



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
Campus de São José dos Campos
Instituto de Ciência e Tecnologia

ADRIELLE CAROLINE MOREIRA ANDRADE

**INFLUÊNCIA DO TIPO DE AGENTE ESPESSANTE E DA
SUPLEMENTAÇÃO DE CÁLCIO E FÓSFORO NO EFEITO
DESMINERALIZANTE DE GÉIS CLAREADORES A BASE DE
PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO**

2023

ADRIELLE CAROLINE MOREIRA ANDRADE

**INFLUÊNCIA DO TIPO DE AGENTE ESPESSANTE E DA SUPLEMENTAÇÃO DE
CÁLCIO E FÓSFORO NO EFEITO DESMINERALIZANTE DE GÉIS
CLAREADORES A BASE DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO**

Tese apresentada ao Instituto de Ciência e Tecnologia, Universidade Estadual Paulista (UNESP), Campus de São José dos Campos, como parte dos requisitos para obtenção do título de DOUTOR, pelo Programa de Pós-Graduação em CIÊNCIAS APLICADAS À SAÚDE BUCAL.

Área: Dentística. Linha de pesquisa: Avaliação clínica e laboratorial de alterações da estrutura dental, de materiais e de técnicas de prevenção e tratamento em dentística.

Orientador: Prof. Assoc. Carlos Rocha Gomes Torres

Coorientador: Prof. Assoc. Nicola Scotti

São José dos Campos

2023

Instituto de Ciência e Tecnologia [internet]. Normalização de tese e dissertação [acesso em 2023]. Disponível em <http://www.ict.unesp.br/biblioteca/normalizacao>

Apresentação gráfica e normalização de acordo com as normas estabelecidas pelo Serviço de Normalização de Documentos da Seção Técnica de Referência e Atendimento ao Usuário e Documentação (STRAUD).

Andrade, Adrielle Caroline Moreira

Influência do tipo de agente espessante e da suplementação de cálcio e fósforo no efeito desmineralizante de géis clareadores a base de peróxido de hidrogênio / Adrielle Caroline Moreira Andrade. - São José dos Campos : [s.n.], 2023.
127 f. : il.

Tese (Doutorado em Ciências Aplicadas à Saúde Bucal) - Pós-Graduação em Ciências Aplicadas à Saúde Bucal - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Ciência e Tecnologia, São José dos Campos, 2023.

Orientador: Carlos Rocha Gomes Torres

Coorientador: Nicola Scotti

1. Clareamento dentário. 2. Cálcio. 3. Fósforo. 4. Desmineralização. 5. Espessantes. I. Torres, Carlos Rocha Gomes, orient. II. Scotti, Nicola, coorient. III. Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Ciência e Tecnologia, São José dos Campos. IV. Universidade Estadual Paulista 'Júlio de Mesquita Filho' - Unesp. V. Universidade Estadual Paulista (Unesp). VI. Título.

IMPACTO POTENCIAL DESTA PESQUISA

O incentivo ao avanço de pesquisas na odontologia restauradora auxilia no desenvolvimento de novos produtos relacionados a saúde e ao bem-estar. O clareamento dentário é um procedimento que devolve a autoestima para as pessoas, através de dentes brancos, e é considerado um procedimento estético, que favorece o aumento da qualidade de vida e diminui assim o estresse frente aos impactos psicológicos em sociedade. A qualidade de vida é um aspecto multidimensional e abrange muitas questões como a felicidade, realização pessoal e bem-estar, sendo a saúde bucal um dos muitos aspectos que pode influenciá-la. Porém, ao mesmo tempo que a realização do procedimento clareador pode ajudar na autoestima e qualidade de vida, ele também pode ocasionar desconfortos ao paciente, como sensibilidade, aumento da rugosidade e diminuição da dureza do dente. Com isso, vemos a necessidade de melhorias no procedimento e também na confecção de novos géis clareadores, que sejam seguros e confortáveis aos pacientes. Assim, o estudo foi realizado, visando futuramente a possibilidade da criação de um novo produto, totalmente seguro, eficaz e de baixo custo, com o objetivo de preencher as lacunas existentes no mercado, e também servir de fonte de informação para os profissionais quanto a composição dos géis clareadores, e os seus efeitos na estrutura dentária.

POTENTIAL IMPACT OF THIS RESEARCH

The encouraging the advancement of research in restorative dentistry helps in the development of new products related to health and well-being. Dental bleaching is a procedure that restores self-esteem to people, through white teeth, and is considered an aesthetic procedure, which favours an increase in quality of life and thus reduces stress in the face of psychological impacts on society. Quality of life is a multidimensional aspect and encompasses many issues such as happiness, personal fulfilment and well-being, with oral health being one of the many aspects that can influence it. However, while performing the bleaching procedure can help with self-esteem and quality of life, it can also cause discomfort to the patient, such as sensitivity, increased roughness and decreased hardness of the tooth. With this,

we see the need for improvements in the procedure and also in the manufacture of new bleaching gels, which are safe and comfortable for patients. Thus, the study was carried out, with the intention in the future of creating a new product, totally safe, effective and low cost, with the objective of filling the existing gaps in the market, and also serving as a source of information for professionals regarding composition of bleaching gels, and their effects on enamel surface.

BANCA EXAMINADORA

Carlos Rocha Gomes Torres (Orientador)

Universidade Estadual Paulista (Unesp)

Instituto de Ciência e Tecnologia

Campus de São José dos Campos

Maria Filomena Rocha Lima Huhtala

Universidade Estadual Paulista (Unesp)

Instituto de Ciência e Tecnologia

Campus de São José dos Campos

Alessandra Buhler Borges

Universidade Estadual Paulista (Unesp)

Instituto de Ciência e Tecnologia

Campus de São José dos Campos

Carlos Eduardo Francchi

Universidade de São Paulo (USP)

Campus São Paulo

Sérgio Ricardo Garcia Badini

Universidade Metropolitana de Santos (UNIMES)

Campus Santos

São José dos Campos, 10 de Maio de 2023.

DEDICATÓRIA

Ao meu marido Amaury Dias, e aos meus pais Altair Andrade e Ângela Andrade, por todas as horas de joelhos dobrados, por me mostrarem Deus em cada palavra de carinho e apoio, e por serem a minha segurança todos os dias, a vocês todo o meu amor e gratidão.

AGRADECIMENTOS

A **Deus!** Pelas bênçãos e forças que Ele me concedeu, pois a minha fé é o aspecto mais importante da minha vida, sou grata por cada detalhe.

Ao meu marido, **Amaury** – Seu valioso e incansável apoio foi definitivo em todos os momentos desse trabalho, obrigada por nunca medir esforços em me ajudar, obrigada por toda paciência e companheirismo, Te amo.

Aos meus pais, **Altair e Ângela**– Nunca terei palavras o suficiente para agradecer tudo o que vocês fazem por mim. Obrigada por todos os incentivos, recursos, e orações, vocês são a minha vida, Amo vocês.

Ao meu irmão, **Albert** – Obrigada por sempre estar presente, e pela família linda que você formou e que sempre me apoiou. Amo você.

Ao meu orientador Prof. **Carlos Torres** – obrigada pelo seu exemplo e incondicional apoio, obrigada pela compreensão por alguns erros, obrigada por todos os conselhos, obrigada por me ajudar a realizar esse sonho, e me mostrar que eu posso sempre ser melhor.

Aos meus amigos, do qual sou privilegiada de ter desde a infância, que torcem por mim em todos os momentos. Muito obrigada pela amizade forte e duradoura que é tão especial para mim.

Aos meus **amigos** de UNESP, obrigada pelo companheirismo, trocas de idéias e ajuda mútua.

A minha querida **Banca Examinadora**, Prof. Filomena H., Prof. Alessandra B., Prof. Carlos F. e Prof. Sérgio B. Muito obrigada por aceitarem o nosso convite prontamente e por fazerem parte desse dia tão especial para mim.

Aos queridos Professores Mestres da Dentística, que sempre com muita paciência, carinho e tempo me ajudaram a me tornar uma profissional melhor.

Ao Professor Nicola Scotti, e a Professora Allegra Comba, pelo acolhimento, aprendizado e oportunidade de conhecer a Universidade de Turin-Itália.

À Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – **UNESP**, pela oportunidade de novos conhecimentos.

A **Liliane** do departamento da Odontologia Restauradora, da Pós-Graduação e para a Biblioteca, por toda ajuda, e disponibilidade.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (**CAPES**) – Código de Financiamento 001.

“Não temas porque Eu Sou contigo; não te assombres porque Eu Sou teu Deus; Eu te fortaleço, e te ajudo, e te sustento com a destra da Minha justiça. ”

Isaías 41:10-13

RESUMO

Andrade ACM. Influência do tipo de agente espessante e da suplementação de cálcio e fósforo no efeito desmineralizante de géis clareadores a base de peróxido de hidrogênio [tese]. São José dos Campos (SP): Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Ciência e Tecnologia; 2023.

O estudo avaliou o efeito da adição de cálcio (Ca) e fósforo (P), em quantidade correspondente ao ponto de saturação (PS) e ao coeficiente de solubilidade (CS), a géis clareadores contendo diferentes agentes espessantes na desmineralização do esmalte dentário. Foram manipulados géis clareadores contendo peróxido de hidrogênio (PH) a 35% e utilizados os espessantes carbopol 980 (CB); aerosil 200 (SP); poloxamer 407 (PX); goma guar (GG) e hidroxietilcelulose (HEC). Foram realizadas leituras iniciais da microdureza Knoop do esmalte empregando um microdurômetro, da rugosidade superficial em um perfilômetro de contato e da cor utilizando espectrofotômetro colorimétrico de reflectância. Os espécimes foram divididos em 5 grupos experimentais de acordo com o tipo de espessante. Cada grupo foi dividido em três subgrupos (n=20), de acordo com a suplementação mineral (**0**- nenhuma suplementação; **PS** – adição de Ca e P de acordo com o PS calculado para aquele espessante; **CS** – adição da quantidade máxima de Ca e P de acordo com o CS). Além disso, três grupos controles (n=20) foram preparados, sendo eles: **CN** (controle negativo –água ultrapura); **CP** (controle positivo – PH a 35% sem a adição de qualquer mineral); **CC** (controle positivo comercial - gel comercial Whiteness HP). Sobre cada espécime foram aplicados 0,050 g dos respectivos géis clareadores, durante 45 min. Os dados dos grupos experimentais foram analisados estatisticamente com ANOVA a 2 fatores (TIPO DE ESPESSANTE x ADIÇÃO DE SAIS DE CA E P) e teste de Tukey. A comparação com os grupos controle foi realizada com o teste de Dunnett ($\alpha = 5\%$). Para todas as mensurações realizadas, a ANOVA mostrou diferenças significativas para os dois fatores ($p < 0,05$). Para a **alteração da microdureza**, os resultados do teste de Tukey foram: TIPO DE ESPESSANTE ($p=0,0001$): HEC - 15,40(6,97)a, GG - 10,31(5,78)b, CB - 7,49(2,87)c, PX - 4,60(4,96)d, SP - 0,57(2,43)e; ADIÇÃO ($p=0,0001$): 0 - 12,34(7,22)a, S -10,31(5,76)b, CS -7,49(6,09)c. Para a **alteração da rugosidade** ($p=0,0001$), os resultados foram: TIPO DE ESPESSANTE ($p=0,0001$): SP - 5,19(23,36), GG - 9,70(17,75)ab, PX - 15,95(20,79)b, HEC - 53,58(71,82)c, CB - 55,49(63,69)c; ADIÇÃO ($p=0,0001$): 0 - 79,62(58,70)a, S - 3,23(12,08)a, CS - 1,09(9,44)b. Para a **mudança de cor (ΔE)**, os resultados foram: TIPO DE ESPESSANTE ($p=0,0001$): SP - 5,40(2,92)a, GG - 3,13(1,83)a, PX - 3,18(2,57)ab, HEC - 3,82(2,05)bc, CB - 4,79(3,26)c. ADIÇÃO ($p=0,2853$): 0 - 4,37(2,60)a, S - 4,04(3,07)a, CS - 3,79(2,42)a. Os resultados para o teste de Dunnett para a **microdureza**: os grupos SP, SP-S e SP-CS não demonstraram diferenças com o grupo CN, e apenas os grupos GG e HEC-S não demonstraram diferenças com o grupo CP e o grupo HEC-S para o CPC. Para a **rugosidade**, os grupos CB-CS, SP, PX-S, PX-CS, GG-S e GG-CS não demonstraram diferenças em relação ao grupo CN e todos os grupos apresentaram diferenças significativas para os grupos CP e CPC. Mediante os resultados desse estudo, podemos concluir que: A adição de cálcio e/ou fósforo em quantidades correspondente ao PS ou ao CS apenas do

grupo SP impediu a queda da dureza e o aumento da rugosidade. Os demais grupos apresentaram alterações, porém sem afetar o tratamento clareador.

Palavras-chave: clareamento dental; cálcio; fósforo; esmalte dental; desmineralização; espessante.

ABSTRACT

Andrade ACM. Influence of the type of thickening agent and supplementation of calcium and phosphate on the demineralizing effect of bleaching gels based on hydrogen peroxide [doctorate thesis]. São José dos Campos (SP): São Paulo State University (Unesp), Institute of Science and Technology; 2023.

The aim of the study was to evaluate the effect of adding calcium (Ca) and phosphorus (P), in amounts corresponding to the saturation concentration (SC) and the solubility limit (SL), to bleaching gels containing different thickening agents on the demineralization of tooth enamel. Bleaching gels containing 35% hydrogen peroxide (PH) were manipulated and the thickeners were used: carbopol 980 (CB); aerosil 200 (SP); poloxamer 407 (PX); guar gum (GG) and hydroxyethylcellulose (HEC). The baseline readings of Knoop microhardness of the enamel using a microhardness, surface roughness using a contact profilometer and color using a colorimetric reflectance spectrophotometer were taken. The specimens were divided into 5 experimental groups according to the type of thickener. Each group was divided into three subgroups (n=20), according to mineral supplementation (0 - no supplementation; SC - addition of Ca and P according to the SC calculated for that thickener; SL - addition of the maximum amount of Ca and P according to SL). In addition, three control groups (n=20) were prepared, namely: NC (negative control – ultra pure water); PC (positive control – 35% pH without the addition of any mineral); CC (commercial positive control - commercial Whiteness HP gel). Were applied 0.050 g of the respective bleaching gels to each specimen for 45 min. The microhardness and surface roughness of the samples were measured immediately after bleaching. All samples were then immersed in artificial saliva for 7 days and the final color evaluated. Data from the experimental groups were statistically analyzed with 2-way ANOVA (THICKENER TYPE x MINERAL SUPPLEMENTATION) and Tukey test. Comparison with control groups was performed using Dunnett's test ($\alpha = 5\%$). For all measurements performed, ANOVA showed significant differences for the two factors ($p < 0.05$). For **microhardness change**, the Tukey test results were: THICKENER TYPE ($p = 0.0001$): HEC - 15.40(6.97)a, GG - 10.31(5.78)b, CB - 7.49(2.87)c, PX - 4.60(4.96)d, SP - 0.57(2.43)e; ADDITION ($p = 0.0001$): 0 - 12.34(7.22)a, SC - 10.31(5.76)b, SL - 7.49(6.09)c. For **roughness change** ($p = 0.0001$), the results were: TYPE OF THICKENER ($p = 0.0001$): SP - 5.19(23.36), GG - 9.70(17.75)ab, PX - 15.95(20.79)b, HEC - 53.58(71.82)c, CB - 55.49(63.69)c; ADDITION ($p = 0.0001$): 0 - 79.62(58.70)a, SC - 3.23(12.08)a, SL - 1.09(9.44)b. For the **color change (ΔE)**, the results were: TYPE OF THICKENER ($p = 0.0001$): SP - 5.40(2.92)a, GG - 3.13(1.83)a, PX - 3.18(2.57)ab, HEC - 3.82(2.05)bc, CB - 4.79(3.26)c. ADDITION ($p = 0.2853$): 0 - 4.37(2.60)a, SC - 4.04(3.07)a, SL - 3.79(2.42)a. The results for the Dunnett test for **microhardness** were: the SP, SP-S and SP-CS groups did not show differences with the CN group, and only the GG and HEC-S groups did not show differences with the CP group and the HEC-S for the CPC. For **roughness**, the CB-CS, SP, PX-S, PX-CS, GG-S and GG-CS groups did not show differences in relation to the CN group and all groups showed significant differences for the CP and CPC groups. By the results of this study, we can conclude that: The addition of calcium and/or phosphorus in amounts corresponding to the SC

or to the SL of the aerosil group only prevented the drop in hardness and the increase in roughness.

Keywords: tooth bleaching; calcium; phosphorus; dental enamel; demineralization; thickener.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Monômero e polímero	30
Figura 2 – Classificação das cadeias de ligações dos polímeros.....	31
Figura 3 – Processo de formação de gel com polímeros lineares	33
Figura 4 – Estrutura química do carbômero	35
Figura 5 – Mecanismo de espessamento do carbômero	36
Figura 6 – Aumento da viscosidade através da expansão das partículas de carbômeros.....	37
Figura 7 – Estrutura química do dióxido de sílica	38
Figura 8 – Mecanismo de espessamento sílica.....	39
Figura 9 – Estrutura química do poloxamer.....	40
Figura 10 – Mecanismo de espessamento do poloxamer 407	41
Figura 11 – Estrutura química da goma guar	42
Figura 12 – Mecanismo de espessamento da goma guar	43
Figura 13 – Estrutura química do hidroxietilcelulose	44
Figura 14 – Mecanismo de espessamento do hidroxietilcelulose	45

Figura 15 – Estrutura química do peróxido de hidrogênio	46
Figura 16 – Desmineralização dental	48
Figura 17 – Misturador tipo centrífuga dual assimétrica	53
Figura 18 – Manipulação dos géis clareadores	54
Figura 19 – Leitura viscosidade do gel clareador	56
Figura 20 – Fragmentação dentes bovinos para determinação do ponto de saturação.....	58
Figura 21 – Determinação do ponto de saturação no gel clareador	59
Figura 22 – Diluição do gel saturado.....	60
Figura 23 – Equipamento EDX – 7000/8000	61
Figura 24 - Determinação do coeficiente de solubilidade	65
Figura 25 - Corte dos espécimes.....	67
Figura 26- Padronização da espessura do esmalte	68
Figura 27 – Padronização espessura da dentina	69
Figura 28 – Embutimento dos espécimes	70
Figura 29 - Padronização espessura do espécime com resina bisacrílica	71
Figura 30 - Polimento dos espécimes	73

Figura 31 - Leitura microdureza inicial.....	74
Figura 32 – Leitura rugosidade inicial.....	75
Figura 33– Leitura cor inicial.....	76
Figura 34 – Divisão dos grupos controle e experimentais	78
Figura 35 – Tratamento clareador	81
Figura 36 – Leitura concentração do peróxido de hidrogênio.....	85
Figura 37- Leitura pH do gel clareador após o clareamento dental	86
Figura 38 – Médias (DP) do percentual de modificação da microdureza para todos os grupos	94
Figura 39 – Médias (DP) do percentual de modificação da rugosidade para todos os grupos.....	99
Figura 40 – Médias (DP) da variação de cor (ΔE) para todos os grupos	103
Figura 41 – Percentual de redução da concentração de peróxido nos géis clareadores testados	106
Figura 42 – Valores do percentual de redução (%) do pH para os diferentes géis clareadores testados	108

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Espessantes utilizados nos géis clareadores	52
Quadro 2 – Sais de cálcio testados.....	62
Quadro 3 – Sais de fósforo testados	62

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Concentração de espessante (p/p) empregada em cada formulação	80
Tabela 2 – Concentração de cálcio e fósforo nos géis clareadores após atingir o ponto de saturação	88
Tabela 3 – Coeficiente de solubilidade (CS) dos diferentes sais de cálcio e fósforo em peróxido de hidrogênio a 35% e pH 7, massa molar (m) dos sais, concentração molar dos sais (M_{sal}) e concentração molar de cálcio ou fósforo nessas soluções ($M_{\text{Ca ou P}}$)	89
Tabela 4 – Resultados de Anova a um fator para a comparação entre os grupos para a microdureza, rugosidade e valores de L^* , a^* e b^*	90
Tabela 5 – Resultados de Anova a dois fatores para a comparação entre os grupos para o percentual de modificação da microdureza	90
Tabela 6 - Médias (DP) do percentual de modificação da microdureza e resultados do teste de Tukey para o fator tipo de espessante	91
Tabela 7 - Médias (DP) do percentual de modificação da microdureza e resultados do teste de Tukey para o fator suplementação mineral	91
Tabela 8 – Médias (DP) do percentual de modificação da microdureza e resultados do teste de Tukey para todos os grupos	92
Tabela 9 – Médias (DP) da microdureza e resultados do teste de Dunnett para comparação com os grupos controle	93

Tabela 10 – Resultados de Anova a dois fatores para a comparação entre os grupos para o percentual de modificação da rugosidade	95
Tabela 11 – Médias (DP) da rugosidade e resultados do teste de Tukey para o fator tipo de espessante	95
Tabela 12 – Médias (DP) da rugosidade e resultados do teste de Tukey para o fator suplementação mineral	96
Tabela 13 – Médias (DP) do percentual e alteração da rugosidade e resultados do teste de Tukey em todos os grupos testados	97
Tabela 14 – Médias (DP) da rugosidade e resultados do teste Dunnett para comparação com os grupos controle.....	98
Tabela 15 – Resultados de Anova a dois fatores para a comparação entre os grupos quanto aos valores de ΔE_{00}	100
Tabela 16 – Valores de Médias (DP) de ΔE_{00} e resultados do teste de Tukey para o fator tipo de espessante	100
Tabela 17 – Valores de Médias (DP) de ΔE_{00} e resultados do teste de Tukey para o fator suplementação mineral	101
Tabela 18 – Médias (DP) da variação de cor e resultados do teste de Tukey em todos os grupos testados	102
Tabela 19 – Médias (DP) dos valores de ΔE_{00} e resultados do teste de Dunnett para comparação com os grupos controle	104
Tabela 20 – Médias (DP) das concentrações iniciais (C_i) e finais (C_f) do peróxido de hidrogênio e percentual de redução da concentração (%)	105

Tabela 21 – Médias dos valores de ph inicial (pHi) e final (pHf) do peróxido de hidrogênio e percentual de redução (%).....	107
---	-----

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Ca	Cálcio
P	Fósforo
PS	Ponto de saturação
CS	Coeficiente de solubilidade
PH	Peróxido de hidrogênio
CB	Carbopol
SP	Sílica pirogênica
PX	Poloxamer 407
GG	Goma Guar
HEC	Hidroxietilcelulose
CN	Controle negativo
CP	Controle positivo
CPC	Controle positivo comercial
Ca ²⁺	Íon cálcio
PO ₄ ³⁻	Fosfato iônico
OH ⁻	Íon hidróxido
CMC	Carboximetilcelulose
MC	Metilcelulose
EC	Etilcelulose
HPC	Hidroxipropilcelulose
HPMC	Hidroxipropilmetilcelulose
O ₂	Dioxigênio
SiC ₄	Tetracloroeto de silício
Si-OSi	Siloxano
Si-OH	Silanol
PPO	Polioxipropileno
PEO	Polioxietileno
3D	Tridimensional
Ra	Rugosidade média de superfície
Delta E	Variação de sensação de cor

CH ₂ -O-CH ₂	Óxido de etileno
SCI	Componente especular incluso
SAV	Área de pequena leitura
ANOVA	Teste de análise de variância
CIE	Comissão internacional de iluminação
C	Concentração
V	Volume
F _c	Fator de correção
<i>m</i>	Massa molar
M	Concentração molar

SUMÁRIO

RESUMO	9
ABSTRACT	11
LISTA DE FIGURAS	13
LISTA DE QUADROS	16
LISTA DE TABELAS	17
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	20
1 INTRODUÇÃO	24
2 REVISÃO DE LITERATURA.....	28
2.1 Características dos espessantes	28
2.2 Tipos de Espessantes	34
2.2.1 Carbômero	34
2.2.2 Dióxido de silício coloidal.....	37
2.2.3 Poloxamer	39
2.2.4 Goma Guar	41
2.2.5 Hidroxietilcelulose.....	43
2.3 Suplementação mineral no clareamento dentário	45
3 PROPOSIÇÃO	50
4 MATERIAL E MÉTODOS.....	51
4.1 Delineamento experimental	51
4.1.1 Fatores em estudo	51
4.1.2 Unidades experimentais	51
4.1.3 Variáveis de resposta.....	51
4.2 Preparo dos géis clareadores	52
4.3 Determinação do ponto de saturação no gel de peróxido de hidrogênio	57
4.4 Determinação do coeficiente de solubilidade dos sais de cálcio e fósforo	61
4.5 Preparo dos espécimes	66
4.6 Leitura inicial da microdureza	73
4.7 Leitura inicial da rugosidade	74
4.8 Leitura inicial da cor.....	75

4.9 Distribuição dos grupos experimentais	77
4.10 Preparo dos géis com a suplementação mineral	79
4.11 Aplicação dos agentes clareadores.....	80
4.12 Leituras finais de microdureza, rugosidade, cor e cor.....	82
4.13 Mensurações da concentração do peróxido de hidrogênio e cálculo do percentual de decomposição	82
4.14 Leitura pH do gel clareador após o tratamento	86
4.15 Planejamento estatístico.....	87
5 RESULTADO	88
5.1 Ponto de saturação e coeficiente de solubilidade.....	88
5.2 Avaliações iniciais para a validação da distribuição dos grupos	89
5.3 Percentual de modificação da microdureza	90
5.4 Percentual de modificação da rugosidade	94
5.5 Avaliação da cor	99
5.6 Avaliação da concentração de peróxido de hidrogênio.....	104
5.7 Avaliação da pH.....	106
6 DISCUSSÃO	109
7 CONCLUSÃO	118
REFERÊNCIAS.....	119

1 INTRODUÇÃO

Os clareadores dentários são muito utilizados na prática odontológica, por serem eficazes e apresentarem baixo custo (Schemehorn, Novak, 2007). O peróxido de hidrogênio (PH) é o composto ativo mais empregado, possuindo baixo peso molecular, o que permite sua penetração através dos espaços intercristalinos do esmalte e pelos túbulos dentinários. Sendo uma substância instável, decompõe-se em radicais livres capazes de oxidar os cromóforos orgânicos presentes na estrutura dental, responsáveis por sua cor característica. A oxidação dos cromóforos muda sua estrutura química, reduzindo a absorbância da luz ambiente que incide sobre os dentes, fazendo com que a reflexão da luz aumente e eles adquiram um aspecto mais claro (Dannacher, 2006). O peróxido de hidrogênio pode ser empregado em alta concentração, quando aplicado por curto período na técnica em consultório, ou em baixa concentração quando utilizado por longos períodos na técnica caseira (Sun et al., 2011). Em ambos os casos, o agente clareador é composto por uma formulação aquosa contendo peróxido em determinada concentração, além de algum tipo de agente espessante, dando a consistência de gel ao produto. Isso permite que seja aplicado e mantido sobre os dentes durante o tempo necessário para o tratamento, diminuindo os riscos de contato com os tecidos moles.

Além de realizar alterações químicas nos pigmentos do dente, estudos prévios mostraram que os géis clareadores podem causar alterações na micromorfologia superficial do esmalte dentário, o que levanta preocupações quanto à segurança do procedimento (Borges et al., 2016; Sa et al., 2012). A perda de minerais do esmalte causada pelo procedimento pode promover a redução da microdureza, aumento da rugosidade superficial e erosão do esmalte (Attin et al., 2007a; Kwon et al., 2015; Magalhães et al., 2012; Xu et al., 2011). A redução da microdureza pode expor os dentes a uma maior taxa de desgaste pela ação da escovação, embora essa queda seja transitória (Crastechini et al., 2018). O aumento da rugosidade do esmalte faz com que a superfície favoreça a adesão bacteriana, aumentando assim a chance de deposição de pigmentos sobre o dente (Silva et al., 2006). A intensidade do efeito desmineralizante tem sido descrita como dependente

de diversos fatores como o pH, concentração de peróxido e tipo de agente espessante utilizado (Attin et al., 2007a; Barbour et al., 2003; Kwon et al., 2015).

Os diversos produtos de clareamento dentário disponíveis no mercado apresentam variações substanciais nas formulações e diferentes valores de pH. Em 2011, Sun et al. demonstrou que alguns produtos mantinham o baixo pH no momento da aplicação, o que os tornava mais agressivos ao esmalte. Porém, diversos estudos mostraram que mesmo produtos com pH neutro também podem causar desmineralização (Jiang et al., 2008; Magalhães et al., 2012; Sulieman et al., 2004), indicando que esse fator não é o único envolvido nesse processo.

Dentre as possíveis causas do efeito desmineralizante, a ausência de mineral nas formulações dos géis clareadores talvez seja uma das mais impactantes. Sabe-se que quando um corpo sólido é imerso em uma solução, na interface entre eles acontece uma troca de componentes entre o sólido e o líquido. No caso do esmalte dental, essa troca ocorre com os íons Ca^{2+} , PO_4^{3-} e OH^- . Os íons deixam a superfície e se dissolvem na solução, assim como outros íons deixam a solução para se juntarem ao sólido. Quando a taxa de troca de íons é igual, o sólido e a solução estão em um estado de equilíbrio. Se a solução é subsaturada (menor quantidade de íons que o sólido), o sólido perde íons para a solução, e se a solução está supersaturada (maior quantidade de íons que o sólido), ela perde íons para o sólido, até atingir um equilíbrio (Shellis et al., 2012).

A adição de flúor nas formulações de géis de clareamento dentário foi a primeira tentativa de se controlar o efeito desmineralizante dos agentes clareadores. Estudos mostraram que a adição dessa substância foi capaz de reduzir o efeito desmineralizante do produto em relação a outros que não apresentavam esse elemento (Borges et al., 2012; Santos et al., 2016). O flúor substitui os íons OH^- da hidroxiapatita por íons F^- , formando fluorapatita ou hidroxiapatita fluoretada (Vogel et al., 1992), o que estimula a deposição mineral na superfície do esmalte (Li et al., 2014). Contudo, o flúor não modifica a disponibilidade dos íons relevantes na formação dos minerais do esmalte no interior do gel clareador.

Dessa forma, uma alternativa para tentar conter a desmineralização resultante da subsaturação do agente clareador foi a adição de sais de cálcio e fósforo na formulação do mesmo, no sentido de se atingir um equilíbrio entre as trocas iônicas. Em 2021, Andrade et al. avaliaram a adição de sais de Ca e P em uma “**solução**”

de PH a 35%. Eles concluíram que a suplementação acima de seu ponto de saturação foi capaz de impedir completamente a queda da dureza e o aumento da rugosidade dos dentes, sem afetar o efeito clareador. Porém, diversos outros estudos mostraram que a suplementação “**em géis clareadores**” pode reduzir o efeito desmineralizante, porém não foi capaz de eliminá-lo completamente (Borges et al., 2016, 2012; Santos et al., 2016). Esses estudos evidenciaram que o efeito desmineralizante não estava ligado apenas ao peróxido em si, mas a outros ingredientes presentes quando um produto na forma de gel é empregado, sendo o espessante o principal fator.

Vários estudos mostraram que mesmo na ausência de peróxido, géis contendo certos espessantes são capazes de causar a desmineralização dentária (Basting et al., 2005, 2003; Lima et al., 2008). Um agente espessante é definido como uma substância capaz de aumentar a viscosidade de um líquido (Rodrigues et al., 2007). Independentemente do tipo utilizado, o espessante irá imobilizar as moléculas de água e de PH dispersas entre suas partículas. Diversos polímeros orgânicos podem ser utilizados como espessantes, podendo eles ser aniônicos ou não iônicos (Troy, 2012). Os carbômeros são os espessantes aniônicos mais comumente utilizados na formulação de géis clareadores, sendo a marca comercial mais conhecida denominada Carbopol. Eles apresentam grupos carboxílicos conectados à estrutura molecular do polímero que se ionizam e exibem carga negativa. Quando um gel contendo Carbopol é aplicado sobre os dentes, eles se ligam aos íons Ca^{2+} liberados durante a troca iônica como o esmalte, impedindo sua reprecipitação na hidroxiapatita, agindo como um tipo de quelante, o que explica o efeito desmineralizante (Basting et al., 2005). Isso pode ajudar a explicar o pequeno efeito da suplementação mineral na prevenção dos efeitos desmineralizantes de géis clareadores observado em estudo anteriores, tendo possivelmente os íons adicionados terem se ligado às moléculas do espessante. Porém, o efeito quelante não seria esperado no caso da utilização de espessantes não iônicos, como o Poloxamer 407, goma guar e hidroxietilcelulose, tendo sido pouco testados no desenvolvimento de agentes clareadores.

Além dos polímeros, agentes inorgânicos como a sílica tem grande utilização na Odontologia para a fabricação de géis ácidos para condicionamento da estrutura dental ou materiais cerâmicos, embora tenha sido pouco empregados nos produtos

para clareamento. Por também não apresentarem carga elétrica, possivelmente não irão promover a desmineralização do esmalte.

Considerando-se os fatores apresentados, pode-se esperar que a suplementação de Ca e P na formulação dos géis clareadores, em associação com a seleção de um tipo mais adequado de agente espessante, possam ser a chave para o controle total dos efeitos desmineralizantes do gel clareador. Nos produtos disponíveis comercialmente, a intensidade da suplementação mineral e a escolha do tipo de agente espessante são realizadas de forma empírica, buscando-se primariamente a obtenção de uma formulação com características organolépticas e de estabilidade adequadas, não sendo o objetivo primário a criação de um produto supersaturado e que não promova desmineralização do dente.

2 REVISÃO DE LITERATURA

Para uma melhor compreensão dos assuntos abordados nesse trabalho, a revisão de literatura foi dividida em tópicos: Características dos espessantes, tipos de espessantes e suplementação mineral no clareamento dentário.

2.1 Características dos espessantes

Um agente espessante, agente de espessamento ou simplesmente espessante são partículas que alteram a viscosidade de algum material. Cada espessante apresenta características próprias, como por exemplo o tamanho da partícula, peso molecular, estrutura molecular, propriedades eletrostáticas do espessante e temperatura (Angos, 2016; Duncan, 1975). Os espessantes são as partículas utilizadas para se formar um gel. O gel é definido pela Farmacopeia Americana (The United States Pharmacopeial, 2007) como um sistema semissólido e coloidal, composto de pequenas partículas inorgânicas ou grandes moléculas orgânicas interpenetradas por um líquido. Eles também podem ser definidos como sistemas semirrígidos nos quais o movimento do meio dispersor (ou fase contínua - água por exemplo) é restrito pela rede de entrelaçamento tridimensional de partículas ou macromoléculas solvatadas na fase dispersa (o espessante em si) (Troy, 2013).

Uma grande variedade de polímero é utilizada como agente espessante em produtos farmacêuticos, alimentícios e cosméticos. A forma específica de gel está presente em medicamentos, cuidados da pele e cabelos e também em produtos de higiene oral. O gel de clareamento dental é um exemplo desses produtos, amplamente conhecido, que utiliza essa forma para que sua aplicação seja fácil e segura.

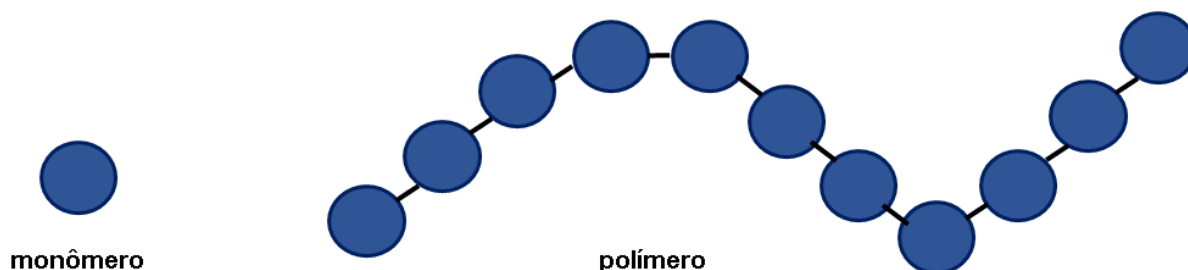
Os polímeros são cadeias de pequenas moléculas denominadas monômeros que ao se ligarem formam macromoléculas. Recebem esse nome do grego: poli = muitos + meros = partes (Figura 1). A reação que forma os polímeros é chamada de

polimerização. Na reação de polimerização, os monômeros se unem sucessivamente a outros, onde essa cadeia pode apresentar tamanho e peso molecular diferente. A formação de ligações químicas covalentes estáveis (átomos compartilham elétrons entre si, sem transferência de um átomo para o outro) entre os monômeros diferencia a polimerização de outras reações químicas, podendo ser espontânea ou provocada por calor ou reagentes e também podendo ser reversível ou não (Goddard, Gruber, 1999).

Os polímeros podem ser classificados quanto à sua solubilidade em água e também quanto à sua origem. Em relação a solubilidade em água, os polímeros podem ser hidrossolúveis ou não. Essa classificação existe conforme a regra de que, semelhante dissolve semelhante. A água é uma molécula polar, e polímeros hidrossolúveis apresentam grupos polares ao longo de sua cadeia molecular. A interação entre essas moléculas semelhantes quanto à polaridade, se dá mediante ligações iônicas, covalentes e pontes de hidrogênio. Alguns exemplos desses polímeros são celulose, poliacrilamidas, poliéteres, ácido poliacrílico e polivinilamida, podendo ainda serem divididos em neutros, catiônicos e aniônicos (Goddard, Gruber, 1999).

Em relação a sua origem, eles podem ser classificados como naturais, sintéticos ou semissintéticos. Os polímeros naturais são aqueles presentes nos organismos animais e vegetais, são macromoléculas como polissacarídeos (sendo a unidade monomérica o carboidrato) e polipeptídios (sendo a unidade monomérica o aminoácido). Exemplos desses polímeros são a celulose, colágeno, gelatina, goma xantana, alginato e ágar. Os polímeros sintéticos começaram a ser produzidos e estudados em laboratório, a fim de imitar os polímeros naturais, apresentando um grau elevado de pureza, por exemplo os plásticos, resinas, silicone e borracha. Os polímeros semissintéticos são obtidos através da modificação de polímeros naturais, apresentando propriedades diferentes dos originais (Goddard, Gruber, 1999).

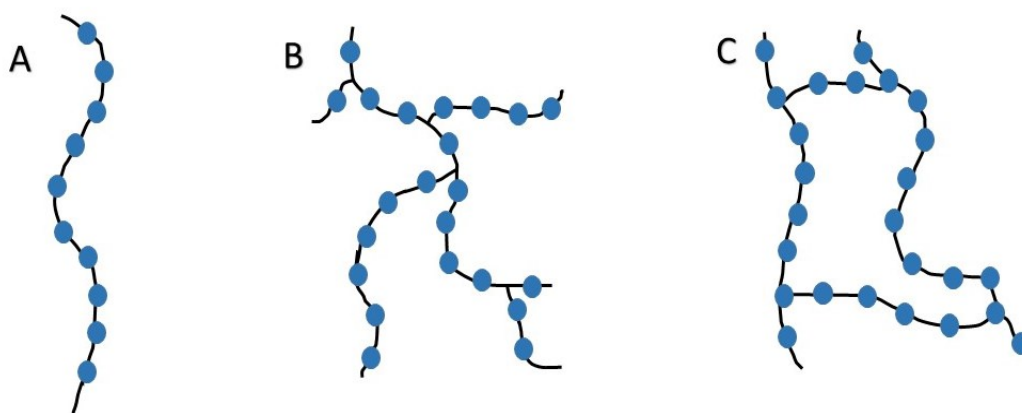
Figura 1 - Monômero e polímero



Fonte: Elaborada pelo autor.

Outra classificação dos polímeros está relacionada a sua cadeia de ligações, podendo ser lineares, ramificados e ligações cruzadas. Nos lineares as unidades são conectadas em uma única cadeia flexível (Figura 2 A), e tipicamente são feitos por monômeros com um grupamento único na extremidade, não se conectando quimicamente com as cadeias vizinhas (Shrivastava, 2018). Os polímeros ramificados apresentam braços ou cadeias que se projetam para fora da cadeia principal (Figura 2 B), os braços laterais são feitos das mesmas unidades da cadeia principal. O comprimento desses polímeros podem ser classificados como: ramificação curta ou ramificação longa, e, além disso, eles não se conectam quimicamente a outras cadeias poliméricas (Shrivastava, 2018). Os polímeros de ligação cruzada apresentam cadeias poliméricas adjacentes conectadas em uma rede tridimensional (Figura 2 C), onde essas conexões são chamadas de ligações cruzadas (Shrivastava, 2018). Outra classificação dos polímeros é relacionada à variedade de monômeros em suas cadeias. Existem os homopolímeros, que apresentam apenas um tipo de monômero, enquanto os copolímeros apresentam dois tipos e os terpolímeros, três monômeros diferentes. A última classificação dos polímeros, é relacionada a sua atividade elétrica, sendo não iônicos e aniônicos (Troy, 2012). Os polímeros aniônicos se dissociam em solução aquosa formando íons carregados negativamente. Os polímeros não iônicos não possuem carga específica (carga ionizável) apresentando um equilíbrio entre as porções hidrófobas e hidrófilas das moléculas, e não se ionizam quando hidratados.

Figura 2- Classificação das cadeias de ligações dos polímeros



Fonte: Elaborada pelo autor.

As dispersões se referem às misturas em geral. Por exemplo, quando misturamos sal com água ou areia e água obtemos duas dispersões. A substância que se encontra espalhada de maneira homogênea (como o sal na água) ou de maneira heterogênea (como a areia na água), é denominada “disperso”. Já a água faz o papel de dispersante nesses casos. Ou seja, na química, dispersão é qualquer disseminação de uma substância ao longo de todo o volume de outra substância, onde disperso + dispersante = dispersão (Felton, 2012).

As dispersões podem ser divididas em três tipos: solução, suspensão e dispersão coloidal. As soluções são misturas homogêneas nas quais não conseguimos ver a olho nu as partículas dispersas. Como por exemplo, açúcar misturado com água, onde as partículas dispersas são menores que 1nm. As dispersões coloidais são misturas heterogêneas, muitas vezes confundidas com sistemas homogêneos, onde as partículas que foram misturadas nas dispersões coloidais não podem ser visualizadas a olho nu, e apresentam tamanho com dimensões entre 1 e 1000 nm (Baranova et al., 2017). As suspensões são misturas heterogêneas, sendo possível visualizar as partículas a olho nu ali presentes, como por exemplo, areia na água. As partículas apresentam tamanhos maiores de 1.000nm (Felton, 2012).

As dispersões coloidais podem ser divididas em liófilas, liófbas e coloides de associação. Uma dispersão liófila acontece quando a interação entre as fases é

forte, por exemplo, a água, nas quais as partículas apresentam grupos iônicos altamente hidratáveis. Dispersões líófilas são ainda subdivididas em dispersões verdadeiras, que são formadas por polímeros hidrossolúveis, géis, dispersões particuladas que contêm partículas sólidas que não dissolvem e por fim as dispersões lipófilas, que apresentam polímeros com afinidade por óleos. Os colóides líofobos não apresentam grande afinidade entre as fases. Os colóides de associação, apresentam ambas as características, como o nome já diz, com porções líófilas e líofobas em uma mesma partícula (Bowman et al., 2013). Moléculas de um sólido apresentam uma ordenação fixa, estão próximos ou fixos, enquanto as moléculas de um líquido apresentam mobilidade, tomando a forma do local que o contém. Por sua vez, o gel se apresenta com posição intermediária, sendo um semissólido, apresentando partículas dispersas em um meio. Essas partículas são mantidas em uma distância uma das outras através da força de repulsão de cargas elétricas, que mantém o sistema todo unido (Rangel, 2016; Teraoka, 2002).

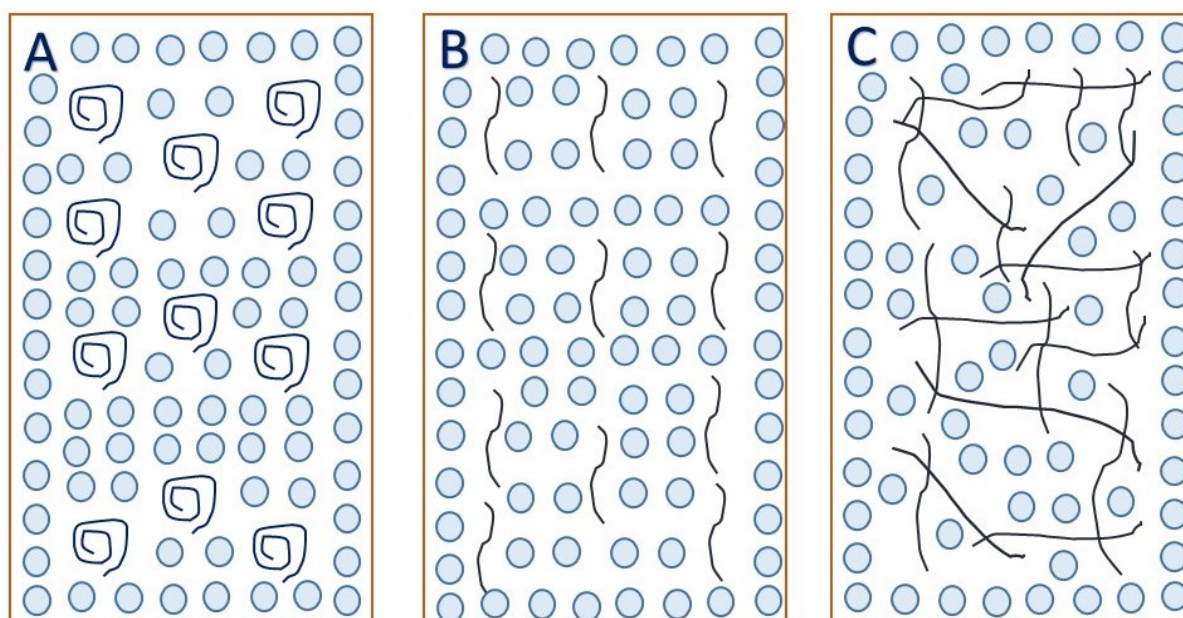
Em geral os polímeros são fornecidos em cadeias poliméricas enoveladas na forma de pó seco ou dispersas em emulsões. Se forem misturadas em um solvente para a preparação de algum produto, elas formam um sol (dispersão de partículas coloidais estáveis em um fluido) e são induzidas a se desenovelarem e se estenderem. As cadeias de polímeros se enovelam ou desenovelam devido a um movimento chamado, movimento Browniano. O movimento Browniano é aleatório, onde as partículas presentes em um fluido (líquido ou gás) sofrem choques entre todas as moléculas ou átomos presentes no fluido, mudando assim sua conformação constantemente. Cada cadeia de polímero é rodeada por um invólucro de moléculas de solvente, que solvatam seus grupos funcionais. Por exemplo a água, que ajuda os segmentos das cadeias de polímeros de não se tocarem, como eles fazem quando estão secos. Pode ocorrer a precipitação dessas cadeias quando a hidratação é fraca, onde formam ligações cruzadas fracas e reversíveis entre as cadeias nos seus pontos de contato (Troy, 2013).

Se a concentração de polímeros na solução é suficiente e a temperatura adequada, ocorre a formação de uma rede contínua de cadeias se precipitando. Segmentos de cadeias poliméricas sequenciadas se associam lateralmente em cristalitos. Porém, cadeias com estruturas irregulares, como por exemplo os copolímeros aleatórios, impedem a cristalização durante a precipitação da solução.

Nesse caso, o emaranhamento das cadeias realiza apenas ligações cruzadas temporárias. Por outro lado, a rede de cadeias de polímeros associados, quando são misturados com um solvente, são desenovelados e expandidos, aumentando seu volume hidrodinâmico, e ocorre a imobilização do solvente e faz com que a solução adquira a consistência de gel, através das ligações químicas fracas e entrelaçamento das cadeias (Figura 3 A, B e C) (Troy, 2013). Esse processo recebe o nome de transição sol-gel, que significa um sistema formado por cadeias poliméricas (gel polimérico) ou pela estrutura rígida de partículas coloidais (gel coloidal), que imobiliza a fase líquida nos seus meios (Alfaya, Kubota, 2002).

Alguns fatores podem causar a precipitação e geleificação das soluções do polímero, por exemplo: natureza química, temperatura, concentração e peso molecular do polímero. Logo, baixas temperaturas, altas concentrações e alto peso molecular promovem a formação e produção de géis fortes (Alfaya, Kubota, 2002; Goddard, Gruber 1999).

Figura 3 – Processo de formação de gel com polímeros lineares



Legenda: a) polímeros originalmente enovelados misturados com solvente (esferas azuis); b) polímeros são desenovelados e expandidos; c) formação de ligações químicas fracas entre cadeias, gerando entrelaçamento e imobilização do solvente, formando o gel.

Fonte: Elaborada pelo autor.

2.2 Tipos de espessantes

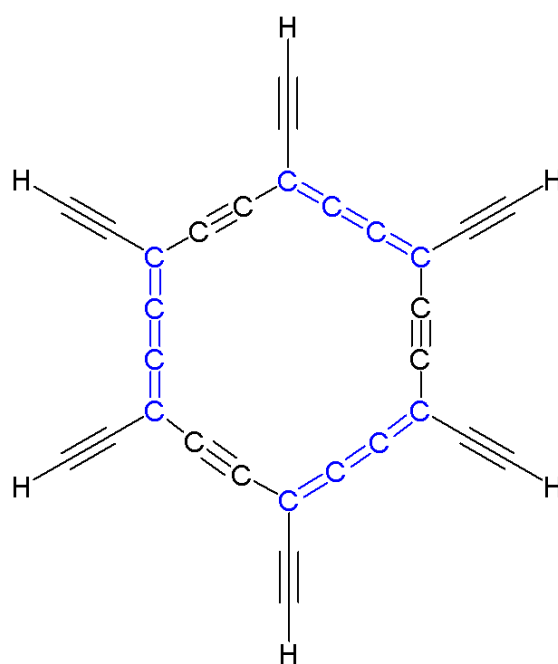
2.2.1 Carbômero

Os carbômeros são polímeros derivados do ácido acrílico, podendo ser homopolímeros (formados a partir da junção de monômeros iguais) ou copolímeros (formados a partir da junção de monômeros diferentes). Eles apresentam alto peso molecular e são dispersíveis em água. Eles estão disponíveis comercialmente na forma de um pó branco, fino e amorfo, onde suas partículas apresentam um diâmetro de 0,2 μm . Suas cadeias são ricas em grupamentos carboxílicos (Figura 4), que se encontram ligados ao íon H^+ , sem carga elétrica, ou seja, protonados. Enquanto o pó de carbômero estiver seco, suas cadeias se encontram enroladas ou enoveladas, porém quando são dispersos em água, as cadeias se hidratam e começam a se desenovelarem, tornando assim o sistema levemente mais viscoso, e com pH em torno de 3 (Troy, 2012). Em pH ácido, ou abaixo de 3,5, os grupos carboxílicos que ficam conectados à estrutura molecular do polímero permanecem protonados, reduzindo assim as interações entre o polímero e o solvente, mantendo uma configuração enovelada. Com o aumento do pH e adição de uma base, os grupos ácidos carboxílicos passam a exibir uma carga negativa, interagindo com a água fortemente (solventes polares) (Gandolf, Galleguillos, 2014; Lubrizol Advanced Materials, 2011). Além disso, os grupos carboxílicos vizinhos da mesma molécula se repelem (repulsão eletrostática), fazendo com que a molécula desenovelar, imobilize o solvente, conferindo assim a consistência de gel pelo aumento da viscosidade. Como existem várias ligações cruzadas entre partes das cadeias, a molécula permanece como uma partícula, formando uma partícula esférica de microgel (Figura 5 A, B e C) (Gandolf, Galleguillos, 2014).

As partículas de carbômero se expandem 10 vezes seu diâmetro inicial, representando um aumento de 1000 vezes o seu volume, sendo assim a absorção de água também contribui com o aumento da viscosidade, onde as partículas expandidas se aproximam criando glóbulos esféricos (Figura 6 A e B). Assim, quanto maior o grau de ligações cruzadas em uma molécula, maior será a sua capacidade

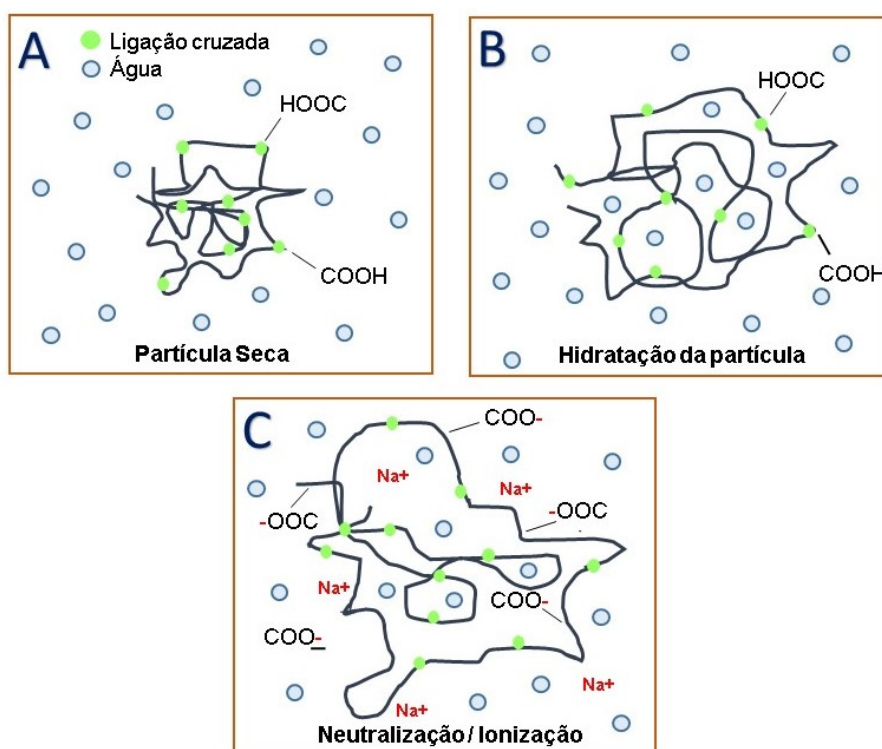
de espessar (Gandolf, Galleguillos, 2014; Shafiei et al., 2018). O nome comercial mais conhecido do carbômero, é carbopol. Com isso, existem diferentes marcas comerciais disponíveis, e também diferentes tipos de carbopol, do qual cada um é destinado a confecção de produtos diversos, como por exemplo: O Carbopol 940 (Lubrizol), é usado na formulação de géis transparentes, geralmente da indústria cosmética e farmacêutica, como espessante e formador de gel para cabelo, gel pós barba e álcool gel anti-séptico. O Carbopol 934 (Lubrizol) apresenta fraca tolerância iônica, produzindo produtos turvos, e géis de alta viscosidade. O carbopol 980 (Lubrizol), auxilia na produção de gel tópico, gel lubrificante, loção e creme, também é utilizado em produção de shampoo, protetor solar, gel dental, gel transdérmico, sabonete líquido, loções, entre outros. Existem ainda outros tipos como 910, 934-P, 941, 954, 981, 2984 e 5984 (Lubrizol); Acritamer 934, 934-P, 940 e 941 (R.I.T.A.).

Figura 4 - Estrutura química do carbômero



Fonte: Elaborada pelo autor.

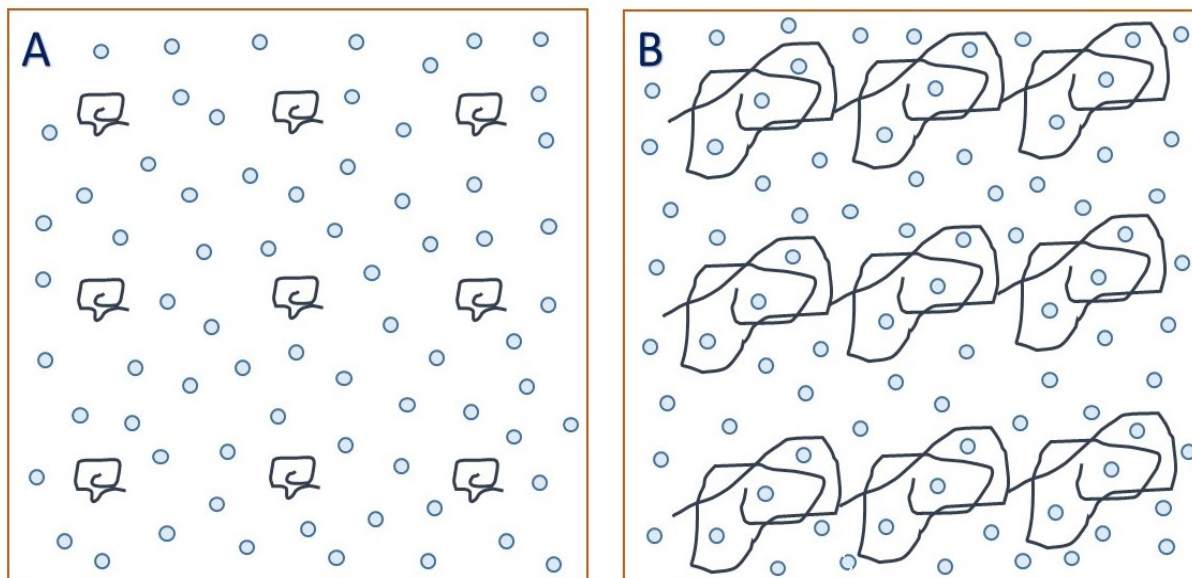
Figura 5 – Mecanismo de espessamento do carbômero



Legenda: a) partícula de carbômero seca, enovelada e sem carga elétrica; b) partícula de carbômero hidratada e com leve expansão, sem carga elétrica; c) após a adição de uma base (NaOH), carbômero se ioniza e se desenovela, e causa o espessamento.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 6 – Aumento da viscosidade através da expansão das partículas de carbômeros



Legenda: a) carbômero disperso em uma solução e ainda enovelado; b) após a expansão da partícula, imobilização do solvente dentro e ao redor da partícula, formando o gel.

Fonte: Elaborada pelo autor.

2.2.2 Dióxido de silício coloidal

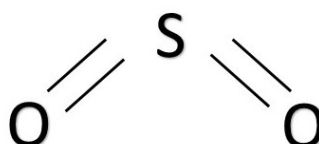
O dióxido de silício apresenta partículas amorfas, de elevada pureza, com tamanho pequeno variando de 7 a 16 nm. O silício encontra-se comumente associado ao oxigênio (O_2) (Figura 7), está presente em organismos vivos como por exemplo, algas, bambus, arroz, cana-de-açúcar e pode estar presente na dieta humana, podendo ser encontrada na água, e também pode ser sintetizado de maneira artificial (Carole, Tucker, 2003; Troy, 2012).

As partículas de sílica sintética podem ser fabricadas através de dois métodos. A sílica coloidal é fabricada através da condensação da sílica no momento da sua fase de vapor, e a sílica gel é produzida por meio da reação de um ácido forte, tipicamente o sulfúrico, com metassilicato de sódio (Na_2SiO_3). Produz-se um precipitado gelatinoso, o qual é lavado e desidratado produzindo a sílica gel, que em si é incolor. A sílica pirogênica é um tipo de sílica bastante comum, utilizada para

controle reológico (como a viscosidade) em formulação de tintas e cremes e é produzida através da pirólise do tetracloreto de silício (SiCl_4), uma sílica sintética, em alta temperatura, na presença de hidrogênio e oxigênio. Apresenta partículas extremamente finas e de formato esférico e são insolúveis em ácido e água (Gomes et al., 2018; Troy, 2012). A característica química dessa partícula é de grande importância para a formação do gel. A superfície da sílica coloidal pode conter grupos siloxano (Si-OSi) e silanol (Si-OH), que são respectivamente hidrófilos e hidrófobos. Logo, os fabricantes podem controlar essas características dependendo da aplicação a ser utilizada (Evonik, 2015). O Aerosil 200 (Evonik, Essen, RV, Alemanha) é uma das marcas comerciais mais utilizadas de sílica. Suas esferas têm um diâmetro de 12nm. Apresentam densidade de $2,13 \text{ g/cm}^3$, porém a densidade do pó é de apenas $0,05 \text{ g/cm}^3$, pois entre as partículas há um grande espaço, o que confere uma característica porosa ao pó, o que logo permite que ele seja empregado para absorção de líquidos, formando um gel (Evonik, 2015; Troy, 2012).

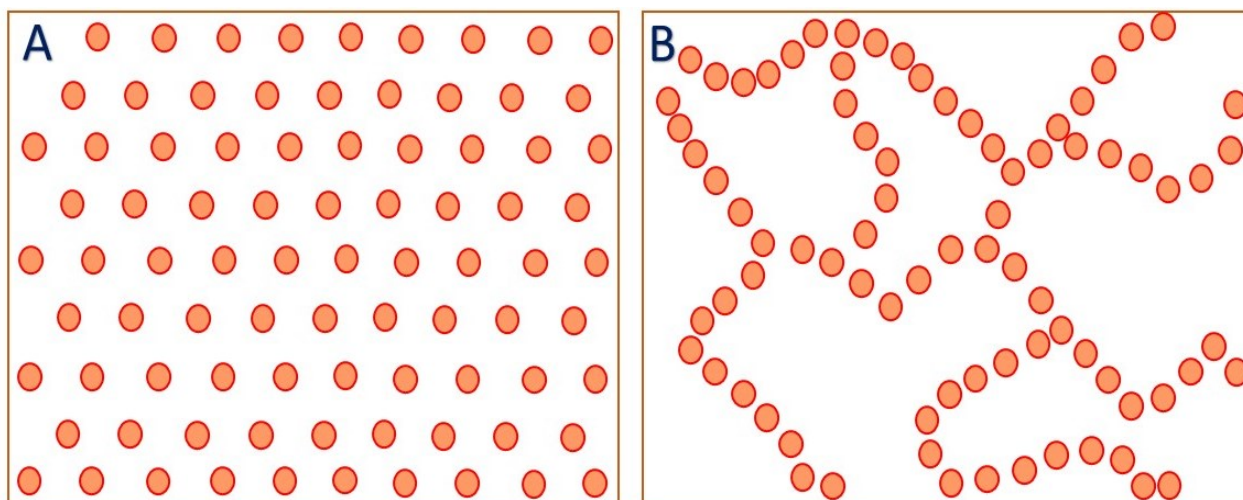
Quando essas partículas de sílica são dispersas em um líquido, elas tendem a se juntar umas às outras através das pontes de hidrogênio presentes na superfície das sílicas, formando agregados, semelhante a correntes (Figura 8 A e B). Esse aglomerado cria uma rede tridimensional frouxa, que imobiliza o solvente e aumenta a viscosidade, formando um gel. As estruturas unidas por pontes de hidrogênio são desfeitas caso ocorra a mistura do meio, mas são reconstruídas em repouso, conferindo assim uma natureza tixotrópica aos líquidos espessados. A viscosidade é dependente também da temperatura, mudanças de pH (mais efetivo ao redor de 7,5), e o gel de sílica não apresenta atividade iônica (Troy, 2012).

Figura 7 – Estrutura química do dióxido de sílica



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 8 – Mecanismo de espessamento da sílica



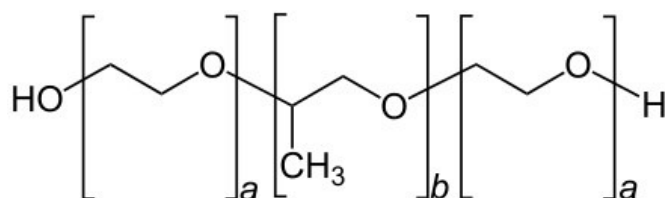
Legenda: a) partículas de sílica dispersas no solvente; b) atração entre as partículas, formando aglomerados, imobilizando o solvente e formando o gel.

Fonte: Elaborada pelo autor.

2.2.3 Poloxamer

O poloxamer é um copolímero sintético, anfifílico, onde uma parte hidrófila (que tem afinidade por água) e outra parte hidrófoba (que não apresenta afinidade com água), em tri bloco. A parte hidrofóbica é constituída de polioxipropileno (PPO) e duas partes hidrofílicas de polioxietileno (PEO) (Troy, 2012) (Figura 9).

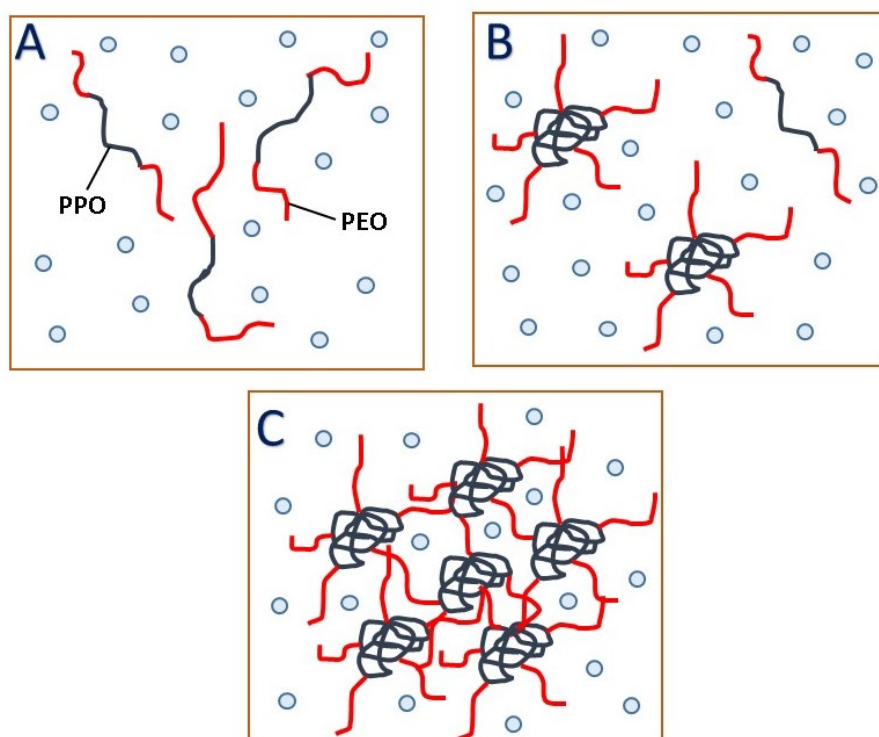
Figura 9 – Estrutura química do poloxamer



Fonte: Elaborada pelo autor.

O poloxamer é solúvel em solvente frio (4-8°C), e apresenta transição líquido-gel com aquecimento. A uma temperatura mais baixa em solução aquosa, uma camada de hidratação envolve as moléculas do poloxamer, com a formação de ligações de ponte de hidrogênio, aumentando sua solubilidade a frio. Com o aumento da temperatura, as cadeias de copolímeros hidrófilos tornam-se dissolvatadas, o que favorece as interações dos hidrófobos entre unidades de polioxipropileno, e também diminuindo sua solubilidade, e quebra das ligações de hidrogênio (Dewan et al., 2015; Dumortier et al., 2006). O poloxamer 407 (Merck, São Paulo, Brasil) é o tipo de poloxamer mais utilizado. Formulações farmacêuticas à base de poloxamer 407 apresentaram um excelente potencial como sistema controlado de administração de fármaco devido à sua propriedade de gelificação termo-responsiva, alta capacidade de solubilização e baixa toxicidade (Dewan et al., 2015). Devido à sua natureza anfifílica, as moléculas de poloxamer podem se reestruturar facilmente para formar micelas, dependendo da concentração e da temperatura. O aquecimento dos blocos PPO combinada com a hidratação dos blocos hidrofílicos, leva à formação de micelas esféricas, e o subsequente empacotamento da estrutura micelar, resultando em uma rede cúbica 3D que constitui a estrutura principal dos hidrogéis de poloxâmero (Figura 10 A, B e C) (Troy, 2012).

Figura 10 – Mecanismo de espessamento do poloxamer 407

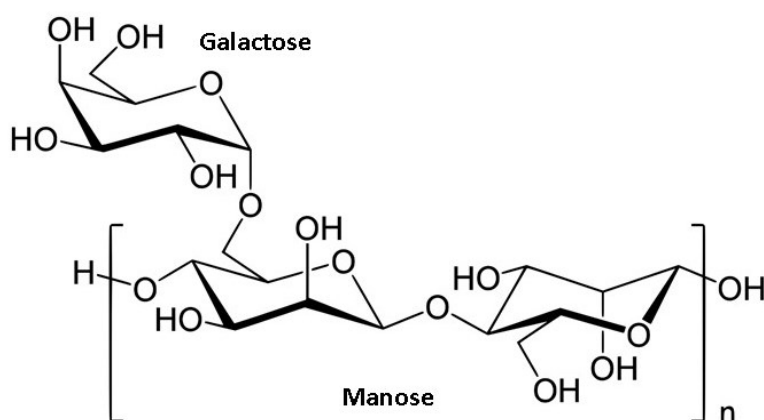


Legenda: a) partículas de poloxamer 407 dispersos na água ou outro solvente; b) desidratação PPO e início da formação das micelas esféricas; c) empacotamento da estrutura micelar e formação do gel.
 Fonte: Elaborada pelo autor.

2.2.4 Goma Guar

A goma guar é obtida do endosperma das sementes de *Cyamopsis tetraganolobus* (Família leguminosae). Quimicamente a goma guar é um polissacarídeo, que são polímeros naturais complexos, compostos por açúcares galactose e manose. Várias unidades de monossacarídeos interligados formam uma cadeia grande, chamado de polissacarídeo, podendo ser ramificado ou não (Figura 11) (Avachat et al., 2011; Reddy et al., 2011). Esses polímeros naturais estão desenvolvendo interesse científico devido à sua não toxicidade, biodegradabilidade, biocompatibilidade, segurança e baixo custo (Thombare et al., 2016).

Figura 11 – Estrutura química da goma guar

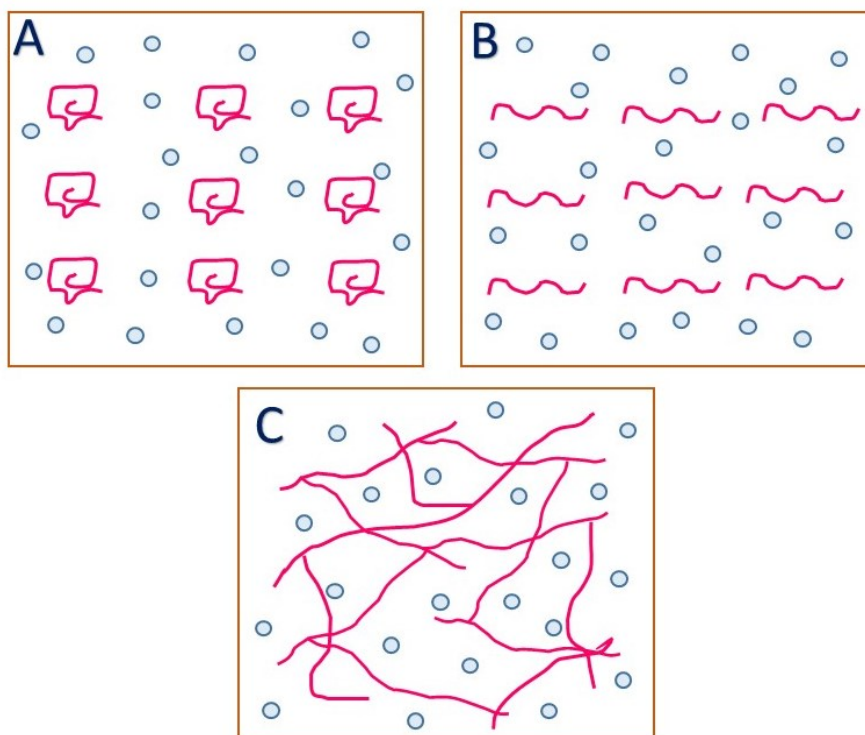


Fonte: Elaborada pelo autor.

A água é o solvente mais importante para o açúcar galactose, onde não apenas hidrata, mas também forma soluções coloidais com características de viscosidade altas, mesmo em concentrações muito baixas. Ao entrar em contato com a goma guar, a água faz com que as cadeias laterais de galactose ligadas à cadeia principal de manose interajam com as moléculas de água circundantes, resultando no emaranhamento das cadeias intermolecular, aumentando a viscosidade. Com o aumento da concentração de goma guar na água, esse emaranhamento aumenta ainda mais para induzir o espessamento. Mesmo 1% de dispersão aquosa de goma guar de boa qualidade pode possuir viscosidade tão alta quanto 10.000 cP (Thombare et al., 2016). Outro ponto importante é que a goma guar atinge todo o seu potencial de viscosidade em água fria, onde com o aumento da temperatura, as moléculas ao redor das moléculas da goma guar perdem sua ordenação, diminuindo a viscosidade (Figura 12 A, B e C) (Srichamroen, 2007).

A goma guar degrada-se em extremos de pH e temperatura (por exemplo, pH 3 a 50°C). A goma guar é não iônico, e sua viscosidade é forte em valores de pH de 4 a 10,5. Ácidos fortes causam hidrólise e perda de viscosidade, e soluções alcalinas, em concentração forte também tendem a reduzir a viscosidade (Avachat et al., 2011).

Figura 12 – Mecanismo de espessamento da goma guar



Legenda: a) partículas de goma guar dispersos na água ou outro solvente; b) partículas de goma guar começam a se desenrolar; c) partículas de goma guar se desenrolam e começam a se emaranhar, aumentando a viscosidade.

Fonte: Elaborada pelo autor.

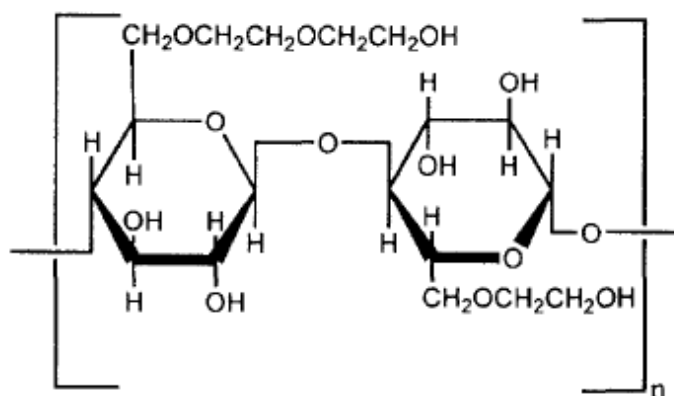
2.2.5 Hidroxietilcelulose

A Hidroxietilcelulose (HEC), é um polímero originado da celulose. Em escala industrial, o HEC é sintetizado pela reação de hidróxido de sódio com a celulose pura para obter celulose alcalina. Assim para a produção de HEC é necessário a reação de eterificação entre celulose alcalina reativa e óxido de etileno gasoso. Nessa reação de eterificação, o átomo de hidrogênio da celulose é convertido para o grupo hidroxietila, que torna este polímero solúvel em água (Noreen et al., 2020).

O HEC é apresentado em forma de pó, com baixo custo, insípido, incolor a levemente amarelado e inodoro. Ele também é biocompatível, biodegradável, atóxico, hidrófilo e não iônico. Pela associação das cadeias laterais hidrófobas em

uma rede transitória intermolecular, o HEC apresenta excelentes propriedades de desempenho como espessante, além de estar disponível em diversos graus de peso molecular, compatível com eletrólitos e que possui sensibilidade reduzida ao pH do meio, sendo estável com pH entre 2 e 12 (Figura 13). Esse polímero destaca-se pela facilidade de dispersão, facilmente obtida pela agitação em água fria (Noreen et al., 2020).

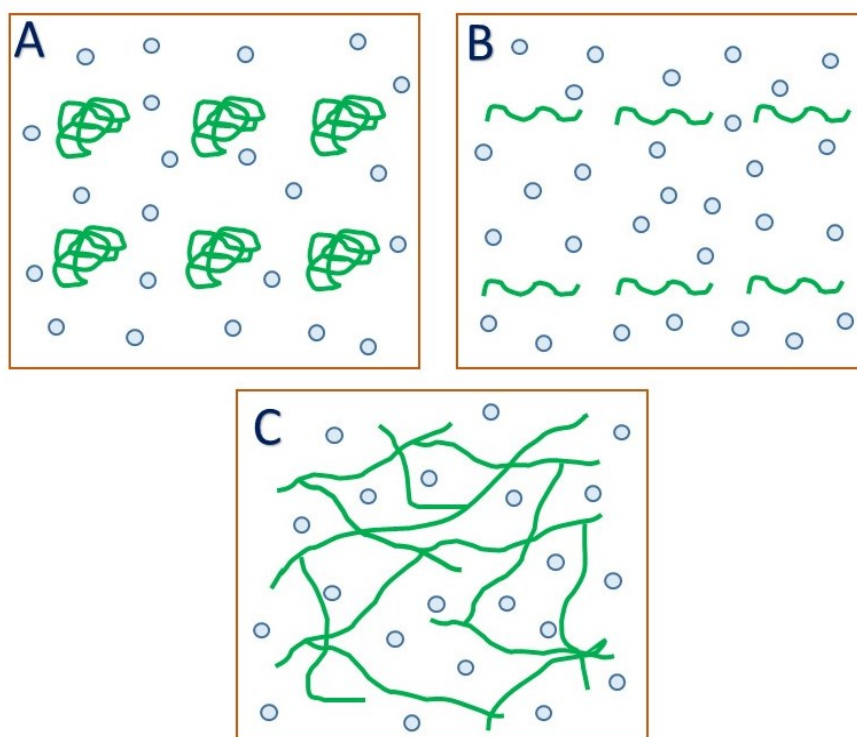
Figura 13 – Estrutura química do hidroxietilcelulose



Fonte: Elaborada pelo autor.

Quando o HEC, é dissolvido em água, as moléculas de água envolvem as cadeias de polissacarídeos que estão “enroladas” e as hidratam, sendo que as moléculas de água criam uma bainha em torno delas. Isso permite que as cadeias se desenrolem e se expandam em solução (Figura 14 A e B), assim a viscosidade aumenta, à medida que as cadeias começam a emaranhar-se novamente, porém hidratadas e com bainha de água em volta delas (Figura 14 C). A uma dada concentração (na ausência de influências de formulação adicionais, por exemplo, surfactantes), a viscosidade da solução é controlada principalmente pelo peso molecular do polissacarídeo. O nome comercial mais conhecido é Natrosol e Cellosize (Goddard, Gruber 1999). A HEC requer um manuseio mais cuidadoso para evitar aglomeração durante a dispersão; a água deve ser agitada vigorosamente. Alternativamente, uma pasta de hidroxietilcelulose pode ser preparado em um solvente não aquoso, como etanol, antes da dispersão em água (Rowe et al., 2006).

Figura 14 – Mecanismo de espessamento do hidroxietilcelulose



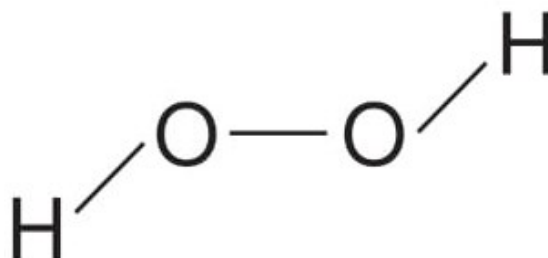
Legenda: a) partículas de HEC enroladas e dispersas no solvente; b) correntes expandidas, desenroladas; c) partículas de HEC expandidas e emaranhando-se para o aumento da viscosidade. Fonte: Elaborada pelo autor.

2.3 Suplementação mineral no clareamento dentário

O PH é um composto, cuja fórmula química é H_2O_2 (Figura 15), sendo uma molécula simples, unidas por ligações covalentes, e átomos de hidrogênio. Ele apresenta características como, incolor, odor característico, amargo, e é um ácido fraco (Giguère, 1950). Na indústria ele é utilizado para clarear ou desodorizar tecidos, polpa de madeira, alimentos; também usado como desinfetante de sementes e neutralização de vinhos (Tredwin et al., 2006). Uma curiosidade sobre o PH é que ele está presente nos tecidos humanos, como nas organelas, células salivares, nos pulmões (Marshall et al., 2001). Sua ação em nosso corpo gera o estresse oxidativo, que o nosso próprio corpo combate com as enzimas antioxidantes, catalisando e decompondo o PH em hidrogênio e oxigênio (Augusto,

2006). Na odontologia, ele é o principal agente clareador utilizado, embora exista uma grande variedade disponível, como por exemplo o perborato de sódio e peróxido de carbamida (Dahl, Pallesen, 2003). O mecanismo de ação dos produtos à base de PH no clareamento dental ainda é controverso e não é completamente compreendido, logo necessitando de mais estudos, principalmente suas interações com a estrutura dentária (Eimar et al., 2012; Kwon, Wertz, 2015).

Figura 15 – Estrutura química do peróxido de hidrogênio



Fonte: Elaborada pelo autor.

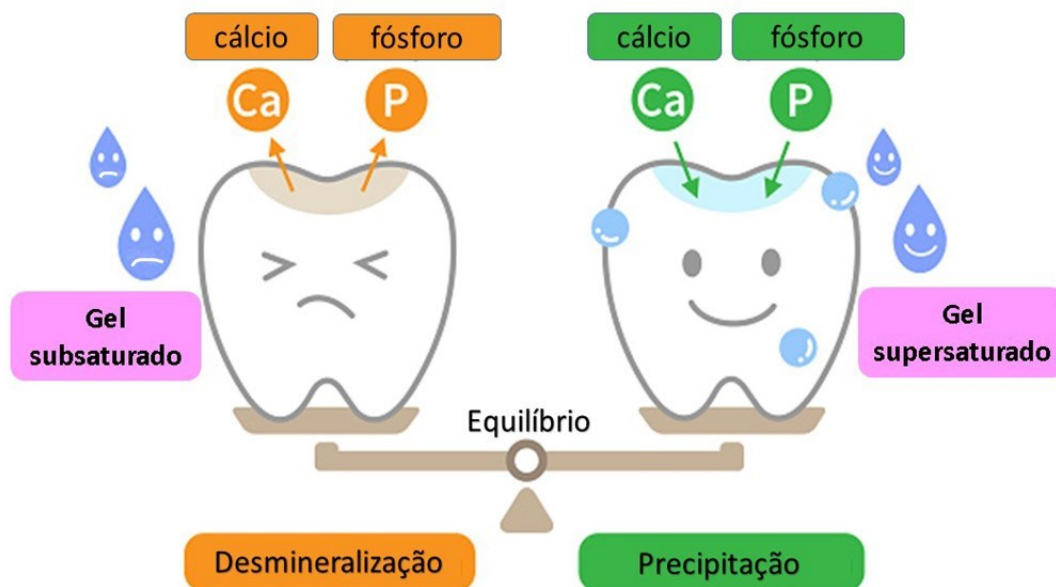
Diante dessas propriedades, a ação do PH no clareamento dental do dente se baseia em reação de óxido/redução. O PH é consumido de duas formas. A primeira maneira ocorre a decomposição do PH em água e oxigênio molecular, porém não é útil no processo de clareamento (Young et al., 2012) e a segunda pela interação com o substrato, formando moléculas reativas de oxigênio, e isso modifica os cromóforos, logo resultando no clareamento dental (Joiner, 2006). Os cromóforos são parte ou conjunto de átomos de uma molécula, chamados de grupos funcionais orgânicos que absorvem luz na região do ultravioleta ou visível, ou seja, conferem cor ao substrato dental. O peróxido (agente oxidante) tem baixo peso molecular, isso facilita sua penetração nas estruturas dentais, que são permeáveis e permitem a difusão do radical livre (derivados do oxigênio) pelo esmalte e dentina, logo agem nas estruturas orgânicas pigmentadas (agente redutor) do dente, realizando o clareamento dentário (Fuss et al., 1989; Gokay et al., 2005). As moléculas de PH em pH abaixo de 4, encontram em equilíbrio com prótons (H^+) e íons peridroxil (HO_2) (Young et al., 2012). Quando ocorre a elevação do pH, há uma maior interação de

íons hidroxila (OH^-) com o PH, o que resulta no aumento da liberação de radicais livres como peridroxila ($\text{HO}_2^\bullet$), que interage formando ainda mais radicais livres (Torres, 2013), e a intensidade do clareamento sofre influência da quantidade de radicais livres (Maezono et al., 2011).

O clareador é apresentado comercialmente na forma de gel, permitindo sua aplicação de maneira segura. Assim, o clareador é composto de PH e espessantes, que possibilitam a consistência ideal do produto, além de outros componentes (Basting et al., 2005). Diversos estudos relatam a ocorrência de efeitos indesejados provenientes do clareamento dental com PH, como a diminuição da microdureza, aumento da rugosidade e sensibilidade, decorrente da desmineralização dentária (Basting et al., 2005; Crastechini et al., 2018; Eimar et al., 2012).

A desmineralização dentária é a perda de minerais da hidroxiapatita, em especial cálcio e fósforo, que conferem alta dureza característica da hidroxiapatita (Hegedüs et al., 1999; Yeh et al., 2005) (Figura 16). No momento do procedimento clareador, quando o gel entra em contato com o dente, na superfície de interface entre eles (dente e gel) ocorre uma troca de componentes. Os íons podem deixar a superfície do dente, caso o gel esteja subsaturado (não apresenta a mesma quantidade de íons Ca e P que o dente). Quando isso ocorre, os íons se dissolvem na solução, até entrarem em equilíbrio, e esse processo chamamos de desmineralização dentária. O mesmo pode acontecer ao contrário, quando o gel é supersaturado (apresenta mais íons Ca e P que o dente), os íons deixam o gel e se juntam ao dente. No final desse processo ocorre a precipitação de íons na superfície dental. Quando essa troca de íons é igual, falamos que o dente e o gel estão em equilíbrio, porém os géis subsaturados e supersaturados sempre buscam o equilíbrio iônico, por isso ocorre esse processo. Esse equilíbrio varia com o pH e a concentração dos íons na solução onde está imerso (Shellis et al., 2012). Logo, uma solução saturada é em outras palavras, a quantidade máxima que um soluto pode dissolver em um solvente a uma determinada temperatura. A solução supersaturada é aquela em que a concentração do soluto é maior do que de uma solução saturada, e tende eventualmente a se precipitar. Já a solução subsaturada é aquela que tem uma concentração de soluto menor do que a de uma solução saturada, que é o que pode causar a desmineralização dentária (Shellis et al., 2012).

Figura 16 – Desmineralização dental



Fonte: Elaborada pelo autor.

Com o objetivo de minimizar e até mesmo interromper o efeito da desmineralização dentária, vários estudos inicialmente avaliaram a adição de cálcio e fósforo, com o objetivo de realizar uma suplementação mineral no gel de clareamento dentário, e obtiveram respostas que a adição desses sais não foram capazes de eliminar por completo a desmineralização (Costa, Mazur, 2007; Magalhães et al., 2012; Soares et al., 2013). Possivelmente devido a adição desses íons na quantidade insuficiente para confeccionar um gel clareador saturado (Torres et al., 2019). Por outro lado, vários estudos também adicionaram cálcio no gel clareador como, em 2011, Cavalli et al. em seu estudo, empregou o cloreto de cálcio a 0,2. Em 2010, Borges et al. utilizou fosfato de cálcio di-hidratado de 2% em pH 8,06. Em 2016, Santos et al. empregou o gluconato de cálcio a 0,5% em pH 5,60. Em 2014, Alexandrino et al. adicionou 2% de gluconato de cálcio. Porém em todos os estudos citados, a adição de cálcio e fósforo também foram insuficientes para interromper por completo a desmineralização dentária. Provavelmente a quantidade

adicionada não foi o suficiente, sendo os sais adicionados de forma empírica, e pode ter ocorrido a interferência dos agentes espessantes também, o que evidencia a necessidade de mais estudos, com diferentes espessantes e suplementação mineral.

O procedimento de clareamento dentário apresenta uma complexidade de fatores que podem determinar seu sucesso ou não, além do fato de existir muitas diferenças em relação aos produtos utilizados e nos procedimentos clareadores atualmente. Com isso, os géis clareadores podem apresentar diferentes respostas frente a suplementação mineral em seus coeficientes de solubilidade e saturação, e também devido a ação dos agentes espessantes. A adição de diferentes componentes no gel clareador com PH pode ser capaz de aumentar ou diminuir a produção de radicais livres, e consequentemente modificar a deficiência clareadora (Saita et al., 2012). Com isso, a formulação de um gel clareador seguro, com a suplementação de Ca e P pode afetar a resposta do clareamento na estrutura dental de maneira positiva.

3 PROPOSIÇÃO

O objetivo desse estudo foi avaliar o efeito da adição de cálcio e fósforo, em quantidade correspondente ao ponto de saturação ou a máxima possível de acordo com o coeficiente de solubilidade dos sais, a géis clareadores de média viscosidade contendo agentes espessantes, na desmineralização do esmalte dentário.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Delineamento experimental

4.1.1 Fatores em estudo

- Tipo de espessante em cinco níveis
 - Carbômero;
 - Sílica pirogênica;
 - Poloxamer;
 - Goma guar;
 - Hidroxietilcelulose.

- Suplementação dos géis com cálcio e fósforo em 3 níveis:
 - Nenhum;
 - Até o ponto de saturação para aquela formulação;
 - Até a quantidade máxima segundo o coeficiente de solubilidade e a manutenção da viscosidade.

4.1.2 Unidades Experimentais

Espécimes de esmalte/dentina obtidos a partir de dentes incisivos bovinos.

4.1.3 Variáveis de respostas

- Microdureza Knoop;
- Rugosidade média de superfície (Ra);
- Variação da sensação de cor (Delta E);

4.2 Preparo dos géis clareadores

Os géis clareadores à base de peróxido de hidrogênio à 35% foram devidamente manipulados em nosso laboratório, utilizando-se os variados agentes espessantes. Para o preparo dos mesmos foi utilizada uma solução de peróxido de hidrogênio 60% (Kolovec do Brasil, São Paulo, SP, Brasil), água, um agente alcalinizante (trietanolamina) e os agentes espessantes descritos no Quadro 1. Quantidades padronizadas de peróxido de hidrogênio foram acrescentadas a cada formulação, para que uma concentração final de peróxido de 35% (p/p) fosse obtida. A concentração de peróxido na solução original e as concentrações dos géis clareadores manipulados foram checados através de titulação empregando o permanganato de potássio.

Quadro 1 - Espessantes utilizados nos géis clareadores

Espessante	Tipo	Carga elétrica	CAS	Fabricante
Carbopol 980	Polímero sintético (Carbomêro)	Aniônico	9003-01-4	Lubrizol Corporation, Wickliffe, Ohio, EUA
Aerosil 200	Coloide particulado, inorgânico	Não-iônico	112945-52-57631-86-9	Evonik, Essen, North RhineWestphalia, Germany
Poloxamer 407	Polímero sintético	Não-iônico	P2164009	Merck, São Paulo, SP, Brasil
Goma guar	Polímero natural	Não-iônico	9000-30-0	Dinâmica, Indaiatuba, SP, Brasil
Hydroxietilcelulose	Derivado semissintético da celulose	Não-iônico	9004-62-0	Maian, Itapevi, SP, Brasil

Fonte: Elaborado pelo autor.

Para uma perfeita homogeneização, a preparação dos géis foi realizada em um misturador tipo centrífuga dual assimétrica DAC 150.1 FVZ (Speed Mixer, FlackTek, Landrum, SC, USA) (Figura 17 A). Este aparelho executa movimentos de rotação e translação do recipiente para propiciar uma mistura adequada, sem a utilização de pás de agitação (Figura 17 B).

Como a viscosidade final de um gel depende, além de outros fatores, principalmente da concentração do agente espessante adicionado; formulações com quantidades gradualmente maiores de cada espessante foram preparadas em testes piloto, sendo a viscosidade determinada pelo método dinâmico, até se determinar a formulação ideal. Géis com média viscosidade, em torno de 200.000 cP, que correspondem aos produtos disponíveis comercialmente (Gonçalves et al., 2017; Rahal et al., 2018), foram preparados para cada espessante. Dentro de um frasco do misturador com capacidade máxima de 50 g foram colocados o agente espessante (Figura 18 A), peróxido de hidrogênio e a solução de trietanolamina nas quantidades desejadas (Figura 18 B). O pote foi então fechado (Figura 18 C) e levado ao adaptador do misturador (Figura 18 D), a qual foi acionada por 2 minutos a uma rotação e translação de 300 rpm, formando no final um gel homogêneo (Figura 18 E). O pH dos géis foi checado através de um eletrodo combinado para pequenos volumes HI1083B, com micro bulbo de 3mm de diâmetro (Hanna Instruments, Woonsocket, RI, USA) (Figura 18 F e G), acoplado a um pHmetro de bancada (Digimed, São Paulo, SP, Brasil) (Figura 18 H).

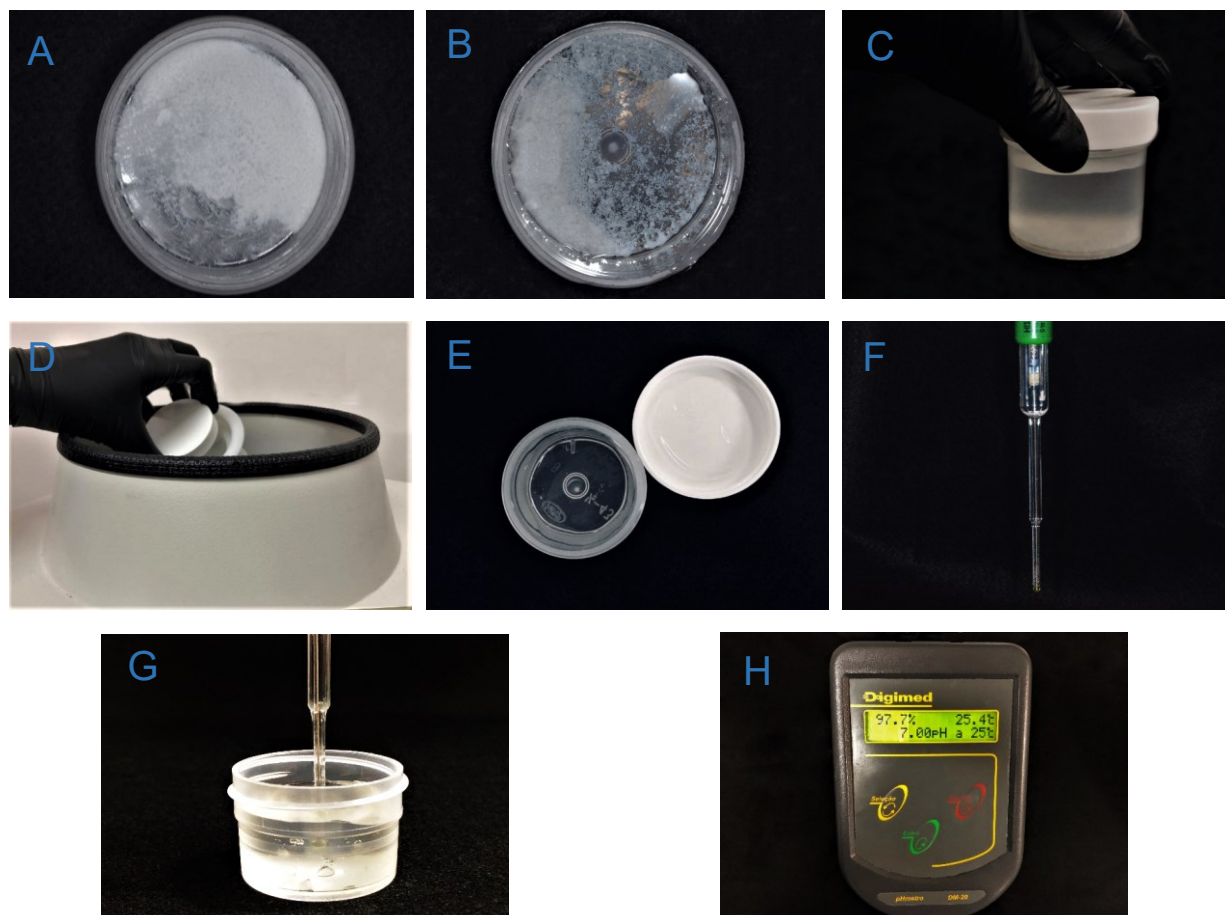
Figura 17 – Misturador tipo centrífuga dual assimétrica



Legenda: a) misturador tipo centrífuga dual assimétrica; b) movimento de rotação e translação do recipiente.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 18 – Manipulação dos géis clareadores



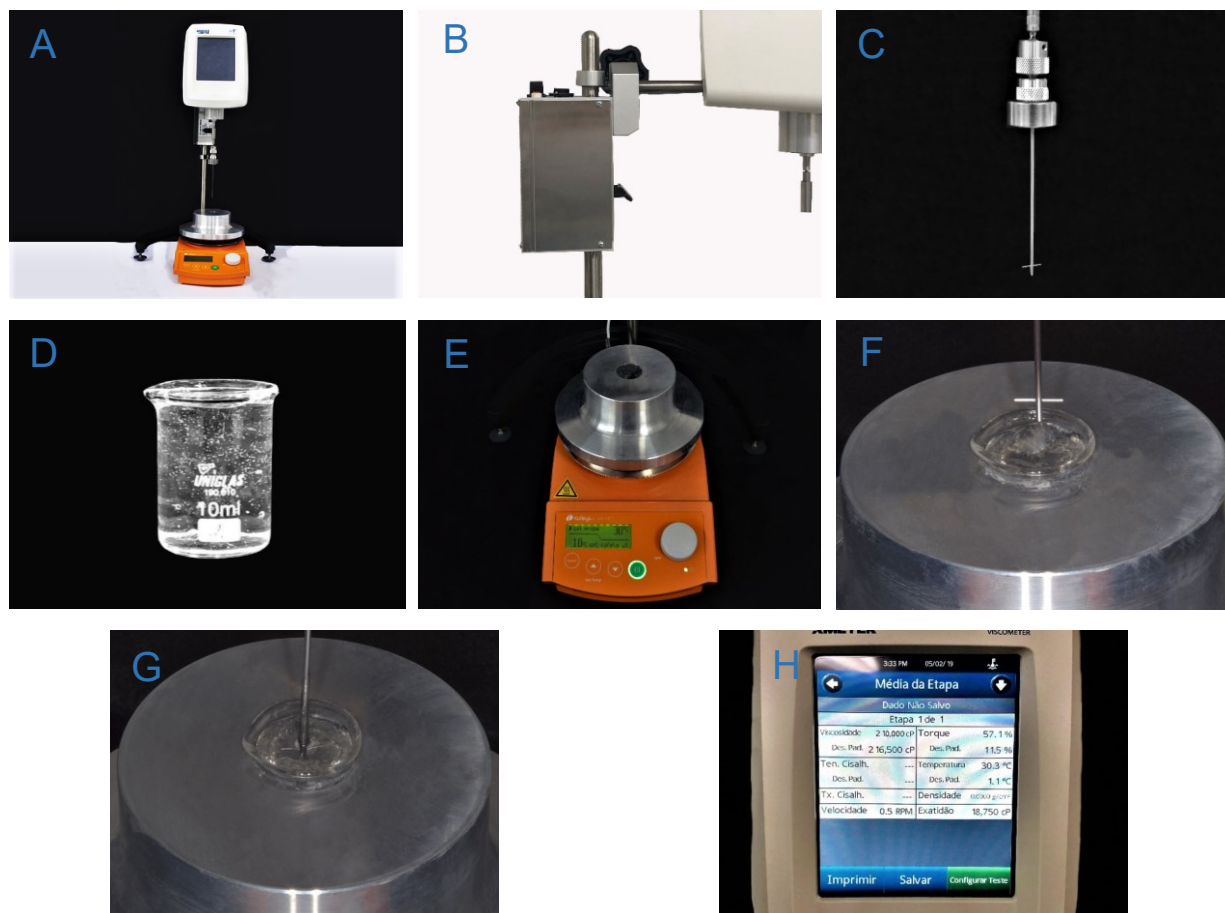
Legenda: a) colocação do espessante no frasco; b) colocação dos ingredientes líquidos; c) fechamento do frasco; d) posicionamento do frasco dentro da SpeedMixer; e) gel finalizado; f) eletrodo combinado para pequenos volumes; g) leitura pH; h) pHmetro de bancada marcando pH 7.
Fonte: Elaborado pelo autor.

Após a confecção do gel, foi realizada a leitura da viscosidade utilizando um viscosímetro Brookfield DV2T (Brookfield Engineering Laboratories, Middleborough, Massachusetts, USA) (Figura 19 A), com sistema Helipath Stand (Ametek Brookfield, Middleborough, MA, USA) (Figura 19 B) e haste em forma de “T” de número 96. A haste em forma de “T” (Figura 19 C) gira em velocidade constante e uniforme, mergulhado na substância que se deseja mensurar. Essa rotação determina uma força necessária para vencer a resistência que a viscosidade do material fluido em estudo oferece ao movimento rotacional.

Para a leitura do gel, o aparelho foi acoplado a um suporte dinâmico, que realiza um movimento constante do aparelho para cima e para baixo, resultando

num descolamento helicoidal da haste em T dentro do gel. Dez gramas de cada gel foram colocados dentro de um frasco Becker tipo Griffin com capacidade para 10 ml (Uniglass, São Paulo, SP, Brasil) (Figura 19 D), o qual foi posicionado dentro do orifício de um bloco adaptador confeccionado em alumínio, acoplada a esse bloco, estava uma placa de aquecimento multiprocessada Heat-On™ Block System (Radleys, Saffron, WA, Reino Unido) para controle da temperatura adequada do experimento (Figura 19 E). A haste em T foi posicionada dentro do gel (Figura 19 F e G), a uma distância de 5 mm da superfície. Através do sistema helipath, essa haste se deslocou 25mm dentro do gel no sentido vertical, chegando a 5 mm da base do frasco, retornando automaticamente para cima, repetindo o ciclo durante a duração do teste. O equipamento viscosímetro foi programado para iniciar a leitura após 2 min de teste, para que o valor se estabilizasse. A haste em T, após 4 min de leitura, completou 6 vezes o ciclo vertical do Helipath, obtendo-se um dado a cada segundo, resultando em 240 leituras. A viscosidade utilizada foi a média destas leituras (Figura 19 H).

Figura 19 – Leitura da viscosidade do gel clareador



Legenda: a) viscosímetro DV2T; b) sistema Helipath; c) haste em forma de "T"; d) gel clareador posicionado no frasco becker para leitura; e) suporte com aquecimento; f) becker e haste em "T" entrando em posição; g) posição final haste em "T" para leitura; h) tela do aparelho com dados da leitura final.

Fonte: Elaborada pelo autor.

4.3 Determinação do ponto de saturação no gel de peróxido de hidrogênio

Para determinar o ponto de saturação (PS) do cálcio e fósforo em cada gel de peróxido de hidrogênio a 35% manipulado, em relação à hidroxiapatita do esmalte dental, usamos dez dentes incisivos bovinos extraídos de animais recém abatidos, limpos e sem resíduos gengivais. Eles foram seccionados transversalmente ao seu longo eixo, abaixo da junção amelocementária, utilizando um disco diamantado (Dremel, Racine, WI, Estados Unidos) acoplado a um torno de alta rotação (Nevoni, São Paulo, SP, Brasil), removendo-se as raízes. Uma profilaxia da superfície dentária foi realizada com pasta de pedra pomes e água e uma escova de Robinson, acoplada a um contra-ângulo em motor de baixa rotação. Empregando uma ponta diamantada esférica número 1012HL (KG Sorensen, São Paulo, SP, Brasil), toda a dentina da coroa foi removida através da porção lingual, permanecendo somente o esmalte. Esse material foi levado a uma placa de vidro e posicionada dentro de um dessecador contendo sílica durante 24 h para garantir a completa desidratação do esmalte. Após esse período, as coroas foram fragmentadas em um almofariz de ferro (Figura 20 A) até se obter um pó homogêneo (Figura 20 B e C). Esse pó foi levado a um jogo de peneiras granulométrica de Tamis composto de 3 unidades, sendo o tamanho dos orifícios da malha respectivamente 250 μm , 150 μm e 75 μm (Figura 20 D). Elas foram empilhadas, sendo que as peneiras que apresentam os maiores orifícios ficaram na parte de cima e a de orifícios menores na parte de baixo (Figura 20 E). O pó foi posicionado sobre a primeira peneira sendo o conjunto agitado. O material retido na última peneira foi utilizado, restando partículas maiores que 75 μm e menores que 150 μm (Figura 20 E e F) (Cury et al., 2017). O material retido nas primeira e segunda peneiras foram retriturados até atingirem o tamanho desejado. O material que passou pela última peneira foi desprezado. O pó obtido foi lavado com um auxílio da peneira com orifício de malha 75 μm , em água corrente tipo I, posicionado dentro de um frasco e levado a um dessecador vedado, contendo partículas de sílica gel, mantido sob vácuo por 48 h para completa desidratação (Figura 20 G).

Figura 20 – Fragmentação de dentes bovinos para determinação do ponto de saturação



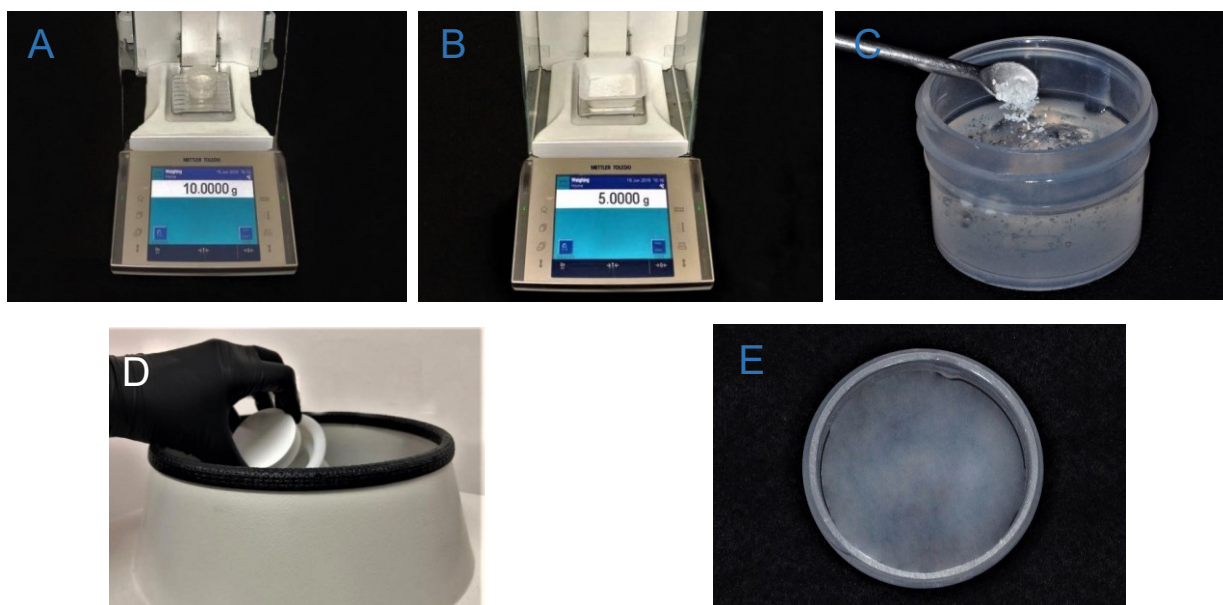
Legenda: a) almofariz de ferro; b) colocação do dente bovino no interior; c) fragmentação até obter um pó homogêneo; d) jogo de peneiras Tamiz; e) jogo de peneiras Tamiz empilhadas na sequência da maior para a menor granulometria; f) aspecto final do pó peneirado; g) partículas dos dentes no dessecador à vácuo.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Os géis manipulados foram misturados com as partículas de esmalte, para que exerçam seu efeito desmineralizante. Para tal, um frasco do misturador com capacidade máxima de 25 g foi empregado. Dentro dele foi colocado 10 g de cada gel (Figura 21 A). A seguir 5 g de pó de esmalte foram pesados (Figura 21 B). As pesagens foram realizadas em uma balança analítica XP204 com 4 casas decimais (Mettler Toledo, Greifensee, US, Suíça). O pó de esmalte foi despejado no frasco com o gel (Figura 21 C), sendo então tampado e levado ao misturador (Figura 21 D), realizando-se uma mistura por 1 minuto, com velocidade de 1500 rpm (Figura 21 E). Esse frasco foi levado a uma estufa a 30°C por 72 h, para certeza da completa

reação de desmineralização. A cada 12 h o gel foi novamente misturado por 1 min. Isso permitiu que a reação de desmineralização se completasse e o gel de peróxido se tornasse saturado em relação à hidroxiapatita das partículas de esmalte não dissolvidas.

Figura 21 - Determinação do ponto de saturação no gel clareador

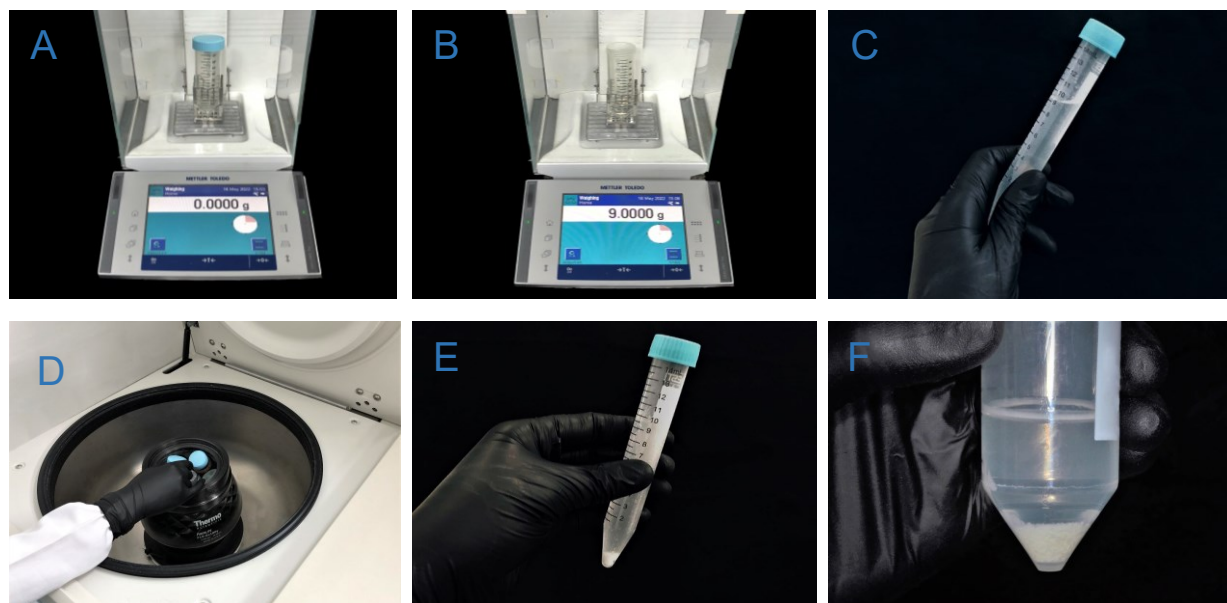


Legenda: a) pesagem gel clareador; b) pesagem do pó de dente; c) adição das partículas de esmalte ao gel clareador; d) colocação do gel clareador e pó de esmalte no misturador; e) gel associado ao pó de esmalte.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Após esse período, um grama do gel (Figura 22 A) foi dissolvido em 9 g de água (Figura 22 B), dentro de tubos cônicos tipo falcon, realizando assim uma diluição 1:10 (Figura 22 C). Esses tubos foram levados a uma centrífuga ST40R (Thermo Scientific, Waltham, MA, EUA) (Figura 22 D), e centrifugados a uma velocidade de 10000 rpm por 10 min, para que as partículas sólidas remanescentes se depositassem no fundo do frasco (Figura 22 E e F). Metade do líquido sobrenadante foi removido para a leitura da quantidade de cálcio e fósforo dissolvidos.

Figura 22 – Diluição gel saturado



Legenda: a) pesagem 1g gel clareador; b) pesagem 9g de água; c) diluição dos dois componentes; d) centrifuga utilizada; e e f) aspecto final após centrifugação, com separação das partículas sólidas no fundo do frasco.

Fonte: Elaborada pelo autor.

As concentrações de cálcio e fósforo foram determinadas pelo método da espectrometria de fluorescência de raio-X empregando o aparelho EDX – 7000/8000 (Shimadzu, Kyoto, KA, Japão) na Shimadzu, na cidade de São Paulo, Brasil. (Figura 23 A). A técnica utilizada, permite identificar os elementos presentes em uma amostra (análise quantitativa), através de uma curva de calibração. As amostras líquidas foram colocadas em uma célula de amostra com filme na parte inferior (Figura 23 B), e encaixadas no suporte de leitura de amostras que acomoda 12 no total, e assim as leituras foram realizadas de maneira contínua (Figura 23 C). As amostras foram irradiadas com raios X de um tubo de raios X. Os átomos das amostras geraram raios X únicos que são emitidos a partir das amostras. Esses raios-X são conhecidos como "raios-X fluorescentes" e têm um comprimento de onda e energia únicos que são característicos de cada elemento que os geraram. Como a intensidade dos raios X fluorescentes é uma função da concentração, a análise quantitativa foi possível ser realizada, através da medição da quantidade de raios X no comprimento de onda específico de cada elemento, e assim concluído a leitura (Shimadzu, 2017).

Para a leitura do cálcio, foi realizada uma curva de calibração, usando o padrão de cálcio (Sigma Aldrich, San Luis, MO, EUA), nas concentrações de 0,2 ppm, 0,4 ppm, 0,6 ppm, 0,8 ppm e 1 ppm. Para a leitura do fósforo, foi realizada uma curva de calibração, usando o padrão de fósforo (Sigma Aldrich, San Luis, MO, EUA), também nas concentrações de 0,2 ppm, 0,4 ppm, 0,6 ppm, 0,8 ppm e 1 ppm.

Figura 23 - Equipamento EDX – 7000/8000



Fonte: Elaborada pelo autor e Shimadzu.

4.4 Determinação do coeficiente de solubilidade dos sais de cálcio e fósforo

Diferentes sais de cálcio e fósforo foram testados com relação à sua solubilidade em uma solução de peróxido de hidrogênio a 35%, obtendo-se o coeficiente de solubilidade de cada sal. Denomina-se de coeficiente de solubilidade (CS) a quantidade de soluto (material que será dissolvido) a que se dissolve 100 g de solvente a uma determinada temperatura. Os sais testados são apresentados nos Quadros 2 e 3.

Quadro 2 – Sais de cálcio testados

SAIS DE CÁLCIO	FÓRMULA	PESO MOLECULAR	FABRICANTE	CAS
Gluconato de cálcio	$C_{12}H_{22}CaO_{14}$	430,373 g/mol	Synth,Diadema,SP,Brasil	299-28-5
Silicato de cálcio	Ca_2O_4Si	172,24 g/mol	Dinâmica,Indaiatuba,SP,Brasil	344-95-2
Cloreto de cálcio	$CaCl_2$	110,98 g/mol	Vetec,Duque de Caxias,RJ,Brasil	10043-52-4
Lactato de cálcio penta hidratado	$C_6H_{10}CaO_6$	308,29 g/mol	Synth,Diadema,SP,Brasil	814-80-2
Acetato de cálcio	$C_4H_6CaO_4$	158,14 g/mol	Synth,Diadema,SP,Brasil	62-54-4
Citrato de cálcio	$Ca_3(C_6H_5O_7)_2$	498,46 g/mol	Synth,Diadema,SP,Brasil	813-94-5
Hidróxido de cálcio	$Ca(OH)_2$	74,093 g/mol	Êxodo Científica, Sumaré,SP, Brasil	1305-62-0
Nitrato de cálcio	$Ca(NO_3)_2$	164,088 g/mol	Êxodo Científica, Sumaré,SP, Brasil	10124-37-5
Sulfato de cálcio	$CaSO_4$	172,17 g/mol	Dinâmica,Indaiatuba,SP,Brasil	10101-41-4
Sulfato de cálcio di-hidratado	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	171,17 g/mol	Dinâmica,Indaiatuba,SP,Brasil	10101-41-4
Óxido de cálcio	CaO	56,077 g/mol	Dinâmica,Indaiatuba,SP,Brasil	1305-78-8

Fonte: Elaborada pelo autor.

Quadro 3 – Sais de fósforo testados

SAIS DE FOSFATO	FÓRMULA	PESO MOLECULAR	FABRICANTE	CAS
Fosfato de sódio	Na_3PO_4	163,94 g/mol	Labsynth,Diadema,SP,Brasil	7601-54-9
Fosfato monossódico	NaH_2PO_4	119,98 g/mol	Synth,Diadema,SP,Brasil	7558-80-7
Fosfato de zinco	$Zn_3(PO_4)_2$	386,11 g/mol	Dinâmica,Indaiatuba,SP,Brasil	7779-90-0
Fosfato dissódico dodeca hidratado	Na_2HPO_4	141,96 g/mol	Synth,Diadema,SP,Brasil	7558-79-4
Fosfato de cálcio	$Ca_3(PO_4)_2$	309,80 g/mol	Vetec,Rio de Janeiro,RJ,Brasil	7758-87-4

Fonte: Elaborada pelo autor.

Os sais analisados e filtros de papel em formato circular (Química Moderna, São Paulo, SP, Brasil) foram levados a um dessecador contendo sílica durante 24 horas para completa desidratação. Para a determinação do coeficiente de solubilidade, 100 g de uma solução de peróxido de hidrogênio a 35%, foi levada a um frasco tipo Becker com capacidade de 200 ml. Esse frasco foi posicionado sobre um agitador magnético (Nova Ética, São Paulo, SP, Brasil) e dentro dele foi

posicionada uma barra magnética de 7 mm (Figura 24 A). O agitador foi acionado, executando a rotação da barra magnética a 800 rpm. O experimento foi realizado a uma temperatura ambiente controlada de 22°C.

Cem gramas de cada sal foram pesados utilizando uma balança analítica XP204, com uma precisão de milionésimos de grama (Mettler Toledo, Greifensee, US, Suíça). Para tal, um Becker de vidro foi posicionado sobre o prato da balança e a tara obtida, desprezando-se o peso do recipiente. A seguir, a pesagem de 100 g de sal foi efetuada adicionando-se a quantidade necessária ao recipiente (Figura 24 B - seta). O registro da tara do recipiente foi mantido na balança.

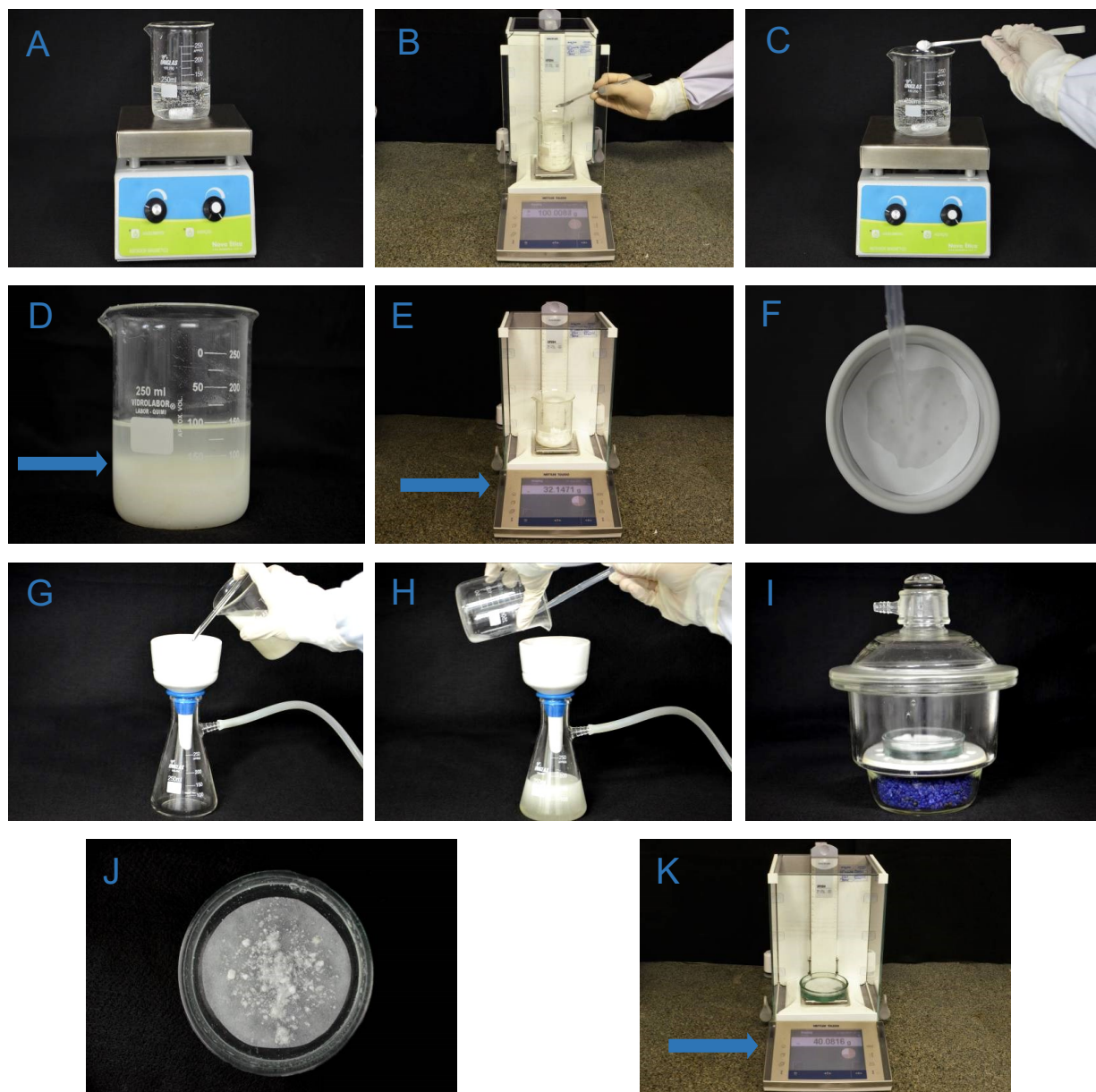
Cada sal foi levado em pequenas porções à solução de peróxido utilizando uma pequena colher metálica, observando-se a completa dissolução de cada porção antes que uma nova fosse adicionada (Figura 24 C). A partir do momento que não ocorreu mais a dissolução do sal, observada visualmente pela presença de partículas em suspensão no líquido ou depositadas no fundo do recipiente, a adição foi interrompida (Figura 24 D). A quantidade remanescente de sal dentro do recipiente de vidro foi pesada, devolvendo o mesmo à balança (Figura 24 E - seta). A quantidade remanescente foi subtraída do peso inicial, obtendo a quantidade utilizada no experimento. A agitação foi interrompida e a barra magnética removida do frasco.

A solução foi filtrada utilizando o método de filtração a vácuo, empregando um papel de filtro adequado posicionado em um funil de Büchner (Figura 24 F), o qual foi acoplado a um frasco tipo Kitassato ligado a uma bomba de vácuo. Antes da utilização, a massa do papel de filtro foi determinada. O vácuo foi acionado e a transferência analítica da solução ao funil foi realizada com o auxílio de um bastão de vidro (Figura 24 G). Os sais remanescentes no frasco Becker foram transferidos com o auxílio de uma pipeta tipo Pasteur, utilizando uma porção da solução já filtrada (Figura 24 H). Após esse procedimento, o papel de filtro foi colocado em uma placa de vidro e levado para um dessecador com sílica (Figura 24 I), aguardado 24 horas para sua completa secagem. A massa dos resíduos de sal não dissolvidos retidos no filtro foi determinada subtraindo o peso do filtro associado ao sal remanescente do peso inicial do filtro antes do uso (Figura 24 J e K - seta). Essa massa foi subtraída da massa total de sal adicionada durante a dissolução,

determinando assim a quantidade exata de sal utilizada para se atingir o coeficiente de solubilidade no peróxido.

Baseado no coeficiente de solubilidade obtido para cada sal em peróxido, foi calculada a concentração molar de cálcio ou fósforo nessas soluções. Somente o sal de cálcio e o sal e fósforo com maior concentração molar dos respectivos elementos foram empregados na próxima parte do experimento.

Figura 24 - Determinação coeficiente de solubilidade



Legenda: a) posicionamento do frasco tipo Becker contendo 100 g de peróxido no agitador magnético com barra magnética; b) pesagem de 100g de sal a ser testado na balança analítica; c) dissolução do sal de cálcio no peróxido de hidrogênio à 35%; d) partículas em suspensão e depositadas no fundo do frasco tipo Becker; e) remanescentes de sais de cálcio não utilizado sendo pesado na balança analítica; f) filtro de papel do funil de Buchner sendo umedecido; g) transferência analítica da solução para o sistema de filtração a vácuo; h) com o auxílio da pipeta Pasteur foi realizada retirada de todos os sais do frasco tipo Becker; i) papel de filtro levado ao dessecador com sílica para secagem; j) resíduos de sais de cálcio secos no filtro de papel; k) pesagem no papel de filtro com os resíduos de sais de cálcio.

Fonte: Elaborada pelo autor.

4.5 Preparo dos Espécimes

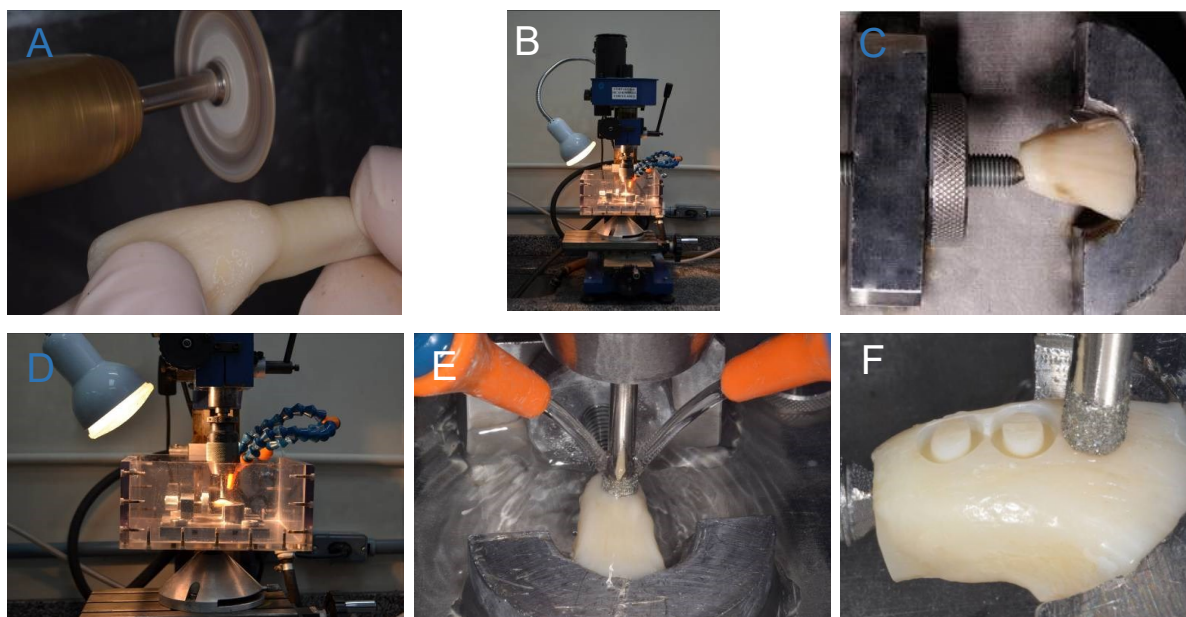
Foram utilizados 250 dentes incisivos bovinos extraídos, obtidos de animais recém-abatidos. Eles foram limpos com curetas de periodontia para remover todos os resíduos de tecidos moles e armazenados em solução de timol a 0,1%, pH 7,0, durante o período de preparo dos espécimes (Attin et al., 2007b).

Os dentes foram seccionados transversalmente, abaixo da junção amelocementária, utilizando um disco diamantado (Dremel, Racine, WI, EUA) acoplado a um torno de alta rotação (Nevoni, São Paulo, SP, Brasil), removendo-se as raízes (Figura 25 A). Espécimes em formato circular foram recortados da superfície vestibular dos dentes, utilizando uma ponta diamantada tipo trefina com 4 mm de diâmetro interno, em um equipamento de corte de espécimes circulares sob constante irrigação com água (Figura 25 B). Os dentes foram estabilizados na morsa de fixação (Figura 25 C), e posicionados dentro do recipiente de coleta de fluídos. A base do recipiente de coleta é conectada a uma articulação esférica que permite o alinhamento da superfície vestibular dos dentes, local onde foram obtidas as amostras, perpendicularmente ao longo eixo da ponta diamantada utilizada para o corte (Figura 25 D). A ponta diamantada foi colocada em movimento rotatório, deslocada no sentido vertical sob irrigação abundante (Figura 25 E e F). A partir da porção vestibular de cada coroa foram obtidos três espécimes com diâmetro de 4 mm. No total foram obtidos 360 espécimes que foram as unidades experimentais.

A espessura do esmalte e dentina foram padronizadas em 1 mm para cada, visando simular a espessura desses tecidos em um incisivo central (Harris, Hicks, 1998; Murray et al., 2002). Para essa padronização, os espécimes foram posicionados em um dispositivo metálico para desgaste, que possui uma perfuração 0,1 mm maior que o diâmetro do mesmo. As amostras dos dentes bovinos foram colocadas no orifício com a dentina voltada para baixo e o limite amelodentinário alinhado com a superfície do dispositivo, girando o parafuso na porção inferior (Figura 26 A e B). A seguir foi adaptado sobre o dispositivo de desgaste um delimitador, com espessura de 1,1 mm, sobressaindo o excesso de esmalte a ser removido para a superfície do dispositivo (Figura 26 C). A seguir ele foi levado à polítriz circular DP-10 (Panambra, São Paulo, SP, Brasil) com lixa de carvão de

silício com granulação P1200 (Extec, Enfield, CT, USA) sobre refrigeração com água, até que o excesso fosse desgastado (Figura 26 D e E), obtendo no final 1,1 mm de esmalte (Figura 26 F).

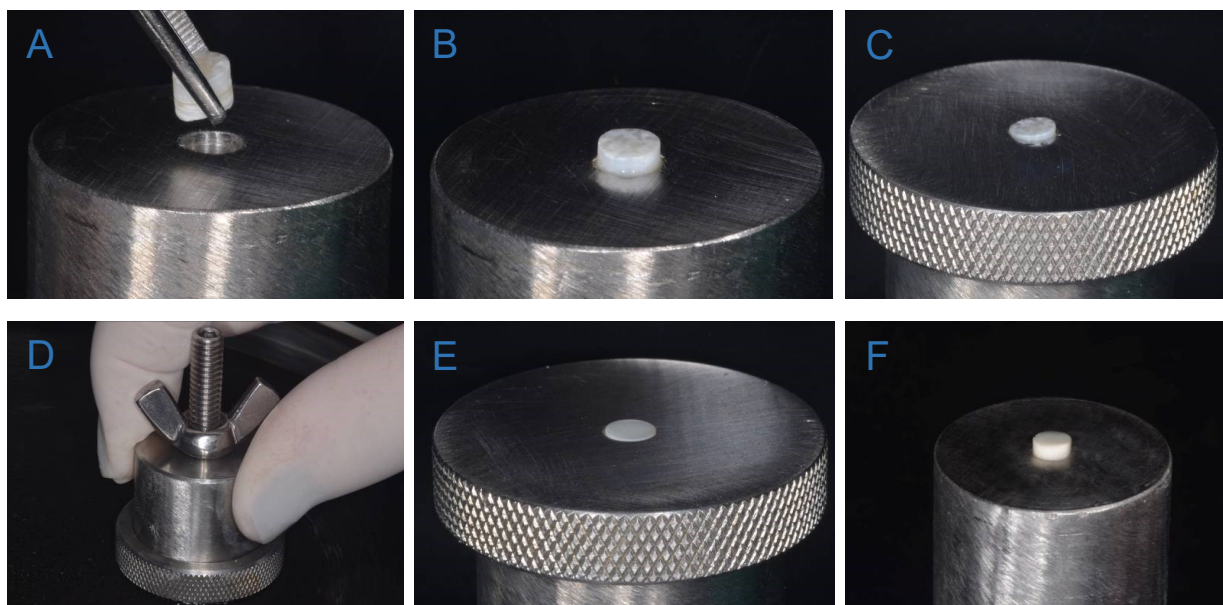
Figura 25 – Corte dos espécimes



Legenda: a) separação coroa-raiz em torno da alta rotação; b) máquina para corte de amostras circulares (UNESP – São José dos Campos); c) morsa de fixação de dentes bovinos; d) alinhamento da câmara de coleta de água para que a superfície vestibular do incisivo ficasse perpendicular ao longo eixo da trefina; e e f) corte dos espécimes circulares.

Fonte: Elaborada pelo autor.

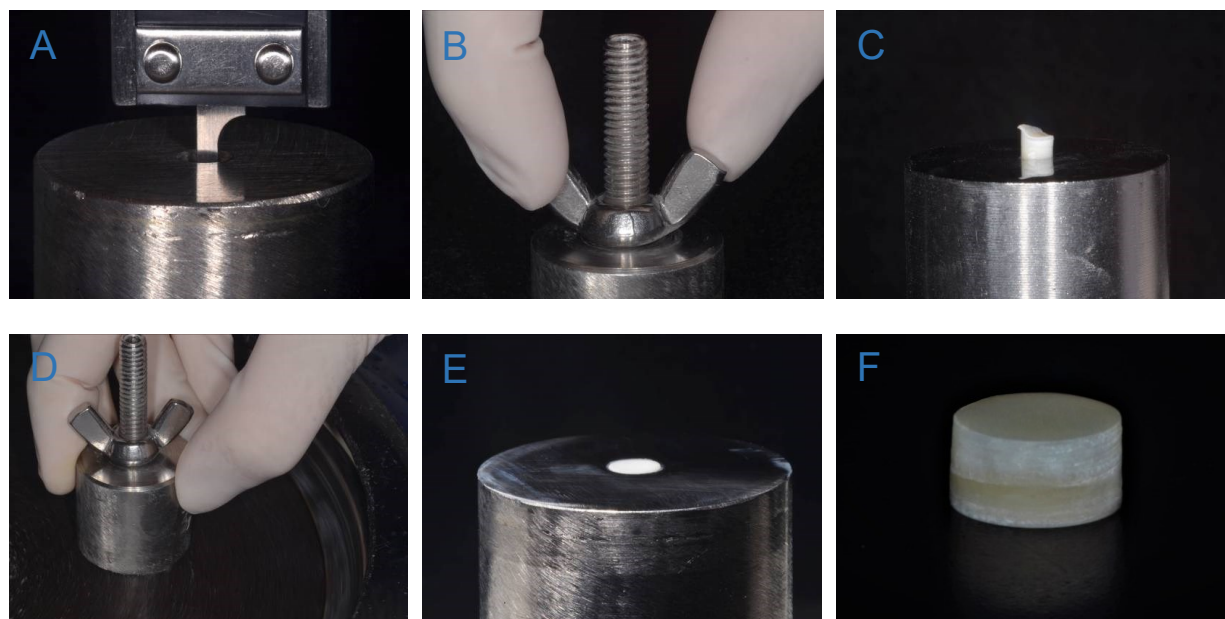
Figura 26 – Padronização da espessura do esmalte



Legenda: a e b) posicionamento da amostra no orifício e alinhamento da superfície do suporte com o limite amelo-dentinário; c) adaptação do anel de padronização de desgaste da superfície de esmalte; d) desgaste na politriz; e) superfície de esmalte polida na altura correta; f) esmalte com 1,1mm.
Fonte: Elaborada pelo autor.

A profundidade do orifício foi então ajustada e travada em 2,1 mm, utilizando um paquímetro digital (Starrett, São Paulo, SP, Brasil) (Figura 27 A e B). O espécime foi posicionado com o esmalte desgastado voltado para baixo (Figura 27 C), onde o excesso de dentina ficou para cima e além da superfície do dispositivo. A seguir realizamos o desgaste na politriz (Figura 27 D), obtendo-se espécimes com 1,1 mm de esmalte e 1 mm de dentina (Figura 27 E e F).

Figura 27 - Padronização e espessura da dentina



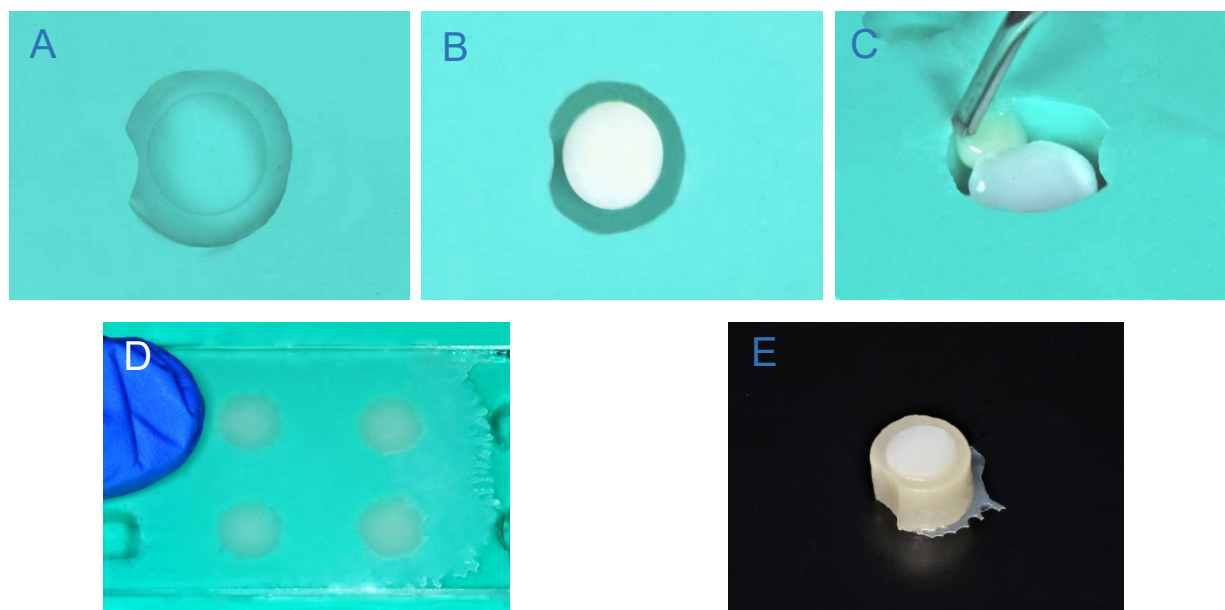
Legenda: a) ajuste da profundidade do orifício em 2,1 mm com paquímetro; b) travamento do dispositivo; c) Colocação do espécime com a dentina voltada para cima; d) desgaste da dentina; e) Excesso de dentina removido; f) espécime com dimensões adequadas.

Fonte: Elaborada pelo autor.

A seguir os espécimes foram embutidos em resina bisacrílica cor B1 (Structur 3, Voco GmbH, Cuxhaven, BX, Alemanha), de forma a recobrir e proteger a dentina e a área lateral do esmalte da ação do agente clareador, que tem o contato apenas com a superfície externa, assim como acontece durante o tratamento clareador de dentes vitalizados. Além disso, o embutimento garante um fundo padronizado para os espécimes durante a leitura da cor. Para tal, eles foram inseridos em uma matriz de silicone com 6 mm de diâmetro e 3 mm de profundidade, contendo uma projeção na porção lateral que criou um sulco necessário para o reposicionamento da amostra nos aparelhos de leitura. No fundo dessa matriz existe uma cavidade em segundo nível com 4 mm de diâmetro e 0,1 mm de profundidade (Figura 28 A). Os espécimes foram colocados no interior desta cavidade interna com a superfície do esmalte voltada para o fundo do molde (Figura 28 B). A resina foi então aplicada (Figura 28 C), e uma placa de vidro fina foi colocada sobre a resina no molde para permitir um excesso menor (Figura 28 D). No

final, obtivemos espécimes de esmalte embutidos, com exposição de uma área padronizada de esmalte (Figura 28 E).

Figura 28 - Embutimento dos espécimes

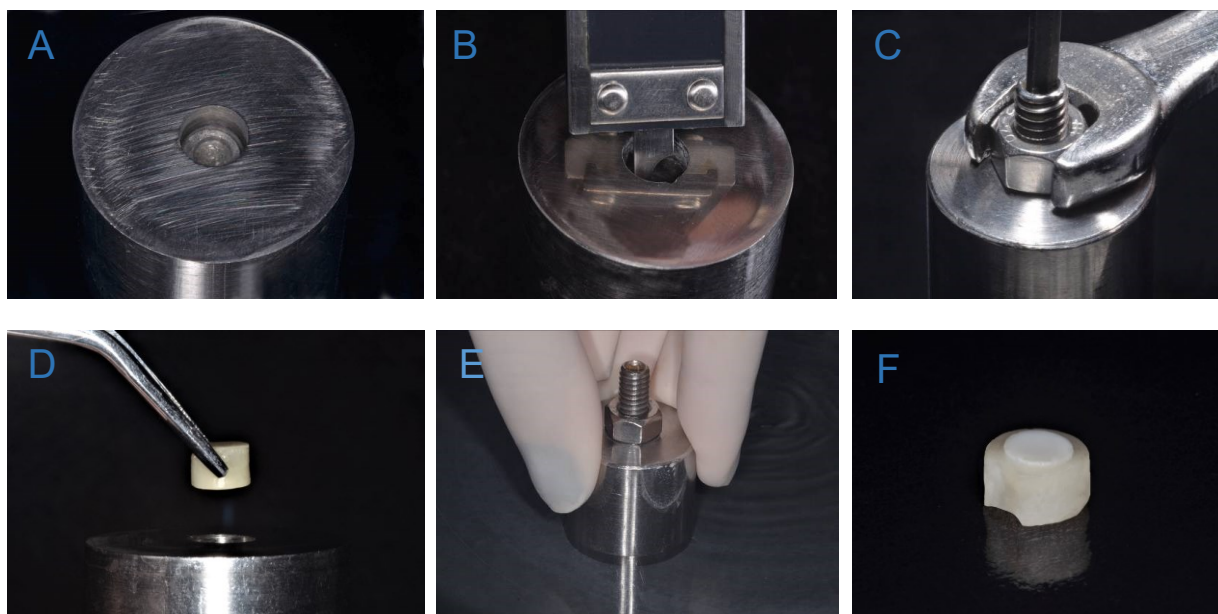


Legenda: a) matriz de silicone com orifício de 6,0 mm de diâmetro e 2,1 mm de profundidade e cavidade em segundo nível; b) posicionamento espécimes na matriz de silicone com a superfície do esmalte voltada para baixo; c) aplicação da resina bisacrílica; d) placa de vidro em posição; e) espécime embutido com pouco excesso.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Foi realizado a padronização da superfície dos espécimes embutidos, empregando um suporte metálico para desgaste de amostras. Ele contém um orifício central de 6 mm de diâmetro, com uma cavidade em segundo nível de 4mm de diâmetro para acomodar a projeção do esmalte (Figuras 29 A). A profundidade do orifício foi ajustada e travada em 3 mm (Figuras 29 B e C). O espécime foi posicionado no dispositivo com o esmalte voltado para a parte interna (Figura 29 D), o qual foi posicionado sobre a plataforma de uma politriz circular munida com lixa de carbetto de silício de granulação P1200 (Extec Corp., Enfield, CT, USA), para remoção de excesso de resina acrílica na base do espécime e padronização da espessura (Figura 29 E e F).

Figura 29 - Padronização espessura do espécime com resina bisacrílica



Legenda: a) suporte metálico com a cavidade em segundo nível para acomodação da projeção de esmalte; b e c) ajuste do tamanho do suporte em 3 mm com paquímetro digital e travamento; d) colocação do espécime no suporte metálico com o esmalte voltado para baixo; e) desgaste da primeira porção; f) espécime finalizado.

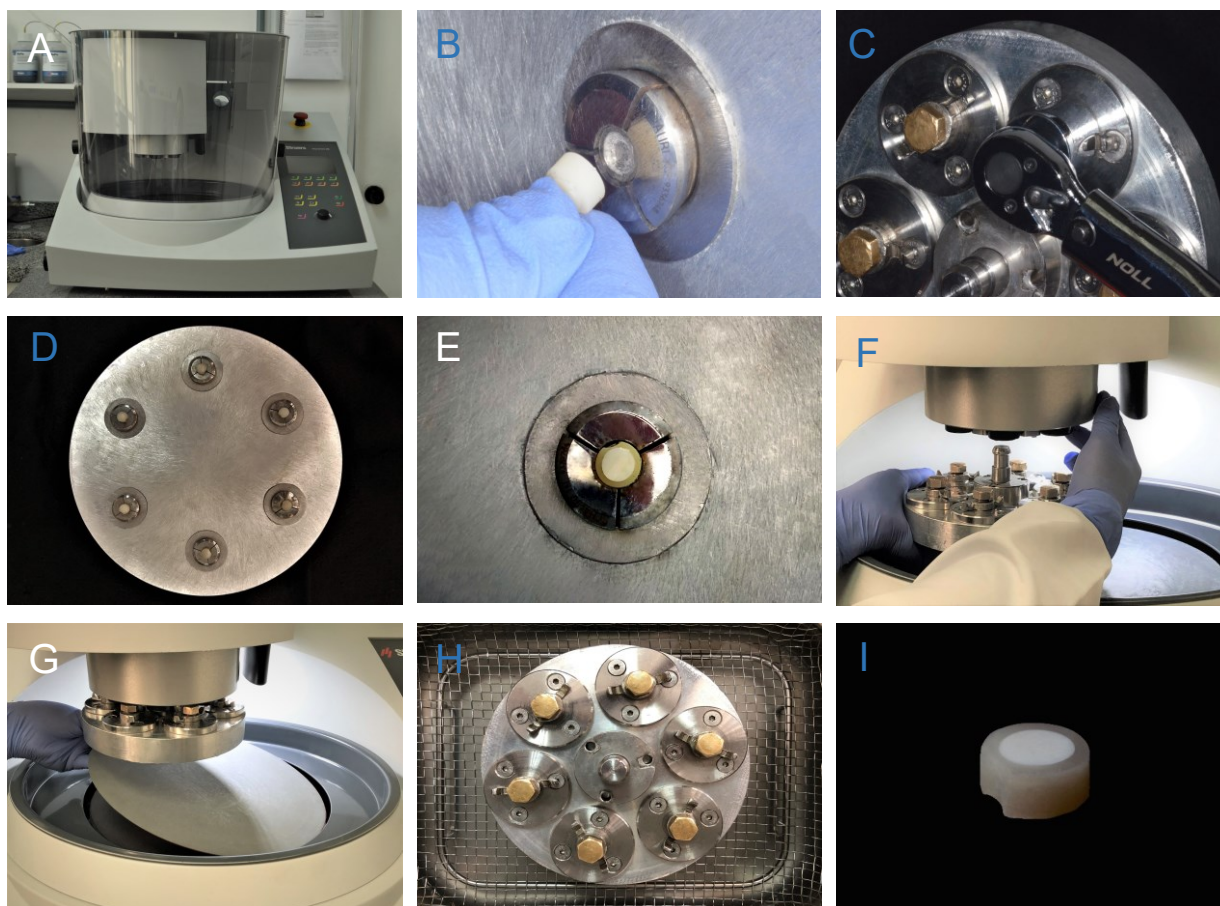
Fonte: Elaborada pelo autor.

Em seguida os espécimes foram posicionados no dispositivo metálico do aparelho Struers Tegramin 25 (Struers, Copenhagen, ZL, Dinamarca) (Figura 30 A), com o esmalte voltado para cima. Foi realizado o polimento para simular a lisura do esmalte natural e permitir a leitura da microdureza. Cada espécime foi colocado em posição, e travado com o auxílio de uma chave torque (Figura 30 B e C), onde no final, seis espécimes foram polidos ao mesmo tempo (Figura 30 D e E). O dispositivo metálico com os espécimes foi acoplado na parte superior do aparelho (Figura 30 F), sendo capaz de realizar um movimento circular independente durante o polimento. A parte inferior da politriz possui uma base magnética rotatória, sobre a qual, as lixas foram posicionadas. Lixas especiais de carbeto de silício (Struers, Copenhagen, ZL, Dinamarca), foram aderidas a um disco metálico guekko adaptadas para lixas de carbeto de silício (Struers, Copenhagen, ZL, Dinamarca), que é fixado na base da politriz (Figura 30 G). Foram empregadas as lixas de carbeto de silício de granulação P1200, P2400, P4000 (Struers, Copenhagen, ZL, Dinamarca), sob refrigeração com água, por 05 s, 10 s e 10 s. No momento do polimento, o disco

guckko da base do aparelho contendo as lixas foi configurado para girar em 300 rpm, e o suporte superior de amostras configurado para girar a 150 rpm, no sentido contrário do disco rotatório inferior contendo as lixas. Logo após foi realizado o polimento com a suspensão diamantada à base de água, com alto desempenho chamado DiaPro Dac 3µm (Struers, Copenhagen, ZL, Dinamarca) durante 30s em um pano de polimento Diamond film 3 µm (Struers, Copenhagen, ZL, Dinamarca). Por último, foi realizado o polimento com a suspensão diamantada também à base de água DiaPro Nap 1 µm, durante 60s em um pano de polimento Diamond film 1µm Struers, Copenhagen, ZL, Dinamarca). O pano de polimento possui uma base metálica, e foi acoplado no disco rotatório inferior, e usado na rotação de 150 rpm, enquanto o movimento rotatório superior foi de 70 rpm. Entre as lixas e ao final, os espécimes foram lavados em banho ultrassônico (Odontobrás, São Paulo, SP, Brasil) (Figura 30 H), durante 1 min com água, para retirar resíduos de abrasivos que poderiam interferir na lisura da superfície polida (Figura 30 I).

As amostras foram colocadas em tubos tipo Eppendorf individuais, os quais foram preenchidos com 2 ml de saliva artificial. A formulação da saliva utilizada foi a de Göhring et al., 2004, com pH ajustado para 7, permanecendo por 6 meses, com trocas semanais. Esse processo realizado permitiu reidratação dos espécimes para a correta leitura de cor e estabilização das trocas minerais entre o esmalte e a solução, conferindo uma maior dureza ao esmalte.

Figura 30 – Polimento dos espécimes



Legenda: a) aparelho Struers Tegramin 25; b) posicionamento espécimes no suporte metálico de polimento do aparelho; c) espécimes travados com o auxílio de uma chave de torque; d) aspecto final do suporte metálico com seis espécimes; e) espécime em posição; f) acoplamento do suporte no aparelho; g) colocação da sequência de lixas; h) banho ultrassom após cada polimento; i) aspecto final dos espécimes.

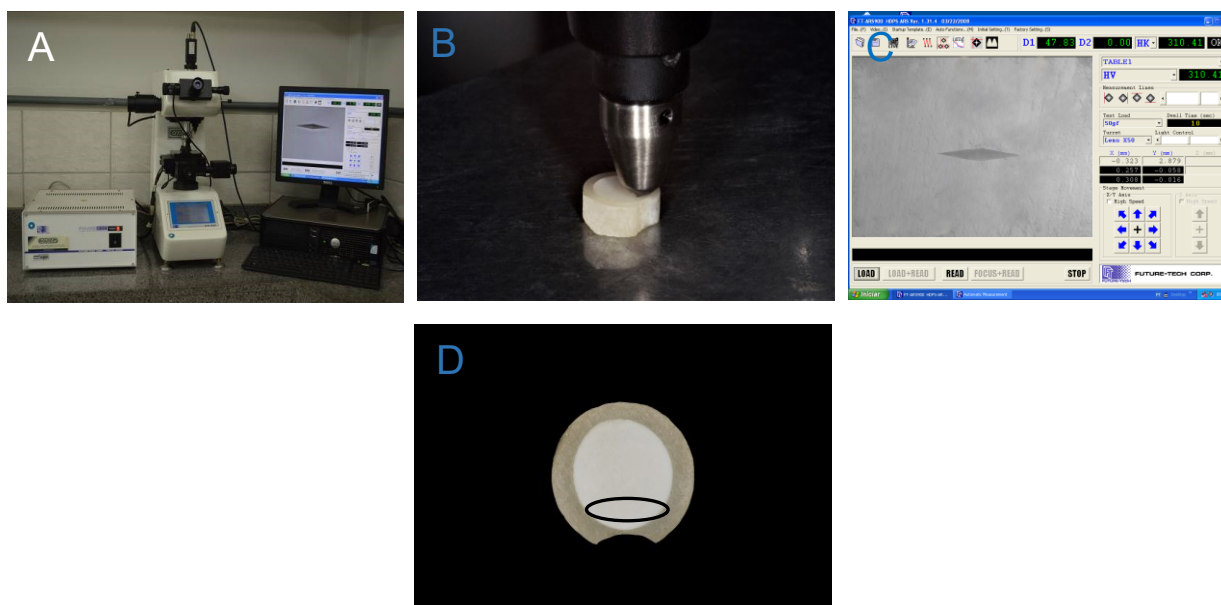
Fonte: Elaborada pelo autor.

4.6 Leitura inicial da microdureza

Os valores iniciais de microdureza do esmalte em todos os espécimes foram mensurados utilizando um microdurômetro com indentador Knoop FM- (Future-Tech, Tóquio, IH, Japão) (Figura 31 A), empregando uma carga de 50 g e tempo de permanência de 10 s (Figura 31 B e C). Três indentações foram realizadas em cada espécime, calculando-se a média desses valores. A área onde foram realizadas as

indentações no esmalte correspondem à porção próxima ao sulco lateral em forma de curva na resina de embutimento, pois nesse local não ocorrerá interferências na leitura dos perfis da superfície para obtenção dos valores de rugosidade (Figura 31 D).

Figura 31– Leitura microdureza inicial



Legenda: a) microdurômetro com indentador Knoop; b) indentação realizada na superfície do esmalte; c) imagem da indentação observada no software; d) local onde serão realizadas as indentações.

Fonte: Elaborada pelo autor.

4.7 Leitura inicial da Rugosidade

A rugosidade superficial média (R_a) foi mensurada com perfilômetro de contato MarSurf GD 25 (Mahr, Goettingen, BS, Alemanha) (Figura 32 A), com a ajuda do software MarSurf XCR 20 4.50-07SP3 (Mahr, Goettingen, BS, Alemanha). Os espécimes foram inseridos em um sistema de reposicionamento que os manteve sempre na mesma posição, padronizando os locais onde foram realizadas as leituras iniciais e finais da superfície dos mesmos (Figura 32 B). Utilizamos um cut-off de 0,250 mm, comprimento transversal de 4 mm, com velocidade média de 0,5

mm/s. Foram realizadas três varreduras de 3,80 mm, a uma distância de 0,24mm entre elas (Figura 32 C).

Figura 32 – Leitura rugosidade inicial



Legenda: a) perfilômetro de contato; b) leitura com espécime posicionado; c) esquema representativo das três varreduras a serem realizadas durante a leitura da rugosidade.

Fonte: Elaborada pelo autor.

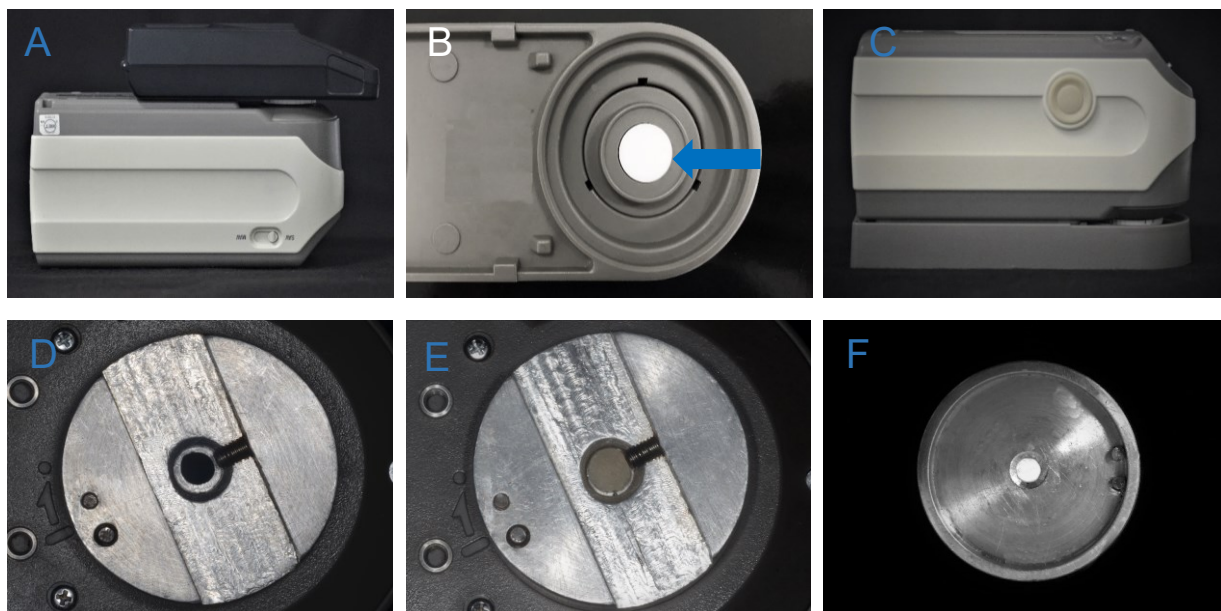
4.8 Leitura Inicial da Cor

A leitura inicial da cor foi realizada utilizando um espectrofotômetro colorimétrico de reflectância CM 2600d (Konica Minolta, Osaka, IH, Japan) na Universidade Estadual Paulista (UNESP) de São José dos Campos. O aparelho foi configurado para o iluminante padrão D65 com 100% de UV incluso, ângulo do observador de 2° e componente especular incluso (SCI). O aparelho foi ajustado para a leitura de pequenas amostras (SAV) e calibrado com relação ao preto (Figura 33 A) e branco, segundo os padrões fornecidos pelo fabricante (Figura 33 B e C). Para a leitura da cor apenas da superfície do esmalte, um suporte de amostra que funciona como uma máscara com orifício de 3,5 mm de diâmetro foi posicionado na área de leitura do aparelho. Isso impediu que a cor da resina de embutimento fosse lida simultaneamente (Figura 33 D). Os espécimes foram removidos da saliva artificial, sendo o excesso de umidade eliminado com papel absorvente e imediatamente levados ao orifício do suporte de posicionamento (Figura 35 E). Ele possui um pino de alinhamento que faz com que o espécime seja obrigatoriamente posicionado sempre da mesma forma, adaptando-se ao entalhe da resina de

embutimento, determinando a área de leitura no espécime, padronizando a leitura da vista interna (Figura 33 F). Foram realizadas três leituras consecutivas da cor. Os dados de reflectância foram convertidos nas coordenadas cromática L^* a^* b^* , utilizando o software Spectramagic NX (Konica Minolta, Osaka, IH, Japan), sendo uma média automaticamente calculada. Após a leitura, os espécimes foram removidos do aparelho e guardados novamente nos tubos tipo Eppendorf contendo saliva artificial.

Após a leitura de cor inicial o aparelho foi desligado. A seguir, o sistema todo foi reiniciado, refeitos os ajustes e calibrações e uma nova leitura de cor realizada, sendo a diferença de cor entre as duas leituras calculada. Essa segunda leitura tem por objetivo determinar a incerteza do método de leitura. Ou seja, a partir de qual valor de variação da percepção de cor pode-se considerar que o efeito observado será causado pelo tratamento e não pelo método.

Figura 33 – Leitura cor inicial



Legenda: a) dispositivo para a calibração do preto absoluto posicionado sobre o aparelho; b) cerâmica padronizada para a calibração do branco; c) aparelho em posição de calibração do branco; d) máscara para leitura da cor dos espécimes em posição; e) colocação do espécime; f) vista interna da máscara de leitura com espécime em posição.

Fonte: Elaborada pelo autor.

4.9 Distribuição dos grupos experimentais

Os 360 espécimes foram estratificados em 18 conjuntos (n=20) de acordo com os valores de microdureza inicial, de forma a garantir que médias similares estivessem presentes nos diferentes grupos. Uma análise estatística foi realizada empregando o teste de ANOVA a um fator, para se certificar da ausência de diferenças significativas entre eles. O mesmo teste foi aplicado com relação à rugosidade superficial e aos valores da coordenada cromática b^* , que representa a tonalidade amarelada característica dos dentes e a mais relevante em estudos de clareamento (Gerlach et al., 2002; Gerlach et al., 2000; Torres et al., 2012).

Trezentos espécimes foram divididos em cinco grupos experimentais de acordo com o tipo de agente espessante (n=60):

- CB - Carbômero
- SP - Sílica pirogênica;
- PX –Poloxamer;
- GG - Goma guar
- HEC -Hidroxietilcelulose.

Cada grupo foi dividido em três subgrupos (n=20), de acordo com a suplementação mineral (n=20):

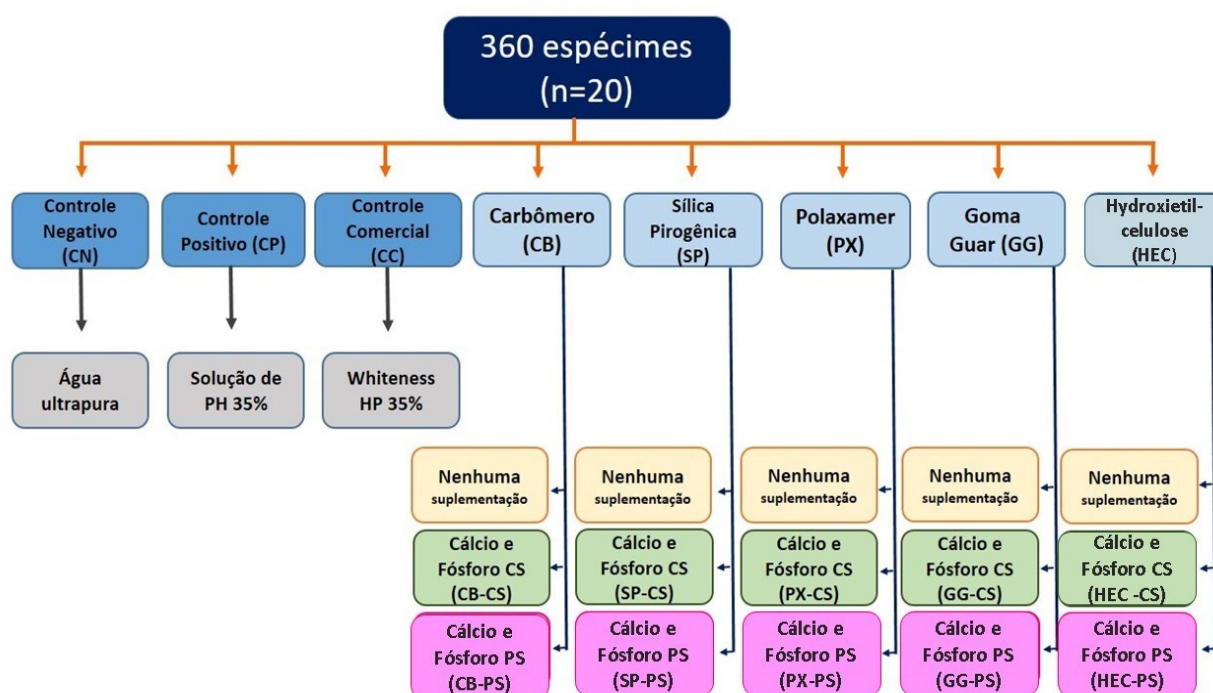
- **0** - nenhuma suplementação;
- **PS** – adição de Ca e P de acordo com o ponto de saturação calculado para aquele espessante;
- **CS** – adição da quantidade máxima de Ca e P de acordo com o coeficiente de solubilidade.

Os 60 espécimes restantes serão distribuídos em 3 grupos controle, conforme descrito a seguir:

- CN - controle negativo - as amostras foram tratadas com água ultrapura, durante 45 min, ao invés de um agente clareador.
- CP - controle positivo - o tratamento clareador foi feito com uma solução de peróxido de hidrogênio a 35% em pH 7, durante 45 min. Não foi adicionado agentes remineralizantes, servindo como referência do efeito desmineralizante do peróxido.
- CC - controle positivo comercial - foi realizado empregando o gel de peróxido de hidrogênio a 35% Whiteness HP (FGM, Joinville, SC, Brasil), durante 45 min.

Um esquema da distribuição dos diferentes grupos/subgrupos pode ser observado na Figura 34.

Figura 34. – Divisão dos grupos controle e experimentais



Legenda: CS – coeficiente de solubilidade; PS – ponto de saturação

Fonte: Elaborada pelo autor.

4.10 Preparo dos géis com a suplementação mineral

Conhecendo o coeficiente de solubilidade, foram preparados géis contendo a quantidade máxima possível de suplementação. Os resultados obtidos mostraram o lactato de cálcio com valor de coeficiente de solubilidade de 8,18 g/100ml e o fosfato de sódio bibásico com valor de coeficiente de solubilidade de 47,16 g/100ml, sendo os sais com maior coeficiente. Porém para os sais de Ca, a maior concentração molar final foi encontrada para o acetato de cálcio. Concentração molar é a quantidade de soluto em mol, dissolvido em um determinado volume em litros. Para a finalidade do nosso estudo, era necessário o conhecimento do sal de cálcio que apresentasse a maior quantidade de cálcio dissolvido no gel de peróxido de hidrogênio 35%. Com isso, o acetato de cálcio foi escolhido, por apresentar o resultado de 408,67 mmol.L, contra 265,35 mmol/L do lactato de cálcio.

Conhecendo o ponto de saturação para cada formulação, géis foram preparados adicionando-se as quantidades exatas de cálcio e fósforo mensuradas, empregando –se para tal, os mesmos sais do coeficiente de solubilidade (acetato de cálcio e fosfato de sódio bibásico), no ponto de saturação para cada espessante.

A quantidade de espessante em cada produto foi a mesma, de forma a se manter o nível de viscosidade em 200.000 Cps. Da mesma forma a quantidade de base necessária para se atingir o pH 7 em cada formula também variou. A tabela 1 mostra o percentual de espessante em peso e a quantidade de base utilizada em cada formulação.

Tabela 1 – Concentração de espessante (p/p) empregada em cada formulação.

Grupos	Supl.	Esp.	TEA	Cálcio	Fósforo
SP	não	6,0	1,4	-	-
SP	PS	6,0	1,7	0,0084	0,0686
SP	CS	6,0	1,7	6,666	43,67
CB	não	0,8	4,0	-	-
CB	PS	0,8	7,0	0,26	0,4786
CB	CS	0,8	7,0	6,854	44,896
PX	não	56,0	1,0	-	-
PX	PS	56,0	1,0	0,0128	0,11
PX	CS	56,0	1,0	3,096	20,378
GG	não	0,6	1,4	-	-
GG	PS	0,6	1,6	0,0766	0,1524
GG	CS	0,6	1,6	6,954	45,556
HEC	não	2,6	1,6	-	-
HEC	PS	2,6	2,0	0,1038	0,2068
HEC	CS	2,6	2,0	6,896	45,178

Esp. = Espessante; Supl. = Suplementação e TEA = trietanolamina.

Fonte: Elaborada pelo autor.

4.11 Aplicação dos agentes clareadores

Os espécimes foram posicionados em um suporte preparado em silicone (Silibor Clássico, São Paulo, SP, Brasil) que possuía orifícios com as dimensões exatas dos espécimes e acondicionados em um pote. Todo o conjunto foi posicionado sobre uma balança, que foi pesado e logo em seguida recebeu a tara (Figura 35 A). A seguir o gel clareador foi colocado em uma seringa e 0,050 g foi aplicado sobre cada espécime aproximadamente (Figura 35 B e C). A aplicação foi realizada em um espécime de cada vez, sendo a tara repetida a cada vez. Após a aplicação em todos os espécimes, o suporte de silicone que continha os espécimes, foi colocado dentro do pote, onde o mesmo apresenta o fundo encoberto por gases embebidas em água ultrapura (Figuras 35 D). O pote foi fechado e levado a uma estufa ECB 1.1 digital (Odontobras, São Paulo, SP, Brasil) a 30°C durante o período de 45 min (Figura 35 E e F). A cada 10 min o gel clareador foi agitado. O fato de o pote ser mantido fechado manteve a umidade relativa em 100%. No final do tempo, o gel sobre 10 espécimes foi coletado com o auxílio de uma espátula de plástico

para a leitura final da concentração de PH. Ou seja, do total de 20 espécimes de cada grupo, 10 espécimes (0,50 g aproximadamente) e foram utilizados para a leitura da concentração final de PH, enquanto os géis dos outros 10 espécimes restantes foram usados para a leitura do pH final.

Figura 35- Tratamento clareador



Legenda: a) tara para a realização da aplicação do gel clareador em cada amostra; b) aplicação do gel clareador nos espécimes; c) peso do gel clareador aproximado sobre cada amostra; d) conjunto com o gel de clareamento dental em posição e gases embebidas com água ultrapura; e) estufa; f) pote fechado na estufa.

Fonte: Elaborada pelo autor e Odontobrás.

4.12 Leituras finais da microdureza, rugosidade, cor

Imediatamente após o tratamento clareador, a microdureza e a rugosidade superficial foram avaliadas para verificação dos efeitos imediatos. Foi também realizado o % de modificação tanto para a rugosidade quanto para a microdureza, levando em conta as leituras finais (final) e leituras iniciais (inicial), empregando a seguinte fórmula:

$$\% \text{ modif} = ((\text{final} \times 100) / \text{inicial}) - 100$$

A seguir as amostras foram devolvidas aos tubos tipo Eppendorfs e imersos em 2ml de saliva artificial por 14 dias, com trocas diárias, para reidratação e liberação do peróxido que penetrou na estrutura dental. Após esse período a leitura da cor final foi realizada.

Os valores das coordenadas cromáticas L^* , a^* e b^* na avaliação inicial e final foram utilizadas para o cálculo da variação da sensação da cor, que foi calculada automaticamente pelo software Spectramagic NX, através da fórmula ΔE^*_{00} , proposta pela Comissão Internacional de Iluminação (CIE), conforme mostrado a seguir:

$$\Delta E^*_{00} = \sqrt{\left(\frac{\Delta L'}{k_L S_L}\right)^2 + \left(\frac{\Delta C'}{k_C S_C}\right)^2 + \left(\frac{\Delta H'}{k_H S_H}\right)^2 + R_T \frac{\Delta C'}{k_C S_C} \frac{\Delta H'}{k_H S_H}}$$

4.13 Mensurações da concentração do peróxido de hidrogênio e cálculo do percentual de decomposição

As mensurações da concentração de peróxido de hidrogênio foram realizadas imediatamente após a manipulação do produto (antes da aplicação), e após o final do procedimento clareador. Para tal foi utilizado um titulador automático potenciométrico modelo HI902C1-02 (Hanna Instruments, Woonsocket, RI, USA)

(Figura 36 A). Foram preparadas as soluções de permanganato de potássio (KMnO_4) a 0,1 N (0,02 mol/l), ácido sulfúrico (H_2SO_4) a 1 M e oxalato de sódio ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$) a 0,67% (p/v). A solução de permanganato de potássio foi padronizada utilizando a solução de oxalato de sódio (padrão primário).

Como no caso dos géis manipulados e no controle comercial, o peróxido que está retido dentro de um composto semissólido, precisou primeiro ser diluído para que a mensuração de seu teor fosse realizada. Para tal, 10 amostras de gel clareador de aproximadamente 0,50g do material foram coletadas dos espécimes, (Figura 36 B) e colocadas em um tubo tipo Eppendorf (Figura 36 C), sendo pesadas em uma balança analítica logo em seguida. O valor exato da massa foi digitado no programa do titulador. Dentro de um Becker foi adicionado 20ml da solução de ácido sulfúrico (Figura 36 D), sendo que 2 ml deste coletado com uma pipeta Pasteur de 5 ml e levado ao tubo contendo o gel (Figura 36 E). O tubo foi fechado e levado a um aparelho agitador tipo vórtex (Thermo Scientific, Waltham, MA, EUA) para promover a diluição do gel (Figura 36 F). O gel diluído foi misturado ao restante do ácido sulfúrico no Becker (Figura 36 G). Uma lavagem do tubo foi realizada três vezes usando a pipeta Pasteur e a solução do Becker, para garantir que todo o peróxido foi efetivamente transferido. Dentro do Becker foi colocada uma barra magnética, sendo então posicionado sobre um agitador magnético. A titulação foi feita automaticamente pelo aparelho que injetou a solução de permanganato de potássio (Figura 36 H). O ponto final (Figura 36 I e J) foi determinado potenciometricamente utilizando um eletrodo de ORP combinado e refilável (HI 3131B, Hanna Instruments, Woonsocket, RI, USA) acoplado ao titulador. A concentração de peróxido (p/p) foi calculada com a seguinte fórmula:

$$C = V \times 1,701 \times Fc \times 100 / m$$

Onde:

C = concentração (p/p) de peróxido de hidrogênio;

V = volume de permanganato de potássio 0,1N gasto na titulação, em mililitros;

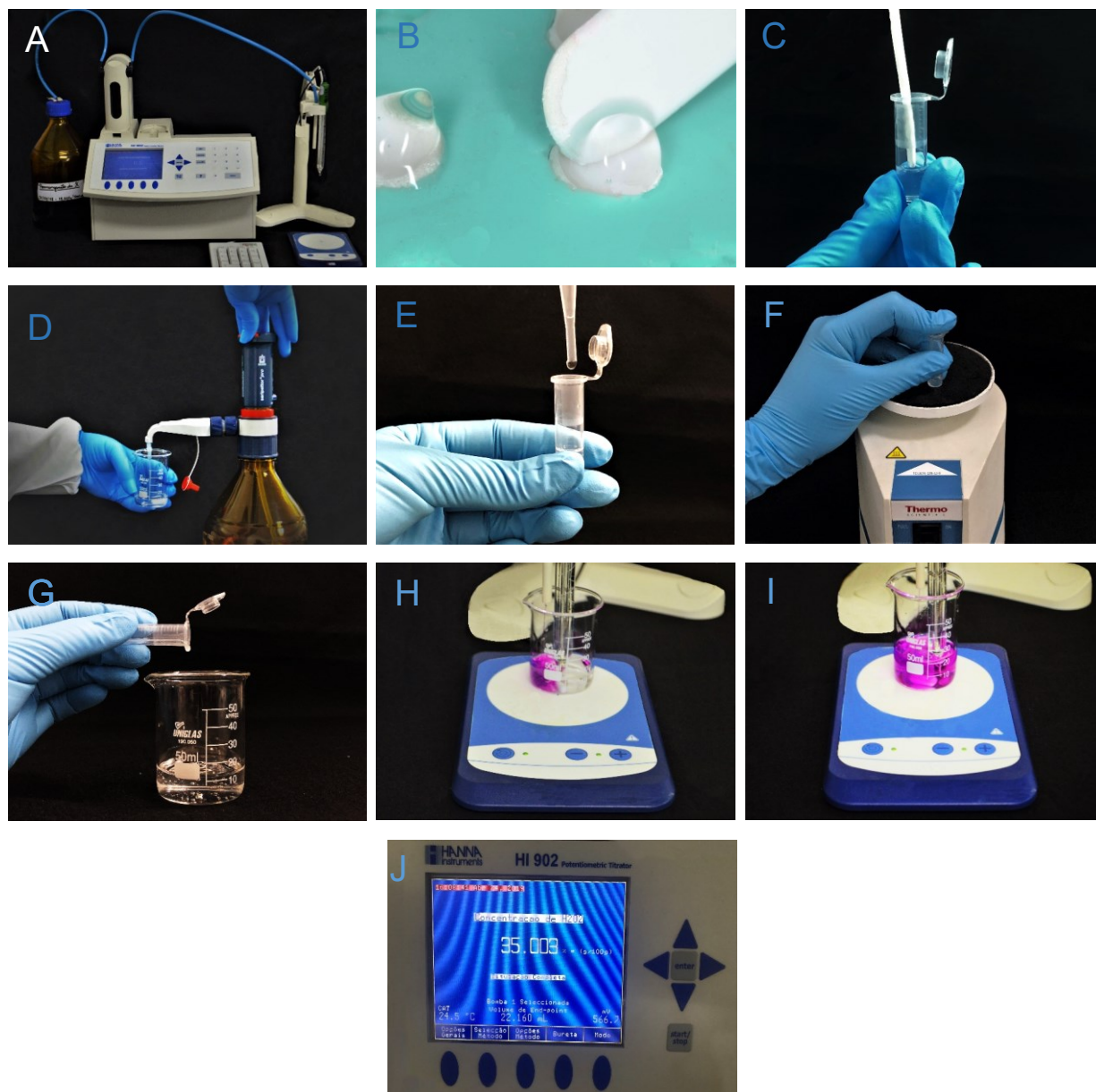
Fc = fator de correção da solução de permanganato de potássio 0,1N.

m = massa da amostra em gramas.

Considerando que a concentração de peróxido inicial é a mesma para todas as formulações, o cálculo do percentual de decomposição foi realizado levando em conta as concentrações inicial (C_{inicial}) e final (C_{final}), empregando a seguinte fórmula:

$$\% \text{ Decomposição} = 100 - (C_{\text{final}} \times 100 / C_{\text{inicial}}).$$

Figura 36 – Leitura concentração do peróxido de hidrogênio



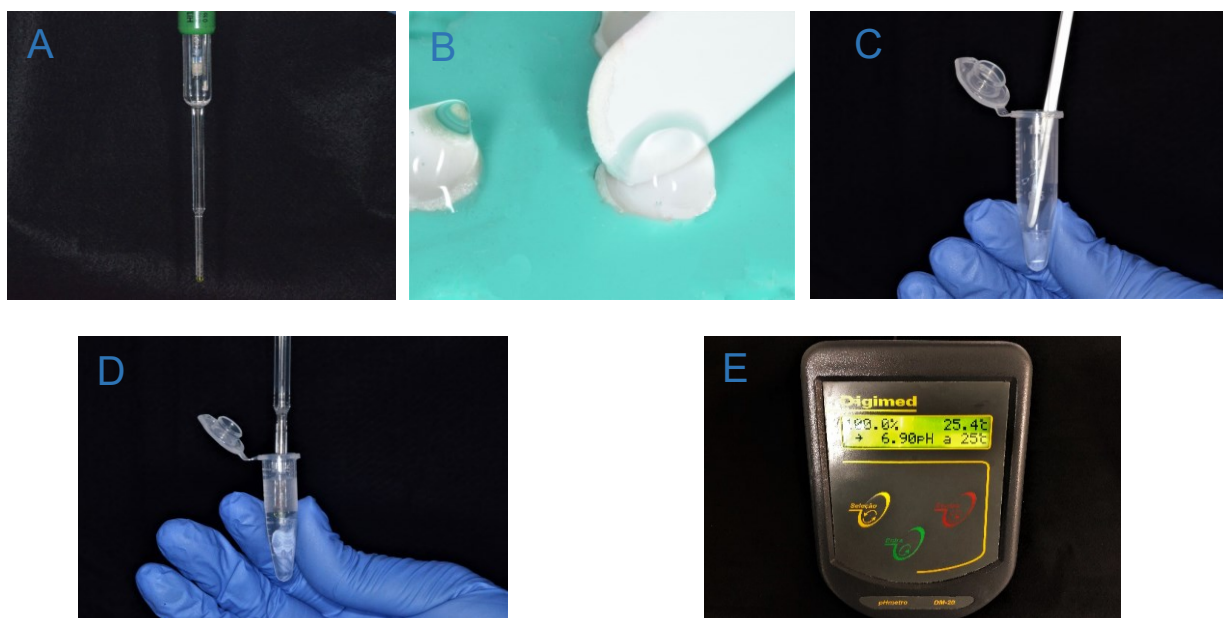
Legenda: a) titulador automático; b) coleta gel clareador das amostras; c) transferência do gel clareador para o tubo tipo Eppendorf; d) colocação da solução de ácido sulfúrico; e) parte do ácido sulfúrico sendo levado ao Eppendorf; f) diluição no Vortex; g) gel diluído sendo misturado ao restante de ácido sulfúrico; h) injeção permanganato de potássio para leitura; i) determinação do ponto final; j) leitura da concentração.

Fonte: Elaborada pelo autor.

4.14 Leitura pH do gel clareador após o tratamento

O pH dos géis clareadores foi mensurado no momento da preparação do gel, como explicado anteriormente. Porém, a leitura foi repetida após o clareamento dentário, coletando-se o gel remanescente sobre os espécimes. Utilizamos o eletrodo combinado para pequenos volumes, com micro bulbo de 3mm de diâmetro (Figura 37 A), acoplado a um pHmetro de bancada DM-20 (Digimed, São Paulo, SP, Brasil). Para a avaliação final foi utilizado o gel clareador proveniente de 10 espécimes. O gel clareador foi coletado com o auxílio de uma espátula de plástico (Figura 37 B) e colocados tubos tipo Eppendorfs (Figura 37 C). O eletrodo foi colocado dentro do tubo tipo Eppendorf (Figura 37 D) e assim realizado a leitura final do pH (Figura 37 E).

Figura 37 – Leitura pH do gel clareador após o clareamento dental



Legenda: a) eletrodo utilizado para pequenos volumes; b) remoção gel clareador sobre as amostras com o auxílio de uma espátula; c) colocação do gel clareador no tubo tipo Eppendorf; d) eletrodo em posição para leitura do pH; e) leitura final do pH.

Fonte: Elaborada pelo autor.

4.15 Planejamento estatístico

As seguintes hipóteses estatísticas foram avaliadas:

- H_{0a} – O tipo de agente espessante não influencia as mensurações realizadas.
- H_{0b} – A suplementação mineral com sais de cálcio e fósforo não influencia as mensurações realizadas.
- H_{0c} – Os grupos experimentais não apresentam diferenças significativas em relação aos grupos controle positivo e negativo e comercial.

A normalidade e homoscedasticidade dos dados foram avaliados pelos testes de Shapiro-Wilke Levene. Por se tratar de uma distribuição normal, testes paramétricos foram empregados. Para certificar a similaridade entre os grupos após a distribuição inicial dos espécimes, a análise de variância (ANOVA) a um fator foi empregada quanto à microdureza, rugosidade e valores de L^* , a^* e b^* .

Para a análise das variáveis independentes analisadas nesse estudo foram realizados o teste de análise de variância (ANOVA) a dois fatores (TIPO DE ESPESSANTE X SUPLEMENTAÇÃO MINERAL), seguido pelo teste de Tukey. A comparação com os grupos experimentais com os grupos controles negativo, positivo e comercial foi realizada empregando-se o teste de Dunnett. Para todas as análises foi adotado um nível de significância de 5%.

5 RESULTADO

5.1 Ponto de saturação e coeficiente de solubilidade

Os valores do ponto de saturação (PS) dos sais de cálcio (Ca) e fósforo (P) para os géis de peróxido de hidrogênio a 35% contendo os diferentes espessantes podem ser observados na Tabela 2.

Tabela 2 – Concentração de cálcio e fósforo nos géis clareadores após atingir o ponto de saturação

Espessantes	Ca*	P*
Carbopol 980	595,6	414,3
Aerosil 200	22,4	59,5
Poloxamer 407	29,5	95,2
Goma Guar	174,7	131,9
Hidroxietilcelulose	236,4	95,2

*ppm: partes por milhão.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os coeficientes de solubilidade dos diferentes sais de cálcio e fósforo e as concentrações molares de cálcio ou fósforo nessas soluções podem ser observados na Tabela 3. Para a finalidade do nosso estudo, era necessário o conhecimento do sal de cálcio que apresenta a maior quantidade de cálcio dissolvido no gel de peróxido de hidrogênio. Com isso, o acetato de cálcio foi escolhido, por apresentar o resultado de 408,67 mmol.L, contra 265,35 mmol/L do lactato de cálcio.

Tabela 3 – Coeficiente de solubilidade (CS) dos diferentes sais de cálcio e fósforo em peróxido de hidrogênio a 35% e pH 7, massa molar (*m*) dos sais, concentração molar dos sais (*M_{sal}*) e concentração molar de cálcio ou fósforo nessas soluções (*M_{Ca ou P}*)

Sais	Tipo	CS*	Fórmula	<i>m</i> **	<i>M_{sal}</i> ***	<i>M_{Ca ou P}</i> ***
Cálcio	Gluconato de cálcio	0,22	C ₁₂ H ₂₂ CaO ₁₄	430,37	5,11	5,11
	Hidróxido de cálcio	0,23	Ca(OH) ₂	74,09	31,0	31,0
	Sulfato de cálcio	0,26	CaSO ₄ 1/2H ₂ O	145,14	17,91	17,91
	Óxido de cálcio	0,29	CaO	56,07	51,72	51,72
	Citrato de cálcio	2,66	Ca ₃ (C ₆ H ₅ O ₇) ₂ 4H ₂ O	570,50	46,62	139,86
	Lactato de cálcio	8,18	C ₆ H ₁₀ CaO ₆ 5H ₂ O	308,27	265,3	265,35
	Acetato de cálcio	7,20	C ₄ H ₆ CaO ₄	158,17	408,67	408,67
Fósforo	Fosfato de zinco	0,79	Zn ₃ (PO ₄) ₂	386,11	20,46	40,92
	Fosfato de cálcio	1,8	Ca ₃ (PO ₄) ₂	309,80	58,10/	116,20
	Fosfato de sódio bibásico dodecahidratado	47,16	Na ₂ HPO ₄ 12H ₂ O	358,08	1317,02	1317,02

*g/100ml; **g/mol; ***mmol/L

Fonte: Elaborada pelo autor.

5.2 Avaliações iniciais para a validação da distribuição dos grupos

Os resultados da ANOVA a um fator para a rugosidade, microdureza e valores de L*, a* e b* são apresentados na Tabela 4. Podemos observar que não existiam diferenças significativas entre os grupos.

Tabela 4 – Resultados de Anova a um fator para a comparação entre os grupos para a microdureza, rugosidade e valores de L*, a* e b*

Parâmetros	SQ	GL	QM	F	p
Microdureza	1	17	0	0	1
Rugosidade	183,35	17	10,7885	0,9852	0,4743
L*	235	17	14	1,3	0,1882
a*	3,679	17	0,216	1,24	0,2298
b*	135,42	17	7,966	0,9344	0,5335

Legenda: Legenda: SQ – Soma dos quadrados; GL – Grau de liberdade; QM – Quadrado médio; F – Valor F; p – Valor P (*p<0,05).

Fonte: Elaborada pelo autor.

5.3 Percentual de modificação da microdureza

Na Tabela 5 podemos observar os resultados do teste de ANOVA dois fatores para a variação da microdureza. Diferenças significativas foram observadas para os fatores tipo de espessantes e suplementação mineral, assim como para a interação entre eles.

Tabela 5 – Resultados de Anova a dois fatores para a comparação entre os grupos para o percentual de modificação da microdureza

Parâmetros	SQ	GL	QM	F	p
Espessantes	8635,54	4	2158,88	219,85	0,0001*
Suplementação de minerais	3640,06	2	1820,03	185,34	0,0001*
Espessantes*Suplementação	697,06	8	87,24	8,88	0,0001*

* Diferenças significativas.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Os resultados do teste de Tukey para o fator tipo de espessante, podem ser observados na Tabela 6. Todos os grupos apresentaram diferenças significativas entre eles, e o espessante HEC apresentou os maiores valores de percentual de modificação da microdureza, enquanto que o grupo SP os menores.

Tabela 6 – Médias (DP) do percentual de modificação da microdureza e resultados do teste de Tukey para o fator tipo de espessante

Grupos*	Média	DP	Conjuntos Homogêneos*
HEC	-15,40	6,97	A
GG	-10,31	5,78	B
CB	-7,49	2,87	C
PX	-4,60	4,96	D
SP	0,57	2,43	E

*Grupos seguidos de letras diferentes nas colunas apresentam diferenças significativas.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Os resultados do teste de Tukey para o fator suplementação mineral podem ser observados na Tabela 7. Os grupos com suplementação apresentaram diferenças em relação aos grupos sem adição de Ca e P em sua composição. A suplementação no coeficiente de solubilidade foi a mais efetiva na prevenção da redução da microdureza.

Tabela 7 – Médias (DP) do percentual de modificação da microdureza e resultados do teste de Tukey para o fator suplementação mineral

Grupos	Média	DP	Conjuntos Homogêneos*
Nenhuma suplementação	-12,34	7,22	A
Ponto de saturação	-5,43	5,76	B
Coeficiente de solubilidade	-4,56	6,09	B

*Grupos seguidos de letras diferentes nas colunas apresentam diferenças significativas.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Na Tabela 8 e Figura 38, observamos as médias de modificação da microdureza para todos os grupos testados e os resultados do teste de Tukey para a interação dos fatores. A análise individual dos grupos mostra que a suplementação mineral é capaz de reduzir o efeito desmineralizante para todos os espessantes. Contudo, apenas para a sílica, a adição mineral foi realmente capaz de impedir completamente a desmineralização, e no final aumentar a microdureza do esmalte.

Tabela 8 – Médias (DP) do percentual de modificação da microdureza e resultados do teste de Tukey para todos os grupos

Esp.	Supl.	Média	DP	Conjuntos Homogêneos*				
HEC	não	-22,49	2,64	A				
GG	não	-16,62	2,39	B				
HEC	PS	-13,05	4,02		C			
HEC	CS	-10,66	6,72		C	D		
PX	não	-10,46	3,07		C	D		
CB	não	-10,06	0,97		C	D		
GG	PS	-8,13	2,39			D	E	
CB	PS	-6,37	2,97				E	
GG	CS	-6,16	4,95				E	F
CB	CS	-6,06	2,34				E	F
PX	CS	-0,51	1,02					F
SP	não	-2,09	1,02					G
PX	PS	-2,83	3,00					G
SP	PS	0,90	0,98					H
SP	CS	2,90	1,72					H
								I

*Grupos seguidos de letras diferentes nas colunas apresentam diferenças significativas;

Esp. = Espessante; Supl. = Suplementação.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Na Tabela 9 observamos os resultados do teste de Dunnett para comparação do percentual de modificação da microdureza nos grupos experimentais em relação aos grupos controle positivo, negativo e comercial. Podemos constatar que os grupos SP, SP-PS, SP-CS não demonstraram diferenças em relação ao grupo controle negativo. Apenas os grupos GG e HEC-PS não demonstraram diferenças com o grupo controle positivo. Os demais mostraram médias menores de redução da microdureza. Para o grupo controle positivo comercial, os grupos HEC-PS, HEC-CS, GG, PX e CB não apresentaram diferenças significativas.

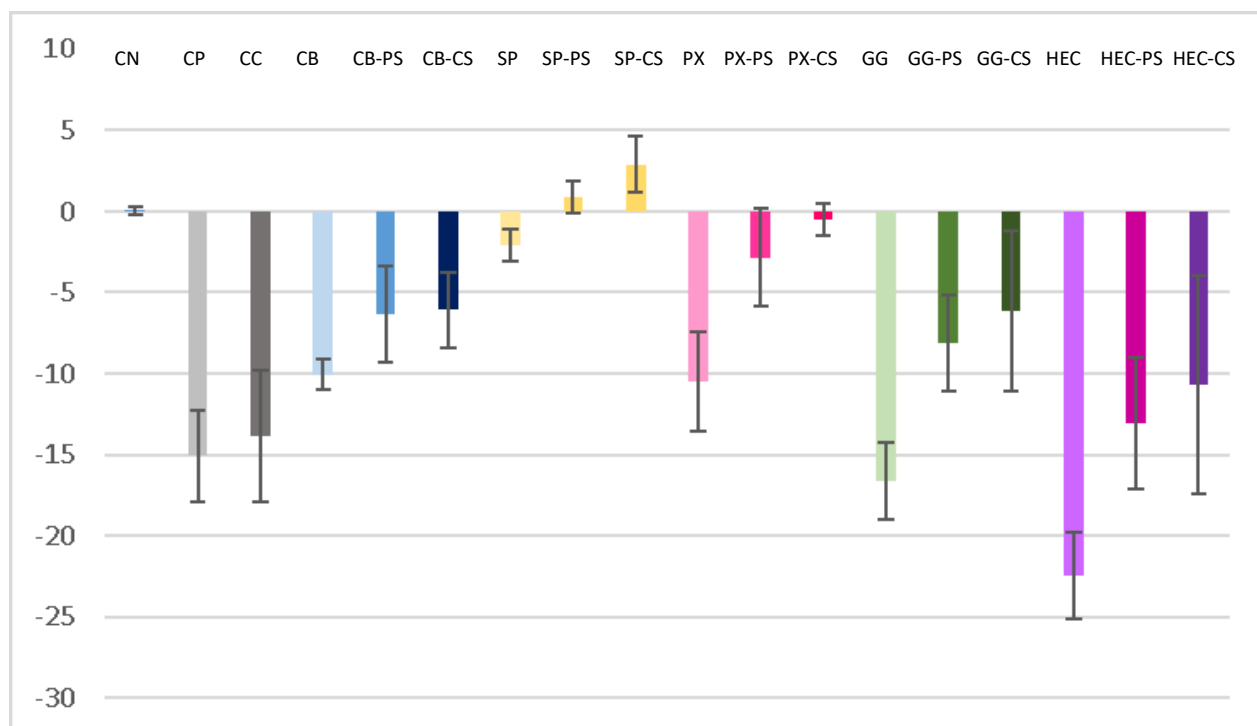
Tabela 9 – Médias (DP) da microdureza e resultados do teste de Dunnett para comparação com os grupos controle

Grupos Experimentais			CN	CP	CC
Esp.	Supl.	Média (DP)	0,05(0,27)	-15,05(2,75)	-13,83(3,95)
CB	não	-10,06(0,97)	0,0001*	0,0001*	0,0030*
CB	PS	-6,37(2,97)	0,0001*	0,0001*	0,0001*
CB	CS	-6,06(2,34)	0,0001*	0,0001*	0,0001*
SP	não	-2,09(1,02)	0,2143	0,0001*	0,0001*
SP	PS	0,90(0,98)	0,9898	0,0001*	0,0001*
SP	CS	2,90(1,72)	0,0346	0,0001*	0,0001*
PX	não	-10,46(3,07)	0,0001*	0,0001*	0,0118*
PX	PS	-2,83(3,00)	0,0321*	0,0001*	0,0001*
PX	CS	-0,51(1,02)	0,0999*	0,0001*	0,0001*
GG	não	-16,62(2,39)	0,0001*	0,6300	0,0628*
GG	PS	-8,13(2,39)	0,0001*	0,0001*	0,0001*
GG	CS	-6,16(4,95)	0,0001*	0,0001*	0,0001*
HEC	não	-22,49(2,64)	0,0001*	0,0001*	0,0001*
HEC	PS	-13,05(4,02)	0,0001*	0,3231	0,9975
HEC	CS	-10,66(6,72)	0,0001*	0,0001*	0,0218*

* Diferenças significativas; Esp. = Espessante; Supl. = Suplementação.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 38 – Médias (DP) do percentual de modificação da microdureza para todos os grupos



Legenda: CN - controle negativo; CP- controle positivo; CC - controle positivo comercial; CB – carbômero; SP – sílica pirogênica; PX – poloxamer; GG – goma guar; HEC – Hidroxietilcelulose; PS – ponto de saturação e CS – coeficiente de solubilidade.

Fonte: Elaborada pelo autor.

5.4 Percentual de modificação da rugosidade

Na Tabela 10 observamos os resultados do teste de ANOVA dois fatores para a variação da rugosidade. Diferenças significativas foram observadas para os fatores tipo de espessantes e adição mineral, assim como para a interação entre eles.

Tabela 10 – Resultados de Anova a dois fatores para a comparação entre os grupos para o percentual de modificação da rugosidade

Parâmetros	SQ	GL	QM	F	p
Espessantes	144590,0	4	36147,7	195,19	0,0001*
Suplementação mineral	400236,2	2	200118,1	1080,62	0,0001*
Espessantes*Suplementação	167083,5	8	20885,4	112,78	0,0001*

* Diferenças significativas para o teste de ANOVA.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Pode-se observar na Tabela 11, que todos os grupos mostraram um percentual de mudança positivo, o que significa um aumento da rugosidade. O grupo sílica promoveu a menor modificação de todos, embora não seja estatisticamente diferente da Goma Guar. Os grupos carbopol e hidroxietil celulose mostraram as maiores modificações da rugosidade, enquanto o poloxamer mostrou valores intermediários.

Tabela 11 – Médias (DP) da rugosidade e resultados do teste de Tukey para o fator tipo de espessante

Grupos*	Média	DP	Conjuntos Homogêneos*		
SP	5,19	23,36	A		
GG	9,70	17,75	A	B	
PX	15,95	20,79		B	
HEC	53,58	71,82			C
CB	55,49	63,69			C

*Grupos seguidos de letras diferentes nas colunas apresentam diferenças significativas.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Os resultados do teste de Tukey para o fator suplementação mineral podem ser observados na Tabela 12. Os grupos que receberam a suplementação mineral sofreram menor modificação da rugosidade que os demais, mas não apresentaram diferenças significativas entre si.

Tabela 12 – Médias (DP) da rugosidade e resultados do teste de Tukey para o fator suplementação mineral

Grupos*	Média	DP	Conjuntos Homogêneos*
Sem suplementação mineral	79,62	58,70	A
Ponto de saturação	3,23	12,08	B
Coeficiente de Solubilidade	1,09	9,44	B

*Grupos seguidos de letras diferentes nas colunas apresentam diferenças significativas.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Na Tabela 13 e Figura 39, os resultados do teste de Tukey para a interação entre os fatores para todos os grupos testados foram observados. Os grupos que utilizaram a sílica e a goma guar como espessante em associação com a suplementação mineral mostraram uma redução da rugosidade inicial, enquanto os demais mostraram um aumento. O maior aumento da rugosidade foram observadas para os grupos Carbopol e a hidroxietilcelulose sem suplementação mineral.

Tabela 13 – Médias (DP) do percentual e alteração da rugosidade e resultados do teste de Tukey em todos os grupos testados

Grupos	Supl.	Média	DP	Conjuntos Homogêneos*		
SP	CS	-8,94	5,59	A		
SP	PS	-7,85	5,73	A		
GG	CS	-3,31	3,41	A	B	
GG	PS	-0,92	5,00	A	B	
HEC	PS	3,47	7,75	A	B	C
HEC	CS	3,71	10,41	A	B	C
PX	CS	4,00	7,57	A	B	C
PX	PS	4,50	9,33	A	B	C
CB	CS	10,04	5,35		B	C
CB	PS	16,97	14,41			C
SP	não	32,39	21,50			D
GG	não	33,36	7,46			D
PX	não	39,36	18,25			D
CB	não	139,45	34,72			E
HEC	não	153,55	8,38			E

* Grupos seguidos de letras diferentes nas colunas apresentam diferenças significativas;

Esp = Espessante; Supl. = Suplementação.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Na Tabela 14 observa-se os resultados do teste de Dunnett para comparação das médias de alteração da rugosidade nos grupos experimentais em relação aos grupos controle positivo, negativo e comercial. Podemos constatar que os grupos CB-CS, SP, PX-PS, PX-CS, GG-PS, GG-CS, HEC-PS e HEC-CS não demonstraram diferenças em relação ao grupo controle negativo. Os grupos CB e HEC mostraram maior rugosidade e os grupos SP-CS e SP-PS menor que eles. Todos os grupos apresentaram diferenças significativas para os grupos controle positivo e positivo comercial.

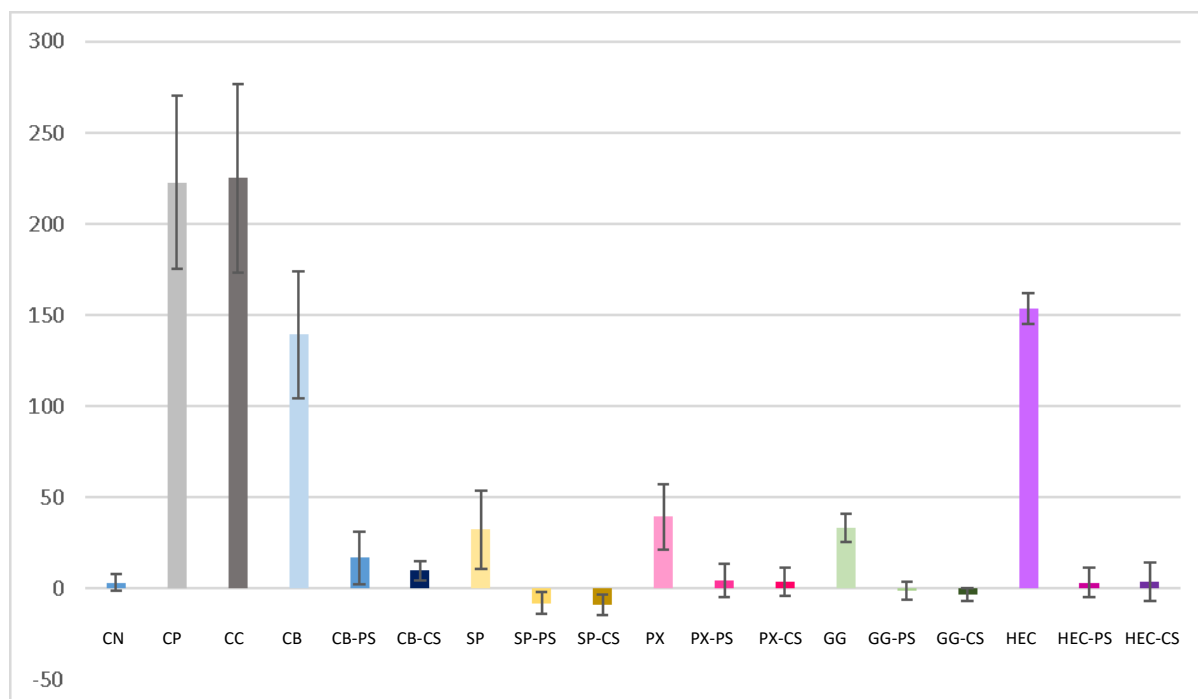
Tabela 14 – Médias (DP) da rugosidade e resultados do teste de Dunnett para comparação com os grupos controle

Grupos Experimentais			CN	CP	CC
Espessantes	Supl.	Média (DP)	3,31(4,45)	222,91(44,93)	225,09(50,22)
CB	não	139,45(34,72)	0,0001*	0,0001*	0,0001*
CB	PS	16,97(14,41)	0,0114*	0,0001*	0,0001*
CB	CS	10,04(5,35)	0,6190	0,0001*	0,0001*
SP	não	32,39(21,50)	0,2143	0,0001*	0,0001*
SP	PS	-7,85(5,73)	0,0001*	0,0001*	0,0001*
SP	CS	-8,94(5,59)	0,0395*	0,0001*	0,0001*
PX	não	39,36(18,25)	0,0001*	0,0001*	0,0001*
PX	PS	4,50(9,33)	1	0,0001*	0,0001*
PX	CS	4,00(7,57)	1	0,0001*	0,0001*
GG	não	33,36(18,25)	0,0001*	0,0001*	0,0001*
GG	PS	-0,92(5,00)	0,9696	0,0001*	0,0001*
GG	CS	-3,31(3,41)	0,6381	0,0001*	0,0001*
HEC	não	153,55(8,38)	0,0001*	0,0001*	0,0001*
HEC	PS	3,47(7,75)	1	0,0001*	0,0001*
HEC	CS	3,71(10,41)	1	0,0001*	0,0001*

* Diferenças significativas; Esp. = Espessante; Supl. = Suplementação.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 39 - Médias (DP) do percentual de modificação da rugosidade para todos os grupos



Legenda: CN - controle negativo; CP- controle positivo; CC - controle positivo comercial; CB – carbômero; SP – sílica pirogênica; PX – poloxamer; GG – goma guar; HEC – Hidroxietilcelulose; PS – ponto de saturação e CS – coeficiente de solubilidade.

Fonte: Elaborada pelo autor.

5.5 Avaliação da cor

Na Tabela 15 observamos os resultados de ANOVA a dois fatores para a variação de cor (ΔE_{00}) após o tratamento. Diferenças foram observadas para o fator espessante, porém não para a suplementação mineral e a interação entre eles.

Tabela 15 – Resultados de Anova a dois fatores para a comparação entre os grupos quanto aos valores de ΔE_{00}

Parâmetros	SQ	GL	QM	F	p
Espressantes	189,85	4	47,46	43	0,0001
Suplementação mineral	0,38	2	0,19	0,17	0,8419
Espressantes*Adição de Ca e P	18,67	8	2,33	2,11	0,0345

* Diferenças significativas para o teste de ANOVA.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Os resultados do teste de Tukey para o fator tipo de espessante, podem ser observados na Tabela 16. Podemos observar que a SP e o grupo CB apresentaram uma média de variação de cor maior que o PX, GG e HEC.

Tabela 16 – Valores de Médias (DP) de ΔE_{00} e resultados do teste de Tukey para o fator tipo de espessante

Grupos*	Média	DP	Conjuntos Homogêneos*
PX	2,22	0,86	A
GG	2,27	0,64	A
HEC	2,98	0,93	B
CB	3,73	1,29	C
SP	4,24	1,38	C

*Grupos seguidos de letras diferentes nas colunas apresentam diferenças significativas.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Os resultados do teste de Tukey para o suplementação mineral podem ser observados na Tabela 17. Não foram observadas diferenças significativas entre os grupos.

Tabela 17 – Valores de Médias (DP) de ΔE_{00} e resultados do teste de Tukey para o fator suplementação mineral

Grupos*	Média	DP	Conjuntos Homogêneos*
Coeficiente de Solubilidade	3,04	1,45	A
Ponto de saturação	3,10	1,34	A
nenhuma suplementação	3,12	1,16	A

*Grupos seguidos de letras diferentes nas colunas apresentam diferenças significativas.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Na Tabela 18 e Figura 40, os resultados do teste de Tukey para comparação entre todos os grupos testados. O grupo SP-CS foi o que apresentou maior variação de cor. Os grupos GG-PS, GG-CS e PX-PS apresentaram a menor variação de cor.

Tabela 18 – Médias (DP) da variação de cor e resultados do teste de Tukey em todos os grupos testados

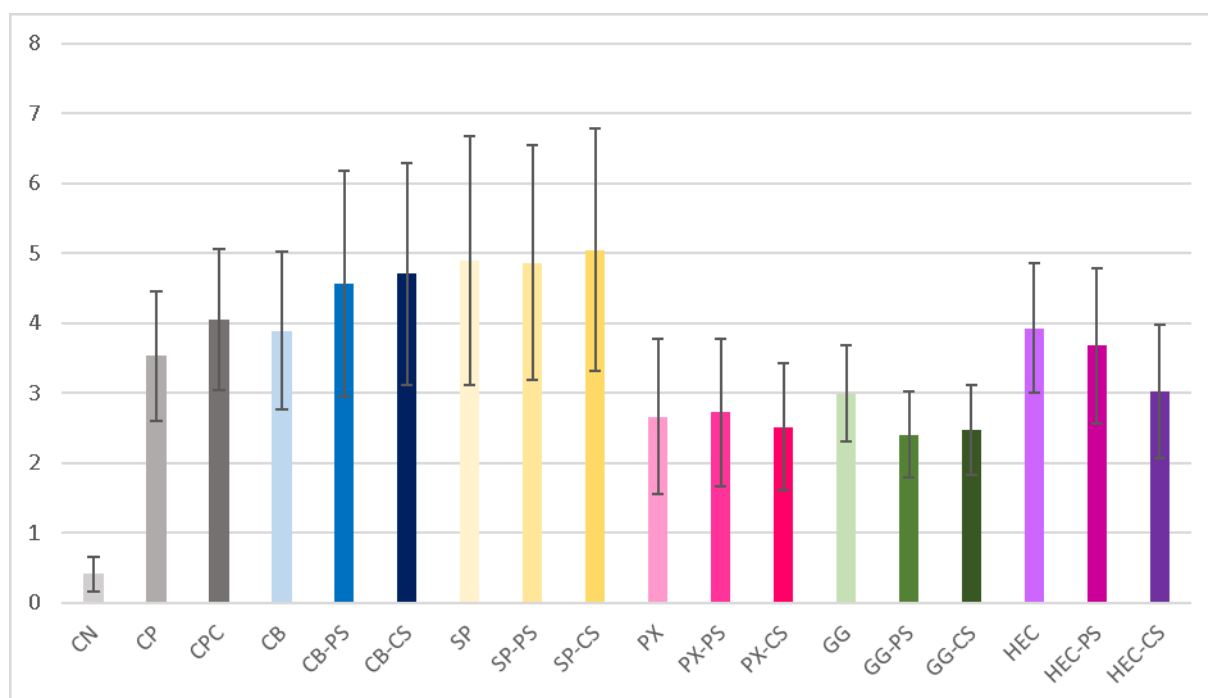
Esp.	Supl.	Média	DP	Conjuntos Homogêneos			
GG	PS	2,04	0,54	A			
GG	CS	2,11	0,57	A			
PX	CS	2,13	0,74	A			
PX	não	2,26	0,92	A	B		
PX	PS	2,27	0,92	A	B		
HEC	CS	2,48	0,75	A	B		
GG	não	2,62	0,69	A	B		
HEC	PS	3,11	1,03	A	B	C	
CB	não	3,29	0,99		B	C	D
HEC	não	3,35	0,83		B	C	D
CB	PS	3,82	1,31			C	D
CB	CS	4,08	1,47			C	D
SP	não	4,09	1,37			C	D
SP	PS	4,22	1,32			C	D
SP	CS	4,39	1,50				D

*Grupos seguidos de letras diferentes nas colunas apresentam diferenças significativas.

Esp.= Espessante; Supl.= Suplementação.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 40 - Médias (DP) da variação de cor (ΔE_{00}) para todos os grupos



Legenda: CN - controle negativo; CP- controle positivo; CC - controle positivo comercial; CB – carbômero; SP – sílica pirogênica; PX – poloxamer; GG – goma guar; HEC – Hidroxietilcelulose; PS – ponto de saturação e CS – coeficiente de solubilidade.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Na Tabela 19 observamos os resultados do teste de Dunnett para comparação dos valores de ΔE_{00} dos grupos experimentais em relação aos grupos controle positivo, negativo e comercial. Podemos constatar que todos os grupos demonstraram diferenças em relação ao grupo controle negativo. Os grupos CB, CB-PS, PX, PX-PS, GG, HEC, HEC-PS, HEC-CS apresentaram diferenças para o grupo controle positivo e os grupos CB, CB-PS, CB-CS, SP, SP-PS, HEC e HEC-PS apresentaram diferenças para o grupo controle positivo comercial. Logo foi constatado que houve mudanças de cor para todos os grupos.

Tabela 19 – Médias (DP) dos valores de ΔE e resultados do teste de Dunnett para comparação com os grupos controle

Grupos Experimentais			CN	CP	CC
Esp.	Supl.	Média (DP)	0,41(0,24)	3,01(0,75)	3,47(0,91)
CB	não	3,29(0,99)	0,0001	0,9915	0,9999
CB	PS	3,82(1,31)	0,0001	0,1300	0,9584
CB	CS	4,08(1,47)	0,0001	0,0152	0,4465
SP	não	4,09(1,38)	0,0001	0,0127	0,4086
SP	PS	4,22(1,32)	0,0001	0,0033	0,1963
SP	CS	4,39(1,50)	0,0001	0,0001	0,0576
PX	não	2,26(0,92)	0,0001	0,1952	0,0035
PX	PS	2,27(0,92)	0,0001	0,2094	0,0040
PX	CS	2,13(0,75)	0,0001	0,0779	0,0001
GG	não	2,62(0,69)	0,0001	0,9113	0,0993
GG	PS	2,08(0,54)	0,0001	0,0554	0,0001
GG	CS	2,11(0,57)	0,0001	0,0679	0,0001
HEC	não	3,35(0,83)	0,0001	0,9641	1
HEC	PS	3,11(1,03)	0,0001	1	0,9454
HEC	CS	2,48(0,75)	0,0001	0,6342	0,0336

* Diferenças significativas; Esp. = Espessante; Supl.= Suplementação.

Fonte: Elaborado pelo autor.

5.6 Avaliação da concentração de peróxido de hidrogênio

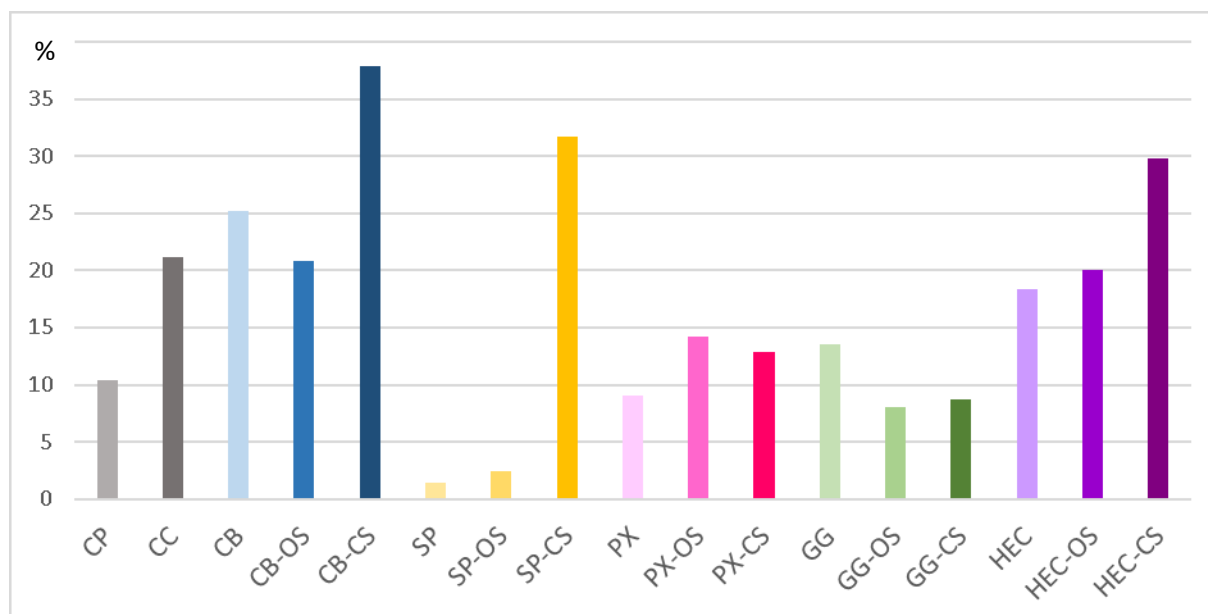
As médias das concentrações de peróxido de hidrogênio (peso/peso) dos géis antes e após o clareamento em todos os grupos, podem ser observadas na Tabela 20 e Figura 41. As concentrações de peróxido de hidrogênio após 45 minutos foram reduzidas em média 16,80%, sendo o maior percentual para o grupo CB-CS, e o menor para o grupo SP.

Tabela 20 – Médias (DP) das concentrações iniciais (Ci) e finais (Cf) do peróxido de hidrogênio e percentual de redução da concentração (%)

Grupos*	Ci	Cf	%
CP	35,78(0,21)	32,08(0,08)	10,34
CPC	34,91(0,40)	27,51(0,64)	21,19
CB	35,46(0,39)	26,51(0,37)	25,23
CB-PS	35,85(0,12)	28,37(0,45)	20,86
CB-CS	35,92(0,17)	22,32(0,17)	37,86
SP	35,05(0,04)	34,54(0,40)	1,46
SP-PS	35,05(0,04)	34,21(0,17)	2,40
SP-CS	35,64(0,43)	24,34(0,09)	31,71
PX	35,53(0,44)	32,32(0,17)	9,04
PX-PS	35,77(0,23)	30,69(0,37)	14,21
PX-CS	35,69(0,54)	31,11(0,10)	12,84
GG	35,26(0,35)	30,50(0,02)	13,50
GG-PS	35,33(0,18)	32,50(0,02)	8,02
GG-CS	35,32(0,18)	32,24(0,11)	8,73
HEC	35,35(0,20)	28,86(0,31)	18,36
HEC-PS	35,61(0,08)	28,47(0,39)	20,06
HEC-CS	36,99(0,11)	25,27(0,43)	29,81

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 41 - Percentual de redução da concentração de peróxido nos géis clareadores testados



Legenda: CP- controle positivo; CC - controle positivo comercial; CB – carbômero; CB – carbômero; SP – sílica pirogênica; PX – poloxamer; GG – goma guar; HEC – Hidroxietilcelulose; PS – ponto de saturação e CS – coeficiente de solubilidade.

Fonte: Elaborada pelo autor.

5.7 Avaliação do pH

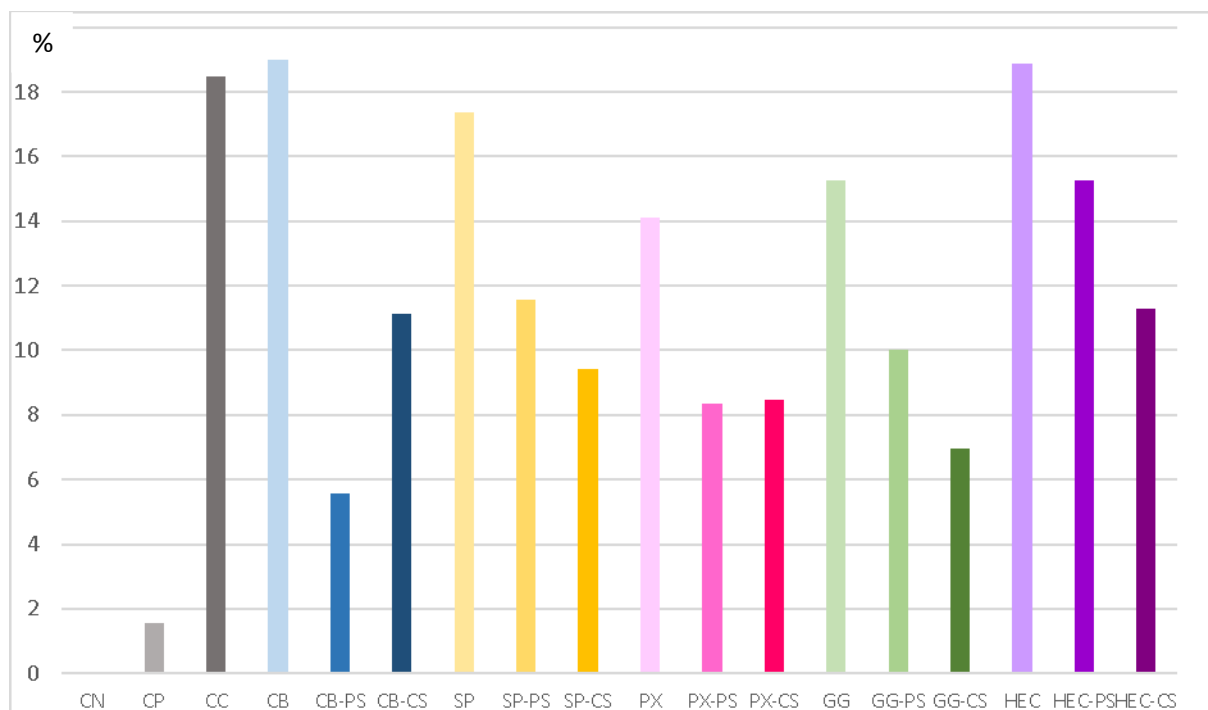
As médias dos valores do pH dos géis antes e após o clareamento em todos os grupos, podem ser observadas na Tabela 21 e Figura 42. Os valores do pH após 45 minutos foram reduzidos em média de 8,38%, sendo o maior percentual para para o grupo CPC, e o menor para CP.

Tabela 21 – Médias dos valores de pH inicial (pHi) e final (pHf) do peróxido de hidrogênio e percentual de redução (%)

Grupos*	pHi	pHf	%
CN	7,01	7,01	0
CP	7,01	6,9	1,57
CPC	6,49	5,29	18,49
CB	7,01	5,68	18,98
CB-PS	7,2	6,8	5,56
CB-CS	7,2	6,4	11,12
SP	7,02	5,8	17,38
SP-PS	7,01	6,2	11,56
SP-CS	7,1	6,43	9,44
PX	7,1	6,1	14,09
PX-PS	7,2	6,6	8,34
PX-CS	7,1	6,5	8,46
GG	7,01	5,94	15,27
GG-PS	7	6,3	10
GG-CS	7,2	6,7	6,95
HEC	7	5,68	18,86
HEC-PS	7,2	6,1	15,28
HEC-CS	7,1	6,3	11,27

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 42– Valores do percentual de redução (%) do pH para os diferentes géis clareadores testados



Legenda: CP- controle positivo; CC - controle positivo comercial; CB – carbômero; CB – carbômero; SP – sílica pirogênica; PX – poloxamer; GG – goma guar; HEC – Hidroxietilcelulose; PS – ponto de saturação e CS – coeficiente de solubilidade.

Fonte: Elaborada pelo autor.

6 DISCUSSÃO

O clareamento dentário é um dos procedimentos estéticos mais procurados pelos pacientes, tamanho o impacto que a estética dental tem na vida das pessoas (Kihn, 2007). Alia-se a isso o fato do tratamento ter baixo custo e ser de fácil execução (Haywood, 1993). Contudo, o sucesso desse procedimento depende dos conhecimentos do profissional sobre a escolha da melhor técnica clareadora para cada caso, do correto diagnóstico da etiologia das alterações cromáticas, e da compreensão do mesmo sobre os efeitos deletérios na estrutura dentária (Crastechini et al., 2018; Kwon et al., 2015). Os efeitos adversos mais comuns associados ao procedimento de clareamento dentário e perceptíveis ao paciente são a sensibilidade trans e pós-operatória e a irritação gengival (Carey, 2014). Contudo, certas mudanças microscópicas na estrutura do esmalte também são muito relevantes, pois podem causar a queda da microdureza e aumento da rugosidade superficial, em decorrência de um processo de desmineralização gerada pelo agente clareador (Crastechini et al., 2018; Santos et al., 2016).

No presente estudo, duas variáveis independentes foram testadas, sendo elas o tipo de espessante utilizado na formulação dos géis clareadores e a utilização de suplementação mineral. Com relação ao tipo de espessante, foi verificado que este fator apresentava um efeito significativo na microdureza do esmalte, na rugosidade da superfície. e na variação de cor, promovida pelos materiais, permitindo rejeitar a primeira hipótese de nulidade.

O Hidroxiethylcelulose (HEC) é amplamente utilizado em cosméticos e na indústria farmacêutica, sendo um polímero à base de celulose, com natureza não iônica, pode ser associado à diferentes princípios ativos, apresenta fácil dispersão, e é estável com a variação de pH, por essas características seu uso tem sido proposto para a formulação de géis clareadores (Gouveia et al., 2016). Foi verificado que o espessante HEC produziu a maior redução da dureza (Tabela 6) e um dos maiores aumentos da rugosidade superficial (Tabela 11). Para a formulação do gel clareador, foi utilizado uma concentração de 2,6% de HEC e 1,6% de trietanolamina para 100 g de peróxido de hidrogênio (Tabela 1). Esse resultado era esperado uma vez que a concentração final de peróxido de hidrogênio caiu cerca de 18,36% (Tabela 20) e o

pH obteve uma grande queda, com redução de 18,86% (Tabela 21). O processo de decomposição do peróxido de hidrogênio é importante, pois quando ele entra em contato com a superfície do esmalte ou com algum substrato, pode ocorrer a decomposição em espécies reativas de oxigênio, ou oxigênio e água (Dannacher, 2006). Para o espessante HEC, a concentração observada após o procedimento clareador se deu em função de uma grande decomposição do peróxido de hidrogênio, formando radicais livres e outros íons, e também íons H^+ , o que acidificou o meio, causando a desmineralização dentária.

Quanto ao efeito clareador, a HEC apresentou valores intermediários, tendo produzido uma mudança de cor menor que o CB e a SP, embora maior que o PX e a GC (Tabela 16). Isso pode ser explicado pela ação do HEC apresentar uma grande queda da concentração de peróxido de hidrogênio, e conseqüentemente manteve os radicais livres por mais tempo na estrutura dentária. Por isso é necessário um período de tempo para estabilização da cor após o tratamento clareador (Públio et al., 2019), que nesse estudo foi de 14 dias.

O espessante Goma Guar é considerado um polímero natural, pois é proveniente do endosperma das sementes de *Cyamopsis tetragonolobus* (Família leguminosae), sendo compostos de açúcares, galactose, manose e aniônico. Após o HEC, a GG foi o espessante que mais causou alteração da microdureza (Tabela 6) e aumentou o percentual de modificação da rugosidade (Tabela 11). Para a formação do gel clareador foi utilizado uma concentração de 0,6% de GG e 1,4% de trietanolamina, para 100g de peróxido de hidrogênio (Tabela 1). A GG apresentou diminuição de concentração de apenas 13,5% (Tabela 20), e uma alta redução do pH 15,27% (Tabela 21), quando comparado com os demais grupos. Uma baixa diminuição da concentração de peróxido de hidrogênio, e também o menor valor de concentração de GG utilizada para formar o gel, possibilitou maior concentração de peróxido de hidrogênio agindo sobre o esmalte dentário, ocorrendo o processo de desmineralização dentária. Possivelmente, as quantidades necessárias para se formar o gel não tiveram relação com a desmineralização, uma vez que o GG apresenta características de facilidade de formação de gel, em uma grande variedade de pH (Parija et al., 2001).

O espessante Poloxamer (PX) apresenta natureza anfifílica, onde uma parte do polímero é hidrófila (que tem afinidade com água) e outra parte hidrófoba (que

não apresenta afinidade com água). Esse espessante apresentou a segunda menor modificação de microdureza, superior apenas em relação a Sílica Pirogênica. Para a rugosidade, juntamente com o espessante Carbômero, apresentou os maiores valores. Para a formação do gel clareador, foi utilizado uma concentração de 46% de PX e 1% de trietanolamina para 100 g de peróxido de hidrogênio (Tabela 1), sendo o grupo que mais utilizou agente espessante para a formação do gel. Sua concentração diminuiu apenas 9,03% (Tabela 20) e o seu pH diminuiu 14,09% (Tabela 21). Seus efeitos são possivelmente devido à grande quantidade de PX necessário para formar o gel clareador com a viscosidade proposta, e sua ação com o peróxido de hidrogênio. Isso fez com que ocorresse pouca degradação do mesmo, através de pouca mudança da sua concentração, e isso também acarretou em maior concentração de peróxido de hidrogênio agindo sobre o esmalte dentário, com pH final de 6,1.

Quanto ao efeito clareador, a GG e o PX apresentaram os menores valores, tendo produzido uma menor mudança de cor (Tabela 16). Isso pode ser explicado pelo fato da concentração ter caído pouco durante o procedimento clareador, estabilizando a ação do peróxido de hidrogênio, não se decompondo em radicais livres, fazendo com que o efeito clareador fosse diminuído.

O espessante Carbômero ou comercialmente chamado de Carbopol (CB), é o espessante mais utilizado na odontologia, entretanto ele apresenta propriedades quelantes e são aniônicos. Em contato com o esmalte dentário ele exerce a função de “roubar” cálcio, alumínio e manganês, por isso chamado quelantes. Os Carbômeros apresentam em sua composição grupos carboxílicos, que inicialmente ficam protonados, sem carga elétrica. Com o aumento do pH e adição de uma base, os grupos carboxílicos passam a exibir uma carga negativa (Gandolf, Galleguillos, 2014). Assim, quando o gel é aplicado sobre o dente, o CB que está na composição do gel, exerce sua ação quelante, ligando os grupos carboxílicos de carga negativa, ao cálcio da hidroxiapatita que apresenta carga positiva que estão dispersos no meio, devido ao processo de busca do equilíbrio. Causando a desmineralização dentária (Cury et al., 2017; Reijden et al., 1997).

Dos espessantes, o CB foi o que apresentou maior degradação de peróxido de hidrogênio, com maior diminuição de concentração de 25,23% (Tabela 20), e ao mesmo tempo, também apresentou grande diminuição do pH de 18,98% (Tabela

21). Para a formação do gel clareador, foi utilizado 0,8% de CB e 4,0 de trietanolamina, para 100 g de peróxido de hidrogênio (Tabela 1). Assim como citado anteriormente, o pH afeta a decomposição do peróxido de hidrogênio (Torres et al., 2014), nesse caso o pH teve uma grande alteração, tornando o gel mais ácido, e também uma grande quantidade de trietanolamina foi necessário para a fabricação dos géis com esse espessante, a maior em comparação com os demais grupos. No momento do processo clareador, ocorre a ação dos radicais livres na oxidação de cromógenos, formando O_2 , e isso é visualizado através da criação de bolhas no gel clareador. Acredita-se que a adição de maior quantidade de trietanolamina para a fabricação do gel clareador com CB, tenha aumentado a formação de O_2 , o que levou a redução do pH, e maiores íons H^+ dissociados. Estudos anteriores relataram uma diminuição da microdureza após o clareamento com géis com CB (Attin et al., 2009; Públio et al., 2019), corroborando com o nosso estudo, porém devido as propriedades apresentadas desse espessante, era esperado os maiores valores de desmineralização dentária, em comparação com os demais do grupo.

O espessante Sílica pirogênica (SP), comercialmente chamado de Aerosil, apresentou valor positivo para a modificação da microdureza, indicando que não ocorreu a desmineralização dentária (Tabela 6). Para a rugosidade (Tabela 11), a SP apresentou a menor modificação, mesmo não sendo significativamente diferente do GG. A SP é um espessante não iônico, ou seja, não apresenta carga, assim como a hidroxietilcelulose, goma guar e poloxamer, apesar desses espessantes apresentarem essa característica em comum, obtiveram resultados diferentes. No momento da formação do gel, as partículas de SP são dispersas no PH, e tendem a se juntar umas às outras através das pontes de hidrogênio, presentes nas superfícies das partículas, assim, unem-se umas às outras formando agregados, semelhantes a correntes, criando uma estrutura tridimensional, “aprisionando” o solvente nessa estrutura (Rangel, 2006). A SP apresentou a menor redução de concentração de peróxido de hidrogênio, com queda de apenas 1,45% (Tabela 20), e grande diminuição do pH de 17,38% (Tabela 21). Para a formação do gel, foi utilizado 6% de SP, 1,4% de trietanolamina para 100g de peróxido de hidrogênio (Tabela 1). O fato da SP ter apresentado uma grande redução de pH, fez com que ocorresse grande penetração e decomposição de peróxido. Apesar dessa grande interação entre o gel e o esmalte dentário, o gel clareador fez com que o processo

de desmineralização fosse completamente interrompido, possivelmente por não apresentar carga também.

Para o efeito clareador (Tabela 16), o CB e a SP apresentaram os maiores efeitos. O CB é um espessante iônico e a SP não iônico. Os espessantes apresentam propriedades diferentes, porém realizaram as maiores alterações de cor dos dentes. O valor do pH caiu para ambos os espessantes, mas essa queda não foi o suficiente para prejudicar o efeito clareador. Para o gel clareador, é recomendado que o pH seja superior a 6, com o objetivo de alcançar uma maior formação de radicais livres para uma possível melhor eficiência clareadora (Torres et al., 2014). Possivelmente a redução do pH para os grupos SP e CB, foi apenas em função da decomposição do peróxido, que pode acidificar o meio, mas sem afetar o efeito clareador.

Com relação à suplementação mineral, foi observado um efeito significativo com relação à microdureza (Tabela 7) e à rugosidade de superfície (Tabela 12), embora não tenha sido observado um efeito dessa variável sobre a mudança de cor produzida (Tabela 17), permitindo rejeitar parcialmente a hipótese de nulidade.

Com relação à adição até o ponto de saturação, foi observado que em todos os grupos ocorreu uma diminuição para a modificação da microdureza (Tabela 8), em comparação com os grupos controle positivo e comercial, apenas o HEC apresentou valores iguais aos controles positivos. A SP foi o único grupo que apresentou valores positivos, não tendo diferenças com o grupo controle negativo, indicando que houve o controle da desmineralização dentária. Para a rugosidade (Tabela 13), todos apresentaram diminuição da rugosidade, diferente dos grupos controle positivo e positivo comercial. Os grupos com SP e GG apresentaram valores negativo, indicando que o esmalte dentário ficou menos rugoso. Isso pode ser explicado pela quantidade de cálcio e fósforo que foi adicionado em cada grupo, de acordo com seu ponto de saturação no peróxido de hidrogênio. Os valores do ponto de saturação para a SP foi de 22,4 ppm para o cálcio e de 59,5 ppm para o fósforo. Para o HEC foi de 236,4 ppm e 95,2 ppm respectivamente, e para o CB 595,6 ppm para o cálcio e 414,3 ppm para o fósforo, isso é, a quantidade de cálcio e fósforo que cada espessante, juntamente com o peróxido de hidrogênio “roubaram” do pó de dente, até entrarem em equilíbrio. Esses valores mostram que os espessantes que causaram a maior desmineralização dentária, foram os

espessantes que mais retiraram íons do meio, até atingirem o ponto de saturação. Apesar da adição de cálcio e fósforo na confecção do gel clareador, o valor adicionado para a saturação não foi o suficiente, pois apenas o grupo SP foi capaz de interromper o processo de desmineralização por completo.

Para a suplementação mineral, de acordo com o coeficiente de solubilidade, foi observado que para a microdureza (Tabela 8), todos os grupos apresentaram diminuição da modificação, em comparação com o grupo controle positivo e positivo comercial (Tabela 9). O grupo SP, assim como para o ponto de saturação, apresentou valores positivos de microdureza, indicando que houve aumento da mesma, não ocorrendo a desmineralização dentária, ou seja, os valores adicionados de cálcio e fósforo para esse espessante, foi o suficiente para encontrar o ponto de equilíbrio. Para a rugosidade (Tabela 13), o mesmo padrão se repete em relação ao ponto de saturação. Mesmo os grupos que apresentaram grande aumento da modificação da microdureza indicando a desmineralização, apresentaram uma grande queda, próximo ao controle negativo (Tabela 14), isso indica que a adição de cálcio e fósforo no coeficiente de solubilidade foi melhor do que para o ponto de saturação, embora não diferentes significativamente. Isso se deve ao fato, dos valores adicionados de cálcio e fósforo para o coeficiente de solubilidade, terem sido maiores do que do ponto de saturação (Tabela 1).

A desmineralização dentária ocorre quando há perda de minerais do dente, principalmente de cálcio e fósforo, responsáveis pela alta dureza da hidroxiapatita (Yeh et al., 2005). Resumidamente, quando um corpo sólido é imerso em uma solução, na interface dos dois materiais ocorre uma troca de íons, até que os dois entrem em equilíbrio. Se a solução está subsaturada, ou seja, apresenta menos íons que o corpo sólido, o corpo sólido perde íons para a solução, e se a solução está supersaturada, ela apresenta mais íons que o corpo sólido, logo a solução perde íons para o sólido, sempre buscando o equilíbrio de ambos (Shellis et al., 2012). Esse mesmo processo ocorre com o processo de clareamento dentário. Quando o gel clareador é aplicado sobre o esmalte, ocorre a troca de íons na interface de cada um (dente e gel clareador) para eles encontrarem o equilíbrio, logo, se o gel clareador está subsaturado, com menos íons que o dente, para entrarem em equilíbrio, o dente doa seus íons para o gel, e nesse momento ocorre a desmineralização dentária.

Estudos analisaram a ação de bebidas ácidas promovendo a desmineralização do esmalte (Barac et al., 2015; Jensdottir et al., 2005; Lussi, Hellwig, 2012; Schirrmester et al., 2007), e viram que em bebidas ácidas como o iogurte, que apresentavam um pH de 3,9, não promoveram a desmineralização dentária, pois ele apresentava muito cálcio, mesmo em pH mais ácido. Estudos foram realizados para analisar a suplementação de bebidas Ca e/ou P e a erosão dentária. Foi analisado se a adição de Ca e/ou P à estas bebidas seriam eficazes no controle da erosão dentária, e observaram uma redução significativa desse processo, pois elas se tornaram saturadas quanto aos íons de cálcio e fósforo em relação ao esmalte, porém não foi capaz de eliminar por completo o processo erosivo (Attin et al., 2005; Larsen, Nyvad, 1999; Lussi et al., 1995; Magalhães et al., 2009). Possivelmente isso ocorre devido ao fato que íons de Ca e P reagiram uns com os outros dentro das bebidas, e não foram capazes de interagir totalmente com a hidroxiapatita, e também a adição de Ca e P tenha sido inferior a solubilidade do esmalte dentário (Magalhães et al., 2009).

Com essas informações sobre a suplementação de bebidas com Ca e/ou P, em um estudo anterior (Andrade et al., 2021), foi testada a adição Ca e P em quantidades correspondentes ao ponto de saturação, com grupos de 50% subsaturado e 100% saturado em relação à hidroxiapatita e correspondente ao coeficiente de solubilidade, adicionando o sal de Ca e P que foi mais solúvel em solução de peróxido de hidrogênio 35%. Os grupos com a adição de Ca e P de acordo com o coeficiente de solubilidade e o grupo com a adição de Ca e P do ponto de 100% de saturação não apresentaram diferenças entre si, ou seja, as soluções clareadoras apresentaram maior quantidade de íons que compõe o mineral do dente dissolvidos na solução do que no próprio dente, não ocorrendo a desmineralização dentária. Por outro lado, o grupo com a adição de Ca e P 50% do ponto de saturação, ou seja, ele estava subsaturado em relação à hidroxiapatita, não foi suficiente para impedir a desmineralização. Esse grupo apresentava menor quantidade de íons que compõe a hidroxiapatita dissolvida na solução, assim, para a reação entrar em equilíbrio, ocorreu a tendência de os íons do dente migrarem para a solução clareadora, ocasionando a desmineralização, e assim o sistema entrou em equilíbrio. Os resultados encontrados não apresentaram a adição de agentes espessantes, sendo feito apenas uma solução clareadora, sendo assim os

resultados encontrados estão relacionados à solubilidade da hidroxiapatita, corroborando com os resultados encontrados em nosso estudo, apesar de apresentar a diferença de adição de diferentes agentes espessantes, através da suplementação mineral foi conseguido interromper o processo de desmineralização completamente para o gel clareador com sílica pirogênica.

Quando a superfície do esmalte sofre desmineralização, espera-se que a mesma fique mais rugosa (Kwon et al., 2015), assim a análise da rugosidade é de grande relevância clínica, estando associada a presença de microporosidades, que podem aumentar a deposição de pigmentação extrínseca e acumular biofilme, favorecendo o acúmulo de bactérias cariogênicas e levar a formação de cárie (Kwon et al., 2015).

Para o efeito clareador (Tabela 18), todos os grupos apresentaram variação de cor, demonstrando que a adição de cálcio e fósforo não impediu o clareamento dentário. O grupo SP com adição de cálcio e fósforo no coeficiente de solubilidade apresentou os maiores valores, sendo esses maiores que do grupo positivo e comercial. Os grupos de GG com suplementação de cálcio e fósforo no ponto de saturação, e HEC suplementado de acordo com o coeficiente de solubilidade apresentaram os menores valores. Resultados parecidos foram encontrados por Alexandrino et al., 2014 e Andrade et al., 2021, onde a adição de cálcio e fósforo não afetaram o efeito clareador, e protegeram o esmalte durante a aplicação do gel clareador. Isso se deve a capacidade oxidante do peróxido de hidrogênio, que foi mantida.

A avaliação da cor no clareamento dentário nos ajuda a perceber se houve ou não efeito do clareamento. Essas mudanças podem ser detectadas através dos nossos olhos, ou por aparelhos específicos como o espectrofotômetro (Borges et al., 2015). No entanto, padronizamos o uso do espectrofotômetro em nosso estudo, para garantir a uniformização dos resultados. Para isso o limite de aceitabilidade e perceptibilidade devem ser entendidos também. O limite de aceitabilidade é a magnitude que constitui uma alteração aceitável à estética dentária, enquanto o limite de perceptibilidade é a diferença de cor que é visualmente detectável na superfície dos dentes (Douglas et al., 2009; Khashayar et al., 2014). No caso do clareamento dentário é esperado que ocorra uma mudança de cor, guiando assim os achados visuais e instrumentais na pesquisa odontológica. O limite de

perceptibilidade é o mais empregado para essas análises, pois avalia se a mudança de cor na estrutura dentária é perceptível. Estudo anterior mostrou que o limite de perceptibilidade para o ΔE^*_{00} é de 0,81 e aceitabilidade de 1,77 (Paravina et al., 2015). Em nosso estudo, todos os grupos mostraram diferenças em relação ao controle negativo (Tabela 19), e esse grupo apresentou valor de 0,41, ou seja, abaixo dos limites, também estando dentro da incerteza de leitura do aparelho e não sendo detectáveis pelos observadores. Em relação aos grupos controle positivo e controle comercial (Tabela 19), todos os grupos não mostraram diferenças significativas entre eles. Todos os grupos apresentaram médias maiores que os limites de perceptibilidade e aceitabilidade quando comparados com os grupos controle (Tabela 18), indicando que uma mudança de cor expressiva ocorreu.

Com isso, a hipótese que os grupos não apresentam diferenças significativas em relação aos grupos controle negativo, positivo e comercial foi rejeitada parcialmente.

Dos dados obtidos nesse estudo, tanto a concentração de íons cálcio e fosfato adicionados ao agente clareador, como os diferentes tipos de espessantes, podem influenciar a microdureza do esmalte e também a rugosidade, porém não a cor. A adição desses íons no seu coeficiente de solubilidade é essencial. Contudo, fica evidente que os espessantes desempenham um papel muito importante, capaz de causar efeitos deletérios mesmo com cálcio e fósforo incorporados no gel clareador. Estudos futuros, com o espessante sílica pirogênica são necessários para desenvolver uma formulação de um gel clareador totalmente seguro, que mantenha a eficácia e promova maior segurança.

7 CONCLUSÃO

Através dos resultados encontrados nesse estudo, concluímos que:

- O tipo de agente espessante influencia a microdureza, rugosidade e a mudança da cor dos dentes;
- A suplementação mineral reduz os efeitos deletérios do clareamento sobre a microdureza e a rugosidade, mas não influencia a mudança da cor dos dentes;
- O gel clareador contendo sílica pirogênica apresenta a menor influência sobre a dureza e rugosidade do esmalte;
- O tratamento empregando um gel de sílica com a suplementação fez com que o esmalte dentário ficasse mais duro e menos rugoso do que era antes do tratamento;
- Os efeitos da suplementação mineral adicionando os sais no coeficiente dsolubilidade foi mais efetiva do que a adição no ponto de saturação.

REFERÊNCIAS

- Alexandrino L, Gomes Y, Alves E, Costi H, Rogez H, Silva C. Effects of a bleaching agent with calcium on bovine enamel. *Eur J Dent*. 2014 Jul;8(3):320–5. doi: 10.4103/1305-7456.137634.
- Alfaya AAS, Kubota LT. A utilização de materiais obtidos pelo processo de sol-gel na construção de biossensores. *Quím Nov*. 2002 Set;25(5):835–41. doi: 10.1590/s0100-40422002000500020.
- Andrade ACM, Tenuta LM, Borges AB, Torres CR. Effect of a hydrogen peroxide bleaching agent with calcium and phosphorus-containing salts on enamel surface hardness and roughness. *Am J Dent*. 2021 Aug;34(4):215–21. PubMed PMID: 34370915.
- Angos C. A guide to understanding and mixing thickeners [Internet]. New York: 2016. [cited 2022 May 16] Available from: <https://www.chemengonline.com/Assets/File/MixingThickeners.pdf>
- Arikawa H, Kanie T, Fujiii K, Ban S, Homma T, Takahashi H. Optical and color stabilities of paint-on resins for shade modification of restorative resins. *Dent Mater*. 2004 Jun;23(2):155–60. doi: 10.4012/dmj.23.155.
- Attin T, Becker K, Hannig C, Buchalla W, Hilgers R. Method to detect minimal amounts of calcium dissolved in acidic solutions. *Caries Res*. 2005 Sep-Oct; 39(5):432-436. doi: 10.1159/000086852.
- Attin T, Betke H, Schippan F, Wiegand A. Potential of fluoridated carbamide peroxide gels to support post-bleaching enamel re-hardening. *J Dent*. 2007a Sep; 35(9):755-9. doi: 10.1016/j.jdent.2007.06.005.
- Attin T, Schmidlin PR, Wegehaupt F, Wiegand A. Influence of study design on the impact of bleaching agents on dental enamel microhardness: A review. *Dent Mater*. 2009 Feb;25(2):143–57. doi: 10.1016/j.dental.2008.05.010.
- Attin T, Wegehaupt F, Gries D, Wiegand A. The potential of deciduous and permanent bovine enamel as substitute for deciduous and permanent human enamel: Erosion-abrasion experiments. *J Dent*. 2007b Oct; 35(10):773–7. doi: 10.1016/j.jdent.2007.07.007.
- Attin T, Weiss K, Becker K, Buchalla W, Wiegand A. Impact of modified acidic soft drinks on enamel erosion. *Oral Dis*. 2005 Jan;11(1):7–12. doi: 10.1111/j.1601-0825.2004.01056.x.
- Augusto O. Radicais livres: bons, maus e naturais. São Paulo: Oficina de textos; 2006. p. 120. ISBN 9788586238505.
- Avachat AM, Dash RR, Shrotriya SN. Recent investigations of plant based natural

gums, mucilages and resins in novel drug delivery systems. *Indian J Pharm Educ Res.* 2011 Jan;45(1):86–99.

Badra VV, Faraoni JJ, Ramos RP, Dibb RGP. Influence of different beverages on the microhardness and surface roughness of resin composites. *Oper Dent.* 2005 Mar-Apr;30(2):213–9. PubMed PMID: 15853107.

Barac R, Gasic J, Trutic N, Sunaric S, Popovic J, Djekic P, Randekovic G, Mitic A. Erosive effect of different soft drinks on enamel surface in vitro: application of stylus profilometry. *Med Princ and Pract.* 2015 Jan;24(5):451–7. doi: 10.1159/000433435.

Baranova II, Kovalenko SM, Khokhlenkova NV, Martyniuk TV, Kutsenko SA. Prospects of using synthetic and semi-synthetic gelling substances in development of medicinal and cosmetic gels. *Asian J Pharm.* 2017;11(2):S302–7. doi: 10.22377/ajp.v11i02.1267.

Barbour ME, Parker DM, Allen GC, Jandt KD. Human enamel dissolution in citric acid as a function of pH in the range $2.30 \leq \text{pH} \leq 6.30$ - A nanoindentation study. *Eur J Oral Sci.* 2003 Jun;111(3):258–62. doi: 10.1034/j.1600-0722.2003.00039.x.

Basting RT, Rodrigues AL, Serra MC. The effect of 10% carbamide peroxide, carbopol and/or glycerin on enamel and dentin microhardness. *Oper Dent.* 2005 Sep-Oct; 30(5):608–16. PubMed PMID: 16268396.

Basting RT, Rodrigues AL, Serra MC. The effects of seven carbamide peroxide bleaching agents on enamel microhardness over time. *J Am Dent Assoc.* 2003 Oct; 134(10):1335–42. doi: 10.14219/jada.archive.2003.0047.

Borges AB, Santos LFTF, Augusto MG, Bonfietti D, Hara AT, Torres CRG. Toothbrushing abrasion susceptibility of enamel and dentin bleached with calcium-supplemented hydrogen peroxide gel. *J Dent.* 2016 Jun; 49(2015):54–9. doi: 10.1016/j.jdent.2016.03.009.

Borges AB, Torres CRG, Souza PAB, Caneppele TMF, Santos LFTF, Magalhães AC. Bleaching gels containing calcium and fluoride: effect on enamel erosion susceptibility. *Intern J Dent.* 2012 Oct;347848. doi: 10.1155/2012/347848. PMID: 23193404.

Borges AB, Yui KCK, D'Avila TC, Takahashi CL, Torres CRG, Borges ALS. Influence of remineralizing gels on bleached enamel microhardness in different time intervals. *Oper Dent.* 2010 Mar-Apr; 35(2):180-186. doi: 10.2341/09-117-L.

Borges AB, Zanatta RF, Barros ACSM, Silva LC, Pucci CR, Torres CRG. Effect of hydrogen peroxide concentration on enamel color and microhardness. *Oper Dent.* 2015 Jan-Feb;40(1):96–101. doi: 10.2341/13-371-L.

Bowman BJ, Offer CM, Schott H, Perrie Y. *Essentials of pharmaceuticals.* London: Pharmaceutical Press; 2013. p. 783. ISBN 0-683-306472.

Buzalaf M; Pessan J; Honório H; ten Cate J. Mechanisms of action of fluoride for caries control. *Monogr Oral Sci.* 2011;22:97–114. doi: 10.1159/000325151.

Carey CM. Tooth whitening: what we now know. *J Evid Based Dent Pract.* 2014 Jun;14 suppl 1:70–6. doi: 10.1016/j.jebdp.2014.02.006. PMID: 24929591.

Carole P, Tucker TK. Model studies of colloidal silica precipitation using biosilica extracts from *Equisetum telmateia*. *Colloid Polym Sci.* 2003;281:652–64.

Cavalli V, Rodrigues LKA, Paes-Leme AF, Soares LES, Martin AA, Berger SB, Gianinni M. Effects of the addition of fluoride and calcium to low-concentrated carbamide peroxide agents on the enamel surface and subsurface. *Photomed Laser Surg.* 2011 May; 29(5):319–25. doi: 10.1089/pho.2010.2797.

Chen JH, Xu JW, Shing SC. Decomposition rate of hydrogen peroxide bleaching agents under various chemical and physical conditions. *J Prosthet Dent.* 1993 Jan;69:46–8. doi: 0022-3913(93)90239-k.

Costa J, Mazur R. Effects of new formulas of bleaching gel and fluoride application on enamel microhardness: an in vitro study. *Oper Dent.* 2007 Nov-Dec; 32(6):589–94. doi: 10.2341/06-166.

Crastechini E, Borges A, Torres CRG. Effect of remineralizing gels on microhardness, color and wear susceptibility of bleached enamel. *Oper Dent.* 2018 Jan-Feb; 17-150–L. doi: 10.2341/17-150-L.

Cury JA, Tenuta LA, Tabchoury C. *Bioquímica Oral*. São Paulo: Artes Médicas; 2017. p. 152. ISBN 8536702664.

Dahl JE, Pallesen U. Tooth bleaching - A critical review of the biological aspects. *Critical Rev Oral Bio Med.* 2003;14(4):292–304. doi: 10.1177/154411130301400406.

Dannacher JJ. Catalytic bleach: most valuable applications for smart oxidation chemistry. *J Mol Catal A: Chem.* 2006 May;251(1–2):159–76. doi: 10.1016/j.molcata.2006.02.031.

Dewan M, Bhowmick B, Sarkar G, Rana D, Bain MK, Bhowmik M, et al. Effect of methyl cellulose on gelation behavior and drug release from poloxamer based ophthalmic formulations. *Intern J Bio Macromol.* 2015 Jan; 72:706–10. doi: 10.1016/j.ijbiomac.2014.09.021.

Douglas RD, Steinhauer TJ, Wee AG. Intraoral determination of the tolerance of dentists for perceptibility and acceptability of shade mismatch. *J Prosthet Dent.* 2007 Apr;97(4):200–208. doi: 10.1016/j.prosdent.2007.02.012.

Dumortier G, Grossiord JL, Agnely F, Chaumeil JC. A Review of Poloxamer 407 *Pharm Res.* 2006 Dec;23(12): 2709–28. doi: 10.1007/s11095-006-9104-4.

Duncan J. *Introduction to colloid and surface chemistry*. London: Butterworths; 1975.

p.236. ISBN 978-0408700214.

Eimar H, Siciliano R, Abdallah MN, Nader SA, Amin WM, Martinez PP, et al. Hydrogen peroxide whitens teeth by oxidizing the organic structure. *J Dent*. 2012 Dec; 40 Suppl 2: e25-33. doi: 10.1016/j.jdent.2012.08.008. PubMed PMID: 22925924.

Evonik. Aerosil - fumed silica: technical overview [Internet] Parsippany: Evonik Industries; 2015. [cited 2022 16 May]. Available from: <https://www.l-i.co.uk/products/aerosil-fumed-silica?viewAllDownloads=true>.

Felton LA. Essentials of pharmaceuticals. Londres: Pharmaceutical Press; 2012. p. 772. ISBN 0857111051.

Fuss Z, Szajkis S, Tagger M. Tubular permeability to calcium hydroxide and to bleaching agents. *J Endod*. 1989 Aug; 15(8):362–4. doi: 10.1016/S0099-2399(89)80073-1.

Gandolf L, Galleguillos R. Rheology modifiers and consumer perception. In: Meyer RR. *Harry's Cosmeticology*. 9th ed. Carolina do Norte. Mount Holly: Chemical Publishing; 2014. p.806.

Gerlach RW, Barker ML, Sagel PA. Objective and subjective whitening response of two self-directed bleaching systems. *Am J Dent*. 2002 Sep; 15:7–12. PubMed PMID: 12512985.

Gerlach RW, Gibb RD, Sagel PA. A randomized clinical trial comparing a novel 5.3% hydrogen peroxide whitening strip to 10%, 15%, and 20% carbamide peroxide tray-based bleaching systems. *Compend Contin Educ Dent Suppl*. 2000;29:42–3. PubMed PMID: 11908406.

Giguère PA. The infra-red spectrum of hydrogen peroxide. *J Chem Phys*. 1950 May;18(1):88–92. doi: 10.1063/1.1747464.

Goddard ED. Principles of polymer science and technology in cosmetics and personal care. Marcel Dek. New York: 1999. doi: 10.1016/S0168-3659(00)00252-2.

Göhring TN, Zehnder M, Sener B, Schmidlin PR. In vitro microleakage of adhesive-sealed dentin with lactic acid and saliva exposure: A radio-isotope analysis. *J Dent*. 2004;32(3):235–40. doi: 10.1016/j.jdent.2003.11.003.

Gomes LS, Furtado ACR, Souza MC. A sílica e suas particularidades. *Rev Virt Quím*. 2018; Aug; 10(4): 1018-1038.

Gonçalves MLL, Tavares ACS, Mota ACC, Penna LAPP, Deana AM, Bussadori SK. Office tooth bleaching for adolescents using hydrogen peroxide-based gels : clinical trial. *Braz Dent J*. 2017 Nov-Dec;28:720–5. doi: 10.1590/0103-6440201701516.

Gokay O, Mujdeci A, Algin E. In vitro peroxide penetration into the pulp chamber from

newer bleaching products. *Int Endod J*. 2005 Aug;38(8):516–20. doi:10.1111/j.1365-2591.2005.00979.x

Gouveia THN, Públio JC, Ambrosano GMB, Paulillo LAMS, Aguiar FHB, Lima DANL. Effect of at-home bleaching with different thickeners and aging on physical properties of a nanocomposite. *Eur J Dent*. 2016 Jan-Mar;10(1):82–91. doi: 10.4103/1305-7456.175683.

Harris EF, Hicks JD. A radiographic assessment of enamel thickness in human maxillary incisors. *Arch Oral Bio*. 1998 Oct; 43(10): 825-831. doi: 10.1016/S0003-9969(98)00061-2.

Haywood V. Current status and recommendations for dentist-prescribed, at-home tooth whitening. *Contemp Esth Restor Prac*. 1993;3(Suppl.1):2–9.

Hegedus C, Bistey T, Flora-Nagy E, Keszthelyi G, Jenei A. An atomic force microscopy study on the effect of bleaching agents on enamel surface. *J Dent*. 1999;27(7):509–15. doi: 10.1016/S0300-5712(99)00006-8.

Jensdottir T, Bardow A, Holbrook P. Properties and modification of soft drinks in relation to their erosive potential in vitro. *J Dent*. 2005 Aug;33(7):569–75. doi: 10.1016/j.jdent.2004.12.002.

Jiang T, Ma X, Wang Y, Tong H, Shen X, Hu Y, Hu J. Investigation of the effects of 30% hydrogen peroxide on human tooth enamel by Raman scattering and laser-induced fluorescence. *J Biomed Opt*. 2008 Jan-Feb;13(1):014019. doi: 10.1117/1.2870114.

Joiner A. The bleaching of teeth :a review of the literature. *J Dent*. 2006 Aug; 34(7):412–9. doi: 10.1016/j.jdent.2006.02.002.

Khashayar G, Bain PA, Salari S, Dozic A, Kleverlaan CJ, Feilzer AJ. Perceptibility and acceptability thresholds for colour differences in dentistry. *J Dent*. 2014 Jun;42(6):637–44. doi: 10.1016/j.jdent.2013.11.017.

Kihn PW. Vital Tooth Whitening. *Dent Clin North Am*. 2007 Apr;51(2):319–31. doi: 10.1016/j.cden.2006.12.001. PMID: 17532915.

Kwon SR, Wertz PW. Review of the mechanism of tooth whitening. *J Esthet Restor Dent*. 2015 Sep-Oct; 27(5):240–57. doi: 10.1111/jerd.12152.

Larsen MJ, Nyvad B. Enamel Erosion by some soft drinks and orange juices relative to their pH, buffering effect and contents of calcium phosphate. *Caries Res*. 1999;33(1):81–7. doi: 10.1159/000016499.

Li X, Wang J, Joiner A, Chang J. The remineralisation of enamel: A review of the literature. *J Dent*. 2014 Jun;42 Suppl 1:S12–20. doi: 10.1016/S0300-5712(14)50003-6.

Lima DANL, De Alexandre RS, Martins ACM, Aguiar FHB, Ambrosano GMB, Lovadino JR. Effect of curing lights and bleaching agents on physical properties of a hybrid composite resin. *J EsthRestor Dent*. 2008 ;20(4):266–73. doi: 10.1111/j.1708-8240.2008.00190.x.

Lubrizon Advanced Materials. Thickening Properties [Internet]. Pharmaceutical Bulletin 6. The Lubrizon Corporation; 2011. [cited 2022 May 16]. Available from: <https://www.lubrizon.com/Personal-Care/Literature>.

Lussi A, Jaeggi T, Jaeggi-Scharer S. Prediction of the erosive potential of some beverages. *Caries Res*. 1995;29(5):349–54. doi: 10.1159/000262091.

Lussi A, Hellwig E. Risk assessment and causal preventive measures. *Monogr Pral Sci*. 2012;25:220–9. doi: 10.1159/000360612.

Maezono T, Tokumura M, Sekine M, Kawase Y. Hydroxyl radical concentration profile in photo-fenton oxidation process: generation and consumption of hydroxyl radicals during the discoloration of azo-dye orange II. *Chemosphere*. 2011 Mar; 82(10):1422–30. doi: 10.1016/j.chemosphere.2010.11.052.

Magalhães AC, Moraes SM, Rios D, Buzalaf MAR. Effect of ion supplementation of a commercial soft drink on tooth enamel erosion. *Food addit contam part a chem, anal, control, expo risk assess*. 2009 Feb;26(2):152–6. doi: 10.1080/02652030802425326.

Magalhães JG, Marimoto ÂRK, Torres CRG, Pagani C, Teixeira SC, Barcellos DC. Microhardness change of enamel due to bleaching with in-office bleaching gels of different acidity. *Acta Odontol Scand*. 2012 Mar; 70(2): 122-126. doi: 10.3109/00016357.2011.600704.

Marshall V, Gragg P, Packman E, Wright P, Cancro L. Hydrogen peroxide decomposition in the oral cavity. *Am J Dent*. 2001 Feb;14(1):39–45. PubMed PMID: 11806479.

Moraes QSML, Silva NBS, Porto ICCM, Neto CFL, Santos NB, Fragoso LSM. Effect of in-office bleaching with 35% hydrogen peroxide with and without addition of calcium on the enamel surface. *Micros Res Tech*. 2015 Nov;78(11):975–81. doi: 10.1002/jemt.22561.

Murray PE, Stanley HR, Matthews JB, Sloan AJ, Smith AJ. Age-related odontometric changes of human teeth. *Oral Surg, Oral Medicine*. 2002 Apr; 93(4):474–82. doi: 10.1067/moe.2002.120974.

Noreen A, Zia KM, Tabasum S, Khalid S, Shareef R. A review on grafting of hydroxyethylcellulose for versatile applications. *Int J Biol Macromol*. 2020 May; 150:289–303. doi: 10.1016/j.ijbiomac.2020.01.265.

Paravina RD, Ghinea R, Herrera LJ, Bona AD, Igiel C, Linninger M, et al. Color difference thresholds in dentistry. *J Esthet Restor Dent*. 2015 Mar-Apr; 27 Suppl 1:S1–9. doi: 10.1111/jerd.12149.

Parija S, Misra M, Mohanty AK. Studies of natural gum adhesive extracts: An overview. *J Macrom Sci*. 2001;41(3):175–97. doi: 10.1081/mc-100107775.

Públio JC, Zeczkowski M, Burga-Sánchez J, Ambrosano GMB, Groppo FC, Aguiar FHB, et al. Influence of different thickeners in at-home tooth bleaching: a randomized clinical trial study. *Clin Oral Investig*. 2019 May;23(5):2187–98. doi: 10.1007/s00784-018-2613-9.

Rahal V, Gallinari MO, Barbosa JS, Martins-Junior RL, Santos PH, Cintra LTA, Briso ALF. Influence of skin cold sensation threshold in the occurrence of dental sensitivity during dental bleaching: A placebo controlled clinical trial. *J Appl Oral Sci*. 2018 Jan;26:1–11. doi: 10.1590/1678-7757-2017-0043.

Rangel RN. Colóides: um estudo introdutório. São Paulo: LTC; 2016. p. 128. ISBN 979-8598257357.

Reddy K, Mohan KG, Shobharani S, Switi G. Natural polysaccharides: versatile excipients for controlled drug delivery systems. *Asian J Pharm Sci*. 2011 Dec; 6(6): 275-286.

Rodrigues JA, Oliveira GPF, Amaral CM. Efeito de agentes espessantes na microdureza do esmalte submetido ao clareamento dental caseiro. *Braz Oral Res*. 2007 Jun; 21(2):170–5. doi: 10.1590/S1806-83242007000200013.

Rowe RC, Sheskey P, Owen SC. Handbook of pharmaceutical excipients. London: Pharmaceutical Press; 2006. p. 944. ISBN 0853697922.

Sa Y, Chen D, Liu Y, Wen W, Xu M, Jiang T, Wang Y. Effects of two in-office bleaching agents with different pH values on enamel surface structure and color: An in situ vs. in vitro study. *J Dent*. 2012 Jul; 40 Suppl 1: e26-34. doi: 10.1016/j.jdent.2012.02.010. PubMed PMID: 22381613.

Saita M, Kobatashi K, Yoshino F, Hase H, Nonami T, Kimoto K, Lee MC. ESR investigation of ROS generated by H₂O₂ bleaching with TiO₂ coated HAp. *Dent Mater J*. 2012;31(3):458–64. doi: 10.4012/dmj.2011-192.

Santos LFTF, Torres CRG, Caneppele TMF, Magalhães AC, Borges AB. Effect of home-bleaching gels modified by calcium and/or fluoride and the application of nano-hydroxyapatite paste on in vitro enamel erosion susceptibility. *Acta Odontol Scand*. 2016;74(2):121–6. doi: 10.3109/00016357.2015.1053150.

Schemehorn BR, Novak ED. Use of a calcium peroxide whitening agent for remineralization and recalcification of incipient lesions. *J Clin Dent*. 2007;18(4):126–30. PubMed PMID: 18277744.

Schirrmeister JF, Seger RK, Altenburger MJ, Lussi A, Hellwig E. Effects of various forms of calcium added to chewing gum on initial enamel carious lesions in situ. *Caries Res*. 2007;41(2):108–14. doi: 10.1159/000098043.

Shafiei M, Balhoff M, Hayman NW. Chemical and microstructural controls on viscoplasticity in carbopol hydrogel. *Polymer*. 2018 Mar; 139:44–51. doi: 10.1016/j.polymer.2018.01.080.

Shellis RP, Featherstone JDB, Lussi A. Understanding the chemistry of dental erosion. erosive tooth wear: from diagnosis to therapy. *Monogr Oral Sci*. 2012;25:163–79. doi: 10.1159/000359943.

Shrivastava A. Introduction to plastics engineering. 1st ed. Amsterdam: Elsevier Science; 2018; p. 447. ISBN doi: 9780323396196.

Silva BG, Gouveia THN, Silva MAP, Ambrosano GMB, Aguiar FHB, Lima DANLL. Evaluation of home bleaching gel modified by different thickeners on the physical properties of enamel: An in situ study. *Eur J Dent*. 2018 Oct-Dec;12(4):523–7. doi: 10.4103/ejd.ejd_352_17.

Silva MFA, Davies RM, Stewart B, DeVizio W, Tonholo J, Júnior JGS, et al. Effect of whitening gels on the surface roughness of restorative materials in situ. *Dent Mater*. 2006 Oct; 22(10): 919-924. doi: 10.1016/j.dental.2005.11.029.

Soares DG, Ribeiro APD, Sacono NT, Loguércio AD, Hebling J, Costa CAS. Mineral loss and morphological changes in dental enamel induced by a 16% carbamide peroxide bleaching gel. *Braz Dent J*. 2013;24(5):517–21. doi: 10.1590/0103-6440201302225.

Srichamroen A. Influence of temperature and salt on viscosity property of guar gum. *Naresuan Univ J*. 2007;15(2):55–62. doi: 10.1016/j.iibiomac.2022.10.116.

Sulieman M, Addy M, Macdonald E, Rees JS. A safety study in vitro for the effects of an in-office bleaching system on the integrity of enamel and dentine. *J Dent*. 2004 Set;32(7):581–90. doi: 10.1016/j.jdent.2004.06.003.

Sun L, Liang S, Sa Y, Wang Z, Ma X, Jiang T, Wang Y. Surface alteration of human tooth enamel subjected to acidic and neutral 30% hydrogen peroxide. *J Dent*. 2011 Oct; 39(10):686–92. doi: 10.1016/j.jdent.2011.07.011.

Teraoka I. Polymer solutions: an introduction to physical properties. vol. 33rd ed. John Wiley & Sons, Ltd; 2002. doi: 10.1016/0079-6700(95)00018-6.

The United States Pharmacopeial USP 30-NF. 25th ed. Rockville MD: The United States Pharmacopeial Convention Inc; 2007. p. 2007 .ISBN 1889788476-9781889788470.

Thombare N, Jha U, Mishra S, Siddiqui MZ. Guar gum as a promising starting material for diverse applications: A review. *Intern J Biolog Macromol*. 2016 Jul; 88:361–72. doi: 10.1016/j.ijbiomac.2016.04.001.

Torres C. Influência de diferentes tipos e concentrações de catalisadores químicos

na eficiência do clareamento dental [livre-docência]. São José dos Campos (SP): Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Ciência e Tecnologia, 2013.

Torres CRG, Zanatta R, Silva T, Borges AB. Effect of calcium and fluoride addition to hydrogen peroxide bleaching gel on tooth diffusion, color, and microhardness. *Oper Dent*. 2019 Jul-Aug;44(4):424-432. doi: 10.2341/18-113-I.

Torres CRG, Crastechini E, Feitosa FA, Pucci CR, Borges AB. Influence of pH on the effectiveness of hydrogen peroxide whitening. *Oper Dent*. 2014 Nov-Dec;39(6):E261–8. doi: 10.2341/13-214-L. PMID: 25136903.

Tredwin CJ, Naik S, Lewis NJ, Scully C. Hydrogen peroxide tooth-whitening (bleaching) products: Review of adverse effects and safety issues. *Brit Dent J*. 2006 Apr; 200(7):371–6. doi: 10.1038/sj.bdj.4813423.

Troy D. Remington - The science and practice of pharmacy. 21st ed. Philadelphia: Lippincott Williams & Wilkins; 2012 p.2393. ISBN 0-683-306472.

Vogel GL, Carey CM, Ekstrand J. Distribution of fluoride in saliva and plaque fluid after a 0.048 mol/L NaF rinse. *J Dent Res*. 1992 Set ;71(9):1553–7. doi: 10.1177/00220345920710090201.

Xu B, Li Q, Wang Y. Effects of pH values of hydrogen peroxide bleaching agents on enamel surface properties. *Oper Dent*. 2011 Sep-Oct; 36(5):554–62. doi: 10.2341/11-045-1.

Yeh ST, Su Y, Lu Y, Lee SY. Surface changes and acid dissolution of enamel after carbamide peroxide bleach treatment. *Oper Dent*. 2005 Jul-Aug; 30(4):507–15. doi: 10.2341/11-045-1.

Young N, Fairley P, Mohan V, Jumeaux C. A study of hydrogen peroxide chemistry and photochemistry in tea stain solution with relevance to clinical tooth whitening. *J Dent*. 2012 Dec; Suppl 2: e11–6. doi: 10.1016/j.jdent.2012.07.016.