

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas

Tese de Doutorado

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO
DE FOSFATO DE CÁLCIO FLUORETADO PARA
APLICAÇÃO EM ESMALTE DENTÁRIO**

Autora: Marise de Oliveira
Orientador: Prof. Herman Sander Mansur

Belo Horizonte - 2007

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas

Marise de Oliveira

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO
DE FOSFATO DE CÁLCIO FLUORETADO PARA
APLICAÇÃO EM ESMALTE DENTÁRIO**

**Tese de Doutorado apresentada ao
Curso de Pós-Graduação em Engenharia
Metalúrgica e de Minas da Universidade Federal
de Minas Gerais.**

**Área de concentração: Ciência e Engenharia de Materiais
Orientador: Prof. Herman Sander Mansur**

**Belo Horizonte
Escola de Engenharia da UFMG
2007**

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Herman Sander Mansur, do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFMG, pela compreensão diante das dificuldades surgidas em meu local de trabalho, incentivo, estratégias, suporte científico e apoio;

Ao Hadesh, mestre de yoga, que nos momentos de insegurança, fragilidade, medo, tensão e incerteza, mostrou disponibilidade para me acalmar e mostrar a direção;

Ao Professor Dagoberto, por permitir a utilização do MEV/EDS em cujas imagens meu trabalho se baseou e a disponibilização do aparelho de testes de microdureza Vickers e do laboratório para preparo de amostras.

Ao Professor Bernardo, que soube me receber com tranquilidade e disponibilidade nos momentos de urgência no trabalho, mesmo com agenda completa.

Aos técnicos Fernando e Marcílio, pelas perguntas constantes;

Aos colegas da UFVJM Harriman, Alexandre e Donaldo pela ajuda na solução de dúvidas no campo da Química e utilização dos laboratórios;

Aos colegas da UFMG Janaína e Ezequiel pela colaboração;

Às funcionárias Andréia Bicalho, Patrícia Azevedo, Ilda, Néelson e D. Efigênia do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFMG, pelo apoio nos testes de DRX, MEV, CYCLOSIZER e burocracias.

Aos meus pais, pelo suporte emocional e de infra-estrutura na agilização das tarefas diárias.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	VIII
LISTA DE TABELAS.....	XIX
LISTA DE ABREVIÇÕES	XXI
RESUMO	XXII
ABSTRACT	XXIII
CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 2: OBJETIVO GERAL	4
2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	4
CAPÍTULO 3: REVISÃO TEMÁTICA	5
3.1 A ENGENHARIA DE TECIDOS	7
3.1.1 O POTENCIAL ECONÔMICO	9
3.1.2 AS PESQUISAS NA RESTAURAÇÃO DE TECIDOS	10
3.2 A FORMAÇÃO DOS BIOMINERAIS	13
3.2.1 O MECANISMO REGULATÓRIO	17
3.2.2 OS FOSFATOS DE CÁLCIO (CAP).....	18
3.3 OS DENTES	26
3.3.1 O ESMALTE.....	31
3.4 OS MÉTODOS MODIFICADORES DA SUPERFÍCIE DO ESMALTE.....	45
3.4.1 O CONDICIONAMENTO ÁCIDO CONVENCIONAL	46
3.4.2 OS RECOBRIMENTOS.....	50
3.5 OS BIOMATERIAIS DENTÁRIOS	68
3.6 AS PROPRIEDADES DOS MATERIAIS	72
3.6.1 OS TESTES MECÂNICOS	73
3.7 OS PROCEDIMENTOS QUE, POTENCIALMENTE, UTILIZARIAM O CRESCIMENTO DE CRISTAIS.....	76
3.7.1 A PREVENÇÃO E A RESTAURAÇÃO DE LESÕES DE CÁRIE INCIPIENTE EM ESMALTE DENTÁRIO.....	76
3.7.2 O CLAREAMENTO DENTÁRIO	77

3.7.3 AS FACETAS LAMINADAS EM RESINA E EM PORCELANA.....	78
3.7.4 A COLAGEM DIRETA DE ACESSÓRIOS ORTODÔNTICOS.....	79
3.8 A CARACTERIZAÇÃO.....	80
3.9 A ÉTICA.....	83
CAPÍTULO 4: METODOLOGIA.....	85
4.1 AS SÍNTESES DOS PÓS.....	85
4.1.1 ROTA 1 (R1) PARA SÍNTESE DE HA - $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	85
4.1.2 ROTA 2 (R2) PARA SÍNTESE DE BTCP - $Ca_3(PO_4)_2$	88
4.2 A MODIFICAÇÃO DE PARÂMETROS DE SÍNTESE.....	90
4.2.1 A AGITAÇÃO MAGNÉTICA.....	90
4.2.2 A ORDEM DE ADIÇÃO DOS REAGENTES.....	91
4.2.3 A MOLARIDADE DOS REAGENTES.....	91
4.2.4 O TRATAMENTO TÉRMICO DAS AMOSTRAS.....	91
4.3 A CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS.....	91
4.3.1 A COMPOSIÇÃO QUÍMICA ELEMENTAR.....	91
4.3.2 A ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO (FTIR).....	92
4.3.3 A DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	92
4.3.4 A MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DE RAIOS X.....	95
4.4 A SÍNTESE DAS PASTAS DE F-CAP.....	95
4.4.1 AS SOLUÇÕES UTILIZADAS.....	96
4.4.2 A OBTENÇÃO DOS PÓS FLUORETADOS.....	96
4.4.3 A CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS FLUORETADOS.....	96
4.4.4 A OBTENÇÃO DAS PASTAS.....	97
4.5 O PROCESSO DE RECOBRIMENTO.....	98
4.5.1 A AMOSTRAGEM.....	99
4.6 A MODIFICAÇÃO DOS PARÂMETROS DE SÍNTESE DAS PASTAS.....	103
4.6.1 O NÚMERO DE APLICAÇÃO DAS PASTAS.....	103
4.6.2 A CRISTALINIDADE DO BIOMATERIAL F-CAP.....	103
4.6.3 A SOLUBILIDADE DO BIOMATERIAL F-CAP.....	103
4.6.4 O TAMANHO DE PARTÍCULAS.....	104
4.6.5 O SUBSTRATO.....	104

4.7 A CARACTERIZAÇÃO DO SISTEMA ESMALTE - INTERFACE - RECOBRIMENTO	104
4.8 O TESTE MECÂNICO DE MICRODUREZA VICKERS	106
CAPÍTULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÃO	108
5.1 A COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS PASTAS DE F-CAP	108
5.1.1 A COMPOSIÇÃO DA SOLUÇÃO A	108
5.1.2 A COMPOSIÇÃO DOS PÓS CAP E F-CAP	109
5.2 A ANÁLISE QUÍMICA DOS GRUPOS FUNCIONAIS	114
5.3 A ANÁLISE DAS FASES PRESENTES NAS AMOSTRAS (DRX)	121
5.4 A ANÁLISE MORFOLÓGICA DOS PÓS ATRAVÉS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E EDS	131
5.5 A CARACTERIZAÇÃO QUÍMICO-MORFOLÓGICA DO SISTEMA SUBSTRATO-INTERFACE-RECOBRIMENTO	133
5.5.1 AS IMAGENS RADIOGRÁFICAS	133
5.5.2 AS IMAGENS FOTOGRÁFICAS	134
5.5.3 AS IMAGENS DE MICROSCOPIA ÓPTICA (MO)	138
5.5.4 AS IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E EDS	138
5.5.5 AS IMAGENS DE AFM	157
5.6 A MODIFICAÇÃO DOS PARÂMETROS DE SÍNTESE DAS PASTAS	160
5.6.1 O NÚMERO DE APLICAÇÕES DAS PASTAS	160
5.6.2 A MODIFICAÇÃO DA CRISTALINIDADE DOS COMPOSTOS CAP	162
5.6.3 A MODIFICAÇÃO DA SOLUBILIDADE DO BIOMATERIAL CAP	162
5.6.4 A MODIFICAÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULAS	164
5.6.5 A MODIFICAÇÃO DO SUBSTRATO	167
5.7 A MICRODUREZA VICKERS	171
5.8 OS TESTES ESTATÍSTICOS	176
5.8.1 A COMPARAÇÃO ENTRE A ESPESSURA DOS RECOBRIMENTOS	176
5.8.2 A CORRELAÇÃO ENTRE O TAMANHO DAS PARTÍCULAS E A ESPESSURA DOS RECOBRIMENTOS	178
CAPÍTULO 6: CONCLUSÕES	183
6.1 CONCLUSÕES RELACIONADAS À OBTENÇÃO DOS PÓS DE CAP	183

6.2 CONCLUSÕES RELACIONADAS À OBTENÇÃO DOS RECOBRIMENTOS DE F-CAP	183
CAPÍTULO 7: CONTRIBUIÇÕES ORIGINAIS AO CONHECIMENTO.....	186
CAPÍTULO 8: RELEVÂNCIA DOS RESULTADOS	187
CAPÍTULO 9: TRABALHOS FUTUROS	188
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	190

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1. Desenho representativo da punição de Prometeu por Olympus.....	6
Figura 3.2. Representação esquemática de laboratório de Engenharia de Tecidos	8
Figura 3.3 Diagrama da formação dos biomateriais CaP e seu empacotamento com as moléculas orgânicas.....	13
Figura 3.4. Esquema da localização da fase mineral na fibrila de colágeno	15
Figura 3.5 Superfície vestibular de molar superior com depósito de calcificação anormal chamado tártaro dentário.....	17
Figura 3.6 Gráfico de precipitação-dissolução de fases CaP	20
Figura 3.7 Imagem de MEV mostrando β TCP sinterizado a 1100°C.....	21
Figura 3.8 Geometria e dimensões da célula unitária de um cristal de HA.....	22
Figura 3.9 Estrutura idealizada de cristal de HA vista pelo eixo <i>c</i> , para três células unitárias.....	23
Figura 3.10 Diagrama da estrutura da HA, mostrando a disposição dos íons no cristal e as pontes de hidrogênio entre os íons OH ⁻	24
Figura 3.11 Imagem de MEV, mostrando o formato colunar das partículas de HA e a união entre elas (seta) após tratamento térmico a 900°C.....	25
Figura 3.12 Representação esquemática da anatomia em dente anterior.....	29
Figura 3.13 Diagrama de dente posterior de humanos mostrando o formato sulcado da superfície oclusal e as estruturas do esmalte, da dentina e da polpa.....	30
Figura 3.14 Representação esquemática de formação do esmalte.....	32
Figura 3.15 Imagem de AFM mostrando os cristais do esmalte dentário longos e formados	

por partículas esféricas.....	33
Figura 3.16 Imagens de AFM mostrando a evolução da formação de cristais de HA.....	34
Figura 3.17 Desenho esquemático de prismas de esmalte dentário evidenciando a disposição empacotada dos cristais de HA.....	35
Figura 3.18 Imagem de TEM mostrando a similaridade do tamanho dos cristais de HA na cauda de um prisma de esmalte.....	35
Figura 3.19 Imagem de MEV mostrando a regularidade de posicionamento dos cristais nos prismas do esmalte dentário.....	36
Figura 3.20 Imagem de AFM de esmalte dentário, evidenciando o formato dos prismas..	36
Figura 3.21 Estrutura prismática do esmalte que se estende da junção amelo-dentinária até a superfície do dente, em visão externa.....	37
Figura 3.22 A espessura do esmalte.....	38
Figura 3.23 Fotografia de estruturas dentárias incluindo esmalte, dentina e polpa	39
Figura 3.24 Diagrama esquemático do processo de cárie dentária.....	40
Figura 3.25 Gráfico do pH da placa dentária antes e após a ingestão de glicose.....	41
Figura 3.26 A estrutura da superfície dos cristais muda com o aumento da quantidade de flúor (de cima para baixo de OCP a FA).....	45
Figura 3.27 Algumas reações químicas relevantes no processo de utilização do flúor nos dentes	46
Figura 3.28 Formação de “tags” (T) ou espículas de resina na superfície do esmalte.....	50
Figura 3.29 Imagem de MEV evidenciando o aspecto da superfície do esmalte atacada com ácido fosfórico a 37% por 30 segundos.....	51
Figura 3.30 Cristal de fosfato de cálcio formado sobre a estrutura dentária devido a um	

condicionamento ácido por tempo prolongado.....	52
Figura 3.31 Superfície de dois materiais sólidos sendo forçados a um contato íntimo.....	55
Figura 3.32 Representação esquemática mostrando um bom molhamento de superfície e a conseqüente adaptação íntima do líquido com a superfície sólida.....	56
Figura 3.33 Limpeza da superfície para adesão.....	57
Figura 3.34 Endurecimento do material adesivo na superfície do material sólido.....	57
Figura 3.35 Tipos de adesão entre materiais.....	58
Figura 3.36 Alguns tipos de interações entre superfícies sólidas observadas nas interfaces.....	60
Figura 3.37 Adaptação de desenho esquemático mostrando as interfaces presentes na união entre o esmalte e os adesivos dentários.....	61
Figura 3.38 Diagrama de nucleação de sólidos	62
Figura 3.39 Imagem de MEV mostrando a disposição esferulítica e aleatória dos cristais.....	66
Figura 3.40 Imagens das esferas do compósito de gelatina e fluorapatita.....	67
Figura 3.41 Formação de compósito de gelatina e fluorapatita.....	68
Figura 3.42 Imagem de TEM mostrando a união entre a camada de crescimento de cristais e o esmalte dentário.....	69
Figura 3.43 Imagens de AFM mostrando o cristal de HA (a) do esmalte dentário natural e (b) do esmalte sintético.....	70
Figura 3.44 Imagem com resolução atômica de TEM de um cristal da camada neoformada, revelando duas periodicidades de rede.....	71
Figura 3.45 Diagrama de uma restauração metálica fundida, adaptada sobre dente preparado.....	73

Figura 3.46 Imagem de estrutura microscópica de material compósito com partículas irregulares em escuro.....	76
Figura 3.47 Os três modos básicos de aplicação de carga	79
Figura 3.48 Gráfico tensão-deformação para esmalte e dentina submetidos à compressão.....	80
Figura 3.49 O endentador Pirâmide de Diamante Vickers	81
Figura 3.50 Fotografia evidenciando os sulcos existentes nas superfícies oclusais em dentes posteriores humanos.....	83
Figura 3.51 Fotografias mostrando a seqüência de cortes profundos do esmalte dentário em preparação do dente para a colocação de faceta de porcelana.....	86
Figura 3.52 Fotografia de aparelhagem ortodôntica fixa através de colagem direta de acessórios.....	87
Figura 4.1 Fluxograma da R 1 para a síntese de HA.....	85
Figura 4.2 Fluxograma para a síntese de β TCP.....	88
Figura 4.3 Difratoograma com a área total de amostra de HA 110	101
Figura 4.4 Difratoograma anterior com a área da porção amorfa evidenciada	101
Figura 4.5 Fluxograma para a obtenção das pastas de F-CaP.....	98
Figura 4. 6 Fluxograma com a seqüência de procedimentos para a obtenção do recobrimento.....	100
Figura 4.7 Diagrama de formação de depósito de cristais de F - CaP.....	101
Figura 4.8 O endentador Pirâmide de Diamante Vickers.....	107
Figura 5.1 Espectros de cromatografia aniônica evidenciando a presença do fluoreto (seta).	

Em A, HA sem fluoretação e em B, HA fluoretada.....	117
Figura 5.2 Espectro de cromatografia dos biomateriais β TCP (A) e F- β TCP (B), mostrando a presença de traços de fluoreto em sua composição.....	117
Figura 5.3 Gráfico comparativo da presença de flúor nas amostras de HA, F-HA, β TCP e F- β TCP. A linha tracejada delimita a presença de flúor nas amostras.....	
Figura 5.4 Diagrama de formação de ligações de hidrogênio entre os átomos de F incorporados na rede da HA e as OH da mesma molécula	120
Figura 5.5 Espectro total da amostra de HA no infravermelho com os grupos funcionais e o número de onda (HA 900)	122
Figura 5.6 Espectro total de amostra de β TCP com os grupos funcionais e o número de onda evidenciados.....	123
Figura 5.7 Superposição de espectros em FTIR de amostras de HA e β TCP mostrando a comparação entre os picos e evidenciando a semelhança entre os compostos formados como também as diferenças entre eles (elipses).....	124
Figura 5.8 Espectros de FTIR mostrando a localização da banda relativa ao OH estrutural em HA e em F-HA. A substituição de algumas OH por F fizeram com que a banda do OH deslocasse para a direita	126
Figura 5.9 Secção da figura anterior, em aumento maior, evidenciando o deslocamento do pico referente à hidroxila estrutural, desviando para a região de menor energia de $3568,62\text{cm}^{-1}$ para $3,540,61\text{cm}^{-1}$ (HA azul e F-HA preto).....	126
Figura 5.10 Espectro de DRX da amostra do reagente $\text{Ca}(\text{OH})_2$	127
Figura 5.11 Espectro de DRX da amostra do reagente $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	127
Figura 5.12 Espectro de DRX da amostra do reagente $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	128
Figura 5.13 Espectro de DRX da amostra do reagente $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	129
Figura 5.14 Espectro de DRX de HA da literatura e espectros de DRX das amostras de HA e F-HA tratadas a 110°C , evidenciando semelhança entre os picos.....	129

- Figura 5.15 Superposição de 3 espectros de DRX de amostras de HA evidenciando a coincidência da localização (2θ) e intensidade dos picos, constatando assim a obtenção do mesmo material (amostras HA 900) 130
- Figura 5.16 Espectros de HA com grande porcentagem de material cristalino 130
- Figura 5.17 A figura mostra a comparação entre a largura dos picos dos espectros de uma mesma amostra tratada a 25°C, 110°C e 900°C..... 131
- Figura 5.18 Superposição de espectros das amostras dos pós de F-HA..... 132
- Figura 5.19. Superposição de 3 espectros de DRX evidenciando a coincidência dos picos de amostras de β TCP puro (amostras R2) 133
- Figura 5.20 Espectros de β TCP da literatura, de β TCP deste trabalho e de F- β TCP..... 134
- Figura 5.21. A figura mostra difratogramas com material bifásico (\bullet HA; β β TCP) tanto na R1 quanto na R2 135
- Figura 5.22 Espectro de 3 amostras de F-HA 110, esmalte e recobrimento mostrando a comparação entre eles onde (.) são picos de HA e (β) são picos de β TCP.... 136
- Figura 5.23 A imagem mostra o formato aglomerado granular do pó sintetizado (25.000 X) em A e o EDS em B evidenciando os componentes majoritários Ca e P em picos intensos, sugerindo a formação de HA 137
- Figura 5.24 Imagem de MEV mostrando partículas de HA dispersas, em formato de varetas. Aumento de 50.000 X 138
- Figura 5.25. Imagem de MEV, mostrando o formato colunar das partículas e a união entre elas (seta) após tratamento térmico a 1000°C. 25.000 X (amostra β TCP)... 138
- Figura 5.26 Mostra a radiografia de dois dentes vistos pela superfície proximal 151
- Figura 5.27 Fotografia da superfície V de um dente tratado com o crescimento de cristais e com uma restauração de resina composta na região cervical 152
- Figura 5.28 Fotografia de dente tratado com a técnica de crescimento de cristais na metade incisal..... 153
- Figura 5.29 Fotografias da superfície V da AM 2 tratada por crescimento de cristais na superfície V. Observar a porção incisal da amostra mais esbranquiçada e o

- brilho idêntico ao brilho do esmalte (AM 13)..... 153
- Figura 5.30 A imagem mostra a fotografia de um dente pela face V com lesão de cárie incipiente em esmalte dentário (A) e a restauração da lesão com a aplicação do recobrimento em B (seta) (AM 14)..... 154
- Figura 5.31 A imagem de MO mostra uma camada de material esbranquiçado, correspondente ao recobrimento de F-HA, entre o esmalte e a resina de inclusão (R) da amostra (AM 4) Em B, a situação se repete (AM 7)..... 155
- Figura 5.32 Imagens com aumento de 5.000 vezes, mostrando à esquerda, orifícios correspondentes a canalículos dentinários e à direita, linhas paralelas entre si correspondentes aos prismas de esmalte 156
- Figura 5.33 As imagens do condicionamento com ácido fosfórico a 37%, por 30 segundos, em visão oblíqua e superficial do esmalte 157
- Figura 5.34 Espectro de EDS de esmalte natural..... 157
- Figura 5.35 Imagens em que a espessura da superfície V da AM 01 é medida (A) e as partículas cilíndricas do esmalte natural são observadas dispersas em estrutura desorganizada..... 158
- Figura 5.36 Imagens mostrando a espessura da camada de recobrimento na V (A) e na L (B) da AM 02..... 159
- Figura 5.37 Imagens mostrando, em visão superficial da face V, o limite nítido entre a região tratada (branca) e a região protegida pela fita adesiva (cinza) 159
- Figura 5.38 Espectro de EDS do recobrimento..... 160
- Figura 5.39 Imagem que evidencia a diferença entre o comportamento do biomaterial e do esmalte dentário natural, em relação ao desgaste feito por lixa (AM 09)..... 160
- Figura 5.40 Aumento da imagem da figura anterior mostrando a diferença relativa ao comportamento dos materiais de forma mais evidente (AM 09) 161
- Figura 5.41 Imagem mostrando a secção longitudinal do dente, evidenciando a camada de recobrimento nas superfícies V (V- F-HA 900) e L (L, F- β TCP) do esmalte (setas). O esmalte (E) e a dentina (D) também são evidenciados. Aumento de 50 vezes (AM 04)..... 161

- Figura 5.42 Imagens da superfície V em três aumentos diferentes. Em A, aumento de 100 vezes, em B aumento de 500 vezes e em C, aumento de 1000 vezes. Em B, a espessura da camada de recobrimento mediu 85,5 μ m (AM 04)..... 162
- Figura 5.43 Imagem mostrando a superfície V da AM 04. Evidencia a espessura do biomaterial formado. Na região superficial, o biomaterial parece um aglomerado mais homogêneo que na região da interface..... 162
- Figura 5.44 Imagem mostrando a superfície L da AM 04 e a espessura média da camada do recobrimento de F- β TCP..... 163
- Figura 5.45 . As partículas esféricas do recobrimento se agrupam de forma variada (seta) e, às vezes, se assemelham aos agrupamentos de partículas do esmalte (AM 07, V)..... 163
- Figura 5.46 Imagens mostrando os aglomerados das partículas formadas na camada de recobrimento (A) e os aglomerados das partículas do esmalte dentário (B). A diferença entre o biomaterial do recobrimento e do dente ficou evidente tanto no formato dos aglomerados das partículas como na disposição dos mesmos (AM 04, AM 07 e AM 10)..... 164
- Figura 5.47 Imagem mostrando a interface entre o recobrimento (F-HA 900) e o esmalte dentário natural (E). O limite entre as duas estruturas é nítido sendo que a camada de recobrimento apresentou aglomerados de partículas arredondadas formando grumos e o esmalte com aglomerados cilíndricos, dispostas em conformidade com a literatura (AM 04)..... 165
- Figura 5.48 Imagem da interface da AM 10, repetindo as características encontradas na interface da AM 04..... 166
- Figura 5.49 Imagens da interface entre o esmalte dentário e o recobrimento, evidenciando a região dos prismas do esmalte, a região onde há prismas e recobrimento (seta) e a região onde há apenas o recobrimento. Em A, aumento de 500 X, em B, aumento de 1000 X, em C, aumento de 1500 X e em D, aumento de 5000 X (AM 09). Em C e D, alguns defeitos podem ser vistos..... 167
- Figura 5.50 Imagem da região da interface com três medidas de zona de superposição, onde há prismas e material do recobrimento simultaneamente. Esta imagem mostra a maior medida da zona de superposição (AM 09)..... 167
- Figura 5.51 As imagens mostram a região da interface entre o esmalte dentário e o recobrimento na AM 04 (A), AM 07 (B) e AM 10 (C)..... 168
- Figura 5.52 Imagem da interface associada a diagrama do sistema esmalte-interface-

- recobrimento onde REC é o recobrimento, INT é a interface e ESM é o esmalte dentário com a estrutura de prismas..... 169
- Figura 5.53 Imagem da interface dente-restauração na qual se observa a resina da restauração dentária (R) e o esmalte dentário (E) (AM 002)..... 170
- Figura 5.54. A aglomeração das partículas arredondadas aconteceu no recobrimento com o biomaterial F-HA 900 (A, AM 04 V), com o biomaterial F-HA 110 (B, AM 10 L) e com o biomaterial F- β TCP (C, AM 04 L)..... 170
- Figura 5.55 Imagens que mostram cristais de CaP formados na superfície das amostras AM 04 (A), AM 07 (B) e AM 13 (C)..... 171
- Figura 5.56 Imagem e espectro de EDS do biomaterial na superfície da AM 05..... 171
- Figura 5.57 Imagem de MEV associada ao EDS indicando a região do sistema esmalte-interface-recobrimento. A linha vermelha à esquerda indica a região da varredura do aparelho. A linha preta vertical que aparece na imagem da esquerda e da direita indica a coincidência do final da estrutura prismática com a inflexão da linha da presença dos elementos Ca e P. O O foi utilizado como linha base para a análise (AM 14)..... 172
- Figura 5.58 Imagens mostrando em A, o esmalte dentário e em B, o recobrimento..... 175
- Figura 5.59 Imagens mostrando o formato e o tamanho das partículas do esmalte em A e as partículas do recobrimento em B..... 176
- Figura 5.60 Imagens que mostram a interface entre o dente e o recobrimento. Em A, esmalte dentário (E) e o início das formações do recobrimento. Em B e C, deslocamento da amostra evidenciando o limite entre o esmalte dentário (E) e o recobrimento (R). Em D, o recobrimento (R)..... 177
- Figura 5.61 Imagem da interface mostrando as partículas do esmalte dispostas, paralelamente, e as partículas do recobrimento..... 178
- Figura 5.62 A imagem de MEV mostra a espessura da camada de recobrimento quando a pasta de F-HA 900 foi aplicada uma vez (AM 03)..... 139
- Figura 5.63 Imagem de MEV mostrando a espessura da camada de recobrimento em que a pasta de F-HA 900 foi aplicada 5 vezes (AM 07)..... 140
- Figura 5.64 Imagem de MEV mostrando a espessura da camada de recobrimento em que a

pasta de F-HA 900 foi aplicada 8 vezes (AM 10).....	140
Figura 5.65 A figura mostra o gráfico dos resultados da espessura da camada de recobrimento no esmalte dentário de acordo com a solubilidade dos biomateriais CaP e seu respectivo desvio padrão.....	142
Figura 5.66 A figura mostra o gráfico da velocidade de deposição do recobrimento dos diferentes biomateriais CaP em relação à solubilidade dos biomateriais e à sua cristalinidade.....	142
Figura 5.67 A figura mostra o gráfico da espessura do recobrimento no eixo X e o diâmetro das partículas no eixo Y.....	144
Figura 5.68 A figura mostra o gráfico da velocidade de deposição do recobrimento em relação ao tamanho de diâmetro das partículas de HA.....	145
Figura 5.69 Imagem da cavidade na superfície proximal de dente tratado com o recobrimento mostrando que na parede do fundo da cavidade não houve formação de depósito de cristais, o que pode ser confirmado através de análise de EDS, pela presença de carbono (AM 001).....	146
Figura 5.70 Espectro de EDS da dentina (AM 09).....	147
Figura 5.71 A imagem mostra as formações encontradas no vidro na região de aplicação das pastas e o espectro de EDS evidencia a composição química da mesma região. Em A, imagem e espectro de EDS da região de aplicação da pasta de F- β TCP. Na figura B, imagem e espectro de EDS da região de aplicação da pasta de F-HA 900. Em C, imagem e espectro de EDS na região fora de aplicação das pastas (aumento 150 X).....	148
Figura 5.72 Imagem de polipropileno na região de aplicação da pasta de F- β TCP e o espectro de EDS correspondente (A). Imagem de polipropileno na região de aplicação da pasta de F-HA 900 e o espectro de EDS correspondente (B). Em C, imagem de MEV e espectro de EDS da região onde não houve aplicação das pastas.....	149
Figura 5.73 A figura mostra o gráfico da espessura do recobrimento relacionada aos substratos diferentes utilizados.....	150
Figura 5.74 Endentações (setas) nas amostras causadas pela penetração da ponta de diamante do microdurômetro. Em A, endentações na dentina e em B, endentações no esmalte, na mesma escala de aumento de 500 X.....	178

- Figura 5.75. As imagens de MO mostram as microendentações do instrumento de testes de microdureza Vickers na superfície da resina de inclusão das amostras (R), na camada do recobrimento (F-HA) e na superfície do esmalte natural (E) (AM 05)..... 179
- Figura 5.76 A imagem de MO mostra uma microendentação na região do recobrimento de F- β TCP (área esbranquiçada), na AM 16. R é a resina de inclusão da amostra e E é o esmalte dentário..... 180
- Figura 5.77 A figura mostra o gráfico de tamanho de partícula em função da espessura dos recobrimentos.....185
- Figura 5.78 A figura mostra o gráfico de distribuição de resíduos para o modelo de regressão linear de espessura de recobrimento em função do tamanho das partículas..... 188
- Figura 5.79 A figura mostra o gráfico dos valores medidos e do modelo proposto para descrever o comportamento da espessura..... 188

LISTA DE TABELAS

Tabela III.1 A composição aproximada do esmalte, dentina e osso (em peso).....	14
Tabela III. 2 O produto de solubilidade de fases sólidas de CaP.....	19
Tabela III.3 A microdureza das estruturas dentárias e dos biomateriais odontológicos ...	82
Tabela IV. 1 Distribuição da aplicação das pastas dos biomateriais CaP	110
Tabela V.1 Resultado das análises por fluorescência de raio X	116
Tabela V.2 A presença do flúor nos biomateirais diferentes	118
Tabela V.3 Identificação de picos de amostras de HA e β TCP em FTIR	121
Tabela V.4 Medição dos parâmetros de rede do cristal de HA	136
Tabela V.5 O tamanho do diâmetro das partículas de HA 110 e a área superficial correspondente	143
Tabela V.6 O tamanho do diâmetro das partículas de HA e a espessura dos recobrimentos	144
Tabela V.7 A espessura do recobrimento resultante do biomaterial F-HA 110	173
Tabela V.8 A espessura do recobrimento resultante do biomaterial F-HA 900	174
Tabela V.9 A espessura do recobrimento resultante do biomaterial F- β TCP	174
Tabela V.10 A microdureza Vickers dos biomateriais no recobrimento de CaP.....	181
Tabela V.11 A microdureza Vickers dos tecidos dentários (dentina e esmalte), da resina auto-polimerizável e da resina foto-polimerizável.....	182

Tabela V.12 A média da microdureza Vickers dos tecidos dentários (dentina e esmalte), do recobrimento, da resina auto-polimerizável e da resina foto-polimerizável..	182
Tabela V.13 Resultados da análise estatística das medidas das espessuras obtidas para os recobrimentos em estudo.....	183
Tabela V.14 Resultados dos testes de igualdade das médias para os diferentes recobrimentos.....	184
Tabela V.15 Valores de espessuras de recobrimentos em função dos tamanhos das partículas.....	185
Tabela V.16 Resultados dos testes de igualdade das médias para os dados de espessura de recobrimento em função do tamanho das partículas.....	186
Tabela V.17 Resultados da regressão linear dos dados de espessura em função do tamanho das partículas.....	187

LISTA DE ABREVIACOES

ACP - Fosfato de cálcio amorfo.

AFM - Microscopia de Força Atômica

CaP - Fosfato de cálcio

CIV - Cimento de ionmero de vidro

D - Dentina

DCPA - Fosfato Dicálcico Anidro

DCDP - Fosfato Dicálcico Diidratado

DRX - Difraco de Raio X

E - Esmalte

EDS - Espectroscopia de Energia de Raio X

FA - Fluorapatita

F-CaP - Fosfato de cálcio fluoretado

F-HA - Hidroxiapatita fluoretada ou fluoridroxapatita

F-HA 110 - Hidroxiapatita fluoretada e seca a 110C

F-HA 900 - Hidroxiapatita fluoretada, seca a 110C e tratada a 900C

F- β TCP - β TCP fluoretado

FTIR - Microscopia de Absoro de Infra-vermelho por Transformada de Fourier)

HA - Hidroxiapatita

INT - interface

L - Lingual

MO - Microscopia ptica

MEV- Microscopia Eletrônica de Varredura

OCP - Fosfato octacálcico

R - Recobrimento

REC - Recobrimento

TEM - Microscopia Eletrônica de Transmissão

V - Vestibular

β TCP - β fosfato tricálcico

RESUMO

Uma alternativa ao condicionamento ácido do esmalte para a retenção dos adesivos ou para restaurar cáries em esmalte é o crescimento de cristais na superfície do mesmo. Uma técnica nova de crescimento de cristais, que utiliza uma pasta com solução de peróxido de hidrogênio e ácido fosfórico adicionada ao pó de fosfato de cálcio fluoretado (F-CaP), foi aplicada à superfície do esmalte para a obtenção de recobrimento. Esse procedimento foi feito por oito vezes na técnica incremental de restaurações dentárias. A espessura da camada formada foi observada através das imagens de MEV e mediu 62µm, em média, variando de acordo com o biomaterial F-CaP, o tamanho das partículas de HA e o substrato. As imagens evidenciaram também a estrutura do biomaterial formado diferente da estrutura do esmalte e imagens mais aproximadas mostraram a união entre os dois materiais.

O recobrimento apresentou coloração mais esbranquiçada que o esmalte natural. Além disso, uma superfície brilhante foi observada após o polimento do recobrimento, similar ao esmalte. Os resultados de microdureza Vickers revelaram resistência de 59-86HV, valores similares à dentina e a resina composta, suficiente para a restauração de dentes. As imagens de AFM mostraram que o tamanho das partículas do recobrimento é levemente maior que o tamanho das partículas do esmalte. Quando a pasta de F-CaP foi aplicada em materiais diferentes do esmalte dentário como dentina, vidro e polipropileno, a formação do recobrimento não ocorreu. As vantagens potenciais do crescimento de cristais em Odontologia incluem a substituição ao clareamento dentário e restauração de lesões de cárie incipiente. A formação deste recobrimento sobre o esmalte mostra cristais que podem reter o adesivo restaurador ou podem ser a própria restauração.

Palavras chave: biomimetismo, recobrimento, fosfato de cálcio fluoretado, esmalte dentário, crescimento de cristais.

ABSTRACT

An alternative to etching enamel for retention of an adhesive and repair caries lesions on enamel is to grow crystals on the enamel surface. One new technique of crystals adhesion that uses a peroxide solution of hydrogen and phosphoric acid added to the dust of fluoride calcium phosphate (F-CaP), was applied to the surface of the enamel for the coating attainment. This procedure was made by eight times in the incremental technique of dental restorations. The thickness of the layer formed in the surface of the enamel was observed through the MEV images and measured 62 μ m, in average. The coating thickness changed with the biomaterial employed and the particle size. The images had also evidenced the structure of the formed biomaterial different of the structure of the enamel and approached images showed the union between the two materials.

The coating presented coloration whiter than that in natural enamel. Moreover, a shining surface was observed after burnishing of the coating, similar to the enamel. The Vickers microhardness results had disclosed resistance of 59-86HV, similar value to dentine and composite resins, enough to tooth restorations. AFM images showed that the particle size of the enamel is smaller than the coating particle. When the F-CaP paste was applied in different materials like polypropilen, glass and dentine, the formation of the coating did not occur. The potential advantages of crystal growth include whitening substitution and small dental lesions restoration. The coating on the enamel shows crystals that retain the adhesive or are the restoration in caries on enamel.

Key words: biomimetism, coating, fluoride calcium phosphate, tooth enamel, crystal growth.

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO

A lesão de cárie não tratada afeta uma parte grande da população mundial, principalmente, nas classes sociais mais baixas. O tratamento convencional inclui o desgaste da área danificada do dente e o preenchimento da cavidade com biomateriais como compósitos, ligas metálicas e cerâmicas. Contudo, tais terapias possuem limites: 60% dos casos são retratamentos, por falhas nos biomateriais. Isso ocorre porque os biomateriais dentários são totalmente diferentes dos tecidos dentários em composição, estrutura e propriedades e a superfície de contato entre os mesmos é uma região de adesão difícil. Esta interface permite a penetração de íons e bactérias entre os tecidos dentários e os biomateriais em um processo chamado microinfiltração. Isto ocasiona a recorrência da lesão de cárie. O selamento ideal entre o biomaterial restaurador e o dente preveniria este problema. Além disso, o desgaste mecânico da região danificada dos dentes remove também estruturas vizinhas saudáveis, e conseqüentemente, a cavidade resultante é maior que a área da lesão.

A restauração dentária ou a recolocação de restaurações é dispendiosa. As falhas mais comuns como cáries secundárias, descoloração marginal e do corpo da restauração, espaço e fraturas marginais são apontadas como razão para a recolocação das mesmas. Outros fatores que levam à restauração de dentes ou à proteção do esmalte dentário são a presença de sulcos na superfície oclusal de dentes posteriores, a presença de lesões, o escurecimento dentário e a colagem ortodôntica. A melhoria do selamento entre o biomaterial restaurador e a estrutura dentária reduziria a frequência das falhas e aumentaria a longevidade das restaurações. Para que a adesão de biomateriais aconteça os componentes mecânicos e químicos estão envolvidos. O condicionamento ácido do esmalte dentário seguido de aplicação de recobrimento é uma alternativa a alguns tratamentos dentários convencionais. Os recobrimentos são camadas depositadas na superfície de substratos e o sistema substrato-interface-recobrimento depende diretamente do tipo de adesão envolvido.

As desvantagens da técnica de ataque ácido convencional ao esmalte dentário para a retenção de um biomaterial levaram a uma alternativa: o crescimento de cristais (recobrimento). Essa técnica, convencionalmente, envolve a aplicação de uma solução ácida contendo íons sobre a superfície do esmalte. Os cristais formados aderem firmemente à estrutura inorgânica do esmalte por retenção química e promovem uma interligação

mecânica com o adesivo (KNOX, 1994; POWERS e MESSERSMITH, 2001). Várias técnicas de crescimento de cristais podem ser utilizadas, inclusive com o desenvolvimento de cristais contendo flúor. A aplicação de uma pasta à base de hidroxiapatita fluoretada (F-HA) feita com o pó de hidroxiapatita (HA) e fluoreto de sódio, adicionados a uma solução de peróxido de hidrogênio e ácido fosfórico foi pesquisada para restaurar lesões incipientes e evitar a remoção mecânica de estrutura dentária sadia em tratamento de lesões de cárie. A HA é o principal componente do esmalte e quando o flúor é adicionado ao CaP, ele se torna mais estável e mais resistente à degradação.

O esmalte dentário, uma cerâmica biológica formada basicamente por fosfato de cálcio (CaP), tem atraído interesse considerável dos pesquisadores em biomimetismo, estratégia para a imitação ou regeneração de tecidos. Isso se deve ao seu conteúdo mineral alto o que leva a tentativas de imitação através de reações químicas. Porém, seu grau de organização arquitetural elevado dificulta sua imitação. A ausência completa de células no esmalte maduro combinada com a quantidade extremamente pequena de material orgânico alcança com muita proximidade o material cerâmico. A morfologia, o tamanho e a química dos cristais de cerâmicas sintéticos são altamente dependentes das condições de preparação, assim a imitação do esmalte depende de técnicas muito sensíveis. O processo de deposição de cristais das apatitas e sua dissolução são importantes para o entendimento de lesões dentárias e esqueléticas e, conseqüentemente, para o desenvolvimento de técnicas de reparo e regeneração em engenharia de tecidos (ROBINSON, 2004).

Com o objetivo de minimizar os problemas conseqüentes às falhas dos biomateriais dentários atuais, um recobrimento à base de F-CaP (HA e β TCP) foi desenvolvido, associado ao processo de biomimetização que envolve a imitação do tecido natural. As vantagens principais para a utilização do recobrimento de F-CaP são o custo baixo, a composição química semelhante ao esmalte dentário e a microdureza Vickers com valores similares às resinas compostas para restauração e à dentina. Os resultados sugeriram retenção química entre o biomaterial formado e o dente, como se houvesse crescimento do esmalte na região tratada alcançando a meta da maioria das pesquisas com biomateriais dentários. O recobrimento de F-CaP apresentou o potencial para a restauração de lesões de cárie incipientes em esmalte dentário, para o clareamento dentário, para o selamento de cicatrículas e fissuras dentárias e para a colagem ortodôntica.

Neste projeto, o recobrimento da superfície do esmalte dentário foi desenvolvido, utilizando a técnica incremental de restaurações odontológicas com a formação de cristais de F-CaP, semelhantes em composição aos do esmalte dentário natural. A meta foi modificar o grau de solubilidade, a cristalinidade e o tamanho das partículas do composto F-CaP, bem como caracterizar o grau de similaridade entre o biomaterial formado e os tecidos naturais, em relação à estrutura, à interface e a propriedades como cor, espessura e microdureza. As modificações visaram a otimização do processo de deposição do recobrimento.

CAPÍTULO 2: OBJETIVO GERAL

Este trabalho teve como objetivo o desenvolvimento de um sistema para o crescimento de cristais de F-CaP na superfície do esmalte dentário humano (recobrimento) para a solução potencial de problemas odontológicos.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar os pós dos biomateriais de CaP, modificando parâmetros de síntese, e caracterizá-los por análise química elementar, FTIR, DRX e MEV/EDS;
- Sintetizar os pós dos biomateriais de F-CaP e caracterizá-los por análise química elementar, FTIR e DRX;
- Sintetizar as pastas de F-CaP;
- Aplicar as pastas de F-CaP na superfície do esmalte dentário humano modificando parâmetros como: a técnica, utilizando a técnica incremental para restaurações odontológicas, a cristalinidade, a solubilidade e o tamanho de partículas dos compostos CaP;
- Caracterizar o sistema substrato-interface-recobrimento através de radiografias odontológicas, fotografias, imagens de MO, de MEV/EDS e de AFM;
- Fazer teste mecânico de microdureza Vickers nas estruturas dentárias, no recobrimento, nas resinas de inclusão e nas resinas foto-polimerizáveis;
- Analisar a composição química, a morfologia e o tamanho das partículas do esmalte e do recobrimento, assim como a estrutura das interfaces entre o dente e os recobrimentos;
- Analisar as propriedades de densidade radiográfica, cor, espessura e microdureza do recobrimento formado;

CAPÍTULO 3: REVISÃO TEMÁTICA

Os materiais sempre foram importantes na evolução das civilizações. Historicamente, as eras foram designadas pelo nome dos materiais: Idade da Pedra, Idade do Bronze e Idade do Ferro. A era moderna poderia receber o nome de Idade dos Biomateriais pelo número grande de biomateriais que está sendo desenvolvido e aplicado. O estudo no campo dos materiais é crescente e tem como objetivo o entendimento da transformação dos materiais e a maneira como isso acontece, como eles são feitos e como novos materiais podem ser desenvolvidos. Atualmente, a demanda por propriedades mecânicas é ultrapassada por propriedades elétricas, ópticas e magnéticas, o que é crucial para muitas aplicações. A ciência moderna dos materiais tem foco em cerâmicas e polímeros tanto quanto em materiais que possuem uma longa história de uso, como os metais e os vidros. Os campos de estudo emergentes causarão impacto na vida das pessoas no futuro próximo, pois substituirão ou repararão órgãos e tecidos. A revolução da biotecnologia terá como consequência o aparecimento de novos materiais que ajudarão a prolongar e melhorar a qualidade de vida das pessoas (CORNELL, 2003).

Embora a biotecnologia esteja emergindo, a regeneração de partes do corpo é um conceito antigo. Na Grécia Antiga, o mito de Prometeu mostrava a capacidade regenerativa natural do fígado. Como punição pelo roubo secreto do fogo do Deus Olympo, Prometeu foi condenado a ter seu fígado comido por uma águia (Fig. 3.1). Como o órgão regenerava durante a noite, a águia voltava no dia seguinte e Prometeu foi submetido a uma tortura eterna. No ano 330 a.C., Aristóteles observou que a cauda do lagarto regenerava depois de danificada (NIDCR, 2006). Posteriormente, em relação aos ossos, foram utilizados os auto-enxertos (osso obtido em local diferente do danificado no mesmo indivíduo), porém, com as desvantagens de gasto financeiro adicional pelas cirurgias, danos ao tecido saudável, possibilidade de morbidade do local doador e disponibilidade limitada; os alo-enxertos (osso obtido de um doador da mesma espécie ou banco de ossos de cadáveres) com as desvantagens de suprimento limitado, custo financeiro alto, transmissão viral e bacteriana e problemas com imunogenicidade; os xeno-enxertos (oriundos de espécies diferentes) também apresentando problemas de transmissão viral, bacteriana e de imunogenicidade.

Com relação aos tecidos moles, os mesmos riscos acontecem (KIKUCHI, 2001; LEGEROS, 2002; KOKUBO, 2003; SCHNETTLER, 2003).



Figura 3.1. Desenho representativo da punição de Prometeu por Olympto.
Fonte: NIDCR, 2006.

A substituição de partes do corpo acontece há 2.500 anos, quando os etruscos aprenderam a substituir dentes perdidos com dentes feitos de dentes de bois. As evidências sobre implantes dentários datam do primeiro ou segundo século a.C. nas populações romanas e nas culturas pré-colombianas das Américas Central e do Sul. O primeiro uso do amálgama dentário para reparar dentes cariados data do ano de 659, na literatura chinesa (NIDCR, 2006). Outras pesquisas mostram que do quinto ou quarto século a.C. até o primeiro ou segundo século d.C., os achados arqueológicos exibidos em museus mostravam que os materiais usados para recolocar dentes humanos perdidos eram dentes de bois, conchas, corais, marfim, madeira, dentes humanos de cadáveres e metais (ouro ou prata) (LEGEROS, 2002).

As doenças dos tecidos duros, além de exigirem tratamentos caros, podem afetar, significativamente, a qualidade de vida do indivíduo. As recolocações artificiais nunca são tão eficazes e duráveis como o tecido natural e, além disso, o transplante de órgãos é

escasso. Aproximadamente 58.000 americanos estão na fila de espera por transplantes de órgãos e milhares morrem antes de conseguí-los. Como o número de pessoas em idade mais avançada e em atividade, juntamente com o número de injúrias nos esportes aumentam a cada ano, a dependência da ciência dos materiais e engenharia de tecidos também aumentou. A ciência dos materiais desempenha um papel importante no desenho, estrutura e propriedades dos biomateriais, pois reconstrói órgãos e tecidos com materiais biocompatíveis e de vida útil aumentada. Os materiais desenvolvidos para aplicação em pessoas ativas devem ser dinâmicos, uma vez que materiais estáticos têm vida curta e devem ser trocados exigindo novas cirurgias, novas restaurações e novos gastos (NIDCR, 2006).

3.1 A ENGENHARIA DE TECIDOS

Definida de forma ampla, a Engenharia de Tecidos trata do desenvolvimento e manipulação de crescimento laboratorial de moléculas, de células, de tecidos e de órgãos para substituição ou suporte de função de partes do corpo defeituosas ou danificadas (PTEI, 2003). Atualmente, a prática mais comum na Engenharia de Tecidos é a tentativa de imitação do tecido natural (mimetização) em sua composição molecular e estrutural com materiais sintéticos, o que, conseqüentemente, proporciona propriedades e funcionamento semelhantes às do tecido original. A chamada biomimetização é conceituada como a habilidade de replicar ou imitar uma estrutura corporal (anatomia) ou função (fisiologia) (PTEI, 2002; CHANG, KO e DOUGLAS, 2003). O Biomimetismo utiliza a Engenharia de Tecidos para produzir materiais bioinspirados. Existe uma trama de avanços tecnológicos recentes em Biologia Celular e Molecular, em Engenharia e Ciência de Materiais e em Bioquímica que ajuda a solucionar o sonho antigo de reparação tecidual (NIDCR, 2006). A síntese precisa de macromoléculas é fundamental para a montagem do material biodesenvolvido. Os materiais naturais e sintéticos são empregados como matéria-prima para esse propósito e o conjunto de características do material levará a uma resposta biológica desejada (MINUTH, SITTINGER e KLOTH, 1998).

A Engenharia de Tecidos oferece a fascinante possibilidade de se desenvolver tecidos extra-corporais e sua conseqüente utilização como substituição do tecido perdido ou como

substrato para pesquisas em substituição ao modelo biológico. A combinação de campos diferentes de pesquisa oferece inovações. O estudo das estruturas biológicas e de suas funções é feito por um grupo de profissionais como biólogos, médicos, odontólogos, físicos, matemáticos, químicos e engenheiros com o objetivo comum de proporcionar soluções como substituição, restauração, reparo, regeneração, modificação e montagem de tecidos e órgãos. Esses profissionais buscam o desenho (design) adequado, o desenvolvimento e melhoria dos novos biomateriais sintéticos ou naturais em laboratórios especiais (RATNER, 1996), cuja metodologia avançada permite fabricar formas biológicas complexas diretamente de modelos reais (Fig. 3.2) (MINUTH, SITTINGER e KLOTH, 1998; KOUSVELARI, 2001).

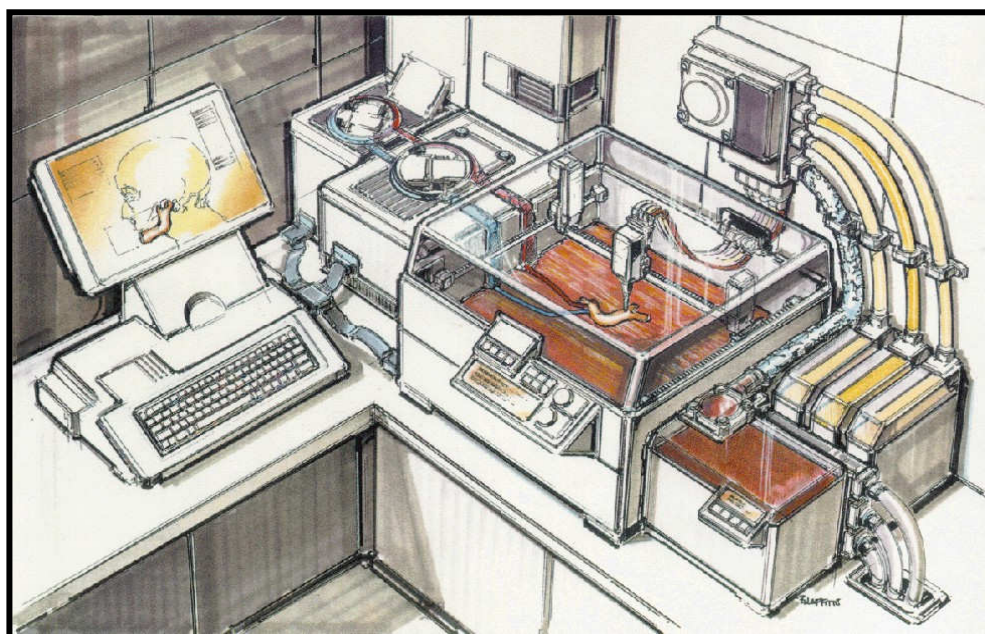


Figura 3.2. Representação esquemática de um laboratório de Engenharia de Tecidos utilizando a bioinformática como etapa inicial para o desenvolvimento de um fragmento de maxilar humano partindo de um modelo computadorizado.
Fonte: UKCTE, 2002.

Os tecidos devem ser criados o mais próximo possível da sua composição e estrutura naturais. Tecidos desenvolvidos artificialmente somente serão utilizados por humanos se apresentarem funções e características típicas extra-corporalmente, ou seja, devem ser submetidos a testes e aprovados. Esses tecidos têm que apresentar uma perfeita capacidade funcional e não causar inflamações ou rejeição imunológica (JONES, 2001).

3.1.1 O POTENCIAL ECONÔMICO

As falhas em tecidos e órgãos, nos EUA, em 1995, levaram a gastos de 400 bilhões de dólares. O gasto com implantes em todos os campos cirúrgicos é estimado em 30 bilhões de dólares e sete bilhões deste montante estão relacionados a problemas nos quadris, joelhos e vértebras, com um crescimento de 5% a cada ano, no Reino Unido (MINUTH, SITTINGER e KLOTH, 1998). Atualmente, milhões de americanos sofrem de algum tipo de perda ou falha em órgãos. O custo total para tais pacientes excede 400 bilhões de dólares por ano, contribuindo para a conta de gastos com saúde de, aproximadamente, um trilhão de dólares. Anualmente, acontecem 20.000 mil transplantes de órgãos, 500.000 reposições de articulações e milhões de procedimentos crânio-faciais (NIDCR, 2006).

Atualmente, os maiores mercados para produtos médico-hospitalares são os Estados Unidos, com aproximadamente 62 bilhões de dólares, seguidos da Comunidade Européia, 40 bilhões de dólares, do Japão, 20 bilhões de dólares, e países emergentes, 15,6 bilhões de dólares. No Brasil, este setor foi responsável no ano 2000 pela geração de 37.500 posições de trabalho e um faturamento de aproximadamente três bilhões de dólares, ocupando a sétima posição no *ranking* mundial, segundo dados do International Trade Data System (ITDS). Hoje, no Brasil, a maioria das empresas do setor apresenta pequeno ou médio porte ou são subsidiárias de grandes corporações. Apesar de apresentarem uma das maiores promessas para as ciências da saúde, muitos biomateriais pesquisados ainda são inviáveis comercialmente, pois ainda não atingiram o grau mais alto de perfeição (ANDRADE e TESCAROLLO, 2006).

As fraturas por osteoporose dobraram na última década e, provavelmente, 40% das mulheres acima de 50 anos sofrerão uma fratura desse tipo. As doenças das articulações se tornam crônicas após os 65 anos. A lombalgia (dor nas costas) é a segunda causa mais importante de falta ao trabalho por motivo de doença. Aproximadamente 500.000 enxertos ósseos são colocados anualmente nos EUA com cerca de 140.000 articulações artificiais dos quadris. No Reino Unido, são 80.000 as recolocações de quadril e joelho. Na Alemanha, números não-oficiais mostram que 20.000 próteses de joelho são implantadas por ano e mais de 100.000 pacientes apresentam relevantes defeitos em cartilagens de articulações. Soma-se a isso, o fato de que implantes têm vida útil curta e devem ser

trocados, exigindo novas cirurgias e novos gastos. Mais de um quarto das articulações artificiais ortopédicas falham dentro de 15 anos, dependendo do peso, da mobilidade e da idade do paciente (MINUTH, SITTINGER e KLOTH, 1998; MARRA e KUMTA, 2002).

Em 2002, nos EUA, eram 67 as firmas de biotecnologia, que desenvolviam produtos de Engenharia de Tecidos e espera-se que esse número cresça em 50% na próxima década (MINUTH, SITTINGER e KLOTH, 1998). O objetivo dos procedimentos reparadores é associar custo e benefício. O movimento de grandes quantias em dinheiro gera lucros para companhias e laboratórios. Esses lucros proporcionam um investimento maior em pesquisas também associadas ao desenvolvimento tecnológico. À medida que as pesquisas apresentam resultados satisfatórios, o material produzido é comercializado em quantidades maiores e com rapidez maior. Isso faz com que as companhias e laboratórios envolvidos na produção do material obtenham lucros financeiros maiores e, assim, um círculo repetitivo de eventos fica estabelecido (NIDCR, 2006). Em 2005, estima-se que o mercado mundial de biomateriais tenha ultrapassado os 40 bilhões de dólares (ANDRADE e TESCAROLLO, 2006).

3.1.2 AS PESQUISAS NA RESTAURAÇÃO DE TECIDOS

O progresso significativo de restauração da função e estrutura dos tecidos nos últimos 50 anos pode ser dividido em três campos diferentes (STOCUM, 1998):

- no campo biônico, ou seja, o uso de invenções mecânicas ou eletrônicas como dentaduras, óculos, membros artificiais, articulações artificiais, válvulas cardíacas, marca-passos, máquinas de diálise e bombas de insulina para substituir ou reparar órgãos e tecidos, que tiveram um desenvolvimento marcante no período pós-guerra.
- no campo do transplante de órgãos, tecidos ou células, já descritos no texto *Sushruta* em relação à pele de nariz e orelha. No século XVIII, já se entendia a anatomia e fisiologia humanas. No século XIX, associou-se o conhecimento da origem microbiana e o desenvolvimento da anestesia, o que levou a avanços nas técnicas cirúrgicas. No século XX, o desenvolvimento de aparelhos cárdio-pulmonares, poderosa tecnologia de imagens e ferramentas novas como o laser, levaram a uma sofisticação na ciência e engenharia cirúrgicas.

- no campo da estimulação da regeneração tecidual a partir de um tecido preexistente (Engenharia de Tecidos). Isso é o mais desejável, pois a forma, a estrutura e a função são semelhantes ao tecido original (mimetismo), sendo assim biocompatíveis. Biocompatibilidade é a “habilidade de um material desencadear uma resposta apropriada no hospedeiro, quando utilizado para uma aplicação específica” (WILLIAMS, 1987).

A utilização do conhecimento dos processos biológicos possibilita a criação de novas terapias baseadas no biomimetismo. O biomimetismo utiliza informações ou características de um sistema biológico para a implementação em um sistema artificial. Isso pode ser aplicado em inúmeras pesquisas e desenvolvimento de biomateriais. O biomimetismo otimiza as propriedades mecânicas do corpo de um material pela imitação das estruturas naturais dos tecidos (BLUNK e GÖPFERICH, 2003). As pesquisas dos materiais biomiméticos e da Engenharia de Tecidos, através de reparo e regeneração tecidual na região orofacial podem ser efetuadas pelo desenvolvimento de materiais biocompatível-indutivos que possam estimular as células a regenerar, ou materiais que sejam integrados aos tecidos do corpo, através do trabalho de profissionais em áreas diversas, isto é, utilizando a interdisciplinaridade (NIDR, 2005).

Os tecidos e órgãos orofaciais apresentam um interesse especial por possuir:

- o suprimento complexo de nervos que serve aos sentidos especiais e que controlam os músculos da fonação, respiração, mastigação e expressão emocional;
- o suprimento sanguíneo rico para suportar as demandas altas de energia;
- a articulação mais complexa do corpo, ou seja, a articulação têmporo-mandibular;
- o número de órgãos e tecidos únicos como glândulas salivares, língua, dentes e tecidos periodontais.

Além disso, algumas intervenções para a restauração desses tecidos devem levar em consideração a estética e a importância da face como uma projeção da imagem do indivíduo para o mundo (NIDR, 2005).

No século XXI, o campo dos biomateriais tornou-se uma das áreas mais excitantes da Ciência e Engenharia de Materiais, pois utiliza as informações do projeto Genoma e das células-tronco humanas, embrionárias e de adulto. Tais informações permitem aos

cientistas desenhar e fabricar novos materiais, seguindo os acontecimentos naturais, com o objetivo de reparar e restaurar os órgãos e tecidos orofaciais. Assim, as aplicações que fazem uso dos avanços nas ciências podem ter como consequência a composição e o desenho do material funcional que simula o ambiente biológico natural (NIDR, 2005).

O componente mineral dos tecidos duros orofaciais é a HA, em forma de cristais, e o controle biológico de sua deposição, crescimento e dissolução é o centro do desenvolvimento, manutenção e patologia desses tecidos. Esse controle é feito por proteínas da matriz extracelular e o esmalte dentário é o melhor exemplo disso. Muitos biominais formam materiais compósitos que consistem de partículas cristalinas pequenas, alinhadas de uma maneira ordenada junto a matrizes orgânicas. O desempenho dos biominais está ligado a diversas áreas como função sensorial, de suporte, de proteção, de catálise, de armazenamento e de homeostase. O avanço nos mecanismos de entendimento da cristalização em tecidos duros levou a uma aplicação tecnológica e industrial como a produção de materiais compósitos de textura fina e propriedades mecânicas melhoradas. Um processo interessante é a seleção de íons e moléculas para atuarem nas interfaces orgânico-inorgânicas e sólido-solução. O importante é descobrir as estratégias que os organismos utilizam para exercer um controle preciso sobre a formação e o arranjo arquitetural dos seus minerais (LEGEROS, 2002).

A fibra colágena forma-se, primeiramente, por biossíntese intracelular do pró-colágeno, conforme a figura 3.3, em sua numeração superior de 1 a 5. Em seguida, acontece a secreção do pró-colágeno que sofre hidrólise enzimática para formar as moléculas do colágeno. Depois ocorre a polimerização das moléculas de colágeno em fibras que, posteriormente, sofre maturação. A molécula de CaP forma-se com íons provenientes da matriz extra-celular que penetram nas células, associam-se e são secretados em vesículas que se desintegram e liberam o CaP para a calcificação da matriz colágena.

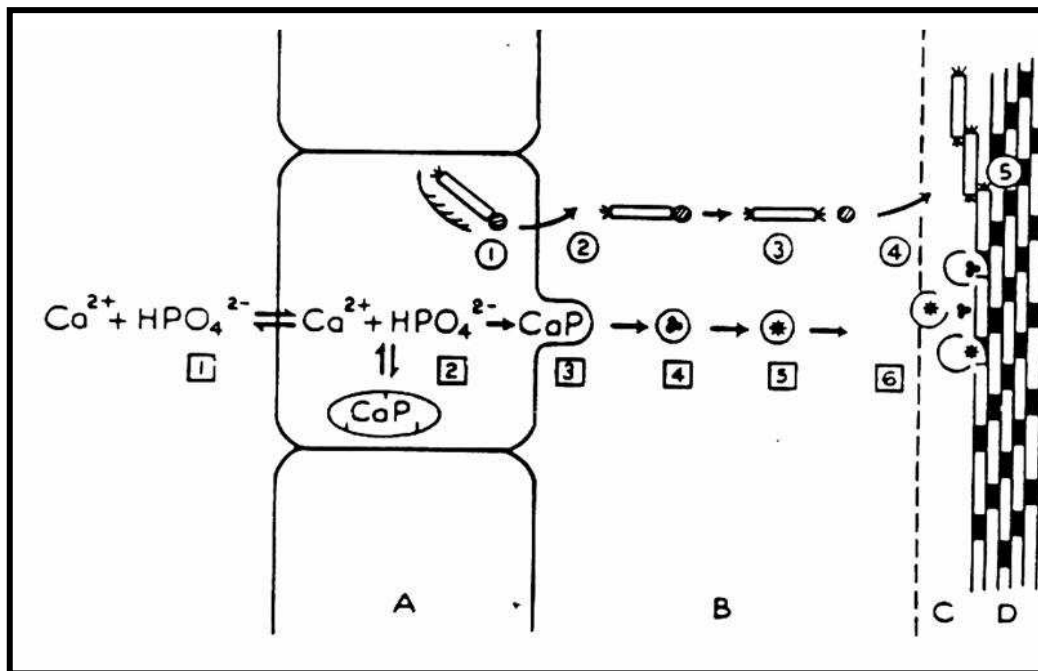


Figura 3.3 Diagrama da formação dos biomateriais CaP e seu empacotamento com as moléculas orgânicas. Em A existe uma camada de células, em B a matriz precalcificada, em C o frente de calcificação e em D as fibras colágenas calcificadas cuja seqüência de formação encontra-se na numeração superior de 1 a 5.

Fonte: TARZIA, 1991.

3.2 A FORMAÇÃO DOS BIOMINERAIS

Alguns arquitetos e engenheiros estruturais ou civis surpreenderiam-se com as construções naturais sobrepostas dos biomateriais. Os espinhos do ouriço do mar, por exemplo, com apenas milímetros de espessura, mas centímetros de comprimento são tão estáveis que promovem a proteção de seu equinoderma contra os inimigos. Os caracóis que são artisticamente espiralados e as conchas, que são relativamente fortes, também parecem elegantes como se fossem criados por um desenhista. Os organismos vivos utilizam os minerais para determinados propósitos e algumas áreas de aplicação são dentes, estruturas de suporte (ossos) ou escudos protetores contra inimigos como espinhos e conchas. Os cientistas encontraram minerais em olhos de carangueijo, em sensores de atração de peixes e água viva e em receptores magnéticos de bactérias. É interessante salientar que a concha, formada por apatitas em forma de agulha alinhadas umas às outras, paralelamente, lembram a estrutura do esmalte dentário (KNIEP, 2003).

Ossos e dentes em humanos, como em outros vertebrados e peixes, consistem de apatita, um composto de fosfato de cálcio (CaP), mais especificamente a HA (Tab. III 1). Em ambientes não vivos, as apatitas, dependendo das substâncias que as contaminam, formam cristais grandes, de cores diferentes, que foram previamente confundidos com berilo ou turmalina; daí o nome apatita, derivado da palavra grega *apate* que significa decepção (KNIIEP, 2003).

Tabela III.1
Composição aproximada do esmalte, dentina e osso (em peso).

	F. MIN.	F. ORG.	ÁGUA
ESMALTE	96%	1%	3%
DENTINA	65%	20%	15%
OSSO	70%	30%	

Fonte: LEGEROS, 1991; TEN CATE, 1994; NAKABAYASHI e PASHLEY, 2000.

O processo de biomineralização consiste na deposição de minerais de acordo com forças direcionais operando no sistema, ou seja, o grau de saturação do fluido do meio. A precipitação dos sais de CaP ou cristais iônicos em geral compreende os passos de nucleação e crescimento subsequente. O princípio termodinâmico diz que as fases sólidas novas ocorrem a partir de um certo grau de supersaturação. Um pré-requisito para o desenvolvimento do cristal é a formação de grupamentos embrionários de íons ou moléculas através de flutuações ou formação e dissolução contínuas na solução supersaturada. O início da cristalização “*in vivo*” derivado de nucleação heterogênea sobre a arquitetura de macromoléculas é o mais aceito (ASKELAND, 1994; AOBA, 2003). As macromoléculas como as amelogeninas e o colágeno formam a matriz orgânica (Fig. 3.4) composta por proteínas extracelulares que atuam como mediadoras para a mineralização nos sistemas biológicos. O arranjo arquitetônico dos biominerais e dos constituintes orgânicos colabora na determinação de propriedades mecânicas em tecidos duros (TEN CATE, 1994).

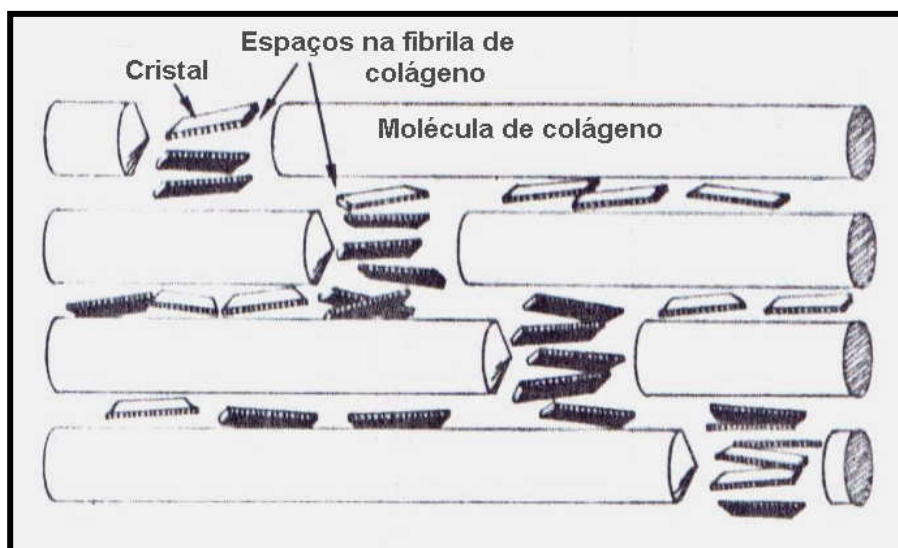


Figura 3.4. Esquema da localização da fase mineral na fibrila de colágeno.

Fonte: Adaptada de TEN CATE, 1994.

Os grupamentos de íons Ca^{2+} e PO_4^{3-} são formados em uma solução, que promove o crescimento para o tamanho crítico requerido para a nucleação. Os cristalitos nucleados proliferam e crescem se o biosistema puder suprir continuamente os íons necessários para manter a condição supersaturada e promover a precipitação das fases minerais. Em primeiro lugar, uma supersaturação é necessária para o crescimento rápido, porém menor do que a supersaturação requerida para a nucleação. Em seguida, a reação de crescimento continua até o limite de solubilidade, então o crescimento domina e previne o excesso de sítios de nucleação. Em seguida, o crescimento da fase mais estável é favorecido. A forma de crescimento de cristais de apatita se faz em dois processos: a deposição de protruções pequenas no plano basal resultando em alongamento do cristal no eixo “c” e o avanço do crescimento correspondendo a uma ou duas células unitárias em espessura nos planos laterais dos prismas. A taxa de crescimento das protruções parece ser mais rápida do que a taxa do crescimento lateral (AOBA, 2003).

Se as condições de supersaturação se tornam altas o suficiente para ultrapassar a barreira energética de ativação para a precipitação espontânea, a precipitação do CaP amorfo (ACP) acontece. São esferas de 20nm a 200nm em diâmetro. Essa fase amorfa é solúvel e pode formar cristais cuja aparência é de tiras finas (fosfato octacálcico-OCP) como nos estágios iniciais de mineralização de dentes e ossos (AOBA, 2003). Os cientistas

mostraram que os nanocristais inorgânicos construídos por centenas de milhares de átomos, podem formar os blocos fundamentais para a criação de sólidos altamente ordenados. Os minerais naturais crescem através de um mecanismo de encaixe orientado de nanocristais. O método para crescimento de cristais com feixe molecular epitaxial envolve a deposição de átomos ou moléculas precursoras sobre um substrato. As propriedades dos nanocristais dependem fortemente do seu tamanho e textura. Essa descoberta pode resultar na criação de materiais artificiais avançados (ALIVISATOS, 2000).

Em cristais de tamanho nanométrico, o número de átomos é pequeno e a chance de aparecerem defeitos em seu interior é menor. É possível preparar nanocristais perfeitos porque o tempo requerido para um defeito se formar é curto quando um cristal é pequeno e assim ele não acontece. As cerâmicas derivadas da consolidação de nanopartículas se mostraram resistentes à fratura e isso leva à conclusão de que a agregação de nanocristais pode resultar em um cristal ordenado. Existe uma força direcional termodinâmica forte para o encaixe orientado porque a energia de superfície é reduzida substancialmente quando a interface é eliminada. Dois cristais podem se alinhar e fundir. O contato epitaxial de nanopartículas acontece na superfície de substratos, mesmo que os nanocristais estejam orientados aleatoriamente no início. As partículas de 2nm a 3nm de diâmetro se orientam e formam correntes durante o crescimento dos minerais na natureza. Uma vez alinhados com o substrato, os nanocristais alinham entre si. Três aspectos do encaixe orientado são de grande interesse: ele ocorre naturalmente, proporciona uma explicação conveniente para certos tipos de defeitos em sólidos e ele pode ser um método útil para a criação de materiais artificiais avançados (ALIVISATOS, 2000).

As pesquisas de biomineralização de CaP não somente desenvolvem materiais para substituir ossos e dentes mas também estudam as causas das doenças que se espalham pelas civilizações e ocorrem quando o CaP precipita em regiões desapropriadas do corpo como pedras na bexiga e tártaro dentário (Fig. 3.5). Os materiais CaP estão presentes em cálculos dentário e urinário (OCP e β TCP), nas fraturas ósseas (β TCP), em calcificações do tecido cartilaginoso (β TCP e ACP), etc. Assim, os pesquisadores de materiais baseados em biomineralização de ossos e dentes podem abrir opções de tratamentos futuros (KNIIEP, 2003; STRP, 2005).



Figura 3.5 Superfície vestibular de molar superior com depósito de calcificação anormal chamado tártaro dentário (seta).

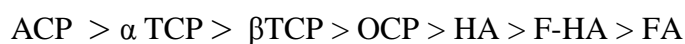
Fonte: STRP, 2005.

3.2.1 O MECANISMO REGULATÓRIO

Os tecidos e fluidos biológicos possuem uma variedade de inibidores para prevenir a precipitação indesejável de CaP. Íons ou moléculas pequenas inibidoras, como o magnésio e o pirofosfato, sempre atuam de maneira concentração-dependente. Em contrapartida, as proteínas teciduais específicas da matriz podem alterar suas funções regulatórias em consequência de alterações em sua conformação e estado ou de sua degradação parcial no espaço extracelular. A ação biológica da interação molecular é geralmente uma função de muitos fatores como concentração, resistência ou afinidade da ligação química. É possível prever as reações de crescimento da apatita em um sistema experimental determinado, usando um certo inibidor e flúor, baseados na cobertura de sítios de adsorção únicos na superfície do cristal. Assim, a estrutura e a natureza de biominerais acontece por interações entre uma matriz orgânica e os íons depositados como também pela regulação do ambiente termodinâmico e reguladores coexistentes. As células dos tecidos duros exercem o controle do processo de mineralização através de manutenção dos gradientes de concentração dos íons nos sítios de mineralização. O processo de crescimento é dependente da superfície da apatita e atua nos biominerais naturais e sintéticos (AOBA, 2003).

3.2.2 OS FOSFATOS DE CÁLCIO (CaP)

De acordo com a literatura, o fosfato de cálcio é a biocerâmica mais importante disponível no mercado para aplicações dentárias e médicas. Ele é utilizado extensivamente como enxerto sintético para reconstrução óssea, implantes dentários e em sistemas de liberação de drogas, sendo que alguns são insolúveis em meio biológico enquanto outros são classificados como absorvíveis, pois dissolvem em condições fisiológicas. As propriedades biológicas desses materiais, em nível molecular, propiciam a eles similaridade com os tecidos dentários e ósseos (LEGEROS, 2002; KOKUBO, 2003). Dependendo do método de síntese e da estequiometria, a ordem de solubilidade é a seguinte (ARENDS, 1987; LEGEROS, 2002; KLEIN, MÜLLER e GREIL, 2004):



O PRODUTO DE SOLUBILIDADE

O produto de solubilidade de cada cristal é constante e significa que as atividades dos íons deste cristal (célula unitária) estão em equilíbrio com o fluido vizinho. Quando um sal solúvel é adicionado em água, ânions e cátions deixam a superfície do sólido e dissolvem. Este processo continua até que o equilíbrio seja estabelecido, ou seja, o mesmo número de íons que deixa o sólido é depositado. A água da solução fica saturada com os íons do cristal. Em contrapartida, se o sólido é adicionado a uma solução aquosa supersaturada em íons do referido sólido, a deposição de íons em rede acontece até que o equilíbrio seja alcançado. O equilíbrio destas soluções (dissolvendo ou depositando cristais) será idêntico. Nesta situação, o produto das atividades iônicas que compõem o cristal são equivalentes. Este valor é conhecido como Produto de Solubilidade (K_{ps}). Quanto menos solúvel a substância, menor será seu produto de solubilidade. Se o produto iônico (PI) de uma solução excede seu produto de solubilidade (K_{ps}) para um determinado composto, haverá uma deposição em rede de íons na superfície do cristal daquele composto quando ele entra em contato com a solução. Se o PI é menor que o K_{ps} , haverá perda de íons na rede do cristal (SIMMER e FINCHAM, 1995).

AS MÚLTIPLAS FASES SÓLIDAS DE CaP

Um número grande de fases de CaP podem formar na presença de íons Ca^{2+} e PO_4^{3-} . Estas fases sólidas diferentes variam muito em sua solubilidade. Exceto pela FA, a HA é a fase sólida de CaP mais estável e pode precipitar de uma solução com concentração de íons Ca^{2+} e PO_4^{3-} relativamente pequena. A tabela III.2 mostra as solubilidades calculadas de algumas fases sólidas de CaP.

Tabela III.2
Solubilidade calculada de fases sólidas de CaP

CaP	Fórmula empírica	Fórmula do prod. iônico	Sol. calculada
D CPA	CaHPO_4	$[\text{Ca}^{2+}]^2[\text{HPO}_4^{2-}]$	1.83×10^{-7}
D CDP	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$[\text{Ca}^{2+}][\text{HPO}_4^{2-}][\text{H}_2\text{O}]^2$	2.59×10^{-7}
α -TCP	$\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$[\text{Ca}^{2+}]^3[\text{PO}_4^{3-}]^2$	8.46×10^{-32}
β -TCP	$\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$[\text{Ca}^{2+}]^3[\text{PO}_4^{3-}]^2$	2.07×10^{-33}
OCP	$\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$[\text{Ca}^{2+}]^8[\text{HPO}_4^{2-}]^2[\text{PO}_4^{3-}]^4[\text{H}_2\text{O}]^5$	1.01×10^{-94}
HA	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	$[\text{Ca}^{2+}]^{10}[\text{PO}_4^{3-}]^6[\text{OH}^-]^2$	6.62×10^{-126}
FA	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	$[\text{Ca}^{2+}]^{10}[\text{PO}_4^{3-}]^6[\text{F}^-]^2$	6.30×10^{-137}

D CPA (Fosfato Dicálcico Anidro); D CDP (Fosfato Dicálcico Diidratado); TCP (Fosfato tricálcico); OCP (Fosfato Octacálcico); HA (Hidroxiapatita); FA (Fluorapatita).

Fonte: ELLIOTT, 1994.

As condições que podem favorecer a precipitação de uma determinada fase sólida de CaP estão estabelecidas. O gráfico da figura 3.6 exibe, no eixo Y, o PI de uma solução e no eixo X, uma escala de pH. As curvas isotermas correspondem a posições de equilíbrio de determinadas fases sólidas CaP. Se o sistema de uma solução se localiza acima e à direita de sua curva isoterma, haverá uma deposição de íons em rede no cristal. Em contrapartida, se a solução apresenta condições abaixo de sua curva isoterma, o cristal dissolve. As isotermas de solubilidade, baseadas em cálculos termodinâmicos (energia), indicam se uma fase sólida CaP determinada será estável sob condições específicas de temperatura, pH e grau de saturação. Quando fases de CaP múltiplas são estáveis nas mesmas condições, os parâmetros de cinética é que prevalecerão. As isotermas de solubilidade ilustram que se as

atividades iônicas de Ca^{2+} , PO_4^{3-} e H^+ são mantidas em uma faixa determinada, a precipitação de fases indesejadas pode ser evitada (SIMMER e FINCHAM, 1995).

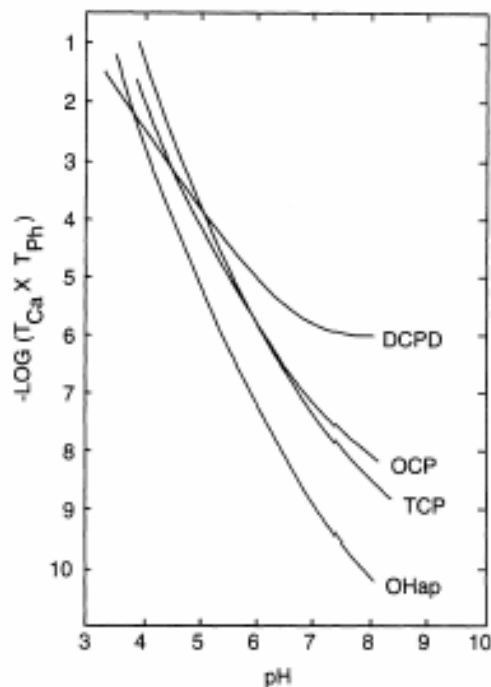


Figura 3.6 Gráfico de isoterma de alguns materiais CaP. Em condições abaixo de sua isoterma o material dissolve. Acima e à direita de sua isoterma o material precipita. Fonte: SIMMER e FINCHAM, 1995.

O β TCP

O β TCP é um CaP com a fórmula $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ e tem sido alvo de atenção por ser um biomaterial absorvível. Sua razão Ca/P é de 1,5. Embora a maioria dos autores concorde que seu cristal seja romboédrico, ou seja, com as dimensões do cristal $a = b = c$, alguns trabalhos citam as medidas de $a = 10,43\text{Å}$ e $c = 37,37\text{Å}$. O cristal apresenta imperfeições na estrutura que levam a grande instabilidade. Mesmo assim é detectado por DRX (OKAZAKI, 1989). O tamanho das partículas e suas propriedades variam de acordo com os parâmetros de síntese (OLIVEIRA, 2004). É encontrado em ossos (fraturas), em lesões de cárie, cálculo dentário e urinário, cristais da saliva, cartilagem de artrite e calcificação de tecido cartilaginoso (PEREIRA, VASCONCELOS e ZAVAGLIA, 2006).

Os tecidos humanos porosos apresentam HA e β TCP. Assim, o β TCP é, em geral, utilizado em cirurgia bucal como substituto para o osso associado a outros materiais, pois apresenta

propriedades superiores à HA pura como osteocondução e osteoindução pela sua biodegradabilidade. Nesses casos, forma-se osso nos poros do material e, à medida que o β TCP dissolve, é substituído (YANG, 1998; RAYNAUD, 2002; PEÑA, 2003). O β TCP está quase sempre associado a sínteses de HA sendo observado em tratamentos térmicos inferiores à 1100°C (ARENDS, 1987; YANG, 1998; RAYNAUD, 2002; FUJITA, 2003; PEÑA, 2003). A imagem do β TCP tratado termicamente aparece na figura 3.7.

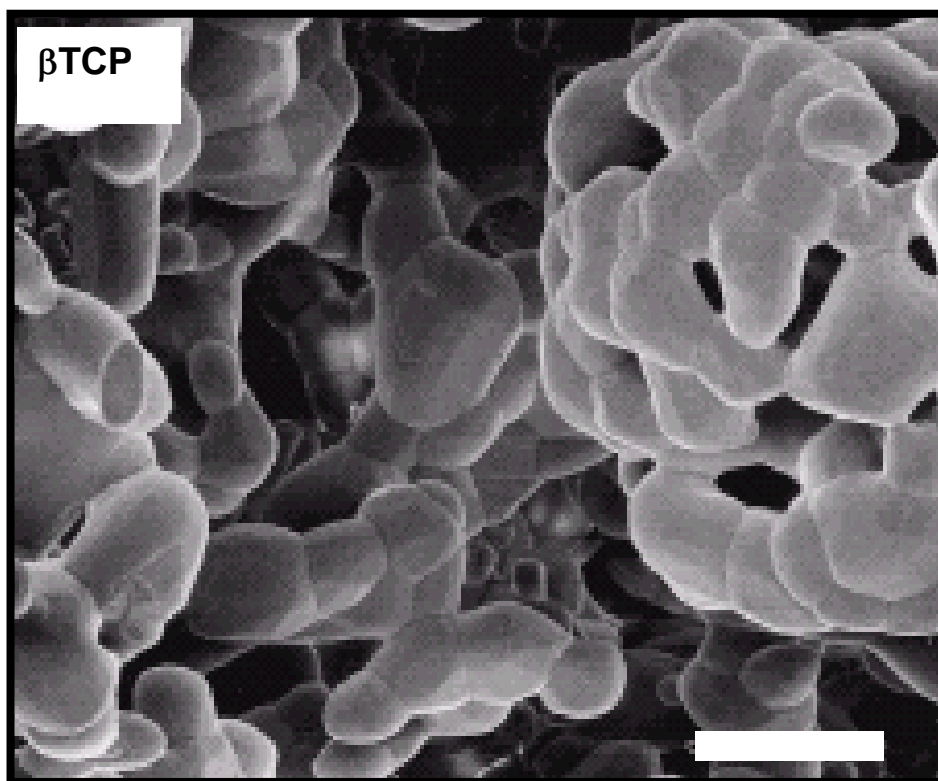


Figura 3.7 Imagem de MEV mostrando β TCP sinterizado a 1100°C. Barra = 5 μ m.
Fonte: FUJITA, 2003.

Alguns CaP como β TCP são considerados absorvíveis, isto é, dissolvem sob condições fisiológicas e a vantagem disso é que eles podem também ser usados como biomateriais para serem assimilados pelo organismo. Com exceção da HA, esses biomateriais são colocados em defeitos ósseos e substituídos por osso gradativamente (ARENDS, 1987; LEGEROS, 2002; KLEIN, MÜLLER e GREIL, 2004). Segundo MAVROPOULOS, a dissolução na água depende da razão Ca/P e no estágio inicial acontece a liberação de Ca^{2+} da superfície e depois do PO_4^{3-} . O β TCP pode ser conseguido como produto de decomposição da HA em tratamentos térmicos que se aproximem de 850°C (ARENDS, 1987) e obtido com porosidade ideal. Além disso, é facilmente obtido em reações químicas com reagentes em estado sólido (YANG e WANG, 1998).

A HIDROXIAPATITA (HA)

A HA faz parte do grupo mineral das apatitas e sua fórmula mais empregada é $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, apresentando estequiometria com razão Ca/P de 1,67. Embora a estrutura da apatita mineral seja conhecida desde 1930, a estrutura da HA foi realmente esclarecida em 1964, quando as posições dos átomos de hidrogênio foram estabelecidas pela Difração de Raio X (DRX). Desde então, representações gráficas de computador levaram à idéia da forma da HA em estrutura hexagonal, com eixo $a = b = 0,9422\text{nm}$ e eixo $c = 0,6880\text{nm}$. Os grupos OH estão ordenados no eixo c e os íons Ca^{2+} (Ca 1 e Ca 2) ocupam duas posições diferentes (JONES, 2001; LEVENTOURI, 2003), conforme figuras 3.8 e 3.9. As dimensões do cristal de HA estão ligadas diretamente aos processos de síntese que levam a mecanismos de crescimento diferentes (BRÈS, 2002). A HA está presente em ossos, dentes, calcificações, pedras, etc (PEREIRA, M. M.; VASCONCELOS, W. L. e ZAVAGLIA, C. A. C., 2006).

O interesse pela HA como um biomaterial reside no fato desse material apresentar biocompatibilidade, sendo assim, amplamente estudado na área biológica, pois estabelece ligação química com o tecido ósseo. O material poroso é preferido quando sua aplicação se faz em tecido ósseo, pois a porosidade permite a aposição de células e a neoformação vascular. Poros maiores que $100\mu\text{m}$ são os ideais (LEGEROS, 2002). A utilização da HA sintética, tanto para comparação com tecidos naturais quanto associada a outros materiais, é limitada pelas propriedades mecânicas baixas que apresenta (BET, 1995).

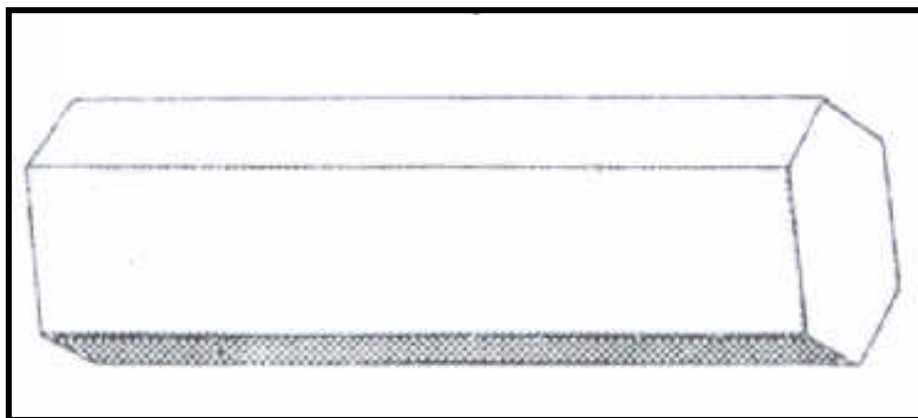


Figura 3.8 Geometria da célula unitária de um cristal de HA.
Fonte: Dmaterials, 2005.

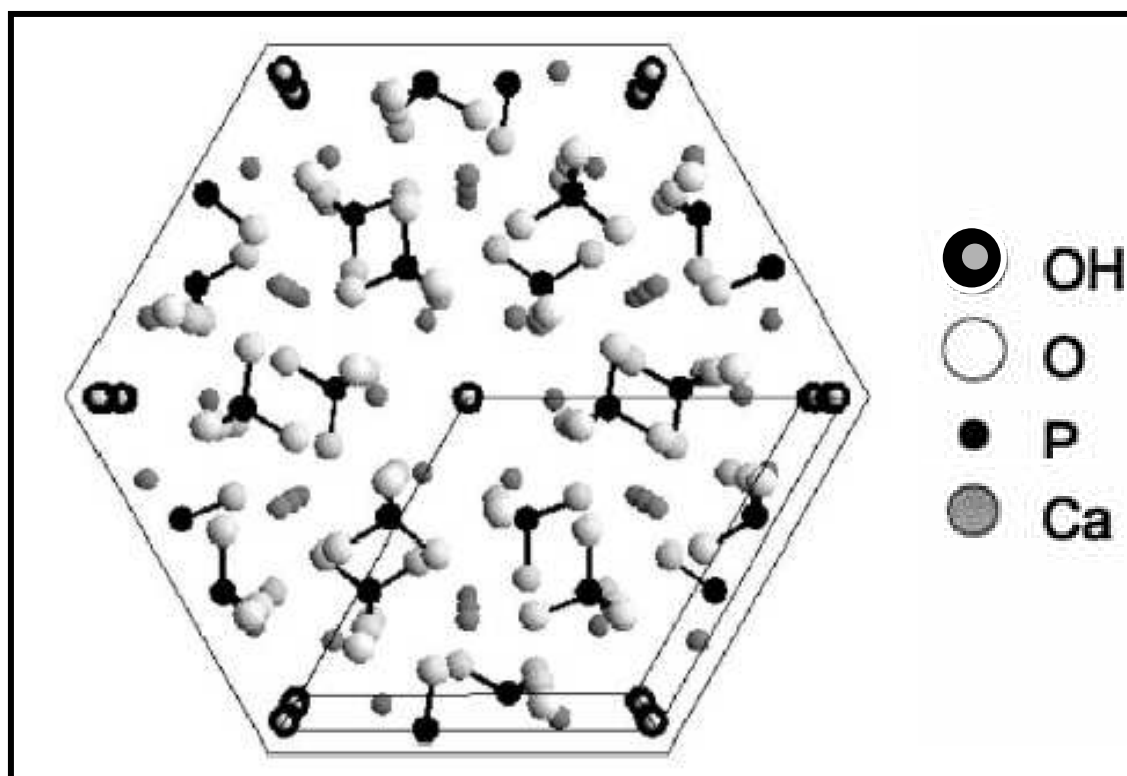


Figura 3.9 Estrutura idealizada de cristal de HA vista pelo eixo c , para três células unitárias. Somente as ligações entre os átomos de fósforo (esferas pretas) em posição tetraédrica e os átomos de oxigênio (esferas brancas) estão assinaladas. As hidroxilas são mostradas como as esferas pretas grandes com esferas cinza pequenas dentro. As esferas cinza grandes mostram o cálcio 1 e 2.
Fonte: LEVENTOURI, 2003.

A HA pura não ocorre em escala macroscópica em sistemas biológicos. O esmalte, a dentina, o cemento e o osso são compostos por uma apatita análoga, Ca-deficiente ou carbonatada, cujas partículas medem 130nm X 30nm no esmalte e 20nm X 4nm na dentina e no osso (RODRIGUEZ-CLEMENTE, 1998). O carbonato (CO_3^{2-}) é o principal substituto para o grupo PO_4^{3-} , porém também substitui o grupo OH^- em menor escala. A neutralidade das cargas é mantida pela deficiência de Ca^{2+} ou pela sua substituição por Na^+ . Outros elementos podem estar incluídos na estrutura da HA, como cátions metálicos substituindo cálcio, silicato substituindo fosfato e íons haletos substituindo a hidroxila. O efeito dessas substituições sobre o comportamento da molécula e sobre a química de superfície pode ser crítico como, por exemplo, o aumento da solubilidade do material (JONES, 2001). A disposição dos íons na molécula de HA promove a resistência grande desse composto, pois ligações de hidrogênio entre os íons OH^- permitem a atração forte no cristal (Fig. 3.10). Essas ligações permanecem quando alguns íons OH^- são substituídos por alguns íons F^-

preenchimento de cavidades ósseas císticas; em aumento de rebordo alveolar e para crescimento de cristais em esmalte dentário (KOUSVELARI, 2001; YAMAGISHI, 2005).

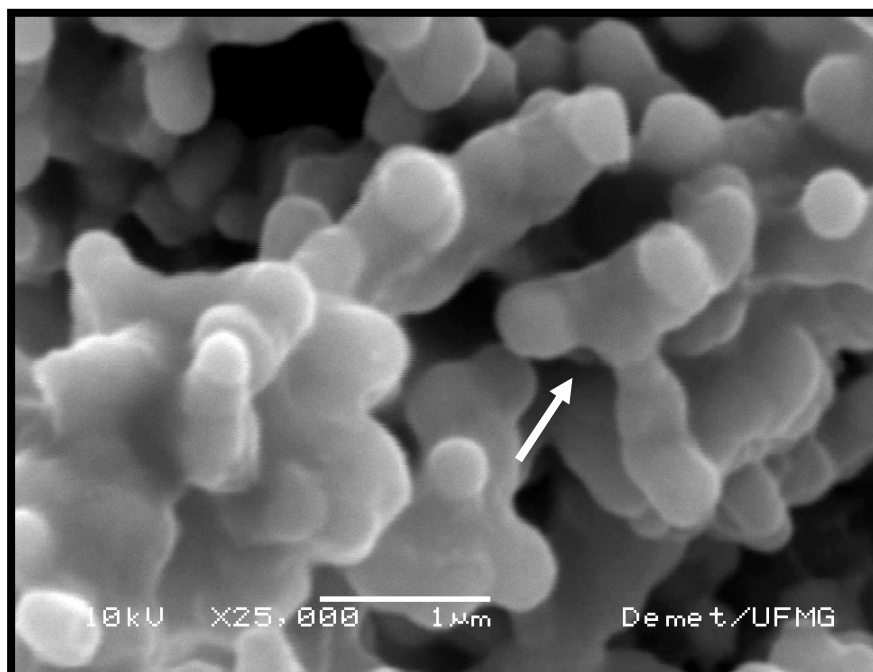


Figura 3.11 Imagem de MEV, mostrando o formato colunar das partículas de HA e a união entre elas (seta) após tratamento térmico a 900°C.
Fonte: OLIVEIRA, 2004.

A modificação da composição dos materiais de apatita pode ser feita por vários procedimentos correspondendo às reações de troca de íons, as quais podem ser convenientemente adaptadas aos recobrimentos e cerâmicas. É uma alternativa para a construção de novos materiais sintéticos. Os tratamentos que utilizam variações térmicas nos quais os íons OH^- da HA estequiométrica são, parcial ou totalmente, trocados por algum íon halógeno ou carbonato, em processo aquoso, correspondem a reações de dissolução e reprecipitação, principalmente nas apatitas nanocristalinas. Essas apatitas são caracterizadas pela existência de uma camada hidratada na superfície dos cristais contendo íons minerais ligados frouxamente, os quais podem ser facilmente trocados nas soluções. Esse processo pode ser utilizado em biomateriais. Embora as fluorapatitas sejam as formas mais estáveis, os íons F^- podem ser trocados por Cl^- em poucas horas, a 1000°C. Essa troca não perturba a microestrutura da cerâmica como o tamanho dos cristais e sua porosidade.

O F^- pode ser incorporado por solução aquosa em 10 horas a $100^\circ C$, conseguindo-se 80% de incorporação (CAZALBOU, 2005).

A DISSOLUÇÃO DOS CRISTAIS DE HA

Em trabalhos anteriores, alguns agentes condicionadores foram utilizados como o poli (ácido acrílico) a 10% e 20%, ácido cítrico a 12% e ácido fosfórico a 35%. A quantidade de cálcio dissolvido da superfície do esmalte foi de 41,4 - 88,5 - 131,6 e $588,3\mu g/cm^2$ respectivamente, o que foi estatisticamente significativo. O condicionamento da superfície do esmalte com poli (ácido acrílico) a 20% provocou o menor grau de erosão no esmalte bem como a menor rugosidade da superfície (YAMAMOTO, 2003). O cálcio dissolvido com o condicionamento ácido do esmalte é significativo e varia de acordo com o tipo de ácido. No tratamento com o poli (ácido acrílico), o cálcio perdido foi de um sexto quando comparado à perda ocasionada com a utilização do ácido fosfórico (MAIJER e SMITH, 1986).

A dissolução dos cristais de HA pela saliva ácida pode levar a infiltração de íons e bactérias nas margens das restaurações dentárias e impedir a qualidade estética das mesmas. No estudo em que foi utilizado o ácido fosfórico associado à água oxigenada para o preparo do esmalte sintético, o cálcio liberado da superfície do esmalte dentário tratado foi imediatamente recuperado pela reação com a pasta contendo F-HA (YAMAGISHI, 2005). As pesquisas feitas atualmente relacionadas ao esmalte dentário humano mostram que esse esmalte e a HA sintética possuem o mesmo comportamento em relação ao desprendimento de íons quando submetidos à variação de temperatura de $20^\circ C$ a $600^\circ C$. O primeiro íon a se desprender da molécula é a hidroxila (OH^-), indicando que a condutividade corresponde ao movimento desse íon (JONES, 2001). A HA pode também ser dissolvida em água, sob agitação (MAVROPOULOS, 2003).

3.3 OS DENTES

A Odontologia é a ciência que se ocupa da prevenção de doenças da boca e do tratamento e reparo dentários, proporcionando uma função ideal e uma estética agradável. Em consequência, interfere em toda a região buco-maxilo-facial. Os odontólogos ocupam 50%

do seu tempo restaurando dentes danificados e os retratamentos dentários alcançam medidas em torno de 60% desse tempo. Eles acontecem porque os biomateriais restauradores falham, pois são totalmente diferentes dos tecidos dentários, segundo a American Dental Association (ADA). Assim, a obtenção de materiais que substituam esses tecidos, com características e propriedades semelhantes e que possuam capacidade de adesão forte, faz-se necessária (NAKABAYASHI e PASHLEY, 2000; SANTOS, 2000).

A lesão de cárie é uma doença muito comum no mundo civilizado, porém é uma condição evitável por métodos odontológicos preventivos. A maloclusão é outra situação que acomete a cavidade bucal com grande frequência (95% da população mundial), porém o reparo dos dentes danificados por lesões de cárie é numericamente mais comum do que o tratamento ortodôntico (IRELAND, 1997; NICHOLSON, 1998). Outras situações que acometem os dentes em menor grau são os traumatismos, problemas de mal formação dentária e os problemas periodontais (condições desfavoráveis do tecido ósseo de suporte dos dentes) que afetam a estabilidade dentária na cavidade bucal. As extrações dentárias, os processos inflamatórios crônicos dos maxilares como cistos ou granulomas e outros tumores, assim como os procedimentos cirúrgicos, provocam defeitos ósseos que necessitam de reconstrução (GOISSIS, 1999).

Os seres humanos possuem somente uma dentição sucessora, também chamada de dentição permanente, que substitui a dentição decídua ou temporária, enquanto outras espécies de vertebrados apresentam várias substituições dentárias. Em situações clínicas, o ambiente bucal é aquoso e inclui tensão mastigatória acentuada. Além disso, do ponto de vista químico, as condições de umidade são desfavoráveis e a adesão dos biomateriais dentários deve ser forte. Esses biomateriais devem apresentar resistência mecânica boa porque sua aplicação principal será na cavidade bucal e esta apresenta comunicação com os meios interno e externo e suas variações de temperatura e de umidade. As ligações covalentes ou iônicas entre o biomaterial e o tecido dentário são as metas almejadas. Devido à influência da água, a natureza dos sistemas em ambiente bucal é baseada em equilíbrio dinâmico. Assim, a preservação dos tecidos dentários saudáveis juntamente com a melhoria dos biomateriais restauradores dentários são objetivos dos pesquisadores. (GWINNETT, 1992; RUYTER, 1992).

Um dente é formado por duas partes distintas: a coroa e a raiz. A camada superficial da coroa é formada por um tecido forte, branco e brilhante chamado esmalte que ocupa a porção visível do dente. Sua espessura é variável podendo alcançar até 2mm na região das pontas e superfícies cortantes e funciona como uma camada protetora aos tecidos subjacentes. A dentina, por sua vez, apresenta coloração amarelada e preenche grande parte do interior do dente no sentido longitudinal. Esse tecido funciona como um suporte para o esmalte e sua flexibilidade ajuda a prevenir fraturas no mesmo por conter uma porcentagem maior de material orgânico. As regiões mais estudadas são o esmalte e a dentina, pois são as regiões mais expostas aos agentes nocivos (JONES, 2001).

Na porção dentária radicular, a dentina é recoberta por uma camada fina de tecido bastante mineralizado, que é o cimento. Na região mais interna, percorrendo grande parte do corpo do dente no sentido longitudinal, está a polpa dentária. Composta basicamente por tecidos vivos como terminações nervosas, fibras colágenas, vasos sanguíneos e células como os odontoblastos, esse tecido é responsável por manter a vitalidade do dente, sua hidratação, nutrição e sensibilidade. A união do dente ao osso é feita por um sistema de forças complexo localizado no ligamento periodontal. O ligamento é formado por fibras colágenas que unem o cimento ao osso alveolar, células, líquido extracelular, vasos sanguíneos e nervos. A gengiva cobre externamente o osso alveolar e é um tecido conectivo cuja superfície apresenta tecido epitelial queratinizado (Fig. 3.12 e Fig. 3.13) (TEN CATE, 1994; JONES, 2001).

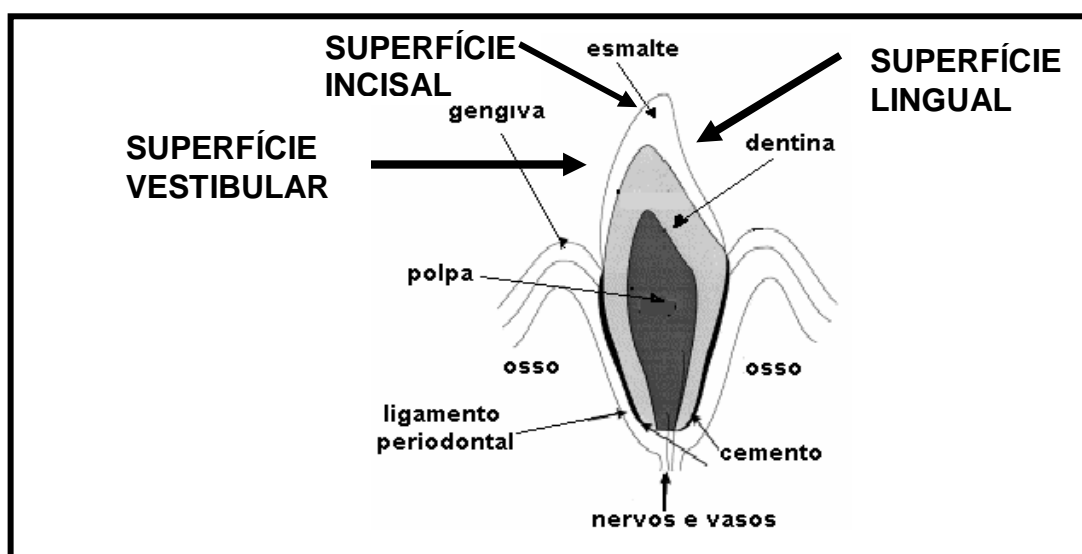


Figura 3.12 Representação esquemática da anatomia em dente anterior, em corte vertical.
Fonte: Adaptado de JONES, 2001.

De forma geral, “O desenho do dente constitui uma maravilha da Engenharia visto que é capaz de absorver energias estáticas e dinâmicas” (ANUSAVICE, 1998). Os tecidos dentários estão sujeitos a forças de compressão de aproximadamente 700N, a forças de cisalhamento e a forças abrasivas grandes (CALLISTER JR, 2002; JONES, 2001).

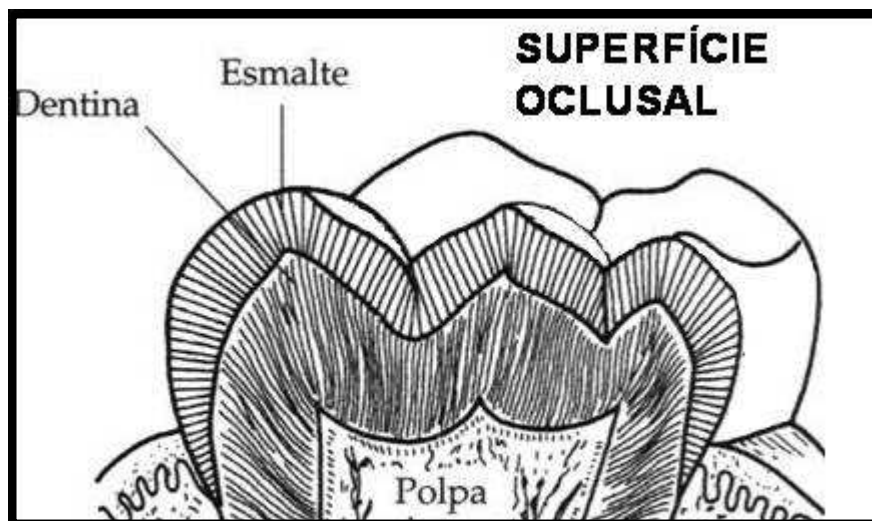


Figura 3.13 Diagrama de dente posterior de humanos em corte vertical mostrando o formato sulcado da superfície oclusal e as estruturas do esmalte, da dentina e da polpa.
Fonte: TÁRZIA, 1991.

Nos EUA, aproximadamente 30% da população com mais de 65 anos está completamente edentado. O tratamento para os dentes perdidos envolve próteses que, embora inicialmente restaurem a capacidade funcional e a mastigação, apresentam tardiamente problemas com a fixação e estética devido à perda do osso de suporte. A recolocação de dentes por implantes produz uma função mais natural e estável do que as dentaduras, porém o biomaterial de fabricação dos mesmos não é totalmente biocompatível e esses devem ser trocados, periodicamente, em procedimentos cirúrgicos. Além disso, vários americanos sofrem de doenças periodontais e perdem os implantes. Aos 35 anos, quase todas as pessoas possuem um grau de inflamação gengival ou doença periodontal, e 15% delas possuem doença periodontal severa. Atualmente, as doenças periodontais são tratadas por métodos cirúrgicos, mas a restauração da condição normal é geralmente lenta, imperfeita e temporária (NIDR, 2005).

A perda e o excesso de função dentária são reconhecidos por vários genes e as proteínas associadas a esse fato estão sendo descobertas. Assim, identificando os genes e sua expressão, os cientistas estão começando a decifrar a formação do cristal mineral e a maneira pela qual ele se associa à matriz orgânica para formar compósito. As restaurações dentárias e periodontais efetivas requerem crescimento de tecidos conectivos, cobertura dos mesmos por epitélio e selamento dos tecidos moles com o dente no limite da gengiva. Os pesquisadores dessa área buscam (NIDR, 2005):

- definir uma arquitetura estrutural e interações moleculares que especifiquem as interfaces orgânico-inorgânicas em todos os níveis;
- desenvolver um biomaterial dentário, através de princípios biomiméticos;
- fabricar biomateriais que promovam a aceleração da formação de tecidos de união entre a gengiva e o dente;
- modificar a superfície química de biomateriais dentários, tornando-os biocompatíveis ou evitando a fixação da placa bacteriana;
- identificar, isolar e cultivar células-tronco para a substituição de tecidos como dentes, ossos, cartilagens, músculos, etc;
- desenvolver a tecnologia de imagens para possibilitar a caracterização de processos moleculares “*in vivo*” e determinar o grau de interação dos biomateriais implantados com os sistemas biológicos.

Um dos maiores problemas em reconstrução cirúrgica ou restauradora nos tecidos calcificados é o material protético ou restaurador. As tensões mecânicas, térmicas e ambientais acontecem na interface material-tecido, onde surgem os rompimentos. Assim, pode acontecer invasão de bactérias ou de produtos bacterianos levando ao reinício do processo de lesões de cárie. O conceito de adesividade dos materiais restauradores tem sido investigado intensivamente, mas são práticas difíceis de serem implantadas em condições clínicas. Além disso, a utilização de ligações químicas na interface adesiva pode levar a problemas de biocompatibilidade. A busca pelo desenvolvimento de uma técnica melhorada leva a um mecanismo que permite a transferência de tensão através das interfaces nos tecidos calcificados reconstruídos, além de minimizar o rompimento da adesão em situações de tensão e trazer o beneficiamento nos procedimentos médicos e dentários (MAIJER e SMITH, 1986; CARVALHO, 1998).

3.3.1 O ESMALTE

O esmalte dentário começa a se formar no embrião humano quando uma camada de células especializadas chamadas ameloblastos secreta as proteínas amelogeninas e enamelinas no germe dentário. As amelogeninas organizam-se para formar a matriz protéica extracelular (gel) na qual os cristais inorgânicos começam a se depositar. A matriz extracelular é supersaturada em íons de cálcio e fosfato e a HA carbonatada precipita-se quase que imediatamente. As amelogeninas formam nanosferas, pois estas possuem 20nm de diâmetro. Os íons cálcio e fosfato são transportados pelos ameloblastos e se unem para formar a HA. A parte mineral do esmalte consiste de uma variedade de apatitas biológicas, principalmente de HA carbonatada. Uma vez terminado o processo secretório, acontece a fase de maturação durante a qual os cristais de apatita crescem (Fig. 3.14) e as proteínas são dissolvidas e reabsorvidas. Em seguida, os ameloblastos retiram-se e deixam os cristais de apatita empilhados em prismas. Completada a formação do esmalte, os ameloblastos desaparecem e nenhum reparo biológico é possível nesse tecido (JONES, 2001).

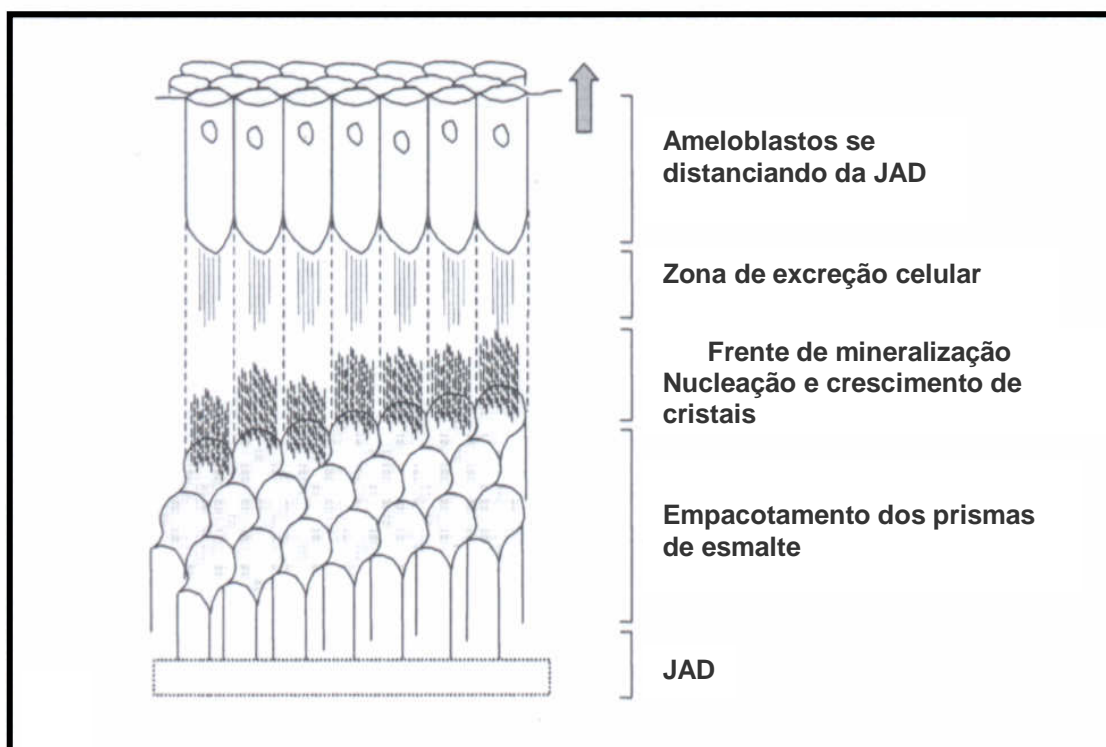


Figura 3.14 Representação esquemática de formação do esmalte durante a amelogênese mostrando os ameloblastos distanciando-se da junção amelo-dentinária (JAD) e produzindo as estruturas prismáticas por onde se deslocam.

Fonte: Dmaterials, 2005.

Os cristais do esmalte dos dentes dos mamíferos possuem uma morfologia prismática longa no estágio de maturação são formados por partículas esféricas (Fig. 3.15 e Fig. 3.16) e sua morfologia é diferente dos cristais da dentina e do osso (ROBINSON, 2004). Durante a formação do esmalte dentário, os íons da rede do cristal do esmalte, ou seja, os íons Ca^{2+} e PO_4^{3-} são transportados dentro da camada dos ameloblastos na matriz do esmalte, onde a mineralização acontece. O transporte dos íons Ca^{2+} e PO_4^{3-} muda do estágio de secreção para o estágio de maturação, acompanhado por mudanças na atividade dos íons Ca^{2+} e PO_4^{3-} , na matriz do esmalte. No estágio secretório, o fluxo dos íons Ca^{2+} e PO_4^{3-} é 1,38 e 1,15, respectivamente. No estágio de maturação, quando uma marcada mineralização ocorre, os íons Ca^{2+} são transportados ativamente (sete vezes mais) na região da mineralização (IIJIMA, 2002). Assim, os cristais crescem até quase substituir totalmente a fase orgânica. Esse processo de biofabricação ocorre em condições fisiológicas de pH, temperatura, pressão, concentração de íons e resulta no tecido mais duro do corpo humano, com os cristais mais largos e mais compridos dos sistemas de biomineralização (FONG, 2003)

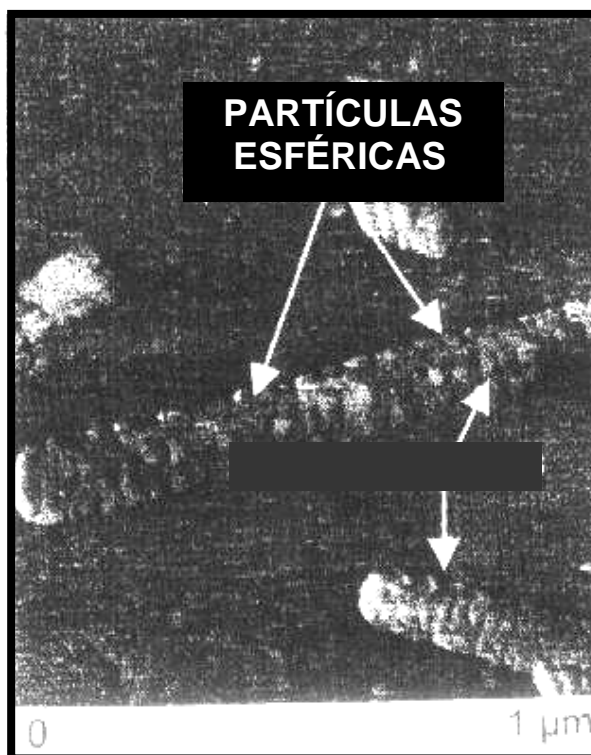


Figura 3.15 Imagem de AFM mostrando os cristais do esmalte dentário que são longos e formados por partículas esféricas.
Fonte: ROBINSON, 2004.

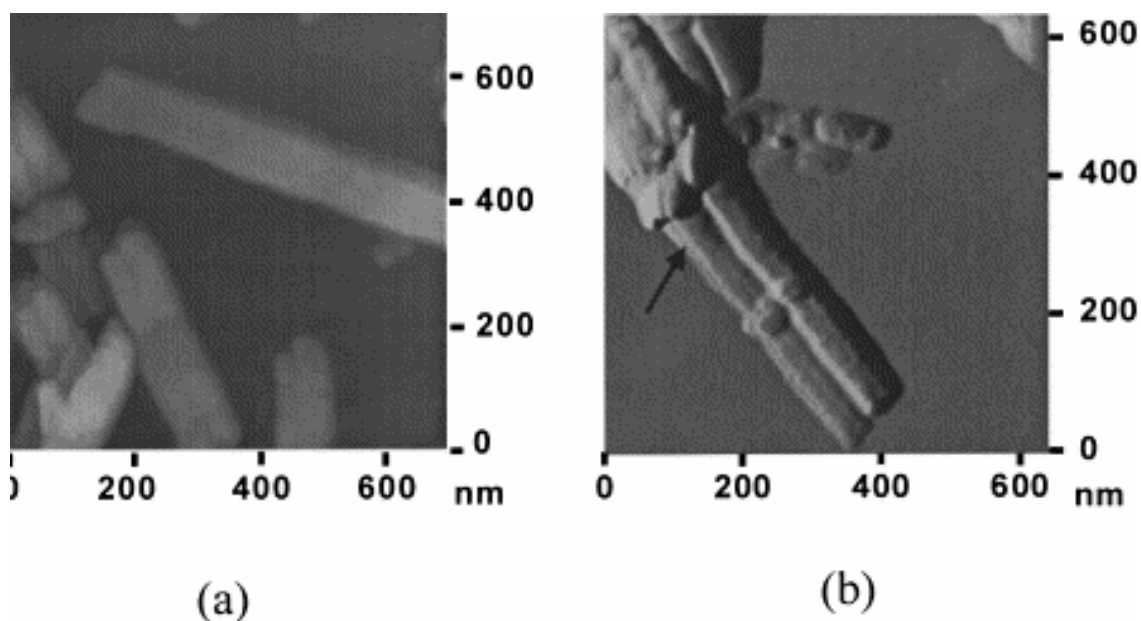


Figura 3.16 Imagens de AFM mostrando a evolução da formação de cristais de HA.
 a) Aparência do estágio secretório dos cristais. b) Aparência do estágio de maturação.
 Fonte: JONES, 2001.

O esmalte é considerado o tecido mais mineralizado do corpo humano e é quase que inteiramente mineral. Sendo assim, é o tecido mineralizado mais duro do corpo. A porção mineral é de 96% em peso e 87% em volume. O esmalte é composto basicamente por HA cristalina em estrutura $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ e uma baixa proporção de água e matéria orgânica (proteínas e lipídeos). A matriz orgânica do esmalte maduro é apenas uma película delgada que envolve os cristais e possui em torno de 30nm a 60nm de espessura. Essa matriz, juntamente com a água, permanece como uma película delgada envolvendo os cristalitos e estes apresentam uma determinada orientação que forma os prismas do esmalte (Fig. 3.17, 3.18 e 3.19). Assim, uma porcentagem de 13% do espaço do esmalte é preenchida por água e proteínas solúveis e não solúveis. (GWINNETT, 1992; TEN CATE, 1994; JONES, 2001).

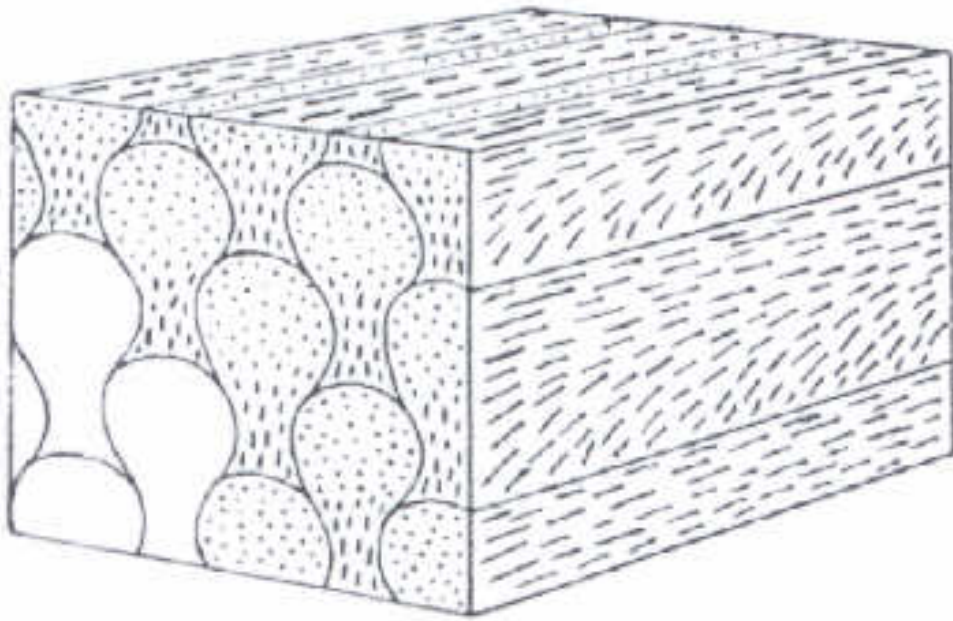


Figura 3.17 Desenho esquemático de prismas de esmalte dentário evidenciando a disposição empacotada dos cristais de HA, formando prismas.

Fonte: Dmaterials, 2005.



Figura 3.18 Imagem de TEM mostrando a similaridade do tamanho dos cristais de HA na cauda de um prisma de esmalte.

Fonte: Dmaterials, 2005.

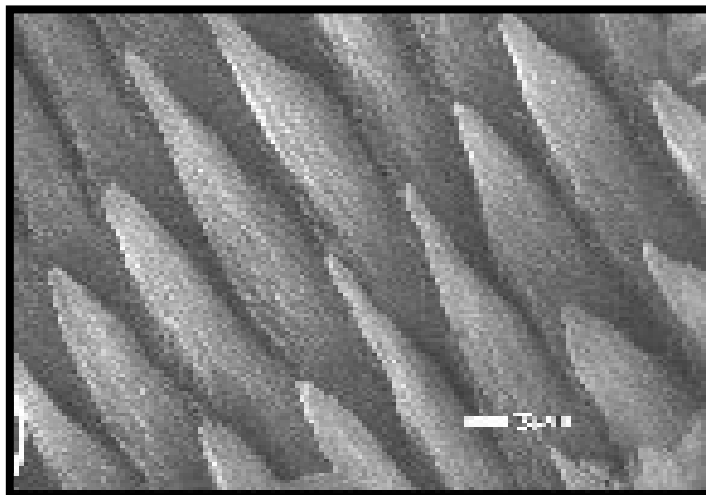


Figura 3.19 Imagem de MEV mostrando a regularidade de posicionamento dos cristais nos prismas do esmalte dentário.

Fonte: STRP, 2005

Os cristais de HA são dispostos em direções diferentes nas regiões distintas dos prismas, em consequência da maneira com que são depositados pelos ameloblastos e cada conjunto de agrupamento de cristais forma um prisma que, quando visto pela superfície do esmalte, mostra um formato de “buraco de fechadura” (Fig. 3.20). Os cristais são depositados de forma organizada a formar prismas (JONES, 2001). Os prismas são paralelos entre si e alinhados, da junção amelo-dentinária até a superfície externa da coroa dentária (3.21) (CARVALHO, 1998). Esses prismas possuem uma largura média de $5\mu\text{m}$, apresentam uma forma regular semelhante a um cilindro e uma organização estrutural justaposta (GWINNETT, 1992; TEN CATE, 1994; JONES, 2001).

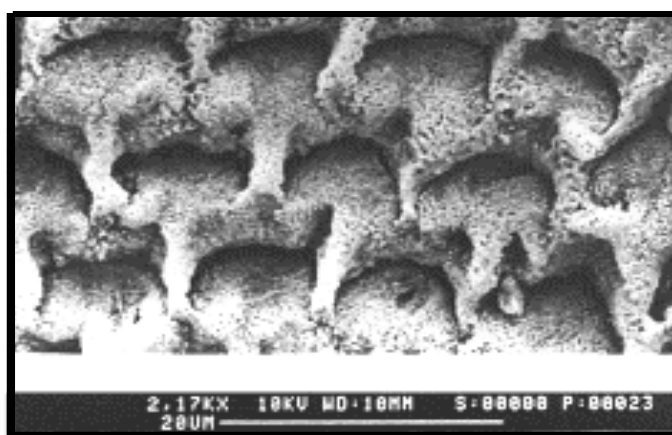


Figura 3.20 Imagem de AFM de esmalte dentário, evidenciando o formato dos prismas.

Fonte: JONES, 2001.

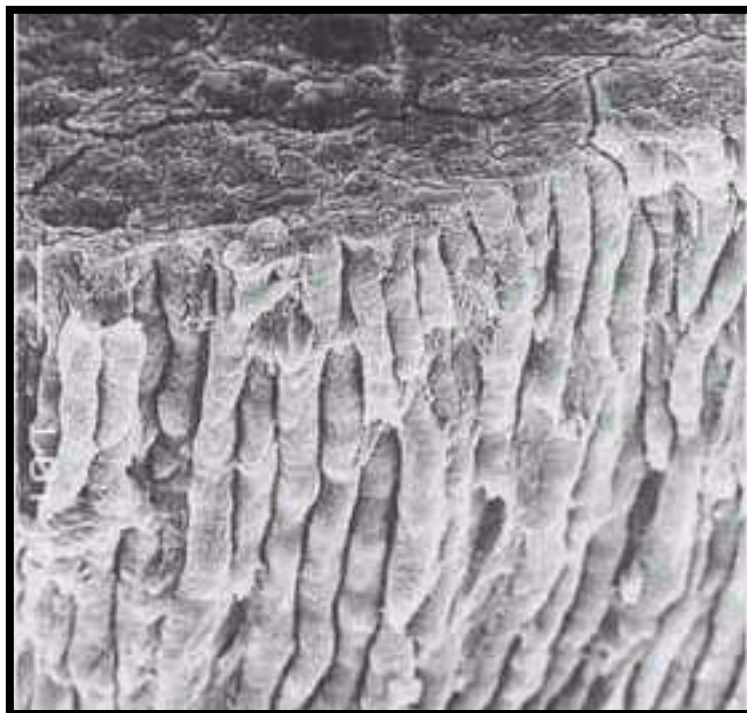


Figura 3.21 Estrutura prismática do esmalte que se estende da junção amelo-dentinária até a superfície do dente, em visão externa.

Fonte: CARVALHO, 1998.

O esmalte dentário é a primeira barreira de defesa contra agentes corrosivos como também contra tensões decorrentes da mastigação. A complexidade anatômica do esmalte é grande, principalmente na superfície oclusal dos molares. Funcionalmente, os tecidos dentários e sua configuração anatômica promovem uma superfície durável para a incisão e a mastigação dos alimentos e também faz a proteção dos tecidos subjacentes que, em contrapartida, suportam o esmalte. Anatomicamente e fisiologicamente, este tecido duro e friável sobrevive graças ao suporte da dentina que é mais resiliente e está imediatamente abaixo. A dentina é mais macia e absorve os impactos da mastigação (GWINNETT, 1992; SOUZA JR, 1995). A espessura do esmalte varia de acordo com a região onde está localizado (Fig. 3.22). O esmalte é espesso na região das cúspides dentárias e fino na base das fissuras e na região cervical da coroa.

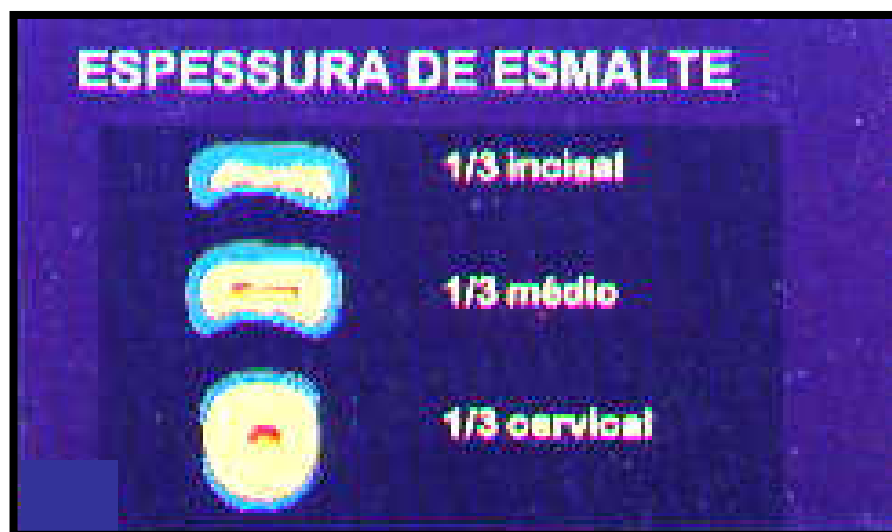


Figura 3.22 A espessura do esmalte no terço incisal de incisivos superiores varia de 1mm a 1,3mm, no terço médio é igual a 0,8mm e no terço cervical varia de 0,4mm a 0,6mm.
Fonte: SOUZA JR, 1995.

O esmalte apresenta uma translucidez que permite, em regiões onde sua espessura é mais fina, visualizar a coloração da dentina (JONES, 2001). Sua dureza está entre 3,2 e 4,4 GPa ou 270 a 360HV e em relação à resistência a fadiga é considerado fraco, comumente apresentando microfraturas por esforços além do seu limite elástico (ANUSAVICE, 1998; NAKABAYASHI e PASHLEY, 2000; REYES-GASGA, 2002). Uma vez danificado, o esmalte dentário não se regenera. Seu tratamento convencional envolve a remoção do tecido destruído e o preenchimento da cavidade com biomateriais. A região da interface entre o esmalte e o biomaterial restaurador é uma região de difícil adesão, levando a infiltrações de substâncias químicas e bactérias e, conseqüentemente, à recorrência de lesões (CARVALHO, 1998; NIDCR, 2006). O esmalte maduro é quase mineral e, conseqüentemente, deve haver uma maneira química de reproduzi-lo (CHEN, 2005). Em corte transversal do dente, o esmalte é visto circundando toda a periferia da dentina enquanto que esta circunda a cavidade central correspondente à região ocupada pela polpa dentária (Fig. 3.23).

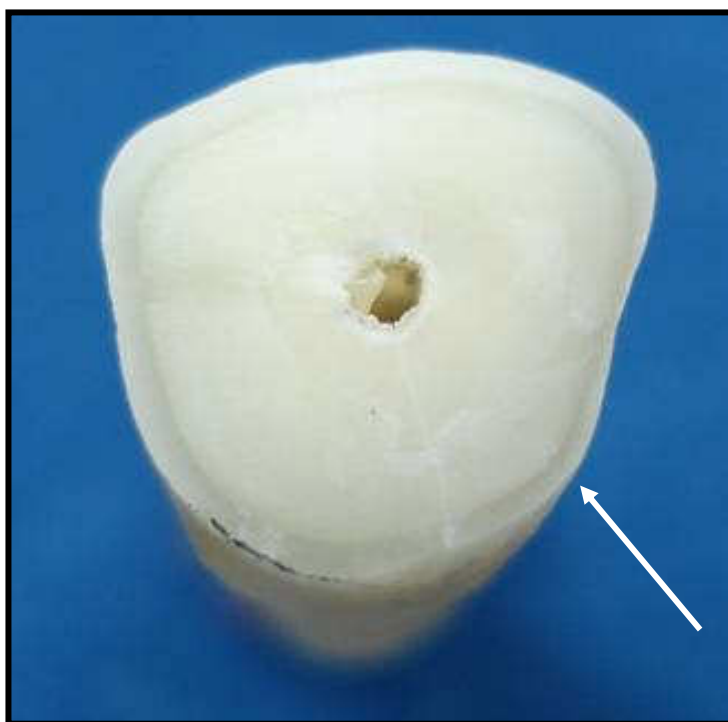
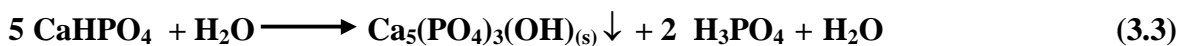
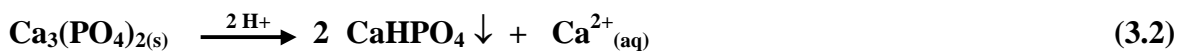
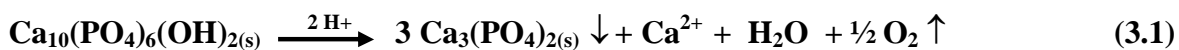


Figura 3.23 Fotografia de estruturas dentárias incluindo o esmalte, a dentina e o orifício da polpa. O esmalte é o tecido mais superficial que circunda a dentina (seta).

AS LESÕES DE CÁRIE

A lesão de cárie dentária é uma doença dos tecidos duros dispendiosa, que afeta uma parte grande da população mundial. Mais de dois terços desta são portadores da lesão de cárie não-tratada. Acontece em uma proporção grande nas classes sociais mais baixas. Além disso, é o fator principal para a perda de dentes (GUIMARÃES e MARCOS, 1996; HOLMGREN e FRENCKEN, 2001; TORRADO, 2004). A lesão de cárie ocorre como resultado da atividade metabólica de carboidratos fermentáveis dos alimentos, pelas bactérias da cavidade bucal, particularmente da placa bacteriana, levando à produção de ácidos que promovem um ataque localizado no esmalte e na dentina (partes vulneráveis do dente). Essa lesão começa na região mais externa do esmalte e, gradualmente, penetra para o seu interior, sendo que seu deslocamento no esmalte é relativamente lento em comparação com o deslocamento na dentina, levando a grandes perdas do tecido dentário (Fig. 3.24). Os cristais de apatita da superfície do esmalte podem ser dissolvidos em pH ácido (TEN CATE, 1994; NICHOLSON, 1998; JONES, 2001), segundo a equação (TÁRZIA, 1991):



Recomeço em “Eq. (3.1)”.

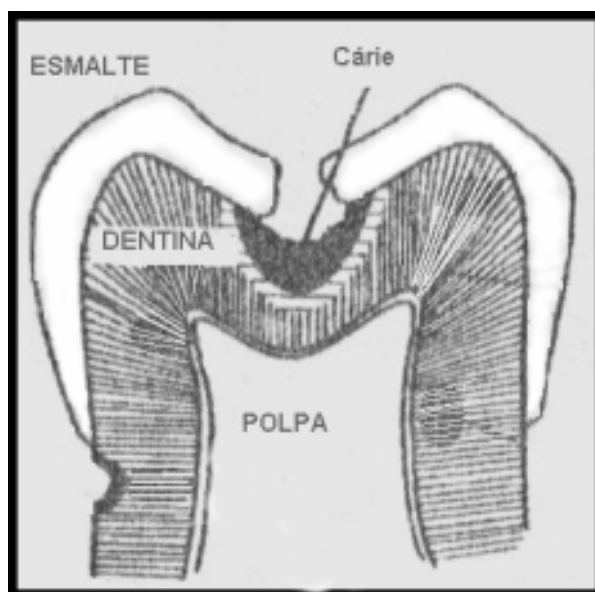


Figura 3.24 Diagrama esquemático do processo de cárie dentária.

Fonte: Adaptada de JONES, 2001;

As lesões de cárie dentárias aparecem devido à diminuição do pH da placa. O retorno gradual do pH aos níveis normais é resultado do efeito tampão presente na placa dentária e na saliva. Prevenindo-se que o pH fique abaixo de 5,3, o esmalte permanece intacto, mas abaixo desse nível crítico, os cristais de apatita dissolvem-se. Felizmente, a placa dentária e a saliva são saturadas com íons cálcio e fosfato, de tal forma que se o pH retorna a níveis acima de 5,3 rapidamente, esses íons voltarão para dentro do esmalte (Fig. 3.25). Esse processo de remineralização é demorado em um ambiente ácido, mas é rápido se o fluido salivar próximo ao esmalte é neutro ou alcalino. As lesões de cárie, então, são incomuns nas partes da boca próximas ao orifício de saída das glândulas salivares, como a região dos incisivos inferiores em que os dentes são banhados constantemente com os tampões e com a concentração alta de íons cálcio da saliva. Se o fluxo total de saliva puder ser aumentado,

existirá uma chance grande de proteção dentária contra a dissolução do esmalte (TORRADO, 2004; EBTDC, 2005).

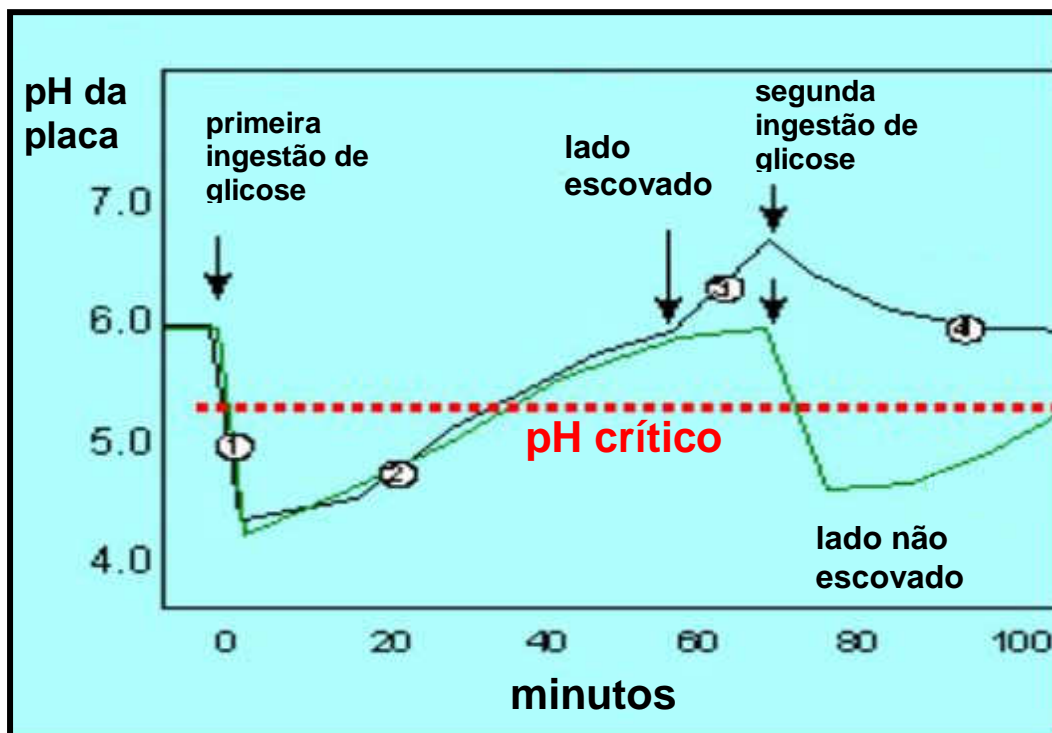


Figura 3.25 Gráfico do pH da placa dentária antes e após a ingestão de glicose. 1 - O pH diminui devido ao ácido produzido pela fermentação da sacarose pelas bactérias. No pH de 5,3 o esmalte começa a se dissolver. 2 - O pH aumenta devido a ação tampão da placa e da saliva. 3 - Um lado do arco dentário é escovado e o pH eleva para um valor neutro de 7,0. 4 - Uma segunda ingestão de glicose causa mudanças no pH. Do lado escovado o pH diminui mas não abaixo do nível crítico. Porém, do lado não escovado, diminui novamente abaixo do nível crítico.

Fonte: EBTDC, 2005.

Os componentes orgânico e inorgânico do esmalte permitem a difusão de íons da placa dentária e da saliva para dentro e para fora do esmalte (GWINNETT, 1992; TEN CATE, 1994; JONES, 2001). Em resumo, há um fluxo e refluxo de íons minerais dentro da camada superficial do esmalte. As cáries ocorrem quando o processo de remineralização é mais baixo do que o processo de desmineralização e há uma perda de mineral no ambiente. Isso pode ser prevenido pela restrição da ingestão de dieta de açúcar e pela remoção da placa dentária (JONES, 2001). Esses fatos ilustram uma série dinâmica de eventos que ocorre nas lesões de cárie incipiente evidenciando que a lesão de cárie não é apenas um processo de desmineralização (EBTDC, 2005).

Em lesões de cárie incipientes, o ácido liberado da decomposição dos alimentos pelas bactérias pode causar danos microscópicos ao esmalte, criando cavidades menores que 50µm de profundidade. Tais cavidades não devem ser restauradas por preenchimento com materiais restauradores comuns porque estes não aderem perfeitamente ao esmalte devido a diferenças na composição química e estrutura de cristais. Assim, cavidades maiores devem ser feitas para a retenção mecânica dos materiais restauradores. Contudo, essas lesões podem ser restauradas com uma pasta branca e cristalina de HA modificada (F-HA), chamada de esmalte sintético, que se assemelha química e estruturalmente ao esmalte dentário natural. Esse tratamento pode também prevenir a recorrência de cárie pela maior resistência conseguida com a presença do flúor na camada neoformada, quando comparada ao esmalte natural. Uma precaução importante na clínica é que essa pasta não entre em contato com os tecidos moles devido a sua acidez e sua alta concentração de peróxido de hidrogênio, que podem lesar os tecidos causando inflamação (YAMAGISHI, 2005).

O esmalte dentário maduro não se regenera depois de danificado, pois é acelular. O tratamento convencional inclui a retirada do tecido lesionado e o preenchimento da cavidade com biomateriais como compósitos, cerâmicas e ligas metálicas. Falhas ocorrem devido à diferença entre a composição e a estrutura do dente e dos biomateriais. A superfície de contato entre os dois é uma região de adesão difícil o que provoca infiltração de substâncias químicas e bactérias e, conseqüentemente, a formação de lesões de cárie recorrentes. Além disso, juntamente com a remoção da cárie, grande quantidade de tecido sadio é removido pelos instrumentos odontológicos, principalmente em casos de restaurações com ligas metálicas ou com restaurações de cerâmica que necessitam de grandes desgastes dentários para a obtenção de espessura ideal destes materiais e conseqüente resistência mecânica (ANUSAVICE, 1998; HILTON, 2002).

O FLÚOR

O papel protetor do flúor contra as lesões de cárie dentária é reconhecido desde meados da década de 1930, quando estudos epidemiológicos demonstraram que crianças que ingeriam água fluoretada, naturalmente, apresentavam menor número de lesões de cárie, pois a

presença do flúor na saliva aumenta a taxa de remineralização. Traços de flúor em soluções supersaturadas de cálcio e fosfato são efetivos em promover a formação de F-HA. Assim, o flúor passou a ser incorporado em bochechos enxaguatórios e na água de abastecimento, porém sua fonte de íons mais comumente empregada é a pasta de dente. Esta tem sido responsável pela redução das lesões de cárie em países desenvolvidos. Nos países em desenvolvimento, a fonte principal de fluoretos é a água, uma alternativa efetiva e econômica para a prevenção de cárie. O efeito maior da água fluoretada é não somente a prevenção do aparecimento de novas lesões, mas também a remineralização das lesões de cárie preexistentes (LEROY, 2001; TORRADO, 2004). Os níveis de concentração de flúor para a remineralização da dentina são maiores que para o esmalte. Enquanto o esmalte remineraliza bem, com menos que 5ppm de flúor, a dentina requer mais de 100ppm (TÁRZIA, 1991).

O maior benefício do flúor é encontrado quando há um nível baixo e constante disponível desse íon. Os estudos indicam que a administração de flúor em concentração inferior a 2ppm promove uma remineralização substancial em lesões de cárie criadas artificialmente (TÁRZIA, 1991). Um método de fluoretação da HA com 1% de flúor é descrito na literatura com a adição da mesma à solução de fluoreto de sódio a 0,2M, sob agitação magnética, durante uma hora, à temperatura de 60°C (YAMAGISHI, 2005). Outro método preconizado é a adição da HA à solução aquosa de flúor, durante 10h, a 100°C, sob agitação magnética (CAZALBOU, 2005)

Quando os íons de flúor substituem os íons hidroxila no cristal hexagonal de HA, eles são incorporados dentro da rede de apatita através de precipitação e reações de crescimento (Fig. 3.26). Isso provoca a redução no volume da célula unitária e então a estabilidade química da rede de apatita é aumentada em virtude da ligação eletrostática entre o flúor e os íons adjacentes. Assim, acontece a diminuição da solubilidade do dente pela resistência maior ao ácido, acarretando a prevenção da lesão de cárie (AOBA, 2003; WEI, 2003). O mineral formado contém HA e FA- $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ (fluorapatita, pela substituição do íon OH^- pelo íon F^-), ambos menos solúveis que a HA carbonatada original. O novo mineral é considerado uma solução sólida de F-HA (AOBA, 2003; TORRADO, 2004).

A substituição desses íons é chamada substituição isostérica, que significa a substituição de compostos ou grupos de átomos por outros que tem o mesmo número e disposição de elétrons e se caracterizam por possuir propriedades físicas semelhantes. Assim, átomos, íons ou moléculas em que as camadas periféricas de elétrons podem ser consideradas idênticas ou grupos que tenham configurações estéricas e eletrônicas semelhantes podem ser substituídos por grupos análogos. O termo “bioisósteros” é utilizado para definir compostos que têm o mesmo tipo de atividade biológica. Resumindo, o termo “isósteros” pode ser aplicado a grupos que apresentam meramente semelhança nas camadas eletrônicas externas ou, mais restritamente, a grupos com localização semelhante de regiões de densidade eletrônica alta ou baixa em moléculas de tamanho e formato semelhantes. Os isósteros podem ser substituídos em uma molécula determinada e dar origem a um composto com disposição estérica e configuração eletrônica semelhantes às do composto matriz. Exemplos disso são os íons F^- , OH^- , H^+ e outros. Os isósteros são muito empregados para modificar a estrutura de compostos ativos biologicamente. Mediante tal substituição, são obtidas produtos de ação idêntica aos compostos que serviram de modelo e também antagonista (KOROLKOVAS, 1988).

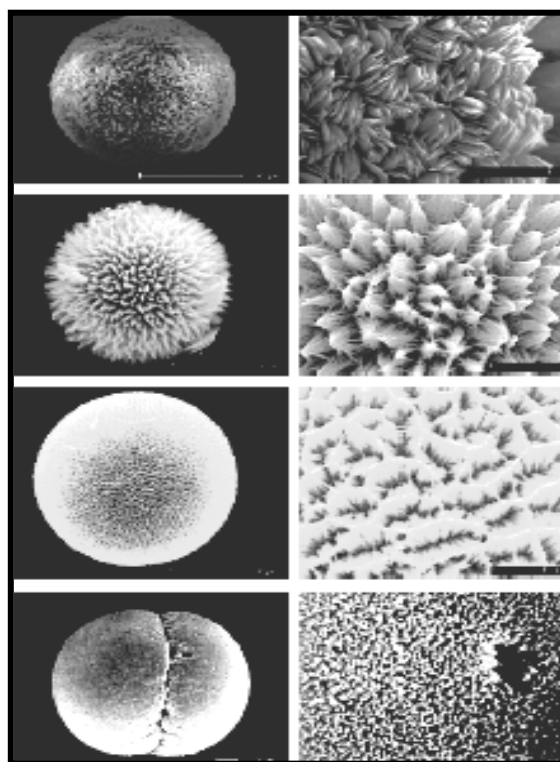


Figura 3.26 A estrutura da superfície dos cristais muda com o aumento da quantidade de flúor (de cima para baixo de OCP a FA).

Fonte: KNIEP, 2003.

As características morfológicas e estequiométricas vêm do fato de que os cristais de apatita são formados em um meio contendo concentrações significativas de cátions (Na^+ , K^+ , Mg^+) e ânions (Cl^- , HCO_3^- , F^-), como acontece com o fluido do esmalte. A substituição mais comum na HA acontece com o CO_3^{2-} no lugar do PO_4^{3-} ou do OH^- e essa substituição aumenta a solubilidade da HA no meio bucal. Os íons de flúor aumentam a resistência da HA no esmalte e na dentina contra a dissolução dos ácidos da placa (CHENG, 1998, LEGEROS, 2002). O flúor, em baixas concentrações facilita a transformação da solução de OCP em sólido como a fluorapatita (Fig. 3.27), isto é, o rearranjo de componentes sem dissolução ou mudanças morfológicas da forma original do cristal. O acúmulo de flúor no esmalte remineralizado promove a formação de uma camada de esmalte mais resistente, subsequente ao ataque ácido convencional (KNIEP, 2003). Há evidências de que o fluoreto induz a formação de precipitados sub-superficiais somente quando é aplicado durante a desmineralização (DUSCHNER, 1997). O fluoreto fixa o cálcio, promove o aumento da estabilidade da estrutura mineral e promove a remineralização (LEROY, 2001).

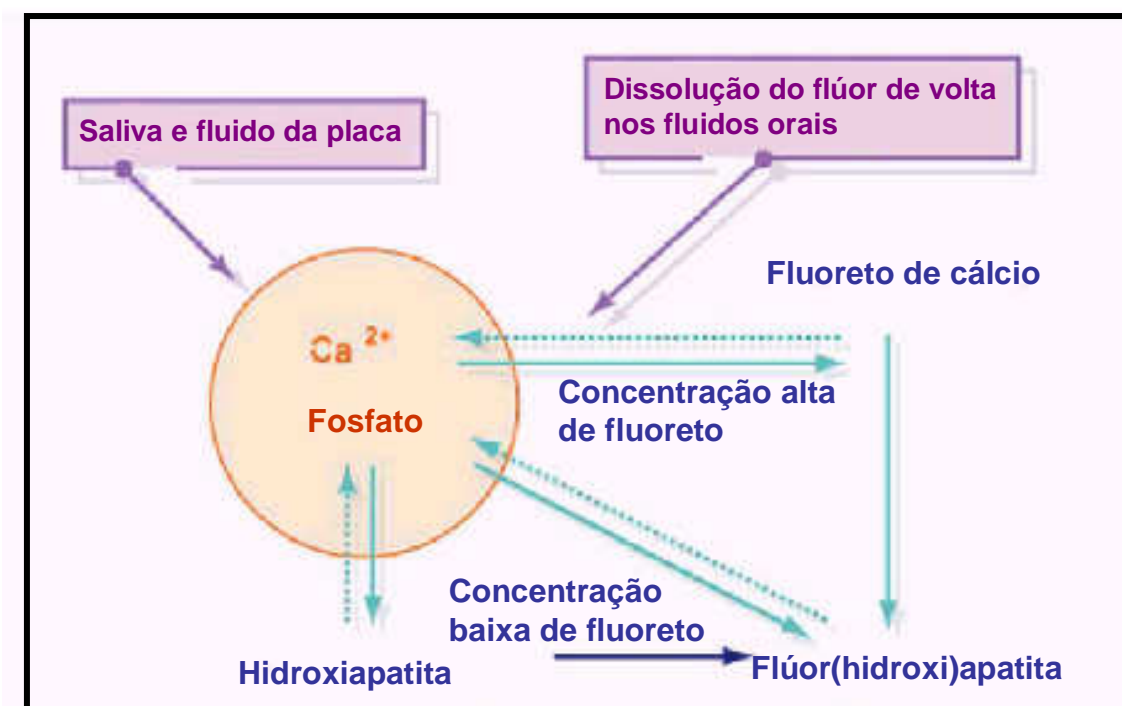


Figura 3.27 Algumas reações químicas relevantes no processo de utilização do flúor nos dentes. Fonte: TORRADO, 2004.

Alguns biomateriais restauradores dentários, como os cimentos de ionômero de vidro mostram a liberação de flúor em períodos superiores a seis meses. Esses cimentos, quando usados para a retenção de acessórios ortodônticos, causam um aumento significativo na

concentração de flúor encontrado na placa dentária adjacente (KNIEP, 2003). O flúor pode ser utilizado juntamente com os materiais dentários para a prevenção de cárie secundária no esmalte, principalmente nas resinas compostas e, nesse caso, métodos diferentes para combinar o flúor às resinas têm sido pesquisados. As resinas compostas contendo NaF são utilizadas para a liberação de flúor ao esmalte adjacente às restaurações (PEUTZFELDT, 1997). O flúor pode ser utilizado associado ao zinco e o material resultante, além das vantagens citadas anteriormente, desempenha um papel antibacteriológico pela prevenção da formação do ácido da placa dentária (TORRADO, 2004).

3.4 OS MÉTODOS MODIFICADORES DA SUPERFÍCIE DO ESMALTE

O corpo humano interage com a estrutura superficial dos biomateriais com os quais entra em contato. A região superficial dos materiais é mais reativa que seu interior por conter átomos que possuem ligações não preenchidas. Assim, a superfície de um material tem, inevitavelmente, propriedades diferentes do seu interior e por essa razão, deve-se conhecer profundamente a estrutura superficial dos biomateriais (RATNER, 1996). Grandes esforços atuais são destinados a caracterizar e compreender as comunicações entre o material e o meio onde ele está inserido e essa ciência é chamada de Engenharia de Superfície. As interações tecido-biomaterial são governadas por propriedades de superfície e ocorrem geralmente à cerca de 1nm de distância e, dependendo do tipo de tecido, as interfaces biológicas são altamente dinâmicas com interações específicas. Os materiais empregados em tecnologia biomédica são desenvolvidos para ter interações específicas e desejáveis, biologicamente, com os tecidos vizinhos à região onde serão utilizados. As propriedades dessa interface material-meio é que determinam o tipo e a resistência da comunicação (JONES, 2001).

A superfície do esmalte dentário apresenta uma textura lisa quando comparada à superfície do esmalte atacado com ácido fosfórico ou com poli (ácido acrílico). Existem praticamente dois métodos de condicionamento da superfície do esmalte que permitem a união ao adesivo: o ataque ácido convencional e o crescimento de cristais. O ataque convencional com ácido fosfórico produz a dissolução da camada mais externa do esmalte dentário e promove a retenção mecânica dos adesivos dentários. No crescimento de cristais, a camada

depositada sobre a superfície dentária permite uma união química ao esmalte e uma união mecânica ao adesivo (BISHARA, 1993; BISHARA, 2000).

3.4.1 O CONDICIONAMENTO ÁCIDO CONVENCIONAL

A união de biomateriais aos dentes utiliza retenção mecânica conseguida através de condicionamento com ácidos. O ataque ácido produz microporosidades para retenção e aumenta a molhabilidade do esmalte pela criação de uma superfície hidrofóbica de alta energia, facilitando a penetração da resina (JONES, 1999). Os primórdios da Odontologia adesiva datam de antes de 1955, quando Buonocore, usando técnicas de adesão industrial, postulou que poderia usar ácidos como tratamento de superfície dentária antes da aplicação de resinas. Buonocore observou que o esmalte condicionado com ácido fosfórico aumentava a duração da adesão em ambiente úmido. Em 1963, demonstrou que a principal adesão da resina à estrutura do esmalte condicionado acontecia através da formação de “tags” ou espículas. As pesquisas concluíram que a aplicação desse ácido em uma concentração entre 30% e 40% produzia um padrão de ataque mais uniforme. Assim, a utilização do ácido fosfórico (H_3PO_4) a 37%, na forma de solução ou gel, é empregada até os dias atuais. Outra vantagem é a disponibilidade do produto no mercado (CARVALHO, 1998; KUGEL, 2000).

A camada superficial do esmalte dissolvida durante o condicionamento ácido é de aproximadamente $10\mu m$ a $30\mu m$, embora as espículas de compósito possam penetrar a uma profundidade acima de $50\mu m$. A remoção do compósito remanescente no dente leva a uma perda da camada superficial do esmalte em uma espessura de $55\mu m$, em média. Como resultado dessa perda potencial de esmalte, a busca por uma técnica alternativa de preparação da superfície do mesmo tem sido considerada (BISHARA, 2000). A partir da técnica inicial, pouco foi modificado e essas modificações baseiam-se na fórmula e concentração dos ácidos e no tempo de condicionamento (CARVALHO, 1998).

Os materiais sólidos normalmente apresentam superfície irregular, quando observados por instrumentos de aumento de imagem, proporcionando a observação de picos e vales. O condicionamento ácido aumenta a área de superfície desses materiais permitindo maior contato físico entre o substrato e o recobrimento, favorecendo a adesão (WATTS, 2001;

SIGNORELLI, 2003). Convencionalmente, essa técnica utiliza uma solução de ácido fosfórico a 37% (pH inferior a 3) em porções do esmalte dentário, com duração de 30 segundos. Quando o ácido é removido por lavagem, a porção do esmalte atacado, naturalmente brilhante, torna-se esbranquiçada e fosca como um calcário. Sob visão microscópica, a superfície parece uma paisagem denteada por montanhas e vales, semelhante à casa de abelhas. A lavagem da superfície do esmalte deve ser vigorosa para eliminar todo o agente condicionador e os subprodutos de sua reação com o esmalte (MAIJER e SMITH, 1986; CARVALHO, 1998). No esmalte dentário, promove a formação de microporosidades e possibilita a penetração de espículas de resina. Estas espículas podem atingir uma profundidade de 80 μ m (Fig. 3.28), o que é desnecessário para os procedimentos odontológicos (GRABER e SWAIN, 1985).

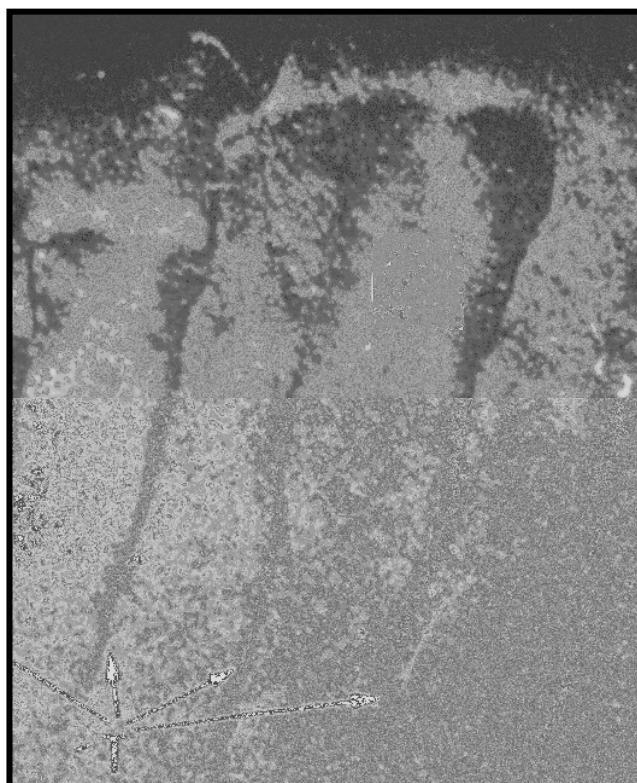


Figura 3.28 Formação de “tags” (T) ou espículas de resina na superfície do esmalte (setas).
Fonte: GRABER e SWAIN, 1985.

Os adesivos resinosos hidrofóbicos geralmente têm uma tensão superficial de, aproximadamente, 40dina/cm. O esmalte não-condicionado tem uma energia livre de superfície 30dina/cm. Essa discrepância entre os valores sugere que um molhamento adequado entre eles não ocorreria. Entretanto, quando o esmalte é atacado por ácidos, sua

energia livre de superfície aumenta para valores de 42dina/cm, resultando em uma condição ideal para o molhamento e conseqüente adesão. Com isso, pode-se dizer que a condição ideal para o tratamento ácido do esmalte, além de modificar morfológicamente sua estrutura, criando as microporosidades necessárias para a adesão semelhante à casa de abelhas (Fig. 3.29), favorece químico-fisicamente o embricamento do adesivo (RUYTER, 1992; CARVALHO, 1998).

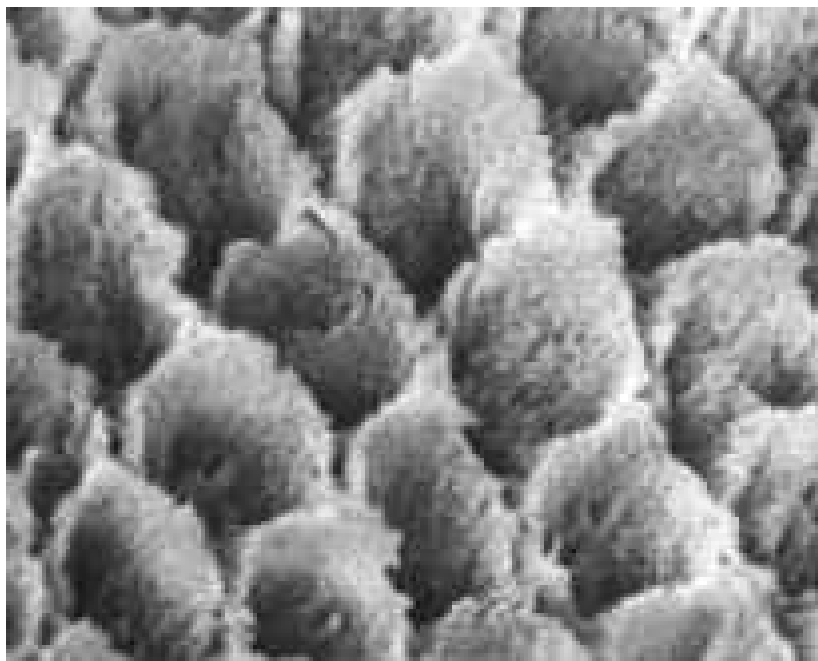


Figura 3.29 Imagem de MEV evidenciando o aspecto da superfície do esmalte atacada com ácido fosfórico a 37% por 30 segundos.
Fonte: Dentalmaterials, 2005.

O desenvolvimento de soluções menos concentradas interessava ao condicionamento da dentina como também aos aspectos biológicos, ou seja, uma quantidade menor de esmalte seria dissolvida. Os testes de adesão revelaram que, embora o padrão de condicionamento fosse igual para os ácidos de concentrações diferentes, a resistência adesiva era diferente. O ácido fosfórico foi escolhido para o ataque ao esmalte por ter mostrado maior eficácia e produção de porosidade adequada em tempo clínico aceitável. O potencial de ionização das concentrações diferentes de ácido fosfórico é semelhante. O emprego de ácido fosfórico em altas concentrações por tempos prolongados tende a formar precipitados de fosfato de cálcio sobre o esmalte (Fig. 3.30) (CARVALHO, 1998). O fosfato presente no ácido permite a adsorção de grupos fosfato polares, sobre a superfície do mesmo, resultando em adesão polar forte com o acrílico do recobrimento. Além disso, quando o ácido fosfórico é

aplicado no esmalte, o cálcio penetra na solução ácida. Quando o ponto de saturação é alcançado, ele precipita como fosfato de cálcio (SIGNORELLI, 2003).

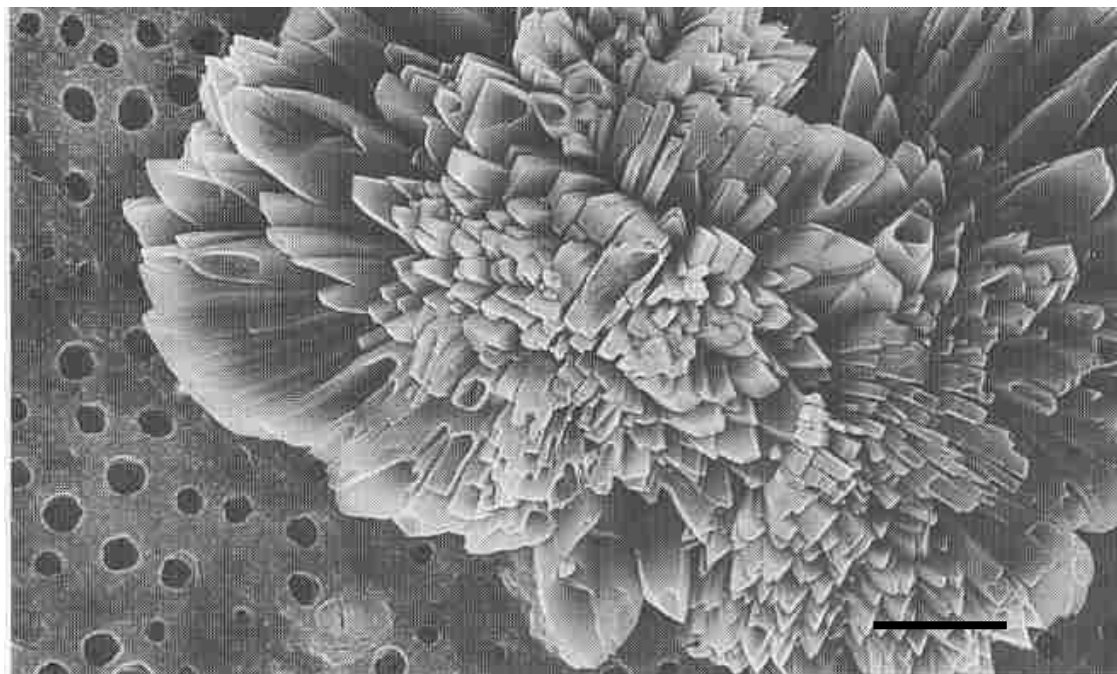


Figura 3.30 Cristal de fosfato de cálcio formado sobre a estrutura dentária devido a um condicionamento ácido por tempo prolongado. Barra = 10 μ m.
Fonte: CARVALHO, 1998.

Alguns efeitos dos agentes modificadores de superfície em esmalte dentário bovino foram comparados, em relação à resistência da colagem de acessórios ortodônticos, com um cimento de ionômero de vidro. Os tratamentos foram feitos com água destilada e ácidos. Os ácidos utilizados foram o ácido poliacrílico a 10% e 20%, o ácido cítrico a 12% e o ácido fosfórico a 35%. A resistência da colagem ao cisalhamento foi de 5,5MPa, 12,5MPa, 15,2MPa, 15,2MPa e 15,1MPa, respectivamente. A utilização de agentes condicionadores ao esmalte dentário bovino aumentou significativamente a adesão com selantes, especialmente quando foi utilizado o ácido poliacrílico a 20%. Além disso, neste último, o grau de erosão no esmalte foi relativamente pequeno (YAMAMOTO, 2003). Em áreas com programas de fluoretação de águas ou que sejam submetidas à fluoretação tópica, recomenda-se o condicionamento ácido do esmalte por tempo maior (CARVALHO, 1998).

As desvantagens da técnica de ataque ácido convencional em Ortodontia são (MAIJER e SMITH, 1986; PIZARRO, 1994; WATTS, 2001):

- 1- Remoção da camada superficial do esmalte resultando em superfície amolecida, com pouco conteúdo de flúor e aumento de retenção de placa.
- 2- Retenção de espículas de compósito no esmalte dentário e sua conseqüente descoloração, levando a problemas estéticos.
- 3- Perda de esmalte dentário por fratura na restauração.

Apesar de serem minimizados atualmente, esses inconvenientes continuam existindo (JONES, 1999). Com relação à rugosidade do esmalte após o condicionamento ácido, acontece o preenchimento por precipitados da saliva e conseqüente descoloração da região condicionada (POWERS e MESSERSMITH, 2001).

3.4.2 OS RECOBRIMENTOS

Os recobrimentos são camadas de espessura variada que atribuem características e propriedades diferentes à superfície do material de um substrato. Tais propriedades podem ser mecânicas, térmicas, físico-químicas, elétricas e eletrônicas, ópticas, biológicas, estéticas e magnéticas. As fontes sólidas, líquidas ou pastosas podem ser empregadas. Outros aspectos a serem considerados são a taxa de suprimento, o transporte, a uniformidade, a deposição, a estrutura, a composição e as propriedades finais para que sejam feitas as modificações no processo. Alguns parâmetros para a seleção do processo são a espessura final desejada, a taxa de deposição, o tamanho e o material do substrato, o pré-tratamento e o pós-tratamento do mesmo, o tipo de adesão e se haverá distorção no material. As propriedades da estrutura recobrimento-substrato são conseqüentes à aderência que atribui características ao conjunto, que levam ao desempenho ideal nas aplicações desejadas. Tais propriedades dependem da ligação átomo-átomo, da ausência de mecanismos de degradação como fadiga, envelhecimento, corrosão e baixo nível de estresse (MANSUR, 2002).

Na área biológica, com o objetivo de combinar a resistência mecânica e bioatividade dos materiais empregados em implantes, a alternativa é associar a qualidade de dois tipos de

material em um único, através de recobrimentos. Os recobrimentos mais indicados são os bioativos que permitem uma resposta biológica específica na interface com o tecido vivo. As maiores dificuldades nesse caso são a obtenção de uma união química entre o substrato e o recobrimento como também a formação de uma camada de recobrimento perfeita, isenta de poros e defeitos que permitam a interação entre os fluidos e células corporais humanos. O material bioativo de recobrimento mais empregado em implantes para a substituição de tecidos duros humanos é a HA, por ser o maior constituinte desses tecidos. O ideal é que o recobrimento de HA possibilite uma união química com o substrato e não apresente imperfeições. Outro fator importante é que a cristalinidade e composição da HA sejam semelhantes à HA biológica. Algumas técnicas conhecidas de recobrimento são utilizadas com frequência. Dentre elas estão a Deposição Física de Vapor por “sputtering”, “Plasma Spray”, Sol-gel, recobrimento eletrolítico e recobrimento biomimético (RIGO,1999).

A ADESÃO

A adesão é a condição na qual duas superfícies se mantêm unidas por forças de atração ou ancoramento mecânico. As forças podem ser eletrostáticas, de van der Waals ou ligações químicas fortes (MANSUR, 2002). A propriedade do material se unir aos tecidos é tão importante quanto suas propriedades intrínsecas. A colagem adesiva dentária pode ser subdividida em dois componentes: adesão (químico) e encaixe (mecânico). Quanto à adesão, podemos agrupar as interligações moleculares específicas via ligações de hidrogênio, forças London e outras forças van der Waals. Com relação ao encaixe, a presença de espículas de resina no interior do dente condicionado por ácidos é citada. A interligação mecânica acontece em situações em que há uma rigidez alta e está associada a uma porosidade dos substratos que permite a penetração da resina fluida e sua solidificação no local (WATTS, 2001).

As características e propriedades dos agentes adesivos devem ser estudadas em termos de mecanismos de adesão molecular e estrutural. A ciência físico-química baseia-se em forças atrativas que operam entre as moléculas. Isso pode produzir adesão de resistência variada (resistência é a energia necessária para o rompimento da união), variando entre ligações covalentes e iônicas a ligações de hidrogênio e outras forças intermoleculares

relativamente fracas. Existem uns poucos sólidos que se auto-aderem espontaneamente quando colocados em proximidade suficiente. Muitos sólidos e, certamente, os tecidos dentários e os biomateriais não aderem com a aproximação e o toque. Isso acontece não pela ausência de forças de superfície, mas sim, porque tais forças atuam em distâncias muito pequenas e diminuem muito rapidamente em magnitude com a separação. Secundariamente, os sólidos em questão são microscopicamente rugosos (Fig. 3.31). Assim, quando esses sólidos são colocados em contato, a situação é semelhante a duas elevações sendo colocadas superpostas. Os pontos do contato molecular são uma pequena porcentagem de toda a área. Desde que sólidos como o esmalte ou biomateriais dentários são tenazes e elásticos, suas saliências na superfície não podem fluir para estabelecer a adesão molecular (WATTS, 2001).



Figura 3.31 Superfície de dois materiais sólidos sendo forçados a um contato íntimo.
Fonte: WATTS, 2001.

A solução empírica para esse problema, é conhecida há milênios. Um agente fluido deve ser introduzido entre os sólidos em questão. Esse fluido deve molhar adequadamente ambas as superfícies dos sólidos e fluir dentro dos poros e vales da superfície. Essa característica requer valores favoráveis de propriedades como ângulo de contato e viscosidade. Por essa adaptação, o adesivo promove a ligação intermolecular com cada sólido na interface. O tipo de adesão que é formado entre os sólidos pode ser resistente ao rompimento por forças de tensão pequenas. Para gerar forças de adesão fortes, resistentes a todos os meios comuns de rompimento, é importante que o fluido adesivo se solidifique. Isso acontece sob mudança de fase com significado físico (como o resfriamento de um sólido derretido ou a evaporação de um solvente) ou por mecanismos de endurecimento químico. Este é comumente encontrado na Odontologia pela polimerização de monômeros ou por reações de endurecimento ácido-base de cimentos (WATTS, 2001).

O molhamento de uma superfície por um líquido é caracterizado pela determinação de um ângulo de contato de uma gotícula do líquido colocada em sua superfície. Se o líquido espalha completamente na superfície sólida, o ângulo de contato é zero, ou seja, há um molhamento completo. Um líquido molha um substrato sólido, quando o ângulo de contato formado entre eles é menor que 90° (Fig. 3.32). Um molhamento ideal ocorre quando os valores de tensão superficial do líquido são iguais ou ligeiramente menores do que os valores de energia livre de superfície do sólido (RUYTER, 1992; CARVALHO, 1998).

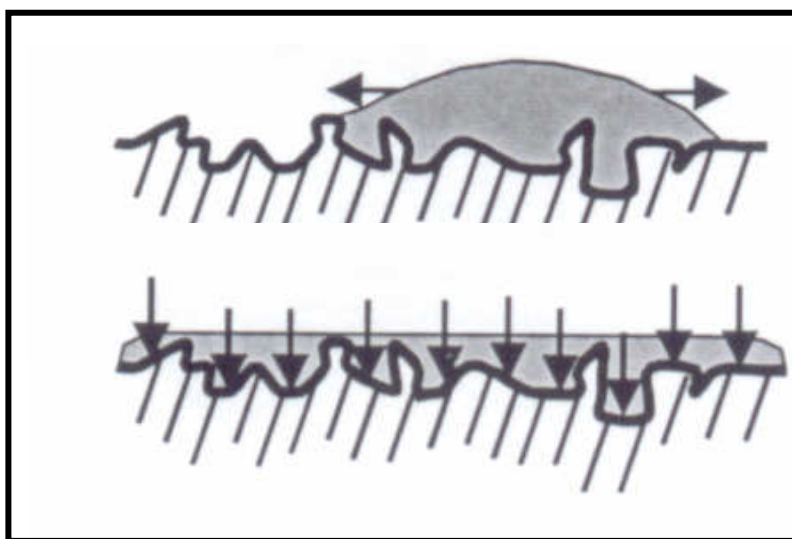


Figura 3.32 Representação esquemática mostrando um bom molhamento de superfície e a conseqüente adaptação íntima do líquido com a superfície sólida.
Fonte: Dmaterials, 2005.

A união permanente e forte entre os tecidos duros dentários e os biomateriais restauradores é motivo de pesquisas e o esmalte deve ser condicionado para reter o material adesivo (RUYTER, 1992). A obtenção de uma adesão ao esmalte fundamenta-se em um tratamento químico de superfície que consiste na aplicação de ácidos, cuja finalidade é promover uma desmineralização seletiva dos prismas do esmalte (CARVALHO, 1998). Os primeiros passos são a limpeza da superfície, sem remover a camada de interesse do substrato e o condicionamento (Fig. 3.33). A limpeza e preparação da superfície removem os materiais indesejáveis ou contaminantes e podem contribuir significativamente para a qualidade final do produto. Em Odontologia, basicamente, a lavagem e secagem do substrato, ou seja, dos

dentos, e dos biomateriais restauradores acontecem sempre. É importante que luvas e pinças sejam utilizadas no manuseio dos materiais para evitar a contaminação. As condições de armazenamento também devem ser cuidadosamente avaliadas para não interferirem no processo de adesão e o tempo de duração do armazenamento deve ser o menor possível (MANSUR, 2002).

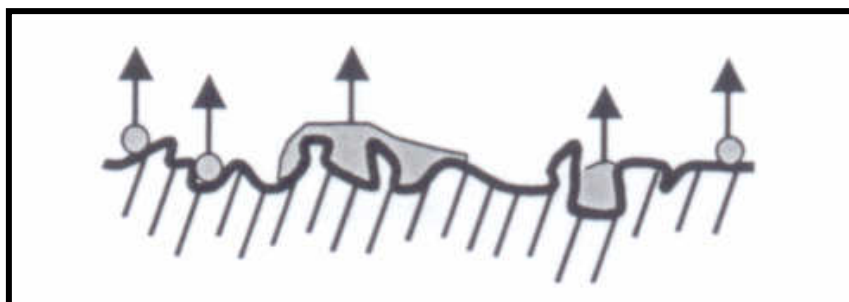


Figura 3.33 Limpeza da superfície para adesão.
Fonte: Dmaterials, 2005.

O condicionamento altera a reatividade do substrato aos materiais de recobrimento. A adesão ao esmalte condicionado é considerada um procedimento seguro e confiável. Devido à composição inorgânica do esmalte, o ataque ácido produz dissolução interprismática e prismática, criando irregularidades nas quais a resina pode fluir e, após a polimerização, estabelecer um embricamento mecânico. A desmineralização do esmalte depende do pH baixo do ácido e do tempo do ataque ácido, levando a um padrão uniforme de condicionamento. As irregularidades microscópicas são então preenchidas com um material adesivo que flui e endurece no local (Fig. 3.34). Se o material restaurador final é composto pelo mesmo tipo de material adesivo utilizado previamente, eles se unirão quimicamente, e estarão ligados ao esmalte, mecanicamente (WATTS, 2001).

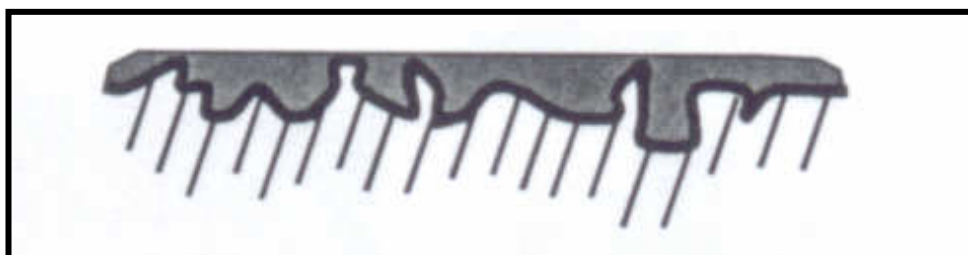


Figura 3.34 Endurecimento do material adesivo na superfície do material sólido.
Fonte: Dmaterials, 2005.

A infiltração adequada do agente adesivo na estrutura do esmalte é regida por fenômenos físico-químicos existentes entre um líquido (agente adesivo) e um sólido (esmalte). Essa adesão pode ser mecânica, química ou ambas ocorrerem simultaneamente (Fig. 3.35). A adesão micro-mecânica é conseguida pelas espículas de adesivo que são formadas na estrutura do esmalte atacado. O contato íntimo entre o esmalte e o agente adesivo está na dependência da capacidade de molhamento do líquido sobre o sólido. As camadas do adesivo devem ser finas e aplicadas com um pincel e cobrir todo o esmalte condicionado. As resinas fluidas são geralmente desprovidas de carga ou com porcentagem pequena de partículas inorgânicas e escoam facilmente sobre a superfície do esmalte (RUYTER, 1992; CARVALHO, 1998).

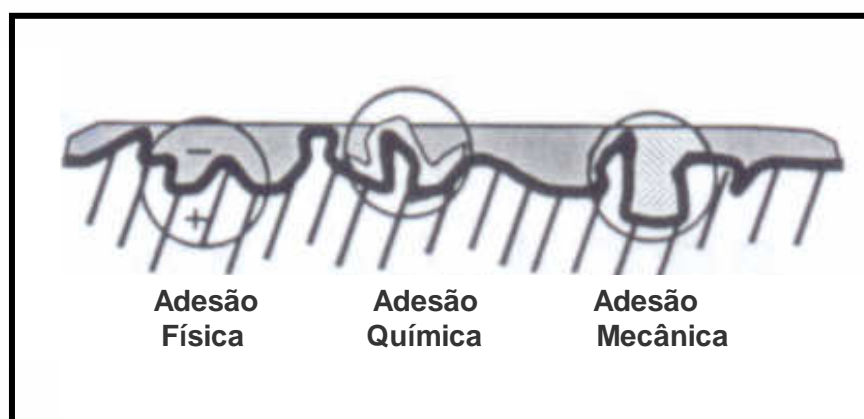


Figura 3.35 Tipos de adesão entre materiais.
Fonte: Dmaterials, 2005.

A adesão às estruturas dentárias depende de vários fatores e deve haver um contato íntimo entre o dente e o material aderido. O ataque ácido remove as impurezas, microscopicamente, e permite que o adesivo molhe a superfície. Uma superfície de esmalte recentemente atacada por ácido possui uma energia de superfície maior que a energia de superfície do esmalte não-atacado e é facilmente molhada pelo sistema de monômero utilizado em resinas dentárias. Contudo, a superfície do esmalte é facilmente contaminada por saliva ou por impurezas do ar da cavidade bucal, diminuindo assim a energia de superfície, prejudicando o molhamento pelos monômeros (RUYTER, 1992). O sistema

ideal de adesão deve ser biocompatível, ter força suficiente para resistir às forças da mastigação, ter propriedades mecânicas próximas às das estruturas dentárias, ser resistente à degradação no meio bucal e ser de fácil uso clínico (KUGEL, 2000). Alguns biomateriais como os cimentos de ionômero de vidro podem ser aplicados diretamente ao esmalte e à dentina não condicionados. Eles são aplicados em forma líquida e esse líquido é muito ácido. Uma camada de HA é dissolvida e os compostos de ionômero de vidro, chamados sais de polialquenoato metálico, combinam com a HA e repõem os ions fosfato. Essa ligação cruzada entre os biomateriais restauradores e as estruturas dentárias promove uma ligação química de resistência excelente (RUYTER, 1992).

AS INTERFACES

Uma interface é conceituada como a fronteira de separação entre duas fases como sólido-sólido ou sólido-líquido. O contorno de separação entre duas fases, sendo uma gasosa, é denominado de superfície. As interfaces ficam caracterizadas quando existe uma diferença entre as propriedades dos materiais unidos pelos vários tipos de ligação. A adesão dos recobrimentos à superfície dos substratos proporciona as características e propriedades do sistema e as condições necessárias à aplicação. Essa adesão depende diretamente da qualidade da interface recobrimento-substrato. Basicamente, as interfaces podem ser mecânicas, físicas ou químicas (Fig. 3.36). A interface mecânica ocorre principalmente em superfícies rugosas e a adesão do filme ao substrato é promovida por ancoramento mecânico, através de preenchimento dos poros e rugosidades do substrato. A interface física apresenta uma variação abrupta entre o material do substrato e do recobrimento, associada a interações van der Waals. A interface química é constituída principalmente pela reação química do material do recobrimento com a superfície do substrato, promovendo uma camada de composição química constante ao longo da interface (MANSUR, 2002).

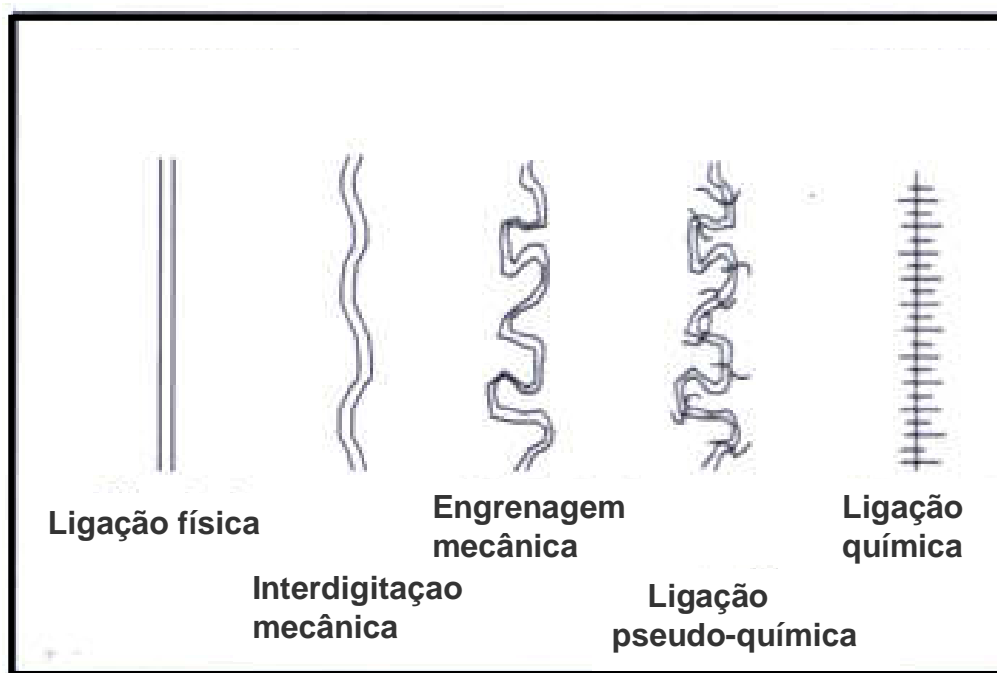


Figura 3.36 Alguns tipos de interações entre superfícies sólidas observadas nas interfaces. Fonte: Dmaterials, 2005.

A interface de difusão mostra uma transição da composição química gradual ao longo da interface. Requer a solubilidade parcial do material do recobrimento e do substrato para que ocorra a difusão. A aderência apresenta um valor maior, o que melhora propriedades como resistência ao desgaste e expansão térmica do conjunto (MANSUR, 2002). A interface de união entre as restaurações dentárias e a estruturas dos tecidos sempre é considerada um aspecto crítico na Odontologia. Tal fato torna-se aparente quando se estuda a adaptação marginal das restaurações. A conclusão é de que qualquer espaço interfacial, mesmo aquele não visto em aparelhos de magnificação da imagem, permite a microinfiltração. A microinfiltração é a passagem de bactérias, fluidos, moléculas ou íons ao longo da interface de uma restauração dentária e as paredes da cavidade preparada. Esse processo causa a descoloração e fraturas marginais, cáries secundárias e lesões pulpares. Em consequência disso, são feitas restaurações das falhas e, na maioria das vezes, a recolocação das restaurações. A habilidade de promover um selamento ideal entre o biomaterial restaurador e as paredes de cavidades preparadas preveniria muitos desses problemas e aumentaria a longevidade das restaurações. As pesquisas em Odontologia objetivam a transição menos abrupta entre a restauração e a estrutura dentária (HILTON, 2002).

Os cimentos de ionômeros de vidro são os únicos biomateriais restauradores considerados quimicamente aderidos à estrutura dentária. Ocorre troca iônica entre os íons cálcio e fosfato dos dentes e os grupos químicos do ácido poliacrílico, porém a técnica de manipulação é muito sensível a mistura, contaminação e possui propriedades mecânicas pobres. Em relação aos adesivos, embora a técnica de adesividade ao esmalte através do ataque ácido promova uma ligação real e durável e seja bem aceita, ela é muito sensível à concentração do ácido, ao tempo de ataque e ao tempo de lavagem. Assim, a interface criada com essa técnica não mostra um selamento perfeito (HILTON, 2002). Na técnica de restauração dentária com adesivos e ataque ácido convencional ao esmalte, são duas as interfaces criadas. A primeira é a interface entre o esmalte dentário e o adesivo sem carga (retenção mecânica por microporosidades). A interligação mecânica entre o adesivo e o esmalte atacado alcança uma profundidade de 50 μ m, em média, variando de 25 μ m a 180 μ m, o que é desnecessário (ARTUN, 1984; BISHARA, 1993). A segunda é a interface entre o adesivo sem carga e o adesivo com carga (interface química) (Fig. 3.37).

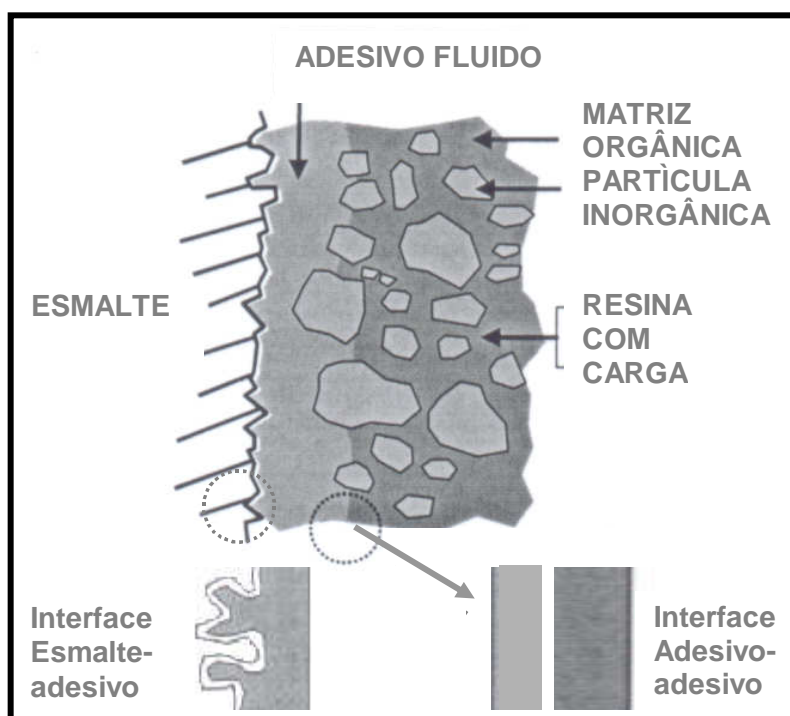


Figura 3.37 Adaptação de desenho esquemático mostrando as interfaces presentes na união entre o esmalte e os adesivos dentários.

Fonte: Dmaterials, 2005.

Na técnica de adesão por cristais, são três as interfaces criadas. A primeira é constituída pelo esmalte e os cristais formados (ligação química). A segunda interface acontece entre o

depósito de cristais e o adesivo sem carga (retenção mecânica). A camada de cristais parece formar uma área adequada para a resina fluir no seu interior, formando uma rede retentiva. A terceira é a interface entre o adesivo sem carga e o adesivo com carga (interface química) (SMITH, 1973; MASKERONI, 1990).

O CRESCIMENTO DE CRISTAIS

O núcleo estável de um cristal se forma somente em solução supersaturada com os íons do referido cristal, ou seja, o produto iônico é maior que o produto de solubilidade. A força diretriz para a nucleação do cristal é a diferença entre a energia liberada para a formação de ligações de rede e a energia absorvida para a formação da superfície. A energia livre liberada para a formação das ligações dentro da rede do cristal é contrária à energia para a desidratação dos íons que formarão o grupamento e criarão a interface sólido-líquido (Fig. 3.38). As cargas na superfície de um sólido não podem ser totalmente absorvidas pela hidratação desde que as moléculas de água são estericamente inibidas nas vizinhanças das cargas. Embora a água e os íons se organizem na solução para formar um escudo de hidratação ao redor dos cristalitos, a superfície dos mesmos ainda contém energia livre maior.

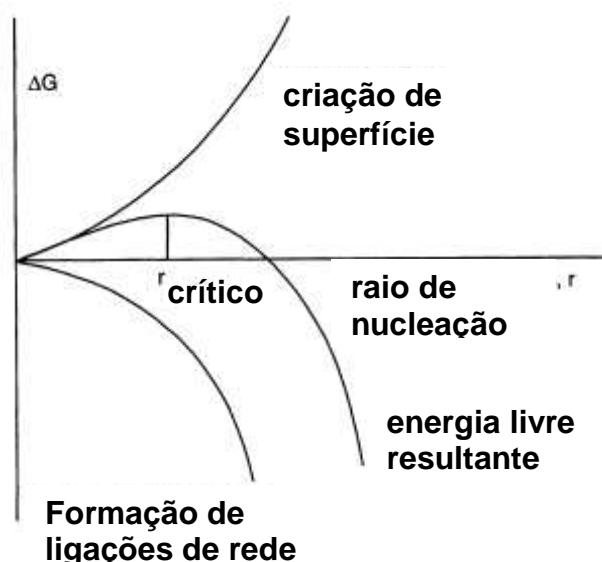


Figura 3.38 Diagrama de nucleação de sólidos. No eixo vertical está a energia livre de nucleação e no eixo horizontal está o raio da partícula formada.

Quanto menor o raio crítico para a formação de grupamentos atômicos, maior é sua área de superfície em relação ao volume. Assim, um núcleo deve atingir um tamanho determinado antes que a energia livre liberada pela formação da rede do cristal possa exceder a energia livre absorvida na superfície. Um grau de saturação maior é requerido para a nucleação homogênea (existência do primeiro sólido onde nenhum sólido existia antes) do que para o crescimento de uma superfície pré-existente (nucleação heterogênea). A chance de ocorrência de um grupamento de átomos de tamanho suficiente para a estabilidade pode ser muito lento, fazendo da formação do núcleo o passo limitante em relação à velocidade da formação do cristal. Os grupamentos de átomos maiores que o raio crítico tendem a crescer enquanto os incrementos adicionais liberam mais energia do que absorvem.

A TÉCNICA DE CRESCIMENTO DE CRISTAIS CONVENCIONAL

A técnica de crescimento de cristais tem como objetivo evitar alterações permanentes na superfície do esmalte. O sistema de adesão convencional por cristais consistia na utilização de soluções ácidas contendo componentes de sulfato que reagem com o cálcio da superfície do esmalte e formam uma superfície densa de cristais pequenos (MAIJER e SMITH, 1986). Nesse procedimento, a profundidade da penetração da colagem é menor e vários problemas são eliminados. As soluções de ácidos com íons sulfato, associadas ao ataque leve do esmalte, produzem um depósito cristalino que se liga à superfície do esmalte firmemente e resiste à remoção mecânica (ARTUN, 1984).

O poli (ácido acrílico) interage com o esmalte para produzir grupos carboxila ionizados. A união iônica forte entre os íons Ca^{2+} da superfície do esmalte e os grupos carboxila promove sítios de nucleação de cristais de CaSO_4 – sulfato de cálcio, que possibilitam a retenção mecânica das resinas compostas. O ácido poliacrílico promove um ataque ácido leve na superfície do esmalte, mas na presença de íons sulfato residuais promove o crescimento de cristais (JONES, 1999). A solução deve ser ácida para ativar a superfície do tecido com a liberação de íons de cálcio, os quais formam um sal com o agente condicionador, que é depositado em forma cristalina. Os cristais são nucleados dentro do tecido e firmemente ligados a ele. A remoção dos íons de cálcio da superfície dos tecidos para efetuar a formação dos cristais é considerada menos danosa à superfície quando comparada à técnica de ataque ácido (MAIJER e SMITH, 1986). Imaginando-se que o

ácido tenha sido utilizado para a dissociação iônica da HA com formação de compostos intermediários, as reações prováveis entre a HA e a solução ácida seriam:



A formação dos cristais produz uma ligação mecânica para o adesivo sobre a superfície cristalina. Em 1979, dizia-se que a densidade máxima de formação dos cristais acontece após o condicionamento de quatro minutos em solução de poli (ácido acrílico) a 40%, contendo aproximadamente a quantidade suficiente de íons sulfato (3,8%). Posteriormente, a duração da aplicação das soluções modificadoras de superfície foi de 30 a 60 segundos (MAIJER e SMITH, 1979). Para a melhoria da camada de cristais depositada, as propriedades do cristal formado foram extensivamente estudadas (PIZARRO, 1994). Dois fatores parecem poder aumentar o número dos cristais formados na superfície do esmalte como a aplicação preliminar de flúor ou a adsorção de uma proteína ácida antes do ataque ácido (RODDE e DUPREZ, 1991). Ao MEV (Microscópio Eletrônico de Varredura), as diferenças morfológicas da superfície do esmalte tratado são óbvias. A superfície tratada com ácido fosfórico sofre microdepressões enquanto a superfície tratada com crescimento de cristais mostra áreas de microelevações associadas a áreas de microdepressões (ARTUN, 1984; MAIJER e SMITH, 1986).

Os cristais têm forma de agulha e são distribuídos, aleatoriamente, de modo semelhante a uma rede que aumenta a capacidade de ancoragem da camada de cristais. Uma camada de cristais muito densa poderia impedir a penetração da resina em sua superfície, o que levaria a uma resistência baixa da adesão. Porém, com a lavagem vigorosa após o crescimento dos cristais, é possível a obtenção da retenção apropriada (MAIJER e SMITH, 1979). Com a utilização do ácido fosfórico, um depósito de cristais foi encontrado com a morfologia de agulha ou de pétala (RODDE e DUPREZ, 1991). Os cristais conseguidos com o ácido poliacrílico e íons sulfato são longos e também apresentam o formato de agulha. Esses cristais promovem uma superfície de retenção melhor na qual o selante pode fluir. Possuem as dimensões de 10µm a 20µm em comprimento e de 2µm a 5µm em espessura. Entretanto, quando conseguidos com ácido sulfúrico, apresentam-se levemente

arredondados e achatados (SMITH, 1973; ARTUN, 1984). O formato dos cristais conseguido com a adição de sulfato de lítio ao poli (ácido acrílico) foi pequeno e largo e gerou uma maior resistência da adesão (KNOX, 1995; JONES, 1999).

Os cristais são projetados em direções diferentes e formam uma camada densa sobre o esmalte, promovendo a retenção mecânica ao compósito (MAIJER e SMITH, 1986; MASKERONI, 1990). Os arranjos dos cristais encontrados podem ser esferulíticos ou aleatórios (Fig. 3.39). No arranjo esferulítico, os cristais parecem começar a nucleação em um ponto comum. A densidade dos cristais depende da concentração do sulfato na solução, ou seja, quanto maior sua concentração, maior o número de cristais formados, mas o tamanho e a forma dos cristais não são afetados. O esmalte abaixo dos cristais parece ser levemente atacado (MAIJER e SMITH, 1986; KNOX, 1995). A concentração do ácido e o tempo de contato com a superfície do esmalte afetam a morfologia do cristal enquanto que a natureza dos íons sulfato afeta a estrutura dos cristais e, conseqüentemente, a resistência da colagem (JONES, 1999).

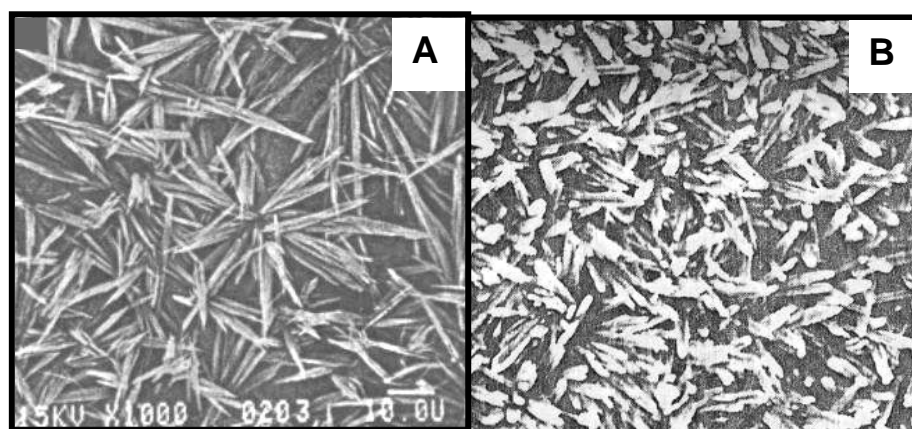


Figura 3.39 Imagem de MEV evidenciando o arranjo esferulítico (A) e aleatório (B).
Fonte: MAIJER e SMITH, 1986.

Ao MEV, a penetração do tratamento na superfície do esmalte, com a técnica do ataque ácido, foi leve ou moderada. Quando se utilizou a técnica de adesão por cristais a profundidade da penetração do tratamento foi leve (MAIJER e SMITH, 1986). A perda de esmalte ou a formação de esmalte poroso foi significativamente menor com a técnica de adesão por cristais do que com a técnica de ataque ácido convencional, levando a uma

menor destruição da superfície do esmalte (apenas 4,5 μ m de profundidade) (MAIJER e SMITH, 1986). Atualmente, a técnica de adesão por cristais é entendida melhor e isso leva a um maior desenvolvimento devido aos achados científicos.

A penetração do poli (ácido acrílico) na superfície do esmalte dentário é mínima e as vantagens são as seguintes (MAIJER e SMITH, 1986):

- efeito mínimo na camada mais superficial do esmalte, camada esta rica em flúor;
- pouca ou nenhuma ponta de adesivo permanece no esmalte quando é removida a camada neoformada;
- resistência adequada da adesão para a prática clínica;
- interface dos cristais com a possibilidade da incorporação de flúor ou outros agentes antiplaca;
- ação anticárie.

AS TÉCNICAS ATUAIS

Os cientistas estão próximos de produzir esmalte dentário com a identificação de esferas que regulam a formação e organização do esmalte, por controlar o crescimento de substâncias cristalinas (Fig. 3.40). O estudo do esmalte dentário tem o objetivo de substituir as restaurações de ouro, mercúrio, prata e compósitos com restaurações de material similar ou idêntico ao esmalte dentário natural (biomimetismo). Assim, os mesmos princípios que a natureza usa para formar esmalte estão sendo seguidos. As amelogeninas podem ser conseguidas de forma sintética pela identificação do gene que as produz e os cristais de apatita crescem no laboratório 100 vezes menores que os cristais naturais. O material resultante é considerado mais fraco que o esmalte natural (HSC, 2005).

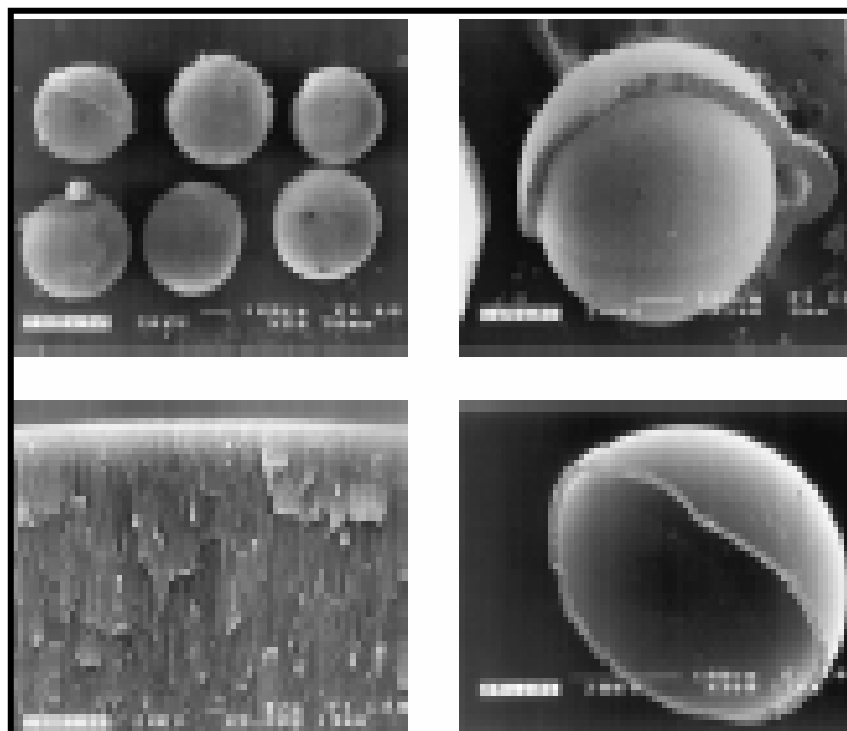


Figura 3.40 (a) Imagens das esferas do compósito de gelatina e fluorapatita. (b) Uma concha cresce sobre a esfera fechada a qual é composta por (c) cristais em formato de agulha, orientados paralelos uns aos outros. (d) Fragmento da concha que é relativamente dura e sua estrutura similar ao esmalte dentário humano.

Fonte: KNIEP, 2003.

O desenvolvimento de compósitos que simulam os sistemas naturais e as experiências com soluções contendo os componentes formadores do cristal de apatita mostram que, quando esses componentes são colocados de um lado e de outro de um gel separador, os íons das soluções começam a migrar, um em direção ao outro, dentro do gel. Logo que eles se encontram, os cristais começam a crescer. A forma inicial dos cristais de apatita é de um prisma perfeito e alongado. Tão logo ele alcance um determinado tamanho, o crescimento externo acontece nas duas extremidades que também foram prismas pequenos. Depois que enzimas quebram as amelogeninas, os cristais começam a crescer em outras regiões do prisma. Assim, alteres pequenos são formados rapidamente. As duas metades dos alteres são sempre do mesmo tamanho, de forma que parecem imagens de espelho. Tão logo as duas metades do alteres atingem um tamanho determinado, elas crescem juntas para formar uma esfera com um diâmetro maior que $150\mu\text{m}$ (Fig.3.41). A superfície da esfera é formada de pequenas varetas que possuem a mesma forma do prisma central que originou a estrutura (KNIEP, 2003; HSC, 2005).

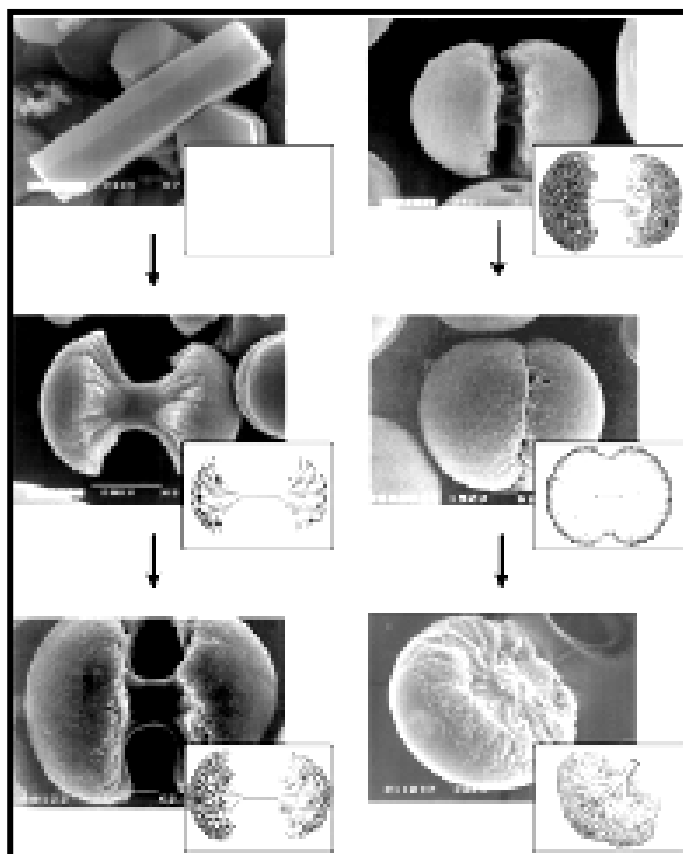


Figura 3.41 Formação de compósito de gelatina-fluorapatita, começando com o formato do prisma hexagonal, seguindo com a formação dos halteres e posteriormente o formato da esfera.
Fonte: KNIEP, 2003.

A formação de esmalte sintético para reparação rápida de dentes possui vantagens em relação à adesão convencional por cristais. Uma solução de peróxido de hidrogênio com ácido fosfórico adicionados ao pó de F-HA formam uma pasta que é aplicada sobre o esmalte. Dentro de aproximadamente 15 minutos, uma espessura de 20 μ m de F-HA é conseguida e sobre ela é aplicada uma camada de solução de flúor. O teste de durabilidade dessa camada foi feito com escovação vigorosa e o teste de tolerância a ácidos foi feito com saliva artificial ácida (pH 4,5). O esmalte sintético pode reconstruir o esmalte dentário sem a necessidade de escavação prévia em um processo que, além de reparar as lesões de cárie, pode também ajudar na prevenção de sua recorrência pelo aumento da resistência superficial da camada depositada com a presença de flúor (YAMAGUISHI, 2005).

As imagens de TEM (Microscopia de Transmissão) revelaram que a nova camada superficial de esmalte sintético possui cristais alongados (100nm a 400nm em comprimento e 20nm a 80nm de largura) e orientados regularmente na mesma direção dos

crystalis da superfície dentária, sem espaço entre as camadas de crescimento de crystalis e do esmalte dentário (Fig.3.42). Isso mostra que a pasta de F-HA se integrou inteiramente ao esmalte dentário. Mostraram também que o tamanho dos eixos c e a são compatíveis com o cristal de HA com a face (0001) paralela à superfície do esmalte. A camada de crescimento dos crystalis possui 1% de átomos de flúor e uma razão Ca/P de 1,58, o que leva a uma HA de durabilidade alta e tolerância a ácidos (YAMAGISHI, 2005).

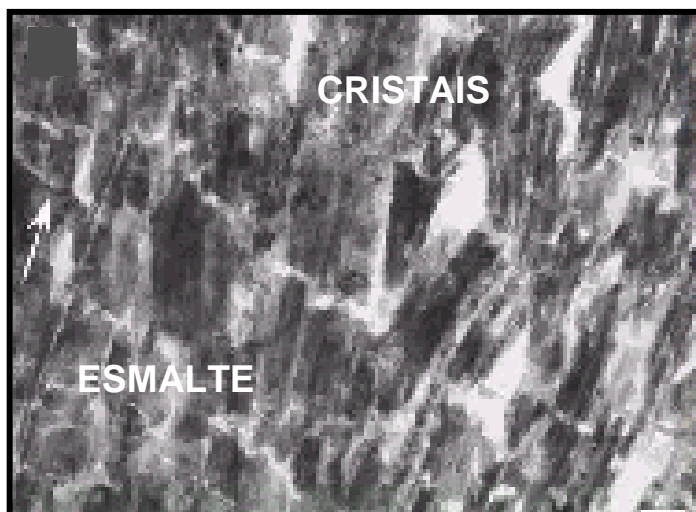


Figura 3.42 Imagem de TEM mostrando a união entre a camada de crescimento de crystalis e o esmalte dentário. A seta indica a direção dos prismas da superfície do esmalte. Barra= 100nm.
Fonte: YAMAGISHI, 2005.

A imagem de força atômica mostrou que com esse tratamento, inicialmente, a camada superficial de esmalte sofreu uma dissolução leve, mas cresceu rapidamente porque a pasta de F-HA funcionou como uma fonte de íons para a formação de crystalis. Essa dissolução e a conseqüente precipitação ocorreram como resultado de uma acidez forte pelo pH menor que 2 da solução principal e da pasta. O ambiente ácido, provavelmente, colaborou com a rapidez do crescimento dos crystalis de HA altamente cristalina pela dissociação de grupamentos de CaP em íons de Ca^{2+} e PO_4^{3-} . Esse processo cria uma estrutura nanométrica que estende desde a superfície do esmalte à superfície da camada neoformada por crescimento epitaxial de crystalis (Fig. 3.43). Essa estrutura neoformada de F-HA cobre toda a superfície tratada de forma densa e ordenada após 3 minutos e vai se tornando tridimensional até atingir a espessura de $20\mu\text{m}$ após 15 minutos (YAMAGISHI, 2005). As imagens de TEM da região do dente com crescimento de crystalis revelaram duas periodicidades da rede da célula unitária, consistentes com as dimensões do cristal de HA (Fig. 3.44).

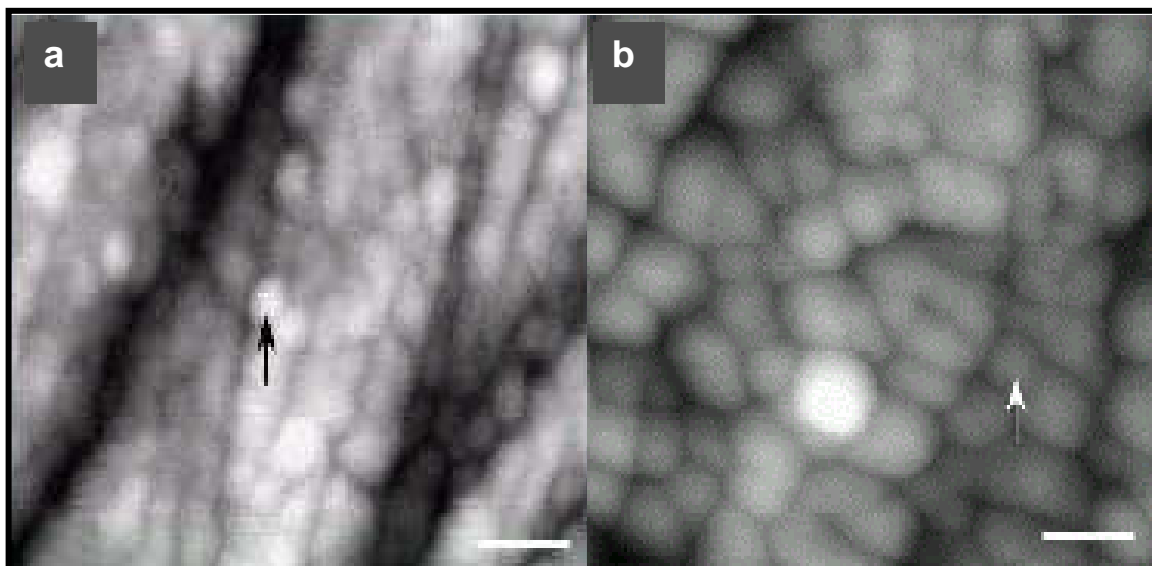


Figura 3.43 Imagens de AFM mostrando o cristal de HA (a) do esmalte dentário natural e (b) do esmalte sintético. As setas indicam os cristais de HA. Barra= 50nm.

Fonte: YAMAGISHI, 2005.

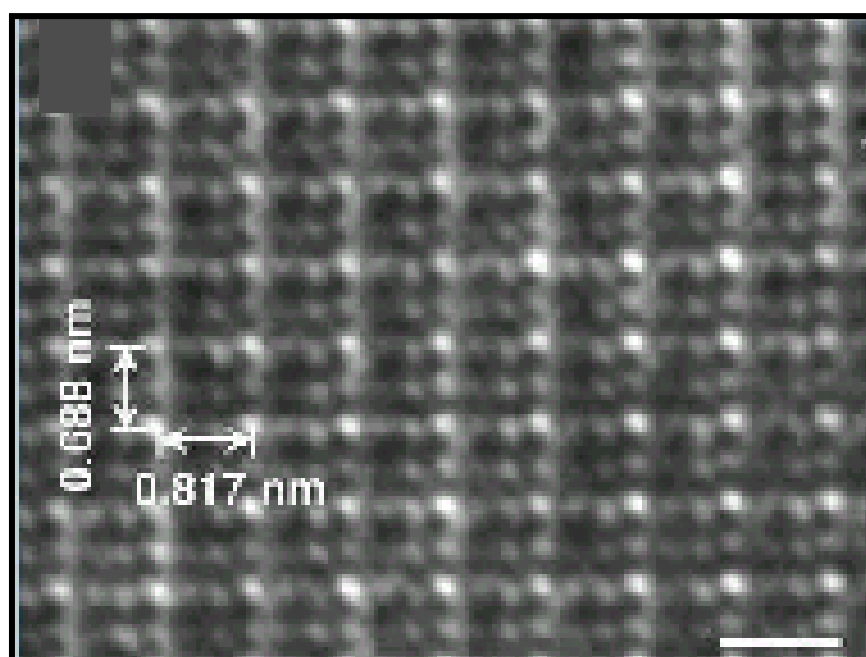


Figura 3.44 Imagem com resolução atômica de TEM de um cristal da camada neoformada, revelando duas periodicidades de rede, compatíveis com as distâncias dos eixos c e a (0.688 e 0.817, respectivamente) do cristal de HA. Barra= 1nm.

Fonte: YAMAGISHI, 2005.

A utilização de concentrações grandes de fosfato e cálcio iônicos, juntamente com o flúor, no ambiente de processamento de técnicas, resultou no aumento da taxa de deposição de F-HA. Levando em conta essas considerações e os parâmetros que influenciam a liberação de íons (caráter forte ou fraco, o tamanho das partículas do material empregado como fonte de íons e a superfície onde o experimento acontece), um entendimento maior do sistema complexo de processamento dos materiais à base de CaP ocorrerá (TORRADO, 2004).

As vantagens da técnica de produção de esmalte sintético em relação ao crescimento de cristais convencional são (OLIVEIRA, 2004; YAMAGUISHI, 2005):

- uso de reagentes facilmente encontrados no mercado;
- custo baixo;
- espessura da camada de cristais suficiente para a retenção de adesivos;
- simplicidade de técnica;
- resistência mecânica boa pela presença da fluorapatita.

3.5 OS BIOMATERIAIS DENTÁRIOS

Um biomaterial é qualquer substância (com exceção das drogas) de natureza sintética ou natural, que possa ser utilizada por qualquer período de tempo como parte de um sistema e que objetive o tratamento ou a reposição de qualquer tecido, órgão ou função do corpo (WILLIAMS, 1987; RATNER, 1996; ANUSAVICE, 1998). Um biomaterial deve apresentar as seguintes características (PARK, 1984; RATNER, 1996; JONES, 2001):

- ser biocompatível;
- não ser tóxico (apenas quando necessário) ou carcinogênico;
- ser quimicamente projetado para suas funções;
- ter estabilidade mecânica adequada ao seu uso;
- ter peso e densidade adequados;
- ter custo relativamente baixo, ser reprodutível e de fácil fabricação;
- estimular reações biológicas favoráveis em relação a sua função;
- às vezes, apresentar longevidade e às vezes, ser absorvível;
- às vezes, liberar íons.

Como uma regra, quando deixamos o consultório odontológico, saímos com alguma coisa nos dentes que não foi colocada pela natureza e a busca por um biomaterial dentário estético que seja completo nas suas funções adesivas, funcionais e biológicas é contínua (CARVALHO, 1998; JANSEN, 2006). Os biomateriais dentários ideais devem ser usados em temperaturas bucais e ambientais, com pouco tempo de trabalho para o profissional e conforto do paciente; devem ter custo baixo; duração longa; devem suportar as forças físicas e ambientais do interior da cavidade bucal; devem ser integrados aos tecidos dentários, sem toxicidade; além disso, a técnica de sua utilização deve preservar a estrutura dentária saudável e, se possível, aumentar a resistência da região danificada. Os biomateriais devem carregar a garantia de segurança absoluta. Devemos atentar para os meios de diagnóstico, prevenção e restauração, ou seja, restituição das propriedades dos tecidos dentários (JACOBSON, 2006).

Todos os biomateriais restauradores dentários apresentam desvantagens. A procura por novos métodos de tratamento dentário e estratégias de saúde oral existe e o objetivo é identificar os efeitos na saúde humana advindas do uso dos biomateriais. Um dos grandes problemas com os biomateriais restauradores é a variação dimensional diferente dos tecidos dentários. Os dentes podem ser restaurados com vários tipos de biomateriais e os mais comumente utilizados como restauradores dentários são as ligas metálicas, as cerâmicas e os compósitos (Dentalmaterials, 2005; JACOBSON, 2006; JANSEN, 2006). Nos últimos 30 anos, duas categorias de biomateriais restauradores dentários diretos e não-metálicos se sobressaíram. Podem ser chamados de matriz de sal e matriz adesiva que originaram, respectivamente, os cimentos de ionômeros de vidro (CIV) e as resinas compostas (WATTS, 2001).

As restaurações metálicas devem ser colocadas em preparos cavitários grandes e isso leva a desgastes grandes de estrutura sadia. Às vezes, o desgaste alcança as estruturas da polpa ocasionando a remoção da mesma através de tratamentos endodônticos. O espaço entre a restauração e o dente é preenchido por cimentos para fixação (Fig. 3.45). Contudo, essas restaurações estão, gradativamente, sendo substituídas por restaurações que permitam uma aparência mais estética. As ligas metálicas mais utilizadas em Odontologia são o amálgama, as de ouro, as de titânio e de aço inoxidável (Dentalmaterials, 2005).

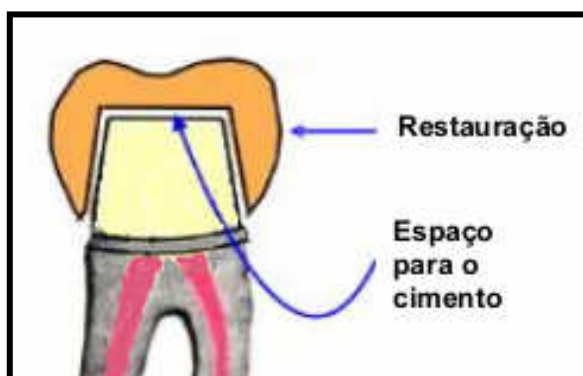


Figura 3.45 Esquema de uma restauração metálica fundida, adaptada sobre dente preparado.
Fonte: dentalmaterials, 2005.

Os CIV foram criados, em 1960, e consistem de um pó de vidro com liberação de íons e um poli (ácido alquenólico) que reagem juntos para formar uma massa de cimento por reação ácido-base. A reação de adesão química acontece pela união dos grupos carboxílicos com o Ca^{2+} da estrutura dentária, exposto devido à acidez do período inicial da reação. A liberação do flúor é maior na fase inicial em que há maior movimentação iônica na massa e falta de estabilidade das ligações (CARVALHO, 1995). As propriedades de adesão à estrutura dentária e liberação de flúor colocam o CIV como um material de escolha para o selamento cavitário e a prevenção de cáries secundárias. A manutenção do pH baixo permite o maior número de ligações entre o cálcio e o alumínio e melhora as propriedades mecânicas. O flúor, além da atividade anticariogênica, exerce a função de manutenção do pH baixo, por atuar como elemento de ligação com os íons H^+ e controlar sua liberação (Dentalmaterials, 2005).

As restaurações de porcelana, juntamente com as restaurações de resina composta, são as mais estéticas, atualmente. As cerâmicas são utilizadas para preencher cavidades dentárias de forma indireta, ou seja, modelos de gesso são obtidos através de moldagens de dentes nos quais as cavidades foram preparadas. Sobre esses modelos são esculpidas as novas formas do dente, em cera. Esse esboço é substituído por cerâmica (porcelana) em fornos de alta temperatura e depois de outras etapas a restauração final é aderida aos dentes através de biomateriais cimentantes. Essa fase de laboratório é demorada e dispendiosa. O conhecimento profundo da técnica de confecção dessas restaurações é que leva ao sucesso. As porcelanas são muito duras e podem causar desgastes nos dentes naturais que fazem

contato com elas. Por ser um material friável, as cerâmicas para restauração dentária são feitas com espessuras grandes e necessitam de desgastes grandes nos tecidos dentários. (HILTON, 2002).

O material compósito é definido como uma combinação tridimensional de materiais quimicamente diferentes com uma interface de separação distinta entre os mesmos. Os compósitos dentários são formados basicamente por um componente duro de partículas inorgânicas envolvidas por um componente macio que é a matriz que mantém as partículas unidas (Fig. 3.46). A matriz é composta por monômeros (geralmente de acrílico), um iniciador por radicais livres e um estabilizador. O componente inorgânico consiste de partículas como o vidro, quartzo ou sílica ou de aluminoborato de bário. As partículas variam de 0,04 a 5 μ m em diâmetro e fração volumétrica de 30-70%. O agente de ligação é colocado no material com o objetivo de ligar quimicamente as partículas à matriz. As propriedades dos compostos resinosos são dependentes da efetividade desses três elementos básicos. Algumas propriedades são ligadas diretamente ao agente de reforço e ao agente de ligação como a resistência, a dureza, a resistência à abrasão enquanto outras propriedades como a estabilidade de cor e o estado de maciez dependem diretamente da matriz. Existem propriedades que dependem dos dois componentes principais das resinas como a contração de polimerização e a absorção de água (PEUTZFELDT, 1997).

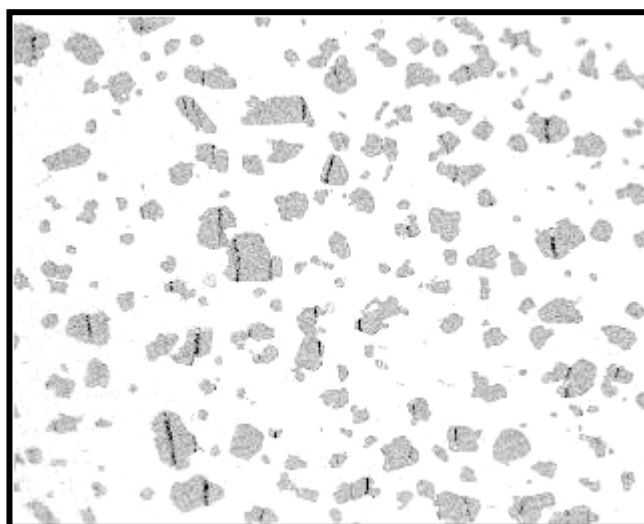


Figura 3.46 Imagem de estrutura microscópica de material compósito com partículas irregulares em escuro. A matriz é o material mais claro que circunda as partículas. Fonte: dentalmaterials, 2005.

Os compósitos são os materiais mais efetivos e mais confiáveis para a adesão. A presença das espículas de resina no esmalte pode proporcionar uma força de união maior que as forças de contração de polimerização (KUGEL, 2000). Eles preenchem a maioria dos requisitos de um agente de união ideal, pois são biocompatíveis, possuem uma resistência adequada, uma vida útil duradoura e boa estabilidade de cor, mas são muito sensíveis à técnica. (GORANTLA, 2004). Porém, a capacidade de estabelecer uma união forte e permanente entre o biomaterial restaurador e o dente é uma propriedade almejada, pois levaria à prevenção do aparecimento do espaço nas margens da restauração e suas consequências como também à remoção de tecidos saudáveis desnecessariamente (PEUTZFELDT, 1997).

Os compósitos resinosos dentários foram criados, primeiramente, com finalidade restauradora em larga escala e para esse fim somam cerca de 150 milhões de dólares por ano sendo que a competição entre os comerciantes promove o desenvolvimento e a inovação contínuos. As resinas são empregadas nas restaurações diretas para, principalmente, satisfazer as exigências estéticas dos pacientes odontológicos, possibilitando a restauração de dentes com a aparência natural. Essa técnica é utilizada também para vedar as fissuras e os sulcos da superfície oclusal dos dentes posteriores com o objetivo de prevenir cáries e promover a aparência estética dos mesmos. São utilizadas também para a cimentação de restaurações indiretas como a colagem de pontes fixas. A adaptação marginal boa previne a descoloração além de impedir danos à polpa pela penetração de bactérias ou substâncias tóxicas (RUYTER, 1992). Associada ao condicionamento ácido, melhora a união entre a resina restauradora e dentes fraturados ou cariados, evitando o desgaste de tecidos saudáveis a fim de obter a retenção do material restaurador. Além disso, permite a união entre dentes permanentes ou decíduos com mobilidade (MAIJER e SMITH, 1986).

3.6 AS PROPRIEDADES DOS MATERIAIS

Cada material apresenta um comportamento típico diante de determinadas situações e isso caracteriza suas propriedades. As propriedades dos materiais originam-se em sua estrutura interna e essa estrutura não envolve apenas os átomos, mas também o modo como estes se associam com seus vizinhos, em cristais ou moléculas. A Engenharia de Materiais,

empregando os conhecimentos básicos, sintetiza, desenvolve, prepara, modifica e aplica os materiais para suas exigências. O comportamento mecânico de um material reflete a relação entre a sua resposta ou deformação a uma carga ou força que esteja sendo aplicada. Algumas propriedades mecânicas importantes, como dureza, podem ser modificadas para se criar o material desejável. As modificações das propriedades podem acontecer toda vez que o processo de fabricação alterar a estrutura interna dos materiais (VAN VLACK, 1984; CALLISTER JR, 2002).

3.6.1 OS TESTES MECÂNICOS

Um material pode ser submetido à aplicação de três modos de força ou carga básicos. Uma força de tração causa um alongamento no material, na direção em que a força é aplicada, enquanto que uma força compressiva causa uma contração. Uma força de cisalhamento causa um deslocamento deslizante de um lado de um material em relação ao lado oposto do mesmo material, ou seja, uma torção no eixo do material (Fig. 3.47). A aplicação da força causa uma resistência interna no material ou tensão, devido ao deslocamento dos átomos, além de causar deformação nas dimensões do material (BRANTLEY, 2001).

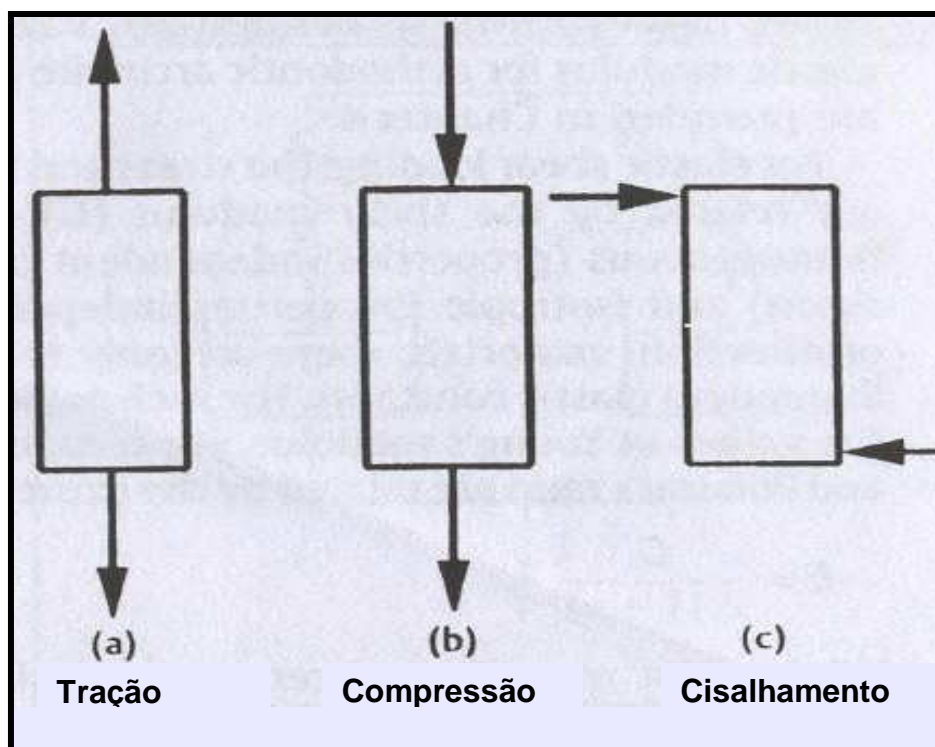


Figura 3.47 Os três modos básicos de aplicação de carga.
Fonte: BRANTLEY, 2001.

Os testes mecânicos aplicados aos materiais evidenciam suas propriedades. A deformação elástica não é permanente, o que significa que quando a carga aplicada é retirada, o material retorna à sua forma original. A deformação permanente de um material é chamada deformação plástica. As tensões representam a resistência à separação de átomos adjacentes, isto é, as forças de ligação interatômicas (CALLISTER JR, 2002). A resistência do esmalte à tração está próxima a 10MPa e sua resistência à compressão é de aproximadamente 262MPa. Seu módulo de elasticidade em testes de compressão aproxima-se de 33,6GPa (Fig. 3.48). Os tecidos dentários estão sujeitos a forças de compressão de 700N e a forças abrasivas grandes (ANUSAVICE, 1998; NAKABAYASHI e PASHLEY, 2000; JONES, 2001; REYES-GASGA, 2002).

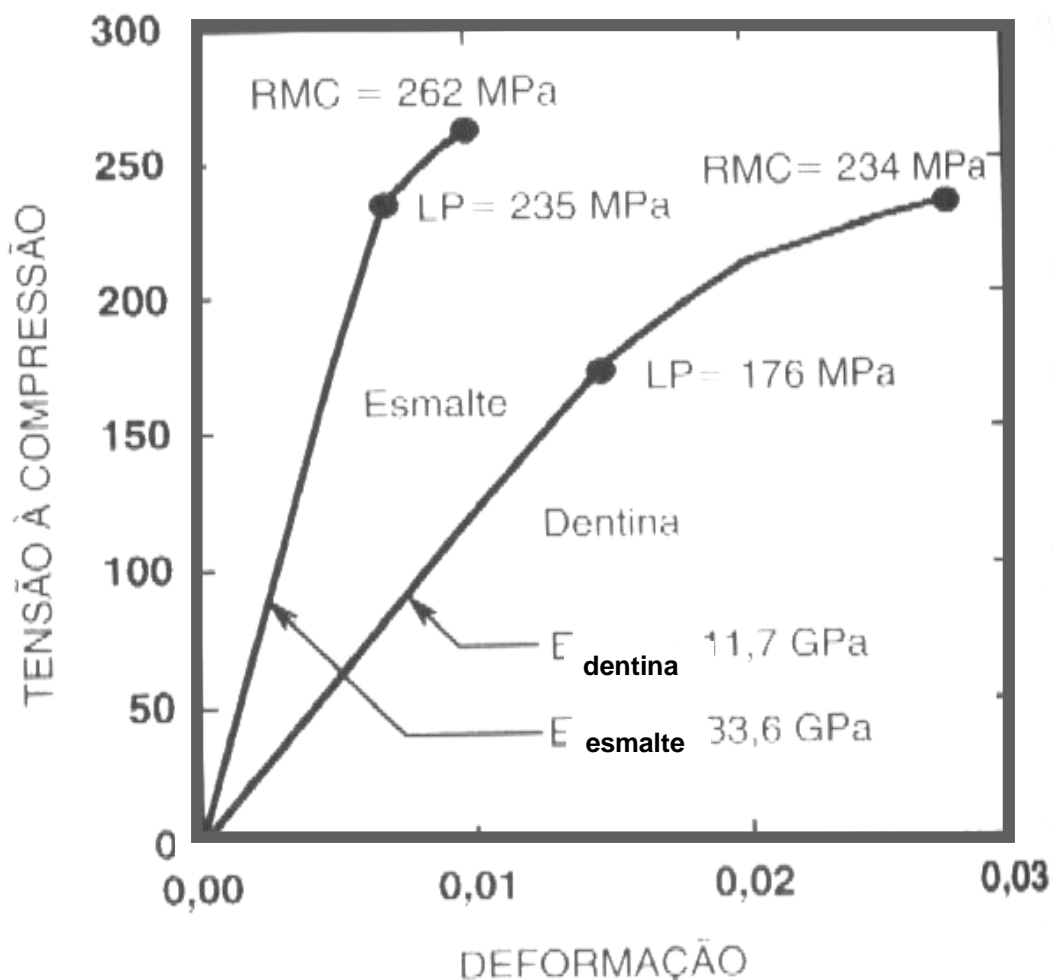


Figura 3.48 Gráfico tensão-deformação para esmalte e dentina submetidos à compressão. São mostrados o módulo de elasticidade (E), a resistência máxima à compressão (RCM) e o limite de proporcionalidade (LP).

Fonte: Anusavice, 1998.

A MICRODUREZA

A dureza é uma propriedade empregada para se prever a resistência de um biomaterial e sua capacidade de abrasionar estruturas opostas. Às vezes, a dureza é definida como a capacidade da substância resistir ao arranhamento, ou seja, resistir à endentação. A endentação produzida na superfície de um material a partir de uma carga aplicada resulta da interação de numerosas propriedades, ou seja, é a capacidade da superfície do material resistir à penetração de uma ponta, sob uma carga específica. O teste de dureza Vickers emprega um diamante na forma de pirâmide de base quadrada e é classificado como teste de microdureza porque emprega cargas menores do que 9,8N e as endentações resultantes são pequenas e limitadas a uma profundidade de menos de 19 μ m. Portanto, é capaz de medir a dureza em pequenas regiões de objetos muito finos (ANUSAVICE, 1998). Os microscópios são usados para medir as endentações. O teste é adequado para a determinação de dureza de materiais friáveis, pois, tem sido largamente empregado para a mensuração da dureza da estrutura dental. A microdureza Vickers e Knoop das estruturas dentárias e dos biomateriais restauradores odontológicos foi amplamente estudada e é mostrada na tabela III.3.

Tabela III.3

A microdureza das estruturas dentárias e dos biomateriais restauradores odontológicos.

MATERIAL	MICRODUREZA (VICKERS)
Esmalte	300 - 400
Dentina	60
Cimento	40 (Knoop)
Ligamento Periodontal	--
Titânio 6Al4V	320
Hidroxiapatita	--
Amálgama	120
Resina composta	40 - 125
Ligas de ouro	100 - 200

Fonte: CRAIG , POWERS e WATAHA, 2000; CORNELL, 2006; UMICH, 2006.

3.7 OS PROCEDIMENTOS QUE, POTENCIALMENTE, UTILIZARIAM O CRESCIMENTO DE CRISTAIS

A Odontologia anseia, cada vez mais, por tratamentos estéticos que proporcionem restaurações imperceptíveis para os pacientes, tanto na região anterior quanto posterior da cavidade bucal. Para isso, técnicas restauradoras novas e, principalmente, novos materiais são lançados no mercado em velocidade grande, sem a análise laboratorial e clínica necessária. O comportamento do material ao longo do tempo de utilização na cavidade bucal, em relação aos desgastes oclusais e proximais, à infiltração marginal, à reincidência de cárie e à alteração de cor, deve ser estudado (MONDELLI, 1998). A melhoria dos materiais existentes e o desenvolvimento de novos materiais são necessários com o objetivo de se aproximar ao máximo das características e propriedades dos tecidos naturais (BLUNK e GOPFERICH, 2003).

Qualquer procedimento restaurador é incapaz de desempenhar as funções das estruturas dentárias destruídas de forma igual. Além disso, todos os procedimentos restauradores precisam de reparos ou substituições. A escolha entre os biomateriais restauradores para restaurações convencionais deve se basear nos seguintes fatores (SOUZA JR, 1995):

- idade do paciente;
- quantidade de estrutura dentária a ser restaurada;
- tipo de estrutura dentária disponível para a adesão (esmalte ou dentina);
- higiene oral e risco de cárie (controlar as lesões de cárie com fluoretos e selantes);
- oclusão (desgastes presentes na estrutura dentária);
- habilidade do profissional (sensibilidade à variação de técnica);
- apoio laboratorial;
- relação custo-benefício.

3.7.1 A PREVENÇÃO E A RESTAURAÇÃO DE LESÕES DE CÁRIE INCIPIENTE EM ESMALTE DENTÁRIO

A presença dos sulcos e das cicatrículas e fissuras favorece o aparecimento de lesões de cárie nos dentes posteriores (Fig. 3.49). Dessa forma, como procedimento preventivo, esses sulcos podem ser vedados através da técnica de crescimento de cristais. As lesões de cárie

incipientes e pequenas, em esmalte dentário, também podem ser tratadas por crescimento de cristais (YAMAGISHI, 2005).



Figura 3.49 Fotografia evidenciando os sulcos existentes nas superfícies oclusais em dentes posteriores humanos.

Fonte: CARVALHO, 1998.

3.7.2 O CLAREAMENTO DENTÁRIO

O clareamento dentário vem sendo enfatizado na literatura desde 1800, sendo a maioria realizada na câmara pulpar (interior do dente). As mais variadas substâncias são utilizadas na técnica de clareamento. Classicamente é utilizado um gel de aplicação caseira (clareamento doméstico) em moldeiras. É um tratamento seguro para profissionais e pacientes e, além disso, possui grande efetividade, praticidade, simplicidade e baixo custo. Normalmente, o peróxido de hidrogênio (H_2O_2 - água oxigenada) é utilizado pelo seu potencial oxidante, que altera a integridade de moléculas orgânicas e inorgânicas, removendo o hidrogênio. A concentração mais comumente utilizada é 30%. Porém, a utilização de peróxido de hidrogênio em concentrações altas, 30% ou 35%, poderá causar queimaduras químicas, por ser uma solução bastante cáustica e apresentar o pH em torno de 3,5, caso entre em contato com tecidos moles.

Ele age via esmalte, liberando quantidades grandes de oxigênio nascente, pois flui livremente devido ao seu peso molecular baixo. Acontece uma oxidação quando dióxido de carbono e água são produzidos, liberados juntamente com o oxigênio nascente. A reação é lenta e apresenta produtos químicos intermediários. O peróxido de hidrogênio é bastante empregado como agente clareador dentário convertendo moléculas de carbono pigmentadas em moléculas menores que apresentam cor mais clara. Essa reação química altera o tipo, número e posição relativa dos átomos das moléculas. Os grupos pigmentados são transformados em grupos com ausência de cor (MONDELLI, 1998). As desvantagens ocasionais do clareamento convencional são quadros inflamatórios gengivais, dor (sensibilidade), ação desmineralizante dos agentes clareadores, melhora leve em casos de escurecimento antigos, reabsorção em dentes traumatizados, etc.

3.7.3 AS FACETAS LAMINADAS EM RESINA E EM PORCELANA

- As soluções estéticas na área de Dentística Restauradora vêm se tornando cada vez mais desafiadoras, tanto pelo nível de exigência dos pacientes quanto pela complexidade e número de materiais empregados nas técnicas disponíveis. A naturalidade da condição dentária inicial perdida como cor, textura, forma, posição e composição são almejadas. As porcelanas odontológicas, devido as suas propriedades ópticas, mecânicas e biológicas enquadram-se dentro dos materiais restauradores de alta qualidade. No entanto, o conhecimento aprofundado de suas características, propriedades e limitações, bem como o domínio das técnicas de trabalho e o conhecimento dos procedimentos cosméticos são fundamentais para a obtenção de resultados bons (SOUZA JR, 1995). A utilização das facetas vestibulares acontece em dentes anteriores que não tenham sua estrutura demasiadamente comprometida e que, por necessidade estética e funcional, necessitem da restauração de cor, forma ou tamanho.

Porém, os desgastes necessários para a confecção das facetas vestibulares são de 0,3mm a 0,6mm e em algumas situações um desgaste mais profundo é necessário (Fig. 3.50). Assim, grande parte de estrutura dentária sadia é destruída. Isso pode potencialmente ser evitado pela aplicação da pasta de F-HA.

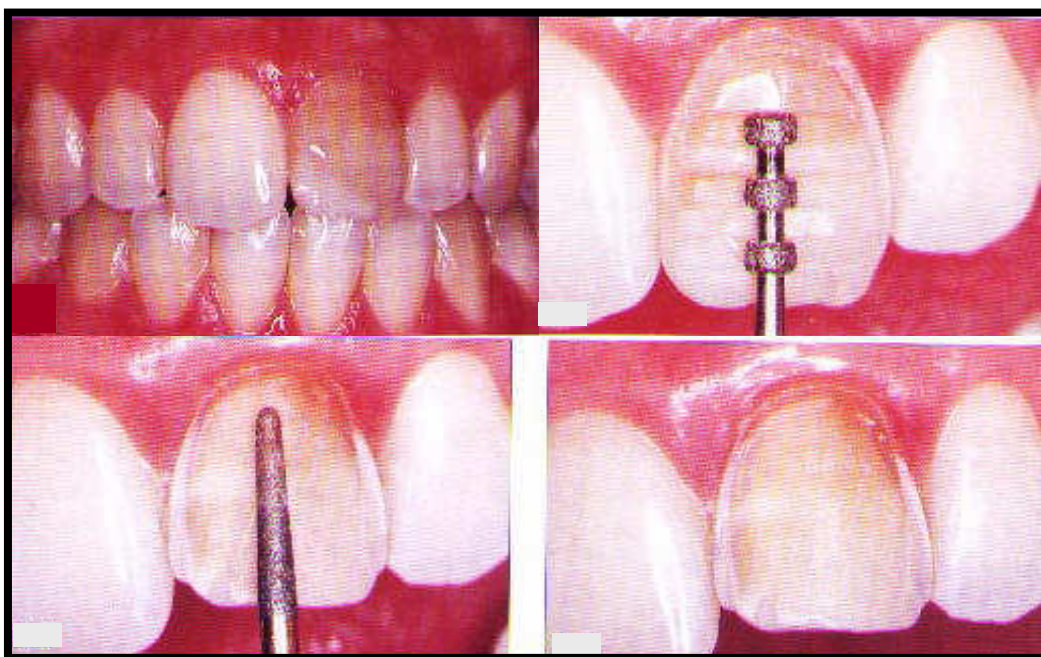


Figura 3.50 Fotografias mostrando a seqüência de cortes extensos do esmalte dentário em preparação do dente para a colocação de faceta de porcelana.
Fonte: SOUZA Jr, 1995.

3.7.4 A COLAGEM DIRETA DE ACESSÓRIOS ORTODÔNTICOS

A maloclusão é uma situação que acomete a cavidade bucal com grande freqüência, porém o reparo dos dentes danificados por lesões de cárie é numericamente mais comum do que o tratamento ortodôntico. Os adesivos semelhantes aos que reparam cavidades de cárie também promovem a união da aparelhagem fixa aos dentes. Com o auxílio dos aparelhos ortodônticos fixos e removíveis, os dentes desalinhados são posicionados por forças originadas de fios especiais (IRELAND, 1997; NICHOLSON, 1998). A colagem direta de acessórios ao esmalte (Fig. 3.51) é um assunto crítico nas pesquisas ortodônticas. Os princípios biomecânicos requerem uma interface inelástica que transfira a carga aplicada no acessório (devido ao encaixe de um fio metálico ativado) ao dente e não exceda a resistência da colagem. Os clínicos descobriram logo que problemas com a resistência insuficiente resultavam na necessidade de repetir o procedimento de colagem (MAIJER e SMITH, 1986; BISHARA, 2000; ELIADES e ELIADES, 2001).

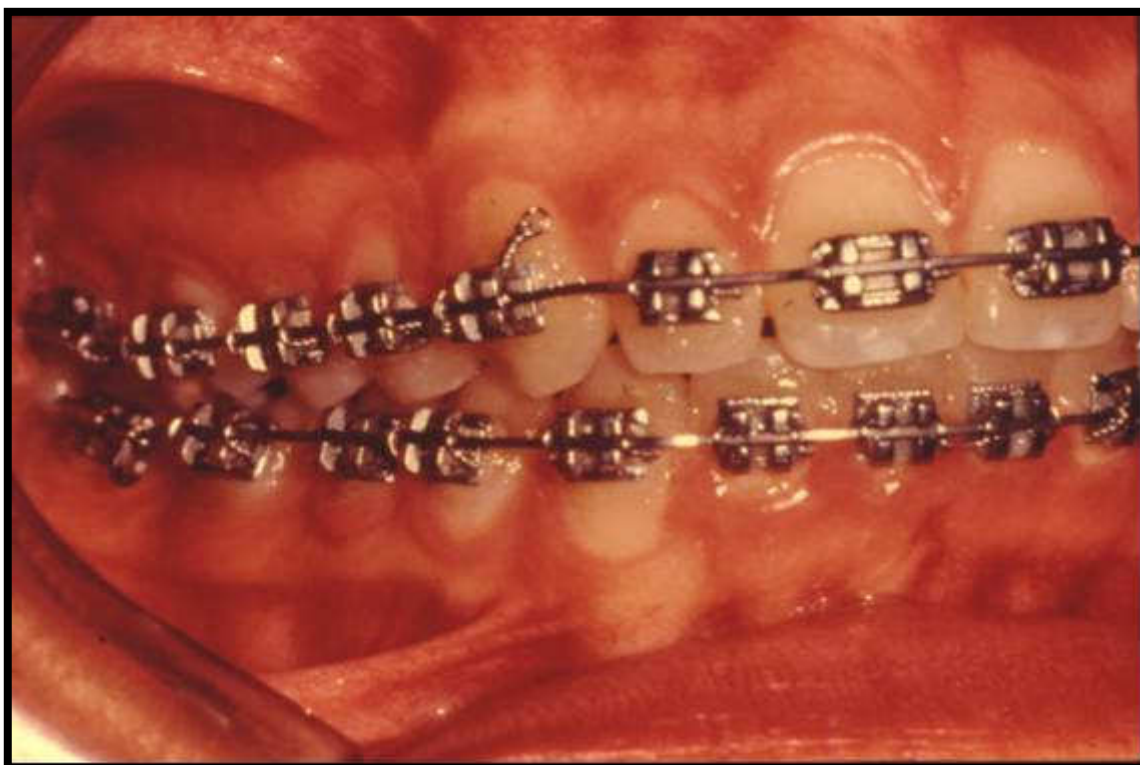


Figura 3.51 Fotografia de aparelhagem ortodôntica fixa com colagem direta de acessórios.
Fonte: documentação de clínica odontológica particular.

A rapidez e simplicidade da técnica resultam numa grande popularidade entre os clínicos. Embora a técnica de ataque ácido para a colagem ortodôntica seja comprovadamente útil, apresenta desvantagens. Com a instrumentação necessária para a remoção da resina remanescente no esmalte após a descolagem, danos à superfície do esmalte podem acontecer. A descoloração do esmalte, descalcificação e retenção de placa pós-tratamento ortodôntico ainda acontecem. (MAIJER e SMITH, 1986). A existência desses problemas desencadeia uma procura pelo desenvolvimento de técnicas que reduzam o risco de danos iatrogênicos ao esmalte e a melhoria da descolagem e limpeza ao final do tratamento ortodôntico. Dentre essas técnicas, a colagem por cristais é a preferida por alguns autores (PIZARRO, 1994).

3.8 A CARACTERIZAÇÃO

A caracterização descreve os aspectos de composição e estrutura (incluindo defeitos) dos materiais, dentro de um contexto de relevância para um processo, um produto ou uma

propriedade em particular. Os avanços atuais em instrumentação analítica oferecem ferramentas poderosas para o estudo de biomateriais e para a caracterização de interações tecido-material. A introdução dos sistemas controlados por computadores expandiu enormemente o uso de métodos espectroscópicos, oferecendo importantes informações sobre elementos químicos, moléculas e características estruturais de biomateriais. Além disso, uma variedade de técnicas foi desenvolvida para o estudo da superfície e interface dos materiais, as quais determinam a resposta biológica (MANSUR, 2002).

A espectroscopia é um ramo da física e da química que estuda a interação da luz ou qualquer radiação eletromagnética com a matéria. Ondas diferentes transportam diferentes quantidades de energia e levam a interações diferentes. A espectroscopia é uma ferramenta muito poderosa para a detecção e análise de moléculas. A radiação eletromagnética, da qual a luz visível é um exemplo, pode ser pensada como ondas que têm um comprimento que está inversamente relacionado com a frequência. Quanto mais curto for o comprimento de onda, maior a frequência e mais energia será transportada pela radiação. (FARINA, 1998). As moléculas e os átomos podem interagir com os fótons (ondas eletromagnéticas), absorvendo sua energia. Esse fato diminui a intensidade da radiação que pode ser medida e forma o espectro de absorção. Também é possível que as moléculas e os átomos emitam fótons que podem ser detectados e formam os espectros de emissão. A quantidade de energia que um fóton transporta determina que efeito ele terá sobre as moléculas e os átomos. As microondas estimulam as moléculas a girar; a luz infravermelha leva a vibrações das ligações químicas dentro da molécula; a luz visível e a radiação ultravioleta estimulam os elétrons nas ligações. A radiação com maior energia interage com os elétrons mais próximos do núcleo do átomo ou com o próprio núcleo (MANSUR, 2002).

A caracterização dos mecanismos que controlam os processos de biomineralização é fundamental para o desenvolvimento de novos biomateriais com forma, textura e propriedades desejáveis nesse campo. Podem-se estudar as interações celulares, a microestrutura cristalina da fase inorgânica, a localização particular de macromoléculas e sua habilidade de cristalização. A utilização de técnicas complementares, principalmente para análise de espécimes hidratados, é recomendada devido ao emprego de artefatos que

causam distorções nas amostras, nas imagens ou nos espectros (ELIADES e BRANTLEY, 2001).

A caracterização prévia dos tecidos naturais e das amostras faz-se necessária para posterior comparação. As análises das amostras de HA, por imagem e por espectro, devem ser feitas numa seqüência em que se visualize a macro e a microestrutura. O relacionamento entre o comprimento de onda e a intensidade de absorção forma o espectro que fornece informações importantes sobre a estrutura química da molécula. As análises dos espectros proporcionam informações sobre os elementos químicos que compõem as amostras, sobre a cristalografia de fases minerais, sobre o tamanho de partículas, etc (MANSUR, 2002).

Cada técnica de caracterização proporciona informações que identificam a forma, a espessura, a densidade e a composição dos materiais. De acordo com o sinal emitido pelo aparelho de caracterização alguns dados são detectados. As ligações químicas são detectadas no sistema de Absorção no Infravermelho (FTIR). O MEV é uma ferramenta útil na observação da morfologia, composição química e determinação da estrutura dos materiais. É utilizado para a caracterização da superfície devido a sua alta resolução e a grande profundidade de foco, resultando em imagens de aparência tridimensional.

A Difração de Raio X tem o objetivo de verificar as fases presentes no pó. A DRX identifica os constituintes e mostra o grau de cristalinidade dos pós dos materiais através de difratogramas. Estes são comparados com os difratogramas-padrão encontrados no JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards). Em espectros de DRX, a identificação do material é feita através da localização dos picos principais e o tamanho dos cristais é identificado pela largura dos picos (PETERS, 2000).

O microscópio de força atômica é composto de uma sonda em um cantelever que varre a superfície não-condutora das amostras e proporciona imagens suavizadas. As forças que atuam na ponta são inúmeras causando a variedade de contrastes. A imagem obtida é interpretada como a topografia da superfície. O AFM dá contraste e resolução nas imagens e é uma ferramenta importante como fonte de informação estrutural (FARINA, 1999). Através da análise de DRX, é possível verificar o crescimento de cristais muito pequenos

(SATO, 2004). Nas pesquisas com esmalte sintético, a imagem de força atômica mostrou a dissolução da camada superficial do esmalte e, posteriormente, uma estrutura nanométrica de CaP cobrindo o mesmo (YAMAGISHI, 2005).

As radiografias são importantes na clínica de Odontologia, tanto no campo da pesquisa quanto no campo do diagnóstico, na maneira de tratar as doenças e na avaliação de tecnologias clínicas, mostrando a densidade dos tecidos e possibilitando a visualização da espessura das estruturas internas dos tecidos pela diferença de densidade. Os filmes radiográficos com cristais de halogenetos, iodetos ou brometos são sensibilizados pelo raio X, formando a imagem que se torna visível pelo processamento dos mesmos. O raio X atravessa corpos opacos, pois possui um comprimento de onda pequeno (entre 1 e 0,5Å) e por isso é penetrante. Os objetos mais densos permitem uma menor passagem de raios X e aparecem claros na imagem radiográfica.

3.9 A ÉTICA

É traço característico do ser humano formular perguntas à Natureza e esse comportamento é que o diferencia dos demais animais. As respostas podem vir em forma de uma verdade científica, de uma teoria, de uma hipótese, de um neologismo ou de um mito. Assim, ao mesmo tempo em que o ser humano tem comportamento de filósofo (faz perguntas), é também pesquisador (busca respostas). Nessa busca, ele teve que tomar conhecimento do outro e do mundo e, em consequência disso, precisou refletir sobre os valores humanos. Assim, teve que lidar com a ética (HOSSNE, 2002). O número de implantes cresce a cada ano e os biomateriais sintéticos apresentam a vantagem de provocar menos barreiras éticas que os transplantes de tecido vivo. Além disso, não requerem doador estando, assim, mais disponíveis no mercado. As questões como o consentimento do paciente (respeito pela autonomia), as razões risco-benefício e custo benefício ao paciente (princípio do beneficiamento), disponibilidade e incidência de cirurgias de revisão estão sempre em discussão. Outro aspecto que deve ser avaliado e o mais polêmico é o princípio da justiça que defende a igualdade entre as pessoas (HENCH, 1993).

A existência de códigos antigos como o de Hamurabi, associado a comportamentos morais, levou à elaboração de um documento específico sobre ética na pesquisa, em relação a seres humanos. Então, o Código de Nuremberg foi criado há praticamente 50 anos e efetivou o respeito à autodeterminação do ser humano (autonomia) e tornou-se documento básico para as pesquisas médicas. Na década de 1980, a Organização Mundial de Saúde, em conjunto com os Conselhos Científicos das organizações médicas, publicou as “Diretrizes Internacionais” dirigidas à área biomédica. No Brasil, em 1988, o Conselho Nacional de Saúde editou a primeira resolução sobre a pesquisa médica que mesclou questões de natureza ética com vigilância sanitária e biossegurança. Uma resolução posterior foi elaborada com base na multi e interdisciplinaridade e preocupa-se com pesquisa envolvendo seres humanos em qualquer área do conhecimento (HOSSNE, 2002).

Algumas questões relevantes em relação à ética frente ao uso de biomateriais de origem natural ainda não apresentam uma resposta satisfatória como (RATNER, 1996):

- O uso de modelos animais é justificado? O sofrimento ou sacrifício de uma vida ou de uma criatura viva deve ser justificado apenas quando os dados obtidos dos experimentos são importantes ou bem delineados.
- Como pesquisas usando seres humanos são conduzidas para minimizar os riscos ao paciente?
- A necessidade de um paciente deve ser mais valorizada do que o lucro financeiro para uma companhia?
- O paciente pode desistir de viver se sua qualidade de vida não é satisfatória?
- Com tantas dúvidas não resolvidas, os agentes governamentais ligados à ciência de biomateriais possuem informação suficiente para definir testes adequados e regulamentar a utilização de biomateriais?

Para minimizar os problemas éticos, algumas atitudes devem ser tomadas como a realização de testes de comportamento biomecânico, a longo prazo; testes "*in vitro*" para determinar fatores bioquímicos, minimizar a utilização de modelos biológicos e evitar o uso de biomateriais naturais (HENCH, 1993). Assim, os biomateriais de origem sintética apresentam-se como uma alternativa aos materiais de origem natural (substituição do modelo biológico), pois provocam o aparecimento de um número menor de obstáculos éticos e religiosos.

CAPÍTULO 4: METODOLOGIA

Duas rotas de síntese para a obtenção de biomateriais CaP foram escolhidas. A escolha foi baseada em simplicidade ou refinamento de técnica, reagentes comercialmente disponíveis no mercado, número de reagentes utilizados, equipamentos de uso convencional em laboratório, velocidade de adição dos reagentes e tempo de processamento. Os biomateriais obtidos foram fluoretados e utilizados, em forma de pasta, na superfície do esmalte dentário, ocasionando a formação de um recobrimento. Estes biomateriais foram caracterizados através de análise elementar por fluorescência de raio X, por via úmida e por cromatografia, FTIR, DRX e MEV/EDS e os respectivos recobrimentos através de radiografias, fotografias, MO, MEV/EDS e AFM.

4.1 AS SÍNTESES DOS PÓS

As sínteses foram feitas em condições ambientais (temperatura de $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$) para a obtenção de 10g de HA e β TCP. O ambiente foi preparado com água destilada na vidraria.

4.1.1 ROTA 1 (R1) PARA SÍNTESE DE HA - $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$

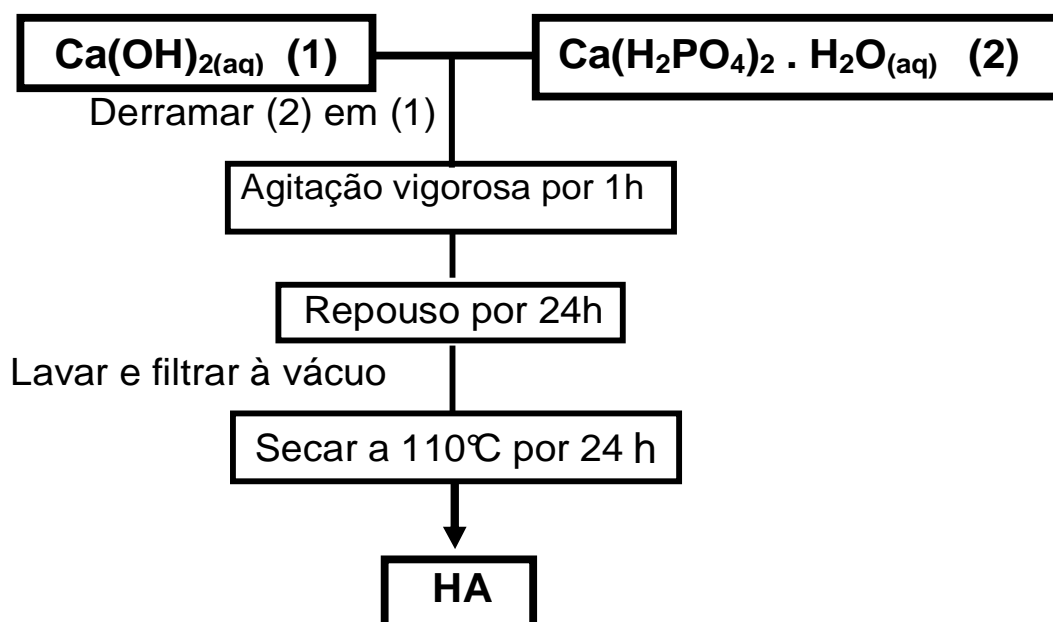
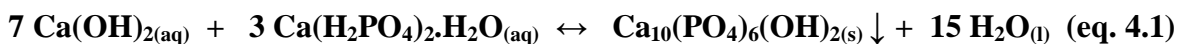


Figura 4.1 Fluxograma da R 1 para a síntese de HA.

Na R1 foram utilizados parâmetros de síntese baseados na simplicidade de técnica como menor número de reagentes, menor número de peças de laboratório e velocidade rápida de adição dos reagentes. A síntese de HA foi feita de acordo com a equação 4.1 (ORÉFICE, PEREIRA e MANSUR, 2002).



A - Materiais

- Hidróxido de cálcio - Ca(OH)_2 , P.A., (Synth - Brasil).
- Fosfato de cálcio monobásico hidratado - $\text{Ca(H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ P.A., (Synth - Brasil).
- Água destilada.

B - Procedimentos

1 - Preparação da suspensão de hidróxido de cálcio (Sus. 1).

5,1648g de hidróxido de cálcio foram pesados e adicionados lentamente a 250ml de água deionizada, em bequer, sob agitação magnética vigorosa por 10 minutos.

2 - Preparação da solução de fosfato de cálcio monobásico hidratado (Sol 2).

7,5304g de fosfato de cálcio monobásico hidratado foram pesados e adicionados a 250ml de água deionizada em bequer, sob agitação magnética vigorosa por 10 minutos.

C – A preparação do pó de HA

1 - A Sol. 2 foi adicionada à Sus. 1, derramada lentamente e sob agitação magnética vigorosa por 10 minutos para disponibilizar os íons Ca^{2+} e PO_4^{3-} para a reação de síntese. A agitação magnética foi aumentada durante a síntese pelo aumento da concentração da mistura.

2 - Deixou-se a suspensão sob agitação magnética vigorosa por uma hora. Essa agitação foi mantida com o propósito de disponibilizar os íons.

3 - A suspensão foi deixada em repouso por 24 horas para decantar. O sobrenadante foi desprezado e a suspensão final foi filtrada a vácuo em funil de Büchner com filtro de papel, adaptado ao kitazato e ligado à bomba de vácuo através de mangueiras.

4 - O biomaterial foi lavado por três vezes com água deionizada para remoção de íons não reagidos e filtrado a vácuo.

5 - A torta de filtro foi retirada e colocada em placa de Petri. O biomaterial foi seco em estufa à temperatura de 110°C por 24 horas.

6 - O material foi moído em gral de ágata para se obter a granulometria necessária e possibilitar a caracterização.

7 - O tratamento térmico a 900°C foi feito em algumas amostras de HA para se obter um biomaterial mais cristalino.

8 - O biomaterial foi peneirado em peneiras de 400mesh e armazenado em recipientes.

NOTAS: CÁLCULO PARA A OBTENÇÃO DE HA

Para a obtenção de 10g de HA foram utilizados 5,1648g de Ca(OH)_2 e 7,5304g de $\text{Ca(H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Os cálculos para a obtenção da quantidade de material utilizado foram feitos levando-se em consideração o número de moles envolvidos na equação 4.1 e o peso molecular dos reagentes, na seguinte regra de três:

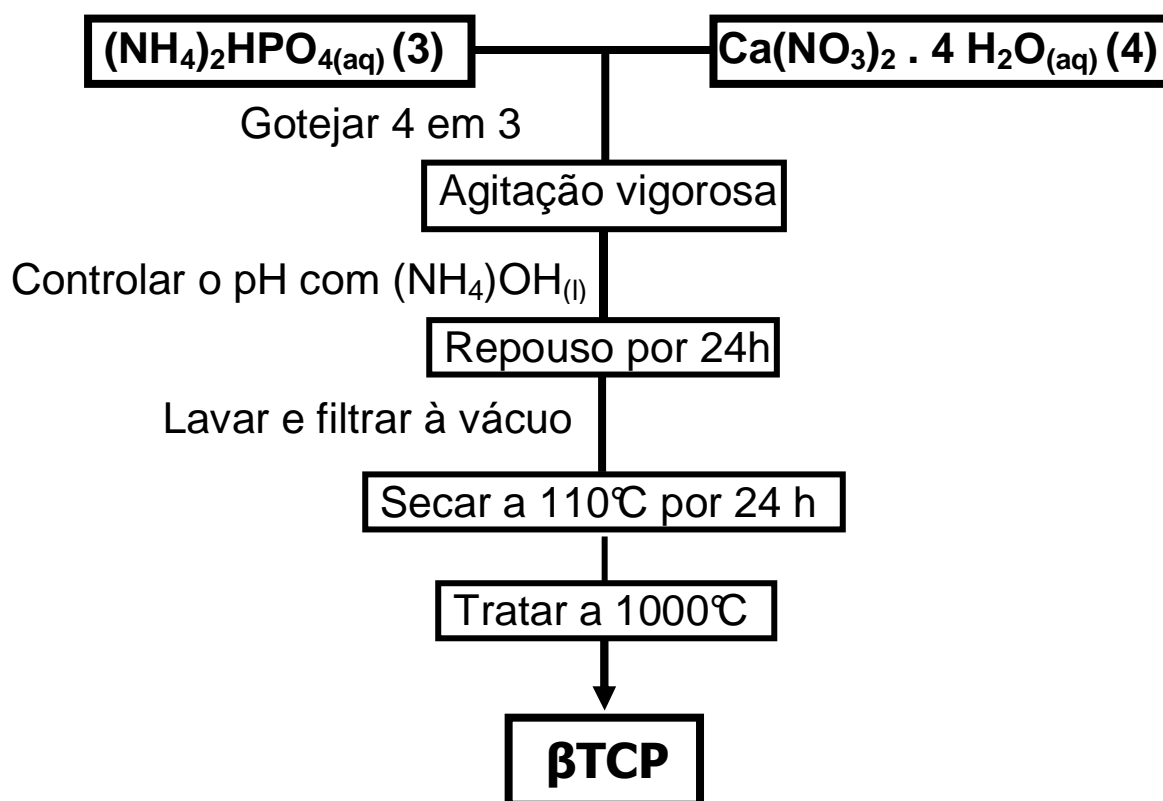
$$\begin{array}{l} 1004\text{g de HA (PM de HA)} : 1 \text{ mol} \\ 10\text{g de HA} : x \end{array} \quad x = 99,60 \times 10^{-4} \text{ moles de HA}$$

$$\begin{array}{l} 1 \text{ mol de HA} : 7 \text{ moles de Ca(OH)}_2 \\ 0,009960 \text{ moles de HA} : y \end{array} \quad y = 69,72 \times 10^{-3} \text{ moles de Ca(OH)}_2$$

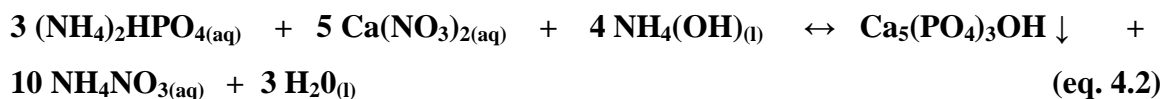
$$\begin{array}{l} 1 \text{ mol de Ca(OH)}_2 : 74,08 \text{ g} \\ 0,06972 \text{ moles de Ca(OH)}_2 : y_1 \end{array} \quad y_1 = \mathbf{5,1648\text{g de Ca(OH)}_2}$$

$$\begin{array}{l} 1 \text{ mol de HA} : 3 \text{ moles de Ca(H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \\ 0,009960 \text{ moles de HA} : z \end{array} \quad z = 29,88 \times 10^{-3} \text{ moles de Ca(H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$$

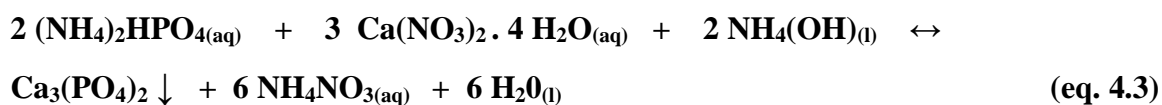
$$\begin{array}{l} 1 \text{ mol de Ca(H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} : 252,02 \text{ g} \\ 0,02988 \text{ moles de Ca(H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} : z_1 \end{array} \quad z_1 = \mathbf{7,5304\text{g de Ca(H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}}$$

4.1.2 ROTA 2 (R2) PARA SÍNTESE DE β TCP - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ Figura 4.2 Fluxograma para a síntese de β TCP

A R2 foi selecionada por apresentar refinamento de técnica com tempo longo de mistura (aproximadamente 2 horas) e quantidade maior de reagentes e equipamentos envolvidos. A síntese de β TCP foi feita com a adaptação da equação a seguir (MAVROPOULOS, 2003):



Utilizando a reação anterior, a equação a seguir foi elaborada, baseado na estequiometria:



A - Materiais

- Fosfato de amônio bibásico $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ - P.A. (Synth - Brasil);
- Nitrato de cálcio $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ - P.A. (Synth - Brasil);
- Hidróxido de amônio NH_4OH - P.A., ρ 0,9. 28% (Synth - Brasil);
- Água destilada.

B - Procedimentos

1 - Preparação da solução de fosfato de amônio bibásico (Sol. 3)

Para se obter uma solução de 0,12M, pesar 3,96g de fosfato de amônio bibásico e adicionar, lentamente, a 250ml de água destilada, em um bequer. A mistura deve ser feita sob agitação magnética vigorosa, por 10 minutos.

2 - Preparação da solução de nitrato de cálcio (Sol. 4)

Para se obter uma solução de 0,20M, pesar 8,2g de nitrato de cálcio e adicionar, lentamente, a 250ml de água destilada, em um bequer. A mistura deve ser feita sob agitação magnética vigorosa, por 10 minutos.

3 - Preparação da solução de hidróxido de amônio (Sol. 5)

Medir 6,93ml de hidróxido de amônio e adicionar a 50ml de água deionizada para se obter uma solução de 1,00M, em capela para exaustão de gases. A mistura deve ser feita sob agitação magnética lenta, por 10 minutos.

C - Preparação da amostra

1 - Colocar a Sol. 4 em uma bureta.

2 - Gotejar a Sol. 4 no becker com a Sol. 3, em uma velocidade de adição de 2ml/minuto, sob agitação magnética vigorosa para disponibilizar os íons Ca^{2+} e PO_4^{3-} para a reação de síntese.

3 - Controlar o pH da mistura em 8,0 através de gotejamento da Sol. 5 com pipeta e pêra de borracha.

4 - A agitação magnética foi aumentada durante a síntese pelo aumento da concentração da mistura. A agitação magnética foi interrompida logo após o final da síntese por ser

utilizado o processo de gotejamento e, assim, a disponibilização dos íons ocorrer simultaneamente à mistura.

5 - Deixar a solução em repouso por 24 horas para decantação e desprezar o sobrenadante.

6 - Filtrar a solução a vácuo em funil de Büchner com filtro de papel , adaptado ao kitassato e ligado à bomba de vácuo através de mangueiras, para remoção do excesso de água.

7 - Lavar abundantemente a torta de filtro com água deionizada para remoção dos íons não reagidos e dos subprodutos solúveis em água.

8 - Retirar a torta de filtro com espátulas metálicas e colocá-la em placa de Petri. Secar o material em estufa à temperatura de 110°C por 24 horas.

9 - Moer o material em gral de ágata para promover a granulometria desejada e possibilitar a caracterização.

10 - Tratar o biomaterial a 1000°C.

NOTA: CÁLCULO PARA A OBTENÇÃO DE β TCP

A quantidade dos reagentes foi obtida através de cálculos como na obtenção de HA.

4.2 A MODIFICAÇÃO DE PARÂMETROS DE SÍNTESE

Os parâmetros de síntese modificados foram a agitação magnética , a ordem de adição dos compostos, a molaridade das soluções dos compostos e o tratamento térmico dos biomateriais. Os parâmetros de síntese para a obtenção de biomateriais CaP foram

modificados com o objetivo de se encontrar a rota mais rápida, mais simples e mais eficaz.

4.2.1 A AGITAÇÃO MAGNÉTICA

Duas sínteses foram feitas com agitação magnética lenta e duas sínteses foram feitas com agitação magnética vigorosa, na R1 e na R2.

4.2.2 A ORDEM DE ADIÇÃO DOS REAGENTES

A inversão da ordem de adição das soluções dos compostos foi feita em duas sínteses da R1 e da R2.

4.2.3 A MOLARIDADE DOS REAGENTES

A molaridade das soluções dos compostos da R2 foi modificada de forma a aumentar a concentração dos reagentes na mistura. Primeiramente, a molaridade da solução 3 foi aumentada e em seguida foi feita a mistura. Em uma segunda etapa, a molaridade da solução 4 foi aumentada. Estas modificações alteraram a estequiometria da reação química na equação 4.3. O objetivo foi formar biomateriais com proporção Ca/P diferenciada.

4.2.4 O TRATAMENTO TÉRMICO DAS AMOSTRAS

Todas as sínteses foram feitas em temperatura ambiente ($23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$), e posteriormente foram submetidas a tratamento térmico. Primeiramente foram levadas à estufa para secagem à temperatura de 110°C por 24 horas. O objetivo foi garantir a remoção de toda a água do material. Aproximadamente 50% do material seco foi armazenado em recipientes plásticos com tampa e os outros 50% foram submetidos à temperatura de 900°C na R1 e à temperatura de 1000°C na R2, em forno, com uma taxa de aquecimento de 20°C por minuto. Atingida a temperatura de 900°C e 1000°C , esse patamar foi mantido durante três horas. O resfriamento das amostras foi feito de forma imediata com a remoção da amostra do forno e sua colocação em temperatura ambiente.

4.3 A CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS

4.3.1 A COMPOSIÇÃO QUÍMICA ELEMENTAR

A pesquisa de composição química elementar foi feita por análise de espectros de EDS, por fluorescência de raio X utilizando o aparelho PHILIPS PW 2400 e por análise química em via úmida.

A FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

O ácido bórico foi utilizado como veículo em um suporte de alumínio. Uma quantidade da amostra foi centralizada no suporte e em seguida foi feita a prensagem programada. A amostra prensada foi levada ao porta-amostra e a leitura foi feita em programas específicos. Os espectros resultantes são analisados qualitativamente levando-se em conta a intensidade aproximada dos picos dos elementos presentes.

POR VIA ÚMIDA

A análise das apatitas foi feita utilizando as técnicas de digestão ácida com os ácidos clorídrico e ácido nítrico. Após a obtenção da solução, as determinações dos elementos presentes foram feitas através das seguintes técnicas:

- Titulometria por complexometria com EDTA para a análise do Ca.
- Espectrometria de absorção atômica para análise de Mg, Sr, Na, K e Fe.
- Espectrometria molecular com azul de molibdênio para o P.
- Gravimetria com HF para o Si.

4.3.2 A ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO (FTIR)

A caracterização por espectroscopia de infravermelho (FTIR; aparelho PERKIN-ELMER, PARAGON 1000) foi feita na região do intermediário com número de onda entre 400cm^{-1} a 4000cm^{-1} , pelo método de reflexão difusa. As amostras de HA e de β TCP, identificadas na análise de DRX, foram preparadas em uma proporção de 0,2g de KBr e 0,002g de amostra, em peso. As amostras foram colocadas nos recipientes e 32 varreduras foram obtidas em resolução de 4cm^{-1} com subtração da amostra padrão de KBr. Os espectros forneceram a composição química dos grupos funcionais existentes nas amostras.

4.3.3 A DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A caracterização das amostras dos pós foi feita através da análise de difratogramas obtidos por difração de raios X (aparelho PHILIPS PW 1710 DIFFRACTOMETER) com radiação $\text{CuK}\alpha$ cromatizada, $1,54\text{\AA}$, $20^\circ < 2\theta < 80^\circ$, tubo operacional com voltagem de 40kV e

corrente de 30mA, com intervalos de leitura de 0,06 (2 theta). A identificação das fases foi conseguida através de comparação com fichas catalogadas sendo que a ficha da HÁ tem o número 9-432) e a ficha do β TCP tem o número 9-169 do padrão JCPDS 2001. A intensidade e a angulação (2 theta) dos picos dos difratogramas foram comparados, por superposição e aproximação, com dados de materiais de CaP existentes na literatura. A DRX feita no recobrimento foi possível pela utilização de um porta-amostra especial que permite a leitura apenas na superfície superior de objetos.

A PROPORÇÃO ENTRE A FASE AMORFA E A FASE CRISTALINA

O cálculo da área da fase amorfa e da fase cristalina das amostras foi conseguido utilizando o programa Microcal Origin 4.1. Primeiramente foi obtida a área total do espectro da amostra pelo programa acima. Em seguida, foi traçada a linha da base (“baseline”, linha feita copiando a linha da base dos difratogramas). O espaço entre a linha da base do espectro e o eixo x representa a área da porção amorfa do material que também foi obtida pelo programa acima (Figs. 4.3 e 4.4).

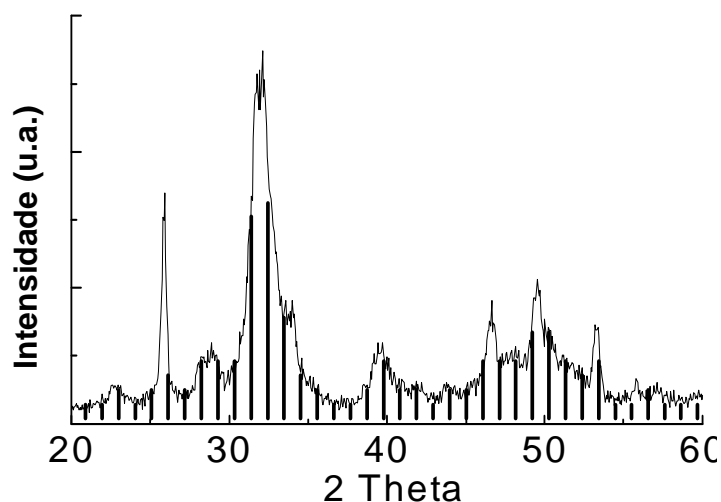


Figura 4.3 Difratograma com a área total de uma amostra de HA evidenciada.

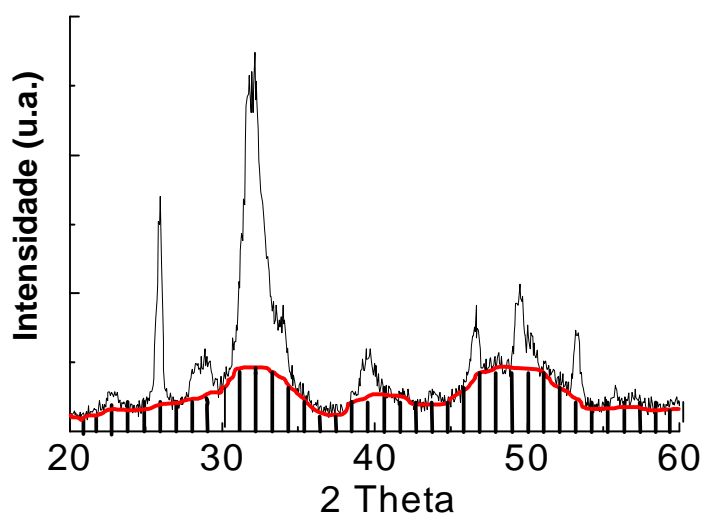


Figura 4.4 Difratograma anterior evidenciando a linha-base em vermelho e a área correspondente à porção amorfa.

Da área total foi subtraída a área amorfa obtendo-se a área correspondente à porção cristalina do material. O resultado foi dado em porcentagem de área:

$$\% A_{am} = \frac{A_{am} \times 100}{A_t}$$

$$\% A_{crist} = \frac{A_{crist} \times 100}{A_t}$$

Onde A_{am} = área amorfa

A_t = área total

A_{crist} = área cristalina

A MEDIÇÃO DOS PARÂMETROS DE REDE

A medição dos parâmetros de rede do cristal de HA (hexagonal) foi feita utilizando-se a seguinte equação:

$$\text{Sen}^2 \theta = \lambda / 4 [4 / 3 (h^2 + hk + k^2) / a^2 + l^2 / c^2] \quad (\text{eq. 4.4})$$

A equação acima foi utilizada para dois planos consecutivos do cristal, de preferência o plano de maior intensidade e o plano subsequente. Feita assim, aos pares, a equação

permite a obtenção das medidas de a e c do cristal hexagonal por substituição, pois no cristal hexagonal $a = b \neq c$.

4.3.4 A MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DE RAIOS X

Para a visualização no MEV (aparelho JEOL, JSM- 6360LV; NORAN), a dispersão de partículas aconteceu de duas formas:

- a primeira forma foi feita colhendo-se uma gota do material líquido, ao final da síntese (“as precipitated”) em conta gotas e vertendo-se em uma lâmina de vidro utilizada como porta amostra. A esta gota do material foi adicionada uma gota de etanol e a mistura dos líquidos foi feita com uma espátula metálica. Esta mistura permitiu uma dispersão melhor das partículas e acelerou a secagem do material.
- a segunda forma de dispersão foi feita com o pó seco e sinterizado, separando-se 0,05g do material e colocando-se em 6ml de solução contendo 50% de água deionizada e 50% de etanol. A suspensão resultante foi homogeneizada através de agitação magnética durante 10 minutos e uma gota desse material foi seca em temperatura ambiente e levada à lâmina de vidro.

Primeiramente, o material na lâmina de vidro foi recoberto com Carbono para se fazer análise por EDS com o propósito de que este artifício de técnica não interferisse na região do espectro de interesse (o Ouro, outro material de recobrimento, é observado em espectros de EDS na mesma região dos elementos da amostra como o P). Em seguida, a amostra foi levada ao MEV/EDS para a análise química. Posteriormente, um recobrimento com Ouro foi feito para permitir melhor visualização e a amostra foi novamente levada ao MEV.

4.4 A SÍNTESE DAS PASTAS DE F-CaP

As pastas de F-CaP foram obtidas em condições normais de temperatura ambiente (temperatura de $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$) e utilizada água deionizada para o preparo da vidraria.

4.4.1 AS SOLUÇÕES UTILIZADAS

- Solução A

Misturar, manualmente, peróxido de hidrogênio (H₂O₂) a 35%, P.A. (Synth, Brasil) com ácido fosfórico (H₃PO₄) a 85%, P.A. (Synth, Brasil) em uma razão de volume 4:1.

- Solução B

Solução de NaF 0,20M.

Misturar, manualmente, 0,8397g do pó de fluoreto de sódio (NaF- Synth, Brasil) com 100ml de água destilada.

- Solução C

Solução de NaF 0,48M, pH 3,5

Misturar, manualmente, 2,0154g do pó de fluoreto de sódio (NaF- Synth, Brasil) com 100ml de água destilada.

4.4.2 A OBTENÇÃO DOS PÓS FLUORETADOS

A SÍNTESE

1g de pó de CaP foi adicionado a 100ml da Solução B. A mistura foi feita sob agitação magnética vigorosa, por uma hora, a 60°C. O precipitado de F-CaP foi filtrado, lavado três vezes com água destilada e seco em estufa a 110°C, por 24horas. A reação proposta para a fluoretação da HA é:



4.4.3 A CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS FLUORETADOS

A CROMATOGRAFIA IÔNICA

As amostras de HA, F-HA, β TCP e F- β TCP foram analisadas no processo de Cromatografia para a verificação da presença do fluoreto nos pós. Os biomateriais HA e β TCP foram utilizadas para o controle negativo. As amostras foram preparadas pela adição de 0,05g do pó do biomaterial em 20ml de ácido clorídrico e, posteriormente, foram diluídas em 20ml de água destilada. O Cromatógrafo de íons DIONEX, Modelo DX500, Secaucus, N.J., EUA, foi utilizado.

A ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

Os pós de HA e F-HA foram caracterizados também em FTIR com reflectância difusa utilizando KBr como dispersante em proporção de 1%. A faixa de leitura foi de 400cm^{-1} a 4000cm^{-1} com resolução de 4cm^{-1} e intervalo de leitura de 2cm^{-1} . O aparelho PERKIN-ELMER, PARAGON 1000 foi utilizado para a obtenção dos espectros.

A DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A caracterização de nove amostras dos pós foi feita através da análise de espectros obtidos por difração de raios X (PHILIPS PW 1710 DIFFRACTOMETER) com radiação $\text{CuK}\alpha$ cromatizada, $1,54\text{\AA}$, $20^\circ < 2\theta < 80^\circ$, tubo operacional com voltagem de 40kV e corrente de 30mA com intervalos de leitura de 0,06 (2θ). Os espectros de duas amostras de F-HA 110, de duas amostras de F-HA 900 e de duas amostras de F- β TCP foram obtidos e analisados. Além disso, três amostras do pó de F-HA 900, com tratamento térmico de 900°C por duas horas, três horas e quatro horas, foram analisados para observar o grau de cristalinidade das mesmas e para embasar a escolha do biomaterial mais cristalino.

4.4.4 A OBTENÇÃO DAS PASTAS

2ml da Solução A foram adicionados a 1,5g de pó de F-CaP.

O fluxograma a seguir resume os procedimentos para a obtenção dos pós fluoretados e das pastas de F-CaP:

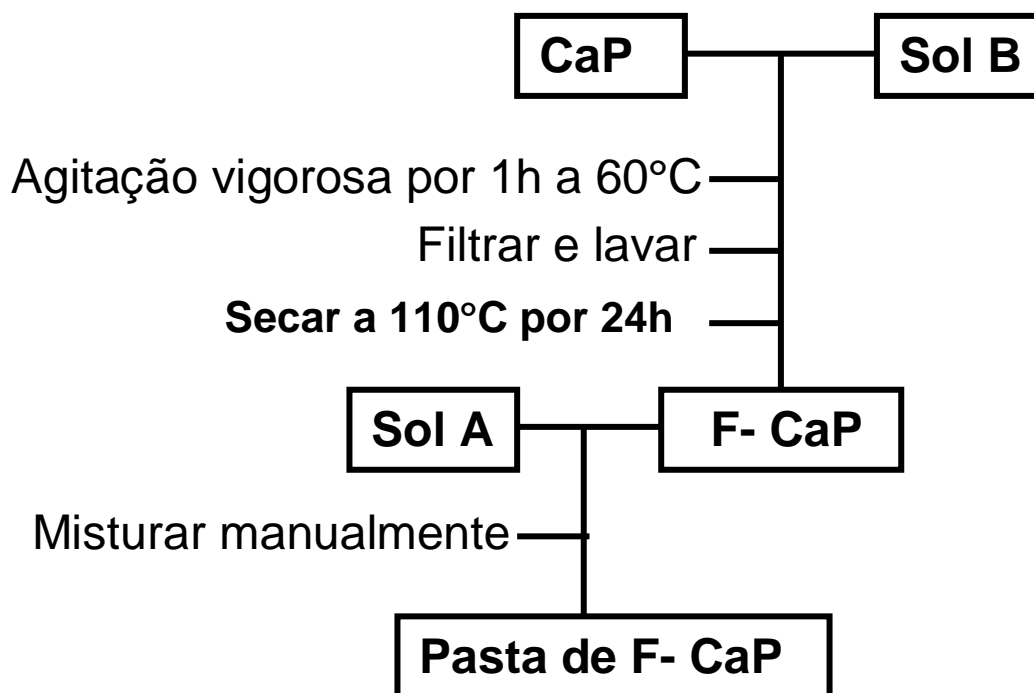


Figura 4.5 Fluxograma para a obtenção das pastas de F-CaP.

4.5 O PROCESSO DE RECOBRIMENTO

A técnica para o desenvolvimento do recobrimento de F-CaP no esmalte dentário foi feita em laboratório de bioquímica, em temperatura ambiente. As variações de técnica empregadas neste trabalho tiveram como base o procedimento proposto por YAMAGISHI, em 2005. Algumas modificações foram feitas na proporção entre os pós e as soluções, pela densidade diferente apresentada pelos compostos F-HA e F- β TCP. Este é menos denso e a quantidade de pó foi diminuída para dar a consistência de pasta à mistura. Enquanto a proporção da mistura para a obtenção das pastas de F-HA foram feitas com 2ml da solução A adicionados a 1,5g dos pós, na mistura do pó de F- β TCP com a solução A para a obtenção da pasta, a quantidade de 2ml da solução A foram adicionados a 1,25g do pó de F- β TCP.

4.5.1 A AMOSTRAGEM

Dentes incisivos extraídos saudáveis, isto é, sem lesões de cárie, sem trincas nem fraturas e não submetidos a outros tratamentos químicos, juntamente com dentes restaurados com resina composta, foram utilizados, totalizando 30 dentes. A utilização de dentes extraídos foi necessária por se tratar de uma pesquisa aplicada e os motivos da extração dentária foram indicação cirúrgica, periodontal ou ortodôntica. Todos os dentes foram limpos de sangue e saliva e foram autoclavados a 121°C, por 15 minutos em autoclave Tuttnauer – Steam sterilizer, NR 43048, SER. NR 9503992, DABI ATLANTE 2340 M. Em seguida, foram armazenados em soro fisiológico a 4°C, para prevenir desidratação e crescimento bacteriano. Os dentes foram tratados pelo mesmo operador. Esse projeto foi aprovado pelo Comitê de Ética das Faculdades Federais Integradas de Diamantina-FAFEID, atual UFVJM, sob o número 020/05.

A PREPARAÇÃO DO ESMALTE

A superfície do esmalte dos dentes foi preparada de maneira convencional, ou seja, o esmalte foi limpo com pasta de pedra pomes e água em taças de borracha, unidas ao motor de baixa rotação, por 20 segundos. Em seguida foi lavado com jato de spray ar-água por 20 segundos e seco com jatos de ar por 10 segundos.

O PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os dentes foram cobertos com fita adesiva, deixando livre a metade incisal onde foram aplicadas as pastas. O objetivo desta etapa do trabalho foi isolar a metade cervical e permitir a comparação entre a superfície tratada e a superfície não tratada do esmalte dentário, em relação à presença do recobrimento e à coloração final. A mistura dos pós com a solução A foi feita em potes de vidro (dappen) e espátula de aço inoxidável (Lecron), manualmente, durante o tempo de 10 segundos. Os dentes foram fixados, manualmente, pela raiz durante a aplicação das pastas e depositados pela proximal em placa de petri, durante o tempo de 15 minutos.

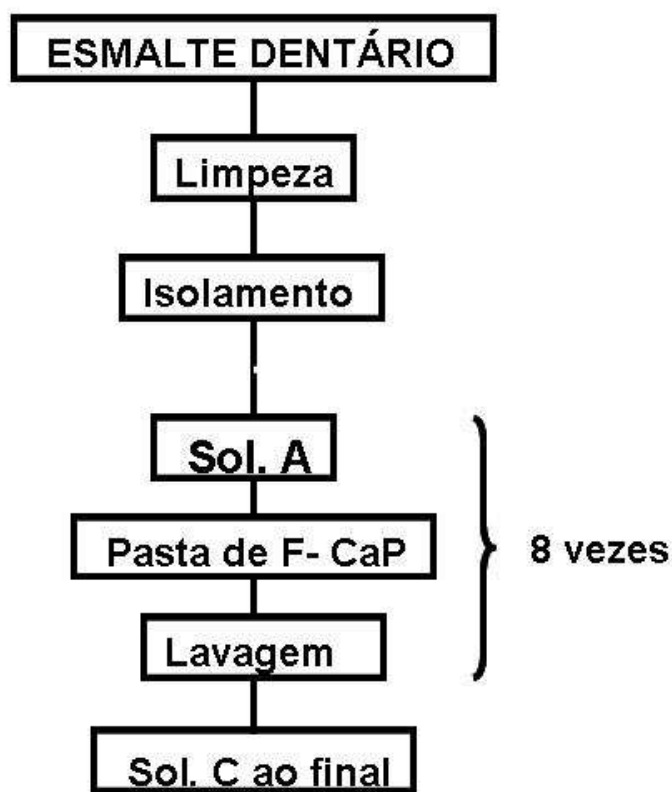


Figura 4. 6 Fluxograma com a seqüência de procedimentos para a obtenção do recobrimento.

Uma quantidade pequena da Solução A foi esfregada na superfície dos segmentos livres dos dentes para ionizá-las e, em seguida, as pastas foram aplicadas rapidamente, antes que a Solução A secasse. As pastas foram retiradas dos potes dappen com a espátula Lecron e levadas à superfície do esmalte onde foram depositadas. As aplicações de camadas consecutivas de pasta sobre a superfície do esmalte caracterizaram a técnica incremental para a obtenção de restaurações odontológicas. As aplicações das pastas foram em número de oito, com duração de 15 minutos cada, para a obtenção de uma camada mais espessa. Percorrido o tempo de 15 minutos, as pastas foram removidas por um jato de água por 10 segundos e a superfície do esmalte foi seca com papel absorvente. Ao final das oito aplicações, uma aplicação da Solução C foi feita para proporcionar maior resistência à camada superficial do material depositado, pela presença de flúor. A figura 4.7 resume os procedimentos de aplicação das pastas no esmalte dentário.

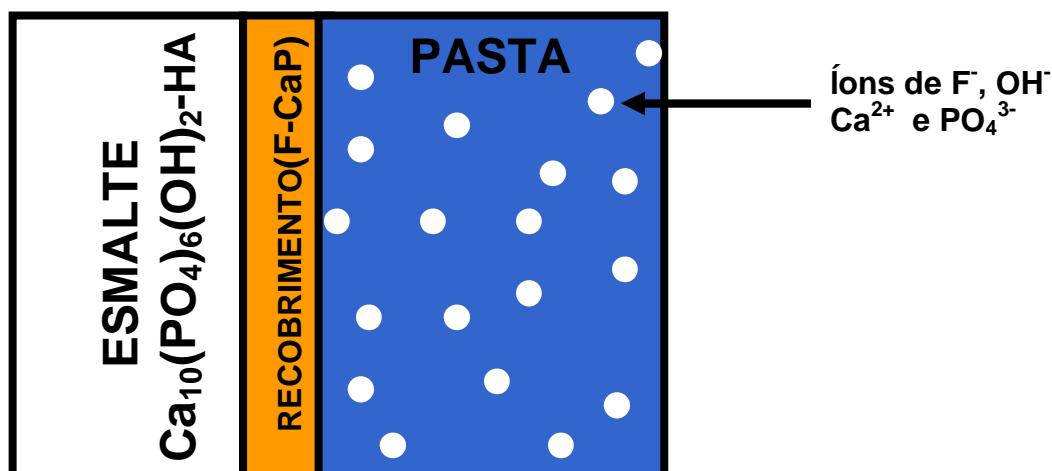


Figura 4.7 Diagrama de formação de depósito de cristais de F - CaP no esmalte dentário.

As pastas foram distribuídas nas superfícies V e L dos dentes de forma a obter aproximadamente 10 amostras com cada biomaterial estudado. A utilização de número maior de amostras com o biomaterial F-HA 900 aconteceu devido ao número grande de estudos anteriores com este biomaterial como também pela apresentação de resultados melhores do mesmo, em relação à espessura. A F-HA 900 foi utilizada para modificações no procedimento de aplicação padrão das pastas, tais como:

- a aplicação da pasta uma vez;
- a aplicação da pasta cinco vezes;
- a aplicação da pasta com a aplicação da solução C, após a lavagem e secagem do dente, a cada incremento;
- a aplicação de pastas com tamanhos de diâmetros de partículas diferentes;
- para os testes de controle negativo nos substratos diferentes de dentina, vidro e polipropileno.

A tabela IV.1 mostra a distribuição das pastas dos biomateriais diferentes na superfície V e L dos dentes. As amostras 001, 002, 003, 004 e 005 não foram colocadas na tabela por serem feitas como testes preliminares (estudo piloto).

Tabela IV.1

Distribuição da aplicação das pastas com os biomateriais diferentes e com partículas de tamanhos diferentes.

AMOSTRAS	VESTIBULAR	LINGUAL
AM 01	Sol. A (ácida)	---
AM 02	F-HA 900 (Sol. C)	F-HA 110 (Sol. C)
AM 03	F-HA 900 (1 X)	---
AM 04	F-HA 900	F- β TCP
AM 05	F-HA 900	F- β TCP
AM 06	F- β TCP	F-HA 110
AM 07	F-HA 900 (5 X)	F-HA 110
AM 08	F-HA 900	F-HA 110
AM 09	F-HA 900	F-HA 900
AM 10	F-HA 900	F-HA 110
AM 11	F-HA 110	F- β TCP
AM 12	F-HA 900	F-HA 110
AM 13	F-HA 900	F-HA 900
AM 14	F-HA 900	F-HA 900
AM 15	F- β TCP	F-HA 110
AM 16	F-HA 110	F- β TCP
AM 17	F-HA 110	F- β TCP
AM 18	F-HA 110	F- β TCP
AM 19	---	F- β TCP
AM 20	C 2 (25,6 μ m)	C 4 (12,6 μ m)
AM 21	C 1 (35,9 μ m)	C 5 (10,1 μ m)
AM 22	C 3 (18,6 μ m)	C 5 (10,1 μ m)
AM 23	C 1 (35,9 μ m)	C 3 (18,6 μ m)
AM 24	C 1 (35,9 μ m)	C 3 (18,6 μ m)
AM 25	C5 (10,1 μ m)	

As amostras de número 20 a 25 foram utilizadas para numerar a adição de pós de HA com o tamanho de partículas com diâmetro médio diferentes sendo que C1 corresponde a

partículas com diâmetro de 35,9 μ m, C2 com diâmetro de 25,6 μ m, C3 com diâmetro de 18,6 μ m, C4 com diâmetro de 12,6 μ m e C5 com diâmetro de 10,1 μ m. Os pós foram fluoretados e tratados a 900°C.

4.6 A MODIFICAÇÃO DOS PARÂMETROS DE SÍNTESE DAS PASTAS

A modificação dos parâmetros de síntese das pastas de F-CaP teve como objetivo dar o caráter de originalidade e inovação ao trabalho. Neste contexto, os parâmetros de número de aplicação das pastas, a cristalinidade, a solubilidade e o tamanho de partículas do biomaterial CaP foram modificados em relação ao trabalho anterior sobre esmalte sintético (YAMAGISHI, 2005). A modificação do substrato foi feita com o propósito de associar ao trabalho o controle negativo de formação e adesividade do recobrimento.

4.6.1 O NÚMERO DE APLICAÇÃO DAS PASTAS

O número padrão de aplicação das pastas de F-CaP foi de oito vezes, sendo que foram experimentados os números de uma vez e cinco vezes. A aplicação das pastas em uma única vez foi utilizada para comparação com trabalho anterior.

4.6.2 A CRISTALINIDADE DO BIOMATERIAL F-CaP

A F-HA 110 foi utilizada com o objetivo de agilizar o processo de solubilização na fase da mistura da pasta por possuir 43% de fase amorfa em sua composição. Em contrapartida, a F-HA 900 apresenta grau de cristalinidade maior pelo tratamento térmico sofrido a 900°C. O comportamento destes dois compostos frente à dissolução foi comparado, em relação à velocidade de reação e de formação do recobrimento.

4.6.3 A SOLUBILIDADE DO BIOMATERIAL F-CaP

O ACP apresenta maior solubilidade que o β TCP (K_{ps} de $2,51 \times 10^{-30}$) que apresenta solubilidade maior que a HA (K_{ps} de $2,34 \times 10^{-59}$) (SIMMER e FINCHAM, 1995; CUNEYT TAS, BHADURI, e JALOTA, 2007). Assim, a utilização da F-HA 110 e F- β TCP como componentes do sistema do recobrimento teve o objetivo de aumentar a velocidade do processo de dissolução.

4.6.4 O TAMANHO DE PARTÍCULAS

O pó do biomaterial (50g) foi peneirado em peneira de 200 mesh. O biomaterial HA 110 foi escolhido para a utilização no aparelho CYCLOSIZER (SUB-SIEVE SIZER), WARMAN INTERNATIONAL LTD, Modelo M12, número de série SY201829, ano 2000, Sydney, Austrália, com o objetivo de separação de partículas pelo tamanho das mesmas e sua conseqüente área superficial. A área superficial foi medida no aparelho NOVA 1000 QUANTACHROME, número de série 12594080-301. Posteriormente, este biomaterial foi fluoretado e tratado termicamente a 900°C.

4.6.5 O SUBSTRATO

A dentina, o vidro e o polipropileno foram utilizados em substituição ao esmalte dentário, como substratos alternativos para o controle negativo da deposição do recobrimento. As pastas utilizadas foram as pastas de F-HA 900 e F- β TCP com a técnica de uma aplicação com a duração de 24 horas.

4.7 A CARACTERIZAÇÃO DO SISTEMA ESMALTE - INTERFACE - RECOBRIMENTO

A caracterização da estrutura dentária e do recobrimento foi feita com equipamentos de radiografias odontológicas, fotografias, Microscópio Óptico, Microscópio Eletrônico de Varredura /EDS e Microscópio de Força Atômica. Os métodos utilizados para a caracterização foram disponibilizados pela UFVJM, pela Escola de Engenharia Metalúrgica e de Minas/UFMG e pelo Departamento de Física/UFMG.

AS RADIOGRAFIAS

As radiografias de cinco dentes foram feitas, em visão proximal, com o objetivo de verificar o grau de semelhança do biomaterial formado com o esmalte natural, em relação à incidência de raios X. Em dois dentes, as radiografias das amostras com aplicação da pasta de F-HA 900 pura foram feitas. Em seguida, para se verificar a possibilidade de visualização da camada de recobrimento em radiografias odontológicas, foram utilizados os compostos sulfato de bário a 1% e 10%, carbonato de chumbo a 10%, limalha de

amálgama a 10%, óxido de zinco a 1% e sulfato de zinco a 30%, em 3 dentes. Todos esses compostos foram adicionados ao pó de F-HA nas proporções acima, em peso. O objetivo esperado com as misturas desses compostos foi visualizar uma camada fina de material mais claro (radiopaco) que o esmalte natural, na superfície do mesmo.

AS FOTOGRAFIAS

As fotografias foram feitas em amostras escolhidas aleatoriamente. Dez fotografias em máquina digital, em visão vestibular, foram feitas com o objetivo de verificar a diferença entre o esmalte natural e o esmalte tratado. O grau de clareamento conseguido com a aplicação das pastas de F-CaP foi verificado através de comparação com escala padrão de cor utilizada em Odontologia. Cinco fotografias foram feitas antes do polimento e cinco após o polimento das amostras, para evidenciar o grau de semelhança entre o recobrimento e o esmalte natural.

A MICROSCOPIA ÓPTICA

Algumas amostras foram observadas no Microscópio Óptico para a evidenciação das estruturas diferentes dos dentes, bem como da formação da camada de recobrimento na superfície do esmalte. As imagens do recobrimento e das endentações dos testes de microdureza foram feitas em MO METALLUX LEITZ, Germany, NR 983387.

A MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E A ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DE RAIOS X (MEV/EDS)

A caracterização das amostras de 25 dentes foi feita por MEV/EDS para a análise morfológica da superfície do esmalte tratado, da interface do sistema e da camada de recobrimento. O grau de cobertura dos cristais, o tamanho e a forma dos mesmos foram observados. Observou-se, ainda, a espessura e o detalhamento de estruturas do recobrimento depositado em aumento de 500 vezes, com 10 medidas das quais a média foi extraída. As raízes dentárias foram descartadas com alicate de corte e as coroas foram incluídas em resina autopolimerizável de maneira que a superfície proximal dos dentes fosse visualizada. Isso permitiu a visualização da espessura do recobrimento. No preparo

das amostras para o MEV, o aplainamento através de desgaste e polimento das mesmas foi feito e concluído por ataque ácido com ácido fosfórico a 37%, por 30 segundos. Esse condicionamento permitiu a diferenciação entre a dentina, o esmalte e o recobrimento. O MEV utilizado foi o aparelho JEOL, JSM- 6360 LV, acoplado com EDS, NORAN.

A MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM)

A AFM foi utilizada com o objetivo de observar a forma, o arranjo e o tamanho das partículas, bem como a rugosidade da superfície do recobrimento e do dente. As imagens do esmalte natural e do recobrimento foram comparadas. O preparo das amostras foi semelhante ao preparo para a visualização no MEV, com exceção do condicionamento ácido. O aparelho de AFM utilizado para a visualização das imagens foi o Microscópio SPM MultiMode com estação de controle nanoscope IV, Fabricante VEECO (Santa Bárbara-Califórnia-EUA), fabricado em 2001 com o número de série 1595EXL.

4.8 O TESTE MECÂNICO DE MICRODUREZA VICKERS

O teste de microdureza Vickers foi feito em 15 amostras dentárias. O preparo das amostras foi o mesmo utilizado para o MEV, com exceção da aplicação de ácido fosfórico ao final. Foi utilizado o equipamento de microdureza Vickers (microdurômetro LEITZ, GERMANY MANY, NR 431889), com carga de 100g, durante 30 segundos, para as endentações e medidas das diagonais das mesmas (Fig. 4.8). As imagens das endentações e a análise das mesmas foram feitas em MO METALLUX LEITZ, Germany, NR 983387. As fórmulas utilizadas foram as seguintes:

$$L = \frac{L1 + L2}{2} \quad HV = \frac{1,8544 Q}{L^2}$$

Onde L é a média da medida das diagonais da endentação e Q é a carga utilizada.

Sete endentações foram medidas, descartando a menor e a maior. As cinco medidas restantes de cada material foram convertidas em microdureza Vickers. No esmalte, na dentina e na resina de inclusão (auto-polimerizável) e na resina da restauração (foto-

polimerizável), apenas três amostras foram medidas para a comparação com medidas dessas estruturas na literatura.

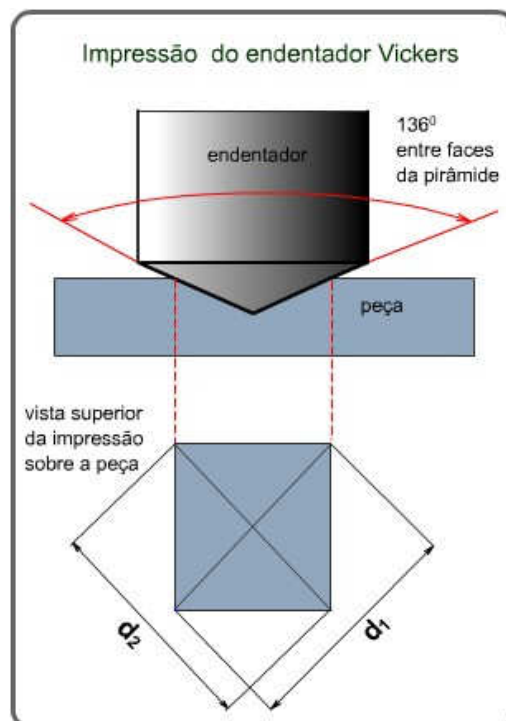


Figura 4.8 O indutor Pirâmide de Diamante Vickers.
Fonte: CIMM, 2006.

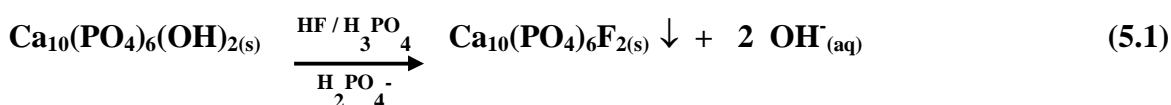
CAPÍTULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÃO

A REATIVIDADE DA MOLÉCULA DE HA

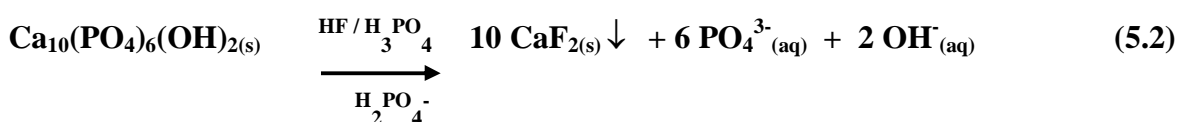
Como a molécula de HA apresenta um número maior de átomos de cálcio que qualquer outro íon, a maior reatividade desse composto está diretamente ligada à reatividade do íon Ca^{2+} (SIMMER e FINCHAM, 1995). O Ca^{2+} do esmalte dentário e da pasta é exposto devido à acidez da solução A. A liberação de F^- nessa fase é provavelmente maior porque há uma grande movimentação iônica e falta de estabilidade das ligações. As reações químicas prováveis entre a pasta de F-HA e o esmalte dentário são similares ao processo de lesão de cárie no esmalte citados nas equações 3.1, 3.2 e 3.3 (TÁRZIA, 1991).

As reações prováveis do F^- são (TÁRZIA, 1991; TORRADO, 2004):

Baixa concentração de F



Alta concentração de F



O flúor pode exercer a função de manutenção do pH baixo por atuar como elemento de ligação com os íons H^+ e controlar sua liberação. A manutenção do pH baixo permite que o maior número de ligações aconteça. A recomendação clínica é evitar o contato da pasta de F-HA com os tecidos moles pela sua acidez devido ao pH baixo. Neste trabalho, o pH das pastas de F-CaP mediu aproximadamente 1,5.

5.1 A COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS PASTAS DE F-CaP

5.1.1 A COMPOSIÇÃO DA SOLUÇÃO A

A PRESENÇA DE H₃PO₄

A lesão de cárie é iniciada por ataque ácido à superfície do esmalte dentário. O H₃PO₄ foi escolhido, provavelmente, com o objetivo de simular o processo de lesão de cárie (biomimetismo) que é conhecido e leva à formação de H₃PO₄ que recomeça o processo de ataque ácido, visto nas eq. 3.1.,3.2 e 3.3. A presença de H₃PO₄ na solução A tem a função de dissolver a molécula de HA do esmalte e a molécula de CaP das pastas deixando os íons Ca²⁺, PO₄³⁻, OH⁻ e F⁻ livres para reagirem entre si. A captura do íons H⁺ do ácido pelo H₂O₂, propicia um meio menos ácido para as reações, favorecendo a formação de F-HA.

A PRESENÇA DE H₂O₂

A precipitação da HA é favorecida em pH neutro (7,5) em sínteses com solução aquosa (AFSHAR, 2003). As concentrações altas de H₂O₂, como 30% ou 35%, apresentam pH em torno de 3,5. Esses compostos liberam quantidades grandes de oxigênio nascente. A reação apresenta oxidação (H₂O + O₂) e produtos intermediários. Esse composto altera a integridade de moléculas orgânicas e inorgânicas, removendo o H⁺ (MONDELLI, 1998). Assim, a adição de H₂O₂ à pasta de F-CaP provavelmente teve o papel de retirar os íons H⁺ do H₃PO₄ com o passar do tempo e tornar o ambiente mais alcalino pela formação de H₂O (pH 7) sendo o H⁺ proveniente do H₃PO₄ e o O²⁻ proveniente do H₂O₂. Aumentando a alcalinidade do sistema, favoreceríamos a precipitação de HA no recobrimento.

5.1.2 A COMPOSIÇÃO DOS PÓS CaP e F-CaP

A análise química elementar verificou os elementos presentes no material sintetizado e nos reagentes. O resultado da análise química por fluorescência de raio X e por via úmida, sugere um grau de pureza alto nos reagentes e no material sintetizado. O rendimento da síntese foi de aproximadamente 90%.

POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

Na análise das amostras por fluorescência de raio X foi verificada a presença de grande quantidade de Ca e P constando como componentes majoritários. Estes resultados são

compatíveis com a formação de HA e β TCP. A tabela V.1 mostra os elementos presentes nos reagentes e no material sintetizado e evidencia também a graduação desta presença.

Tabela V. 1
Resultado de análise por fluorescência de raio X

ELEMENTOS		P	Ca	Mg	Si	Sr	Fe	S	Na	K	Cl	Ni
REAG.	Ca(OH) ₂	-	+	-	*	*	*	*	*	*	*	*
	(NH ₄) ₂ HPO ₄	+					*	*				
	Ca(H ₂ PO ₄) ₂ .H ₂ O	+	±	-	*		*	*		*		*
	Ca(NO ₃) ₂ .4H ₂ O		+	-	*	*		*	*			
AM.	β TCP	+	+	-	*	*	-	*		*	*	*
	β TCP	+	+	-	*		*	*	-	*		
	HA 110	+	+	-	-	*	*	-			-	
	HA 110	+	+	-	-		-	*	-		*	
	HA 900	+	+	*	*		*	*			*	*
	HA 900	+	+	*	*	*	*	*	*	*	*	*

Maior (+), mediana (±), menor (-) e traços (*).

POR CROMATOGRAFIA IÔNICA

Os espectros de cromatografia mostraram a incorporação do íon flúor no biomaterial HA, em quantidades pequenas, formando a F-HA. Isso acontece pela substituição preferencial do íon hidroxila presente na molécula de HA pelo íon fluoreto (TÁRZIA, 1991; TORRADO, 2004; CAZALBOU, 2005). Em contrapartida, os biomateriais HA, β TCP e F- β TCP apresentaram traços de flúor em sua composição o que pode ser conseqüente da utilização da água destilada proveniente da água fluoretada de abastecimento, utilizada para diluição dos reagentes (Fig. 5.1 e 5.2). A análise dos espectros de cromatografia levou à conclusão de que o biomaterial β TCP não incorpora o íon fluoreto, provavelmente, por não possuir o íon hidroxila em sua composição, concordando com trabalho anterior (SOGO, 2007). Isso acontece apesar do processo de fluoretação dos biomateriais F-HA e F- β TCP ter acontecido de forma idêntica.

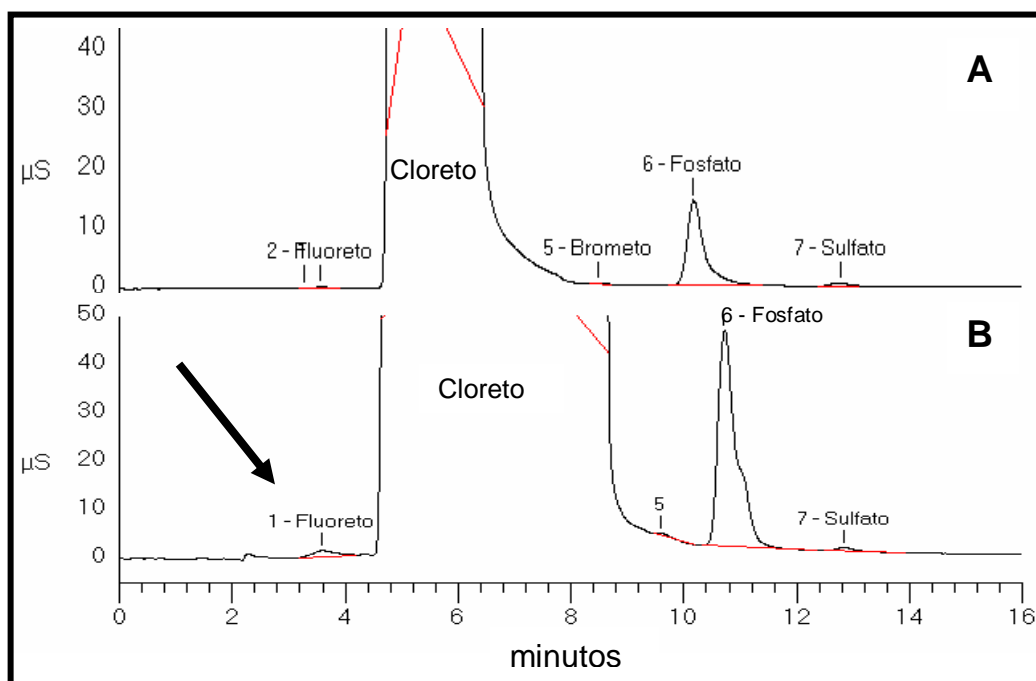


Figura 5.1 Espectros de cromatografia aniônica evidenciando a presença do fluoreto (seta). Em A, HA sem fluoretação e em B, HA fluoretada.

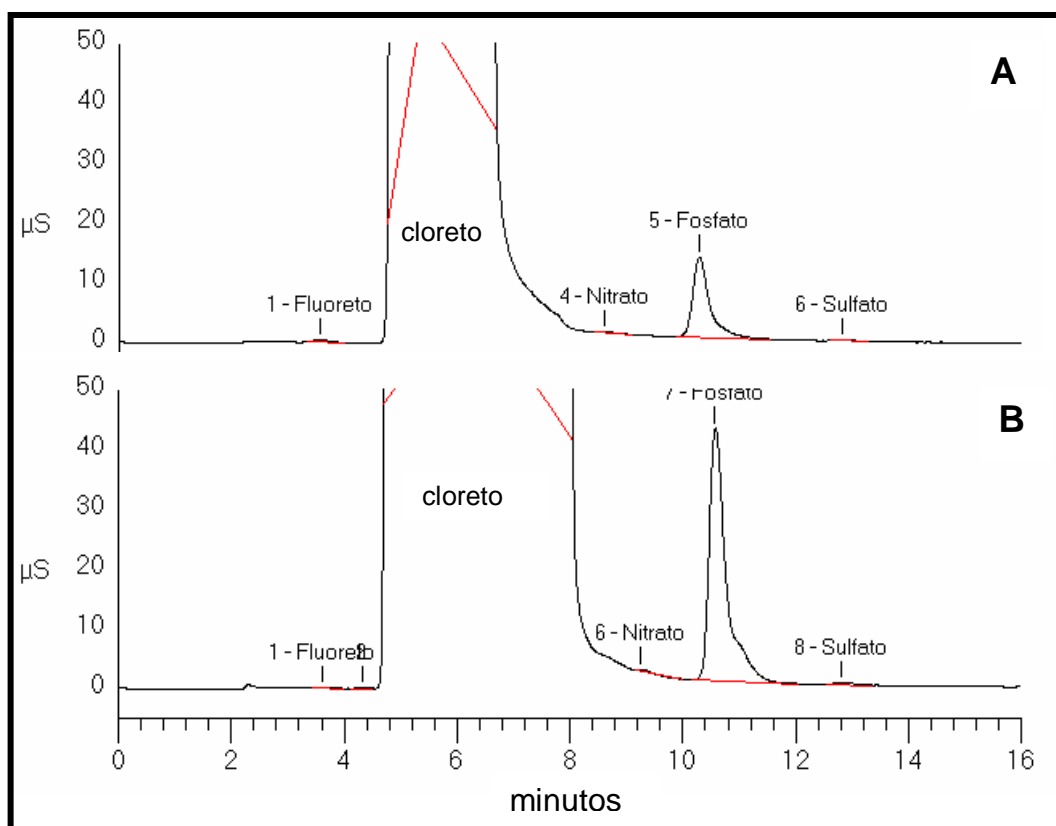


Figura 5.2 Espectro de cromatografia dos biomateriais β TCP (A) e F- β TCP (B), mostrando a presença de traços de fluoreto em sua composição.

Esses dados permitiram a elaboração de um gráfico da presença do íon flúor nos biomateriais sintetizados (Fig. 5.3). As amostras de HA e β TCP, utilizadas como controle, mostraram traços de flúor enquanto o F- β TCP mostrou o mesmo comportamento.

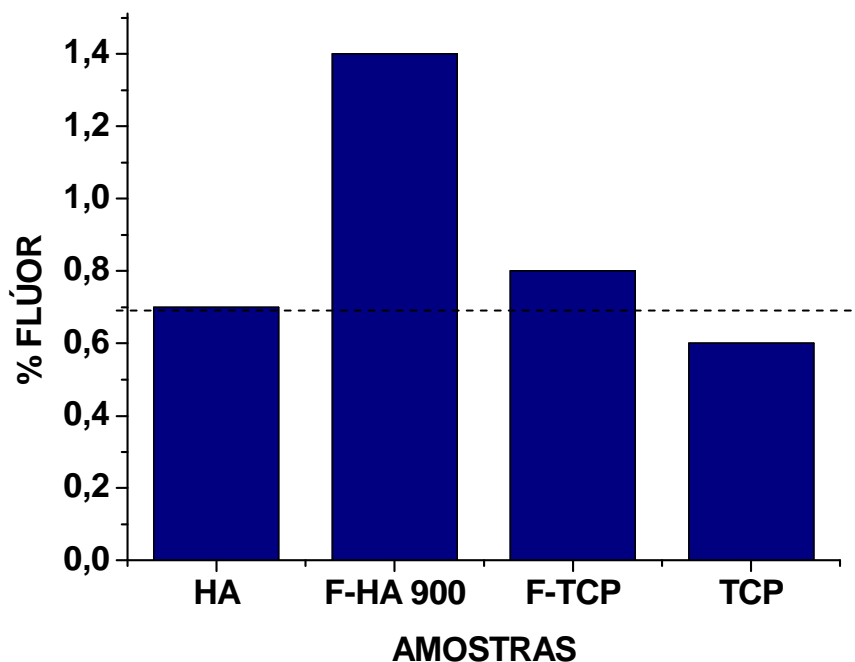


Figura 5.3 Gráfico comparativo da presença de flúor nas amostras de HA, F-HA, β TCP e F- β TCP. A linha tracejada delimita a presença de traços de flúor nas amostras.

Os números relativos à presença do flúor foram obtidos através de cálculos matemáticos utilizando a massa dos reagentes e o volume da solução.

Tabela V.2

A presença de flúor nos biomateriais CaP (em peso).

AMOSTRAS	LEITURA	mg/l F ⁻	mg/g	%
HA	1,66	8,28	6,62	0,7
F-HA	3,39	16,96	13,57	1,4
F- β TCP	1,91	9,55	7,64	0,8
β TCP	1,55	7,73	6,18	0,6

A fluoretação dos compostos de CaP obedeceu conceitos que estabelecem quantidades mínimas de flúor nos compostos de HA para o aumento da resistência mecânica da mesma. A quantidade de flúor incorporado à rede de HA deve ser mínima (entre 1% e 2%) para aumentar a estabilidade de sua célula unitária. Acontece uma substituição do íon hidroxila pelo íon flúor provocando uma diminuição do volume da célula unitária pelo tamanho menor do íon F^- (AOBA, 2003). Além disso, quantidades pequenas de flúor nas reações químicas que levam à formação de HA aceleram o processo de precipitação mesmo em concentrações baixas de Ca^{2+} e PO_4^{3-} (TARZIA, 1991). Assim, foi escolhida a fluoretação do biomaterial CaP com adição de 1g de CaP a 100ml de NaF a 200mM (YAMAGISHI, 2005) que garante incorporação adequada a esse experimento ao invés de fluoretações que garantem até 80% de incorporação do flúor (CAZALBOU, 2005).

O esmalte humano contém concentrações baixas de fluoretos que aumentam com a incorporação dos mesmos em fluoretações. Na F-HA, os íons flúor substituem os íons hidroxila e as ligações de hidrogênio com os íons hidroxila vizinhos. Essas ligações de hidrogênio são mais fortes que as anteriores pela eletronegatividade grande do íon fluoreto e fazem com que a F-HA seja mais estável que a HA pura. Isso resulta em diminuição da susceptibilidade à lesão de cárie além de aumentar a cristalinidade do esmalte dentário (SIMMER e FINCHAM, 1995; BHADANG e GROSS, 2004; TORRADO, 2004). A maioria dos íons hidroxila deve ser conservada para manter a formação de ligações de hidrogênio que garantem a união fortalecida entre as moléculas de HA (Fig. 5.4) e, conseqüentemente, a melhoria das propriedades mecânicas do composto. Caso todos os íons hidroxila fossem substituídos pelo íon flúor, as ligações de hidrogênio desapareceriam e haveria a formação de outras interações entre as moléculas causando uma mudança nas propriedades do composto. Assim, uma solução sólida é formada, constituída por HA e FA sendo representada pela fórmula $Ca_{10}(PO_4)_6(OH, F)_2$. Este composto possui resistência maior que a HA, o que pode ser comprovado pela solubilidade calculada das mesmas (Tab. III.2).

O íon F^- , em proporções baixas, é difícil de ser detectado devido ao seu peso molecular baixo. Dificilmente é detectado em aparelhos de EDS. A presença do íon F^- em biomateriais CaP é confirmada em pesquisas anteriores (JHA, 1997; WEI, 2003; BHADANG e GROSS, 2004; CAZALBOU, 2005; YAMAGISHI, 2005).

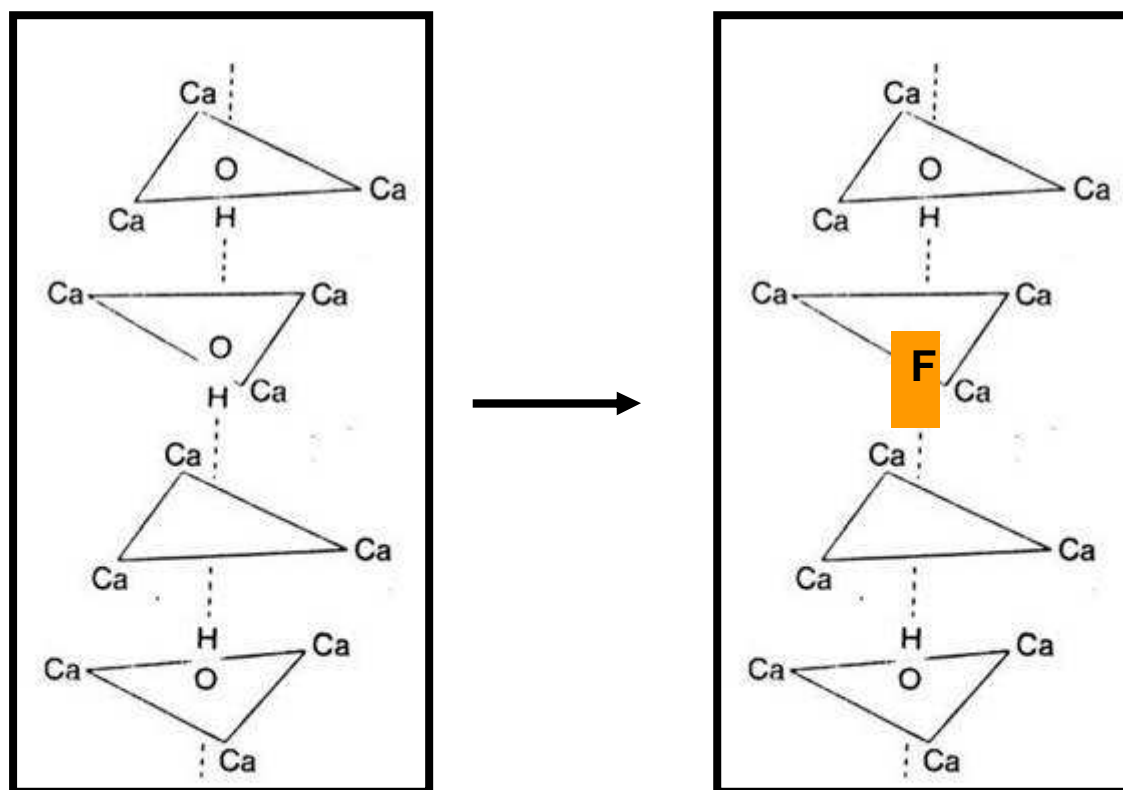


Figura 5.4 Diagrama de formação de ligações de hidrogênio entre os átomos de F incorporados na rede da HA e as OH da mesma célula unitária.

5.2 A ANÁLISE QUÍMICA DOS GRUPOS FUNCIONAIS

A espectroscopia no Infravermelho feita na região do intermediário, ou seja, de 400cm^{-1} a 4000cm^{-1} evidenciou as bandas mais significativas em relação a HA e β TCP. Além disso, evidenciou também bandas referentes a alguns grupos funcionais adsorvidos nas amostras. A tabela V.3 traz um resumo das atribuições dadas às ligações químicas existentes nas moléculas das amostras analisadas.

Tabela V.3
Atribuição dos picos de amostras de HA e β TCP em FTIR

Frequência (cm ⁻¹) HA	ATRIBUIÇÃO	Frequência (cm ⁻¹) β TCP
	P ₂ O ₇ (dobramento)	435
468	PO ₄ v2	
566 e 604	PO ₄ v4 (dobramento)	552 e 604
632	OH livre ou PO ₄ lábil	
	P ₂ O ₇ (estiramento)	729
875	P-OH ou CO ₃ v2	
963	PO ₄ v1	946 e 975
1033 - 1100	PO ₄ v3 (estiramento)	1039 - 1123
	HPO ₄	1212
1420	CO ₃ v3 estrutural ou PO ₄	
1450	CO ₃ v3 estrutural ou OH	
2337 e 2368	CO ₂ (atmosfera)	2336 e 2370
2637 - 3570 (largo)	OH adsorvido	3331 - 3480 - 3629
3570	OH estrutural (estiramento)	

Fonte: CHENG, 1998; YANG e WANG, 1998; CHANG e TANAKA, 2002; PEÑA e VALLET-REGI, 2002; RAYNAUD, 2002; ANEE, 2003; LIMA, 2006; SOGO, 2007.

A ANÁLISE DO ESPECTRO DE HA

A banda evidenciada em 468cm⁻¹ é relativa a modos vibracionais de PO₄ v2. As bandas em 566cm⁻¹ e 604cm⁻¹ são relativas ao PO₄ v4. A banda em 632 cm⁻¹ está relacionada ao OH livre ou ao PO₄ lábil. A banda em 875 cm⁻¹ está relacionada ao P - OH ou ao CO₃ v2. A banda em 963 cm⁻¹ está relacionada ao PO₄ v1. As bandas em 1033 cm⁻¹ e 1100 cm⁻¹ estão relacionadas ao PO₄ v3. As bandas em 1420 cm⁻¹ e 1450 cm⁻¹ estão relacionadas ao CO₃ v3. As bandas em 2337 cm⁻¹ e 2368 cm⁻¹ estão relacionadas ao CO₂ do ambiente do porta-amostra e a banda de baixa intensidade e larga em torno de 3570 cm⁻¹ está relacionada ao OH estrutural (tabela V.3). A figura 5.5 mostra o espectro de uma amostra de HA.

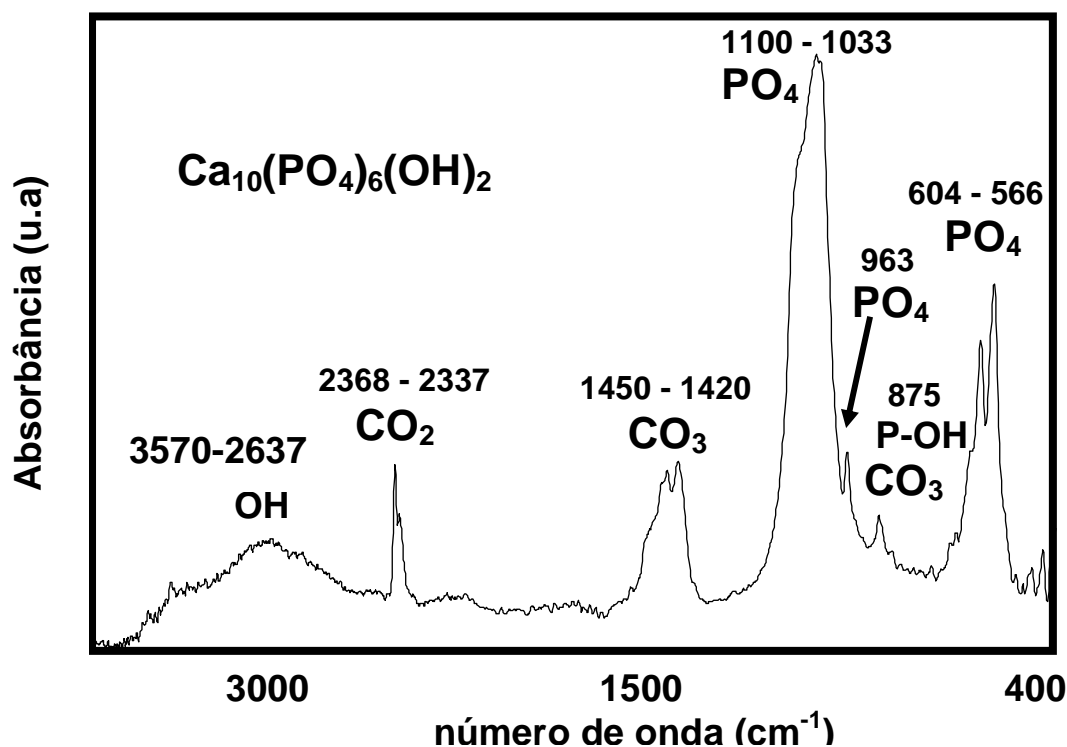


Figura 5.5 Espectro total da amostra de HA no FTIR com os grupos funcionais e o número de onda correspondentes (HA 900).

A ANÁLISE DO ESPECTRO DE β TCP

A banda em 435cm^{-1} está relacionada ao P_2O_7 . As bandas em 552cm^{-1} e 604cm^{-1} estão relacionadas PO_4 v4. A banda em 729cm^{-1} está relacionada ao P_2O_7 . As bandas em 946cm^{-1} e 975cm^{-1} estão relacionadas ao PO_4 v1. As bandas em 1039cm^{-1} e 1123cm^{-1} estão relacionadas ao PO_4 v3. A banda em 1212cm^{-1} está relacionada ao HPO_4 . As bandas em 2336cm^{-1} e 2370cm^{-1} estão relacionadas ao CO_2 do ambiente do porta-amostra. As bandas em 3331cm^{-1} , 3480cm^{-1} e 3629cm^{-1} estão relacionadas ao OH estrutural (tabela V.3). O espectro total de FTIR da amostra de β TCP mostrou picos característicos de material CaP no intervalo de 400cm^{-1} a 4000cm^{-1} (Fig. 5.6).

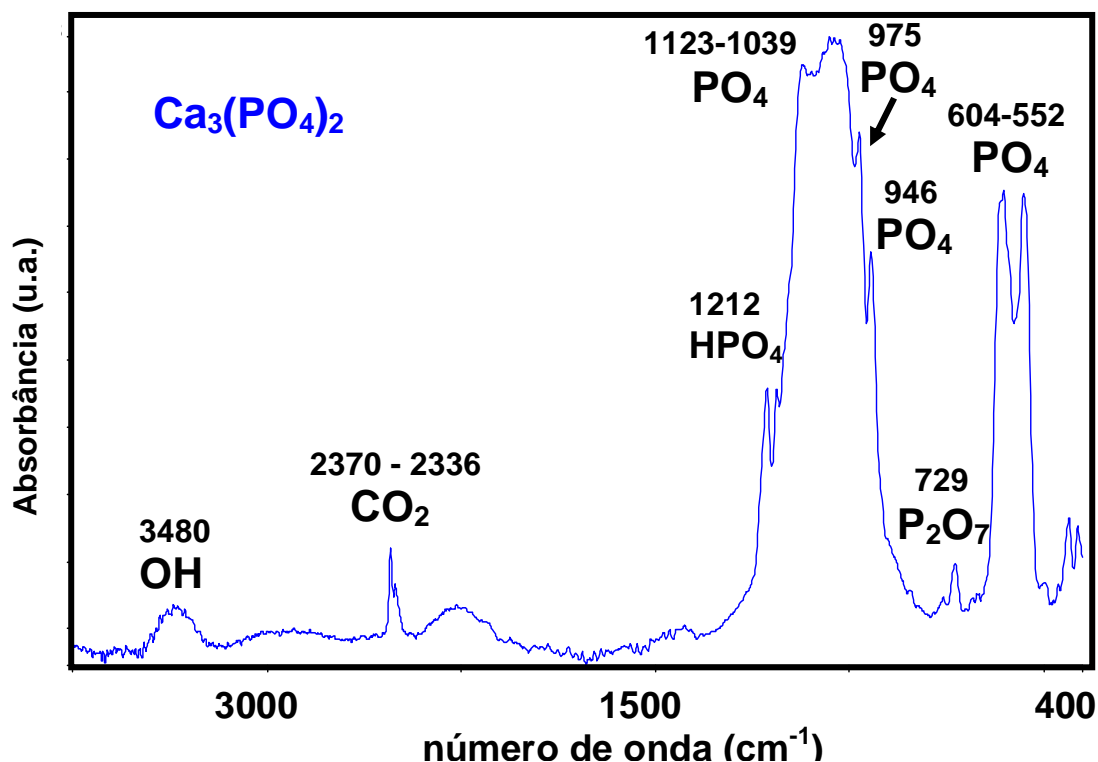


Figura 5.6 Espectro total de amostra de β TCP com os grupos funcionais e o número de onda evidenciados (β TCP).

Na comparação entre os picos das amostras de HA e β TCP houve coincidência nas bandas referentes ao PO_4 e CO_2 do ambiente do porta-amostra, estando de acordo com o espectro de EDS. Porém, em relação ao CO_3 , as bandas só apareceram no espectro da HA mostrando a formação de HA carbonatada, mais próxima da HA biológica (elipse 2). Nos seres vivos, o carbonato é produzido no processo de metabolismo, sendo o osso o maior reservatório (DENG, 2004). Em relação ao OH, as bandas mostraram diferenças em seu formato, evidenciando uma banda mais estreita na amostra do β TCP (elipse 1) (Fig. 5.7). Os grupos HPO_4 e P_2O_7 só apareceram no espectro do β TCP (elipses 3 e 4)

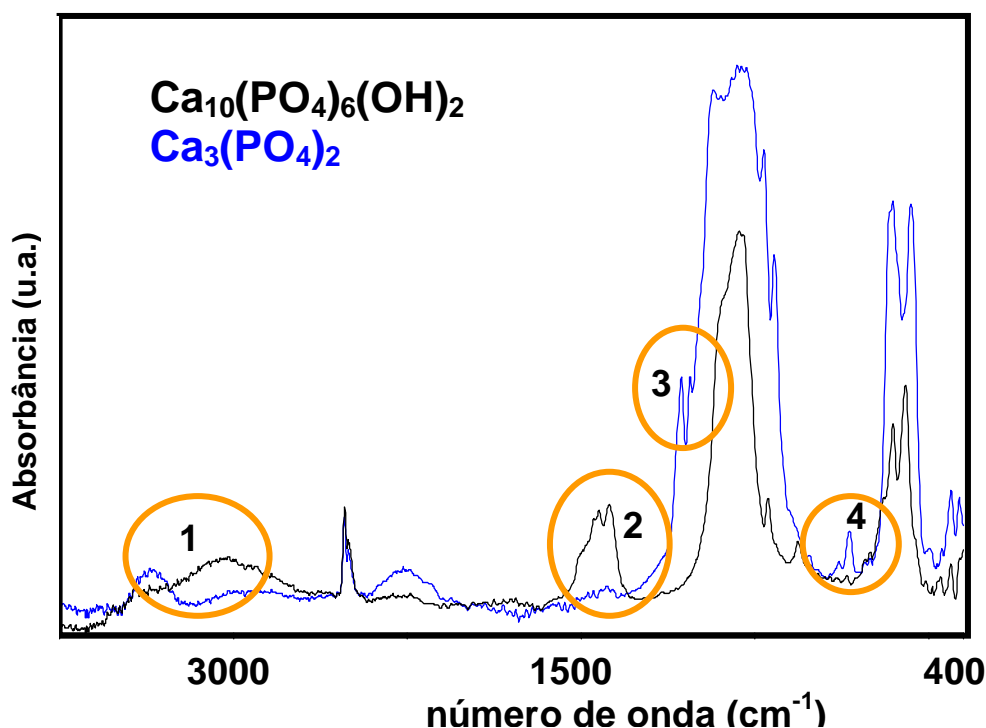


Figura 5.7 Superposição de espectros em FTIR de amostras de HA e β TCP mostrando a comparação entre os picos e evidenciando a semelhança entre os compostos formados como também as diferenças entre eles (elipses).

As bandas em 435cm^{-1} e 729cm^{-1} relativas ao P_2O_7 e a banda em 1212cm^{-1} relativa ao HPO_4 que aparecem no espectro do β TCP, podem estar relacionados ao fato de que todos os grupos fosfato da superfície do cristal se apresentam na forma de HPO_4 (ARENDS, 1987) que se decompõe na seguinte equação :



Em relação ao $\text{PO}_4 \nu_1$, nas amostras de β TCP foram identificadas 2 bandas em 946cm^{-1} e 975cm^{-1} , enquanto que na HA apenas uma banda em 963cm^{-1} foi verificada. Este fato mostra um número maior de modos vibracionais associados ao β TCP. As bandas comuns aos dois compostos mostraram diferenças entre HA e β TCP como as bandas referentes ao PO_4 que se mostraram levemente deslocadas para regiões de menor energia no β TCP. A banda relativa ao PO_4 lábil e OH livre que apareceu em 632cm^{-1} na amostra de HA, não foi verificada na amostra de β TCP. Os espectros de FTIR revelaram um pico largo na região que vai da banda de 3568cm^{-1} a 2670cm^{-1} relativo à água adsorvida na superfície do biomaterial (JHA, 1997), tanto no espectro da HA quanto no espectro de β TCP.

A análise química por FTIR permitiu a identificação de grupos funcionais como PO_4 e OH que sugerem a formação de HA e βTCP . O grupo funcional OH e grupos funcionais relativos ao CO também estavam presentes nas duas amostras anteriores indicando a presença de moléculas de H_2O , CO_2 e CO_3 que podem ter originado do ambiente atmosférico e/ou estarem adsorvidas na superfície do material. Estes podem ser oriundos de impurezas presentes nos reagentes ou de carbonização da água destilada utilizada para a formação das soluções dos reagentes. É difícil conseguir um material CaP sem contaminação por CO_2 durante o preparo da solução, a reação de síntese, a separação, a lavagem e secagem do material sem condições especiais (CHENG, 1998). Os modos vibracionais relativos ao Ca estão na região do número de onda de 280cm^{-1} a 350cm^{-1} e não foram analisados (SRIVASTAVA e SINGH, 1970).

A porção cristalina dos espectros das amostras analisadas por DRX mostrou a formação de HA e βTCP puros (Fig. 5.15 e 5.19), os grupos, CO_2 e CO_3 não se apresentaram na porção cristalina, estando provavelmente presentes na porção amorfa ou adsorvidos na superfície do material. Esta afirmação pode estar ligada ao fato de que os espectros de DRX retratam o corpo do material enquanto que os espectros de FTIR retratam a superfície do mesmo (LIMA, 2006).

Existe similaridade entre o espectro de HA e o espectro de F-HA (Fig. 5.8 e 5.9). A região de interesse maior na caracterização dos pós fluoretados por FTIR se localizou, aproximadamente em 3570cm^{-1} , região relativa à banda de OH estrutural. Com a fluoretação da HA, algumas hidroxilas são substituídas pelo flúor na rede do cristal e uma mudança no posicionamento da banda era esperado. Os espectros de FTIR de HA pura e de F-HA, quando comparados, mostraram a formação de uma banda à direita da banda característica de OH estrutural em 3568cm^{-1} . A banda na F-HA é relativa às ligações da OH^- com o F e se localiza em 3540cm^{-1} , indicando que houve modificação na estrutura do biomaterial com a fluoretação. Este acontecimento confirma a informação de trabalho anterior (WEI, 2003; SOGO, 2007). As bandas relativas ao PO_4^{3-} aparecem em 1093cm^{-1} , 1040cm^{-1} , 962cm^{-1} , 604cm^{-1} , 570cm^{-1} e 472cm^{-1} . As bandas 1415cm^{-1} e 878cm^{-1} são relativas ao CO_3^{2-} indicando a presença desse íon que provavelmente foi incorporado do ambiente no momento da fluoretação em temperatura de 60°C sob agitação magnética. A

tabela V.3 traz um resumo do número de onda envolvido em biomateriais CaP e das bandas correspondentes.

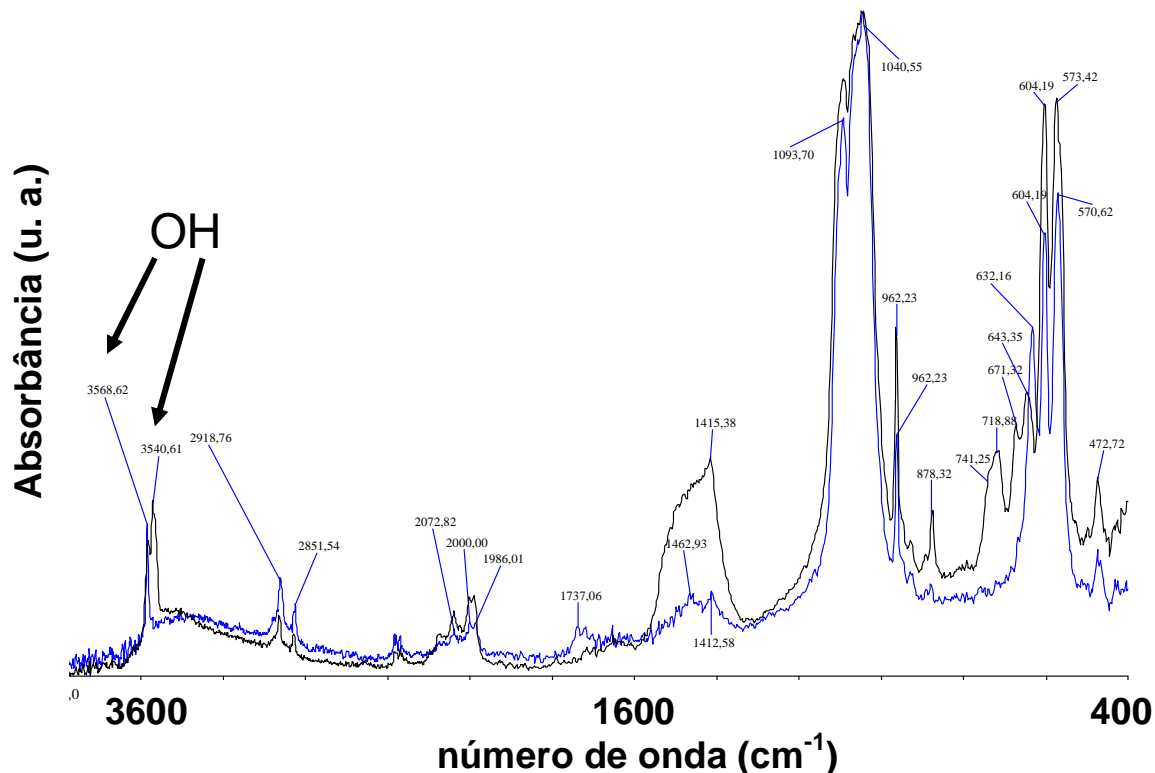


Figura 5.8 Espectros de FTIR mostrando a localização da banda relativa ao OH estrutural em HA e em F-HA. A substituição de algumas OH por F fizeram com que a banda do OH deslocasse para a direita. O espectro de HA está em azul e o espectro de F-HA está em preto.

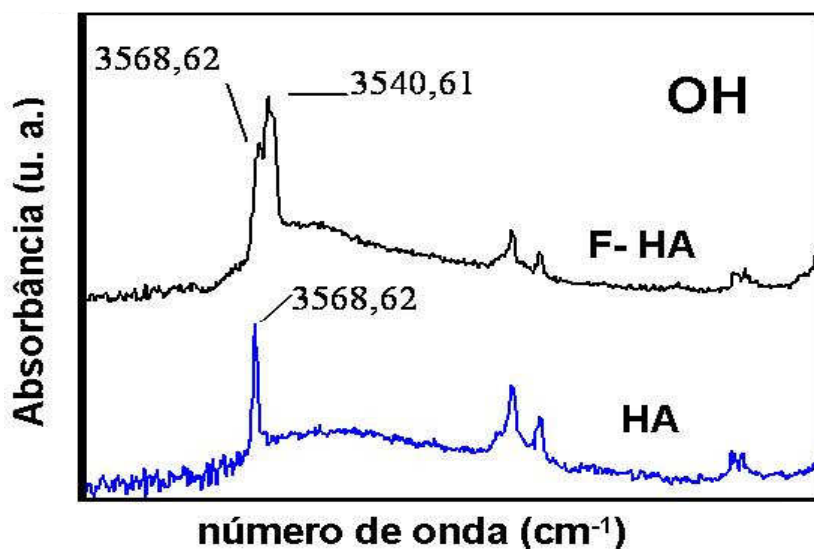


Figura 5.9 Secção da figura anterior, em aumento maior, evidenciando o deslocamento do pico referente à hidroxila estrutural, desviando para a região de menor energia de $3568,62\text{cm}^{-1}$ para $3,540,61\text{cm}^{-1}$ (HA azul e F-HA preto).

Os espectros de FTIR revelaram um pico largo na região que vai da banda de 3568cm^{-1} a 2670cm^{-1} relativo à água adsorvida na superfície do biomaterial, tanto na HA quanto na F-HA.

5.3 A ANÁLISE DAS FASES PRESENTES NAS AMOSTRAS (DRX)

Os espectros de DRX foram utilizados para a identificação de fases nas amostras dos compostos CaP. Os primeiros difratogramas analisados foram os correspondentes às amostras dos pós dos reagentes para verificação do grau de pureza dos mesmos. Estes foram comparados com os difratogramas padrão de cada composto existentes em normas internacionais e a coincidência dos picos foi confirmada. Os difratogramas dos reagentes puros como Ca(OH)_2 , $\text{Ca(H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca(NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ e $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ são mostrados a seguir.

Os dados referentes ao Ca(OH)_2 foram comparados com a ficha padrão número 84-1264 no JCPDS / 2001 (Fig. 5.10).

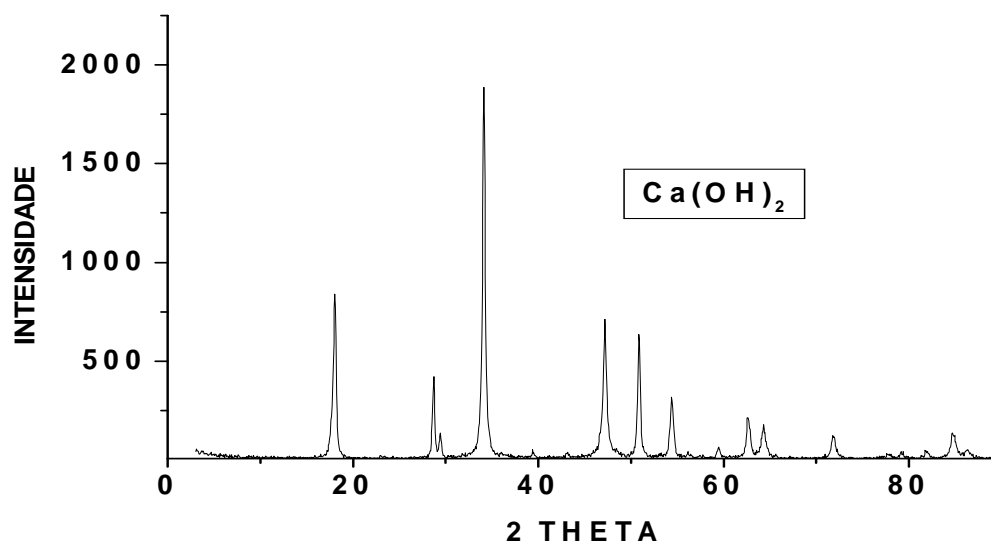


Figura 5.10 Difratograma da amostra do reagente Ca(OH)_2 .

Os dados referentes ao $\text{Ca(H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ foram comparados com a ficha padrão no JCPDS 00-001-0471, versão 3.03 / 2004 (Fig. 5.11).

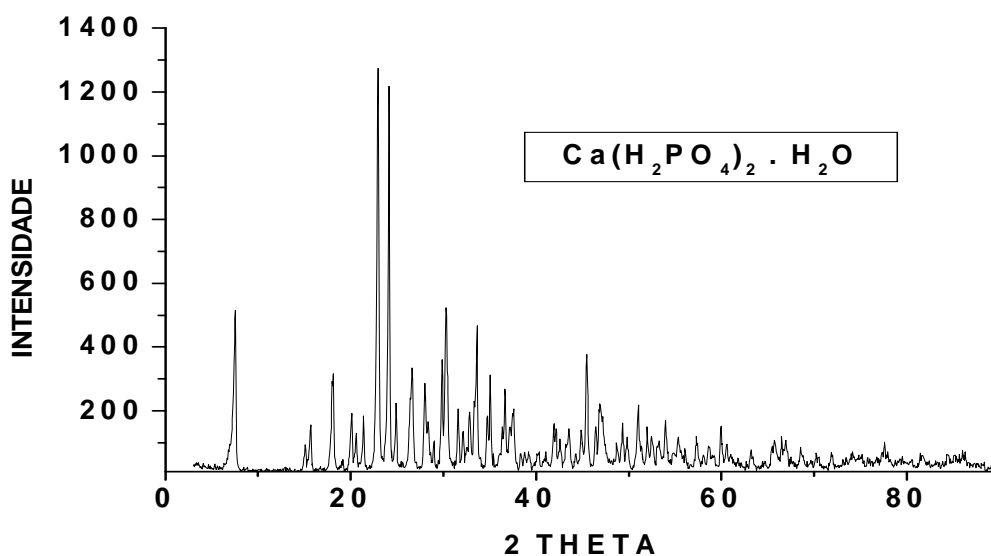


Figura 5.11 Difratoograma da amostra do reagente $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Os dados referentes ao $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ foram comparados com a ficha padrão número 49-1105 no JCPDS / 2001 (Fig. 5.12).

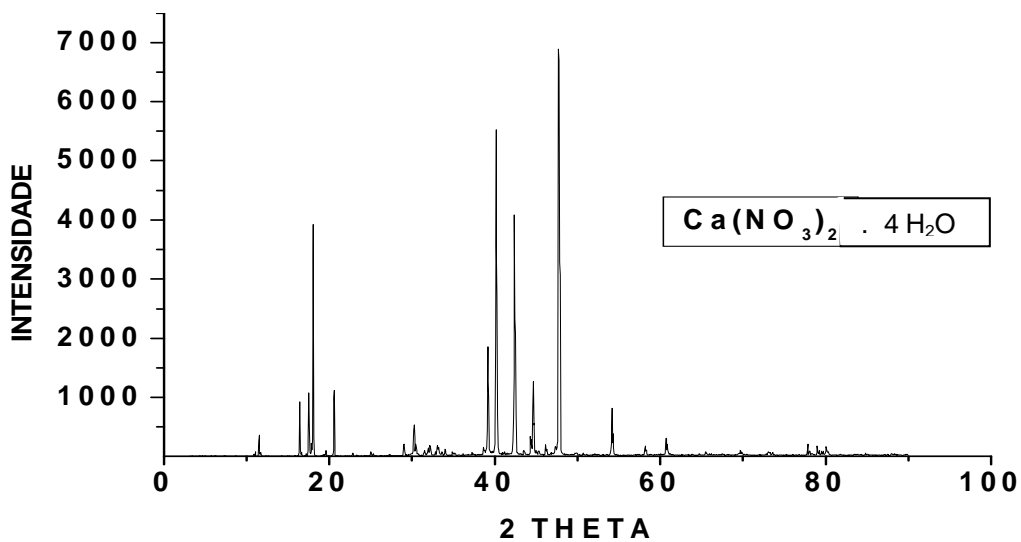


Figura 5.12 Difratoograma da amostra do reagente $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$.

Os dados referentes ao $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ foram comparados com a ficha padrão número 70-1461 no JCPDS / 2001 (Fig. 5.13).

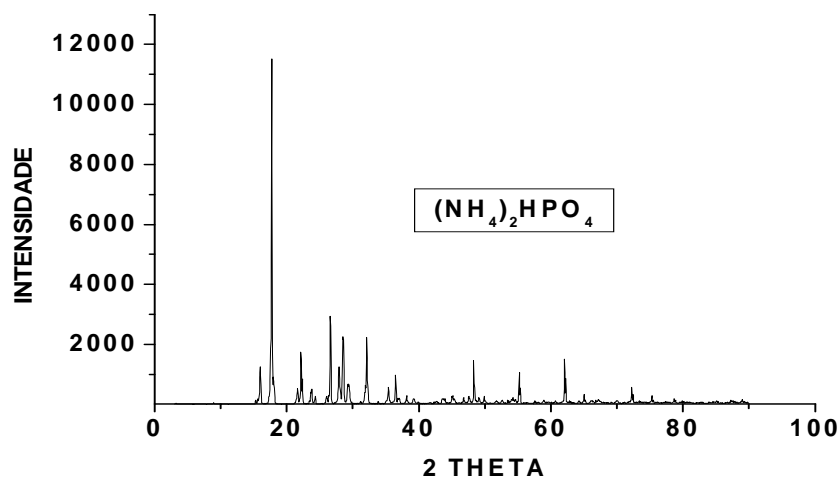


Figura 5.13 Difratoograma da amostra do reagente $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$

AMOSTRAS DE HA TRATADAS A 110°C

Os difratogramas das amostras apresentaram picos de HA e grande quantidade de material amorfo, quando sintetizadas em temperatura ambiente e secas a 110°C, mostrando grande similaridade. Mostraram também semelhança grande com o difratograma de HA sintetizada da literatura. Neste material, todos os picos são de HA. A fluorapatita tem grande afinidade para produzir fases cristalinas. A região entre 50 e 55 (2 theta) apresenta três picos nítidos (BHADANG e GROSS, 2004) na F-HA 110 (Fig. 5.14).

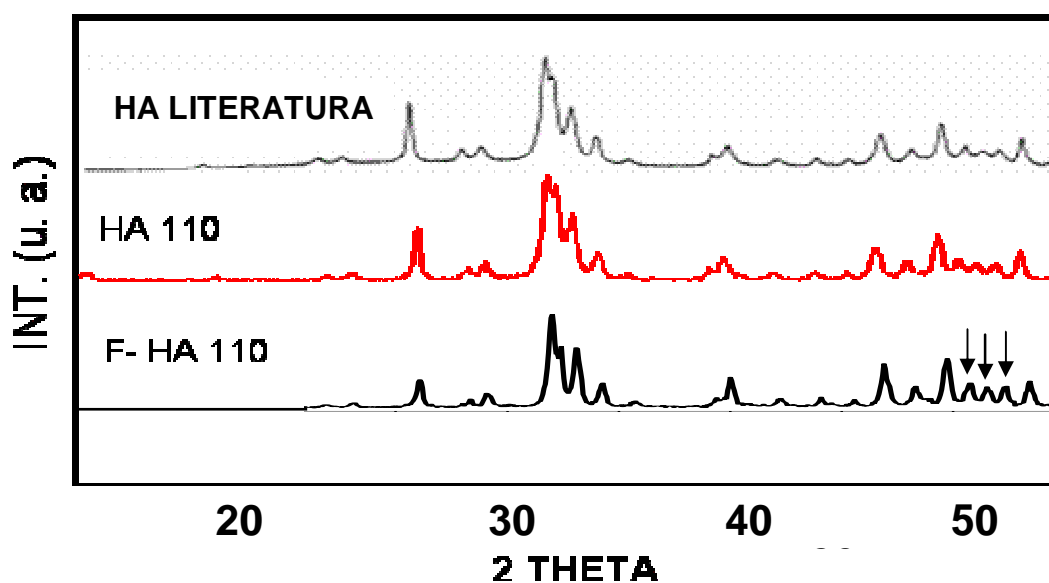


Figura 14 Difratoograma de HA da literatura e das amostras de HA e F-HA tratadas a 110°C, evidenciando semelhança entre os picos.

Fonte de HA LITERATURA: PETERS, SCHWARZ e EPPLE, 2000.

AMOSTRAS DE HA TRATADAS A 900°C

Os espectros das amostras que mostraram picos de HA quando tratadas a 110°C evidenciaram a permanência destes picos depois do tratamento térmico a 900°C, juntamente com outros picos de HA, caracterizando um material puro. Na superposição dos difratogramas das amostras de HA puras nota-se a coincidência da posição e da intensidade dos picos (Fig. 5.15).

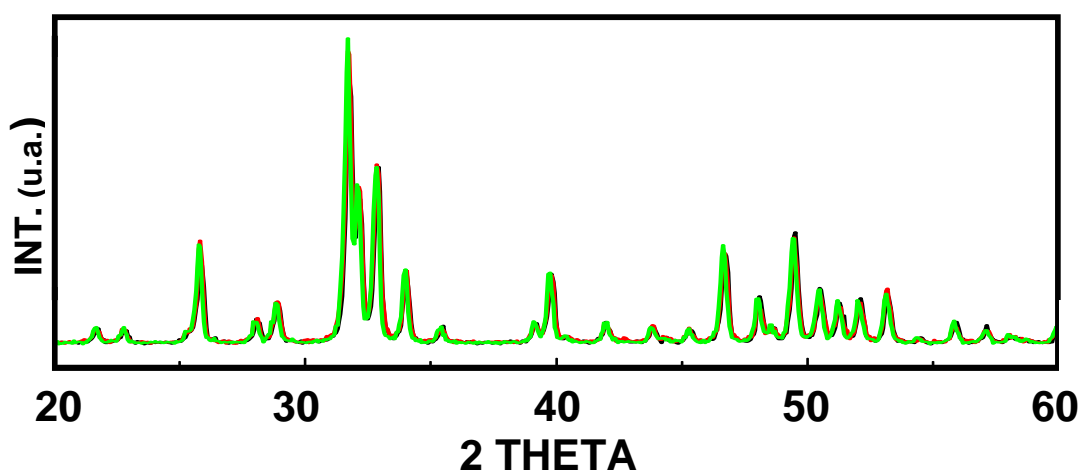


Figura 5.15 Superposição de três espectros de amostras de HA evidenciando a coincidência da localização e intensidade dos picos, constatando a obtenção do mesmo biomaterial (AM HA 900).

A comparação entre um espectro de HA da literatura, um espectro de HA desenvolvido neste trabalho e um espectro de F-HA 900 sugeriu que, em relação à DRX, as amostras são iguais pela coincidência dos picos (Fig. 5.16).

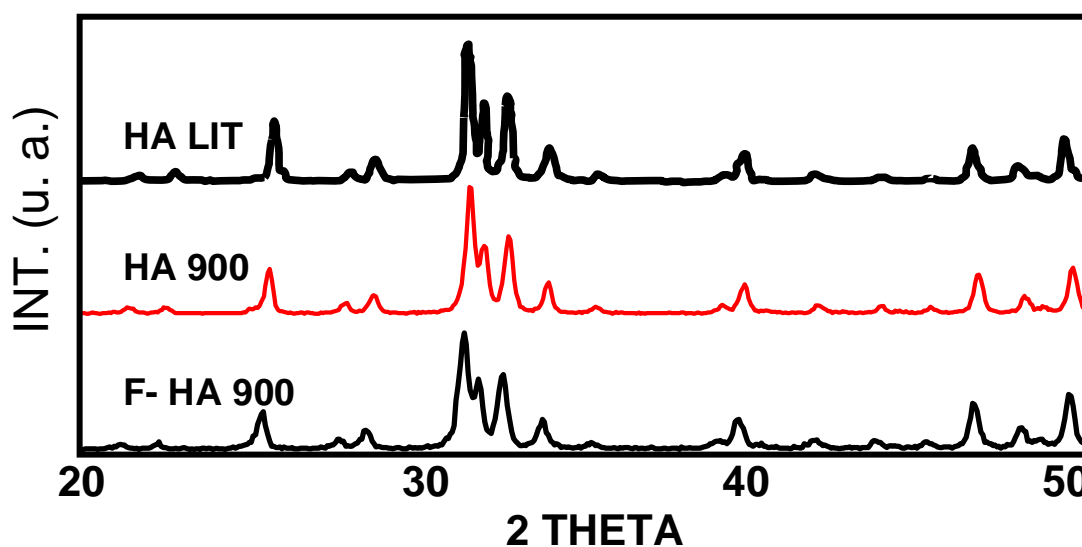


Figura 5.16 Espectros de HA com grande porcentagem de material cristalino.

ANÁLISE DA CRISTALINIDADE

A cristalinidade do material é visto pela largura dos picos dos espectros de DRX. Os picos estreitos mostram um grau de cristalinidade mais alto, enquanto os picos mais largos mostram uma quantidade maior de material amorfo (KIESWETTER, 1993; PETERS, SCHWARZ e EPPLE, 2000). Uma amostra foi seca em temperatura ambiente de aproximadamente 25°C para verificar a cristalinidade dos biomateriais tratados em diferentes temperaturas. Seu espectro foi comparado com espectros de amostras secas a 110°C e com espectros de amostras tratadas a 900°C (Fig. 5.17). A análise da proporção entre a área da fase amorfa e a área da fase cristalina mostrou que à medida que a temperatura do tratamento térmico aumentou, o grau de cristalinidade das amostras também aumentou. A maior diferença em relação à cristalinidade aconteceu entre as amostras tratadas a 110°C e as amostras tratadas a 900°C. A área amorfa das amostras tratadas a 110°C foi, em média, 43% maior que a área amorfa das amostras tratadas a 900°C.

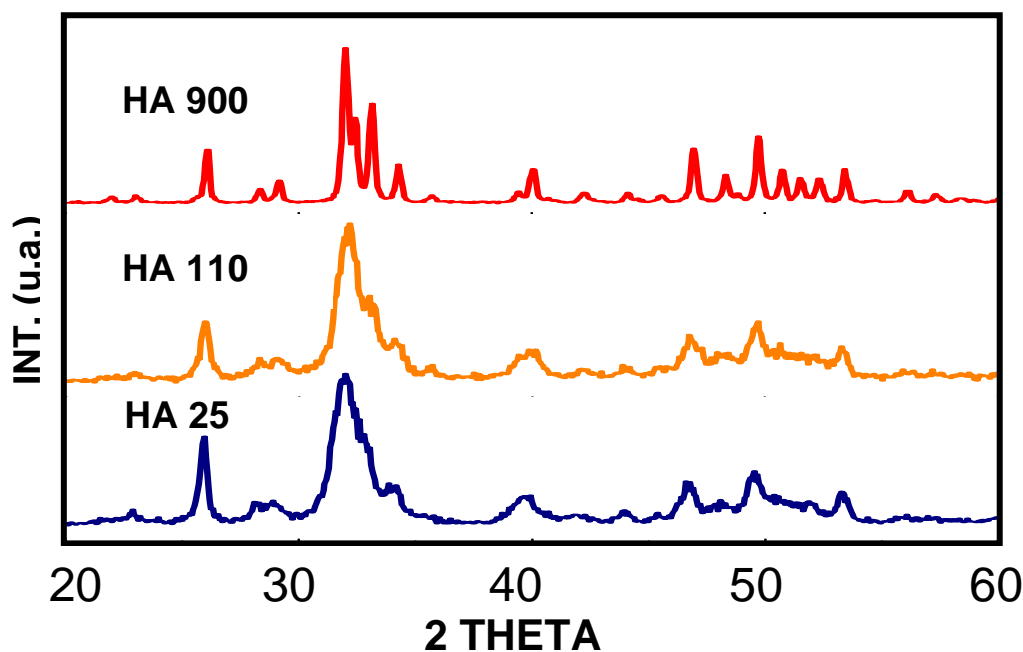


Figura 5.17 A figura mostra a comparação entre a largura dos picos dos difratogramas de uma mesma amostra tratada a 25°C, 110°C e 900°C.

Nos pós fluoretados, três amostras do pó de F-HA 900, a análise dos espectros de DRX mostrou semelhança em relação à localização dos picos e proporção entre os mesmos, o que levou à conclusão de se tratar do mesmo material. Quando comparado ao espectro da HA da literatura, as amostras foram identificadas como tal. Houve diferença entre a intensidade dos picos das mesmas. A amostra tratada a 900°C, por três horas (F-HA 900-3), apresentou picos de maior intensidade, enquanto a amostra tratada à mesma temperatura, por duas horas (F-HA 900-2), mostrou a menor intensidade dos picos. O espectro da amostra tratada por quatro horas (F-HA 900-4) mostrou picos de intensidade intermediária entre os dois espectros citados anteriormente (Fig. 5.18). Os picos mais intensos e mais estreitos nos espectros mostraram que o biomaterial F-HA 900-3 apresentou maior cristalinidade. Assim, este biomaterial foi escolhido como padrão para compor as amostras deste trabalho e passou a ser identificado por F-HA 900. A presença do flúor não foi detectada por essa análise provavelmente pela quantidade pequena de incorporação desse elemento, ou seja, aproximadamente 1% (YAMAGISHI, 2005) e pela semelhança entre os espectros de HA e FA.

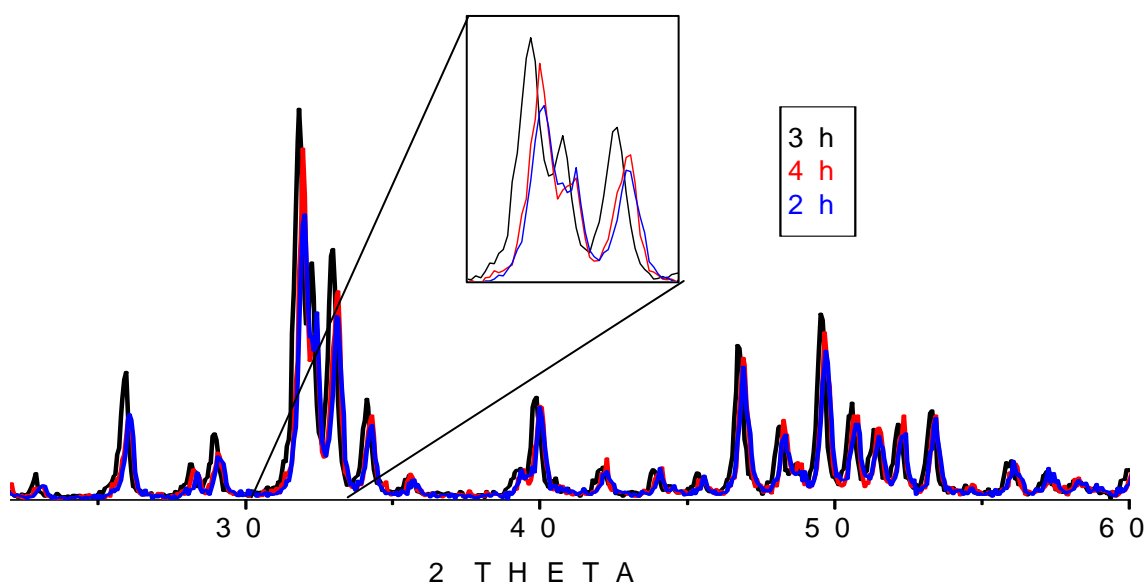


Figura 5.18 Superposição de difratogramas das amostras dos pós F-HA 900-3, F-HA 900-4 e F-HA 900-2, identificando o biomaterial das amostras com HA e mostrando a intensidade diferenciada dos picos, o que sugere a maior cristalinidade no biomaterial da amostra F-HA 900-3.

A FORMAÇÃO DO β TCP

Os espectros de algumas amostras secas a 110°C obtidas na R 2 que apresentaram grande quantidade de fase amorfa e alguns picos correspondentes a HA, quando tratadas a

1000°C, mostraram o desaparecimento dos picos de HA e o aparecimento de picos de β TCP puro. Ocorreram reações em que houve dissociação da HA e a formação de β TCP provavelmente por haver uma quantidade de fosfato disponível na fase amorfa que reagiu e favoreceu a formação deste último composto. O β TCP puro foi conseguido na R2 quando a Sol. 4 (cálcio) foi gotejada na Sol. 3 (fosfato), confirmando o fato de que quando o íon fosfato está mais abundante na solução receptora da síntese, acontece o favorecimento da formação de material cuja razão Ca / P é menor, ou seja 1,5. Outra justificativa para a formação de β TCP puro associa este fato ao tratamento térmico a 1000°C (ARENDS, 1987; YANG, 1998; RAYNAUD, 2002; FUJITA, 2003; PEÑA, 2003). A superposição de difratogramas de 3 amostras de β TCP puro, tratado a 1000°C, sugere a obtenção do mesmo material na R2. Assim, a inversão na ordem da adição dos reagentes nas misturas leva à formação de materiais de características diferentes (CHENG, 1998). Neste estudo, quando a Sol. 3 foi adicionada à Sol. 4 houve a formação preferencial de HA e quando a Sol. 4 foi adicionada à Sol. 3 houve a formação preferencial de β TCP (Fig. 5.19).

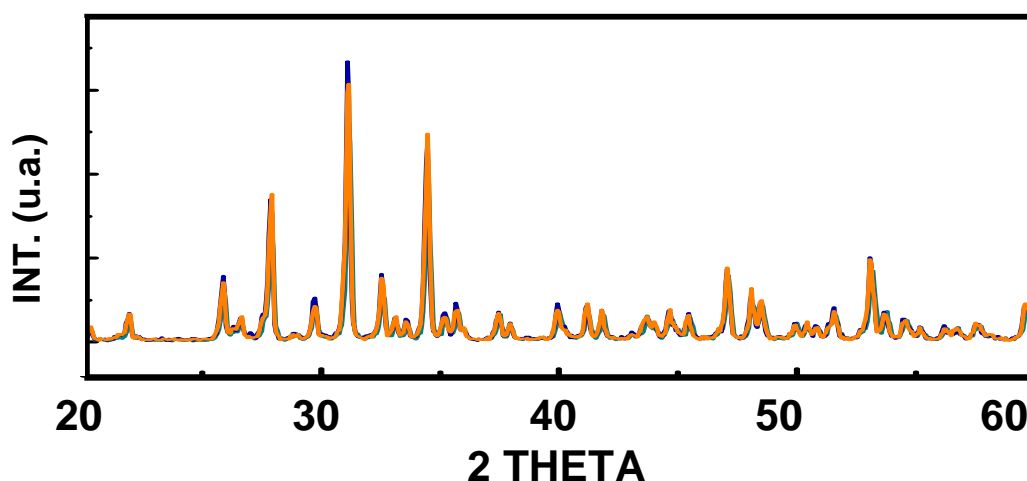


Figura 5.19. Superposição de 3 difratogramas evidenciando a coincidência dos picos de amostras de β TCP puro (amostras R2).

A comparação entre um espectro de β TCP da literatura, um espectro de β TCP desenvolvido neste trabalho e um espectro de F- β TCP tratados a 1000°C sugeriu que, em relação à DRX, as amostras são iguais pela coincidência dos picos (Fig. 5.20).

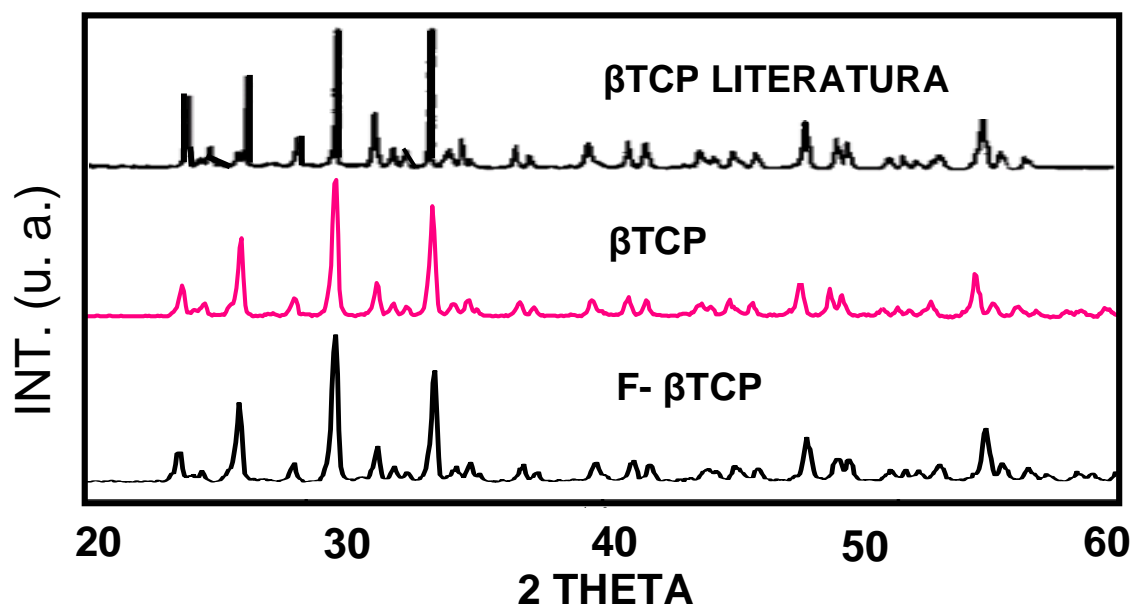


Figura 5.20 Difratomogramas de β TCP da literatura, de β TCP deste trabalho e de F- β TCP (R2).

FORMAÇÃO DE MATERIAL BIFÁSICO

Em algumas amostras tratadas a 110°C , os picos de HA presentes foram mantidos quando tratadas a 900°C e outros picos de HA surgiram juntamente com picos de β TCP provocando o aparecimento de um material bifásico. Isto aconteceu em sínteses em que foi utilizada agitação magnética lenta e em sínteses em que foi utilizada concentração mais alta na solução do fosfato. Podem ter ocorrido sítios nas soluções em que os íons disponíveis favoreciam a formação de HA e sítios em que os íons disponíveis favoreciam a formação de β TCP, ou seja, falta de homogeneidade da mistura (AFSHAR, 2003). Outro fator que pode ter contribuído para a formação de material bifásico com grande porcentagem de β TCP aconteceu quando houve a adição da solução de cálcio na solução de fosfato. Uma visão geral de três espectros de material bifásico é observada na figura 5.21.

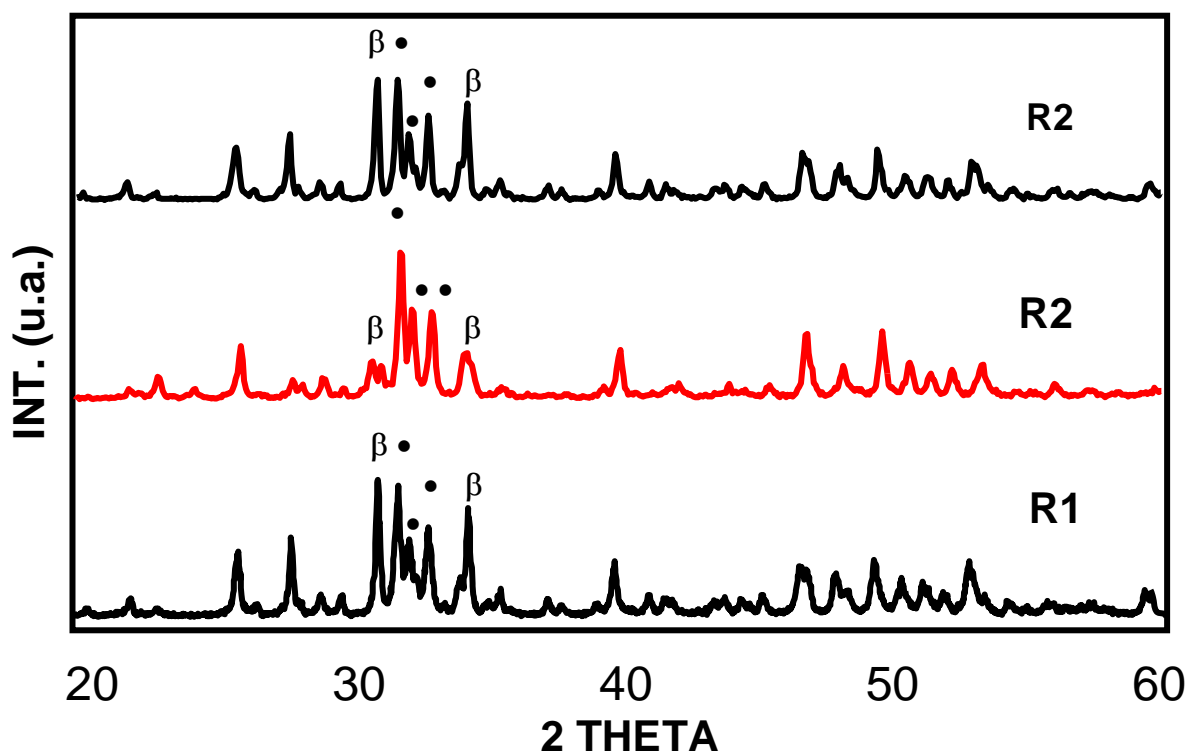


Figura 5.21. A figura mostra difratogramas com material bifásico (\bullet =HA; β = β TCP) tanto na R1 quanto na R2. Nas amostras da R2 a molaridade dos reagentes foi variada e na R1 a agitação magnética foi lenta.

A análise dos espectros de DRX propiciaram a comparação entre as fases presentes na amostra do pó de F-HA 110, na superfície do esmalte dentário humano e no recobrimento de F-HA 900. O espectro da amostra de F-HA 110 é típico para HA. O espectro da amostra do esmalte apresenta similaridade com o espectro de HA, porém apresenta cristalinidade pobre. O espectro da amostra do recobrimento mostra picos coincidentes, na angulação 2 theta, com picos de HA e alguns picos de β TCP, embora apresentem intensidades desproporcionais. Quando as fases presentes em recobrimentos de CaP apresentam orientações cristalográficas diferentes do padrão, o desenho do espectro mostra desproporção entre a intensidade dos picos (BHADANG e GROSS, 2004). A cristalinidade observada no espectro do recobrimento é alta, provavelmente pela presença do F⁻ e pela utilização da pasta de F-HA 900 (Fig. 5.22).

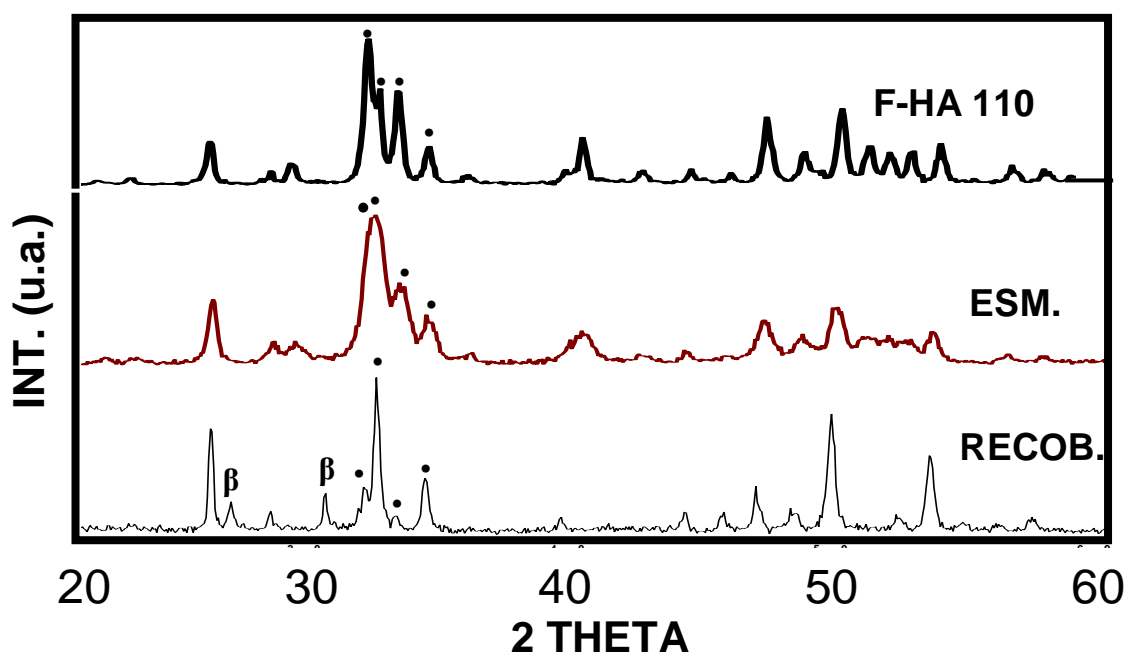


Figura 5.22 Difratoogramas de três amostras de F-HA 110, esmalte e recobrimento mostrando a comparação entre eles onde (•) são picos de HA e (β) são picos de βTCP.

ANÁLISE DOS PARÂMETROS DE REDE DO CRISTAL DE HA

As medidas de a e c do parâmetro de rede do cristal de HA (hexagonal) estão descritas na tabela V.4. Os resultados obtidos levaram a conclusão de que o material sintetizado foi HA próxima das medidas padrão da ficha de HA catalogada ($a = 9,42\text{Å}$ e $c = 6,88\text{Å}$), levando-se em consideração que HA contendo traços de CO_3^{2-} , apresenta pequenas diferenças dimensionais em sua célula unitária (OKAZAKI, TAIRA e TAKAHASHI, 1997).

Tabela V.4

Medição dos parâmetros de rede do cristal de HA

AMOSTRAS	a (Å)	c (Å)
HA	9,34	6,91
HA	9,41	6,90
HA	9,35	6,80
LITERATURA 1	9,43	6,88
LITERATURA 2	9,42	6,88

LITERATURA 1 = OKAZAKI, 1989; LITERATURA 2 = JONES, 2001.

5.4 A ANÁLISE MORFOLÓGICA DOS PÓS ATRAVÉS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E EDS

Em menor aumento da imagem no MEV, os biomateriais sintetizados mostraram a aparência de aglomerado granular (Fig. 5.23 A). A análise do espectro de EDS permitiu a constatação da formação de material à base de CaP pela presença de picos intensos de Ca e P (BET, 1995; DENG, 2004) (Fig. 5.23 B).

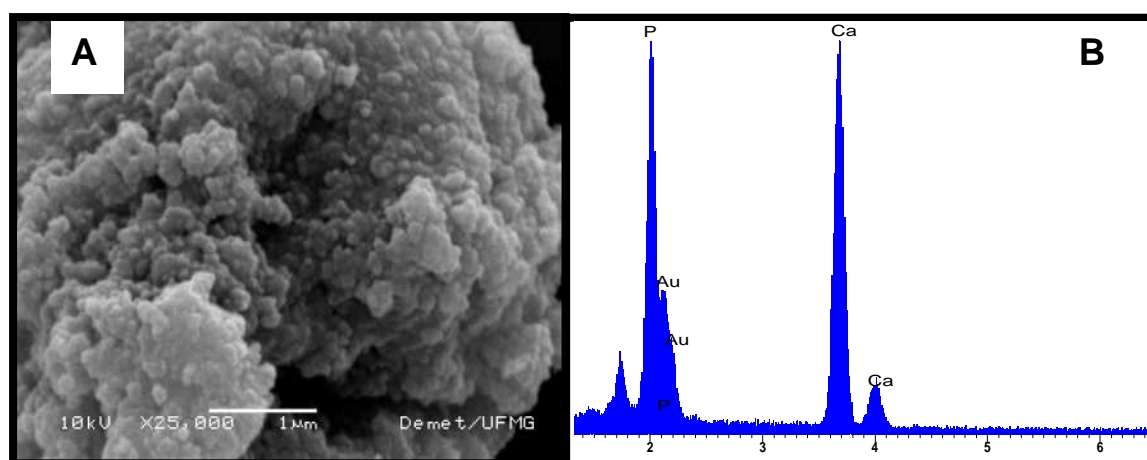


Figura 5.23 A imagem mostra o formato aglomerado granular do pó sintetizado (25.000 X) em A e o EDS em B evidenciando os componentes majoritários Ca e P em picos intensos, sugerindo a formação de biomaterial CaP.

Os aumentos maiores da imagem no MEV permitiram a evidência de partículas com formatos diferenciados, dependendo do tratamento térmico a que foram submetidas. As partículas de HA apresentaram o formato de vareta (*rodlike*) descrito na literatura (CHENG, 1998; AFSHAR, 2003; LIOU, 2003), no momento da síntese que ocorreu em temperatura ambiente ($23^{\circ}\text{C}\pm 2^{\circ}\text{C}$). As partículas de HA apresentaram tamanho aproximado de 40nm X 185nm baseando-se nas imagens do MEV (Fig. 5.24). Segundo LIOU em 2003 e OHTA, KIKUCHI e TANAKA em 2004, quanto menores as partículas, maior reatividade elas apresentam.

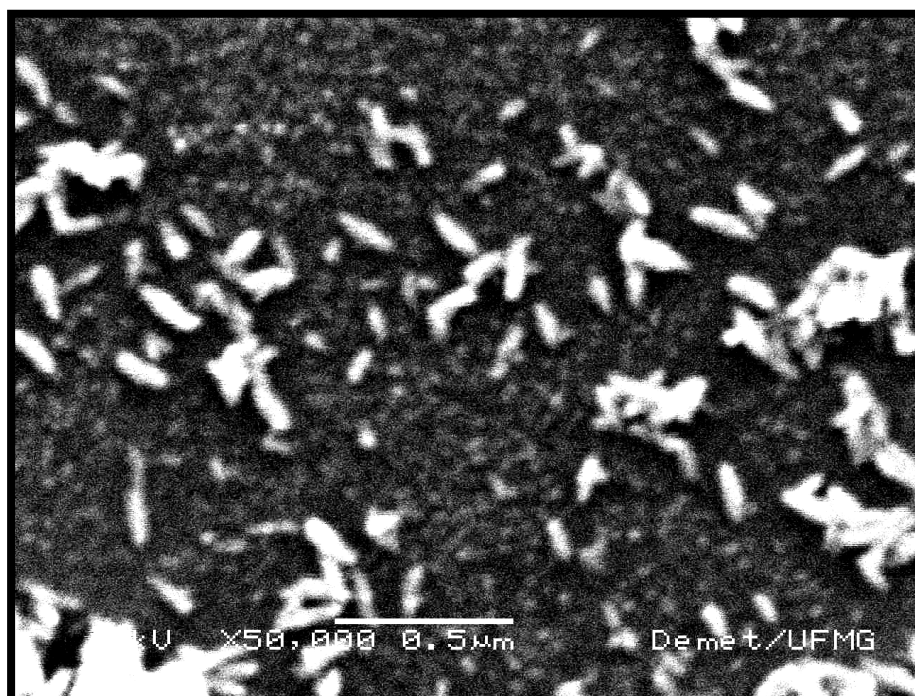


Figura 5.24 Imagem de MEV mostrando partículas de HA dispersas, em formato de varetas. Aumento de 50.000 X.

Um fenômeno conhecido ocorreu quando as amostras foram submetidas à temperatura de 900°C e 1000°C. As partículas de formas cilíndricas arredondadas ou colunares se mostraram unidas umas às outras nas extremidades e no centro, sugerindo o fenômeno de transporte de massa característico da sinterização, também chamado de pescoçamento (Fig. 5.25).

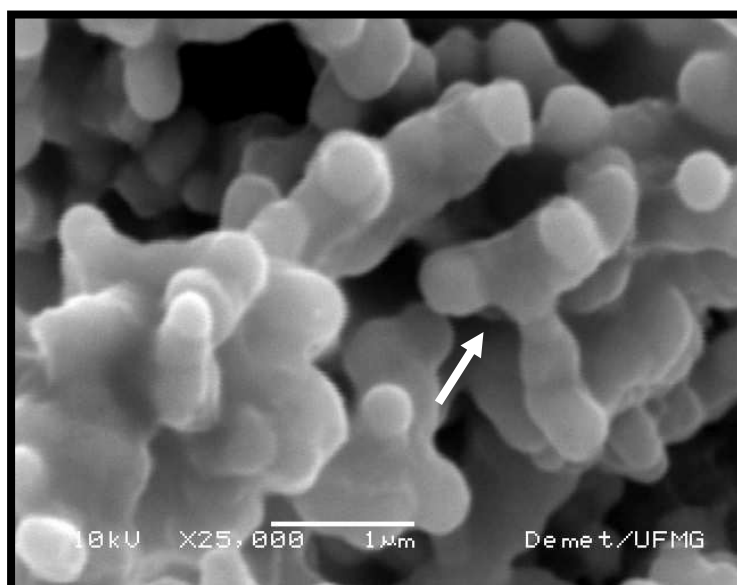


Figura 5.25. Imagem de MEV, mostrando o formato colunar das partículas e a união entre elas (seta) após tratamento térmico a 1000°C. 25.000 X (βTCP).

5.5 A CARACTERIZAÇÃO QUÍMICO-MORFOLÓGICA DO SISTEMA SUBSTRATO-INTERFACE-RECOBRIMENTO

5.5.1 AS IMAGENS RADIOGRÁFICAS

A análise radiográfica foi feita em cinco dentes, nos quais foi utilizada a pasta de CaP contendo elementos que promoveriam radiopacidade em imagens radiográficas odontológicas, utilizando a técnica básica para raio X dentário. Não houve limite visível, radiograficamente, entre o biomaterial formado e a estrutura do esmalte (Fig. 5.26), em nenhuma das amostras. Isso sugere que os dois materiais, tanto o esmalte quanto o recobrimento, apresentam a mesma reação em relação à penetração dos raios X, podendo ser semelhantes entre si ou que a adição dos compostos radiopacos foi neutralizada nas reações químicas das pastas.

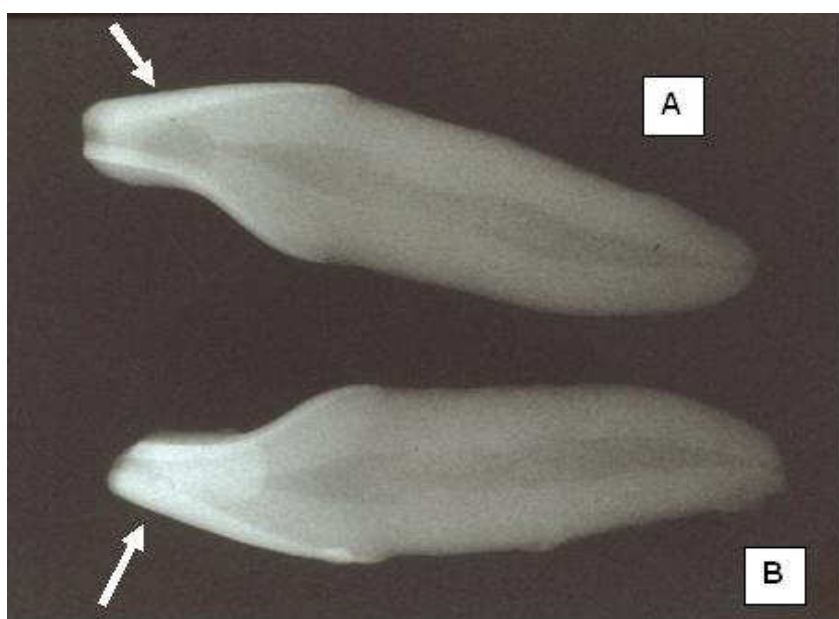


Figura 5.26 Mostra a radiografia de dois dentes vistos pela superfície proximal, nos quais o tratamento por crescimento de cristais foi empregado na superfície vestibular. As setas indicam a superfície vestibular dentária onde o biomaterial foi depositado (AM 003 e AM 004).

A utilização de compostos radiopacos na tentativa de otimizar a visualização da camada de recobrimento não obteve resultados. Isso pode ser explicado também pela proporção pequena dos compostos radiopacos nas pastas, para não interferir nas reações químicas.

5.5.2 AS IMAGENS FOTOGRÁFICAS

Diante das imagens fotográficas digitais, a análise visual nos permitiu verificar a aparência do esmalte dentário normal e a aparência do esmalte tratado, bem como o limite entre eles. Foi possível verificar a tonalidade do esmalte e do biomaterial sendo que o último é bem mais áspero e esbranquiçado. Essa região poderia ser confundida com áreas de esmalte que sofreram ataque ácido convencional, mas na realidade o que acontece é a formação de uma nova camada de recobrimento, o que pode ser verificado na fotografia da figura 5.39, em que o limite entre o biomaterial e o dente é claro.

Antes do polimento, o recobrimento foi analisado como uma superfície esbranquiçada, porosa e áspera, sendo riscada por instrumentos de metal. Porém, foi resistente à ruptura, quando se utilizou força de separação com instrumentos odontológicos manuais. A face V do dente na figura 5.27 mostra também uma restauração de resina composta na região cervical, o que contrasta nitidamente com o recobrimento e com o dente. A diferença entre o biomaterial formado e as restaurações de compósito é visível, pois a imagem do compósito se assemelha a uma massa homogênea enquanto que a imagem do recobrimento é esbranquiçada e fosca, semelhante a uma estrutura tecidual com trincas e defeitos comuns no esmalte dentário normal.

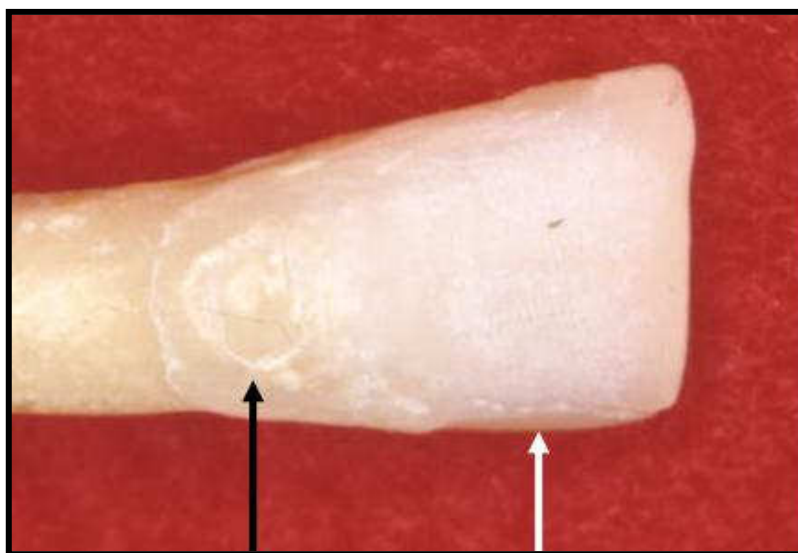


Figura 5.27 Fotografia da superfície V de um dente tratado com o crescimento de cristais (seta branca) e com restauração de resina composta na região cervical (seta preta). A diferença entre os dois tipos de biomaterial é evidente. A seta branca mostra o limite entre o recobrimento e o dente (AM 002).

A superfície V das amostras, após o polimento, evidenciou uma aparência de esmalte normal com brilho, translucidez e textura semelhantes ao tecido dentário normal. Essa superfície apresenta-se mais clara que o esmalte adjacente, sugerindo que o tratamento com crescimento de cristais pode ser utilizado como biomaterial para procedimento de clareamento dentário em substituição aos métodos de clareamento como o laser, aplicação de peróxidos e facetas de resina ou porcelana que diminuem a resistência do esmalte. Esse biomaterial, ao contrário, fortalece a estrutura dentária, pois cria uma camada de recobrimento. A possibilidade do clareamento pode ser atribuída às substâncias empregadas na pasta como o peróxido de hidrogênio, que é conhecidamente uma substância clareadora, como também ao pó de F-CaP, que é um material branco (Fig. 5.28). A coloração do recobrimento foi aproximadamente A1, tonalidade mais branca da escala de coloração utilizada em Odontologia. Esse fato acontece independente da coloração apresentada pelo esmalte anteriormente (Fig.5.29).



Figura 5.28 Fotografia de dente tratado com a técnica de crescimento de cristais na metade incisal. Verificar a coloração diferenciada entre a área tratada (esbranquiçada) e a área do dente sem tratamento (AM 05).



Figura 5.29 Fotografia da superfície V tratada por crescimento de cristais na superfície V. Observar a porção incisal da amostra mais esbranquiçada e o brilho idêntico ao brilho do esmalte (AM 13).

A tentativa de restauração de lesão de cárie incipiente em esmalte dentário foi feita com a pasta de F-HA 900, por oito vezes. Uma escala milimétrica de precisão foi superposta à imagem do dente para proporcionar uma escala de tamanho. As fotografias permitiram concluir o potencial restaurador do recobrimento desenvolvido neste trabalho. A lesão de cárie apresentava aproximadamente 1mm de diâmetro e profundidade de aproximadamente 0,5mm (Fig. 5.30, A). Após a aplicação da pasta, o aspecto da superfície do esmalte na região foi o mostrado pela figura 5.30, B. Nessa amostra, toda a superfície V foi recoberta, por isso o aspecto esbranquiçado da mesma.

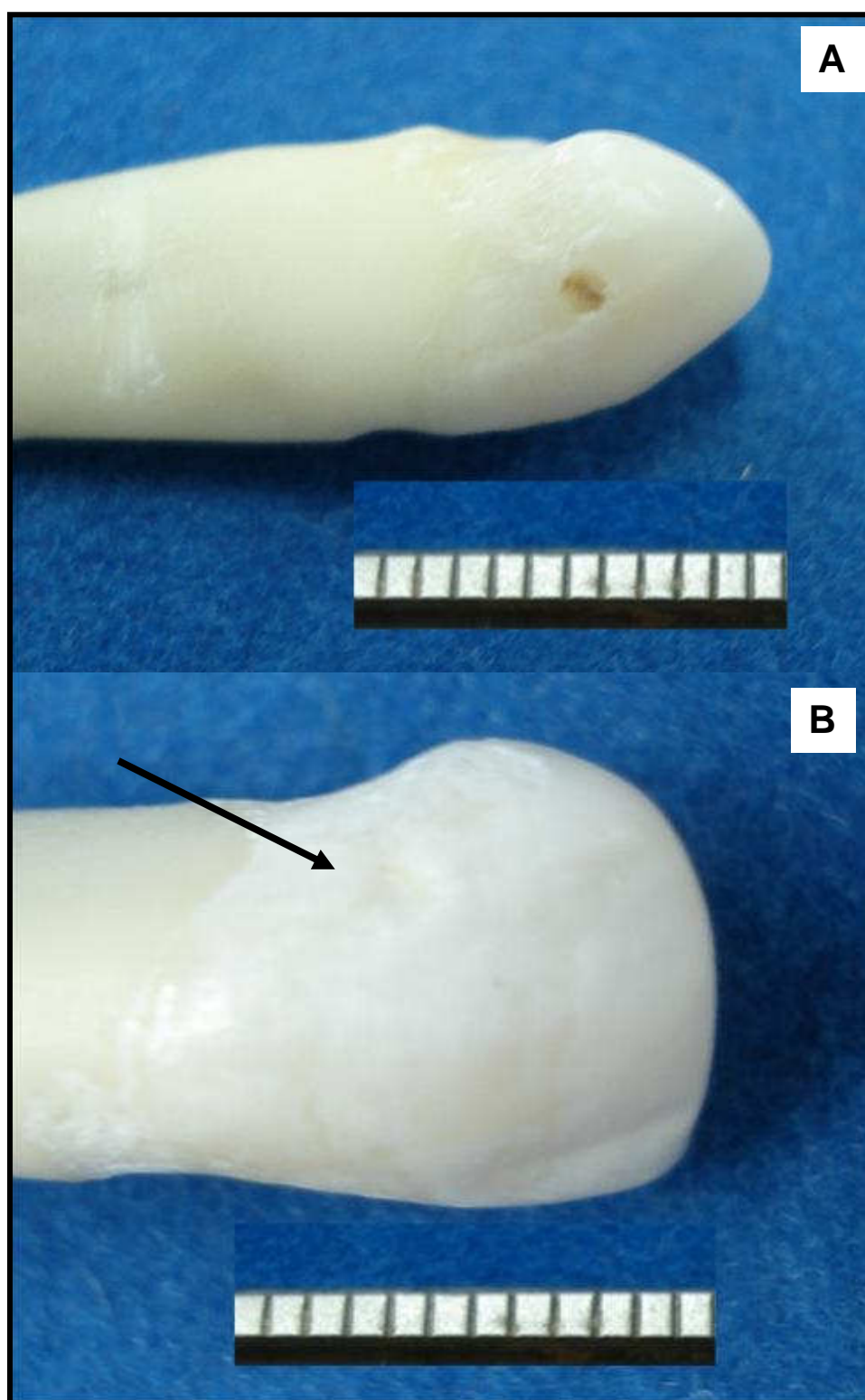


Figura 5.30 A imagem mostra a fotografia de um dente pela face V com lesão de cárie incipiente em esmalte dentário (A) e a restauração da lesão com a aplicação do recobrimento em B (seta) (AM 14).

5.5.3 AS IMAGENS DE MICROSCOPIA ÓPTICA (MO)

As imagens de MO mostraram a diferenciação entre as estruturas das amostras e foram utilizadas, em sua maioria, com o objetivo de verificação da endentação na máquina de testes de microdureza Vickers. Em imagens de MO, uma camada esbranquiçada entre o esmalte dentário e a resina de inclusão foi identificada como recobrimento. Tal observação foi feita pela localização da mesma (Fig. 5.31).

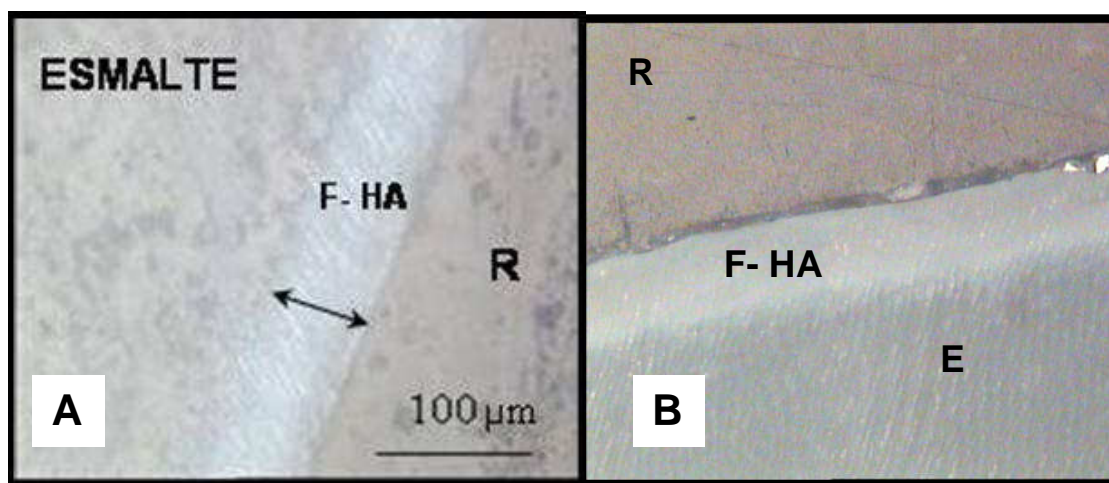


Figura 5.31 Em A, a imagem de MO mostra uma camada de material esbranquiçado, correspondente ao recobrimento de F-HA, entre o esmalte (E) e a resina de inclusão (R) da amostra (AM 04). Em B, a situação se repete (AM 07). Aumento de 200 vezes.

5.5.4 AS IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E EDS

As imagens de MEV foram utilizadas em todas as amostras por evidenciarem melhor o biomaterial formado. Na técnica ideal para a visualização no MEV, as amostras foram tratadas com ácido fosfórico a 37% com duração de 30 segundos. Essa técnica permitiu a caracterização da dentina, do esmalte natural, do recobrimento e da resina de inclusão. A visualização das partículas e da estrutura das substâncias diferentes evidenciou o limite entre os mesmos. O esmalte possui estrutura de prismas que são estreitos e paralelos entre si, alongando-se em toda a espessura do mesmo, enquanto a dentina possui canalículos facilmente visualizados. O recobrimento possui partículas esféricas agrupadas em grumos e a resina apresenta superfície lisa com poros grandes.

As estruturas mais externas do dente são o esmalte e a dentina e, em consequência disso, são as mais agredidas e as mais estudadas (JONES, 2001). Em corte longitudinal, as imagens de MEV das amostras evidenciaram nitidamente a diferença entre esses dois tecidos, pois a dentina apresenta orifícios correspondentes aos canalículos dentinários enquanto o esmalte apresenta prismas dispostos paralelamente até a superfície do dente. Na região da superfície externa do esmalte, a estrutura dos prismas é interrompida abruptamente, como pode ser visto em aumento maior da imagem da figura 5.32.

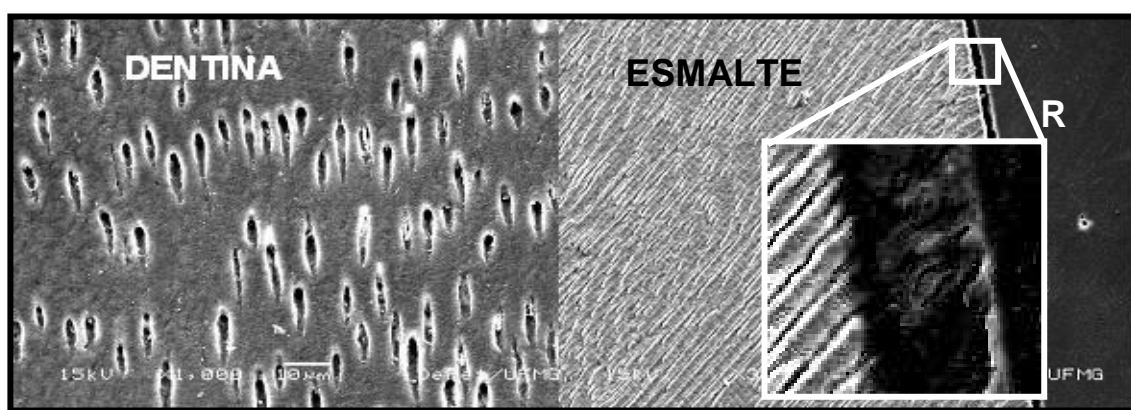


Figura 5.32 Imagens com aumento de 1000 vezes, mostrando à esquerda, orifícios correspondentes a canalículos dentinários e, à direita, linhas paralelas entre si correspondentes aos prismas de esmalte que se estendem até a superfície dentária. Resina de inclusão (R) (AM 002)

Em corte oblíquo das amostras do esmalte, a estrutura dos prismas foi identificada pelo formato e pelo diâmetro aproximado de $5\mu\text{m}$, concordando com ANUSAVICE, em 1998 (Fig. 5.33, A). O formato de buraco de fechadura de cada prisma permite a justaposição, ou seja, o encaixe dos mesmos (Fig. 5.33, B). Comparar com a figura 3.20.

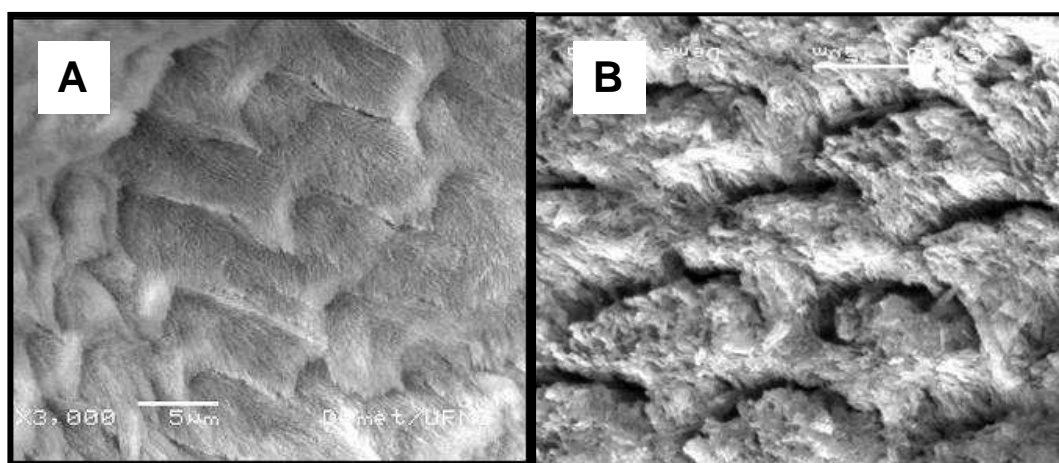


Figura 5.33 As imagens do condicionamento com ácido fosfórico a 37%, por 30 segundos. Em A, corte oblíquo do esmalte e em B, a visão superficial do mesmo (AM 001). Aumento de 3000 vezes.

Outra característica do esmalte é sua composição química, confirmada por EDS (Fig. 5.34)

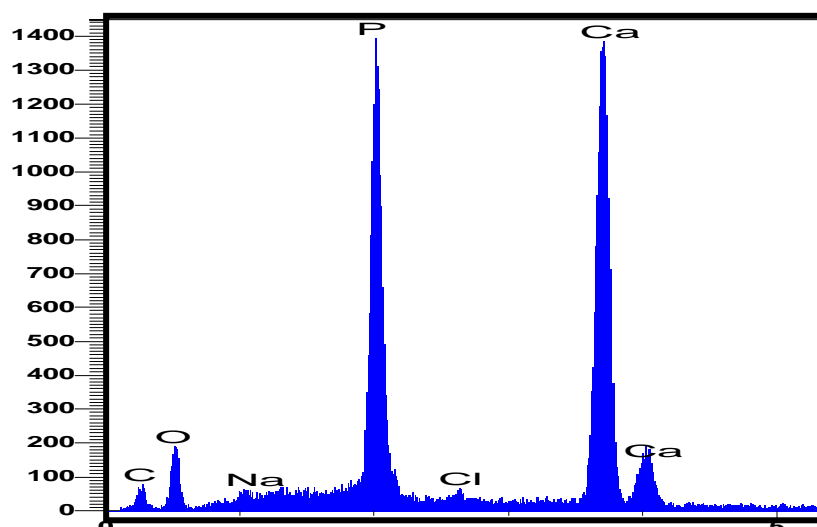


Figura 5.34 Espectro de EDS de esmalte natural.

Na AM 01, apenas a solução A, com o pH em torno de 1 foi aplicada na superfície V por oito vezes com o objetivo de comparação. O intervalo entre as aplicações da solução foi o mesmo da aplicação padrão, ou seja, 15 minutos. A solução de NaF foi aplicada ao final do experimento e houve formação de uma camada superficial diferenciada. A solução A penetrou a uma profundidade de $12,9\mu\text{m}$ e a desorganização da estrutura dos prismas foi observada (Fig. 5.35 A). A estrutura dessa camada é semelhante ao tratamento do esmalte natural com ácido, quando é feito repetidamente. As partículas da estrutura prismática mostram-se dispostas irregularmente e não há evidência de partículas esféricas na área tratada. Conseqüentemente, não há formação de recobrimento sendo que a estrutura resultante parece mostrar apenas o ataque ácido à superfície do esmalte (Fig. 5.35 B). Essa suposição concorda com a afirmação anterior de que a técnica de adesão por cristais provoca um ataque leve ao esmalte (MAIJER e SMITH, 1986; KNOX, 1995).

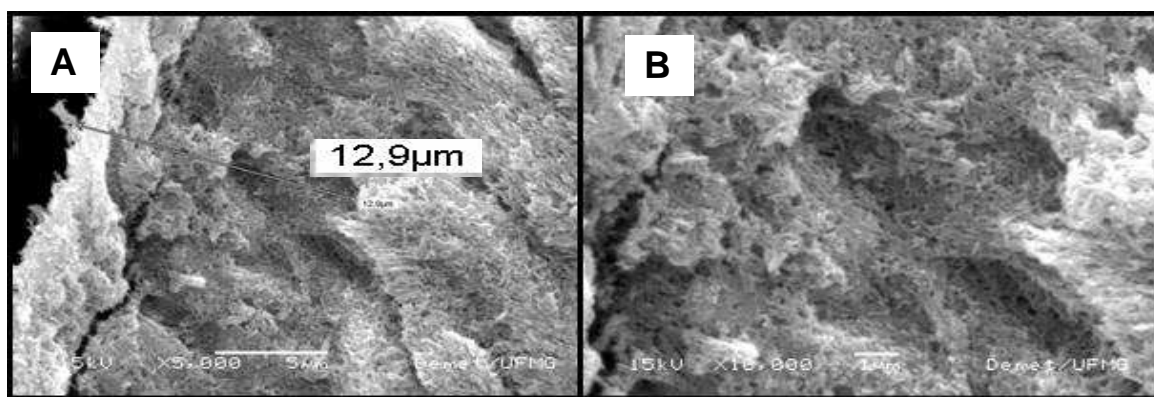


Figura 5.35 Imagens em que a espessura da superfície V da AM 01 é medida (A, aumento de 5000 vezes). As partículas cilíndricas do esmalte natural são observadas dispersas em estrutura desorganizada (B, aumento de 10000 vezes).

Na AM 02, a aplicação de solução de fluoreto de sódio (Solução C) foi feita em substituição à solução A, associada à aplicação da pasta de F-HA 900 na superfície V e associada à aplicação da pasta de F-HA 110 na superfície L, em oito vezes. Apenas a primeira aplicação da solução A foi feita para iniciar o tratamento ao esmalte. Uma camada de aproximadamente 25,9μm de espessura foi verificada na superfície V, com partículas esféricas agrupadas e uma camada de 13,5μm de espessura foi verificada na superfície L, mostrando que a utilização da técnica incremental sem a utilização da solução A, entre uma aplicação e outra, alcança espessuras menores que a amostra padrão (Fig. 5.36 A e B). Conseqüentemente, a utilização da solução A para a ionização dos compostos foi fundamental. A utilização de F-HA com partículas mais cristalinas, ou seja, tratada a 900°C produz um recobrimento de espessura maior, quando comparada com a pasta de F-HA tratada a 110°C.

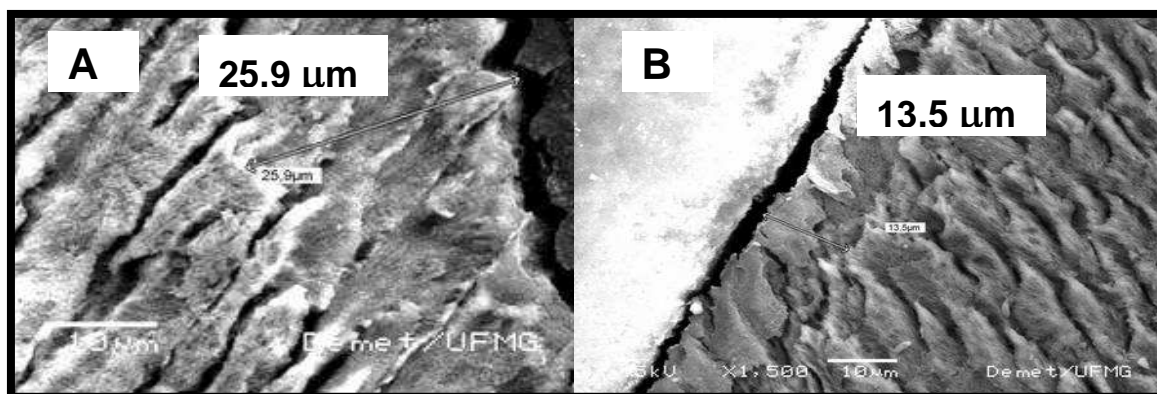


Figura 5.36 Imagens mostrando a espessura da camada de recobrimento na V (A) e na L (B) da AM 02. Aumento de 1500 vezes.

O limite entre o recobrimento e o esmalte natural ficou nítido pela utilização de fita adesiva protegendo metade cervical da superfície V do dente e liberando a metade incisal para o tratamento com a pasta de F-CaP (Fig. 5.37). Em espectro de EDS, a composição do recobrimento é mostrada (Fig. 5.38).

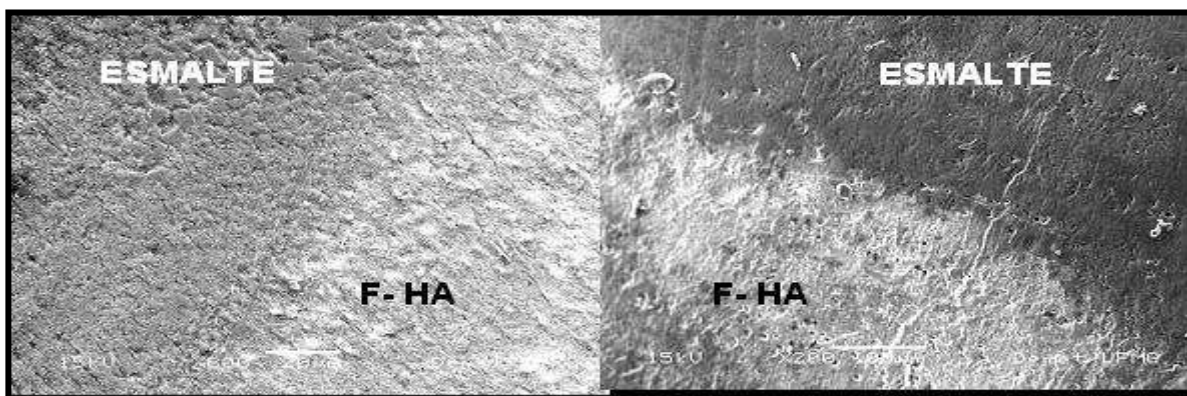


Figura 5.37 Imagens mostrando, em visão V, o limite nítido entre a região tratada com F-HA 900 (branca) e a região protegida pela fita adesiva (cinza) (AM 04 e AM 08). Aumento de 200 vezes.

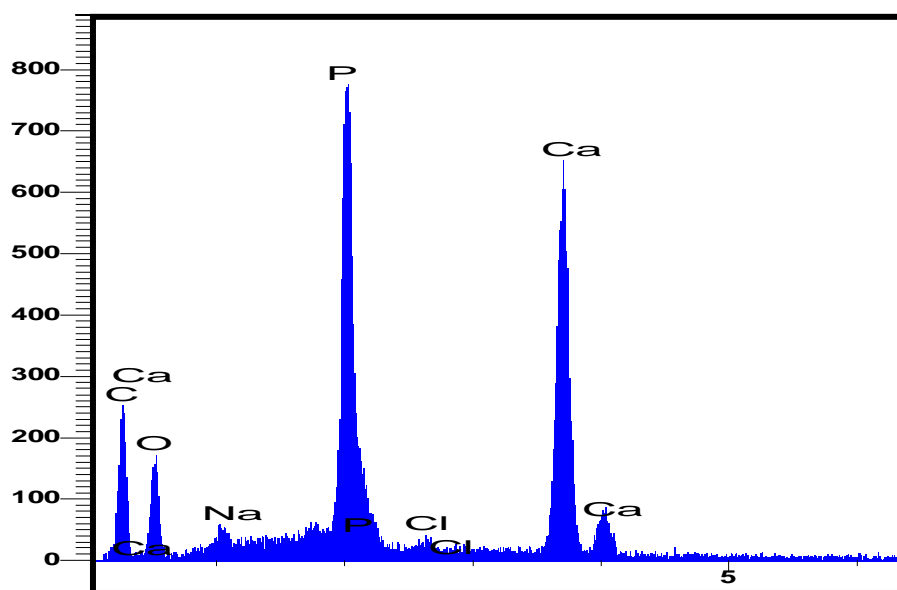


Figura 5.38 Espectro de EDS do recobrimento.

As imagens de amostras que sofreram desgastes apenas com lixa de papel, na superfície proximal, mostram diferença de comportamento em relação à rugosidade de superfície na região onde há o recobrimento e na região onde há esmalte dentário natural. A camada de biomaterial formada mostra uma massa aglomerada enquanto que o esmalte dentário mostra riscos correspondentes à rugosidade da lixa de papel (Fig. 5.39).

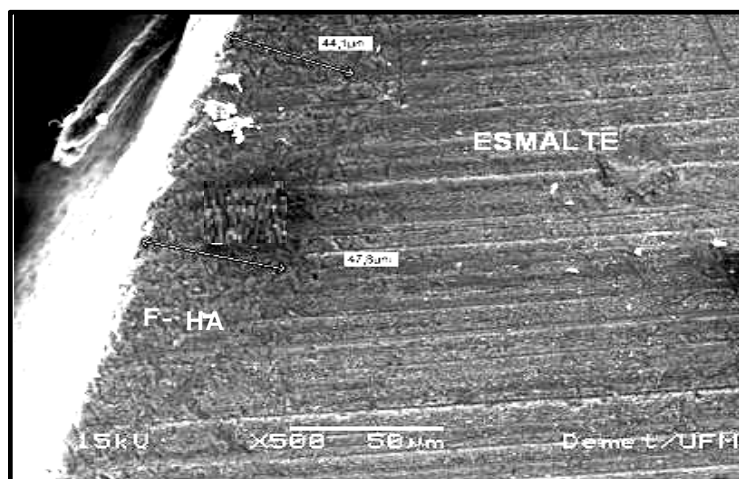


Figura 5.39 Imagem que evidencia a diferença entre o comportamento do biomaterial e do esmalte dentário natural, em relação ao desgaste feito por lixa. O esmalte mostrou desgaste com riscos enquanto o material de F-CaP mostra o biomaterial aglomerado. A espessura do esmalte sintético também é mostrada (AM 09). Aumento de 500 vezes.

A figura anterior, com aumento maior da imagem, mostra a presença de uma massa de material aglomerado no recobrimento enquanto o esmalte dentário mostra-se riscado pela lixa de papel. Isso comprova o comportamento mecânico diferente dos dois (Fig. 5.40).

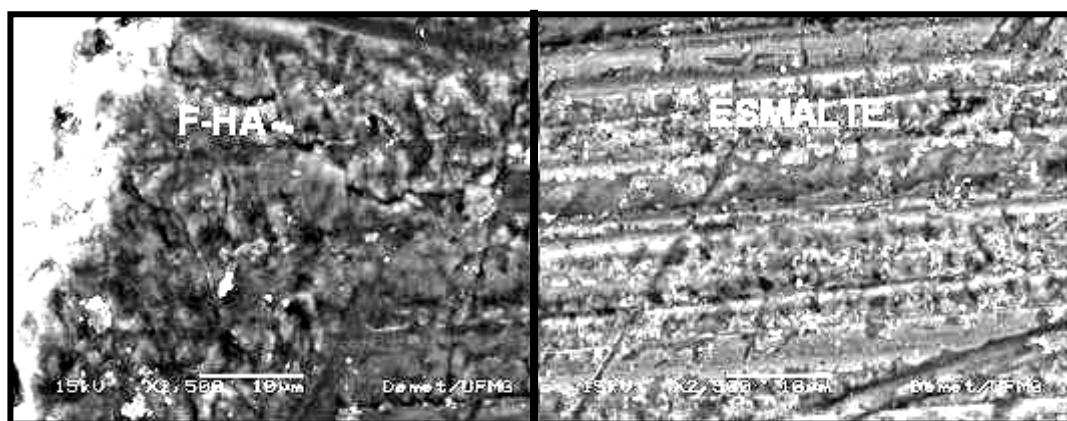


Figura 5.40 Aumento da imagem da figura anterior mostrando a diferença relativa ao comportamento dos materiais da amostra anterior de forma mais evidente (AM 09). Aumento de 2500 vezes.

Na superfície V da AM 04, a aplicação de F-HA 900 e na superfície L a aplicação de F- β TCP foram feitas, com partículas iguais ou menores que 38 μ m, em ambas (Fig. 5.41).

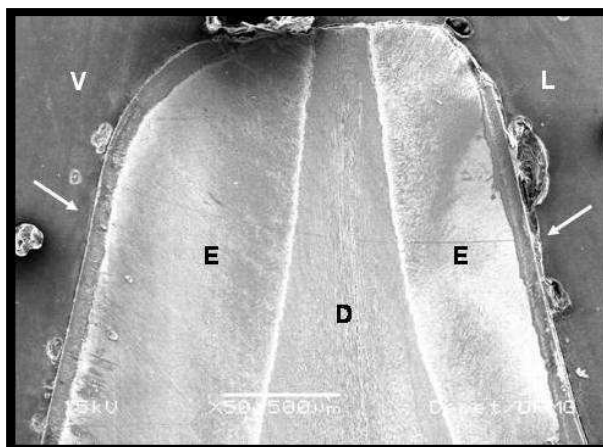


Figura 5.41 Imagem mostrando a secção longitudinal do dente, evidenciando a camada de recobrimento nas superfícies V (F-HA 900) e L (F- β TCP) do esmalte (setas). O esmalte (E) e a dentina (D) também são evidenciados (AM 04). Aumento de 50 vezes.

Em aumento maior, as imagens mostram a superfície V tratada com F-HA 900, bastante diferenciada do esmalte dentário natural. As figuras 5.42 A, B e C mostram a espessura do recobrimento que atingiu 85 μ m, em sua maior medida.

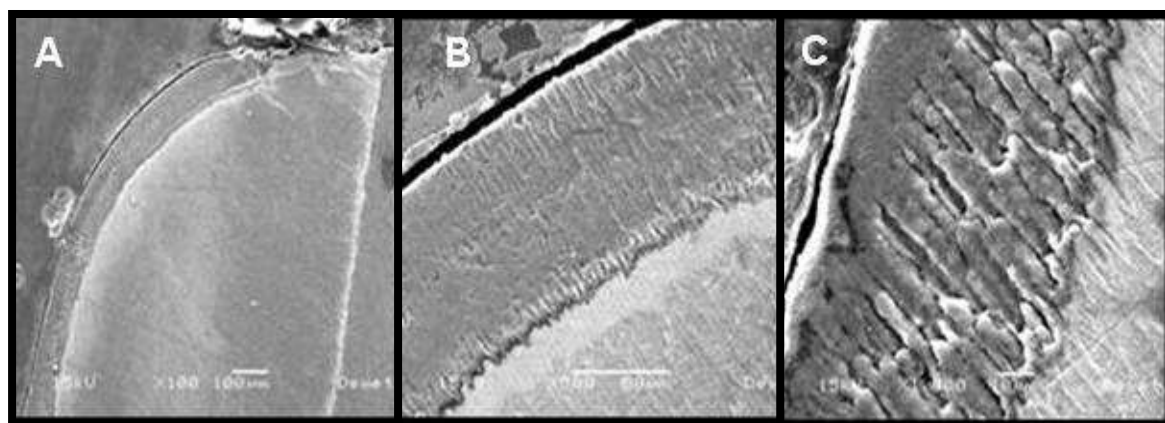


Figura 5.42 Imagens da superfície V em três aumentos diferentes. Em A, aumento de 100 vezes, em B aumento de 500 vezes e em C aumento de 1000 vezes (barra de 50 μ m, AM 04).

Nessa amostra a espessura da camada de recobrimento na superfície V foi de 69,6 μ m, em média. Na superfície L a espessura média foi de 44,1 μ m, nas mesmas condições ambientais (Fig. 5.43 e 5.44). A camada mais superficial do recobrimento apresenta estrutura homogênea composta pelas mesmas partículas arredondadas. Essa diferenciação nas camadas do recobrimento pode ser resultante da utilização da solução C aplicada ao final de cada experimento. Essas figuras foram feitas com uma medida para permitir a visualização melhor do recobrimento.

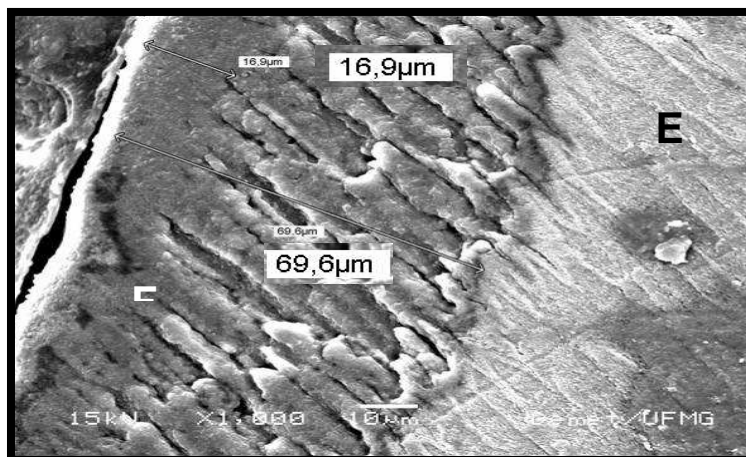


Fig. 5.43 Imagem mostrando a superfície V da AM 04. Evidencia a espessura do biomaterial formado. Na região superficial, o biomaterial parece um aglomerado mais homogêneo que na região da interface. Aumento de 1000 vezes.

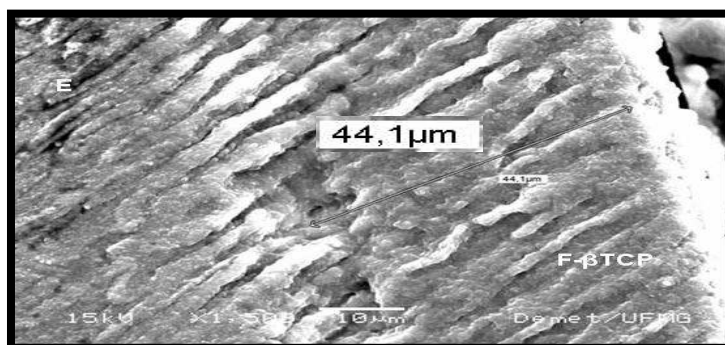


Figura 5.44 Imagem mostrando a superfície L da AM 04 e a espessura média da camada do recobrimento de F-βTCP. Aumento de 1500 vezes.

A camada do recobrimento mais superficial é mais compacta e mostra a união entre as partículas formando estruturas agrupadas (Fig.5.45).

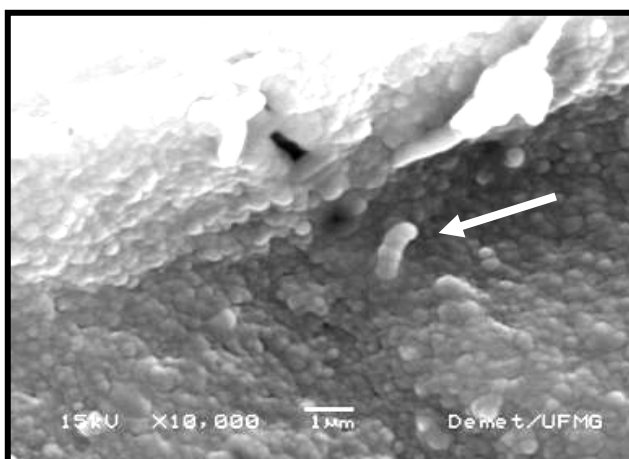


Figura 5.45 . As partículas esféricas do recobrimento agrupam-se de forma variada. Aumento de 10000 vezes.

As imagens em aumento maior mostram uma diferenciação evidente no formato e na disposição dos aglomerados das partículas entre o biomaterial e o esmalte natural (Fig.5.46). O recobrimento apresentou aglomerados arredondados, dispostos em agrupamentos, enquanto que os aglomerados das partículas do prisma do esmalte natural apresentaram formato cilíndrico e disposição definida, semelhantes à figura 3.17.

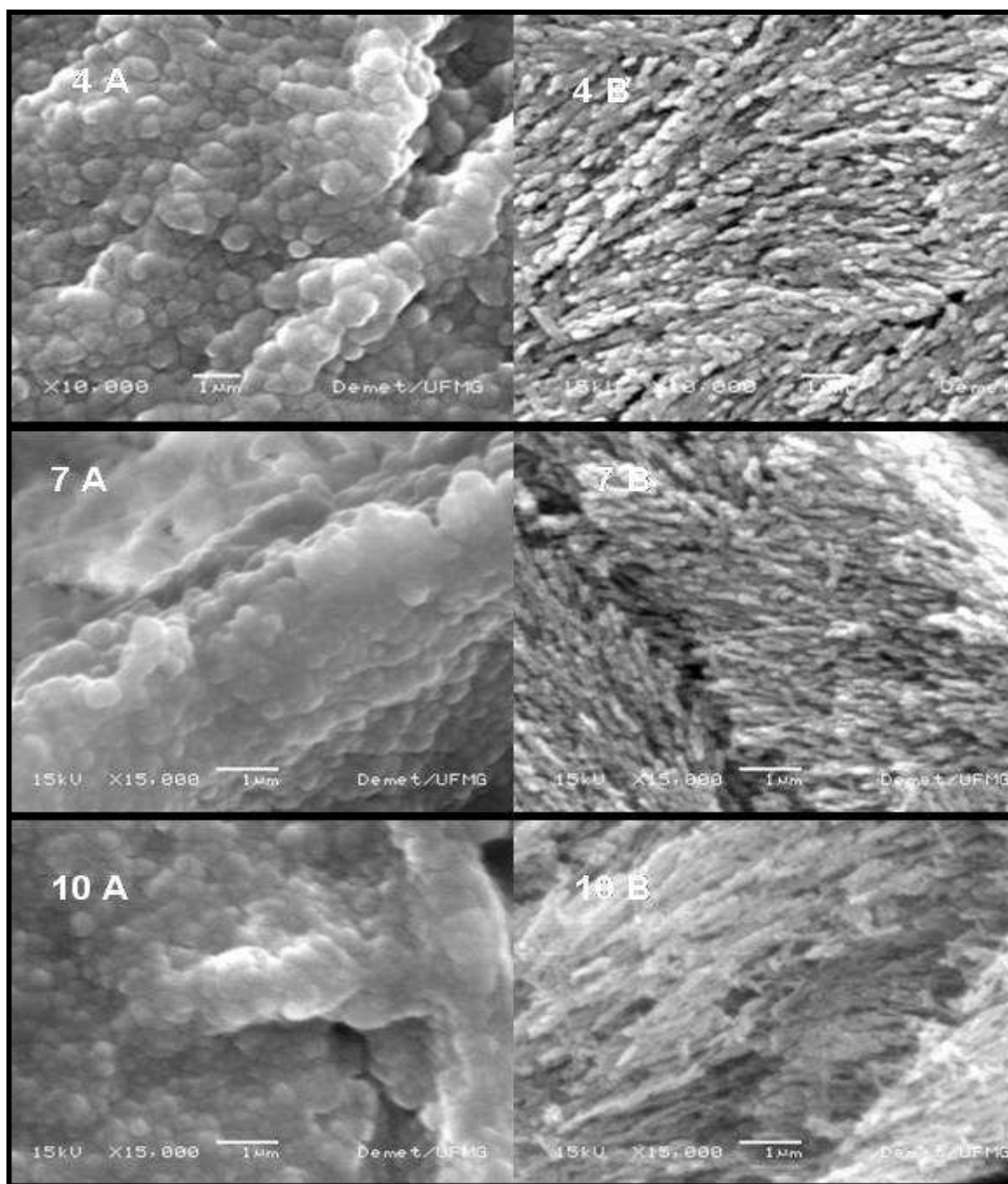


Figura 5.46 Imagens mostrando os aglomerados das partículas na camada de recobrimento (A) e os aglomerados das partículas do esmalte dentário (B). (AM 04 com aumento de 10000 vezes, AM 07 com aumento de 15000 e AM 10 com aumento de 15000 vezes).

A INTERFACE

As imagens das interfaces das amostras mostraram a diferença entre o recobrimento e o esmalte natural. Esta diferença possibilitou a interpretação de que a união química entre as duas estruturas existiu. A linha limítrofe irregular entre as duas estruturas proporcionou uma aparência de interdigitação que deu resistência à adesão entre as mesmas. A interface entre o novo biomaterial e o dente evidenciou o início de formação de aglomerados esféricos formando blocos de crescimento ao final da estrutura de prismas do esmalte natural, cujos aglomerados de partículas são cilíndricos e possuem disposição regular. Essa adesão manteve-se diante de esforços mecânicos como a incisão, o desgaste e o polimento (Fig. 5.47 e 5.48).

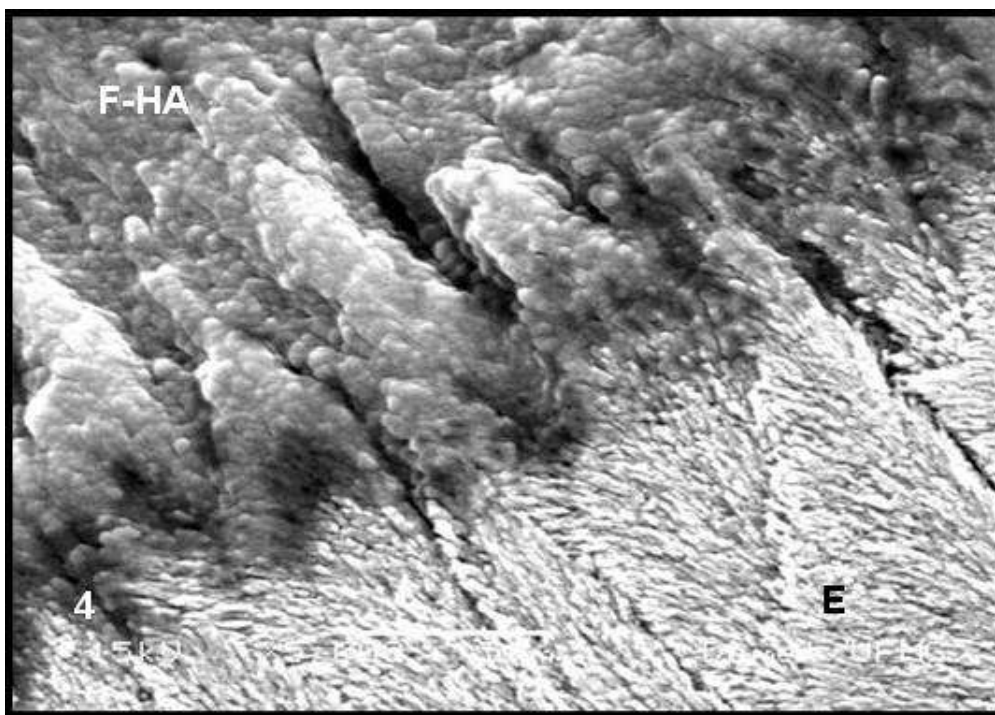


Figura 5.47 Imagem mostrando a interface entre o recobrimento (F-HA 900) e o esmalte dentário natural (E). O limite entre as duas estruturas é nítido sendo que a camada de recobrimento apresentou aglomerados de partículas arredondadas formando grumos e o esmalte com aglomerados cilíndricos, dispostas em conformidade com a literatura (AM 04, aumento de 5000 X).

As imagens de TEM de trabalho anterior mostraram que a pasta de F-HA integrou-se inteiramente ao esmalte dentário. Esse processo criou uma estrutura nanométrica que se estendeu desde a superfície do esmalte à superfície da camada neoformada por crescimento epitaxial de cristais (Fig. 3.43) até atingir a espessura de 20 μ m, após 15 minutos

(YAMAGUISHI, 2005). Neste trabalho o crescimento epitaxial foi comprovado (os cristais de F-CaP parecem emergir do esmalte natural). Um crescimento com disposição de aglomerados esféricos em blocos na mesma direção dos prismas foi observado. Além disso, a espessura do recobrimento neste trabalho foi quatro vezes maior que a do trabalho anterior.

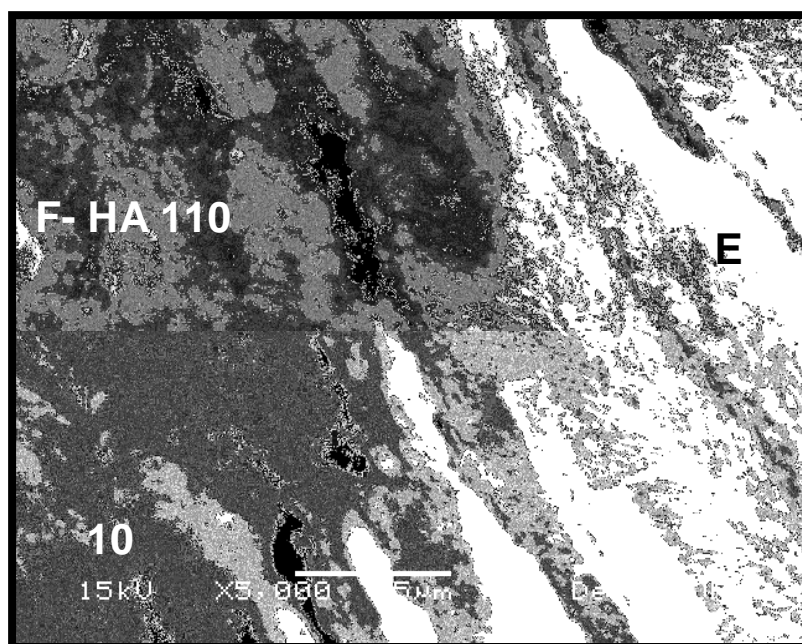


Figura 5.48 Imagem da interface da AM 10, repetindo as características encontradas na interface da AM 04. Aumento de 5000 vezes.

Algumas amostras observadas mostraram claramente a região da interface com a presença dos prismas do esmalte simultaneamente à presença das estruturas do recobrimento. Esta região, ou seja, a interface propriamente dita, possui elementos da estrutura prismática do esmalte com a disposição dos mesmos de forma paralela e medindo cerca de $5\mu\text{m}$ cada e possui também elementos da estrutura do recobrimento com aglomerados arredondados dispostos de forma aleatória. Estes aglomerados parecem estar unidos entre si e ligados à estrutura dos prismas. O limite final dos prismas parece apresentar uma região de fragilidade onde alguns defeitos podem ser vistos (Fig. 5.49).

A região da interface propriamente dita foi medida em várias amostras e evidenciou uma espessura de aproximadamente $28\mu\text{m}$ (Fig. 5.50), sendo a profundidade da penetração do biomaterial na superfície do esmalte. Comparando com a profundidade de $80\mu\text{m}$ que as resinas compostas podem penetrar no esmalte (MAIJER e SMITH, 1986; JONES, 1999;

BISHARA e JAKOBSEN, 1993), as medidas da espessura da interface deste trabalho ficam em torno de 37% deste total, conservando melhor a estrutura dentária.

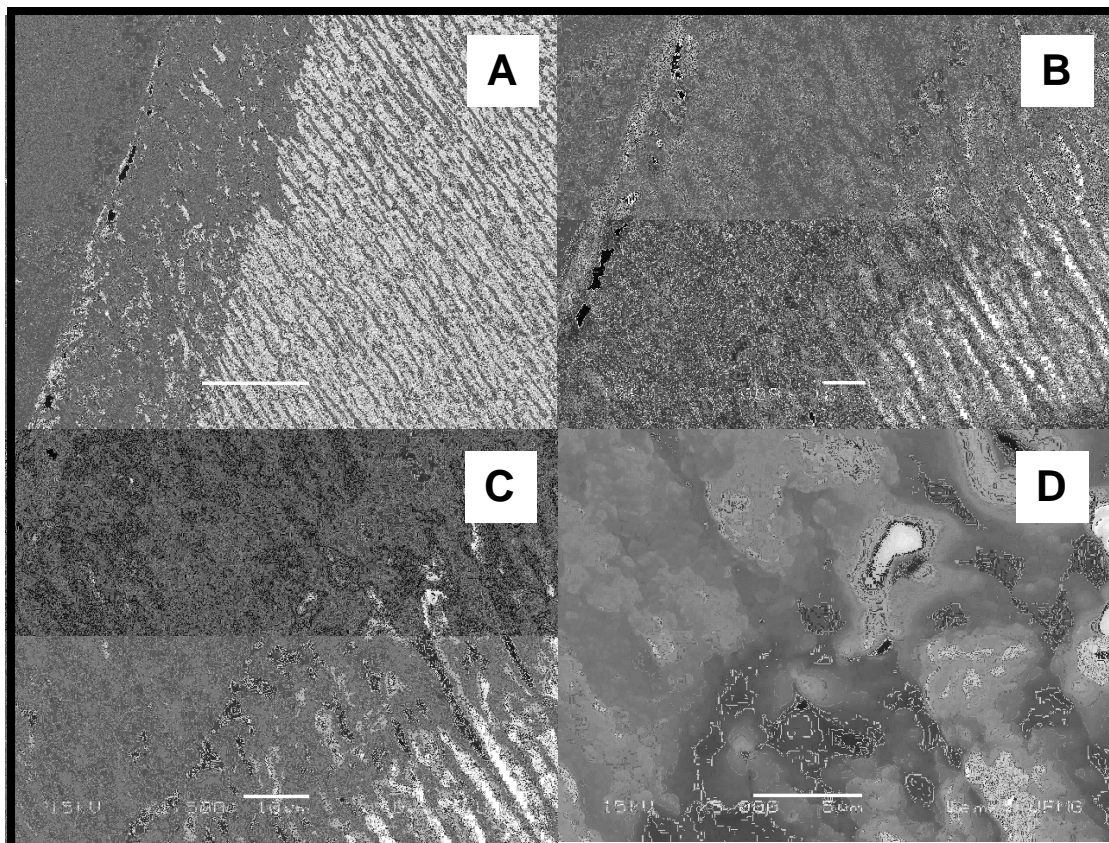


Figura 5.49 Imagens da interface entre o esmalte dentário e o revestimento, evidenciando a região dos prismas do esmalte, a região onde há prismas e revestimento (seta) e a região onde há apenas o revestimento. Em A, aumento de 500 X, em B, aumento de 1000 X, em C, aumento de 1500 X e em D, aumento de 5000 X (AM 09). Em C e D, alguns defeitos podem ser vistos.

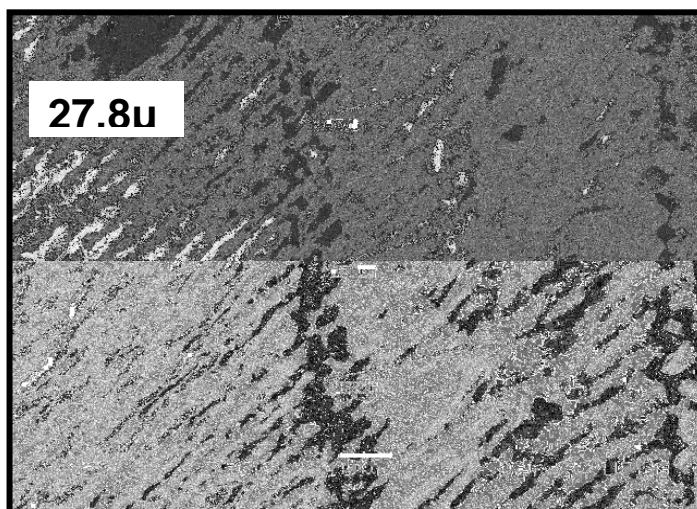


Figura 5.50 Imagem da região da interface com 3 medidas de zona de superposição, onde há prismas e material do revestimento simultaneamente. Esta imagem mostra a maior medida da zona de superposição (AM 09). Aumento de 1000 vezes.

A mesma situação anterior se repete em imagens de outras amostras, comprovando esta característica da interface (Fig. 5.51).

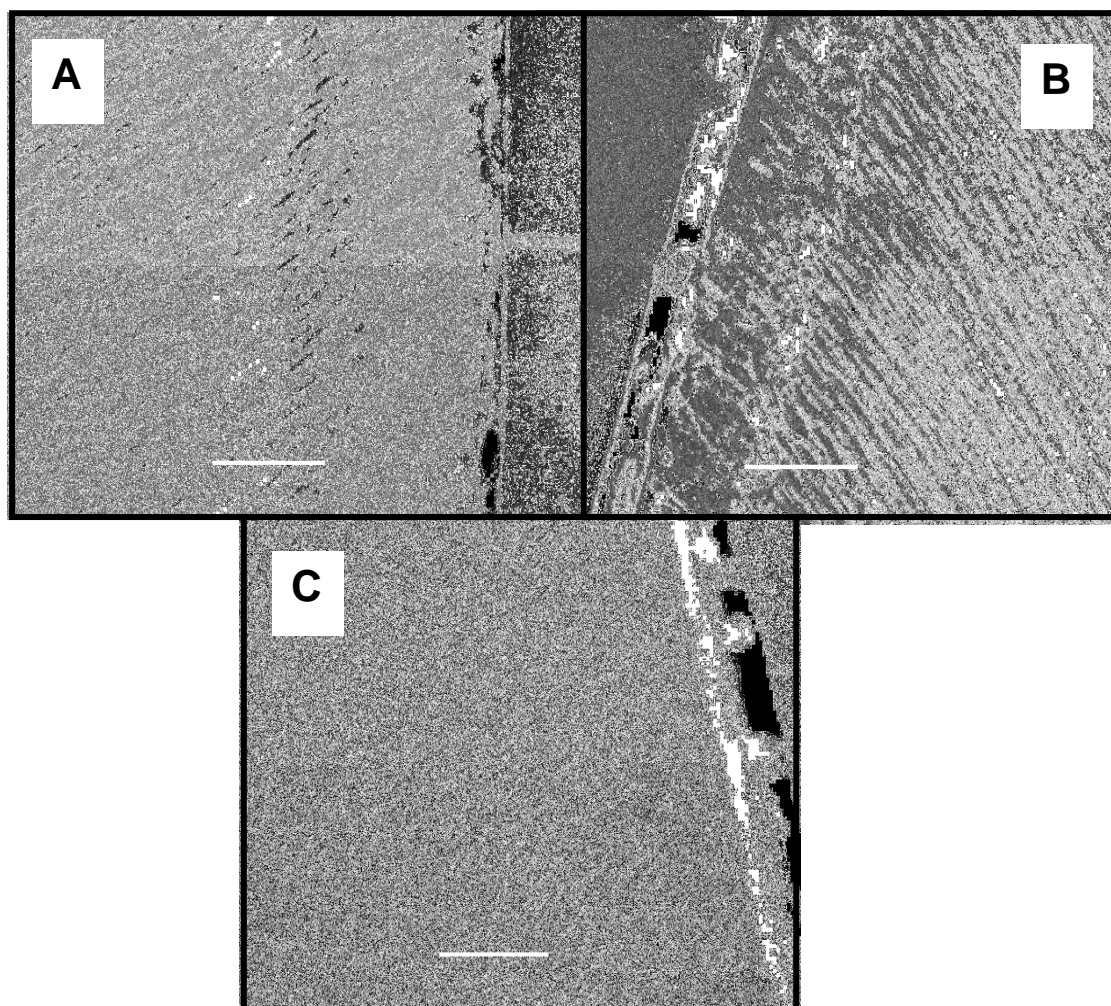


Figura 5.51 As imagens mostram a região da interface entre o esmalte dentário e o recobrimento na AM 04 (A), AM 07 (B) e AM 10 (C). Aumento de 500 vezes.

O diagrama a seguir, associado à imagem da interface, colabora com o esclarecimento da morfologia e da estrutura da região entre o esmalte e o recobrimento (Fig. 5.52). Na interface, os prismas parecem ser cobertos pela estrutura do recobrimento.

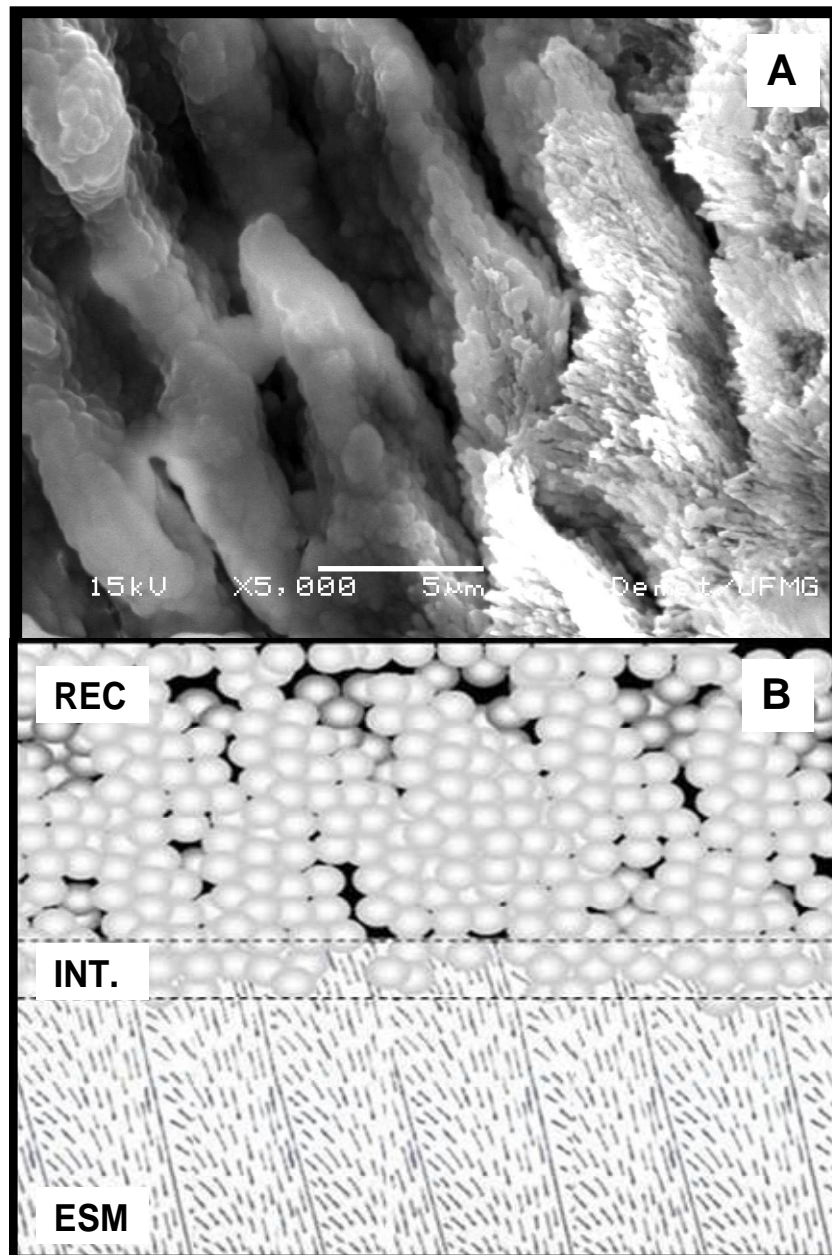


Figura 5.52 Duas formas de evidenciar a região da interface entre o esmalte dentário e o recobrimento. Em A, imagem de MEV e em B, diagrama do sistema esmalte-interface-recobrimento onde REC. significa recobrimento, INT. é a interface e ESM. é o esmalte dentário com a estrutura de prismas (AM 08). Aumento de 5000 vezes.

A interface entre um biomaterial restaurador dentário atual (resina composta) e o dente pode ser vista na figura 5.53. Nesse caso, a interface entre a resina composta e o esmalte mostra uma linha nítida de separação. A estrutura dos compostos é interrompida de forma abrupta, uma dando lugar à outra. Isso leva à interpretação de que não há ligação química entre os dois compostos e sim, ligação mecânica.

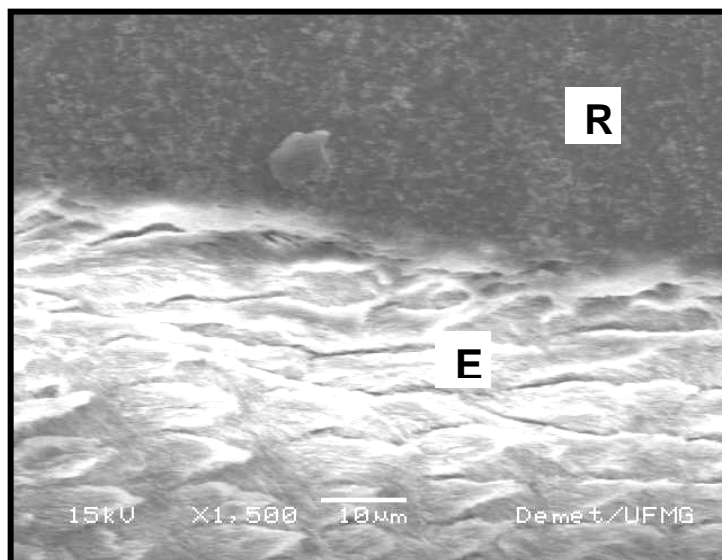


Figura 5.53 Imagem da interface dente-restauração na qual se observa a resina da restauração dentária (R) e o esmalte dentário (E) (AM 002). Aumento de 1500 vezes.

A ESTRUTURA DOS RECOBRIMENTOS

Os aglomerados das partículas dos biomateriais formados com a pasta de F-HA 900, F-HA 110 e F- β TCP são semelhantes no formato, na disposição e no tamanho (Fig.5.54).

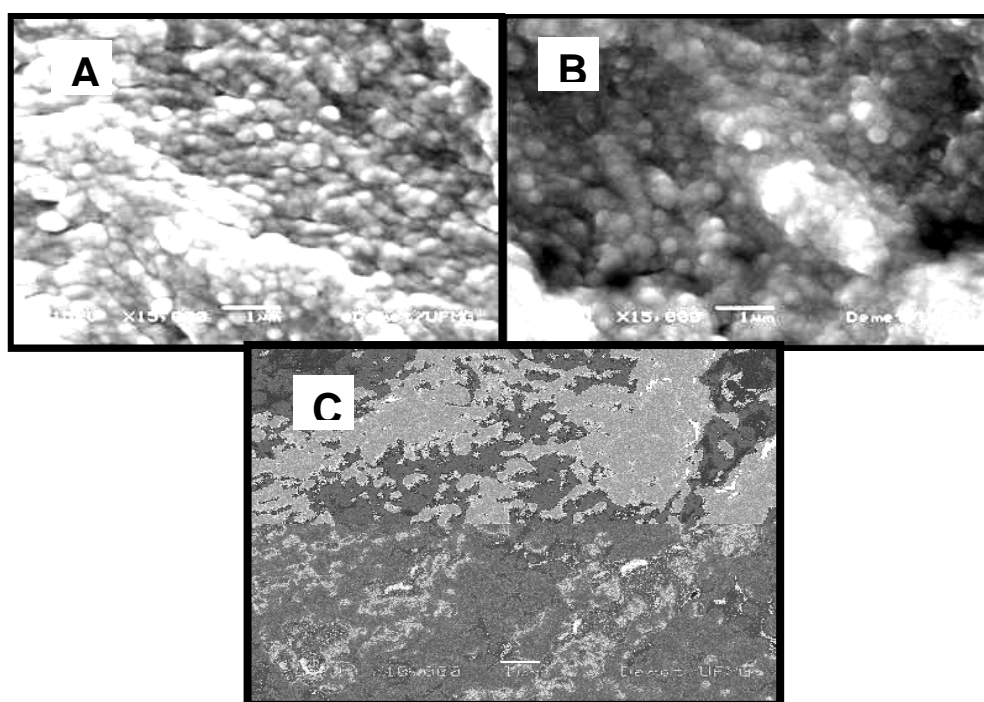


Figura 5.54. A aglomeração das partículas arredondadas aconteceu no recobrimento com o biomaterial F-HA 900 (A, AM 04 V, aumento de 15000 vezes), com o biomaterial F-HA 110 (B, AM 10 L, aumento de 15000 vezes) e com o biomaterial F- β TCP (C, AM 04 L, aumento de 10000 vezes).

Alguns cristais de CaP em formato cilíndrico, às vezes, em disposição esferulítica, foram observados e isso indica que houve formação dos mesmos devido ao tratamento que é feito nas mesmas com a aplicação de ácido fosfórico a 37% para a visualização melhor das estruturas dentárias no MEV (Fig. 5.55). Essa evidência é comprovada pelos espectros de EDS, que mostram um pico intenso de fósforo (5.56) e reiteradas pela figura 3.30. Esse fato demonstra certa facilidade para formação de compostos de CaP, na presença de ácido fosfórico.

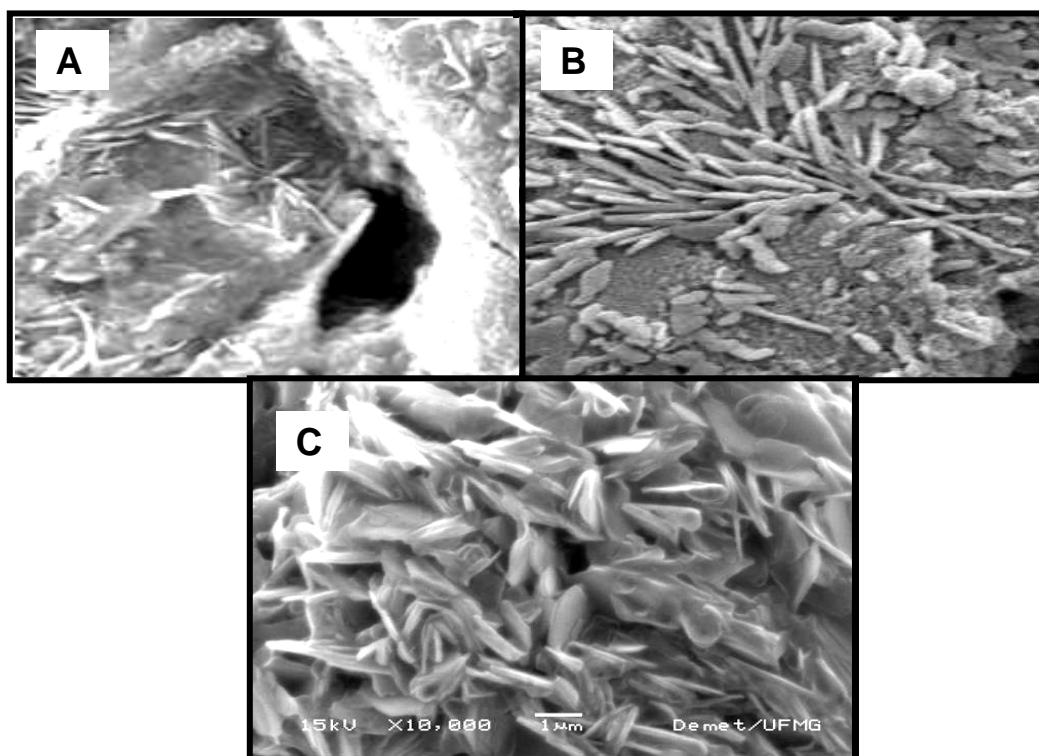


Figura 5.55 Imagens que mostram cristais de CaP formados na superfície das amostras, às vezes, com disposição esferulítica nas AM 04 (A), AM 07 (B) e AM 13 (C).

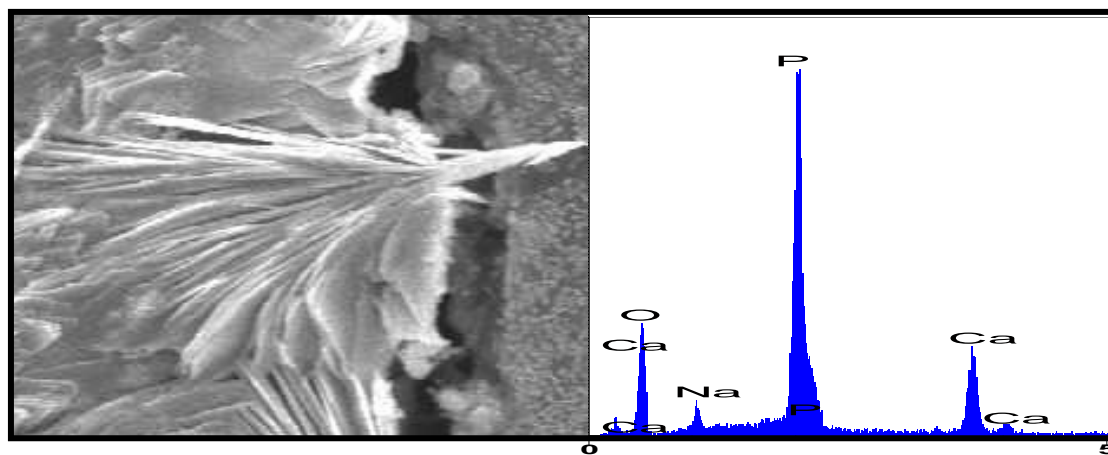


Figura 5.56 Imagem de MEV e espectro de EDS do material precipitado na superfície da AM 05.

A ANÁLISE DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA Ca/P DO SISTEMA ESMALTE-INTERFACE-RECOBRIMENTO

As imagens de MEV, quando associadas à análise química por EDS, fornecem um conjunto de informações sobre a morfologia e a composição química do sistema esmalte-interface-recobrimento. A linha de varredura é desenhada na imagem de MEV para mostrar a região onde houve a leitura das informações e as linhas da presença dos elementos químicos são traçadas no diagrama. Esta associação permitiu concluir que a presença dos elementos Ca e P no esmalte dentário permanece constante até a região da interface. A partir desta região, a presença destes elementos diminui com a espessura da interface. Ao atingir a região do recobrimento, acontece uma modificação na direção da linha da presença destes elementos que, associada à imagem de MEV, permite afirmar que o final da estrutura prismática do esmalte e o início da formação do recobrimento acontece nesta região. No recobrimento, a presença destes elementos se mantém constante até a superfície quando diminui pela presença do espaço entre o recobrimento e a resina de inclusão (Fig. 5.57). A varredura foi feita com o intervalo de 3 μ m, do esmalte para o recobrimento.

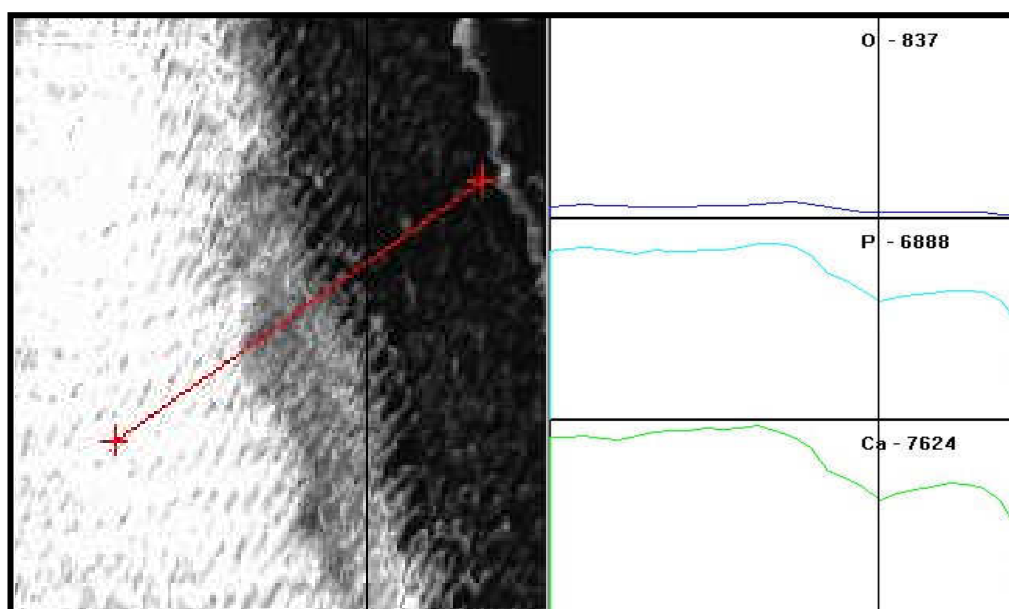


Figura 5.57 Imagem de MEV associada ao EDS indicando a região do sistema esmalte-interface-recobrimento. A linha vermelha à esquerda indica a região da varredura do aparelho. A linha preta vertical que aparece na imagem da esquerda e da direita indica a coincidência do final da estrutura prismática com a inflexão da linha da presença dos elementos Ca e P. O O foi utilizado como linha base para a análise (AM 14).

A ESPESSURA DO RECOBRIMENTO

A utilização da técnica incremental, ou seja, aplicações sucessivas da solução ácida e da pasta de F-CaP, fez com que a camada do recobrimento aumentasse em espessura em relação a estudo anterior que relatava 20 μ m (YAMAGISHI, 2005). A espessura máxima conseguida neste trabalho foi de 76 μ m, com pasta de F-HA 900, feita em temperatura ambiente utilizando partículas menores. A média de 62,0 μ m de espessura foi obtida com a pasta do mesmo biomaterial em outras amostras (Tabs. V.7, V.8 e V.9).

A espessura da camada de recobrimento variou de acordo com o número de aplicação das pastas, com o tamanho das partículas e com o material utilizado no protocolo da técnica. A espessura menor foi conseguida com o menor número de aplicação das pastas, ou seja, uma vez.

Tabela V.7

Espessura do recobrimento resultante da aplicação de F-HA 110

AMOSTRAS	ESPESSURA DO RECOBRIMENTO F-HA 110 (μ m)
AM 06	31,8
AM 07	40,7
AM 08	36,3
AM 10	33,5
AM 11	32,0
AM 12	35,1
AM 15	27,0
AM 16	26,4
AM 17	42,2
AM 18	45,0

A espessura média no recobrimento de F-HA 110 foi de 35 μ m com um desvio padrão de 6 μ m.

Tabela V.8

Espessura do recobrimento resultante da aplicação de F-HA 900

AMOSTRAS	ESPESSURA DO RECOBRIMENTO F-HA 900 (μ m)
AM 04	69,8
AM 05	76,6
AM 08	54,3
AM 09	59,6 (V) 76,1 (L)
AM 10	61,5
AM 13	52,0 (V) 61,8 (L)
AM 14	54,9 (V) 58,5 (L)

A espessura média no recobrimento de F-HA 900 foi de 62 μ m com um desvio padrão de 9 μ m.

Tabela V.9

Espessura do recobrimento resultante da aplicação de F- β TCP

AMOSTRAS	ESPESSURA DO RECOBRIMENTO F- β TCP (μ m)
AM 04	44,1
AM 05	33,5
AM 06	60,7
AM 11	49,2
AM 12	38,1
AM 15	61,0
AM 16	52,4
AM 17	69,6
AM 18	42,8
AM 19	53,5

A espessura média no recobrimento de F- β TCP foi de 51 μ m com um desvio padrão de 11.

5.5.5 AS IMAGENS DE AFM

As imagens de AFM, tanto do esmalte dentário quanto do recobrimento, evidenciaram o grau de rugosidade e o tamanho das partículas dos mesmos. Enquanto o esmalte evidenciou uma superfície mais lisa com R_a (Roughness average) em torno de 10, o recobrimento foi três vezes mais áspero com R_a em torno de 30, na mesma escala de aumento de imagem (Fig. 5.58).

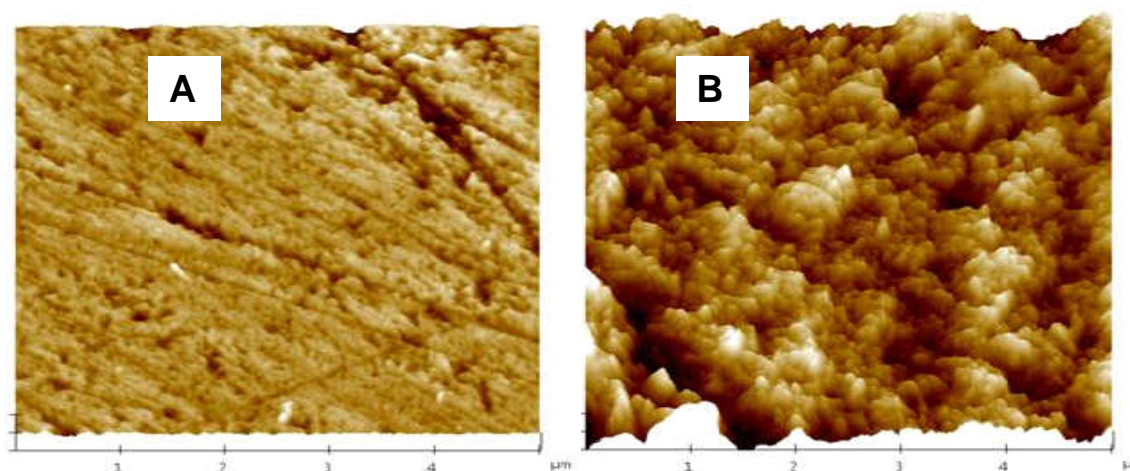


Figura 5.58 Imagens mostrando em A, o esmalte dentário e em B, o recobrimento. As imagens foram feitas em corte longitudinal dos dentes e em escala de 5 μ m.

O tamanho das partículas foi definido por esse método de caracterização. Os aglomerados esféricos do recobrimento com tamanho aproximado de 400 a 500nm, vistos ao MEV, foram compostos por partículas menores, com tamanho médio de 50nm e formato aproximadamente esférico. Em relação ao esmalte as partículas parecem menores que no recobrimento e apresentaram formato aproximadamente esférico, confirmado por trabalho anterior, na figura 3.15 (ROBINSON, 2004). Os cristais formados com as pastas utilizadas neste trabalho assemelham-se aos cristais conseguidos no trabalho desenvolvido com o esmalte sintético no tamanho e no formato, ou seja, medindo aproximadamente 25nm de diâmetro no esmalte natural e 45nm de diâmetro no recobrimento (Fig. 5.59). Esta figura mostra o tamanho das partículas no esmalte e no recobrimento, que se assemelham as imagens na figura 3.43. Este trabalho discorda da pesquisa com mimetização de esmalte em laboratório (HSC, 2005) que mostra cristais 100 vezes menores que os do esmalte

natural. Às vezes, quando os aglomerados são vistos em secção transversal, parecem arredondados. Os aglomerados dos recobrimentos são arredondados e são compostos por partículas arredondadas.

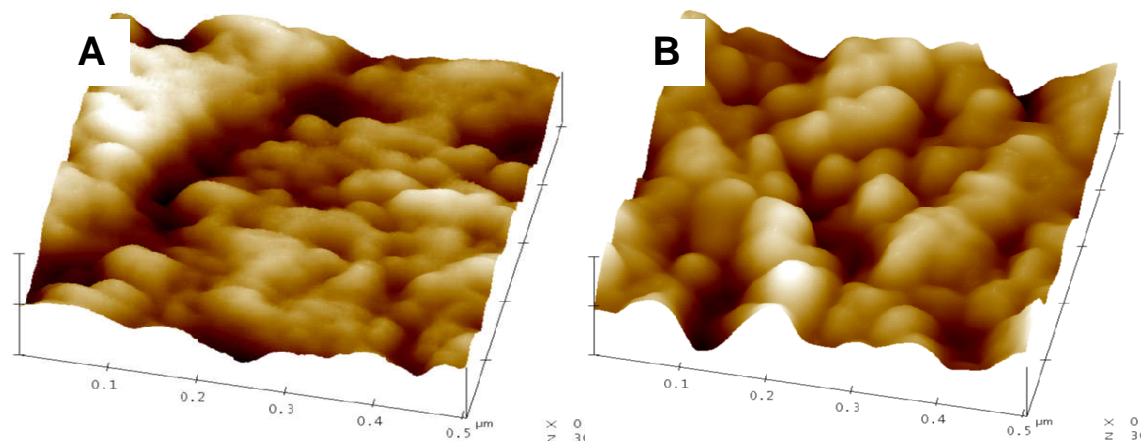


Figura 5.59 Imagens mostrando o formato e o tamanho das partículas do esmalte em A e as partículas do recobrimento em B.

Nos biomateriais sintetizados, as partículas cilíndricas de HA 110, confirmado na figura 5.24, tornam-se arredondadas depois do tratamento térmico a 900°C e 1000°C. O tamanho das partículas de HA sintetizada é de 20 X 60nm, as partículas da FA são duas vezes maiores e as partículas de F-HA são de tamanho intermediário (WEI, 2003). Em algumas imagens, as partículas da região do esmalte dentário sugerem a disposição que aparece nos prismas do esmalte. Estas estão dispostas paralelamente e apresentam aspecto levemente cilíndrico, enquanto as partículas do recobrimento de F-HA são maiores e arredondadas. Assim, as imagens de AFM deste trabalho, associadas às imagens da literatura, sugerem que os cristais de CaP do esmalte são arredondados e se aglomeram em partículas cilíndricas formando as estruturas prismáticas. Os cristais do esmalte sintético que apresentaram formato alongado, medindo de 100nm a 400nm de comprimento e de 20nm a 80nm de largura (YAMAGISHI, 2005) e formato alongado ou em forma de agulha em outros trabalhos (IIJIMA, 2002; KNIEP, 2003) assemelham-se aos cristais encontrados na figura 5.60.

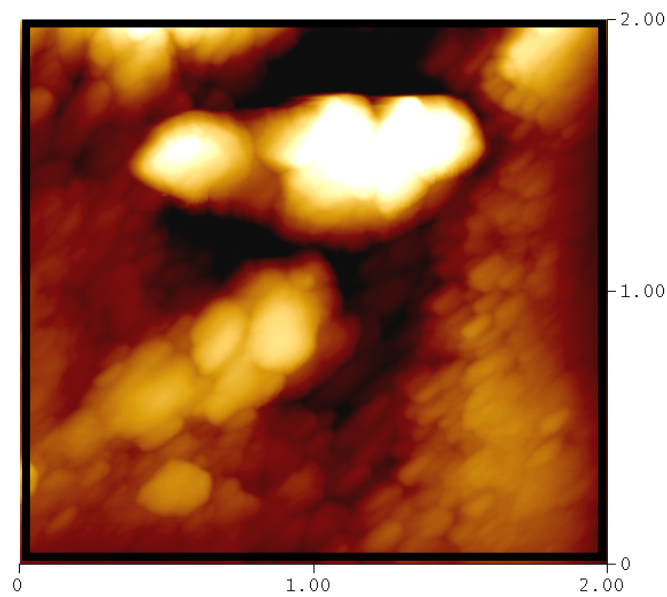


Figura 5.60 Imagem da interface com partículas do esmalte e partículas do revestimento.

As imagens da interface entre o dente e o revestimento evidenciaram a diferença no aspecto de rugosidade superficial. Enquanto o esmalte dentário apresentou superfície lisa, o revestimento apresentou superfície rugosa, comparativamente (Fig. 5.61).

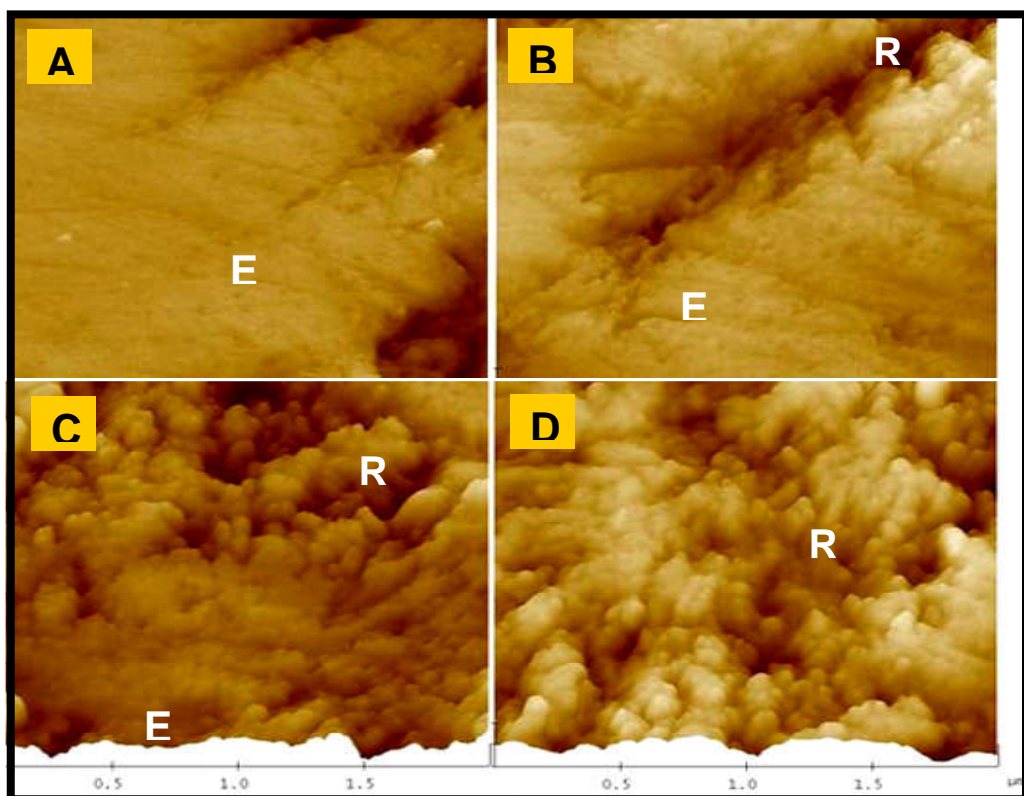


Figura 5.61 Interface entre o dente e o revestimento. Modificação da estrutura da amostra, partindo do esmalte dentário (E) até o revestimento (R).

5.6 A MODIFICAÇÃO DOS PARÂMETROS DE SÍNTESE DAS PASTAS

Os resultados da modificação dos parâmetros de síntese das pastas de F-CaP mostraram diversidade em relação à adesão dos biomateriais e à espessura do recobrimento obtido. Porém, a estrutura deste mostrou similaridade.

5.6.1 O NÚMERO DE APLICAÇÕES DAS PASTAS

A variação do número de aplicações das pastas foi determinante para a espessura do recobrimento no esmalte. As variáveis foram uma aplicação, cinco aplicações e oito aplicações da pasta de F-HA 900. O número de aplicações de oito vezes mostrou o melhor resultado (Figs. 5.62, 5.63 e 5.64). A aplicação da pasta uma vez mostrou uma espessura de $12,2\mu\text{m}$, em média, e o desvio padrão de $1,7\mu\text{m}$. A espessura média do recobrimento com cinco aplicações foi de $51,0\mu\text{m}$ com o desvio padrão de $2,3\mu\text{m}$. A espessura média do recobrimento com oito aplicações foi de $69,8\mu\text{m}$ com o desvio padrão de $6,0\mu\text{m}$.

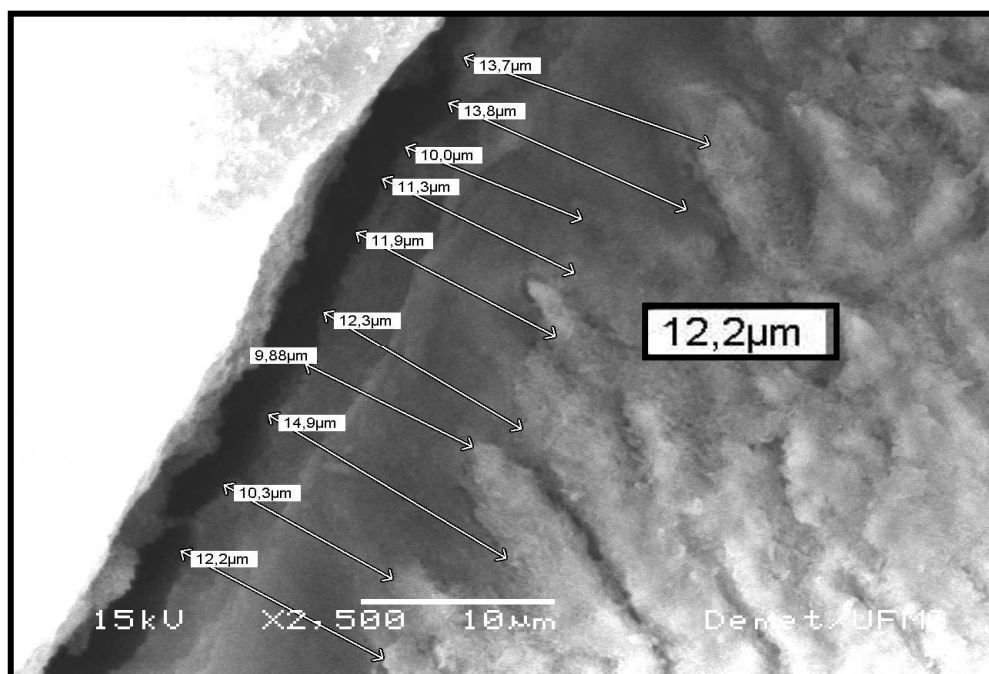


Figura 5.62 A imagem de MEV mostra a espessura da camada de recobrimento quando a pasta de F-HA 900 foi aplicada uma vez (AM 03).

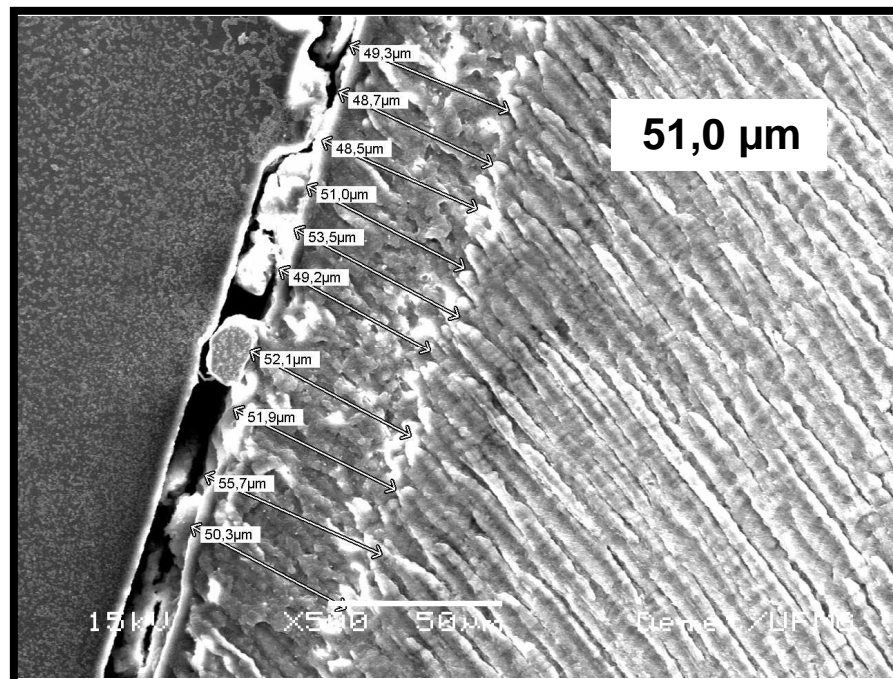


Figura 5.63 Imagem de MEV mostrando a espessura da camada de recobrimento em que a pasta de F-HA 900 foi aplicada cinco vezes (AM 07).

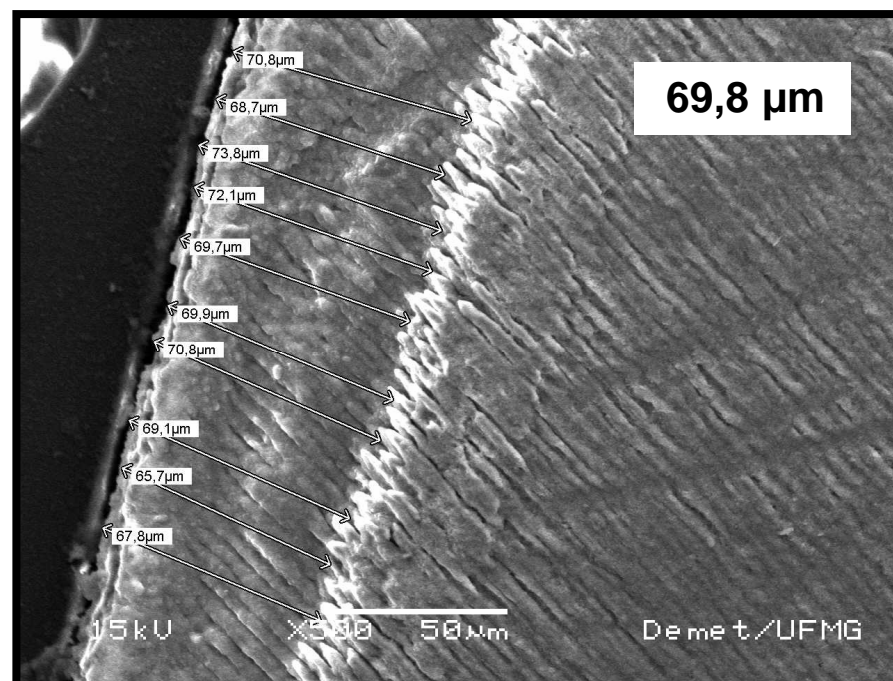


Figura 5.64 Imagem de MEV mostrando a espessura da camada de recobrimento em que a pasta de F-HA 900 foi aplicada oito vezes (AM 10).

5.6.2 A MODIFICAÇÃO DA CRISTALINIDADE DOS COMPOSTOS CaP

A UTILIZAÇÃO DA F-HA 110 (COM FASE AMORFA)

O material com baixa cristalinidade dissolve mais facilmente que materiais cristalinos por conter moléculas dispostas de forma desordenada, sem formação de célula unitária (CALLISTER JR, 2002). Uma quantidade grande de material amorfo, 43%, em média, foi verificada na formação da HA 110 (OLIVEIRA, 2004). A utilização da F-HA 110 teve o objetivo de agilizar o processo de quebra da F-HA pela solução A (ácida) porque atuaria mais rapidamente em moléculas com arranjo aleatório que em moléculas dispostas regularmente na rede do cristal. Assim, estaríamos diminuindo o tempo de cadeira do paciente em consultórios odontológicos.

A UTILIZAÇÃO DA F-HA 900 (CRISTALINA)

Os materiais cristalinos apresentam arranjo atômico e molecular em disposição que se repete (célula unitária) e disso dependem as propriedades do material (ASKELAND, 1994; CALLISTER JR, 2002). O tratamento térmico a 900°C teve como objetivo a obtenção de um biomaterial mais cristalino, mais resistente. Portanto, seria um material com dissolução mais lenta, quando comparado a materiais com porção amorfa maior.

5.6.3 A MODIFICAÇÃO DA SOLUBILIDADE DO BIOMATERIAL CaP

Utilizando os compostos F-HA 110 e F- β TCP o processo de recobrimento seria otimizado com a diminuição do tempo de dissolução do composto, em comparação com a utilização do F-HA 900 que apresenta solubilidade menor conhecida através dos respectivos Kps. Aliado a isso, é sabido que o β TCP participa do processo de lesão de cárie dentária como produto de dissolução da HA do esmalte. Com isso, eliminaríamos a primeira etapa da quebra da HA (eq. 3.1). Conseqüentemente, em um processo de aplicação odontológica, estaríamos diminuindo o tempo de cadeira do paciente. A figura 5.65 mostra o gráfico com a média da espessura dos recobrimentos conseguidos com os diferentes biomateriais CaP, evidenciando os resultados em relação à solubilidade dos referidos biomateriais. Os desvios-padrão foram incorporados ao gráfico.

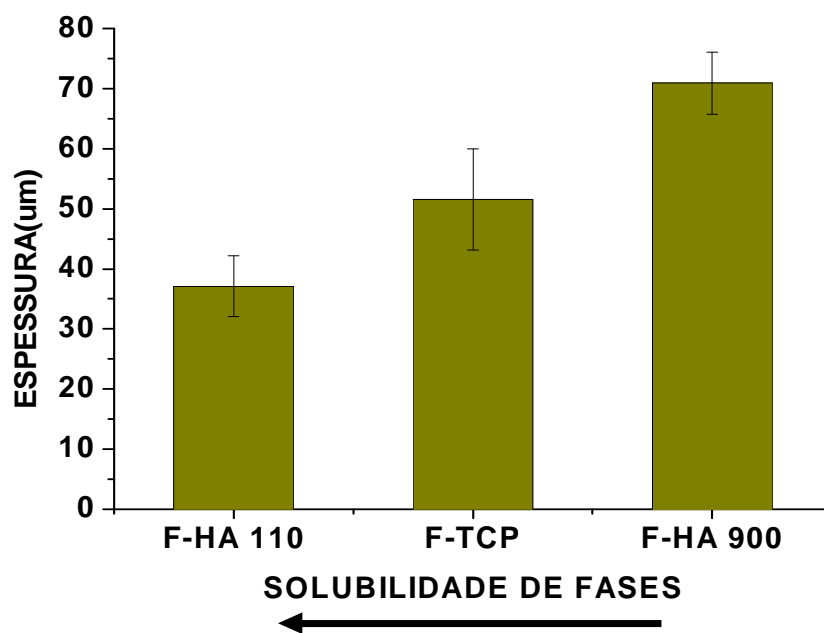


Figura 5.65 A figura mostra o gráfico dos resultados da espessura da camada de recobrimento no esmalte dentário de acordo com a solubilidade dos biomateriais CaP e o respectivo desvio padrão.

A figura 5.66 mostra o gráfico feito em consequência das medidas do gráfico anterior e evidencia a velocidade de deposição (taxa) dos biomateriais CaP no recobrimento, com o mesmo tempo de duração de aplicação das pastas.

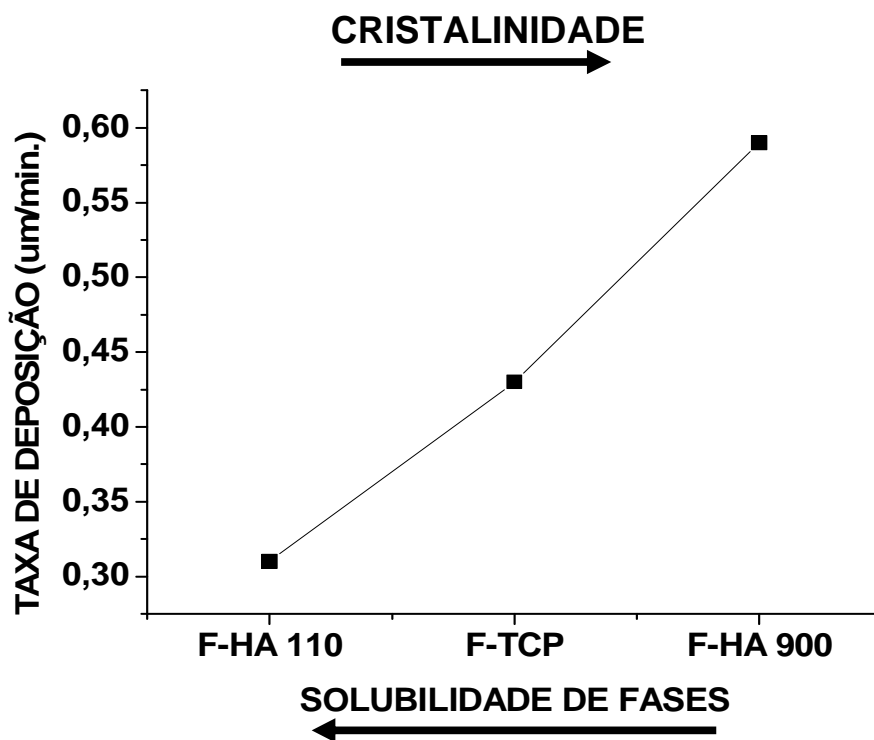


Figura 5.66 A figura mostra o gráfico da velocidade de deposição do recobrimento dos diferentes biomateriais CaP em relação à solubilidade dos biomateriais e à sua cristalinidade.

5.6.4 A MODIFICAÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULAS

As superfícies das partículas apresentam átomos com ligações incompletas e tornam-se mais reativas na busca de completar tais ligações. A energia associada aos átomos de superfície é chamada de energia superficial. Associado a isso, a área superficial de partículas menores é maior que a área superficial de partículas maiores, comparando o mesmo volume das mesmas. Assim, uma reatividade maior dos compostos com partículas menores fica estabelecida. Em decorrência disso, partículas de pó (1 μ m a 44 μ m) sofrem influência grande de forças de superfície (LIOU, 2003; PEREIRA e VASCONCELOS, 2003; OHTA, KIKUCHI e TANAKA, 2004).

A área superficial do conjunto das partículas com tamanho de diâmetro de 10,1 μ m foi maior do que a área superficial do conjunto das partículas com tamanho de diâmetro de 35,9 μ m, em relação ao mesmo volume dos biomateriais. A tabela V.5 mostra a medida do diâmetro das partículas associado a área superficial dos pós correspondentes.

Tabela V.5

O tamanho do diâmetro das partículas de HA 110 e a área superficial correspondente

MATERIAL	ÁREA SUPERFICIAL (m ² /g)
HETEROGÊNEO	124,48
C 1 (35,9 μ m)	11,20
C 3 (18,6 μ m)	117,14
C 5 (10,1 μ m)	132,18

A variação do tamanho das partículas de HA e, conseqüentemente, a variação da área superficial dos compostos foi utilizada para a obtenção das pastas e isso teve importância na otimização das reações finais para a obtenção do recobrimento. Os tamanhos diferentes das partículas do pó de HA foram empregados na obtenção das pastas de F-HA 900 para o recobrimento em dentes (Tab.V.6). Os resultados das medidas das espessuras dos recobrimentos formados mostraram concordância com a afirmação anterior.

Tabela V.6

O tamanho do diâmetro das partículas de HA 900 e a espessura dos recobrimentos.

TAMANHO (Ø)	ESPESSURA (µm)		
	HETEROGÊNEO	69,6	66,6
35,9µm	22,8	16,9	30,5
18,6µm	45,0	56,0	54,3
10,1µm	61,6	72,0	71,6

Quando se utilizou o tamanho menor de partículas de HA para a obtenção da pasta de F-HA 900, houve a formação de uma camada de recobrimento com espessura maior (Fig. 5.67).

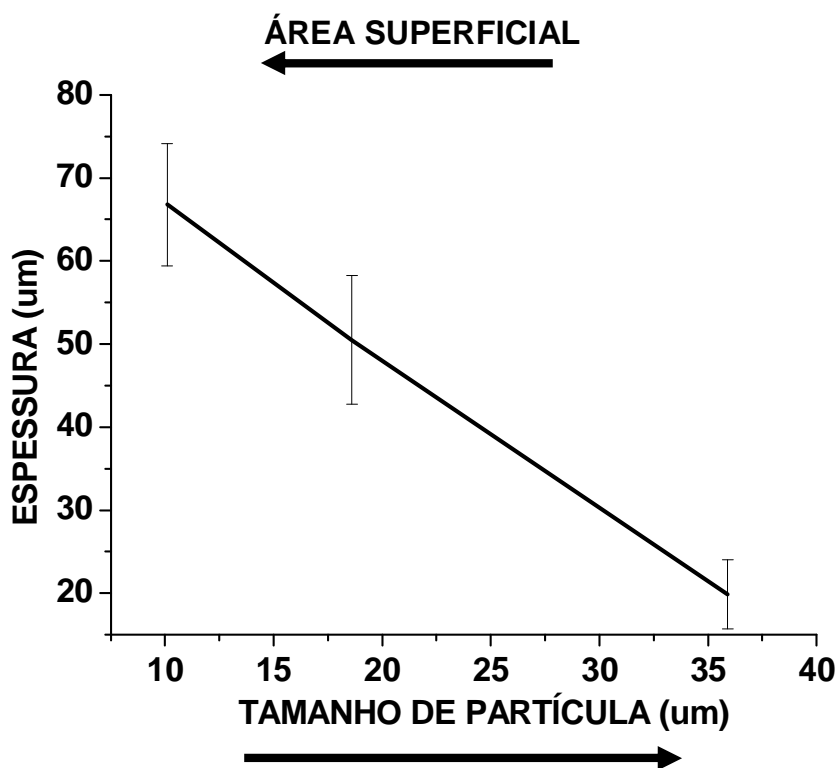


Figura 5.67 A figura mostra o gráfico da espessura do revestimento no eixo X e o diâmetro das partículas no eixo Y.

A taxa de deposição do recobrimento conseqüente ao tamanho diferente de diâmetro das partículas mostrou diferença. A HA com tamanho menor de diâmetro de partículas mostrou uma taxa de deposição maior, quando comparado com a HA contendo tamanho de diâmetro de partículas maior. Este resultado era esperado pelo conhecimento de que biomateriais formados por partículas menores apresentam maior reatividade. Em conseqüência disso, reagiriam mais rapidamente com a solução ácida e com o esmalte dentário (Fig.5.68).

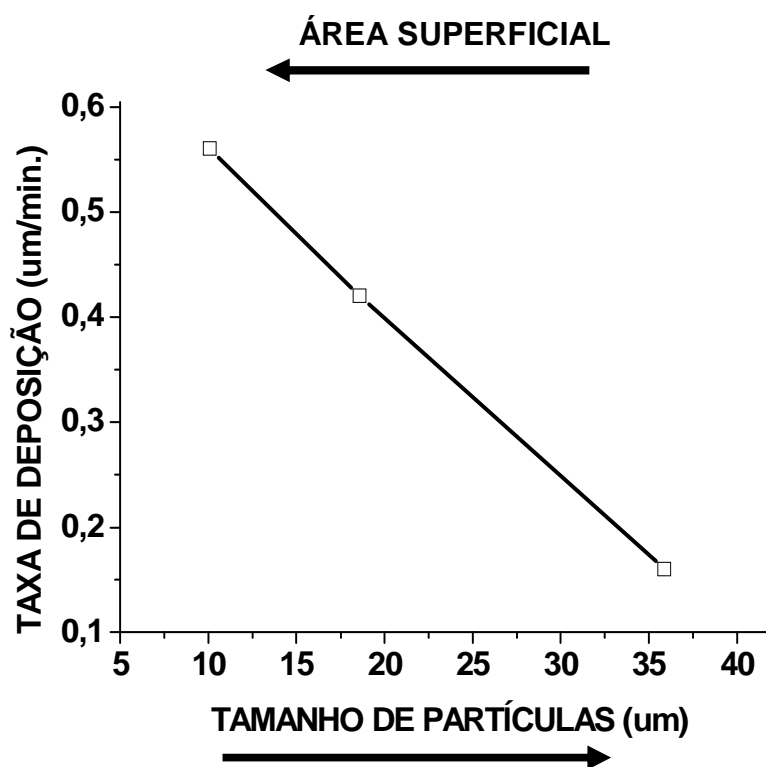


Figura 5.68 A figura mostra o gráfico da velocidade de deposição do recobrimento em relação ao tamanho de diâmetro das partículas de HA.

Os tamanhos diferentes de diâmetro das partículas utilizadas em um mesmo composto levam a um número de contatos maior entre as mesmas. Assim, um empacotamento maior das partículas acontece (PEREIRA e VASCONCELOS, 2003). A espessura final do recobrimento, utilizando um conjunto de partículas de tamanhos diferentes (menores que $38\mu\text{m}$) no mesmo composto, foi semelhante à espessura do recobrimento conseguida apenas com partículas de tamanhos menores.

5.6.5 A MODIFICAÇÃO DO SUBSTRATO

As pastas de F-HA 900 e F- β TCP foram aplicadas aos substratos de dentina, vidro e polipropileno com o objetivo de verificar a formação de recobrimento. As pastas foram removidas por lavagem após 24 horas. As imagens de MEV associadas ao EDS mostraram que a adesão entre os componentes das pastas e os componentes dos substratos variados não ocorreu. As imagens obtidas na região onde as pastas foram aplicadas são idênticas às imagens obtidas em regiões fora da área de aplicação. Além disso, a análise dos espectros da composição química obtida pelo EDS confirmou que apenas os elementos químicos dos substratos existiam nas amostras, na região onde as pastas foram aplicadas. Assim, é possível concluir que a formação do recobrimento de F-CaP acontece em regiões onde existe esmalte dentário, não ocorrendo onde há dentina (Fig. 5.69 e 5.70).

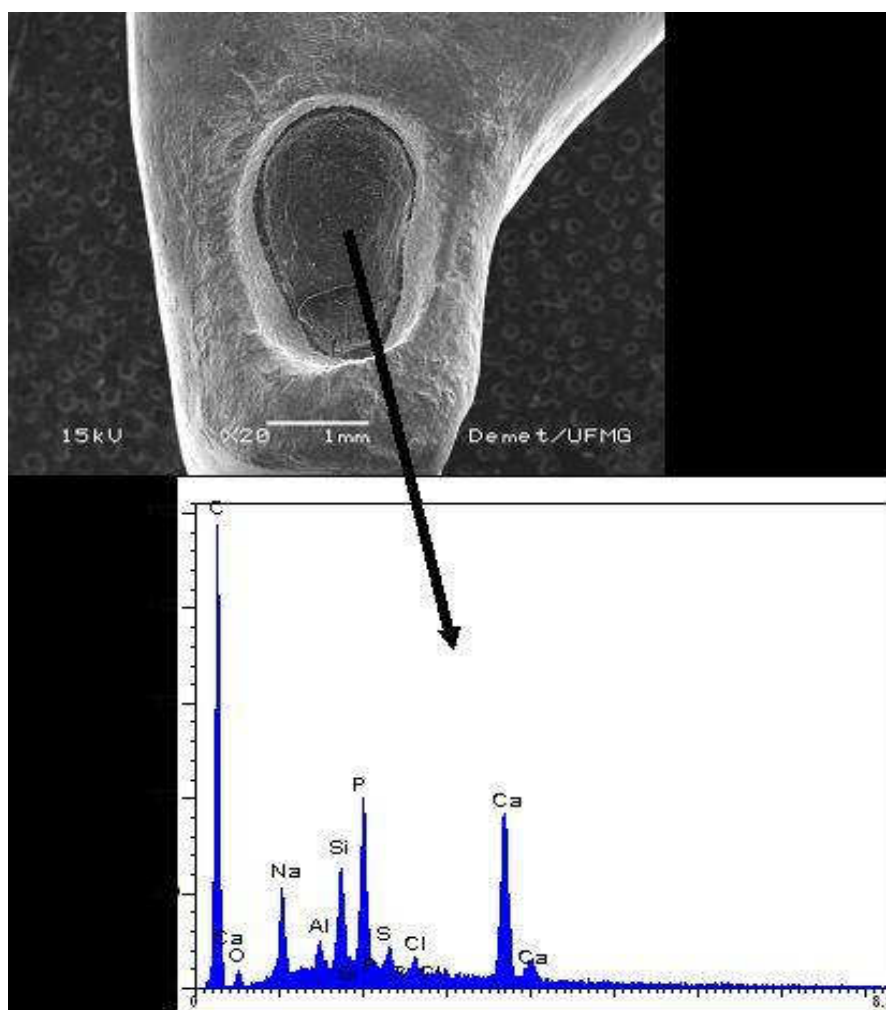


Figura 5.69 Imagem da cavidade na superfície proximal de dente tratado com o recobrimento mostrando que na parede do fundo da cavidade não houve formação de depósito de cristais, o que pode ser confirmado através de análise de EDS, pela presença de carbono (AM 001).

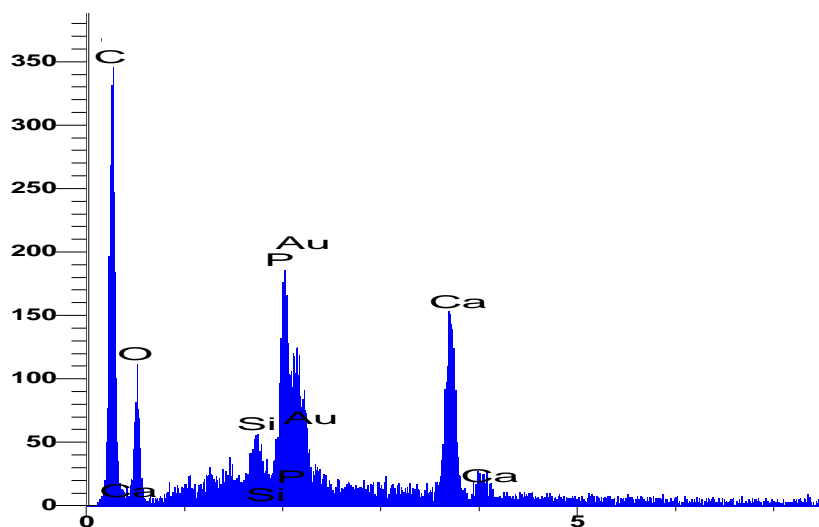


Figura 5.70 Espectro de EDS da dentina (AM 09).

A imagem da superfície proximal da cavidade dentária sugere que a formação da camada de cristais não acontece em superfície de dentina. Nessa amostra, as tentativas de preenchimento da cavidade com o material da pasta de F-HA 900 foram feitas. Porém, como mostra o resultado do espectro de EDS, a região onde a parede da cavidade encontra-se em tecido dentinário não apresentou a camada do recobrimento, pois mostra uma presença marcante de carbono, elemento característico da matriz de colágeno presente na dentina em quantidade grande. Esse elemento não aparece na composição da pasta de F-HA e seu conteúdo é mínimo no esmalte dentário.

A figura 5.71 mostra as imagens do vidro (lâmina para microscopia óptica) na região onde houve e onde não houve a aplicação das pastas de F-CaP e o espectro de EDS correspondente. É possível concluir que a formação de recobrimento neste substrato não aconteceu, pela coincidência das imagens e dos espectros de EDS das regiões onde houve a aplicação de F- β TCP, F-HA 900 e onde não houve aplicação das pastas. A presença de picos pequenos de fosfato e cálcio está relacionada, provavelmente, à retenção mecânica de algumas partículas das pastas pela rugosidade da superfície dos substratos. A presença de um pico grande de silício sugere a composição química do vidro (silicato de sódio com traços de magnésio, alumínio e potássio).

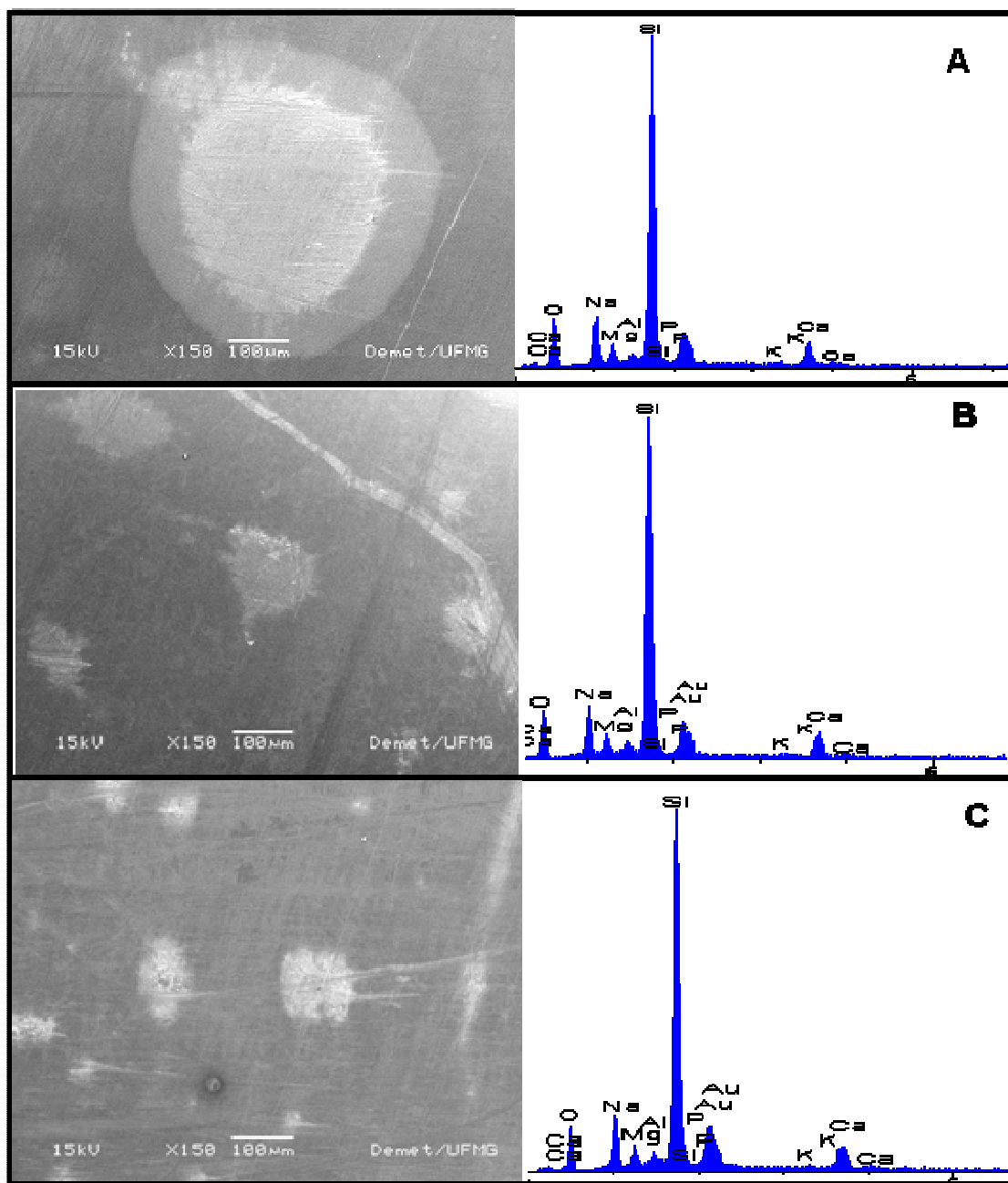


Figura 5.71 A imagem mostra as formações encontradas no vidro na região de aplicação das pastas e o espectro de EDS evidencia a composição química da mesma região. Em A, imagem e espectro de EDS da região de aplicação da pasta de F- β TCP. Na figura B, imagem e espectro de EDS da região de aplicação da pasta de F-HA 900. Em C, imagem e espectro de EDS na região fora de aplicação das pastas (aumento 150 X).

No polipropileno ($-\text{H}_3\text{C}_2\text{CH}_3-$), o mesmo comportamento do recobrimento em relação ao vidro se repetiu. As imagens de MEV da região de aplicação das pastas no polipropileno são iguais às imagens da região onde a aplicação das pastas não ocorreu. Os espectros de

EDS confirmam esta afirmação mostrando um pico grande de carbono da fórmula química do polipropileno e os picos pequenos de cálcio e de fosfato estão presentes por retenção mecânica de fragmentos das pastas (Fig. 5.72).

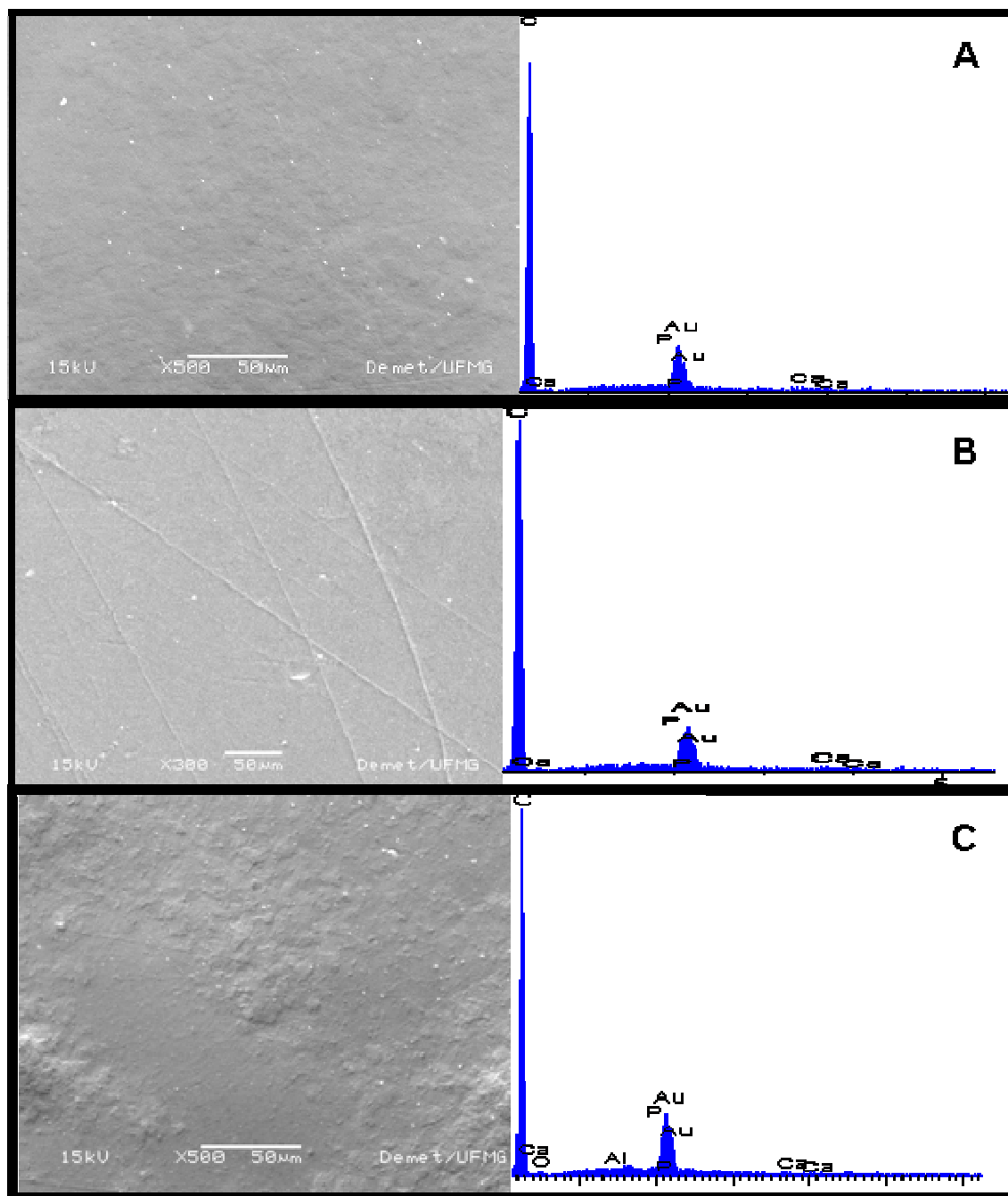


Figura 5.72 Imagem de polipropileno na região de aplicação da pasta de F-βTCP e o espectro de EDS correspondente (A). Imagem de polipropileno na região de aplicação da pasta de F-HA 900 e o espectro de EDS correspondente (B). Em C, imagem e espectro de EDS da região onde não houve aplicação das pastas.

Os substratos diferentes foram utilizados como controle negativo porque a reatividade dos íons existentes nas pastas já era conhecida e o objetivo desta etapa do trabalho foi confirmar a não existência de adesão de biomateriais CaP em superfícies de constituições químicas e estruturais diferentes do esmalte dentário. A figura (Fig. 5.73) mostra o gráfico comparando a espessura do recobrimento encontrado em diferentes substratos como a dentina, o vidro, o polipropileno e o esmalte dentário, deixando evidente o comportamento diferente das pastas diante dos referidos substratos.

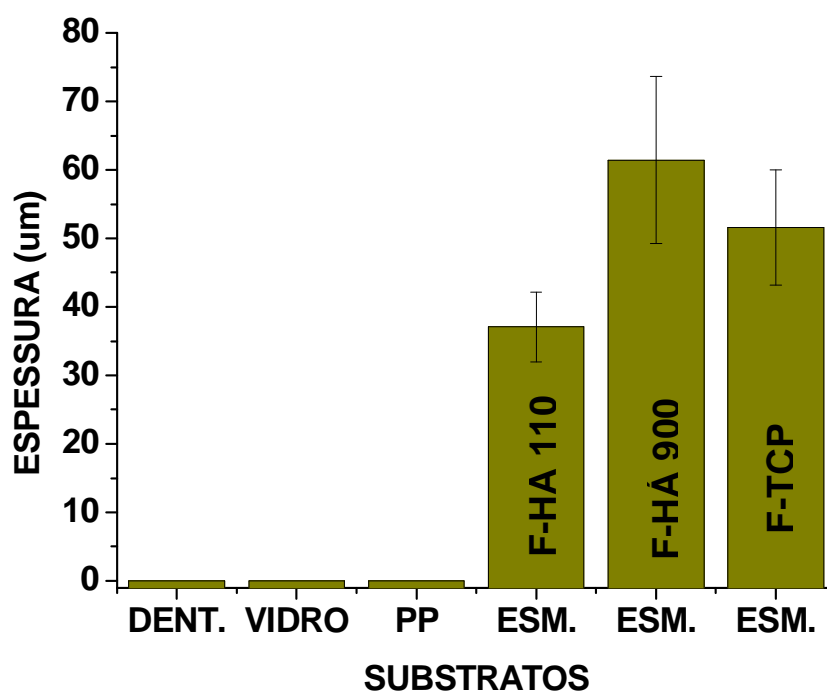


Figura 5.73 A figura mostra o gráfico da espessura do recobrimento relacionada aos substratos diferentes utilizados. DENT. é dentina, PP é polipropileno e ESM. é esmalte.

5.7 A MICRODUREZA VICKERS

Os tecidos dentários reagiram diferentemente frente à endentação causada pela ponta do microdurômetro porque apresentam dureza diferente. A dentina é mais macia que o esmalte, pois este é o tecido mais duro do organismo humano (JONES, 2001). Assim, os testes de microdureza, vistos em MO, mostraram endentações maiores na dentina que no esmalte (Fig. 5.74), concordando com as afirmações da tabela III.3.

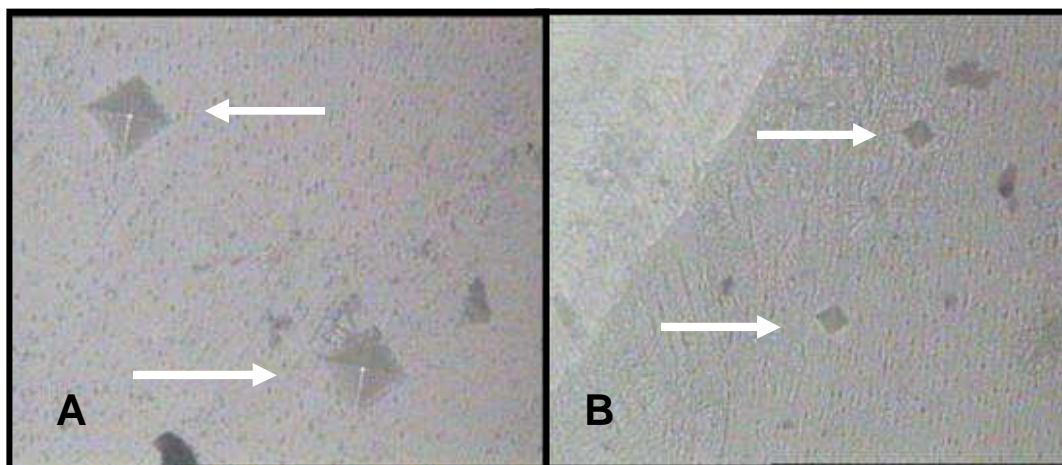


Figura 5.74 Endentações (setas) nas amostras. Em A, endentações na dentina e em B, endentações no esmalte, na mesma escala de aumento de 500 X.

A comparação da microdureza do recobrimento com a microdureza do esmalte dentário natural, da dentina e do acrílico auto-polimerizável utilizado para a acomodação da amostra (Fig. 5.75 e 5.76), como também com a microdureza Vickers de resinas fotopolimerizáveis para restaurações dentárias foi feita. As medidas de microendentações revelaram que a microdureza Vickers da camada de recobrimento de F-CaP foi de 71,6HV, em média. Este resultado revelou que o recobrimento apresentou microdureza intermediária entre a dentina e o esmalte dentário natural. Quando comparado com outros materiais restauradores como o amálgama (120HV), a resina composta (40-120HV) e as ligas de ouro (100-200HV), os resultados de microdureza com o recobrimento foram promissores para a restauração de cavidades em esmalte (Tab. III.3).

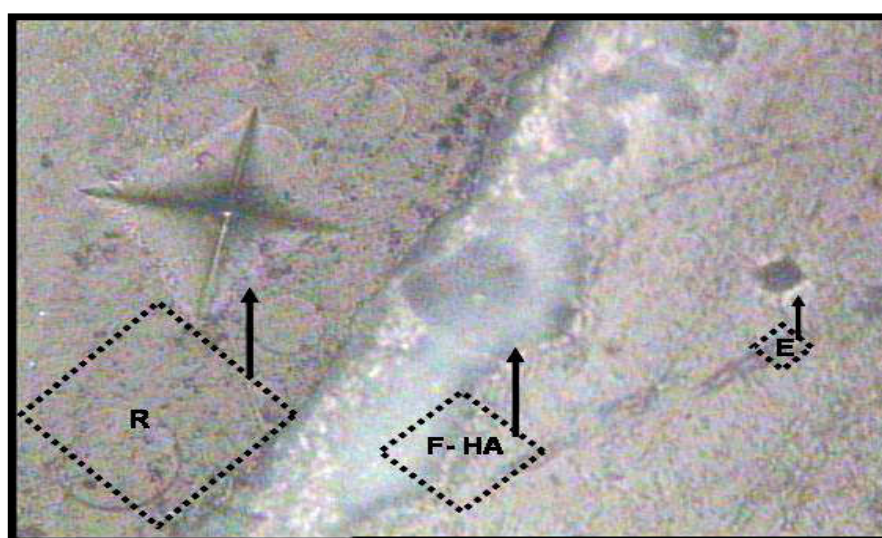


Figura 5.75. As imagens de MO mostram as microendentações do instrumento de testes de microdureza Vickers na superfície da resina de inclusão das amostras (R), na camada do recobrimento (F-HA) e na superfície do esmalte natural (E) (AM 05).

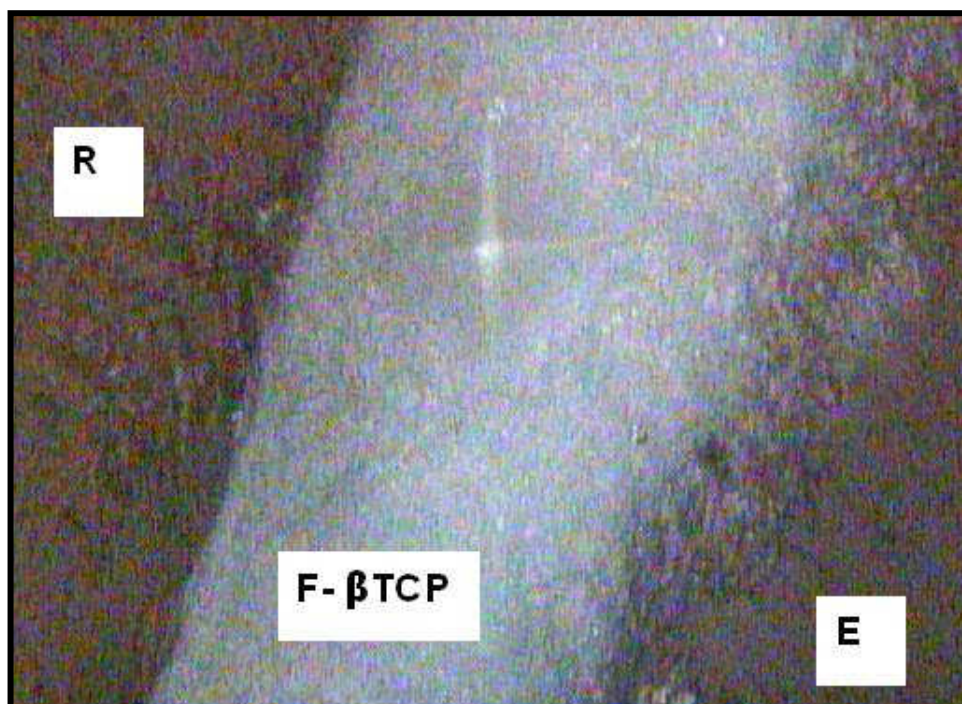


Figura 5.76 A imagem de MO mostra uma microendentação na região do recobrimento de F- β TCP (área esbranquiçada), na AM 16. R é a resina de inclusão da amostra e E é o esmalte dentário.

Uma tabela foi feita com o resultado da microdureza nos recobrimentos dos biomateriais CaP. Esta tabela mostra a proximidade entre as medidas feitas nos recobrimentos. Estes resultados se devem, provavelmente, à disposição semelhante entre os aglomerados de partículas nos biomateriais, ou seja, à estrutura dos mesmos. Como foi observado em imagens anteriores (Fig. 5.54), a estrutura dos biomateriais F-CaP deste trabalho apresentou semelhança no formato, tamanho e disposição estrutural de aglomerados de partículas. Assim, os resultados do teste de microdureza Vickers foram apresentados em tabela única (Tab. V.10).

Os testes de microdureza Vickers não foram executados nas amostras de F-HA 110 pela espessura pequena das mesmas. A média dos resultados das endentações nas amostras de F-HA 900 e de F- β TCP foi de 71,6HV, com o desvio padrão de 9,1 .

Tabela V.10
A Microdureza Vickers dos biomateriais nos recobrimentos de CaP

AMOSTRAS	MICRODUREZA VICKERS	
	F- β TCP	F-HA 900
AM 04	71,6	68,0
AM 05	63,3	69,1
AM 06	60,0	--
AM 07	--	71,8
AM 08	--	86,0
AM 09		76,0 71,5
AM 10	--	81,9
AM 11	89,7	--
AM 12	--	59,1
AM 13	--	67,3 62,9
AM 14		84,2 84,0
AM 15	68,9	--
AM 16	68,0	--
AM 17	65,4	--
AM 18	63,2	--

A tabela V.11 mostra os resultados dos testes de microdureza dos tecidos dentários e das resinas compostas utilizadas como material temporário (resina auto-polimerizável) e como material restaurador (resina foto-polimerizável). O material resultante do processo de mimetização do esmalte dentário foi considerado mais fraco que o esmalte natural, concordando com trabalho anterior (HSC, 2005). O biomimetismo do esmalte dentário utilizando amelogeninas, proteína que origina o esmalte, mostra uma microdureza de 21% do esmalte dentário natural (FONG, 2003). Neste trabalho, os resultados dos testes no recobrimento mostraram uma microdureza de 18% quando comparados ao esmalte natural,

embora estudo anterior tenha relatado aumento de resistência ao desgaste do esmalte sintético em trabalho semelhante (YAMAGISHI, 2005). Os resultados da tabela V.12 mostram a comparação entre a microdureza dos tecidos dentários e o recobrimento.

Tabela V.11

As medidas da microdureza Vickers dos tecidos dentários (dentina e esmalte), da resina auto-polimerizável e da resina foto-polimerizável.

MATERIAL	MICRODUREZA VICKERS		
Esmalte	396,0	355,5	388,7
Dentina	70,4	61,8	64,5
Resina auto-polimerizável	18,7	18,8	18,5
Resina foto-polimerizável	79,1	84,4	82,1

Tabela V.12

A média da microdureza Vickers dos tecidos dentários (dentina e esmalte), do recobrimento, da resina auto-polimerizável e da resina foto-polimerizável.

MATERIAL	MICRODUREZA VICKERS
Esmalte	355 - 396
Dentina	61 - 70
Recobrimento	59 - 86
Resina auto-polimerizável	18
Resina foto-polimerizável	79-84

Os resultados do teste de microdureza Vickers mostraram uma aproximação da média da microdureza do recobrimento com a microdureza dos biomateriais restauradores

odontológicos como a resinas compostas (Tab. III.3). O recobrimento de F-CaP pode, potencialmente, ser utilizado em regiões de esmalte que não estejam submetidas diretamente a grandes esforços mastigatórios, como regiões proximais, V, L e cervicais, tanto em dentes anteriores como posteriores. O recobrimento pode ser utilizado também em áreas pequenas, nas regiões onde as forças mastigatórias são maiores, como a superfície oclusal dos dentes posteriores vedando sulcos e fissuras.

5.8 OS TESTES ESTATÍSTICOS

5.8.1 A COMPARAÇÃO ENTRE A ESPESSURA DOS RECOBRIMENTOS

A partir dos valores medidos de espessura dos recobrimentos, as análises estatísticas foram realizadas determinando-se os valores médios das espessuras e seus respectivos desvios padrão e intervalos de confiança com 95% de confiabilidade. Na tabela V.13 estão apresentados esses valores para os recobrimentos em estudo.

Tabela V.13

Resultados da análise estatística das medidas das espessuras obtidas para os recobrimentos em estudo.

MATERIAL	ESPESSURA MÉDIA (μm)	DESVIO PADRÃO (μm)	INTERVALO DE CONFIANÇA (95%) (μm)
F-HA 110	35	6	(31, 39)
F-HA 900	62	9	(56, 69)
F- β TCP	51	11	(43, 59)

Analisando os valores das espessuras médias, apresentados na tabela V.13, verifica-se que a espessura obtida para o recobrimento F-HA 900 foi maior em comparação com as demais e que o recobrimento que apresentou menor espessura foi o F-HA 110. No entanto, quando se avalia o desvio padrão e o intervalo de confiança, é possível observar uma pequena interposição dos valores de espessura entre os recobrimentos de F-HA 900 e de F- β TCP dando indícios de que ambos possam não ser estatisticamente diferentes.

Nesse caso faz-se necessário uma análise estatística denominada teste de igualdade das médias que é usado para avaliar, estatisticamente, se os valores médios obtidos são iguais ou não. O teste de hipótese empregado nesta análise é (MONTGOMERY,1991):

$$H_0: \mu_1 = \mu_2 \text{ (as médias são iguais)}$$

$$H_1: \mu_1 \neq \mu_2 \text{ (as médias são diferentes).}$$

O critério de rejeição de H_0 é: $|t_0| > t_{\alpha/2, \nu}$, onde t_0 é dado com o auxílio das equações abaixo:

$$t_0 = \frac{\bar{Y}_1 - \bar{Y}_2}{S_P \sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}}} \quad S_P^2 = \frac{(n_1 - 1)S_1^2 + (n_2 - 1)S_2^2}{(n_1 + n_2 - 2)} \quad \nu = n_1 + n_2 - 2$$

onde: μ_1 e μ_2 são as médias das populações 1 e 2, respectivamente; \bar{Y}_1 e \bar{Y}_2 são as médias das amostragens das populações 1 e 2; S_1 e S_2 são os desvios padrão das populações 1 e 2; n_1 e n_2 são o número utilizado de amostras das populações 1 e 2; $t_{\alpha/2, \nu}$ é um valor tabelado de acordo com a distribuição de Student; ν é o grau de liberdade; α é a confiabilidade do teste. A tabela V.14 mostra os resultados das análises estatísticas de igualdade das médias.

Tabela V.14

Resultados dos testes de igualdade das médias para os diferentes recobrimentos.

	$H_0: \mu_1 = \mu_2$ $H_1: \mu_1 \neq \mu_2$		Critério de rejeição de $H_0: t_0 > t_{\alpha/2, \nu}$							
	μ_1	μ_2	S_1	S_2	S_P	n_1	n_2	t_0	ν	$t_{\alpha/2, \nu}$
F-HA 110 x F-HA 900	35	62	6	9	7,64853	10	10	-7,894	18	2,101
F-HA 110 x F-βTCP	35	51	6	11	8,86002	10	10	-4,038	18	2,101
F-HA 900 x F-βTCP	62	51	9	11	10,0499	10	10	2,447	18	2,101

A tabela V.14 mostra que, estatisticamente, as médias são diferentes. Até mesmo aquelas observadas para os recobrimentos de F-HA 900 e de F-βTCP mostraram-se diferentes uma vez que o teste de hipótese H_0 foi rejeitado, ou seja $|t_0|$ foi maior do que $t_{\alpha/2, \nu}$.

5.8.2 A CORRELAÇÃO ENTRE O TAMANHO DAS PARTÍCULAS E A ESPESSURA DOS RECOBRIMENTOS

Os dados apresentados na tabela V.15 que retratam três valores medidos de espessuras de recobrimento em função do tamanho das partículas utilizadas para a obtenção dos mesmos foram plotados no gráfico apresentado na figura 5.77.

Tabela V.15

Valores de espessuras de recobrimentos em função dos tamanhos das partículas.

TAMANHO (Ø)	ESPESSURA (µm)		
35,9µm	22,8	16,9	30,5
18,6µm	45,0	56,0	54,3
10,1µm	61,6	72,0	71,6

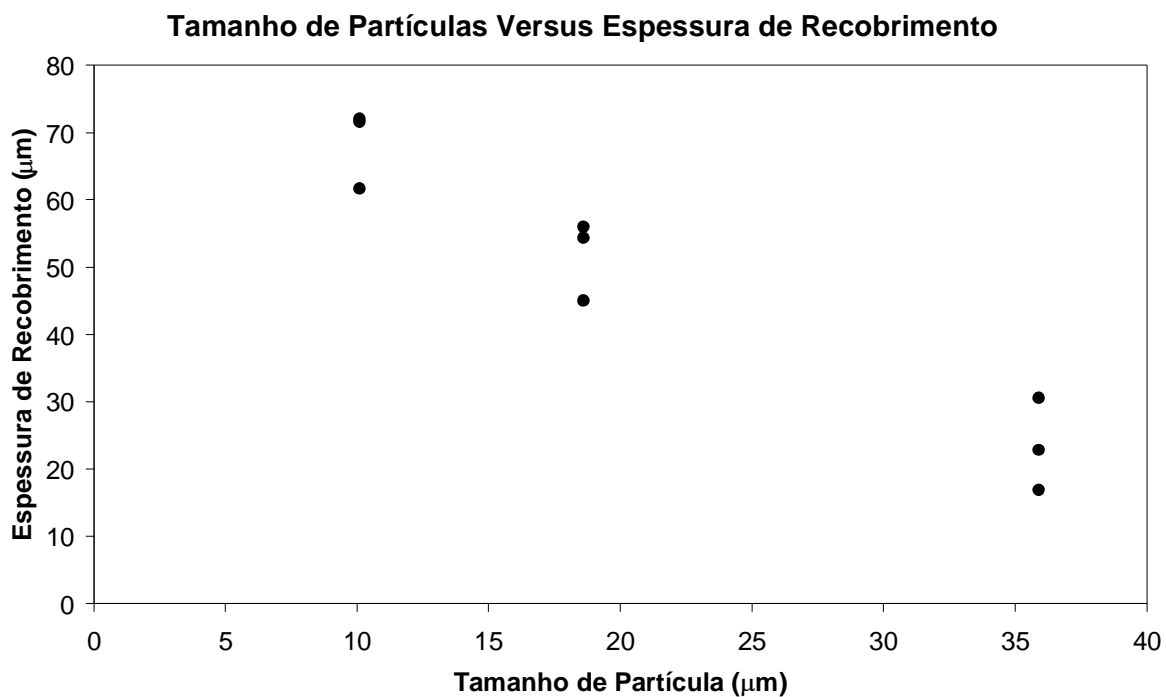


Figura 5.77 A figura mostra o gráfico de tamanho de partícula em função da espessura dos recobrimentos.

O gráfico da figura 5.77 indica que, nessa faixa estudada, há uma tendência a redução da espessura do recobrimento com a utilização de partículas com tamanho maior, ou seja, parece haver uma correlação inversa entre tamanho de partícula e espessura de recobrimento.

Uma maneira de se verificar a veracidade desse fato é analisar se as médias das espessuras obtidas para cada tamanho de partícula utilizada são estatisticamente iguais e, caso não o sejam, estaríamos comprovando a correlação observada. A tabela V.16 mostra o resultado dessa análise.

Tabela V.16

Resultados dos testes de igualdade das médias para os dados de espessura de recobrimento em função do tamanho das partículas.

	$H_0: \mu_1 = \mu_2$		$H_1: \mu_1 \neq \mu_2$							
	μ_1	μ_2	S_1	S_2	S_P	n_1	n_2	t_o	ν	$t_{\alpha/2, \nu}$
$P_{35,9}$ X $P_{18,6}^*$	23	52	7	6	6,519202	3	3	-5,448	4	2,776
$P_{35,9}$ X $P_{10,1}^*$	23	68	7	6	6,519202	3	3	-8,454	4	2,776
$P_{18,6}$ X $P_{10,1}^*$	52	68	6	6	6	3	3	-3,266	4	2,776

* $P_{35,9}$, $P_{18,6}$ e $P_{10,1}$ correspondem as partículas com tamanho 35,9 μm , 18,6 μm e 10,1 μm , respectivamente.

Os resultados apresentados na tabela V.16 mostram que as médias são diferentes, comprovando a correlação inversa entre tamanho de partículas e espessura do recobrimento.

Outra maneira de comprovar a possível correlação observada na figura 5.78 é empregando uma análise de regressão linear simples. Uma vez os dados se ajustando bem a uma reta

fica confirmada a correlação. A seguir (tabela V.17) estão apresentados os resultados da análise estatística de regressão linear realizada utilizando os softwares MINITAB e STATISTICA.

Tabela V.17
Resultados da regressão linear dos dados de espessura em função do tamanho das partículas

Equação de regressão			ESP = 85.1 - 1.73 TP*		
Predição	Coef	Stdev	t-ratio	p-level	IC 95%
Constante	85,083	4,364	19,49	0,000	(75; 95)
TP	-1,7288	0,1814	-9,53	0,000	(-2,2; -1,3)
s = 5.842		R-sq = 92.8%		R-sq(adj) = 91.8%	
Análise de variância					
FONTE	DF	SS	MS	F	p-level
Regressão	1	3100.0	3100.0	90.84	0.000
Erro	7	238.9	34.1		
Total	8	3338.9			

* onde: ESP é a espessura do recobrimento e TP é o tamanho da partícula.

Observamos que o modelo explica em torno de 92% dos dados que todas as constantes estimadas passaram no teste do p-valor ($p\text{-level} < 0,025$), ou seja, as hipóteses $H_0: \beta_0 = \beta_{0,0}$ e $H_0: \beta_1 = \beta_{1,0}$ (que correspondem a um bom ajuste das constantes β_0 e β_1) não podem ser rejeitadas. A análise de variância, também mostrada na tabela V.17, mostra que o modelo proposto explica bem os dados experimentais pois p-valor (p-level) é menor do que o nível de significância que é de 0,025.

A análise dos resíduos (figura 5.78) comprovou a suposição de que os resíduos apresentam uma distribuição normal com média zero e variância constante e que não são correlacionados. Isso indica que o modelo linear proposto se ajusta bem aos dados experimentais.

Gráfico de Distribuição de Resíduos

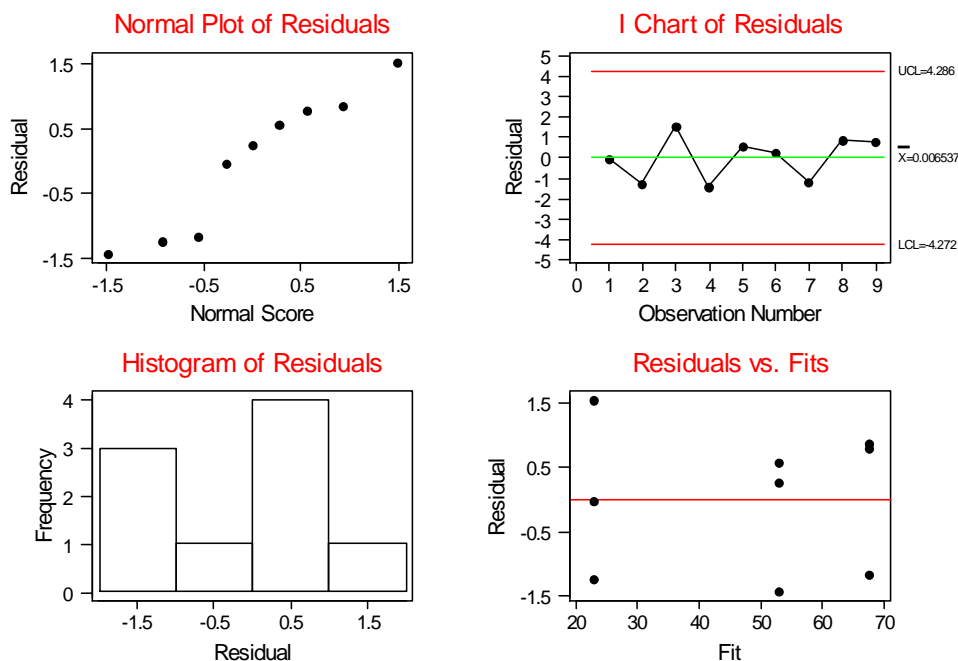


Figura 5.78 A figura mostra o gráfico de distribuição de resíduos para o modelo de regressão linear de espessura de recobrimento em função do tamanho das partículas.

A figura 5.79 mostra o gráfico contendo os dados experimentais e o modelo proposto para descrever o comportamento da espessura dos recobrimentos em função do tamanho das partículas para a faixa estudada. Esse gráfico associado aos resultados da análise de regressão linear dos dados experimentais comprovam a correlação inversa entre a espessura do recobrimento e o tamanho das partículas.

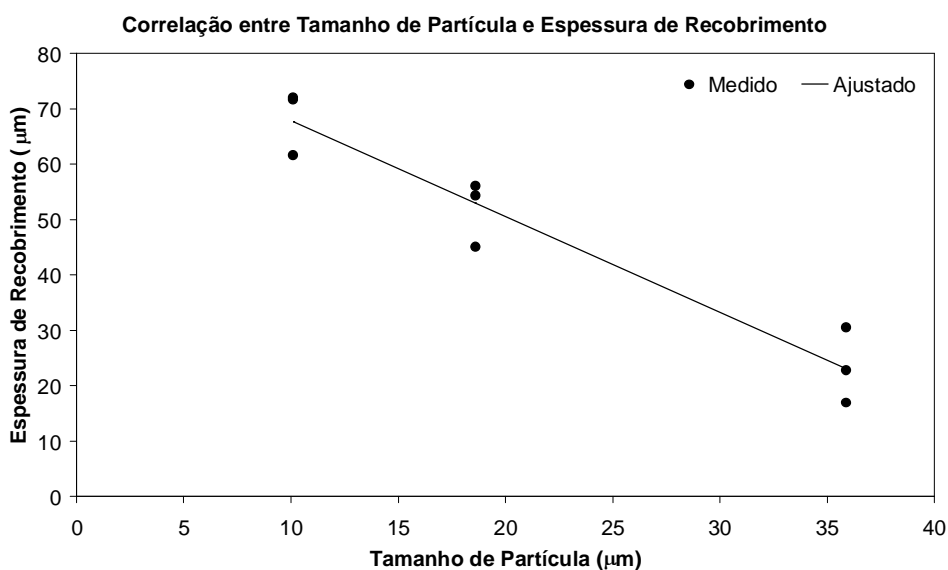


Figura 5.79 A figura mostra o gráfico Gráfico dos valores medidos e do modelo proposto para descrever o comportamento da espessura

Assim pode-se afirmar que, dentro da faixa estudada, o emprego de partículas menores leva à produção de recobrimentos mais espessos e, ao contrário, o emprego de partículas maiores leva à produção de recobrimentos mais finos.

CAPÍTULO 6: CONCLUSÕES

O conjunto de resultados deste trabalho permitiu as conclusões a seguir.

6.1 CONCLUSÕES RELACIONADAS À OBTENÇÃO DOS PÓS DE CaP

Alguns parâmetros de síntese foram modificados e isto permitiu a formação de materiais CaP distintos variando da HA pura ao β TCP puro, com formação de material bifásico HA / β TCP entre as duas fases, mesmo quando se utilizou a mistura estequiométrica para a formação de HA. O tratamento térmico, a ordem de adição dos reagentes, o pH das soluções, a velocidade da agitação magnética e a molaridade das soluções foram importantes para a obtenção do material específico:

- em relação ao tratamento térmico, a secagem do biomaterial a 110°C levou à formação de HA com proporção de 43%, em média, de material amorfo. O tratamento térmico a 900°C levou à formação de HA na R1, o tratamento térmico a 1000°C levou à formação de β TCP na R2;
- a ordem de adição dos reagentes foi importante para a obtenção de HA e β TCP, pois quando a solução de fosfato foi adicionada à solução de cálcio favoreceu a formação de HA e quando a solução de cálcio foi adicionada à solução de fosfato favoreceu a formação de β TCP;
- quando se variou o pH, a velocidade de agitação magnética e a molaridade das soluções, a formação de material bifásico HA / β TCP aconteceu;
- em relação às duas rotas estudadas, a R1 mostrou-se a melhor rota para a obtenção de materiais CaP pela utilização de menor número de reagentes e pelo menor tempo de mistura. Além disso, favoreceu a formação de HA. A R2 favoreceu a formação de β TCP.

6.2 CONCLUSÕES RELACIONADAS À OBTENÇÃO DOS RECOBRIMENTOS DE F-CaP

A obtenção das pastas dos biomateriais F-CaP e dos recobrimentos aconteceu em condições ambientais, ideal para os procedimentos odontológicos. Os biomateriais desenvolvidos apresentaram composição similar ao esmalte dentário natural, pelos

espectros de EDS e foi chamado de recobrimento de F-CaP. Esta camada foi produzida diretamente sobre a superfície do dente como se emergisse da mesma, utilizando cinco reagentes disponíveis comercialmente no mercado nacional, de custo baixo e que podem ser manipulados em condições ambientais e em laboratórios com equipamentos básicos.

A utilização da solução A (ácida) provavelmente ionizou a superfície do esmalte dentário natural e as pastas de F-CaP. Quando estes dois compostos (HA do esmalte e pasta de F-CaP) foram colocados em contato, interações iônicas ocorreram através de uma reação de dissolução / precipitação. O crescimento de uma camada de recobrimento de fosfato de cálcio, com ânions fluoreto, aconteceu, mostrando uma interface com modificação de estrutura e unida fortemente ao esmalte. A adesão entre o recobrimento e a estrutura dentária, necessária para a aplicação de adesivos dentários ou para restauração de lesões de cárie em esmalte foi conseguida. A tentativa de remoção do recobrimento com instrumentos odontológicos manuais não foi possível porque o biomaterial desintegrou. Esta evidência sugeriu a ligação química do recobrimento ao esmalte natural.

Os parâmetros modificados levaram a otimização na obtenção do recobrimento. O aumento da espessura do mesmo foi conseguido com o aumento do número de aplicação das pastas de F-CaP (técnica incremental), com a utilização do biomaterial F-CaP mais cristalino, com a utilização do biomaterial F-CaP menos solúvel e com a utilização de biomateriais F-CaP com área superficial específica maior, ou seja, com tamanho de diâmetro de partículas menor. A utilização da pasta de F-HA 900 com partículas menores e em oito aplicações apresentou os melhores resultados;

Outras conclusões foram:

- em imagens de radiografias odontológicas, o recobrimento mostrou a mesma densidade do esmalte natural;
- em fotografias, o recobrimento apresentou aspecto esbranquiçado e opaco imediatamente após a aplicação. Porém, após o polimento, apresentou aspecto brilhante semelhante ao esmalte natural;
- em relação à coloração final, o recobrimento mostrou-se mais claro que o esmalte natural, medindo A1 na escala de cor odontológica;

- a estrutura do biomaterial encontrado no recobrimento é um aglomerado de formato esférico com partículas esféricas, diferente do esmalte natural que apresentou aglomerados de partículas alongadas em estrutura de prismas;
- a interface entre o esmalte natural e o recobrimento desenvolvido mostrou a transformação gradual da estrutura prismática em aglomerados arredondados;
- a espessura conseguida foi suficiente para restaurar lesões de cárie incipientes em esmalte dentário;
- em imagens de AFM, o tamanho das partículas no esmalte natural foi de, aproximadamente, 25nm enquanto que no recobrimento, as partículas apresentaram o tamanho de, aproximadamente, 50nm;
- os testes de microdureza Vickers mostraram similaridade entre a dentina, as resinas fotopolimerizáveis e o recobrimento, sendo que os resultados para este alcançaram, aproximadamente, 19% da microdureza do esmalte natural.
- não houve adesão de recobrimento em áreas de dentina, vidro e polipropileno, comprovadas por imagens de MEV e espectros de EDS.

As análises estatísticas mostraram que as médias das espessuras dos recobrimentos de F-HA 110, F-HA 900 e F- β TCP são diferentes, relacionando o biomaterial F-HA 900 a recobrimentos com espessura maior. Em relação ao tamanho do diâmetro de partículas, dentro da faixa estudada, pode-se concluir que o emprego de partículas menores leva à produção de recobrimentos mais espessos.

A ausência de utilização de instrumentos rotatórios ou manuais odontológicos em lesões de cárie incipientes ocasionará um tratamento silencioso, potencialmente sem dor e, conseqüentemente, aproximando o paciente do consultório odontológico.

Embora a técnica de recobrimentos com biomateriais F-CaP em esmalte dentário pareça simples, é muito sensível a proporção dos reagentes nas pastas e a velocidade de mistura dos mesmos. Além disso, a complexidade das reações químicas necessita de esclarecimento maior.

CAPÍTULO 7: CONTRIBUIÇÕES ORIGINAIS AO CONHECIMENTO

Este trabalho desenvolveu um recobrimento à base de biomateriais de F-CaP sobre a superfície do esmalte dentário que atingiu a espessura de 76,6 μ m. Os biomateriais utilizados foram CaP amorfo (F-HA 110), CaP cristalino (F-HA 900) e F- β TCP. Estes biomateriais tiveram o íon F⁻ incorporado em sua estrutura para melhorar as propriedades mecânicas dos mesmos e foram transformados em pasta com a adição de solução ácida. A técnica incremental de restaurações odontológicas com materiais compactáveis foi utilizada para a aplicação das pastas na superfície do esmalte dentário. A caracterização das amostras evidenciou a formação do biomaterial que, potencialmente, poderá restaurar ou prevenir dentes danificados por lesões de cárie ou fraturas, por apresentar estética semelhante ao esmalte natural e microdureza semelhante a alguns biomateriais restauradores odontológicos. Assim, alguns procedimentos clínicos na Prevenção Odontológica, Dentística Restauradora, Prótese Dentária e Ortodontia poderão empregar a pasta de F-CaP.

Além disso, três artigos baseados neste trabalho já foram publicados:

SANTOS, M. H.; OLIVEIRA, M.; SOUZA, L. P. F.; MANSUR, H. S.; VASCONCELOS, W. L. Synthesis control and characterization of hydroxyapatite prepared by wet precipitation process. **Materials Research**, v.7, n.4, p.625-630, 2004.

MANSUR, H. S.; OLIVEIRA, M.; SANTOS, D. B.; BUONO, V. T. L.; MANSUR, A. A. P. Development, characterization and production of calcium phosphate bioceramic phases HA/ β TCP based on synthesis parameters. **Journal of Australasian Ceramics Society**, v.42, n.2, p.31-34, 2006.

OLIVEIRA, M.; MANSUR, H. S. Synthetic tooth enamel: SEM characterization of a fluoride hydroxyapatite coating for dentistry applications. **Materials Research**, v.10, n.2, 2007.

CAPÍTULO 8: RELEVÂNCIA DOS RESULTADOS

Por meio da utilização da pasta de F-CaP no esmalte dentário uma nova alternativa para o tratamento odontológico pode ser estabelecida. Uma camada de recobrimento é depositada na superfície dos dentes e permanece aderida. A adesão química da pasta ao esmalte dentário é sugerida. Os biomateriais odontológicos existentes atualmente apresentam vantagens e desvantagens, mas nenhum deles aproxima-se das estruturas dentárias em relação à composição química. O recobrimento de F-CaP apresenta similaridade com o esmalte dentário no aspecto da composição, ultrapassando em qualidades como estética e adesão. Além disso, apresentou microdureza similar a alguns biomateriais restauradores como as resinas foto-polimerizáveis, biomateriais utilizados com frequência grande na Odontologia. Assim, este recobrimento poderá, potencialmente, ser utilizado como biomaterial restaurador para lesões de cárie em esmalte dentário, para clareamento dentário, para proteção do esmalte antes de procedimentos restauradores ou ortodônticos.

CAPÍTULO 9: TRABALHOS FUTUROS

O emprego das pastas de biomaterial de F-CaP na Odontologia requer estudos mais profundos. Para isso, trabalhos para a melhoria das propriedades mecânicas e físicas, da espessura do recobrimento e menor tempo de aplicação são necessários, tais como:

- Testes de propriedades mecânicas como resistência a tração e compressão com posterior observação ao MEV;
- Aumento de espessura com testes em temperaturas diferentes, partículas menores e biomateriais mais cristalinos;
- Aumento da microdureza do recobrimento promovendo o crescimento epitaxial dos cristais;
- Incorporação de flúor na quantidade exata para aumento máximo da resistência do recobrimento.
- Aumentar o pH das pastas para compatibilizar com a utilização em tecidos moles.

Com a utilização da pasta de F-CaP o procedimento de restauração de lesões de cárie incipientes e de cavitações pequenas deve ser desenvolvido em trabalhos futuros, juntamente com outras aplicações como:

- vedamento de cicatrículas e fissuras na superfície oclusal, lingual e vestibular dos dentes decíduos e permanentes recém-erupcionados e em oclusão;
- restauração de cavidades que atinjam somente o esmalte dentário pela colocação de camadas sucessivas da pasta de F-CaP;
- formação de uma camada mais resistente de recobrimento antes da cimentação de restaurações metálicas e antes das restaurações de resinas compostas em cavidades que não atinjam a dentina. Assim, após a fixação da restauração, evitaria-se o aparecimento de lesões de cárie recorrentes na interface esmalte-restauração;
- substituição do procedimento de clareamento dentário, proporcionando um branqueamento melhorado da superfície dentária vestibular;
- substituição das facetas de porcelana e de resina composta, evitando o desgaste grande da superfície vestibular dos dentes;
- recobrimento de desgastes no esmalte;

- resistência suficiente para a colagem ortodôntica e prevenção de danos ao esmalte sadio.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AFSHAR, A. *et al.* Some important factors in the wet precipitation process of hydroxyapatite. **Materials & design**. v.24, p.197-202, 2003.

ALISATOS, A. T. Biomineralization: naturally aligned nanocrystals. **Science magazine**. v.289, n.5480, p.736-737, 2000.

ANDRADE, M.; TESCAROLLO, A. Estranhos no ninho. **Revista ABO Nacional**. v.14, n.5, p.260-271, 2006.

ANUSAVICE, K. J. **Phillips: materiais dentários**. Tradução por Édson José Lima Moreira. 10. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1998. Cap.4, p.28-43.

AOBA, T. *et al.* Fluoride and apatite formation *in vivo* e *in vitro*. **Journal of Electron Microscopy**. v.52, n.6, p.615-625, 2003.

ARTUN, J.; BERGLAND, S. Clinical trials with crystal growth conditioning as an alternative to acid-etch enamel pretreatment. **American Journal of Orthodontics**, v.85, n.4, p.333-340, 1984.

ASKELAND, D. R. **The science and engineering of materials**. 3.ed. PWS Publishing, 1994. 263p.

BET, M. R. **Preparação e caracterização de biocerâmicas compostas de colágeno e sais de fosfato de cálcio**. São Carlos: Instituto de Química de São Carlos-USP, 1995. 62p. (Dissertação, Mestrado em Ciências, Área de concentração em Química Analítica).

BHADANG, K. A.; GROSS, K. A. Influence of fluorapatite on the properties of thermally sprayed hydroxyapatite coatings. **Biomaterials**, v.25, p.4935-4945, 2004.

BISHARA, S. E.; JAKOBSEN, J. R. A comparative study of the debonding strengths of different ceramic brackets, enamel conditioners, and adhesives. **American Journal of Orthodontics and Dentofacial Orthopedics**, v.104, n.2, p.170-179, 1993.

BISHARA, S. E. *et al.* Effect of changing enamel conditioner concentration on the shear bond strength of a resin-modified glass ionomer adhesive. **American Journal of Orthodontics and Dentofacial Orthopedics**, v.118, n.3, p.311-316, 2000.

BLUNK, T.; GÖPFERICH, A. Biomimetic polymers. **Biomaterials**. v.24, p.4335, 2003.

BRANTLEY, W. A.; ELIADES, T.; LITSKY, A. S. Mechanics and Mechanical Testing of Orthodontics Materials. In: BRANTLEY, W. A. e ELIADES, T. **Orthodontic Materials – Scientific and Clinical Aspects**. New York: Ed. Thieme Stuttgart. 2001. Cap. 2. p.27-48.

BRANTLEY, W. A. Structures and Properties of Orthodontic Materials. In: BRANTLEY, W. A. e ELIADES, T. **Orthodontic Materials – Scientific and Clinical Aspects**. 1. ed. New York: Ed. Thieme Stuttgart. 2001. Cap. 1. p.1-26.

BRAZZALLE, J. F. **Apostila de Fotografia Clínica**. Departamento de Ortodontia e Odontopediatria. Faculdade de Odontologia. Curso de Odontologia. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1988.

BRÈS, E. F.; HUTCHINSON, J. L. Surface structure study of biological calcium phosphate apatite crystals from human tooth enamel. **Wiley InterScience**. p.433-440, 2002.

CALLISTER Jr, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: uma introdução**. Tradução por Sérgio Murilo Stamile Soares. 5.ed. Rio de Janeiro: LTC- Livros Técnicos e Científicos, 2002. 589 p.

CARVALHO, R. M. Ionômero de vidro. **Maxi-odonto: Dentística**, v.1, n. 5, p.1-61, 1995.

CARVALHO, R. M. Adesivos dentinários - fundamentos para a aplicação clínica. **Revista de Dentística Restauradora**, v.1, n.2, p.62-96, 1998.

CAZALBOU, S. *et al.* Ion exchange in apatites for biomedical applications. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**. v.16, p.405-409, 2005.

CEHRELI, Z. C.; ALTAY, N. Effects of a nonrinse conditioner and 17% ethylenediaminetetraacetic acid on the etch pattern of intact human permanent enamel. **Angle Orthodontics**, v.70, n.1, p.22-27, 2000.

CHANG, M. C.; KO, C-C.; DOUGLAS, W. H. Preparation of hydroxyapatite-gelatin nanocomposite. **Biomaterials**, v.24, n.17, p.2853-2862, 2003.

CHEN, H. *et al.* Self-assembly of synthetic hydroxyapatite nanorods into an enamel prism-like structure. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 288, n.1, p.97-103, 2005.

CHENG, Z. H. *et al.* FTIR study on incorporation of CO₂ into calcium hydroxyapatite. **Journal of Chemistry Society, Faraday Trans.** v.94, n.10, p.1501-1505, 1998.

CHERNG, M.; TAKAGI, S.; CHOW, L. C. Redution in dentin permeability using a calcium phosphate slurry. **Journal of Dental Research**. v.83, 2004.

CIMM. Disponível em:
www.cimm.com.br/cimm/construtordepaginas/htm/3_24_7430.htm. Acesso em: 11 de outubro de 2006.

COD Conservative Operative Dentistry. Disponível em:
<www.dent.unc.edu/portfolios/bayne/dental%2Dmaterials/Bonding-HO.pdf>. Acesso em: 23 de agosto de 2005.

COLAOB. CONGRESSO LATINO AMERICANO DE ÓRGÃOS ARTIFICIAIS E BIOMATERIAIS 2004 e 2006. *Anais...*

CORNELL. Disponível em:
<www.mse.cornell.edu/courses/engri119/Class_Notes/structure_of_teeth.html>. Acesso em: 14 de outubro de 2003.

CRAIG, R. G.; POWERS, J. M. e WATAHA, J. C. **Dental Materials-properties and manipulation**. 7.ed. St. Louis: Mosby, 2000. 327p.

Dentalmaterials. Disponível em: <www.dentalmaterials.html>. Acesso em: 18 de agosto de 2005.

Dmaterials. Disponível em:
<www.dent.unc.edu/portfolios/bayne/dental%2Dmaterials/Bonding-HO.pdf>. Acesso em: 30 de março de 2005.

DUSCHNER, H.; GOTZ, H.; OGAARD, B. Fluoride-induced precipitates on enamel surface and subsurface areas visualized by electron microscopy and confocal laser scanning microscopy. **European Journal of Oral Science**. v.105, p.466-472, 1997.

EBTDC. Disponível em: <www.evidencebasedtreatmentdentalcarie.htm>. Acesso em: 15 de maio de 2005.

ELIADES, T.; ELIADES, G. Orthodontic Adhesive Resins. In: BRANTLEY, W. A. e ELIADES, T. **Orthodontic Materials - Scientific and Clinical Aspects**. New York: Thieme Stuttgart. 2001. Cap. 10. p.201-220.

FARINA, M. Fundamentos da microscopia analítica para biólogos. In: SOUZA, W. **Técnicas básicas em Microscopia Eletrônica aplicadas às Ciências Biológicas**. Rio de Janeiro: Universidade Estadual do Norte Fluminense, p.161-177, 1998.

FARINA, M. *et al.* Atomic force microscopy study of tooth surfaces. **Journal of Structural Biology**, v.125, p.39-49, 1999.

FONG, H. *et al.* Enamel structure properties controlled by engineered proteins in transgenic mice. **Journal of Bone Mineral Research**, v.18, n.11, p.2052-2059, 2003.

FUJITA, R. *et al.* Ultrastructure of ceramic-bone interface using hydroxyapatite and β -tricalcium phosphate ceramics and replacement mechanism of β -tricalcium phosphate in bone. **Tissue & Cell**. v.35, p.427-440, 2003.

GOISSIS, G. *et al.* . Biocompatibility studies of anionic collagen membranes with different degree of glutaraldehyde crosslinking. **Biomaterials**, v.20, p.27-34, 1999.

GORANTLA, S.; VALIATHAN, A.; KRISHNAN, V. K. An in vitro comparison of chitra polyurethane based radio-opaque light cured composite and a conventional composite as control. **Trends of Biomaterials Artificial Organs**, v.18, n.1, p.46-51, 2004.

GRABER, T. M.; SWAIN, B. F. Ortodoncia: conceptos y tecnicas. 2.ed. Buenos Aires : Ed. Panamericana, 1979. 1114 p.

GUIMARÃES, M. M.; MARCOS, B. Expectativa de perda de dentes em diferentes classes sociais. **Revista do Conselho Regional de Odontologia- MG**, 1996.

GWINNETT, A. J. Structure and composition of enamel. **Operative Dentistry**, suppl. 5, p.10-17, 1992.

HANNING, M.; REINHARDT, K. J.; BOTT, B. Self-etching primer vs phosphoric acid: an alternative concept for composite-to-enamel bonding. **Operative Dentistry**, v.24, n.3, p.172-180, 1999.

HENCH, L. L.; WILSON, J. **An Introduction to Bioceramics**. London: World Scientific Publishing CO., 1993. 386p.

HERMSEN, R. J.; RIJHOEF, M. M. Loss of enamel due to etching with phosphoric or maleic acid. **Dental Materials**, v.9, n.5, p.332-336, 1993.

HILTON, T.J. Sealing restorations: a review. Can modern restorative procedures and materials reliably seal cavities? *In vitro* investigations. Part 1. **American Journal of Dentistry**. v.15, n.3, p.198-210, 2002.

HOLMGREN, C. J.; FRENCKEN, J. E. Tratamento restaurador atraumático para a cárie dentária. Tradução por Joseana Pezzi Barison. 2001. 106p.

HOSSNE, W. S. Introdução. In: **Manual operacional para comitês de ética em pesquisa**. Brasília, D.F.: Ed. MS, 2002. 123p.

HSC. Disponível em: HSC dental researchers close to synthesizing tooth enamel.htm. Acesso em: 12 de março de 2005.

IJIMA, M., HAYASHI, K., MORIWAKI, Y. Effects of the Ca^{2+} and PO_4^{3-} ion flow on the lengthwise growth of octacalcium phosphate in a model system of enamel crystal formation with controlled ionic diffusion. **Journal of Crystal Growth**, v.234, p.539-544, 2002.

IJIMA, Y. *et al.* Resistência ácida de lesões de subsuperfície remineralizadas por um chiclete sem açúcar contendo fosfopeptídeo de caseína-fosfato de cálcio amorfo. **Caries Research**. v.38, n.6, p.551-556, 2004.

IRELAND, A. J. *et al.* Dental materials: 1997 literature review. **Journal of dentistry**, v.27, p.401-435, 1999.

JACOBSON, E. D. Dental amalgam and alternative restorative material: future directions. Disponível em: <<http://www.health.gov/environment/amalgam2/contentes.html>>. Acesso em: 17 de agosto de 2006.

JHA, L. J. *et al.* Preparation and characterization of fluoride-substituted apatites. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v.8, p.185-191, 1997.

JONES, F. H. Teeth and bones: applications of surface science to dental materials and related biomaterials. **Surface Science Reports**, v.42, n.3-5, p.75-205, 2001.

JONES, S. P. *et al.* The crystal growth technique – a laboratory evaluation of bond strengths. **European Journal of Orthodontics**, v.21, p.89-93, 1999.

KIKUCHI, M. *et al.* Self-organization mechanism in a bone-like hydroxyapatite/collagen nanocomposite synthesized in vitro and its biological reaction in vivo. **Biomaterials**, v.22, p.1705-1711, 2001.

KLEIN, C.; MÜLLER, F.A.; GREIL, P. Preparation and properties of bioactive calcium phosphate fibers. **Key Engineering Materials**, v.254-256, p.391-394, 2004.

KLOCKE, A. *et al.* An optimized synthetic substrate for orthodontic bond strength testing. **Dental Materials**, v.19, p.773-778, 2003.

KNIEP, R. Rock-hard work with crystal and molecules. **Materials Science**, v.1, 2003.

KNOX, J; JONES, M. L. Crystal bonding – An adhesive system with a future? **British Journal of Orthodontics**, v.22, n.4, p.309-317, 1995.

KOKUBO, T.; KIM, H-M.; KAWASHITA, M. Novel bioactive materials with different mechanical properties. **Biomaterials**, v.24, p.2161-2175, 2003.

KOROLKOVAS, A.; BURCKHALTER, J. H. **Química Farmacêutica**. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1988. 783 p.

KOUSVELARI, E. Biomaterials, Biomimetics and Tissue Engineering Branch. **164th Meeting of the Nacional Advisory Dental and Craniofacial Research Council**. 2001. Disponível em: <<http://www.nidcr.nih.gov/about/nadcrc/agend164.asp>>. Acesso em: 09 de fevereiro de 2003.

KUGEL, G.; FERRARI, M. A ciência da adesividade: da primeira a sexta geração. **JADA-Brasil**, v.3, p.226-230, 2000.

LDI, Leeds Dental Institute. Disponível em: <www.skeletal.tissue.research.project.htm>. Acesso em 13 de novembro de 2005.

LEGEROS, R. Z. Properties of osteoconductive biomaterials: calcium phosphates. **Clinical Orthopaedics and Related Research**, v.1, n.395, p.81-98, 2002.

LEROY, N.; BRES, E. Structure and substitutions in fluorapatite. **European Cells and Materials**. v.2, p.36-48, 2001.

LEVENTOURI, T. H.; BUNACIU, C. E.; PERDIKATSI, V. Neutron powder diffraction studies of silicon-substituted hydroxyapatite. **Biomaterials**, v.24, p.4205-4211, 2003.

MAIJER, S.; SMITH, D. C. Crystal growth on the outer enamel surface - an alternative to acid etching. **American Journal of Orthodontics**, v.89, n.3, p.183-193, 1986.

MANSUR, H. S. **Análise e caracterização de superfícies e interfaces**. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. Escola de Engenharia Metalúrgica e de Minas. Universidade Federal de Minas Gerais. 2002.

MARRA, K. G.; KUMTA, P. N. Polymer/ceramic composites for bone tissue engineering. In: **PITA - Pennsylvania Infrastructure Technology Alliance**. Disponível em: <<http://www.ices.cmu.edu/pita>>. Acesso em 13 de dezembro de 2002.

MASKERONI, A. J.; MEYERS, C. E.; LORTON, L. Ceramic bracket bonding,: a comparison of bond strength with polyacrylic acid and phosphoric acid enamel conditioning. **American Journal of Orthodontics and Dentofacial Orthopedics**, v.97, n.2, p.168-175, 1990.

MARSHALL Jr, G. W. *et al.* The dentin substrate: structure and properties related to bonding. **Journal of Dentistry**, v.25, n.6, p.441-458, 1997.

MAVROPOULOS, E. *et al.* Dissolution of calcium-deficient hydroxyapatite synthesized at different conditions. **Materials Characterization**, v.50, p.203-207, 2003.

MINUTH, W. W.; SITTINGER, M.; KLOTH, S. Tissue engineering: generation of differentiated artificial tissues for biomedical applications. **Cell Tissue Research**, v.291, p.1-11, 1998.

MONDELLI, R. F. L. Clareamento dental. **Revista de Dentística Restauradora**, v.1, n.4, p.163-215, 1998.

MONTGOMERY, D. C., **Design and analysis of experiments**, 3. ed., New York: John Wiley & Sons, 1991. 648 p.

NAKABAYASHI, N.; PASHLEY, D. **Hibridização dos tecidos dentais duros**. Tradução por Luis Narciso Baratieri e Sylvio Monteiro Junior. São Paulo: Quintessence . 2000. 129p.

NICHOLSON, J. W. Adhesive dental materials - a review. **International Journal of Adhesion & Adhesives**, v.18, p.229-236, 1998.

NIDR. Disponível em: <[www.nidr](http://www.nidr.gov)>. Acesso em: 22 de novembro de 2005.

NIDCR. Disponível em: <[www. NIDCR](http://www.nidcr.nih.gov)>. Acesso em: 28 de dezembro de 2006.

NIH National Institute of Health. Restoration of orofacial tissues: a biomimetic/tissue engineering approach. National Institute of Dental and Craniofacial Research. Maryland. EUA. Disponível em: <www.nidr.nih.gov/>. Acesso em: 15 de abril de 2005.

OD. Disponível em: <www.operativedentistry.com/awards.html>. Acesso em: 18 de fevereiro de 2005.

OKAZAKI, M.; SATO, M. Computer graphics of hydroxyapatite and β -tricalcium phosphate. **Biomaterials**, v.11, p.573-578, 1990.

OLIVEIRA, M. **Síntese e caracterização de biomateriais à base de fosfato de cálcio**. Belo Horizonte: Escola de Engenharia Metalúrgica e de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais, 2004. 104p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas, área de concentração em Ciência e Engenharia de Materiais, linha de pesquisa em Biomateriais).

ORÉFICE, R. L.; PEREIRA M. M.; MANSUR, H. S. **Biomateriais Avançados**. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Minas. Universidade Federal de Minas Gerais. 2002.

PARK, J. B.; LAKES, R. S. **Biomaterials: An introduction**. 2.ed. New York: Ed. Plenum Press, 1992.

PEÑA, J.; VALLET-REGI, M. Hydroxyapatite, tricalcium phosphate and biphasic materials prepared by a liquid mix technique. **Journal of the European Ceramic Society**. v.23, p.1687-1696, 2003.

PEREIRA, M. M.; VASCONCELOS, W. L.; ZAVAGLIA, C. A. C. Materiais cerâmicos – ciência e aplicação como biomateriais. In: ORÉFICE, R. L.; PEREIRA, M. M.; MANSUR, H. S. **Biomateriais – fundamentos e aplicações**. 1. ed. Rio de Janeiro: Ed. Cultura Médica. 2006. Cap. 3, p.61-81.

PETERS, F.; SCHWARZ, K.; EPPLE, M. The structure of bone studied with synchrotron X-ray diffraction, X-ray absorption spectroscopy and thermal analysis. **Thermochimica Acta**, v.361, p.131-138, 2000.

PEUTZFELDT, A. Resin composites in dentistry: the monomer systems. **European Journal of Oral Science**, v.105, p.97-116, 1997.

PIZARRO, K. A.; KNOX, J; JONES, M. L. An in vitro study of the effects of different crystal growth solutions on the topography of the enamel. **European Journal of Orthodontics**, v.16, n.1, p.11-17, 1994.

POWERS, J. M.; MESSERSMITH, M. L. Enamel Etching and Bond Strength. In: BRANTLEY, W. A. e ELIADES, T. **Orthodontic Materials – Scientific and Clinical Aspects**. New York: Thieme Stuttgart. 2001. Cap. 5. p.105-122.

PTEI – Pittsburg Tissue Engineering Initiative. About Tissue Engineering. 2002. Disponível em: <http://www.ptei.org_te/index.html>. Acesso em: 13 de janeiro de 2003.

RASKIN, A. *et al*. Clinical Evaluation of a posterior composite 10-year report. **Journal of Dentistry**. v.27, p.13-19, 1999.

RATNER, B. D. Biomaterials science: an interdisciplinary endeavor. In: RATNER, B. D. *et al* **Biomaterials science: an introduction to materials in medicine**. 1 ed. San Diego: Academic Press, 1996. Cap. 1. p.1-8.

RAYNAUD, S. *et al*. Calcium phosphate apatites with variable Ca/P atomic ratio I. Synthesis, characterization and thermal stability of powders. **Biomaterials**, v.23, p.1065-1072, 2002.

RETIEF, D. H. Clinical Applications of enamel adhesives. **Operative Dentistry**, suppl. 5, p.44-49, 1992.

REYES-GASGA, J. *et al*. Chemical and structural characterization of human tooth enamel and synthetic hydroxyapatite. In: SBPMat - **ENCONTRO DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE PESQUISA EM MATERIAIS**, 1, 2002, Rio de Janeiro. *Anais...* Rio de Janeiro, 2002.

RIGO, E. C. S. *et al* . Implantes metálicos recobertos com hidroxiapatita. **Revista Brasileira de Engenharia Biomédica**. v.15, n.1-2, p.21-29, 1999.

ROBINSON, C. *et al.* Dental Enamel - a Biological Ceramic: regular substructures in enamel hydroxyapatite crystals revealed by atomic force microscopy. **Journal of Materials Chemistry**, v.14, p.2242-2248, 2004.

RODDE, J. Morphological effects produced, *in vitro*, by ferric oxalate treatment of enamel surfaces. A preliminary SEM study. **Bull Group Int. Rech Science Stomatology et Odontology**, v.35, n.1-2, p.43-50, 1992.

RODDE, J.; DUPREZ, J. P. Crystal growth on enamel in relation to acid etching. **Bull Group Int. Rech Science Stomatology et Odontology**, v.34, n.2, p.95-105, 1991.

RODRIGUEZ-CLEMENTE, R. *et al.* Hydroxyapatite precipitation: a case of nucleation-aggregation-agglomeration-growth mechanism. **Journal of the European Ceramic Society**, v.18, p.1351-1356, 1998.

ROMINU, M.; BRATU, D.; HURST, J. Aluminablasting of human tooth enamel. **Journal of Material Science Material Medicine**, v.8, n.10, p.637-640, 1997.

RUYTER, I. E. The chemistry of adhesive agents. **Operative Dentistry**, supplement 5, p.32-43, 1992.

SANTOS, M. H. **Avaliação da microinfiltração em resina compactável com diferentes técnicas restauradoras**. Belo Horizonte: Faculdade Federal de Odontologia de Minas Gerais, 2000. 150p. (Dissertação, Mestrado em Odontologia, área de concentração em Materiais Odontológicos).

SATOH, S. *et al.* Modification of hydroxyapatite crystal using IR Laser. **Proceedings of the FEL Conference**, p.695-698, 2004.

SCHNETTLER, R. *et al.* Bone ingrowth in bFGF-coated hydroxyapatite ceramic implants. **Biomaterials**, v.24, p.4603-4608, 2003.

SIGNORELLI, M. D. **A comparison of bond strength between na orthodontic adhesive resin cured with halogen light or plasma arc light: na *in vitro* and *in vivo* study.** Morgantown: School of Dentistry at West Virginia University, 2003. 141p. (Thesis in partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science in Orthodontics).

SMITH, D. C. Application of materials in medicine and dentistry – adhesive and sealants. In: RATNER, B. D. et al. **Biomaterials science: an introduction to materials in medicine.** San Diego: Academic Press, 1996. Chap. 7.5, p.319-327.

SOUZA Jr., M. H. S. Adesivos dentinários: evolução, estágio atual e considerações clínicas para sua utilização. **Maxi-odonto: Dentística**, v.1, p.62-96, 1995.

SOUZA Jr. Procedimentos restauradores estéticos em resina e porcelana para dentes posteriores. **Revista de Dentística Restauradora**, v.1, n.1, p.1-61, 1998.

STOCUM, D. L. Regenerative biology and engineering: strategies for tissue restoration. **Wound repair and regeneration**. v.6, n.4, p.276-290, 1998.

STRP. Disponível em: <www.skeletal.tissue.research.project.html>. Acesso em: 15 de setembro de 2005.

TÁRZIA, O. **Bioquímica Bucal.** Bauru. USP, 1991.

TEN CATE, A. R. **Oral histology: development, structure and function.** 4.ed. St. Louis: Mosby, 1994. 395p.

TORRADO, A. *et al.* Remineralization Potencial of a New Toothpaste Formulation: An *In Vitro* Study. **The journal of contemporary dental practice**. v.5, n.1, p.18-30, 2004.

TURKINGTON, M.; JOINER, A.; MEENAN, B. J. Thin Film Hydroxyapatite as a Model Dental Surface. **Key Engineering Materials**, v.240-242, 2002.

UKCTE. United Kingdom Centre for Tissue Engineering. Disponível em: <www.ukcte.org/> Acesso em: 12 de março de 2002.

UMICH. Disponível em: <http://www.lib.umich.edu/dentlib/Dental_tables/Vickhard.html> Acesso em: 14 de novembro de 2006.

VAN VLACK, L. H. **Princípios de Ciência e Tecnologia dos Materiais**. Tradução por Edson Monteiro. 4.ed. Rio de Janeiro: Campus. 1984. 567p.

WATTS, D. C. Orthodontic Adhesive Resins and Composites: Principles of Adhesion. In: BRANTLEY, W. A. e ELIADES, T. **Orthodontic Materials - Scientific and Clinical Aspects**. New York: Thieme Stuttgart. 2001. Cap. 9. p.189-200.

WEY, M. *et al.* Synthesis and characterization of hydroxyapatite, fluoride-substitution of hydroxyapatite and fluorapatite. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v.14, p.311-320, 2003.

WILDING, R. J. C. Evidence based management of dental caries. Disponível em: <www.evidencebasedtreatmentdentalcarie.htm>. Acesso em: 23 de maio de 2005.

WILLIAMS, D. F. **Definitions in biomaterials. Proceedings of a consensus conference of the european society for biomaterials**. *Anais...* Chester, England, v.4, 1987.

WILSON, N. H. F.; MJOR, I. A. The teaching of Class I and Class II direct composite restorations in European dental schools. **Journal of Dentistry**. v.28, p.15-21, 2000.

YAMAGISHI, K. *et al.* A synthetic enamel for rapid tooth repair. **Nature**, v.433, p.819, 2005.

YAMAMOTO, K. *et al.* Effects of tooth-conditioning agents on bond strength of a resin-modified glass-ionomer sealant to enamel. **Journal of Dentistry**, v.31, n.1, p.13-18, 2003.

YANG, X.; WANG, Z. Synthesis of biphasic ceramics of hydroxyapatite and β -tricalcium phosphate with controlled phase content and porosity. **Journal of Materials Chemistry**. v.8, p.2233-2237, 1998.