografia dos dentes, quer da superfície quer das pistas, foram obtidas pelo modo contacto com recurso ao AFM da Nanosurf easyscan 2. Usaram-se *tips* de silício e aplicou-se uma força de 20 nN para se obter imagens com dimensões de 100µmx100µm. Foi utilizado o *software* WSxM 5.0 Develop 7.0 para se obterem imagens 3D e medir as rugosidades.

Por cada condição foram obtidas 20 imagens das pistas e 10 imagens da superfície.

2.3.6 Morfologia

Para se avaliar a morfologia da superfície dos dentes, antes e depois da exposição ao peróxido de hidrogénio, recorreu-se ao Microscópio Electrónico de Varrimento ou SEM (do inglês: Scanning Electron Microscopy). O SEM é um microscópio multifuncional que permite analisar a morfologia de microestruturas e caracterizar a sua composição química [54]. Para esse fim, um feixe de electrões com energia entre 2 a 40 KeV, proveniente de uma “pistola” de electrões é focado por um conjunto de lentes electromagnéticas, acelerado por uma tensão entre 0 e 40 KV e incide num determinado ponto da superfície da amostra-alvo [55,56]. As interacções entre o feixe de electrões e a superfície da amostra podem ser classificadas em interacções elásticas e inelásticas. As primeiras provêm da deflexão dos electrões incidentes retrodifundidos pelo núcleo atómico das amostras ou dos electrões das camadas exteriores de energia semelhante. Já as segundas dão-se através de uma variedade de interacções entre os electrões incidentes e os electrões dos átomos da amostra que resultam numa substancial transferência de energia do feixe de electrões primário para esse átomo [54]. São estas interacções que dão origem à emissão de vários tipos de radiação e electrões, estando incluídos nestes últimos os electrões secundários (ES), que possuem energias de menos de 50 eV e podem ser usados para originar a imagem [54,55]. Além dos ES, são também emitidos raios-X característicos, electrões Auger e catodoluminescência [54] (Figura 14).

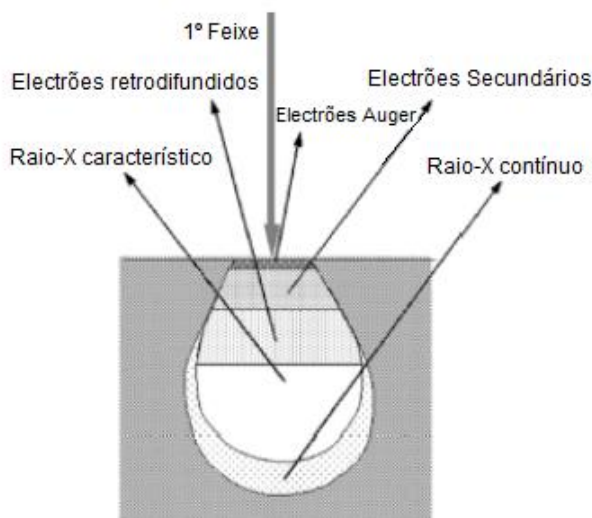


Figura 14. Ilustração dos vários sinais gerados pela interacção amostra-feixe de electrões no SEM e as regiões onde os sinais podem ser detectados (Adaptado de [54]).

Enquanto a detecção dos ES permite obter imagens com forte contraste topográfico, e visualizar a rugosidade e a textura da superfície, os retrodifundidos permitem observar a topografia e a composição das amostras [54,55]. Por fim, os raios-X fornecem informação química sendo usados na análise EDS (do inglês: *Energy Dispersive Spectroscopy*) para identificar os elementos encontrados na amostra.

Esta técnica tem sido bastante usada para examinar a morfologia da superfície dos dentes após o branqueamento [57]. No presente trabalho, as amostras foram revestidas com uma fina camada de uma liga de ouro e paládio de 20 a 30 nm de espessura por forma a impedir a acumulação de cargas sobre as mesmas e aumentar a sua condutividade [58]. Antes deste revestimento, as amostras estiveram 3 dias fora de água por forma a estarem desidratadas, visto estas irem ficar sob vácuo no SEM o que poderia provocar a sua fissuração. O SEM usado foi o JEOL (JSM-7001F), com uma tensão de 5 kV e com vácuo de $\sim 2 \times 10^{-3}$ Pa.

2.3.7 Molhabilidade

A molhabilidade é baseada na determinação do ângulo de contacto formado quando um fluido é colocado sobre a superfície de um sólido, sendo um indicador da sua hidrofobicidade e resultado da interacção molecular das fases em contacto. Se as forças adesivas sólido-líquido forem mais fortes do que as forças coesivas do líquido, o líquido molha o sólido. [59]

As forças coesivas do líquido estão relacionadas com tensão superficial do mesmo, sendo tanto maiores quanto maior for a tensão superficial. Num líquido puro, cada molécula do interior é puxada, da mesma forma e em todas as direcções, por moléculas vizinhas, o que origina uma força resultante igual a zero. Todavia, as moléculas à superfície não sofrem forças iguais em todas as direcções, não ocorrendo assim um equilíbrio de forças, o que faz com que estas moléculas sejam puxadas para o interior. Devido a este facto, o líquido contrai voluntariamente para ter uma menor energia de superfície [60].

As forças adesivas provêm de diferentes ligações intermoleculares e interatómicas podendo ser classificadas como primárias, secundárias e dadores-aceitadoras. As primeiras compreendem as ligações químicas covalentes, iónicas e metálicas, as segundas as ligações de hidrogénio e de Van der Waals e as últimas as interacções ácido/base de Bronsted e de Lewis. [59]

Do ponto de vista termodinâmico, o fenómeno da molhabilidade é descrito quantitativamente pela equação de Young:

$$\gamma_{LV} \cos \theta_e = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \quad (11)$$

onde γ_{LV} , γ_{SV} e γ_{SL} correspondem à tensão interfacial das interfases líquido-vapor, sólido-vapor e sólido-líquido e θ é o ângulo de contacto.

O ângulo de contacto de um líquido que forma uma gota com uma superfície sólida corresponde ao ângulo definido entre uma tangente à gota no ponto triplo (ponto onde coexiste sólido, líquido e gás) e a superfície sólida [61,62] (Figura 15):

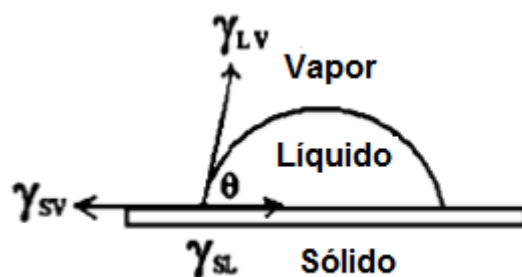


Figura 15. Ângulo de Contacto e as interfases (Adaptado de [61]).

Para se medir o ângulo de contacto dos dentes usou-se o método da bolha cativa. Este método consistiu em injectar, no interior de água destilada e desionizada e por baixo da superfície da amostra colocada na posição horizontal, uma bolha de ar com um volume mínimo de 1 μL . Este método é o mais indicado visto os dentes terem de estar hidratados por forma a manter as suas propriedades físicas e químicas. Neste caso o ângulo de contacto θ é definido conforme indicado na figura 16.

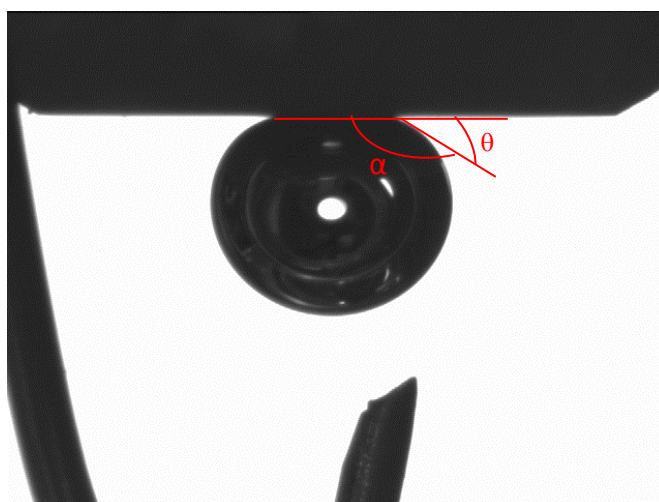


Figura 16. Medida do ângulo de contacto pelo método da bolha cativa.

O ângulo obtido foi convertido para o seu ângulo complementar, ou seja, $180 - \alpha$, para calcular o ângulo de contacto θ .

O ângulo de contacto foi analisado a partir de imagens das gotas, adquiridas com uma câmara de vídeo (JAI CV-A50), instalada num microscópio (WildM3Z) e conectada a uma frame grabber (Data Translation DT3155). Adquiriram-se imagens durante 30s, tendo sido feito um total de 24 bolhas nas amostras não tratadas e 8 bolhas após cada tratamento de branqueamento.

Capítulo III – Resultados e Discussão

3.1 Efeito da concentração de H₂O₂ na cor dos dentes

Começou-se por escurecer as diferentes partes dos dentes por imersão em chá preto com o objectivo de maximizar a eficiência do branqueamento que será realizado *a posteriori*. Observou-se um aumento dos valores de a* e b* (Tabela 3).

Tabela 3. Variação dos valores de cor dos dentes por imersão no chá e devido ao processo de branqueamento (ΔL , Δa e Δb).

Parâmetros	6%	15%	35%
a* antes do chá	1,03	2,35	1,23
a* depois do chá	3,55	5,43	3,53
b* antes do chá	12,34	15,65	12,56
b* depois do chá	17,26	21,66	17,76
ΔL	8.60	9.09	9.83
Δa	-1.05	-1.14	-0.74
Δb	-1.64	-2.39	-2.81

De acordo com [63] o aumento dos valores a* e b* após o tratamento dos dentes com chá preto deve-se à adsorção e absorção das moléculas cromóforas que se incorporam tanto na superfície como no interior do esmalte. A adsorção superficial deve-se a interacções de longo alcance como forças de van der Waals e electrostáticas e de curto alcance como interacções hidrofóbicas, forças dipolo-dipolo e pontes de hidrogénio. Dentro destas moléculas, são comuns, as rubigineas que absorvem a luz azul e reflectem a luz vermelha e amarela [64]. Os taninos do chá preto também ficam na superfície do esmalte [65].

Seguidamente, os dentes foram submetidos a várias sessões de branqueamento até se atingir um nível máximo de branqueamento, ou seja B1. A determinação do número de aplicações de cada concentração é importante em termos de conforto para os doentes visto que estes, em consultório, terão de estar com a boca aberta durante o tratamento.

Os resultados mostram que o número de aplicações diminui com o aumento da percentagem de peróxido de hidrogénio. O número de aplicações varia entre 4 para a concentração de 35% e 11 para a concentração de 6% (Figura 17).

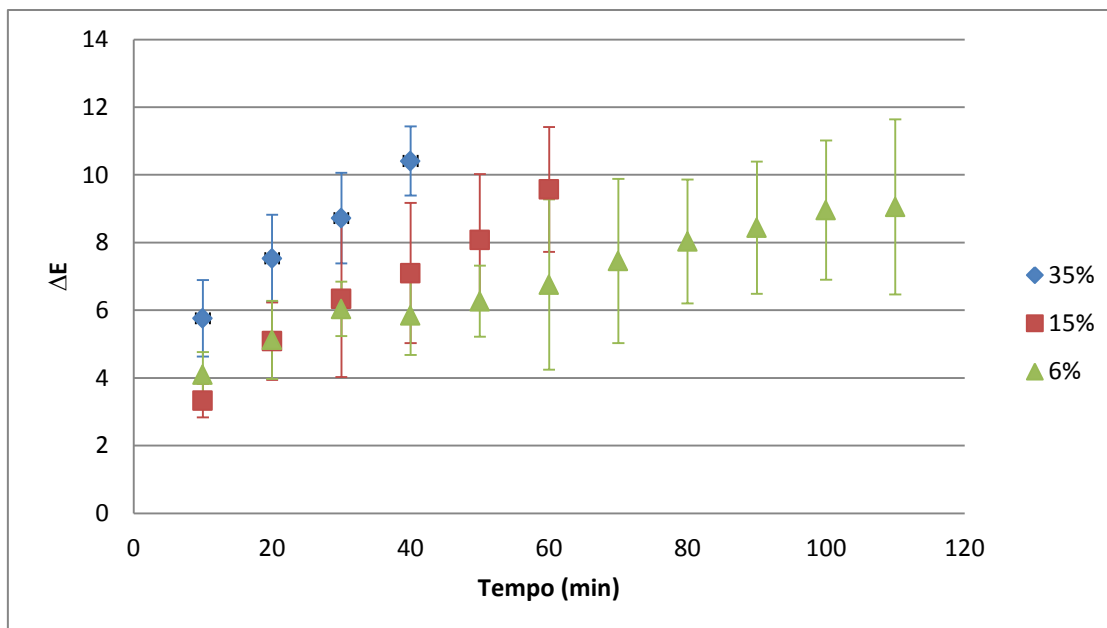


Figura 17. Variação da cor ao longo do tempo, com tratamento com peróxido de hidrogênio a diferentes concentrações.

O branqueamento deve-se à ação combinada dos radicais livres provenientes do peróxido de hidrogênio e da interação das substâncias cromogênicas com a radiação UV [64]. Segundo Kwon *et al.* [66], o mecanismo que leva às mudanças na cor dos dentes, por ação do peróxido de hidrogênio, envolve difusão e interação deste composto com o dente. A primeira consiste no fluxo dos radicais do H_2O_2 para a estrutura do dente, na segunda dá-se a interação do H_2O_2 com as moléculas cromóforas [66]. As moléculas cromóforas orgânicas consistem em moléculas com sistemas conjugados π ou complexos metálicos bioinorgânicos. As primeiras são tipicamente compostos com ligações simples e duplas alternadas, como os compostos aromáticos, enquanto que as segundas vinculam metais de transição com ligantes.

Como os radicais livres têm baixo peso molecular, conseguem facilmente penetrar o esmalte através dos espaços interprismáticos. É nestes espaços que se encontra a matriz orgânica, composta por 60% de proteínas (penetra mais facilmente ao longo das proteínas amelogenina e enamelinina) e 40% de lípidos. Esta matriz é muito menos compacta do que a fase inorgânica ou mineralizada, onde a penetração através dos cristais de hidroxiapatite é provavelmente muito mais baixa [67-69]. Ou seja, quer o esmalte, graças à fase orgânica, quer a dentina funcionam como uma membrana semi-permeável para moléculas pequenas que se difundem segundo a 2ª Lei de Fick [70]. Quanto maior é a concentração do peróxido, mais radicais livres penetrarão no interior do dente, acelerando o processo de branqueamento. Os resultados da figura 17 corroboram esta teoria, ou seja, com concentrações mais elevadas, mais rapidamente se chega ao branqueamento máximo, B1. Este resultado também é demonstrado por outros estudos [71,72].

O tempo total de aplicação em função da quantidade de peróxido pode ser ajustado a uma função de potência. Os valores do coeficiente de determinação (R^2) obtidos variam entre 0.98 e 0.99 (Figura 18). O mesmo andamento foi anteriormente reportado por Sulieman *et al.* [46]. Segundo estes autores, este andamento está directamente relacionado com a difusão do peróxido no dente, dado que segundo a 2ª Lei de Fick a difusão depende de $1/\sqrt{DT}$. É de notar que os expoentes obtidos estão entre -0,556 e -0,625. Pela Lei de Fick o expoente espectável seria -0,5.

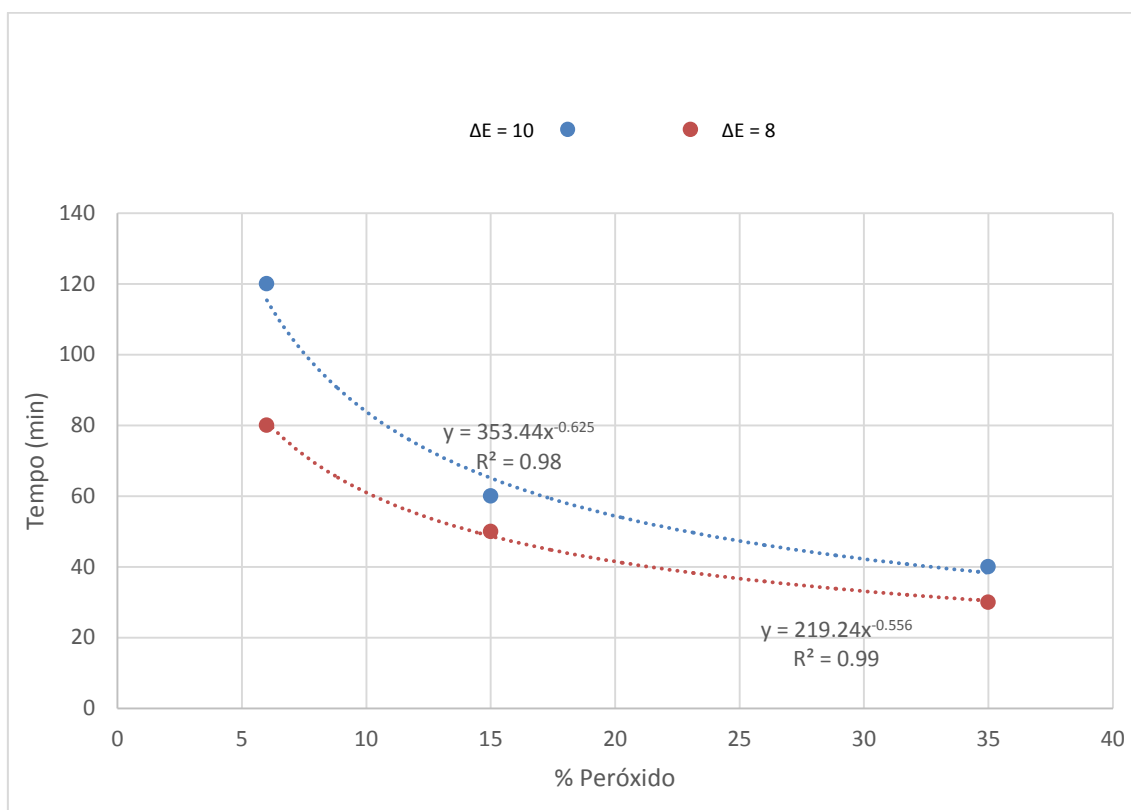


Figura 18. Relação tempo de tratamento vs % peróxido de hidrogénio, para atingir um ΔE de 8 e de 10.

Há três possíveis mecanismos pelos quais a radiação UV e o peróxido conseguem branquear os dentes. O primeiro envolve apenas a radiação UV e os outros dois a acção conjugada da radiação UV e do peróxido. Neste trabalho foi usada radiação UV com comprimento de onda de 350 nm e energia 3,5 eV. Nesta gama de energia, os UV conseguem quebrar as ligações C-O, O-O e HO-OH das moléculas orgânicas (Tabela 4). Ou seja, a luz UV consegue contribuir directamente para o branqueamento. [64]

Tabela 4. Energia das ligações químicas em moléculas orgânicas (Adaptado de [64]).

Ligação	Energia de Ligação (eV)	Comprimento de onda correspondente (nm)
C=O	8.0	155
C=C	6.3	197
O-H	4.8	259
C-H	4.2	295
C-C	3.6	344
C-O	3.5	349
HO-OH	2.12	585
O-O	1.6	770

Os outros dois mecanismos envolvem a acção simultânea da radiação UV e do H₂O₂. A absorção de fotões pelo peróxido conduzem à sua clivagem e formação de radicais livres que irão interactuar com os cromóforos. No terceiro mecanismo é a absorção de fotões que aumenta a energia das ligações C=O, C=C e C=C-C=C tornando-as mais reactivas para o peróxido [64]. Como os radicais livres têm um electrão em falta, ficam mais electrófilos e instáveis, reagindo assim com outras moléculas para ganharem estabilidade. Convertem moléculas cromóforas grandes em moléculas mais pequenas e mais polares facilitando a sua remoção [66,68]. Por esta razão é que ocorre uma diminuição dos valores de a* e b* depois do branqueamento (Tabela 1). Estes resultados foram também obtidos por outros autores [73] [27,74]. Estas reacções alteram o tipo, número e posição relativa dos átomos que compõem essas moléculas. As cadeias de carbono são transformadas em CO₂ e H₂O, compostos que são libertos com o oxigénio remanescente.

3.2 Efeito da concentração de peróxido na morfologia

É do conhecimento científico que o peróxido interage não só com as moléculas cromóforas, mas também com a estrutura do dente, devido à afinidade química que os radicais livres têm com cada parte em particular do dente [66].

Quando se atinge o ponto de saturação no branqueamento, em que todas as moléculas cromóforas são quebradas e se atinge o grau máximo de branqueamento, o peróxido passa a interagir só com moléculas orgânicas da estrutura do dente provocando danos na sua estrutura. Alterações morfológicas do dente podem afectar não só brilho como a adesão bacteriana e comportamento tribológico [75-77]. Por isso é importante perceber até onde se deve levar o branqueamento para não se danificar o dente ou alterar outras propriedades relevantes.

Com o objectivo de analisar o impacto dos vários tratamentos na morfologia do dente, estes foram observados por AFM e SEM. As amostras foram polidas antes dos tratamentos para se obter uma superfície plana com baixa rugosidade com vista à visualização de eventuais alterações decorrentes dos ensaios de branqueamento.

Na figura 19 apresentam-se as imagens de AFM do esmalte de um dente antes do tratamento e após ter sido exposto a H₂O₂ a 6%, 15% e 35%

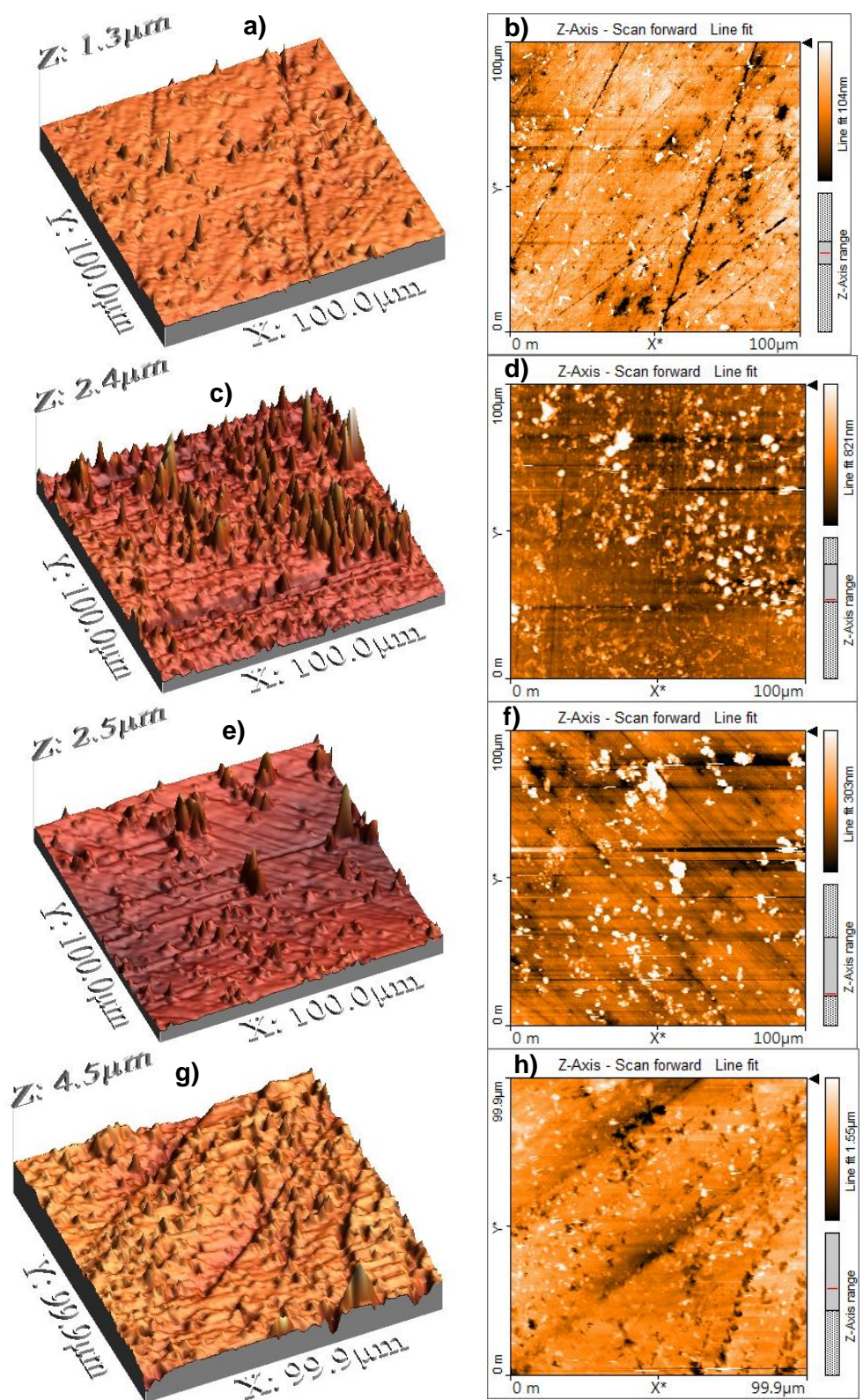


Figura 19. Imagens AFM da superfície do dentes. Antes do tratamento a) 3D e b) 2D; tratamento com H_2O_2 a 6% c) 3D e d) 2D; tratamento com H_2O_2 a 15% e) 3D e f) 2D; tratamento com H_2O_2 a 35% g) 3D e h) 2D.

A rugosidade média foi determinada com recurso ao software de análise de imagens de AFM. Para tal, analisaram-se 3 imagens por dente. Cada imagem tinha uma área de $50 \times 50 \mu\text{m}^2$. A rugosidade média dada na figura 20 resulta da média dos valores obtidos para os 5 dentes analisados, para cada condição. Do ponto de vista estatístico existem diferenças significativas entre todos os grupos ($p\text{-value} < 0.001$ para todos os pares comparados) (Figura 20).

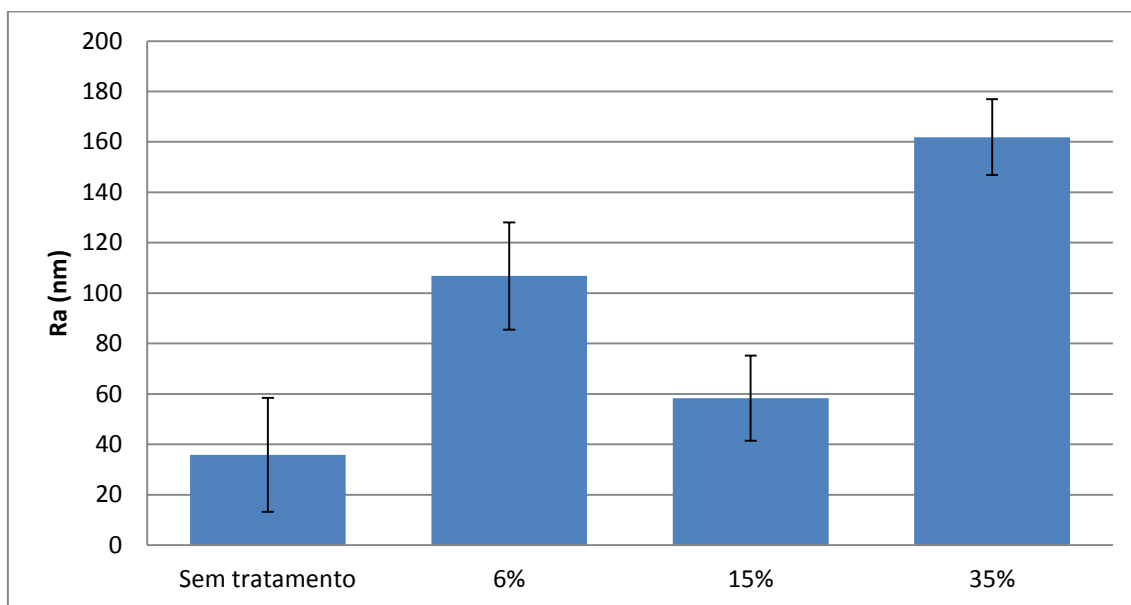


Figura 20. Valor médio das rugosidades antes e depois do tratamento.

A rugosidade inicial dos dentes foi de $35,9 \pm 22,6$. Este valor está ligeiramente acima do reportado na literatura que varia entre os 16 e os 19,5 nm [77-79]. Isto pode dever-se ao facto de existirem alguns riscos derivados do polimento e de partículas aderidas à superfície, constituintes da smear layer.

Após o branqueamento, ocorreu o aumento da rugosidade em todas as superfícies. A rugosidade da superfície do esmalte variou entre os $58,3 \pm 16,9$ nm, para os 15%, e os $161,9 \pm 15$ nm, para os 35%. A solução de peróxido a 6% aumentou a rugosidade para $106,8 \pm 21,3$ nm.

Recorrendo ao microscópio electrónico de varrimento, foi possível observar a morfologia da superfície do esmalte antes e depois do branqueamento com as diferentes concentrações de peróxido (Figura 21).

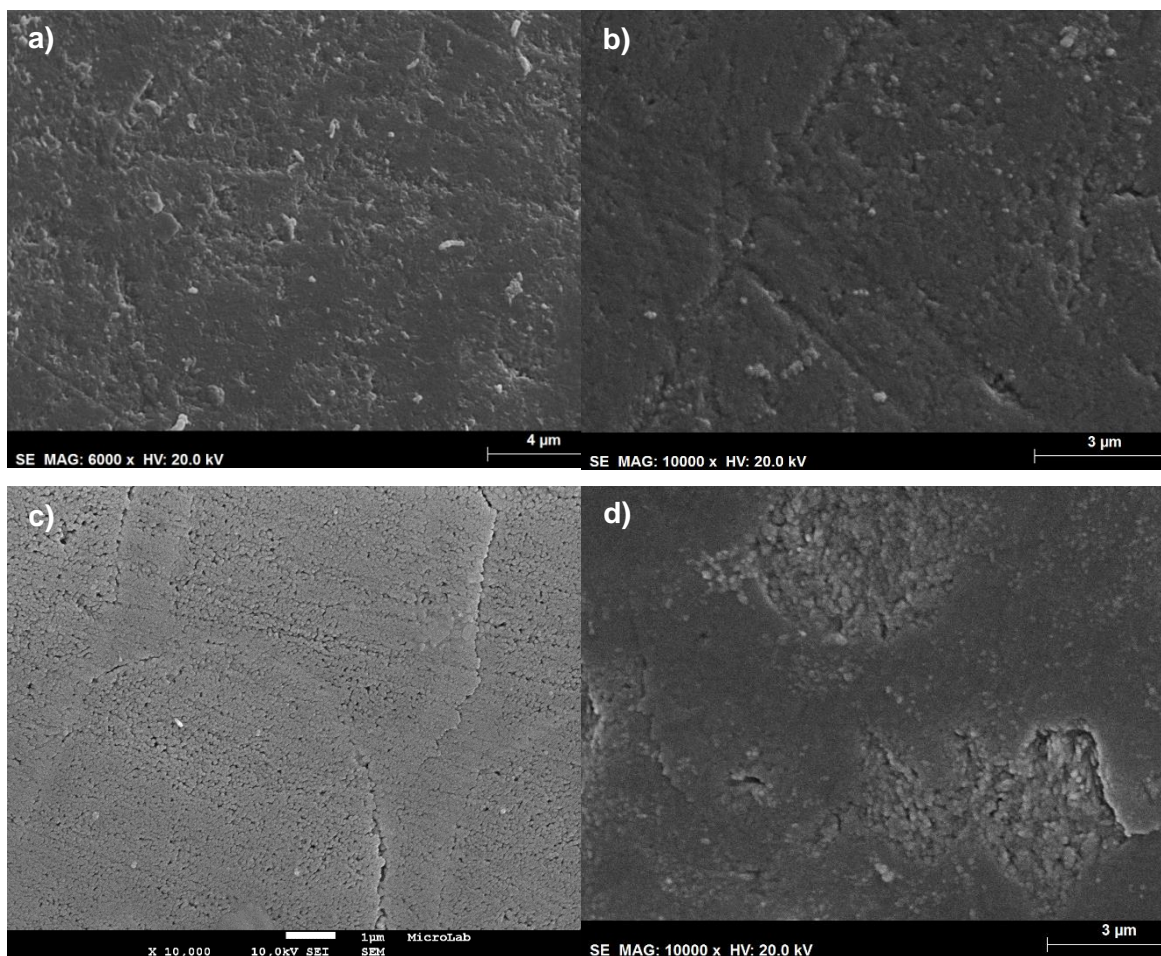


Figura 21. Imagens SEM da superfície dos dentes a) antes do tratamento, b) tratamento a 6%, c) tratamento a 15% e d) tratamento a 35%.

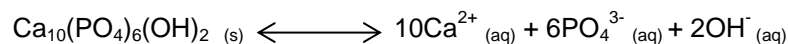
Nas imagens SEM da superfície do dente sem tratamento mostra a smear layer, ou seja, pequenas partículas na superfície.

Nas imagens SEM obtidas para 6% e 15% é possível verificar que as superfícies possuem mais picadas, que levam ao aumento da rugosidade. As amostras tratadas com a solução de peróxido a 35% apresentam defeitos aleatoriamente distribuídos por toda a superfície, observando-se a formação de zonas de erosão localizadas. Estes resultados são semelhantes aos encontrados por Miranda *et al.* [80], que usaram exactamente a mesma concentração e o mesmo tempo de aplicação de peróxido.

As mudanças na rugosidade e da morfologia da superfície do esmalte, após exposição ao peróxido de hidrogénio têm sido relatadas por outros autores para soluções a 6% [78,79], 15% [81], e 35% [79,80,82]. No entanto, outros estudos não evidenciaram alterações na rugosidade e morfologia [77].

As alterações morfológicas podem estar associadas à desmineralização do esmalte devido ao baixo pH das soluções branqueadoras [26]. Sabe-se que o esmalte, quando exposto a soluções com pH inferior 5,5, começa a dissolver-se, ou seja, ocorre a sua desmineralização

[83]. Visto que as 3 soluções de H₂O₂ usadas para o branqueamento têm pH inferiores a 5,5, (pH = 1,16 na 35%; pH = 2,48 na 15% e pH = 3,49 na 6%), este processo deverá ser significativo. Quando se coloca um dente em água, a pH neutro, uma pequena quantidade de hidroxiapatite vai-se dissolver pela seguinte reacção:



Esta dissolução vai ocorrer até se atingir um equilíbrio, ou seja, a quantidade que se dissolve é a mesma que se reentrega no esmalte. A solubilidade da hidroxiapatite é determinada pelo seu produto de solubilidade (Kps) [84]. Este é definido pelo produto das concentrações molares dos iões constituintes elevados aos respectivos coeficientes estequiométricos da equação de equilíbrio. Para o caso da hidroxiapatite tem-se:

$$K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}]^{10}[\text{PO}_4^{3-}]^6[\text{OH}^-]^2 = 10^{-117} \quad (12)$$

Como a hidroxiapatite (HA) é muito pouco solúvel, visto ter um Kps bastante baixo, apenas uma pequena quantidade se dissolve: 30 mg/L, a pH = 7 [84]. Quando se adiciona ao esmalte uma solução ácida esse equilíbrio deixa de existir. Isto acontece porque os iões H⁺ do ácido irão reagir com os OH⁻ em solução, dando origem a H₂O. Isto faz com que a concentração dos iões Ca²⁺ e PO₄⁻ aumente para manter a condição de equilíbrio e mais Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂ se dissolve fazendo com que o equilíbrio seja deslocado da esquerda para a direita. De acordo com Mundra *et al.*, por cada redução de unidade pH, a solubilidade da hidroxiapatite aumenta 10 vezes [77].

Para a delaminação observada a 35% [Figura 19. d)] propõe-se o seguinte mecanismo: durante as reacções entre os radicais livres e as moléculas orgânicas dá-se a quebra das cadeias de carbono com a consequente libertação de CO₂ e H₂O. Para 35% este processo deverá ser mais significativo, o que conduziu à acumulação de CO₂ no interior do esmalte, com o subsequente aumento da pressão e consequente delaminação da superfície.

3.3 Efeito da concentração de H₂O₂ nas propriedades mecânicas do esmalte

A microdureza do esmalte está directamente relacionada com o conteúdo mineral deste tecido, estrutura da hidroxiapatite (e. g. quantidade e orientação dos prismas), grau de heterogeneidade do material (e.g. aglomerados hipomineralizados dispersos no esmalte, presença ou ausência de defeitos na estrutura), preparação do dente e o tipo de dente [68,85]. A medição da microdureza de uma superfície é uma forma simples de avaliar as propriedades mecânicas do esmalte [85].

Os tratamentos de branqueamento realizados conduziram a uma diminuição da dureza do esmalte (Figura 22). Antes do tratamento a dureza observada foi de 359 ± 19 VH. Este valor está de acordo com a literatura, apesar de haver algumas variações. Num estudo de Wilson *et al.* a dureza inicial do esmalte variou entre os 263 ± 26 e os 327 ± 40 VH [86]. Outros autores reportam valores entre os 250 e os 360 VH, entre os 344 ± 49 e os 418 ± 60 VH e entre os 263 ± 26 e os 327 ± 40 [87]. Isto acontece devido a diferenças nas características histológicas, forma de preparação das amostras, composição química do esmalte, carga e erros de leitura da área de indentação e espessura do esmalte [87]. As medições da dureza após o branqueamento demonstram claramente uma diminuição (p -value <0.001) da microdureza do esmalte (Figura 22) em aproximadamente 37% quando se usa a solução de peróxido a 6%, 35% quando a solução é 15% e 42% para a solução de 35%. Do ponto de vista estatístico as diferenças entre os valores médios da dureza de 15% e 35% são significativas (p -value = 0.0034).

Tem sido relatada a diminuição da microdureza do esmalte após este ser exposto ao peróxido nas 3 concentrações testadas: 35% [77,78,88-90], 15% [91] e 6% [77,92,93]. Outros estudos demonstram não haver diferenças na dureza [94,95], podendo isto dever-se ao tempo de exposição, pH do peróxido e modo de aplicação.

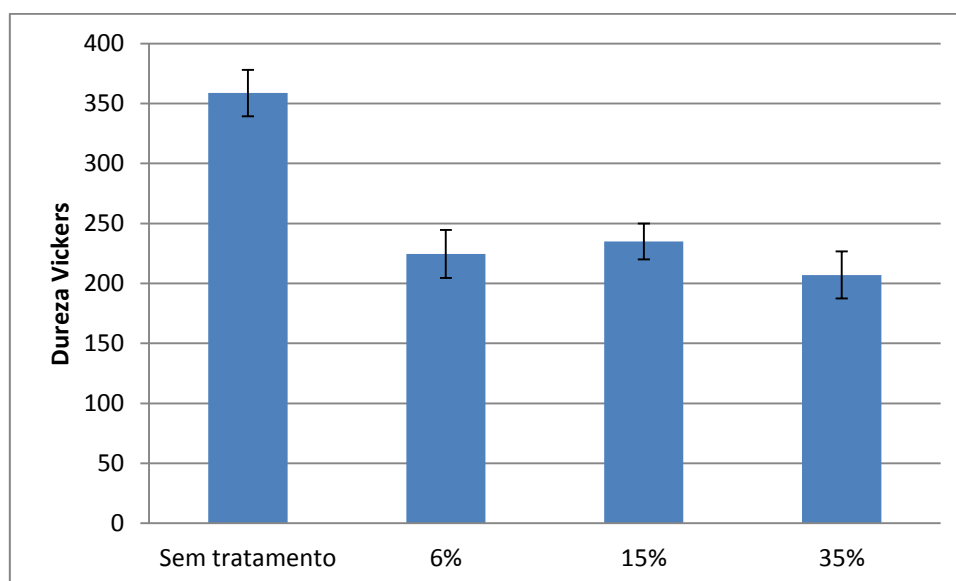


Figura 22. Microdureza do esmalte antes e após exposição a H_2O_2 .

Dado que a carga utilizada é significativamente elevada (1,961 N), os resultados obtidos demonstram que deverão ter ocorrido alterações estruturais, não só à superfície mas também em profundidade, que deverá atingir zonas mais internas do esmalte. A perda de resistência mecânica após o branqueamento deve-se à desmineralização, degradação da matriz orgânica e conseqüente aumento da porosidade e alterações estruturais [19,80,96,97]. Elfallah *et al.*

estudaram o efeito do branqueamento dentário no conteúdo proteico e nas propriedades mecânicas do esmalte. Eles relataram uma diminuição do conteúdo de proteínas do esmalte após o branqueamento, o que levou a uma diminuição da capacidade do esmalte em resistir à fractura e em redistribuir o stress, levando a uma diminuição da suas propriedades mecânicas e assim da sua dureza.

Apesar de corresponder a menos de 1% do esmalte, a parte orgânica também tem um papel importante na determinação do comportamento mecânico do esmalte, pois este está dependente da sua composição e complexa organização estrutural [98,99]. O esmalte em si é muito mais resistente do que o seu componente principal, a hidroxiapatite, devido ao facto de as proteínas da matriz orgânica terem um efeito de amortecimento e serem responsáveis por alguma ductilidade. Caso contrário, a estrutura mineralizada seria quebradiça. As proteínas também ajudam a definir planos de clivagem tridimensionais que desviam as fendas, impedindo que prossigam pelo esmalte. Também limitam o movimento entre os prismas durante condições de stress. [98].

3.4 Efeito da concentração de peróxido na hidrofiliçidade

O estudo teve como objectivo avaliar como as alterações na superfície do esmalte, devido ao efeito dos tratamentos de branqueamento, vão alterar a hidrofiliçidade deste. Para tal, determinou-se o ângulo de contacto da água com as superfícies de esmalte, através do método da bolha cativa. O conhecimento do ângulo de contacto da água é importante visto poder influenciar a absorção da água, futuros tratamentos de restauração dentária, o comportamento tribológico e a adesão bacteriana e de biomoléculas [76,100,101].

Os resultados obtidos mostram que existe uma ligeira redução do ângulo de contacto pós tratamento com o chá e branqueamento ($p\text{-value} < 0.0132$) (Figura 23). Contudo, do ponto de vista estatístico, não se detectam diferenças significativas entre os valores obtido após imersão em chá e após os diferentes tratamentos, ou entre os diferentes tratamentos.

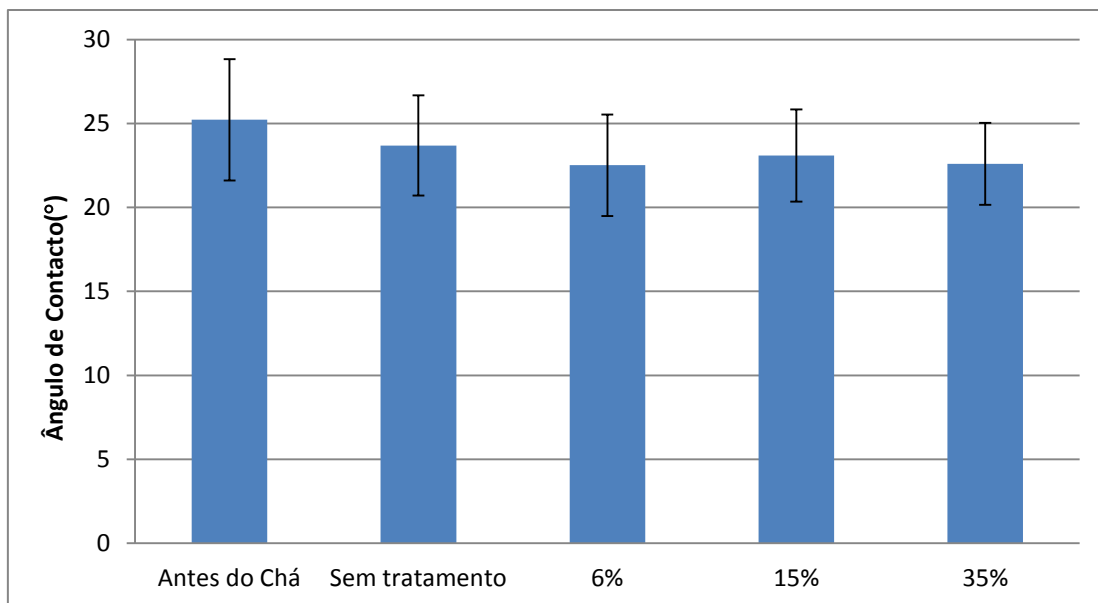


Figura 23. Ângulos de Contacto complementares na superfície dos dentes antes do chá, sem tratamento e após tratamento com peróxido a 6, 15 e 35%.

Antes do tratamento, o ângulo de contacto médio foi de $25,2^\circ \pm 3,6^\circ$. O ângulo de contacto inicial está de acordo com os resultados obtidos por Weizhong *et al.* [102]. Outros autores reportaram valores mais elevados, da ordem dos $55,34^\circ \pm 0,35^\circ$ a 80° [100,103]. Estas diferenças estão relacionadas com a preparação da superfície e com o método de medição utilizado. Note-se que o polimento do esmalte leva à formação da smear layer e, quer a sua morfologia, quer a sua espessura vão influenciar a energia de superfície do esmalte levando a ângulos de contacto diferentes [104]. Por outro lado, o método utilizado para efectuar as medidas pode conduzir a diferenças significativas. No método da bolha cativa, o dente é mantido hidratado, e como tal, o esmalte e dentina mantêm a sua estrutura original. O método da gota séssil, utilizado por diversos autores [100,102,103], implica a secagem das amostras. O processo de desidratação leva à ocorrência de alterações estruturais, conforme reportado por Zheng *et al.* [105]

As medições após a imersão em chá revelaram uma diminuição do ângulo para $23,7^\circ \pm 3,0^\circ$. Após o tratamento de branqueamento, os resultados variam entre os $23,1^\circ \pm 2,7^\circ$, para os 15%, e os $22,5^\circ \pm 3,0^\circ$, para os 6% e 35%. Até data, tanto quanto se sabe, ninguém estudou o feito do branqueamento dentário na hidrofiliabilidade do esmalte.

A diminuição ligeira do ângulo de contacto após a exposição ao chá preto indica um ligeiro aumento de hidrofiliabilidade da superfície. Isto sugere que os grupos hidrofílicos das moléculas cromóforas adsorvidas vão interagir com a água.

A energia livre de superfície do esmalte depende das forças intermoleculares do material e superfície, nomeadamente, das forças de dispersão, ligações de hidrogénio e polares. Estas duas últimas estão envolvidas na interacção com a água [104]. Tsujimoto *et al.* estudaram a energia de superfície do esmalte de bovino, antes e após este ser exposto a ácido fosfórico (H_3PO_4). Eles relataram um aumento em 30% na energia livre de superfície do esmalte após a

exposição a H_3PO_4 , tendo passado de 54.9-56.3 para 76.6-79.2 $mN\ m^{-1}$. Este aumento deveu-se ao facto de terem passado a existir mais grupos hidroxilo expostos à superfície do dente, derivados da desmineralização provocada pelo ácido e capazes de estabelecer ligações de hidrogénio e polares [104].

É provável que este seja o motivo, pelo qual os ângulos de contacto baixam também ligeiramente após o tratamento. Como referido anteriormente, as soluções branqueadoras utilizadas tinham um valor de pH entre os 1,36 e os 3,49. Nesta gama de pH, o esmalte desmineraliza [26] levando a aumento da sua rugosidade e conseqüente aumento da energia livre de superfície, o que terá levado a uma diminuição dos ângulos de contacto.

A acção dos radicais livres do peróxido pode também influenciar a energia livre de superfície. Seriam necessários mais estudos para se compreender melhor estes resultados.

3.5 Efeito da concentração de peróxido nas propriedades tribológicas

Esta análise teve como finalidade avaliar o comportamento tribológico do esmalte, antes e após a exposição ao peróxido. O conhecimento desse comportamento é de extrema importância, pois um elevado desgaste terá como consequência o mau contacto dos dentes durante a mastigação, reduzindo a eficiência deste processo [106], podendo conduzir a problemas na articulação temporomandibular [107]. No presente trabalho realizaram-se ensaios tribológicos *in vitro* de geometria simples (esfera/plano), num nanotribómetro em meio lubrificado (saliva artificial). A resistência do esmalte ao desgaste foi avaliada utilizando como contracorpo esferas de zircónia (ZrO_2) cuja dureza é superior ao esmalte (1200 HV). A tensão inicial de compressão de contacto obtida pela aplicação da equação de hertz para o contacto elástico foi de 158 MPa, que está dentro da pressão mastigatória. Os valores da literatura variam entre os 70 e os 700N. Se considerarmos que o contacto oclusal tem uma área de 2 mm^2 , as forças compressivas variam entre os 35 e os 350 MPa durante a mastigação. No contacto oclusal, a distância de deslizamento está entre os 0,9 e os 1,2 mm, pelo que se estipulou uma distância de deslizamento de 1 mm.

Os resultados obtidos mostram que a aplicação do tratamento de branqueamento conduz ao aumento do valor médio de coeficiente de atrito (Tabela 5). O coeficiente de atrito médio antes do tratamento foi de 0,36 e após exposição ao peróxido, aumentou para valores compreendidos entre 0,4, para 15% e 0,54 para 35%.

Tabela 5. Média e desvio padrão do Coeficiente de Atrito antes e depois do tratamento.

Coeficiente de Atrito Médio	Antes do tratamento	6%	15%	35%
Média	0.36	0.45	0.4	0.54
Desvio Padrão	0.05	0.067	0.070	0.084

Relativamente ao comportamento do coeficiente de atrito ao longo do tempo, os resultados revelam mudanças significativas após o branqueamento (Figura 24). Antes do tratamento, o coeficiente de atrito mantém-se praticamente constante verificando-se um ligeiro aumento ao longo do tempo. Não obstante, em todas as amostras tratadas com peróxido a 6%, observou-se um aumento abrupto do coeficiente de atrito, cerca dos 150 segundos. O aumento abrupto do coeficiente de atrito poderá estar associado a uma transição do regime moderado, que é caracterizado por partículas de desgaste pequenas, para severo por partículas grandes. Nos tratamentos a 15 e a 35%, o coeficiente de atrito mantém-se elevado e relativamente constante ao longo do tempo, sendo mais alto para a concentração de 35%.

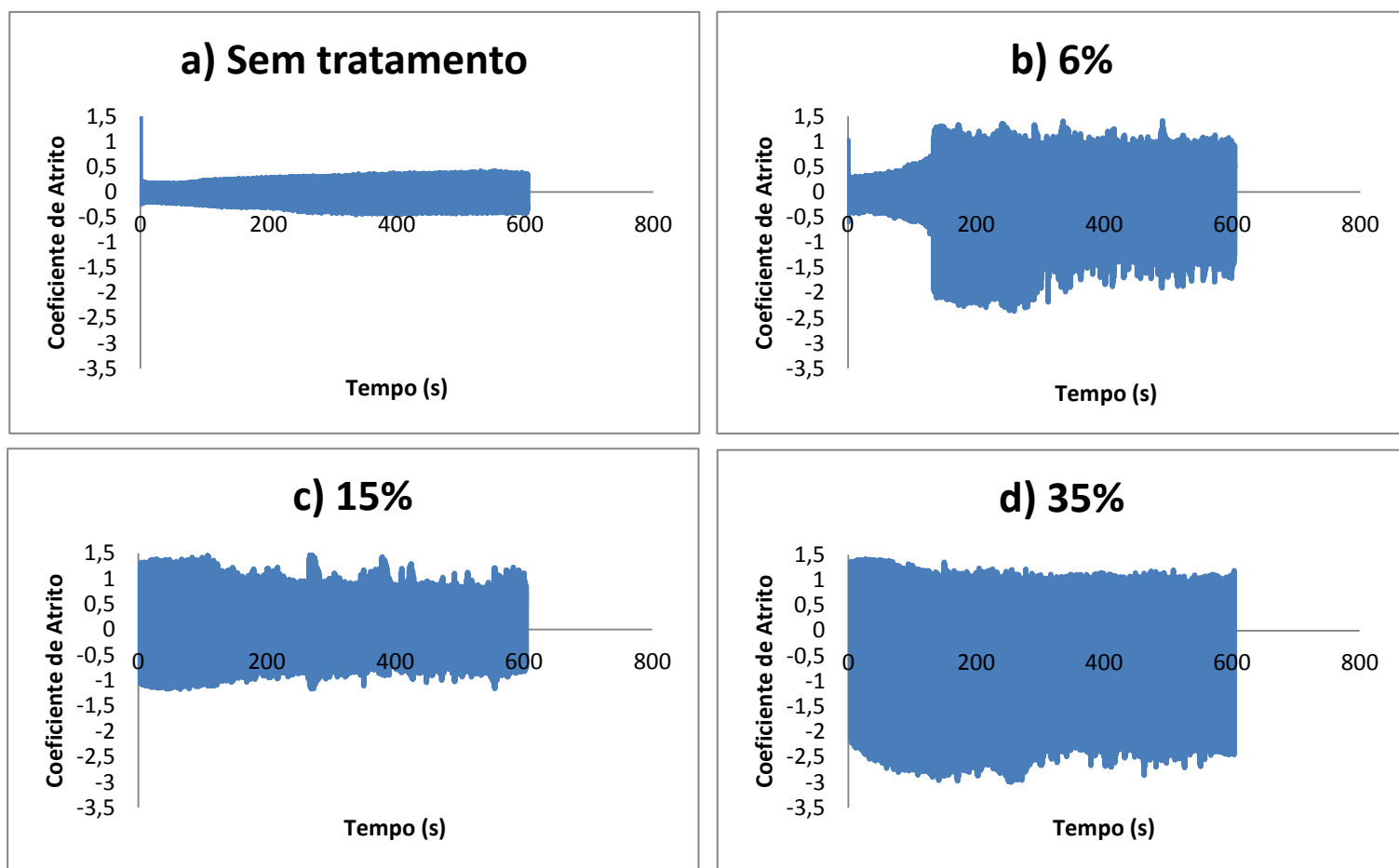


Figura 24. Evolução do coeficiente ao longo do tempo a) sem tratamento, b) tratamento com H_2O_2 a 6%, c) tratamento com H_2O_2 a 15% e d) tratamento com H_2O_2 a 35%.

O coeficiente de atrito médio nas amostras sem tratamento é da mesma ordem de grandeza do observado por outros autores [107], cerca de 0,4, apesar das condições experimentais não serem exactamente as mesmas. Estes valores são típicos do regime de lubrificação por camada limite, o que se deve à baixa viscosidade da saliva artificial e à geometria dos testes. Nestas condições, o atrito é caracterizado pelo contacto entre as asperezas que constituem as superfícies em movimento relativo.

O aumento do coeficiente de atrito médio após o tratamento também foi anteriormente reportado por outros autores. Mundra *et al.* e Garrido *et al.* realizaram estudos com dentes bovinos, embora com diferentes concentrações de peróxido, e observaram um comportamento análogo [77,108]. Este aumento está de acordo com o aumento da rugosidade média após tratamento. Com o aumento da rugosidade aumenta o termo da ancoragem mecânica no coeficiente de atrito. Por outro lado, a diminuição dos ângulos de contacto após o branqueamento tornou a superfície do esmalte mais hidrofílica. As superfícies mais hidrofílicas têm maior energia livre de superfície, o que corresponde a um maior termo das forças de adesão no coeficiente de atrito [101] quando entram em contacto com a zircónia, que também é hidrofílica ($\theta=50^\circ$). A existência de adesão entre a esfera de zircónia e o esmalte é também comprovada pela análise EDS, que demonstra o aparecimento de iões cálcio na sua superfície (Figura 25).

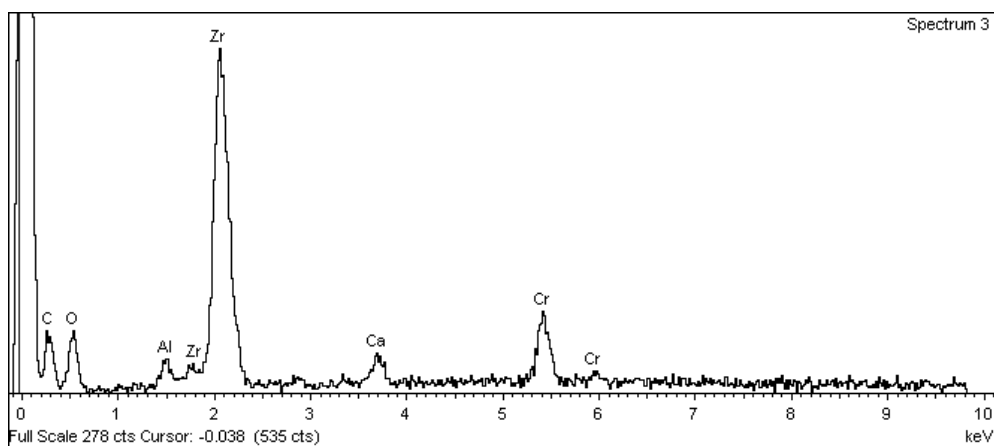


Figura 25. Análise EDS da esfera de zircónia utilizada nos ensaios tribológicos.

O branqueamento conduz à diminuição da resistência ao desgaste do esmalte. Como se verifica pela análise da figura 26, o volume de desgaste foi maior para as três condições de branqueamento testadas. O volume de desgaste foi 67 vezes maior que o inicial para 15% e cerca de 80 vezes para 6% e 35%. Mundra *et al* reportaram também um aumento utilizando bolas de aço e dentes de bovino.

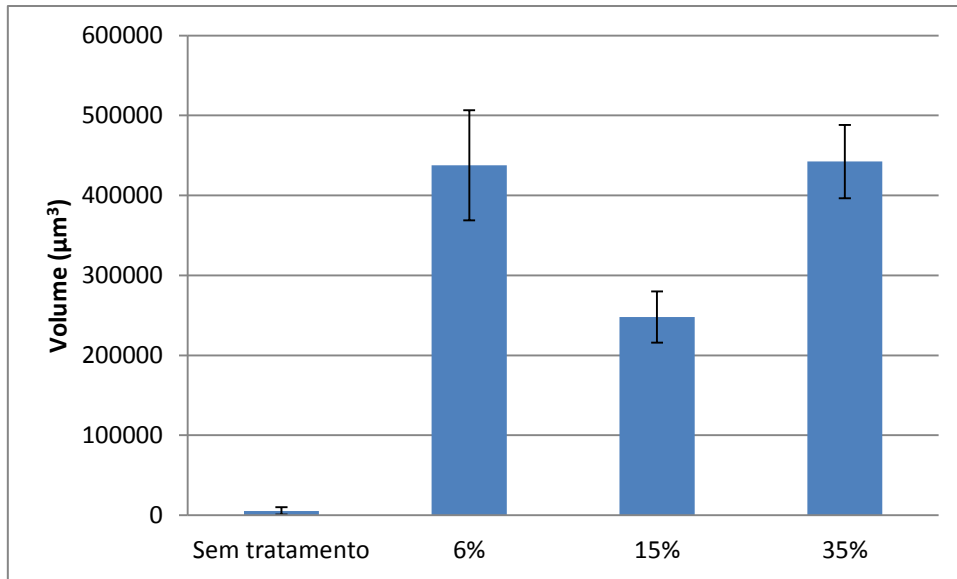


Figura 26. Volumes das pistas de desgaste antes do tratamento e após o tratamento com peróxido a 6, 15 e 35%.

O aumento do desgaste após tratamento poderá estar relacionado com a diminuição da dureza do esmalte devido à desmineralização e perda de material orgânico do dente durante o tratamento. De acordo com Archard e Rabinowicz, o volume de desgaste é inversamente proporcional à dureza. É de notar que a equação de Archard foi deduzida para desgaste adesivo enquanto que a de Rabinowicz foi deduzida para condições de desgaste abrasivo, contudo são iguais e dadas pela seguinte expressão:

$$W = \frac{K \times N \times s}{H} \quad (13)$$

em que N corresponde à carga aplicada, s à distância de deslizamento, H à dureza e K ao coeficiente de desgaste. Os resultados mostram uma relação linear entre a dureza e o volume de desgaste (Figura 27) pelo que é espectável a existência destes dois mecanismos de desgaste (adesivo e abrasivo). Na verdade foi encontrado cálcio na esfera de zircónia que prova a transferência de esmalte para a zircónia e como tal desgaste adesivo. Contudo, as pistas não evidenciam riscos, os quais normalmente são resultantes de desgaste abrasivo.

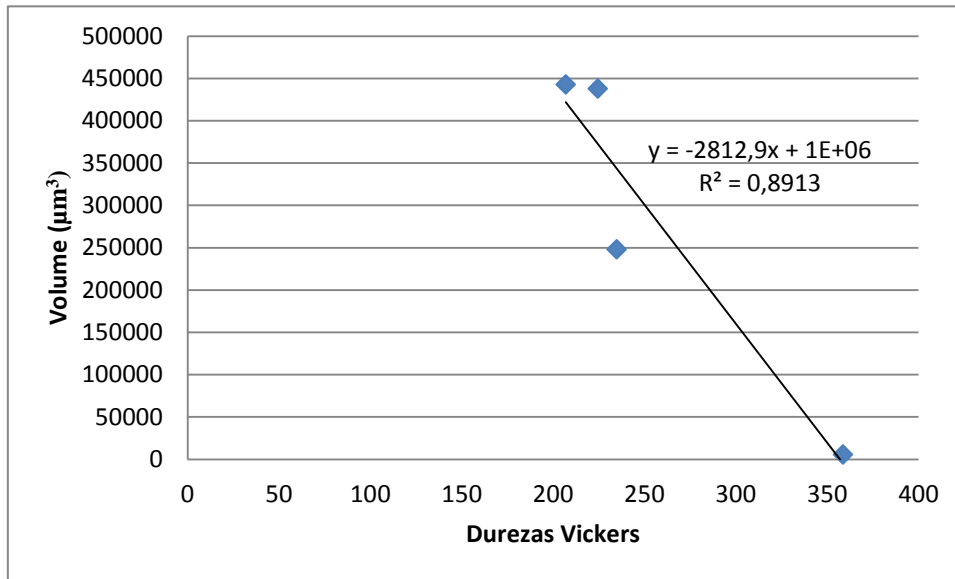


Figura 27. Volume de desgaste em função da dureza.

A observação por SEM evidenciou a existência de partículas aderidas à superfície. Pelo menos parte das partículas provenientes do desgaste ficam aderidas sobre a superfície da pista. Estas partículas são pequenas, do tamanho dos cristais de hidroxiapatite enquanto a outra parte tem forma lamelar [Figura 28. b) e c)]. A formação de “smear layer” após polimento é reportada em vários estudos [80].

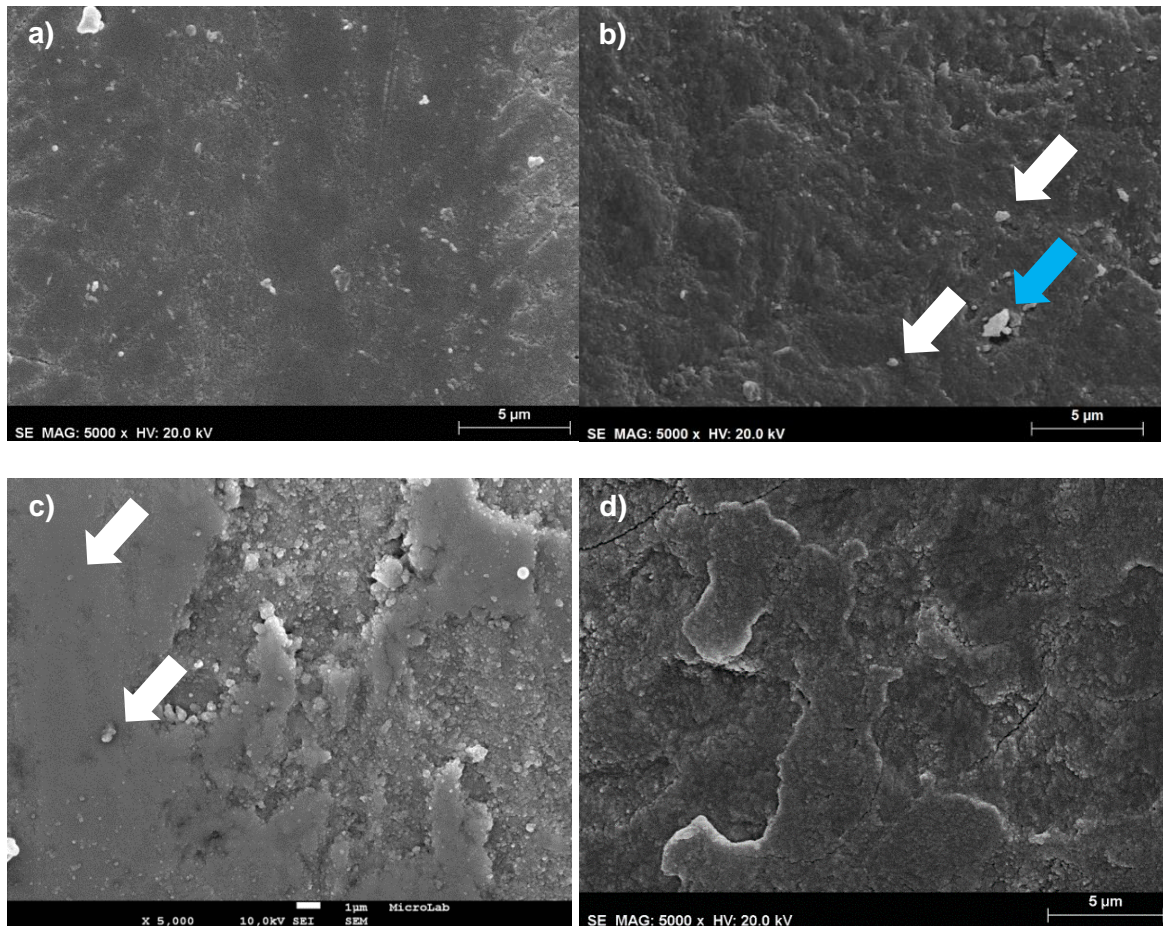


Figura 28. Imagens SEM das pistas de desgaste dentes a) antes do tratamento, b) tratamento a 6%, c) tratamento a 15% e d) tratamento a 35%. Partículas com forma lamelar (Seta Azul) e pequenas partículas (Setas Brancas)

São também visíveis desníveis [ver Figura 29. g) e h)] que devem ter sido produzidos por fenômenos de fadiga subsuperficial (delaminação) com a conseqüente formação de partículas lamelares.

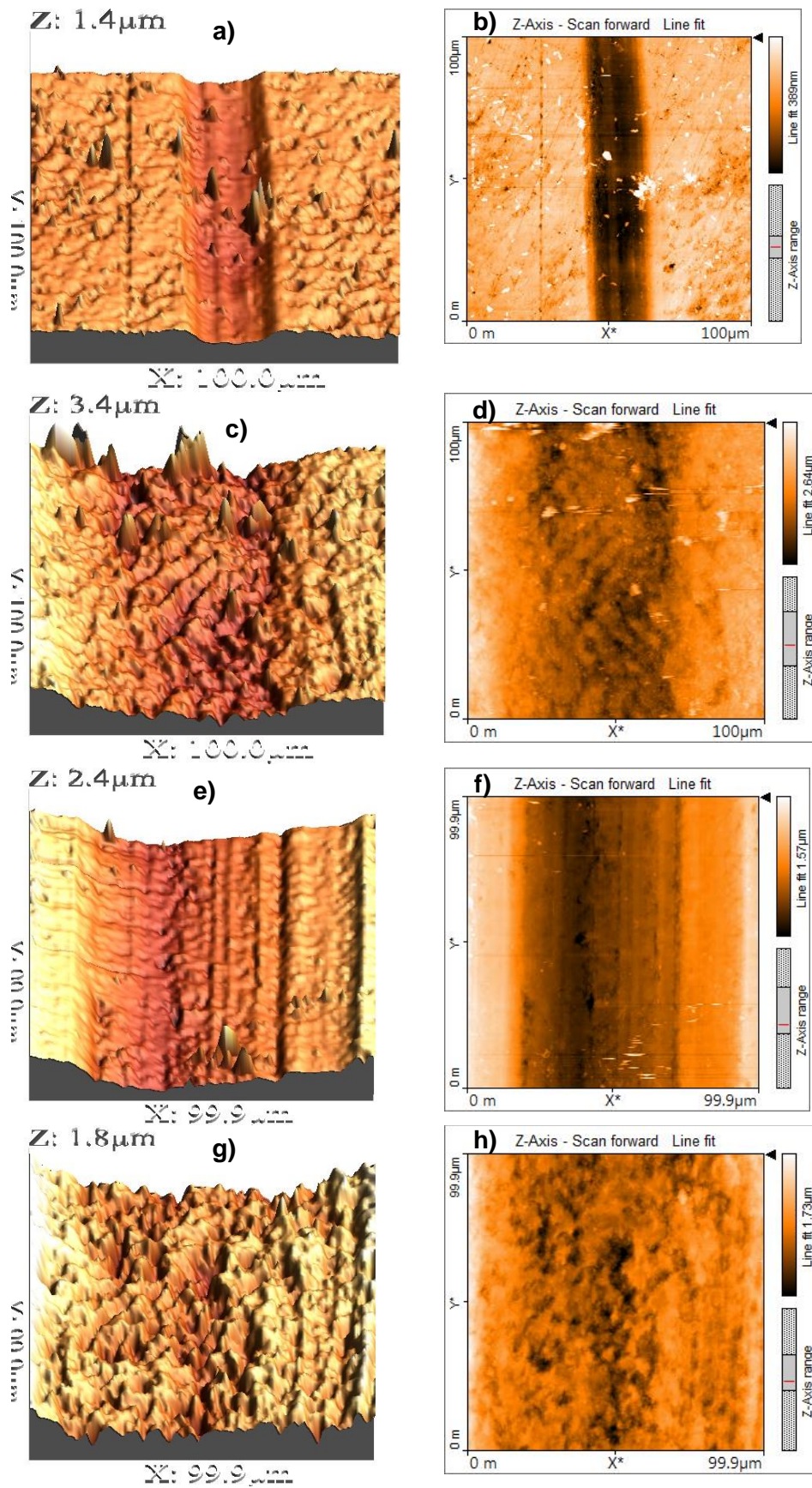


Figura 29. Imagens AFM das pistas de desgaste. Antes do tratamento a) 3D e b) 2D; tratamento com H_2O_2 a 6% c) 3D e d) 2D; tratamento com H_2O_2 a 15% e) 3D e f) 2D; tratamento com H_2O_2 a 35% g) 3D e h) 2D.

É de notar que uma prevalência deste fenómeno está associada aos maiores níveis de desgaste registados. Para as concentrações de 6 e 15%, o desgaste por fadiga está associado a um maior aumento da rugosidade das pistas, comparativamente com o que se observou fora das pistas (Figura 30). Para 35% o aumento da rugosidade foi mais acentuado fora das pistas. A delaminação também existiu na superfície do dente após tratamento o que conduziu a um elevado aumento da rugosidade fora da pista, maior que o verificado após desgaste (dentro da pista). O mecanismo de delaminação de duas superfícies em movimento ocorre primeiro com o alisamento da superfície do material menos duro, depois deformação da sua superfície, formação de fissuras sub-superficiais e, por fim, formação de uma partícula de desgaste com a forma lamelar. As fissuras prolongam-se muito provavelmente pelos locais intercrystalinos, que muito provavelmente estão danificados pela acção do peróxido [26]. O aumento da prevalência deste mecanismo com a percentagem de peróxido deve-se à fragilização do material devido à desmineralização e deterioração da matriz orgânica. A delaminação por acção tribológica tem sido extensivamente reportada. Zheng *et al.*, ao estudarem o desgaste do esmalte contra uma bola de titânio, reportaram que o desgaste do esmalte deve-se principalmente a processos de microfractura e é caracterizado por delaminação [109]. É de realçar que os resultados do presente trabalho mostram que a delaminação poderá ocorrer por ataque químico ou acção tribológica.

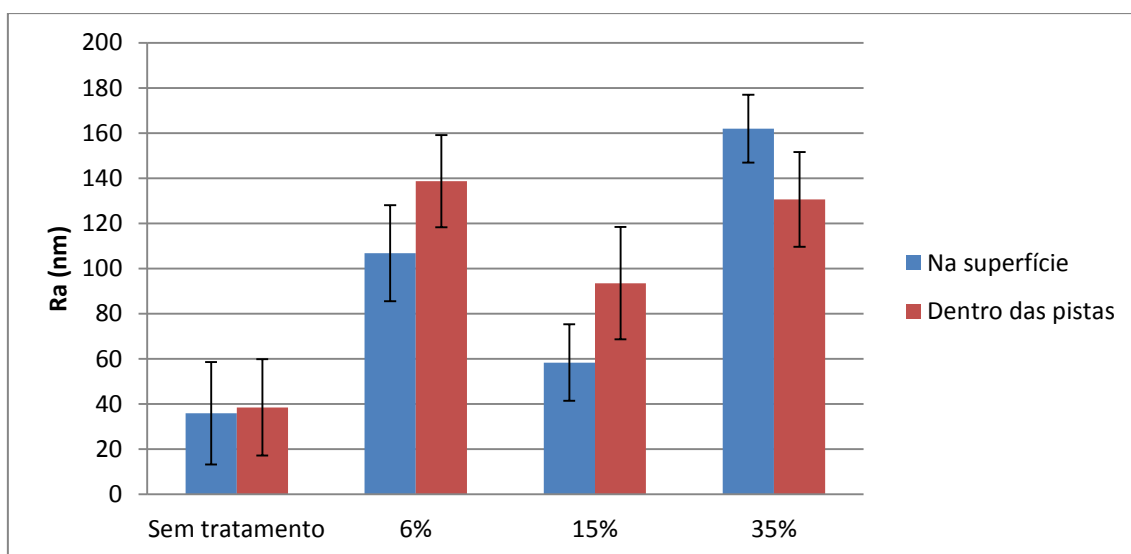


Figura 30. Comparação das rugosidades da superfície do esmalte e no interior das pistas desgaste. Nas rugosidades dentro das pistas existem diferenças estatisticamente significativas entre todos os grupos (p -value $< 1e-04$) excepto para o par 6% vs 35% em que p -value = 0.309.

Capítulo IV – Conclusões e trabalho futuro

4.1 Conclusões

O presente trabalho teve como objectivo estudar o impacto da concentração de peróxido utilizado para branqueamento dentário, na hidrofiliabilidade, rugosidade, morfologia, propriedades mecânicas e tribológicas do esmalte humano.

Para tal, estudou-se o efeito de 3 soluções peróxido de hidrogénio a 6, 15 e 35%, activadas com radiação UV (350 nm). Para cada uma das concentrações, procedeu-se a sessões sucessivas de branqueamento até se atingir um branqueamento máximo, correspondente à classe B1.

Com base no número de sessões necessárias para atingir o branqueamento máximo, concluiu-se que a percentagem de peróxido que tem melhor relação tempo de exposição/branqueamento é a de 15%. Uma percentagem mais elevada não acelerara significativamente o tempo de branqueamento.

A avaliação do efeito das diferentes concentrações de peróxido na morfologia, propriedades mecânica, hidrofiliabilidade, e comportamento tribológico do esmalte, permitiu concluir que o tratamento de branqueamento conduz a:

- a) Aumento da rugosidade superficial. O menor aumento de rugosidade foi obtido para 15%.
- b) Diminuição da dureza do esmalte. As três concentrações provocaram uma diminuição significativa na dureza do esmalte. As diferenças entre as durezas são pequenas, mas é possível verificar que, em termos médios as amostras sujeitas a tratamento com 15% apresentam a menor diminuição.
- c) Alteração pouco significativa da hidrofiliabilidade da superfície do esmalte. Observou-se uma ligeira diminuição dos ângulos de contacto relativamente ao estado inicial do esmalte.
- d) Aumento do coeficiente de atrito e do desgaste. O peróxido a 35% foi o que mais contribuiu para o aumento destes parâmetros. O menor volume de desgaste foi obtido para 15%.

De forma global os resultados demonstram que existe uma concentração de peróxido para a qual os aspectos nefastos de exposição a este são minimizados. Para as concentrações estudadas a solução branqueadora, à base de peróxido de hidrogénio a 15% é aquela que produz menores alterações nas propriedades do esmalte após branqueamento. Isto poderá dever-se ao facto de existirem diferenças no valor de pH das diferentes soluções branqueadoras.

De qualquer forma, são necessários mais estudos para aprofundar o conhecimento sobre os mecanismos de branqueamento assim como otimizar o processo.

4.2 Trabalhos futuros

Em trabalhos futuros será importante:

- Estudar as alterações nas propriedades morfológicas, mecânicas e tribológicas ao longo do processo de branqueamento;
- Testar vários pH por forma a se encontrar um compromisso entre o valor de pH e o potencial oxidativo do peróxido, que minimize os danos provocados no esmalte;
- Estudar o efeito da aplicação de fluor aos dentes antes de cada sessão de tratamento;
- Estudar o efeito da aplicação de fosfato de cálcio na superfície do dente antes do tratamento de branqueamento;
- Fazer testes de mastigação por forma a se estimarem volumes de desgaste mais realistas.
- Aprofundar o conhecimento do processo de branqueamento utilizando outras técnicas, tais como microtomografia computadorizada e microscopia de Raman.

Referências bibliográficas

- [1] R. Lewis e R. Dwyer-Joyce, "Wear of human teeth: A tribological perspective," *Journal of Engineering Tribology*, pp. 1-18, 2005.
- [2] S. Roy e B. Basu, "Mechanical and tribological characterization of human tooth," *Materials Characterization*, pp. 747 - 756, 2008.
- [3] Z. Zhou e J. Zheng, "Tribology of dental materials: a review," *Journal of Physics D: Applied Physics*, p. 22pp, 2008.
- [4] A. Freitas, "Análise da manutenção de integridade estrutural de órgãos dentários e a influência de diferentes métodos de descontaminação e armazenamento," *Universidade de São Paulo*, pp. 49-51, 2011.
- [5] G. V. Lubarsky, R. A. D'Sa, S. Deb, B. J. Meenan e P. Lemoine, "The Role of Enamel Proteins in Protecting Mature Human Enamel Against Acidic Environments: A Double Layer Force Spectroscopy Study," *Biointerphases*, vol. 7, n.º 14, pp. 1-8, 2012.
- [6] P. L. R. da Costa, "Implantes em Zircônio: Uma solução de futuro," Universidade Fernando Pessoa, Faculdade de Ciências da Saúde, Porto, 2009.
- [7] J. Park e R. Lakes, "Ceramic Implant Materials," em *Biomaterials: An introduction*, 3rd ed., Nova Iorque, Springer New York, 2007, pp. 139-171.
- [8] "Accuratus Ceramic Corporation - YTZP Tetragonal Zirconia Polycrystal Material Properties," [Online]. Available: <http://accuratus.com/pdf/YTZPprops.pdf>.
- [9] AZoM.com, "AZO MATERIALS," 16 Julho 2014. [Online]. Available: <http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=940>.
- [10] A. Hirschmann, J. Assis, J. A. D. Carvalho e M. Garcia, "Propriedades mecânicas do compósito Alumina-Zircônia".
- [11] N. Biswas, A. Dey, S. Kundu, H. Chakraborty e A. Mukhopadhyay, "Mechanical Properties of Enamel Nanocomposite," *ISRN Biomaterials*, p. 15, 2013.
- [12] G. Guidoni, M. Swain e I. Jäger, "Enamel: From brittle to ductile like tribological response," *Journal of Dentistry*, pp. 786-794, 2008.
- [13] P. F. Manicone, P. R. Iommetti e L. Raffaelli, "An overview of zirconia ceramics: Basic properties," *Journal of dentistry*, vol. 35, pp. 819-826, 2007.
- [14] I. Denrya e J. R. Kellyb, "State of the art of zirconia for dental applications," *Dental Materials*, vol. 24, p. 299–307, 2008.
- [15] J. R. Kellya e I. Denryb, "Stabilized zirconia as a structural ceramic: An overview," *Dental Materials*, vol. 24, p. 289–298, 2008.

- [16] L. Shao, D. Jiang e J. Gong, "Nanoindentation Characterization of the Hardness of Zirconia Dental Ceramics," *Advanced Engineering Materials*, vol. 15, n.º 8, pp. 704-707, 2013.
- [17] V. Naglieri, P. Palmero, L. Montanaro e J. Chevalier, "Elaboration of Alumina-Zirconia Composites: Role of the Zirconia Content on the Microstructure and Mechanical Properties," *Materials*, vol. 6, pp. 2090-2102, 2013.
- [18] A. Paula, "Efeitos de um produto de branqueamento dentário à base de peróxido de hidrogénio a 6% na mucosa gástrica de ratos," *Universidade de Coimbra*, p. 171, 2009.
- [19] M. Alqahtani, "Tooth-bleaching procedures and their controversial effects: A literature review," *The Saudi Dental Journal*, p. 33-46, 2014.
- [20] U. Lendenmann, J. Grogan e F. Oppenheim, "Saliva and Dental Pellicle-A Review," *Advances in Dental Research*, vol. 14, pp. 22-28, December 2000.
- [21] F. N. Hattab, M. A. Qudeimat e H. S. Al-Rimawi, "Dental Discoloration: An Overview," *J Esthet Dent*, vol. 11, pp. 291-310, 1999.
- [22] A. Joiner, "The bleaching of teeth: A review of the literature," *Journal of dentistry*, pp. 412-419, 2006.
- [23] J. Dahl e U. Pallesen, "Tooth Bleaching - A critical review of the biological aspects," *Crit Rev Oral Biol Med*, vol. 14, n.º 4, pp. 292-304, 2003.
- [24] J. Pan, X. Yang, K. Sun, J. Wang e P. Sun, "Tooth Bleaching Using Low Concentrations of Hydrogen Peroxide in the Presence of a Nonthermal Plasma Jet," *IEEE Transactions on plasma science*, vol. 41, n.º 2, pp. 325-329, February 2013.
- [25] K. Kawamoto e Y. Tsujimoto, "Effects of the Hydroxyl Radical and Hydrogen Peroxide on Tooth Bleaching," *Journal of Endodontics*, pp. 45-50, 2003.
- [26] L. Sun, S. Liang, Y. Sa, Z. Wang, X. Ma, T. Jiang e Y. Wang, "Surface alteration of human tooth enamel subjected to acidic and neutral 30% hydrogen peroxide," *Journal of dentistry*, vol. 39, pp. 686-692, 2011.
- [27] B. Xu, Q. Li e Y. Wang, "Effects of pH Values of Hydrogen Peroxide Bleaching Agents on Enamel Surface Properties," *Operative Dentistry*, vol. 36, n.º 5, pp. 554-562, 2011.
- [28] H. Tezel, O. Ertaş, F. Ozata, H. Dalgac e Z. Korkut, "Effect of bleaching agents on calcium loss from the enamel surface," *Quintessence Int*, vol. 38, n.º 4, pp. 339-347, 13 Mars 2007.
- [29] S. A. M. Ourique, C. A. G. Arrais, A. Cassoni, C. Ota-Tsuzuki e J. A. Rodrigues, "Effects of different concentrations of carbamide peroxide and bleaching periods on the roughness of dental ceramics," *Braz Oral Res*, vol. 25, n.º 5, pp. 453-458, September-October 2011.
- [30] E. Cangundo, "Avaliação Experimental da condição tribológica no processo de corte por arranque de aparas," *Instituto Superior Técnico*, p. 92, October 2009.

- [31] E. Sajewicz, "Effect of saliva viscosity on tribological behaviour of tooth enamel," *Tribology International*, vol. 42, p. 327–332, 2009.
- [32] C. H. Berg, M. W. Rutland e T. Arnebrant, "Lubricating Properties of the Initial Salivary Pellicle — an AFM Study," *Biofouling*, vol. 19, n.º 6, pp. 365-369, December 2003.
- [33] M. Hanning, "The protective nature of the salivary pellicle," *International Dental Journal*, vol. 52, n.º 5, pp. 417-423, 2002.
- [34] S. P. Humphrey e R. T. Williamson, "A review of saliva: Normal composition, flow, and function," *The Journal of Prosthetic Dentistry*, vol. 85, n.º 2, pp. 162-169, February 2001.
- [35] M. A. R. Buzalaf, A. R. Hannas e M. T. Kato, "Saliva and dental erosion," *J Appl Oral Sci*, vol. 20, n.º 5, pp. 493-502, 2012.
- [36] R. DeLong, "Intra-oral restorative materials wear: Rethinking the current approaches: How to measure wear," *Dental Materials*, vol. 22, pp. 702-711, 2006.
- [37] X. Hu, E. Harrington, P. M. Marquis e A. C. Shortall, "The influence of cyclic loading on the wear of a dental composite," *Biomaterials*, vol. 20, pp. 907-912, 1999.
- [38] L. H. Mair, T. A. Stolarski, R. W. Vowles e C. H. Lloyd, "Wear: mechanisms, manifestations and measurement. Report of a workshop," *Journal of Dentistry*, vol. 24, pp. 141-148, 1996.
- [39] P. Lambrechts , . K. Goovaerts, D. Bharadwaj, J. De Munck, L. Bergmans, M. Peumans e B. Van Meerbeek, "Degradation of tooth structure and restorative materials: A review," *Wear*, vol. 261, pp. 980-986, 2006.
- [40] P. Chuajedong, U. Kedjarune-Leggat, D. Kertpon, V. V. Chongsuvivat-Wong e P. Benjakul, "Associated factors of tooth wear in southern Thailand," *Journal of Oral Rehabilitation*, vol. 29, p. 997–1002, 2002.
- [41] J. Zheng e Z. R. Zhou, "Friction and wear behavior of human teeth under various wear conditions," *Tribology International*, vol. 40, p. 278–284, 2007.
- [42] N. Burak, J. A. Kaidonis, L. C. Richards e G. C. Town, "Experimental studies of human dentine wear," *Archives of Oral Biology*, vol. 44, pp. 885-887, 1999.
- [43] A. Joiner, I. Hopkinson, Y. Deng e S. Westland, "A review of tooth colour and whiteness," *Journal of Dentistry*, vol. 36s, pp. s2-s7, 2008.
- [44] R. McDonald, *Colour Physics for Industry*, 2nd ed., London: Society of Dyers and Colourists, 1997.
- [45] A. Joiner, "Tooth colour: a review of the literature," *Journal of Dentistry*, vol. 32, p. 3–12, 2004.
- [46] M. Sulieman, M. Addy, E. MacDonald e J. S. Rees, "The effect of hydrogen peroxide concentration on the outcome of tooth whitening: an in vitro study," *Journal of Dentistry*, vol. 32, p. 295–299, 2004.

- [47] R. Ivan e P. Rade, "Color Measuring Instruments," *Acta Stomatologica Naissi*, vol. 25, pp. 925-932, December 2009.
- [48] J. Takadoum, *Materials and Surface Engineering in Tribology*, Hoboken: Wiley, 2008.
- [49] S. D. Dvorak, D. D. Woodlandl e W. N. Unertl, "Nanotribometer: a new instrument for nano-scale to micron-scale friction and wear measurements," *Tribology Letters*, vol. 4, pp. 199-204, 1998.
- [50] F. ŽIVIĆ, "Nanotribometer Area of Application," *Tribology in industry*, vol. 29, n.º 3&4, pp. 29-34, 2007.
- [51] E. Varanda, M. do Prado, R. A. Simão e K. R. H. C. Dias, "Effect of In-office Bleaching Agents on the Surface Roughness and Morphology of Different Dental Composites: An AFM Study," *Microscopy Research and Technique*, vol. 76, pp. 481-485, 2013.
- [52] W. R. Bowen e N. Hilal, *Atomic Force Microscopy in Process Engineering: An Introduction to AFM for Improved Processes and Products*, Burlington: Elsevier, 2009.
- [53] Surface Roughness Measurements, [Online]. Available: http://www.kepcoinc.com/downloads/Electro_Polishing/LC_surface-roughness-measurements.pdf.
- [54] W. Zhou e Z. L. Wang, *Scanning Microscopy for Nanotechnology: Techniques and Applications*, New York: Springer, 2006.
- [55] A. J. d. S. C. Monteiro, "Revestimentos multicamada PVD com comportamento electrocrómico," *Dissertação de Mestrado Universidade do Minho*, 20 April 2005.
- [56] K. D. Vernon-Parry,, "Scanning Electron Microscopy: an introduction," *Elsevier Science Ltd.*, vol. 13, n.º 4, pp. 40-44, 2000.
- [57] O. A. Adebayo, M. F. Burrow e M. J. Tyas, "An SEM evaluation of conditioned and bonded enamel following carbamide peroxide bleaching and casein phosphopeptide-amorphous calcium phosphate (CPP-ACP) treatment," *Journal of Dentistry*, vol. 37, pp. 297-306, 2009.
- [58] S. Stadtländer, "Scanning Electron Microscopy and Transmission Electron Microscopy of Mollicutes: Challenges and Opportunities," *Modern Research and Educational Topics in Microscopy*, pp. 122-131, 2007.
- [59] M. Lazghab, K. Saleh, I. Pezron, P. Guigon e L. Komunjer, "Wettability assessment of finely divided solids," *Powder Technology*, vol. 157, pp. 79-91, 2005.
- [60] G. Bracco e B. Holst, *Surface Science Techniques*, Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2013.
- [61] D. Myers, *Surfaces, Interfaces, and Colloids: Principles and Applications*, 2nd ed., New York: Wiley-VCH, 1999.
- [62] H.-J. Butt, k. Graf e M. Kappl, *Physics and Chemistry of Interfaces*, Berlin: Wiley-VCH, 2003.

- [63] S. Nathoo, "The chemistry and mechanisms of extrinsic and intrinsic discoloration," *J Am Dent Assoc*, pp. 6S-10S, April 1997.
- [64] N. Young, P. Fairley, V. Mohan e C. Jumeaux, "A study of hydrogen peroxide chemistry and photochemistry in tea stain solution with relevance to clinical tooth whitening," *Journal of Dentistry*, vol. 40s, pp. e11-e16, 2012.
- [65] R. Lee, A. Bayne, M. Tiangco, G. Garen e A. Chow, "Prevention of tea-induced extrinsic tooth stain," *Int J Dent Hygiene*, vol. 12, pp. 267-272, 2014.
- [66] S. R. Kwon e P. W. Wertz, "Review of the Mechanism of Tooth Whitening," *Journal of Esthetic and Restorative Dentistry*, pp. 1-18, June 2015.
- [67] A. Ubaldini, M. L. Baesso, A. Medina Neto, F. Sato, A. C. Bento e R. C. Pascotto, "Hydrogen Peroxide Diffusion Dynamics in Dental Tissues," *J Dent Res*, vol. 92, n.º 7, pp. 661-665, 2013.
- [68] A. R. Davari, A. R. Danesh Kazemi AR, E. Ataei, M. Vatanpour e H. Abdollahi, "Effects of Bleaching and Remineralising Agents on the Surface Hardness of Enamel," *J Dent Shiraz Univ Med Scien*, vol. 13, n.º 4, pp. 156-163, 2012.
- [69] V. Girija e H. C.-Y. Stephen, "Characterization of lipid in mature enamel using confocal laser scanning microscopy," *Journal of Dentistry*, vol. 31, pp. 303-311, 2003.
- [70] J. Camps, H. de Franceschi, F. Idir, C. Roland e I. About, "Time-Course Diffusion of Hydrogen Peroxide Through Human Dentin: Clinical Significance for Young Tooth Internal Bleaching," *Joe*, vol. 33, n.º 4, pp. 455-459, April 2007.
- [71] O. Gökay, A. Müjdeci e E. Algin, "Peroxide Penetration into the Pulp from Whitening Strips," *Journal of Endodontics*, vol. 30, n.º 12, pp. 887-889, December 2004.
- [72] R. Palo, M. Valera, S. Camargo, C. Camargo, P. Cardoso, M. Mancini e C. Pameijer, "Peroxide penetration from the pulp chamber to the external root surface after internal bleaching," *Am J Dent*, vol. 23, n.º 3, pp. 171-174, June 2010.
- [73] S. S. Meireles, S. S. Heckmann, F. L. Leida, I. S. Santos, Á. Della Bona e F. F. Demarco, "Efficacy and Safety of 10% and 16% Carbamide Peroxide Tooth-whitening Gels: A Randomized Clinical Trial," *Operative Dentistry*, vol. 33, n.º 6, pp. 606-612, 2008.
- [74] J. C. Ontiveros e R. D. Paravina, "Color change of vital teeth exposed to bleaching performed with and without supplementary light," *Journal of Dentistry*, vol. 37, pp. 840-847, 2009.
- [75] Y. H. Kwon, M. S. Huo, K. H. Kim, S. K. Kim e Y. J. Kim, "Effects of hydrogen peroxide on the light reflectance and morphology of bovine enamel," *Journal of Oral Rehabilitation*, vol. 29, pp. 473-477, 2002.
- [76] S. Ittaturut, O. Matangkasombut e P. Thanyasrisung, "In-office bleaching gel with 35% hydrogen peroxide enhanced biofilm formation of early colonizing streptococci on human enamel," *Journal of Dentistry*, vol. 42, pp. 1480-1486, 2014.
- [77] S. Mundra, V. Mohan, J. Gwyer, N. Young, S. Franklin e L.-C. Gerhardt, "Hardness,

- friction and wear studies on hydrogen peroxide treated bovine teeth," *Tribology International*, vol. 89, pp. 109-118, 2015.
- [78] C. F. Pinto, R. de Oliveira, V. Cavalli e M. Giannini, "Peroxide bleaching agent effects on enamel surface microhardness, roughness and morphology," *Braz Oral Res*, vol. 18, n.º 4, pp. 306-311, 2004.
- [79] L. C. Mendonça, L. Z. Naves, L. d. F. R. Garcia, L. Correr-Sobrinho, C. J. Soares e P. S. Quagliatto, "Permeability, roughness and topography of enamel after bleaching: tracking channels of penetration with silver nitrate," *Braz J Oral Sci*, vol. 10, n.º 1, pp. 1-6, Mars 2011.
- [80] C. B. Miranda, C. Pagani, A. R. Benetti e F. d. S. Matuda, "Evaluation of the bleached human enamel by scanning electron microscopy," *J Appl Oral Sci*, vol. 13, n.º 2, pp. 204-211, 2005.
- [81] B. Azrak, A. Callaway, P. Kurth e B. Willershausen, "Influence of Bleaching Agents on Surface Roughness of Sound or Eroded Dental Enamel Specimens," *J Esthet Restor Dent*, vol. 22, pp. 391-401, 2010.
- [82] A. de Arruda, P. dos Santos, R. Sundfeld, S. Berger e A. Briso, "Effect of Hydrogen Peroxide at 35% on the Morphology of Enamel and Interference in the De-remineralization Process: An In Situ Study," *Operative Dentistry*, vol. 37, n.º 5, pp. 518-525, 2012.
- [83] R. P. Barron, R. P. Carmichael, M. A. Marcon e G. K. Sándor, "Dental Erosion in Gastroesophageal Reflux Disease," *J Can Dent Assoc*, vol. 69, n.º 2, pp. 84-89, 2003.
- [84] C. Dawes, "What Is the Critical pH and Why Does a Tooth Dissolve in Acid?," *Journal of the Canadian Dental Association*, vol. 69, n.º 11, p. 722-724, December 2003.
- [85] A. Joiner, "Review of the effects of peroxide on enamel and dentine properties," *Journal of Dentistry*, vol. 35, pp. 889-896, 2007.
- [86] T. G. Wilson e B. Love, "Clinical effectiveness of fluoride-releasing elastomers.II. Enamel microhardness levels," *American Journal of Orthodontic's and Dentofacial Orthopedics*, vol. 107, n.º 4, pp. 379-381, April 1995.
- [87] M. d. P. Gutiérrez-Salazara e J. Reyes-Gasga, "Microhardness and Chemical Composition of Human Tooth," *Materials Research*, vol. 6, n.º 3, pp. 367-373, 2003.
- [88] S. Al-Salehi, D. Wood e P. Hatton, "The effect of 24 h non-stop hydrogen peroxide concentration on bovine enamel and dentine mineral content and microhardness," *Journal of Dentistry*, vol. 35, pp. 845-850, 2007.
- [89] S. X. S. Costa, A. B. Buss, A. N. d. S. Rastelli, L. d. C. M. Loffredo, M. Ferrarezi de Andrade e V. S. Bagnato, "Effect of Four Bleaching Regimens on Color Changes and Microhardness of Dental Nanofilled Composite," *International Journal of Dentistry*, vol. 2009, pp. 1-7, 2009.
- [90] I. Lewinstein, N. Fuhrer, N. Churaru e H. Cardash, "Effect of different peroxide bleaching regimens and subsequent fluoridation on the hardness of human enamel and dentin," *The Journal of Prosthetic Dentistry*, vol. 92, n.º 4, pp. 337-342, 2004.

- [91] H. Götz, H. Duschner, D. J. White e M. A. Klukowska, "Effects of elevated hydrogen peroxide 'strip' bleaching on surface and subsurface enamel including subsurface histomorphology, micro-chemical composition and fluorescence changes," *Journal of Dentistry*, vol. 35, pp. 457-466, 2007.
- [92] C. Zantner, N. Beheim-Schwarzbach, K. Neumann e A. M. Kielbassa, "Surface microhardness of enamel after different home bleaching procedures," *Dental Materials*, vol. 23, pp. 243-250, 2007.
- [93] G. Lopes, L. Bonissoni, L. Baratieri, L. Vieira e S. J. Monteiro, "Effect of bleaching agents on the hardness and morphology of enamel," *J Esthet Restor Dent*, vol. 14, n.º 1, pp. 24-30, 2002.
- [94] F. Araujo, L. Baratieri e É. Araújo, "In Situ Study of In-office Bleaching Procedures Using Light Sources on Human Enamel Microhardness," *Operative Dentistry*, vol. 35, n.º 2, pp. 139-146, 2010.
- [95] I. Potocnik, L. Kosec e D. Gaspersic, "Effect of 10% Carbamicle Peroxide Bleaching Gel on Enamel Microhardness, Microstructure, and Mineral Content," *Journal of Endodontics*, vol. 26, n.º 4, pp. 203-206, April 2000.
- [96] C. Hegedüs, T. Bistey, E. Flóra-Nagy, G. Keszthelyia e A. Jenei, "An atomic force microscopy study on the effect of bleaching agents on enamel surface," *Journal of Dentistry*, vol. 27, pp. 509-515, 1999.
- [97] I. Izquierdo-Barba, C. Torres-Rodríguez, E. Matesanz e M. Vallet-Regí, "New approach to determine the morphological and structural changes in the enamel as consequence of dental bleaching," *Materials Letters*, vol. 141, pp. 302-306, 2015.
- [98] H. M. Elfallah, L. E. Bertassoni, N. Charadram, C. Rathsam e M. V. Swain, "Effect of tooth bleaching agents on protein content and mechanical properties of dental enamel," *Acta Biomaterialia*, vol. 20, pp. 120-128, 2015.
- [99] M. Yahyazadehfar e D. Arola, "The role of organic proteins on the crack growth resistance of human enamel," *Acta Biomaterialia*, vol. 19, pp. 33-45, 2015.
- [100] G. E. Tiznado-Orozco, J. Reyes-Gasga, F. Elefterie, C. Beyens, U. Maschke e E. F. Brès, "Wettability modification of human tooth surface by water and UV and electron-beam radiation," *Materials Science and Engineering C*, vol. 57, pp. 133-146, 2015.
- [101] C. G. Figueiredo-Pina, N. Patas, J. Canhoto, R. Cláudio, S. M. Olhero, A. P. Serro, A. C. Ferro e M. Guedes, "Tribological behaviour of unveneered and veneered lithium disilicate dental material," *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*, vol. 53, pp. 226-238, 2016.
- [102] J. Weizhong, Q. Huichun, F. Qianqian e L. Xiaoping, "Study on the Hydrophobic Property of Enamel Surface," n.d., pp. 1.12, n.d.
- [103] C. J. Tredwin, A. M. Young, G. Georgiou, S.-H. Shin, H.-W. Kim e J. C. Knowles, "Hydroxyapatite, fluor-hydroxyapatite and fluorapatite produced via the sol-gel method. Optimisation, characterisation and rheology," *Dental Materials*, vol. 29, pp. 166-173, 2013.

- [104] A. Tsujimoto, M. Iwasa, Y. Shimamura, R. Murayama, T. Takamizawa e M. Miyazaki, "Enamel bonding of single-step self-etch adhesives: Influence of surface energy characteristics," *Journal of Dentistry*, vol. 38, pp. 123-130, 2010.
- [105] J. Zheng, L. Q. Weng, M. Y. Shi, J. Zhou, L. C. Hua, L. M. Qian e Z. R. Zhou, "Effect of water content on the nanomechanical properties and microtribological behaviour of human tooth enamel," *Wear*, vol. 301, pp. 316-323, 2013.
- [106] J. A. Arsecularatne e M. Hoffman, "Ceramic-like wear behaviour of human dental enamel," *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*, vol. 8, pp. 47-57, 2012.
- [107] C. G. Figueiredo-Pina, A. Monteiro, M. Guedes, A. Maurício, A. P. Serro, A. Ramalho e C. Santos, "Effect of feldspar porcelain coating upon the wear behavior of zirconia dental crowns," *Wear*, vol. 297, pp. 872-877, 2013.
- [108] M. A. Garrido, I. Giráldez, L. Ceballos, M. T. Gómez del Río e J. Rodríguez, "Nanotribological behaviour of tooth enamel rod affected by bleaching treatment," *Wear*, vol. 271, pp. 2334-2339, 2011.
- [109] J. Zheng, Z. R. Zhou, J. Zhang, H. Li e H. Y. Yu, "On the friction and wear behaviour of human tooth enamel and dentin," *Wear*, vol. 255, pp. 967-974, 2003.