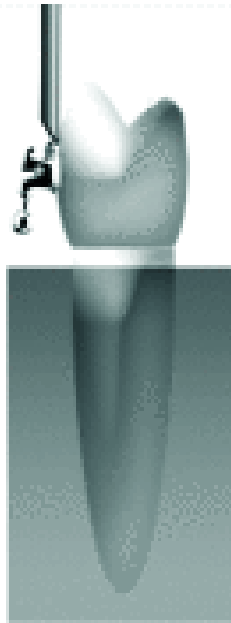




**Influência do tetrafluoreto de titânio na
resistência ao cisalhamento da colagem
de braquetes no esmalte**



Autor:

Inês Martins aluna nº 081301109

Porto, 27 de julho de 2012

Influência do tetrafluoreto de titânio na resistência ao cisalhamento da colagem de braquetes no esmalte

Coorientadora: Prof^a Doutora Maria João Ponces

Coorientadora: Prof^a Doutora Paula Vaz

Agradecimentos

Agradeço a ajuda inesgotável, atenção e simpatia demonstrada pela minha orientadora Professora Doutora Maria João Ponces sem a qual este trabalho não seria possível ser realizado.

Gostaria também de agradecer à minha coorientadora Professora Doutora Paula Vaz, que desde o primeiro momento se prontificou a ajudar em tudo o que fosse preciso.

E, por fim, gostaria de agradecer ao Professor Doutor Acácio Jorge, que apesar de não ser meu coorientador me auxiliou bastante na compreensão e elaboração deste artigo de revisão.

Conteúdo

Agradecimentos	2
Índice de imagens.....	4
Resumo.....	5
Abstract	5
Palavras chave:.....	6
Introdução.....	6
Materiais e Métodos	8
Flúor e esmalte dentário	9
Diferentes formas de apresentação do flúor para a ação sobre o esmalte e modo de atuação	12
Tetrafluoreto de titânio.....	14
História	14
Mecanismo de ação	14
Propriedades e uso clínico do TiF_4 na Medicina Dentária.....	16
TiF_4 em ortodontia	16
TiF_4 como selante de fissuras	17
TiF_4 e erosão dentária	17
TiF_4 em endodontia	18
TiF_4 e cárie dentária.....	19
Influência da aplicação de fluoretos na resistência ao cisalhamento.....	21
Profilaxia do esmalte.....	22
Condicionamento ácido do esmalte	23
Conclusão	24
Referências:.....	25

Índice de imagens

Figura nº 1	9
Figura nº 2	10
Figura nº 3	11
Figura nº 4	13

Resumo

O tetrafluoreto de titânio é um fluoreto que apesar de ainda se encontrar em fase experimental na área da saúde, já se comprovou ter uma ação mais eficaz que a maioria dos fluoretos na prevenção da desmineralização do esmalte. O tetrafluoreto de titânio quando em contato com a superfície dentária reage química e fisicamente formando uma camada protetora no esmalte resistente à ação ácida. Por estes motivos tem sido testado como método profilático em várias áreas da medicina dentária, tais como, aplicação de selantes e adesão de braquetes.

Deste modo, este trabalho tem como objetivo principal fazer uma revisão acerca da utilização do tetrafluoreto de titânio como método profilático na adesão de braquetes ao esmalte. Além disso, este trabalho vai procurar esclarecer o efeito da ação do tetrafluoreto de titânio sobre a superfície dentária física e quimicamente.

Abstract

The titanium tetrafluoride is a fluoride that, despite being at an experimental stage in the health sphere, has been shown to have a more effective action than most of the fluoride in the prevention of enamel demineralization. The titanium tetrafluoride, when in contact with the tooth surface, reacts chemically and physically forming a protective layer of enamel resistant to acid action. Therefore it has been tested as a preventive method in various fields of dentistry, such as sealants and adhesion of brackets.

Thus, the main goal of this work is to carry out a review about the use of titanium tetrafluoride as a prophylactic method in the adhesion of brackets to the enamel. Furthermore, this paper will seek to clarify the physical and chemical effect of titanium tetrafluoride action on the tooth surface.

Palavras chave:

«titanium fluoride»; «bracket»; «enamel»; «bond strength»; «fluoride».

Introdução

Ao longo dos anos a ortodontia tem evoluindo, optando por procedimentos cada vez mais acessíveis, tornando os procedimentos mais fáceis com sistemas cada vez menos complexos e mais eficazes e rápidos, sem descuidar o equilíbrio funcional e estético dos resultados. Apesar do enorme progresso tecnológico, e do vasto leque de formas profiláticas prévias à adesão usadas em medicina dentária, especialmente em ortodontia, ocorre com alguma frequência a descolagem espontânea dos braquetes.

Em 1955, Buonocore[1] relatou o uso de ácido fosfórico para aumentar a adesão dos compósitos ao esmalte. A aplicação do mesmo na adesão dos compósitos à superfície do esmalte passou a ser comumente usada em medicina dentária.[2- 4] Tendo em conta que a realização de uma boa adesão entre os braquetes e a superfície dentária é essencial, Newman[5] empregou a técnica adesiva em ortodontia, realizando o condicionamento ácido do esmalte antes da adesão do braquete à sua superfície. Esta técnica de preparação do esmalte para a recepção do braquete tem várias vantagens tais como: facilidade de colocação e remoção do mesmo, mínima irritação dos tecidos e hiperplasia gengival mínima, perigo mínimo de descalcificação de bandas descoladas e estética mais agradável.[6]

Quarenta anos mais tarde, Halpern *et al.*[7] e Albaladejo *et al.*[8], analisaram a resistência adesiva de braquetes ao esmalte de superfícies tratadas somente com ácido fosfórico em relação a superfícies tratadas com jatos de partículas abrasivas e ácido fosfórico.

Estas partículas abrasivas produzem microrugosidades na superfície do esmalte que melhoram a aderência ao suporte ao dente, devido ao aumento significativo da superfície de contacto entre o esmalte e o braquete. [9, 10-13] Outros materiais têm sido apontados para melhorar a força de adesão dos braquetes ao esmalte, nomeadamente os compostos fluoretados. Os compostos fluoretados reduzem ou, em alguns casos,

eliminam a descalcificação do esmalte durante o tratamento ortodôntico com aparelhos fixos.[14-16]

É sabido que o flúor aumenta a resistência dos dentes à cárie dentária. O aumento da resistência do esmalte dentário à dissolução pelos ácidos formados na placa bacteriana é, com efeito, a condição mais favorável para prevenir a cárie, considerando-se atualmente que a melhor defesa, individual ou coletiva, da saúde dentária está na utilização adequada dos fluoretos. [17-27]

Garcia *et al.*[28] e Meng *et al.*[29], verificaram que aplicações tópicas de flúor podem interferir com o mecanismo de adesão dos braquetes ao esmalte, resultando numa redução da resistência de união às resinas dentárias. Contrariamente, estudos realizados por Meng *et al.*[30], Bishara *et al.*[31] e Wang *et al.*[32], demonstraram que a aplicação tópica de flúor não afeta negativamente o condicionamento ácido nem a resistência de união dos braquetes às resinas compostas.

Estudos realizados por Todd *et al.*[33] e por Kimura *et al.*[34] foram feitos usando aplicações de pastas, géis e vernizes de flúor como medida de profilaxia na aplicação de braquetes. Contudo, foi relatado que a aplicação de verniz de flúor antes ou mesmo no momento da colocação do suporte não alterou a resistência de união de braquetes ao esmalte do dente.

Os compostos fluoretados, tais como o fluoreto de estanho (SnF_2), fluoreto de sódio (NaF), fluoreto de potássio (KF) e flúor fosfato acidulado (APF) têm vindo a ser estudados ao longo dos anos mas, recentemente têm-se vindo a testar vernizes à base de tetrafluoreto de titânio. Este fluoreto já é testado na Europa há mais de 30 anos, para prevenção de cárie e da erosão dentária contudo, ainda se encontra em fase experimental. Esta demora deve-se ao fato deste composto ser extremamente reativo e de ser usado tanto na indústria de cerâmicas de alta resistência (construção civil) como na produção de explosivos. Por estes motivos, colocam-se alguns entraves ao estudo do mesmo na área da saúde. [35]

A solução de tetrafluoreto de titânio (TiF_4), para além de ser anticariogénica, diminui a perda mineral e a hipersensibilidade dentinária. [10]

Divergindo dos fluoretos comunmente utilizados (por exemplo, NaF , SnF_2 , APF), o tetrafluoreto de titânio (TiF_4) tem mostrado oferecer maior proteção contra a

cárie e a erosão dentária. A interação única de TiF_4 com a estrutura dentária permitindo uma absorção de flúor superior e mais rápida no esmalte, dentina e superfícies radicular, leva à formação de um revestimento resistente e firme na superfície do dente. O efeito protetor marcante do TiF_4 é atribuído à interação física e química que possui com a superfície dentária: quimicamente diminui a solubilidade do esmalte, aumentando o teor de flúor; e fisicamente proporciona um esmalte mais resistente a qualquer solução ácida. A superioridade comportamental deste fluoreto em relação aos restantes tem sido atribuída ao grupo titânio presente neste composto, que potencia os efeitos do flúor atuando sinergicamente com o mesmo.[4, 36-68]

Perante o avanço na utilização deste composto fluoretado e da popularização das resinas compostas, questiona-se o efeito de aplicação prévia do tetrafluoreto de titânio no esmalte dentário sobre a retenção dos compósitos, ou até uma possível interferência na colagem de bráquetes ou na aplicação de selantes de fóssulas e fissuras. Em condições normais, as técnicas profiláticas são suficientes para preparar a superfície do esmalte para receção do material resinoso e criar a retenção indispensável para fazer face às forças atuantes sobre os braquetes durante o tratamento ortodontico. [69]

Contudo, existem poucos estudos relativos à resistência mecânica ao cisalhamento da adesão entre um material resinoso e o esmalte tratado com esta substância. [70]

Materiais e Métodos

Para realizar a pesquisa bibliográfica e seleção de artigos o motor de busca utilizado foi a PubMed, tendo sido introduzidas as seguintes «palavras-chave»: «titanium fluoride»; «bracket»; «enamel»; «bond strength»; «fluoride».

Devido ao escasso número de artigos referentes a este tema, não foram colocadas restrições temporais nem de idioma, apesar de ter sido dada preferência aos artigos com data a partir do ano 1995.

Após análise segundo os critérios de inclusão e exclusão, foram selecionados cerca de sessenta e oito artigos da PubMed.

A restante bibliografia, resultou de uma pesquisa manual na biblioteca da FMDUP bem como no Google acadêmico.

Flúor e esmalte dentário

O esmalte é a estrutura mais mineralizada do corpo humano, sendo constituído 95% por minerais e 5% por matéria orgânica. O mineral predominante é a hidroxiapatite ($\text{Ca}_{10}(\text{PO})_6\text{OH}_2$). A hidroxiapatite faz parte da família de sais de fosfato de cálcio. Os cristais estão organizados de forma hexagonal, com átomos de cálcio e fósforo na parte externa do cristal, e, no centro, os agrupamentos hidroxila (OH) estão circundados por 3 átomos de cálcio.

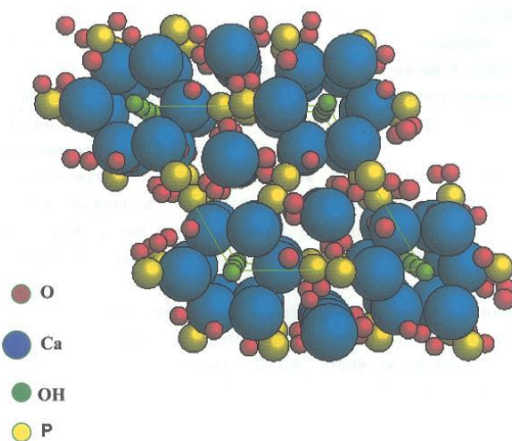


Figura 1 - Rede Cristalina da hidroxiapatita. Fonte: <http://portalteses.icict.fiocruz.br/>

A relação de cada agrupamento hidroxila no cristal desempenha um papel importante na sua estabilidade. Os cristais estão agrupados em prismas constituindo o esmalte. Desta forma, ainda que o esmalte pareça extremamente duro e bem mineralizado, a sua superfície é porosa, permitindo a passagem de pequenos íões, como o sódio, potássio, magnésio e flúor.

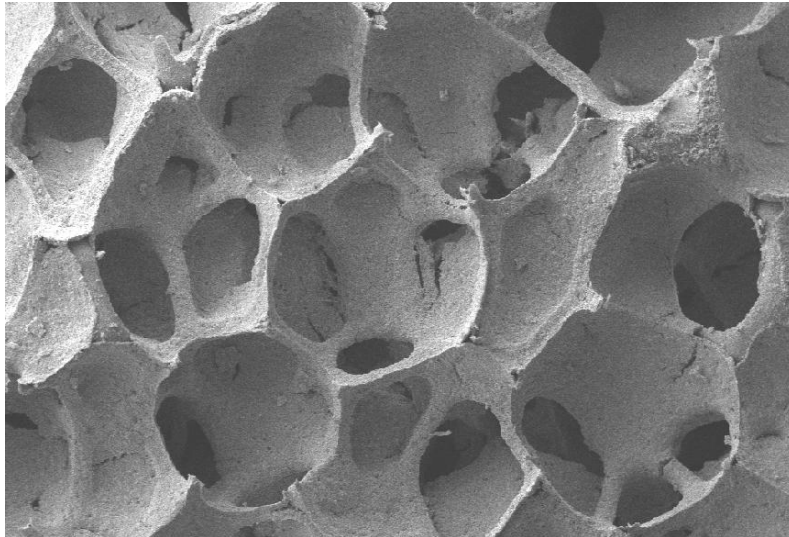


Figura 2 – Morfologia da hidroxiapatite – estrutura porosa. Fonte: <http://ibs.upm.edu.my/~aini/micrograph.htm>

Sendo a solubilidade da hidroxiapatite dependente da temperatura, do pH e das ligações iônicas do solvente adjacente ao esmalte, alterações nestes parâmetros podem levar a uma solubilização dos cristais. Na cavidade oral, a saliva é rica em íons de cálcio (Ca) e fosfato (P), favorecendo o estado cristalino do esmalte. Como resultado, o dente não se dissolve. A cavidade oral está sempre numa reação de equilíbrio, isto é, o esmalte encontra-se constantemente em estado de mineralização e desmineralização em condições fisiológicas. O pH normal na cavidade oral varia entre 6,5 a 7, contudo, devido a diversos fatores como a alimentação ou o refluxo gastro-esofágico, pode descer atingindo o pH «crítico» de 5,5. Quando isto acontece a solubilidade aumenta e ocorre a desmineralização do esmalte e a sua dissolução. [18,19] Quando ocorre o processo de desmineralização a saliva encontra-se menos rica em íons de cálcio e fosfato. Porém, se a concentração de Ca local aumentar e/ou aumentar o pH, a placa volta a ficar supersaturada em íons Ca e P, ocorrendo o crescimento dos cristais parcialmente dissolvidos pela precipitação de íons minerais no processo de desmineralização.

A presença de flúor no meio durante as trocas de íons entre os tecidos duros do dente e o fluido adjacente (saliva, fluido da placa bacteriana) pode interferir significativamente neste processo, tanto pela formação de fluorapatite (flúor firmemente ligado) quanto de fluoreto de cálcio (flúor fracamente ligado). [20]

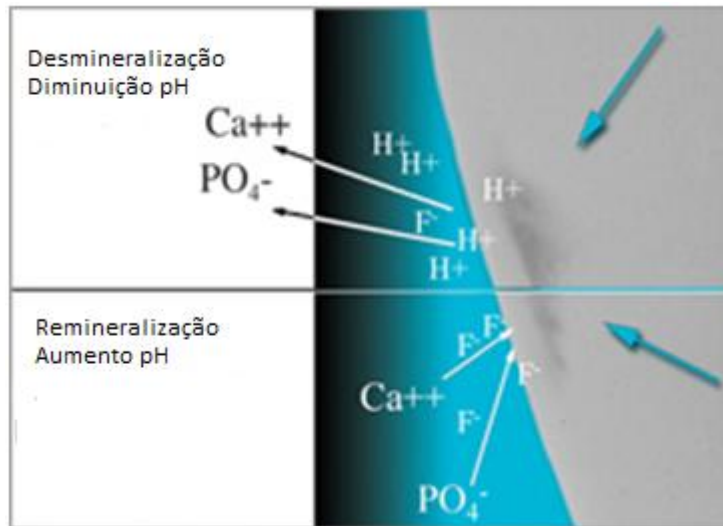


Figura 3 – Processo de desmineralização-remineralização. Fonte: <http://www.dimensionsofdentalhygiene.com/ddhright.aspx?id=5380>

Feagin *et al.*[21] em 1971, estudaram o processo de desmineralização e remineralização *in vitro*, e observaram que o esmalte remineralizado na presença de flúor apresenta maior resistência a uma nova desmineralização do que o esmalte hígido. Estudos posteriores mostraram que a substituição do ião hidroxila na hidroxiapatite pelo ião flúor pode ocorrer, havendo, então, a formação de fluorapatite ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$), a qual é, mais resistente à dissolução por ácidos. O tecido dentário cariado é, ao contrario do esmalte hígido, muito reativo ao flúor. A placa que cobre a lesão pode aumentar a retenção do flúor. Além disso, o aumento da porosidade no esmalte permite maior penetração e aumenta a área para reações nas lesões de cárie. [22-24] O fluído no interior das lesões de cárie é um dos principais fatores no direcionamento das forças de difusão de iões no processo de desmineralização. Quando o flúor está presente neste fluído, 3 efeitos principais podem ser produzidos:

1- Redução da solubilidade dos minerais dentários pela formação de fluorapatite. A hidroxiapatite possui uma constante de solubilidade 4 vezes maior que a da fluorapatite. Devido à ausência de agrupamentos OH nos cristais, a solubilidade da fluorapatite é menor num determinado pH. Assim, o pH crítico para dissolução do esmalte passa de 5,5 para 4,5 na presença de flúor.

2- Redução da difusão dos iões minerais da lesão. Quando há quantidades significativas de ácidos e de flúor na placa, as concentrações de Ca e P no fluido da lesão são menores devido à combinação destes iões com consequente incorporação de flúor. As forças de difusão destes iões são

diminuídas e isto deve levar a uma redução dos fluxos de difusão e à redução da velocidade de desmineralização.

3- Interações entre flúor ligado e flúor ambiente. O flúor incorporado pode ser libertado para auxiliar na inibição da desmineralização e na potencialização da remineralização, servindo como uma fonte de flúor ambiente. [24]

Diferentes formas de apresentação do flúor para a ação sobre o esmalte e modo de atuação

O flúor é um mineral natural amplamente distribuído pela natureza. É um elemento relativamente comum, sendo o décimo terceiro elemento mais abundante na terra. Na sua forma natural é encontrado sob a forma de gás, mas como possui alta reatividade química, o flúor associa-se a outros elementos formando compostos. Na forma de fluoreto é incorporado na estrutura dos ossos e dos dentes. Como referi anteriormente, são compostos que possuem a capacidade de interferir no processo de desmineralização e remineralização do esmalte dentário.

O flúor encontra-se presente em alguns alimentos, assim como a água fornecida pelas empresas de serviço público.

O metabolismo do flúor depende da sua ingestão, sendo que, independente da quantidade de flúor que é colocada na cavidade oral, uma porção reage quimicamente com as estruturas dentárias, outra é ingerida e outra pequena porção é absorvida diretamente e passa para a corrente sanguínea, através da mucosa oral. São muitas as fontes de ingestão de flúor. [25]

Existem dois métodos de aplicação dos fluoretos: sistémicos (água fluoretada, sal fluoretado, comprimidos e gotas com flúor) e tópicos (aplicação tópica profissional, colutórios, vernizes e pastas de dentes fluoretadas).

No método sistémico, por exemplo, na ingestão de águas fluoretadas, o flúor entra imediatamente em contato com os dentes, no ato de ingestão. O flúor deglutido é absorvido pelo estômago e intestino delgado, que tem uma grande capacidade de absorção, passando para o sangue que o distribui pelo corpo. Aproximadamente 99% do

flúor retido no organismo está associado aos tecidos mineralizados, principalmente ao osso, mas também, ao esmalte e à dentina. A concentração de flúor no sangue, durante a ingestão contínua, pode atingir um estado de equilíbrio “aparente”. Este equilíbrio “aparente” decorre da impossibilidade de manter constante a concentração de flúor no sangue quando sua ingestão sistêmica for interrompida. Uma parte do flúor não é absorvida sendo excretada pelo sistema urinário. [26 e 27]

À semelhança da aplicação sistêmica de flúor, na aplicação tópica o flúor entra em contato com a cavidade oral no ato de bochechar e de escovar os dentes, tal como ocorre quando se ingere água, quando se mastiga um comprimido de flúor ou se usa flúor em gotas. Contudo após certo tempo este flúor solúvel na saliva é eliminado da cavidade oral, ao contrário do que acontece no método sistêmico onde o flúor volta à cavidade oral vindo da corrente sanguínea. [27]

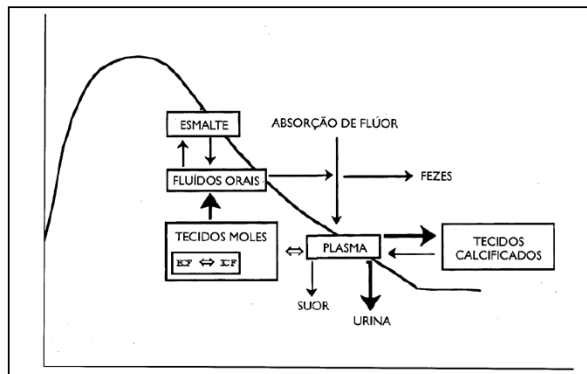


Figura 4 – Esquema do metabolismo do flúor, sobreposto a uma curva de concentração de flúor no plasma. Fonte: Ekstrand, 1999 [27]

Tetrafluoreto de titânio

História

O tetrafluoreto de titânio tem sido testado em laboratórios europeus há mais de 30 anos, para prevenção de cárie e erosão dentária. Sherestha, Mundorf & Bibby (1972) [70] foram os primeiros autores a comparar, através de trabalhos laboratoriais, o tetrafluoreto de titânio com outros iões (zircónia, selénio, vanádio, háfnio) em esmalte humano. Quando comparado com os outros fluoretos, o TiF_4 foi o que obteve resultados mais positivos quanto à proteção do esmalte relativamente aos ácidos.

Desde então outros trabalhos têm vindo a ser desenvolvidos, não se limitando somente ao esmalte, mas também à dentina e à própria raiz do dente. [10, 70]

Mecanismo de ação

O ião titanium propriamente dito é um elemento não-tóxico e ainda não foram reportados efeitos adversos com o TiF_4 . Contudo, a dissolução do TiF_4 com água resulta numa solução altamente ácida (pH varia entre 1 a 1,3), que poderá contar para o seu maior potencial citotóxico sobre os fibroblastos L929 em relação ao fluoreto de sódio (NaF) *in vitro*. [36]

Na maioria dos estudos, o TiF_4 é aplicado sob a forma de soluções com uma concentração que varia desde 1% a 4%. Contudo, géis e vernizes foram também utilizados como um veículo de aplicação do mesmo. Enquanto o efeito de redução-desmineralização do NaF ou da amina fluoretada (AmF) é principalmente devido à deposição de precipitados de fluoreto de cálcio (CaF_2), a capacidade protetora da TiF_4 é devida à formação de uma camada de revestimento da superfície bastante resistente em meio ácido, um aumento da incorporação do fluoreto e incorporação do ião titanium no reticulado de hidroxiapatite. A interação única do TiF_4 com a estrutura do dente leva à formação de uma camada ácido resistente e fortemente aderida ao esmalte. [11, 12, 36] Para além destas características possibilita uma absorção mais rápida de flúor pela dentina, esmalte e superfície radicular. [5, 6] Estas vantagens foram atribuídas ao grupo titânio presente no composto que atua em sinergismo com os efeitos do flúor. [38]

Existem várias teorias, hipóteses e sugestões sobre a formação química desta camada altamente resistente, contudo, a prova química precisa sobre a sua formação ainda está por conhecer. Alguns achados sugestivos do mecanismo de ação foram revistos aqui.

Segundo Mundorff *et al.* [38], o TiF_4 apresenta duas formas de interação com os tecidos dentários: química, que ocorre com a formação da apatite fluoretada, que reduz a solubilidade do esmalte; e física, na qual se dá a formação de uma camada de dióxido de titânio (TiO_2) que protege o esmalte da ação dos ácidos. Segundo este autor, a aparência física desta camada de esmalte é dura e vítrea, refletindo as cores do espectro. Para além disso, a camada é fortemente hidrofóbica. Quando foi feita uma tentativa de saber conhecer os processos químicos subjacentes a este processo, verificou-se que havia material orgânico envolvido na formação desta camada. Esta conclusão baseou-se no fato de que a camada resistente de dióxido de titânio era tanto menor quanto maior fosse a quantidade de remoção do material orgânico com etilenodiamina quente do dente.[38] Um estudo realizado por Gu *et al.*[39] também mostrou que os componentes orgânicos do esmalte desempenham um papel importante na absorção do fluoreto após a aplicação tópica de TiF_4 . A literatura química sugere que podem ocorrer muitos tipos de reações entre o material orgânico e o titânio. Estas associações entre o titânio e o material orgânico são utilizadas como agentes de reticulação para uma grande variedade de monómeros resinosos. A aparência física e a natureza resistente da camada superficial do esmalte refletem uma textura semelhante a um polímero. Esta camada poderia ser o resultado de ligações cruzadas com substâncias orgânicas, tornando a camada resistente a qualquer tipo de destruição física. Além disso, a hidrofobicidade observada no esmalte pode ser devida a esta camada de polímeros. Bibby *et al.*[40] também sugeriram que tanto o flúor como o titânio combinam fortemente com a matéria orgânica e esmalte dentário. Esta informação foi reforçada com um estudo recente de Wiegand [41]. Este verificou que o TiF_4 reduzia a erosão dentária, contudo era mais eficaz na dentina que no esmalte. O efeito protetor do TiF_4 é atribuído tanto a uma maior componente orgânica na dentina como à película orgânica acelular depositada sobre os dentes. [42]

Apesar dos diversos estudos que comprovam os efeitos e propriedades benéficas do TiF_4 , o seu desempenho é ainda questionável e as suas características químicas não são completamente compreendidas.

Alves *et al.*[43] testaram e comprovaram a invalidade através de dois estudos clínicos relacionados com o potencial preventivo e cariostático do TiF_4 . Tendo em conta o tamanho da amostra e o método de seleção, os estudos realizados por Buyukyilmaz *et al.*[44] e por Reed e Bibby[40] não foram considerados ideais. Wiegand [41] analisou o efeito protetor de diferentes compostos de tetrafluoreto e verificou que a proteção do esmalte contra a erosão num curto espaço de tempo consegue ser mais reforçada com o tetrafluoreto de zircónia (ZrF_4) e tetrafluoreto de hófnio (HfF_4) quando comparado com aplicações extras de TiF_4 . Para além disto, as imagens de microscopia eletrónica de varredura (MEV) da interface esmalte/dentina tratado com vernizes ou soluções de TiF_4 mostram microfissuras na superfície de revestimento [45, 46]. A explicação apresentada para estas microfissuras relacionou-se com a desidratação que foi produzida para a lamela poder ser observada em MEV. Controversamente, não foram observadas fissuras no grupo controlo que sofreu a mesma técnica de desidratação. Uma compreensão mais completa da etiologia destas fissuras deve ser fornecida uma vez que as mesmas crescem em tamanho e profundidade conduzindo assim à falha da «smear layer» modificada (tratada com TiF_4), obstruindo permanente e completamente os túbulos dentinários. Adicionalmente, o risco associado com a irrigação do canal radicular com esta solução altamente ácida de TiF_4 tem de ser obviamente avaliada. A elevada concentração de flúor presente nas soluções de TiF_4 possivelmente pode causar danos de sobredosagem.

Recentemente, um estudo relatou que a aplicação da solução de TiF_4 aumentou o amolecimento do esmalte dos dentes decíduos causado por um desafio erosivo *in-situ*, sendo o efeito inexplicável.[47] Da mesma forma, estudos realizados por Magalhães em 2007 [48] e 2008 [49] em relação ao potencial do verniz TiF_4 ter dado resultados contraditórios e, portanto, resultados inconclusivos sobre sua eficácia. Pode-se concluir que o TiF_4 é muito higroscópico, tornando difícil a sua manipulação. [36]

Propriedades e uso clínico do TiF_4 na Medicina Dentária

TiF_4 em ortodontia

Apesar dos estudos sobre a resistência à tração de braquetes ortodonticos ao esmalte tratado previamente com o TiF_4 serem escassos, Buyukyilmaz *et al.*[49],

verificaram que a colagem dos braquetes à superfície de esmalte não reduz a resistência de união dos mesmos. Pode-se concluir que a profilaxia com TiF_4 sobre o esmalte após condicionamento ácido pode ser realizada antes da colagem dos braquetes sem que haja efeito adverso sobre a resistência da ligação destes acessórios ortodônticos.

Utilizando o TiF_4 em duas concentrações (1% e 4%), Buyukilmaz *et al.*[49] em 1995 aplicou o produto no esmalte dentário, após condicionamento ácido. Os braquetes foram colados com Concise® Orthodontic no esmalte dentário e submetidos ao teste de resistência à união esmalte/ braquete. Os autores concluíram que a aplicação do TiF_4 não causou nenhuma interferência na união esmalte/ braquete.[49]

TiF_4 como selante de fissuras

Buyukyilmaz *et al* [50] observaram que a camada reforçada de esmalte formado após a aplicação TiF_4 a 4% na superfície oclusal da dentição decídua era retida na área de sulcos e fissuras, mesmo depois de um período de 12 meses, apesar das forças de mastigação e de abrasão que operam na cavidade oral. Devido à formação da camada resistente e da sua retenção de longo prazo, a aplicação tópica TiF_4 pode ser um meio eficaz de selamento de sulcos e fissuras. Além disso, quando comparado com outros selantes comumente usados (ionômero de vidro modificado e cimentos resinosos) que requerem campos de trabalho completamente secos, a aplicação TiF_4 parece ser menos sensível à técnica e mais rápida. Assim, a facilidade de aplicação e tempo de trabalho reduzido parecem ser um benefício adicional, juntamente com a ausência de qualquer descoloração dos dentes e irritação gengival. [36, 50]

TiF_4 e erosão dentária

A erosão dentária descreve o resultado físico de uma perda patológica, crônica, localizada e assintomática dos tecidos dentários duros pelo ataque químico da superfície do dente por ácido e/ou quelante, sem o envolvimento de bactérias.[51] A ingestão frequente de alimentos ácidos é um fator etiológico muito conhecido.[52] Uma causa endógena da erosão dentária é o vômito em pacientes que sofrem de anorexia, bulimia e doenças de refluxo gastroesofágico a longo prazo. [53] A erosão dentária é muito prevalente em todo o mundo, gerando preocupação por parte dos profissionais na

medicina dentária para a sua prevenção e detenção. Muitas preparações tópicas de fluoreto têm sido utilizadas, mas com certas limitações. [54] A erosão do esmalte deixa uma superfície parcialmente desmineralizada e amolecida que pode ser remineralizada pela deposição mineral após a aplicação tópica de flúor. A ação protetora dos fluoretos tópicos consiste na precipitação de um material semelhante ao fluoreto de cálcio da superfície de dente erodido. No entanto, uma das grandes desvantagens destes revestimentos de proteção é que são facilmente dissolvidos em solução ácida, tornando limitada a eficácia destes fluoretos na prevenção da erosão do esmalte. [55] Hughes *et al.*[56] verificaram que o tratamento e o pré-tratamento *in vitro* de fluoreto neutro com gel de fluoreto acidulado conduziu a uma redução da erosão do esmalte por bebidas ácidas cerca de 10% e 24%, respetivamente. Vanrijkom *et al.*[57] concluíram que a erosão do esmalte foi reduzida em cerca de 20% por um gel de NaF em comparação com controlos não tratados.

A capacidade única de TiF_4 para formar precipitados diferentes do fluoreto de cálcio, particularmente resistentes à dissolução e desintegração ácida, atraiu muitos investigadores. Buyukyilmaz *et al.*[11] observaram que o esmalte tratado com TiF_4 a 1% e 4% submetido subsequentemente a ácido clorídrico (HCl) durante 5 minutos, mostrou uma camada maciça superficial a cobrir o esmalte, que se mostrou resistente ao HCl, mesmo após exposição contínua durante 5 minutos. Hove *et al.*[58] também descobriram um efeito superior do TiF_4 em relação ao NaF relativamente à inibição da erosão dentária pelo ácido clorídrico, possivelmente devido à camada resistente que o TiF_4 forma sobre o esmalte. Neste mesmo estudo também compararam os efeitos protetores do TiF_4 em relação ao SnF_2 e NaF sobre o desenvolvimento da erosão, como lesão no esmalte dentário humano. O NaF (2,1%) não teve um efeito significativo de proteção. O TiF_4 (1,5%) e SnF_2 (3,9%) reduziram a profundidade de corrosão em 100% e 91%, respetivamente, em comparação com os controlos e, em ambos os tratamentos, o esmalte mostrou uma camada resistente na superfície do dente.

TiF₄ em endodontia

Desde que, pela primeira vez (1975), houve relatos da presença de *smear layer* nas paredes do canal radicular instrumentado muitas pesquisas e debates focaram-se sobre as vantagens e desvantagens de remover o *smear layer* antes da obturação.[59] Contudo, não se conseguiu chegar a um consenso na comunidade endodôntica numa

forma de modificar a *smear layer* de tal maneira que se tornasse completamente resistente à dissolução ou desintegração. Além disso, esta camada modificada tem a capacidade de bloquear os túbulos dentinários da parede do canal radicular minimizando total e permanentemente as hipóteses de uma futura infecção. Esta alteração bio-mecânica e bio-química da parede do canal radicular foi observada nos canais tratados com TiF_4 , devido à interação única deste composto com os tecidos duros. Sen *et al* [60] fizeram uma investigação preliminar sobre o efeito de TiF_4 nas paredes dos canais radiculares utilizando microscopia eletrônica de varredura. Observaram a presença de um revestimento de superfície definido nas paredes do canal, bloqueando os túbulos dentinários, independentemente da presença ou ausência da *smear layer*. As superfícies manchadas mostraram um revestimento mais espesso (1-5 μm) do que as superfícies não manchadas levando à conclusão que o TiF_4 pode ter interagido com a *smear layer*. Os estudos adicionais destes autores mostraram também que os produtos de irrigação comumente usados (17% de EDTA e / ou 5,25% NaOCl) não foram capazes de eliminar ou reduzir a espessura deste revestimento na superfície do esmalte. Este achado exclusivo da interação do TiF_4 com a *smear layer*, resultando numa estrutura resistente, mostra o potencial da utilização do TiF_4 na redução da infiltração em endodontia.

Além disso, como o revestimento de superfície resultante da aplicação do TiF_4 tem mostrado bloquear os túbulos dentinários completa e permanentemente, a aplicação do mesmo na superfície da dentina pode reduzir a hipersensibilidade dentinária.[61]

TiF₄ e cárie dentária

McCann [62] sugeriu um mecanismo adicional para fixação de flúor no esmalte em que o fluoreto ficaria ligado a um íon metálico polivalente, sob a forma de um complexo forte. McCann estudou o efeito de vários metais (Al, Ti, Zr, La, Fe, Be, Sn, Mg, Zn) na absorção e retenção de flúor. Descobriu que tanto a absorção como a retenção de flúor podem ser melhoradas quando o dente é pré-tratado com qualquer metal polivalente capaz de formar complexos de fluoreto fortes, enquanto simultaneamente se liga aos cristais de apatite. Isto sugeriu a utilização de complexos de fluoreto nos tratamentos tópicos como um meio de aumentar o flúor no esmalte. O pré-tratamento com o íon titânio mostrou uma captação e retenção máxima de flúor.[62] Reed *et al*. [63] mostrou que a aplicação tópica de TiF_4 foi mais efetiva na redução da

solubilidade do esmalte e na prevenção de cárie do que aplicações de fosfato estanhoso, fosfato de sódio e fosfato de alumínio. Estes resultados, juntamente com a reduzida irritabilidade, estabilidade da solução de TiF_4 e com a ausência de toxicidade do titânio, sugeriram o uso do composto para a prevenção da cárie no homem. No entanto a sua elevada acidez tornava o uso generalizado questionável.[63] Skartviet *et al.*[64] avaliaram o efeito desmineralizante do TiF_4 altamente ácido. Neste estudo, as reações entre a superfície radicular e o TiF_4 foram comparadas com o fluoreto de estanho, uma vez que este composto também possui um pH baixo. Ambas as soluções possuem um pH de 1, contudo o fluoreto de estanho desmineraliza uma camada de esmalte superior ao tetrafluoreto de titânio.[64] Embora tenha sido relatada uma alta incorporação de flúor após a aplicação tópica do fluoreto estanhoso nas raízes, este agente é menos apropriado para o uso clínico, devido à desmineralização completa que promove. O TiF_4 promove uma desmineralização parcial com o mesmo pH. Este fenómeno foi explicado por Tveit *et al.*[65], com base no fato do ião titânio ter uma afinidade muito forte para o átomo oxigénio, comparativamente com o ião estanho. O ião titânio pode hidrolisar prontamente H_2O (em relação com o Sn) expulsando os protões (H^+) e tornando a solução com um pH mais baixo. [65] Para além disto, a excelente afinidade do ião titânio ao oxigénio confere uma forte tendência para formar o complexo fosfato de titânio. As ligações entre o complexo são tão fortes que é muito difícil substituir por protões (H^+), mesmo a um pH baixo (pH 1), tornando assim a superfície do dente alterada mais resistente à desmineralização apesar da solução de TiF_4 ser altamente ácida. Do mesmo modo, é possível concluir a partir deste estudo que o ião estanho tem uma afinidade limitada para o oxigénio e que não hidrolisa eficientemente a água para proporcionar uma elevada concentração de H^+ . A penetração dos fluoretos em tecidos dentários duros é maior se a superfície dentária estiver ligeiramente desmineralizada. Portanto, o pH baixo do TiF_4 parece ser uma dádiva disfarçada devido à propriedade única do ião titânio. [66]

Quando comparados com outros fluoretos topicamente utilizados, o uso de TiF_4 parece ter grandes vantagens. A maior absorção e a maior penetração de flúor e solubilidade inferior dos tecidos aos ácidos tem sido observada com o TiF_4 quando comparada com o fluoreto de sódio.[67]

Observou-se que, para além de aumentar o teor de flúor, a aplicação tópica de TiF_4 também pode alterar a morfologia da superfície do esmalte. A solução aquosa de

TiF₄, quando aplicada topicamente em tecido duro dentário, resulta na formação de um revestimento da superfície. O revestimento da superfície foi detetado pela primeira vez a olho nu.[37] Após a observação em microscopia eletrónica de varredura, a superfície do esmalte desmonstrou claramente um enorme revestimento contendo inúmeras partículas esféricas, que não foram removidas por lavagem durante 24 horas ou mesmo depois de ataque ácido.[68] Assim, a interação entre o TiF₄ e o dente parece diferir da de outros preparados fluoretados. O efeito protetor marcante do TiF₄ é atribuído às seguintes características:

- quimicamente diminui a solubilidade do esmalte, aumentando o teor de flúor;
- fisicamente proporciona um esmalte resistente a qualquer penetração de ácidos.

Influência da aplicação de fluoretos na resistência ao cisalhamento

Os fluoretos tópicos sob a forma de dentífricos, géis, soluções e vernizes de fluoreto de sódio (NaF), fluoreto estanhoso (SnF₂), amina fluoretada (AmF), flúor fosfato acidulado (APF), monofluorfosfato e caseína fosfopeptídea (CPP) têm sido considerados a chave principal de prevenção contra a cárie dentária há várias décadas. O modo de ação do flúor é principalmente devido à sua influência na desmineralização e remineralização dos tecidos dentários duros, mas também devido à sua interferência com a produção de ácido pelas bactérias cariogénicas.

Em 2005, Kim *et al.* [68] comparam a força de união dos braquetes ao esmalte com aplicação de APF e sem aplicação de APF. Todos os dentes foram sujeitos a ataque ácido (ácido fosfórico a 37%). Concluíram que quando aplicado o gel de APF a perda de esmalte pelo ataque químico corrosivo era mínima e, que a resistência de união braquete/esmalte não tinha sido comprometida.[69]

Em 2008, Keçik *et al.* [69] comparam a união dos braquetes ao esmalte através de testes de cisalhamento, usando diferentes aplicações de fluoretos como medida de profilaxia e de prevenção de cárie nos tratamentos ortodônticos. Testaram o APF, a CPP

e uma combinação entre os dois fluoretos e concluíram que a resistência de união entre os fluoretos não foi significativamente diferente. [69]

Profilaxia do esmalte

As medidas de profilaxia são extremamente necessárias para que haja uma união perfeita entre o esmalte e o material resinoso após o condicionamento ácido do esmalte dentário. Como já se referiu o condicionamento ácido faz-se com a aplicação de ácido fosfórico, habitualmente a 37% e durante 30 segundos. [1] Os tipos de profilaxia mais usados em ortodontia são: jato de bicarbonato de sódio; óxido de alumínio; pedra pomes, água e taça de borracha; pedra pomes, água e escova Robinson. [70].

A profilaxia tem uma grande importância uma vez que sem a mesma a técnica de colagem seria muito menos eficaz. Segundo Newbrun [13], deve-se remover toda a placa bacteriana, bem como qualquer camada superficial ao esmalte para que ocorra uma correta adesão do material resinoso ao mesmo. [13].

Em 1998 Sunfeld *et al.* [11] realizou um trabalho *in vitro* no qual verificou que a película adquirida – filme orgânico de origem salivar – interferia de maneira significativa na adesão do material resinoso ao esmalte dentário, mesmo que esta superfície tivesse recebido o condicionamento ácido. Neste mesmo estudo, o autor comprovou que a profilaxia com pedra-pomes e água, da superfície do esmalte dentário proporcionava maior penetração resinosa e uma perfeita união mecânica entre o material resinoso e o esmalte dentário que nos casos em que as superfícies não haviam recebido tal tratamento. [11]

Na literatura não existe consenso sobre qual o melhor método de profilaxia antes do condicionamento ácido da superfície dentária. Estudos realizados por diversos autores como Ball (1981) [70], Mane *et al.* (1983) [70] mostraram que o condicionamento ácido remove completamente toda a película aderida não sendo necessário métodos de profilaxia. [70]

Um ano depois foram realizados estudos *in vitro*, comparando duas técnicas de profilaxia. A aplicação de jatos com bicarbonato de sódio apresentava o melhor aproveitamento, porque o jato era direcionado a uma área delimitada, enquanto a taça de borracha com pedra pomes abrangia uma área maior e desnecessária. [11] Mais tarde em 1988 Strand & Raadal [36] comprovaram este fato ao microscópio eletrônico de

varredura (MEV). Neste mesmo estudo foram observadas as fissuras de pré-molares e verificou-se que a limpeza destas com o jato de bicarbonato foi completa em áreas mais profundas, o que não ocorreu com a profilaxia com pedra pomes e água. Os autores concluíram que a profilaxia com jato de bicarbonato e água é um pré-tratamento efetivo no selamento das superfícies oclusais do esmalte dentário. [36]

Mais tarde, em 1996, Brown & Barkmeier [12], num trabalho *in vitro*, concluíram que tanto a profilaxia realizada com pedra pomes, taça de borracha e água como a realizada com jato de bicarbonato de sódio e água, não apresentavam diferenças significativas. [12]

Alguns trabalhos na literatura demonstram melhores resultados para o método de profilaxia com jato de bicarbonato de sódio, na remoção da placa bacteriana e manchas extrínsecas. Este mostrou-se bastante efetivo, face à técnica da taça de borracha, pedra-pomes e água. Para além disso, o sistema abrasivo, sob microscopia eletrónica, respeitou a integridade do epitélio da gengiva marginal, assim como gerou menos desconforto para o paciente aquando do tratamento da hipersensibilidade na área cervical. [70]

O mesmo trabalho *in vitro* realizado por Brown & Barkmeier testou que a profilaxia com jato de bicarbonato de sódio, seguida do condicionamento com ácido fosfórico a 37%, proporcionava uma alta retenção do selante de sulcos e fissuras ao esmalte dentário, em comparação com o condicionamento com ácido nítrico a 2,5%, seguido de profilaxia com óxido de alumínio. [12]

Condicionamento ácido do esmalte

A adesão entre os materiais restauradores e os tecidos duros dentários tem sido um dos grandes objetivos de investigação desde 1955, quando Buonocore [1] observou a utilização do ácido fosfórico para melhorar a adesão de tintas e resinas a superfícies metálicas como braquetes. [3]

Para uma boa união mecânica do material resinoso à estrutura dentária, portanto para um selamento marginal efetivo, deve-se condicionar ou tratar previamente o esmalte dentário com ácido. Isto deve-se ao fato do esmalte normalmente ser poroso e o ácido, ao remover os sais de cálcio, aumenta tanto o tamanho como o número de

espaços microscópicos onde a resina pode penetrar formando os *tags* resinosos que aumentam a retenção da resina ao esmalte.

Como se pode constatar o condicionamento ácido da superfície do esmalte é a fase mais importante da aplicação dos materiais resinosos. Nesta etapa formam-se, como referido anteriormente, microporos inter e intraprismáticos no esmalte, dos quais resulta uma união extremamente resistente entre o esmalte e o produto. Muitos estudos têm visado determinar a forma de apresentação e o tempo desse processo de ataque ácido [70, 5].

Conclusão

Apesar de estar provado que a solução de tetrafluoreto de titânio diminui radicalmente a desmineralização do esmalte, formando uma camada protetora vítrea e muito resistente à dissolução ácida, os estudos que existem não confirmam um aumento da resistência às forças de cisalhamento entre o esmalte e o braquete.

Embora não ocorra o aumento da força de união entre as duas estruturas está comprovado que também não a diminui e, em contrapartida, aumenta a resistência do esmalte à desmineralização. Assim sendo parece, por isso, um bom método profilático para usar em ortodontia.

Foram, contudo, realizados poucos estudos, sendo necessário empreender estudos adicionais no que se refere à biocompatibilidade desta substância devido ao seu pH tão baixo e estudos comparativos da eficácia deste método de profilaxia relativamente a outros para poder escolher, assim, aquele que representa o melhor método de prevenção de desmineralização na clínica em ortodontia.

Referências:

1. Buonocore, M.G., A simple method of increasing the adhesion of acrylic filling materials to enamel surfaces. *J Dent Res*, 1955. 34(6): p. 849-53.
2. Menezes PF, Marques CC. Adesão dos bráquetes ortodônticos ao esmalte –revisão de literatura. *International journal of dentistry*, 2006 Jun;1(2): 52-57.
3. Wefel JS, Harless JD. The effect of topical fluoride agents on fluoride uptake and surface morphology. *J Dent Res*. 1981;60:1842–8
4. Tezel H, Ergucu Z, Onal B. Effects of topical fluoride agents on artificial enamel lesion formation *in vitro*. *Quintessence Int*. 2002;33:347–52
5. Newman, GV, Epoxy adhesives for orthodontic attachments: progress report. *Am J Orthod*, 1965. 51(12): p. 901-12.
6. Pithon MM, dos Santos RL, Ruellas AC, Sant'Anna EF. One-component self-etching primer: a seventh generation of orthodontic bonding system? *Eur J Orthod*. 2010 Oct;32(5):567-70.
7. Halpern RM, Rouleau T. The effect of air abrasion preparation on the shear bond strength of an orthodontic bracket bonded to enamel. *European Journal of Orthodontics*, 2010. 32: p. 224–227.
8. Albaladejo, Montero, Gomez de Diego. Effect of adhesive application prior to bracket bonding withflowable composites. *Angle Orthodontist*. 2011; 81(4):
9. Espinar-Escalona E, Barrera-Mora J, Llamas-Carreras J, Solano-Reina E, Rodríguez and F.J. Gil. Improvement in adhesion of the brackets to the tooth by sandblasting treatment. *J Mater Sci Mater Med*. 2011 Dec. 6.
10. Kazemi RB, Sen BH, Spangberg LS. Permeability changes of dentine treated with titanium tetrafluoride. *J Dent*. 1999;27:531
11. Buyukyilmaz T, Ogaard B, Rolla G. The resistance of titanium tetrafluoride –treated human enamel to strong hydrochloric acid. *Eur J Oral Sci*. 1997;105:473–7.
12. Hals E, Tveit AB, Totdal B, Isrenn R. Effect of NaF, TiF₄ and APF solutions on root surfaces *in vitro* with special reference to uptake of F. *Caries Res*. 1981;15:468–76
13. Newbrun, E. Preventing dental caries: current and prospective strategies. *J Am Dent Assoc*, Chicago, v.123, p. 68-73, May 1992.

14. Shannon IL. Prevention of decalcification in orthodontic patients. *J Clin Orthod.* 1981;15:694–705.

15. Kim MJ, Lim BS, Chang WG, Lee YK, Rhee SH, Yang HC. Phosphoric acid incorporated with acidulated phosphate fluoride gel etchant effects on bracket bonding. *Angle Orthod.* 2005 Jul;75(4):678-84.

16. Keçika, Cehreli SB, Sar C, Unver B. Keçika; Effect of acidulated phosphate fluoride and casein phosphopeptide-amorphous calcium phosphate application on shear bond strength of orthodontic brackets. *Angle Orthod.* 2008 Jan;78(1):129-33.

17. Adão Fernando Pereira, Contribuição para o estudo da prevalência e da gravidade da cárie dentária em Portugal. Dissertação de candidatura ao grau de Doutor apresentada à Faculdade de Medicina da Universidade do Porto. 1990.

18. Featherstone, J.D.B. Prevention and reversal of dental caries: role of low level fluoride. *Community Dent. Oral Epidemiol.*, Copenhagen, v.27, n.10, p.31-40, Februáru, 1999.

19. Wolinsky, LE. Caries and Cariology. In: Nisengard, R.J.; Newman, M.G. *Oral microbiology and immunology.* Philadelphia: Saunders, 1994. 477p. Cap. 27, p.341-359.

20. Shellis, RP, Duckworth, R.M. Studies on the cariostatic mechanisms of fluoride. *Int. Dent. J.*, Guildford, v. 44, n. 3 (Supplement 1), p. 263-273, June, 1994.

21. Feagin, F. et al. Study of the effect of calcium, phosphate, fluoride and hydrogen ion concentrations on the remineralization of partially demineralized human and bovine enamel surfaces. *Arch. Oral Biol.*, Oxford, v. 16, n. 5, p.

22. Koulourides, T. fluoride and the caries process. *J. Dent. Res.*, Washington, v. 69 (Special issue), p.558, February, 1990

23. Moreno, EC. Role of Ca-P-F in caries prevention: chemical aspects. *Int. Dent. J.*, Guildford, v.43 (n.1 Suppl 1), p. 71-80, February, 1993.

24. Chow, LC. Tooth-bound fluoride and dental caries. *J. Dent. Res.*, Washington, v.69 (special issue), p.595-600, February, 1990.

25. Silva, M.; Reynolds, E.C. Fluoride content of infant formule in Aust *Dent J*, v.41, p.37-42, 1996.

26. Buzalaf, M.A.R. Bioquímica do flúor: maual didático. Bauru, FOB/USP, 1996. 119p.

27. Ekstrand, J.; Oliveby, A. Fluoride in the oral environment. *Ata Odontol Scand*, v.57, p.325-9, 1999.
28. Garcia-Godoy F, Hubbard GW, Storey AT. Effect of fluoridated etching gel on enamel morphology and shear bond strength of orthodontic brackets. *Am J Orthod Dentofacial*
29. Meng CL, Li CH, Wang WN. Bond strength with APF applied after acid etching. *Am J Orthod Dentofacial Orthop*. 1998;114:510–513 *Orthop*. 1991;100:163–170.
30. Meng CL, Wang WN, Yeh IS. Fluoridated etching on orthodontic bonding. *Am J Orthod Dentofacial Ortho*. 1997;112:259–262.
31. Bishara SE, Chan D, Abadir EA. The effect on the bonding strength of orthodontic brackets of fluoride application after etching. *Am J Orthod Dentofacial Orthop*. 1989;95:259–260.
32. Wang WN, Sheen DH. The effect of pretreatment with fluoride on the tensile bond strength of orthodontic bonding. *Angle Orthod*. 1991;61:31–34.
33. Todd M A, Staley R N, Kanellis M J, Donly K J, Wefel J S. Effect of a fluoride varnish on demineralization adjacent to orthodontic brackets. *American Journal of Orthodontics and Dentofacial Orthopedics* 1999 116: 159–167
34. Kimura T, Dunn W J, Taloumis L J 2004 Effect of fluoride varnish on the in vitro bond strength of orthodontic brackets using a self-etching primer system. *American Journal of Orthodontics and Dentofacial Orthopedics* 125: 351–356
35. Azad, A.M., McKelvey, S.L., Al-Firdaus, Z. Fabrication of antimicrobial titania nanofibers by electrospinning. *The AMMTIAC Quarterly*, V.3, N.3 2008
36. Wahengbam P, Tikku AP, Lee WB. Role of titanium tetrafluoride (TiF₄) in conservative dentistry: A systematic review. *J Conserv Dent*. 2011 Apr;14(2):98-102.
37. Morais, A. P. de; Souza, I. P. R. de; Chevitarese, O. Estudo *in situ* do esmalte dental humano após aplicação de tetrafluoreto de titânio. *Pesq Odont Bras*. 2000 Abr/Jun 14(2):p.137-143.
38. Shrestha BM, Mundorff SA, Bibby BG. Enamel dissolution I Effects of various agents and titanium tetrafluoride. *J Dent Res*. 1972;51:1561–6.
39. Gu Z, Li J, Soremark R. Influence of tooth surface conditions on enamel fluoride uptake after topical application of TiF₄ *in vitro*. *Ata Odontol Scand*. 1996;54:279–81

40. Reed AJ, Bibby BG. Preliminary report on the effect of topical applications of titanium tetrafluoride on dental caries. *J Dent Res.* 1975;55:357–8
41. Wiegand A, Laabs KA, Grebmann G, Roos M, Magalhaes AC, Attin T. Protection of short time enamel erosion by different tetrafluoride compounds. *Arch Oral Biol.* 2008;53:497–502.
42. Ribeiro CC, Gibson I, Barbosa MA. The uptake of titanium ions by hydroxyapatite particles-structural changes and possible mechanisms. *Biomaterials.* 2006;27:1749–61.
43. Alves RD, Souza TM, Lima KC. Titanium tetrafluoride and dental caries. A systematic review. *J Appl Oral Sci.* 2005;13:325–8.
44. Buyukyilmaz T, Tangugsorn V, Ogaard B, Arends J, Ruben J, Rolla G. The effect of titanium tetrafluoride application around orthodontic brackets. *Am J Orthod Dentofacial Orthop.* 1994;105:293–6.
45. Kinney JH, Balooch M, Haupt DL, Jr, Marshall SJ, Marshall GW., Jr. Mineral distribution and dimensional changes in human dentin during demineralization. *J Dent Res.* 1995;74:1179–84
46. Breschi L, Gobbi P, Mazzotti G, Falconi M, Ellis TH, Stangel I. High resolution SEM evaluation of dentin etched with maleic and citric acid. *Dent Mater.* 2002;18:26–35.
47. Magalhaes AC, Rios D, Honorio HM, Delbem ACB, Buzalaf MAF. Effect of 4% titanium tetrafluoride solution on the erosion of permanent and deciduous human enamel: an in situ/ex vivo study. *J Appl Oral Sci.* 2009;17:56–60.
48. Magalhaes AC, Stancari FH, Rios D, Buzalaf MA. Effect of an experimental 4% titanium tetrafluoride varnish on dental erosion by a soft drink. *J Dent.* 2007;35:858–61.
49. Magalhaes AC, Kato MT, Rios D, Wiegand A, Attin T, Buzalaf MA. The effect of an experimental 4% TiF₄ varnish compared to NaF varnishes and 4% TiF₄ solution on dental erosion *in vitro*. *Caries Res.* 2008;42:269–74.
50. Buyukyilmaz T, Sen BH, Ogaard B. Retention of titanium tetrafluoride used as a fissure sealant on human deciduous molars. *Ata Odontol Scand.* 1997;55:73–8
51. Imfeld T. Dental erosion. Definition, classification and links. *Eur J Oral Sci* 1996; 104(2):151-5

52. Zero DT. Etiology of dental erosion-extrinsic factors. Eur J Oral Sci 1996;104:162-77.

53. Bartlett D. Intrinsic causes of dental erosion. Monogr Oral Sci 2006;20:119-39.

54. Larsen MJ, Richards A. Fluoride is unable to reduce dental erosion from soft drinks. Caries Res 2002;36:75-80.

55. Ganss C, Schlueter N, Friedrich D, Klimek J. Retention of KOH-soluble fluoride on enamel and dentine under erosive conditions: A comparison of *in vitro* and *in situ* results. Arch Oral Biol 2007;52:9-14.

56. Hughes JA, West NX, Addy M. The protective effect of fluoride treatments against enamel erosion *in vitro*. J Oral Rehab 2004;31:357-63

57. Van Rijkom H, Ruben J, Vieira A, Huysmans MC, Truin GJ, Mulder J. Erosion inhibiting effect of sodium fluoride and titanium tetrafluoride treatment *in vitro*. Eur J Oral Sci 2003;111:253-7.

58. Hove L, Holme B, Ogaard B, Willumsen T, Tveit AB. The protective effect of TiF_4 , SnF_2 and NaF on erosion of enamel by hydrochloric acid *in vitro* measured by white light interferometry. Caries Res 2006;40:440-3.

59. McComb D, Smith DC. A preliminary scanning electron microscopic study of root canals after endodontic procedures. J Endod 1975;7:238-42.

60. Sen BH, Buyukyilmaz T. The effect of 4% titanium tetrafluoride solution on root canal walls: A preliminary investigation. J Endod 1998;24:239-43.

61. Charvat J, Soremark R, Li J, Vacek J. Titanium tetrafluoride for treatment of hypersensitive dentine. Swed Dent J 1995;19:41-6.

62. McCann HG. Effect of fluoride complex formation on fluoride uptake and retention in human enamel. Arch Oral Biol 1969;14:521-31. ~

63. Reed AJ, Bibby BG. Preliminary report on the effect of topical applications of titanium tetrafluoride on dental caries. J Dent Res 1975;55:357-8.

64. Skartveit L, Selvig KA, Tveit AB. Root surface reactions to TiF_4 and SnF_2 solutions *in vitro*: An ultrastructural study. Ata Odontol Scand 1991;49:183-90.

65. Tveit AB, Hals E, Isrenn R, Totdal B. Highly acid SnF_2 and TiF_4 solution. Effect on and chemical reaction with root dentin *in vitro*. Caries Res 1983;17:412-8.

66. Selvig KA. Biological changes in the tooth-saliva interface in periodontal disease. J Dent Res 1969;48:846-55.

67. Hals E, Tveit AB, Totdal B, Isrenn R. Effect of NaF, TiF₄ and APF solutions on root surfaces *in vitro* with special reference to uptake of F. Caries Res 1981;15:468-76.

68. Shrestha BM, Mundorff SA, Bibby BG. Enamel dissolution I Effects of various agents and titanium tetrafluoride. J Dent Res 1972;51:1561-6.

69. BuyukyilmazBuyukyilmaz T, Ogaard B, Dahm S. The effect on the tensile bond strength of orthodontic brackets of titanium tetrafluoride (TiF₄) application after acid etching. Am J Orthod Dentofacial Orthop. 1995 Sep;108(1):256-61.

70. Silvio Roberto Cribari Teixeira. Influência de Dois Métodos de Profilaxia na Resistência ao Cisalhamento da Colagem de um Selante em Superfície de Esmalte Bovino Tratado ou Não com Solução de Tetrafluoreto de Titânio a 4%. 2003. Tese de mestrado de odontologia. Rio de Janeiro