



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**DETERMINAÇÃO DA MIGRAÇÃO DOS CONSTITUINTES DO  
AMÁLGAMA PARA O TECIDO DENTAL CIRCUNDANTE**

**LICIANE TOLEDO BELLO**

**Dissertação apresentada como  
parte dos requisitos para obtenção  
do Grau de Mestre Profissional em  
*Lasers em Odontologia.***

**Orientador:**

**Prof. Dr. Ricardo E. Samad**

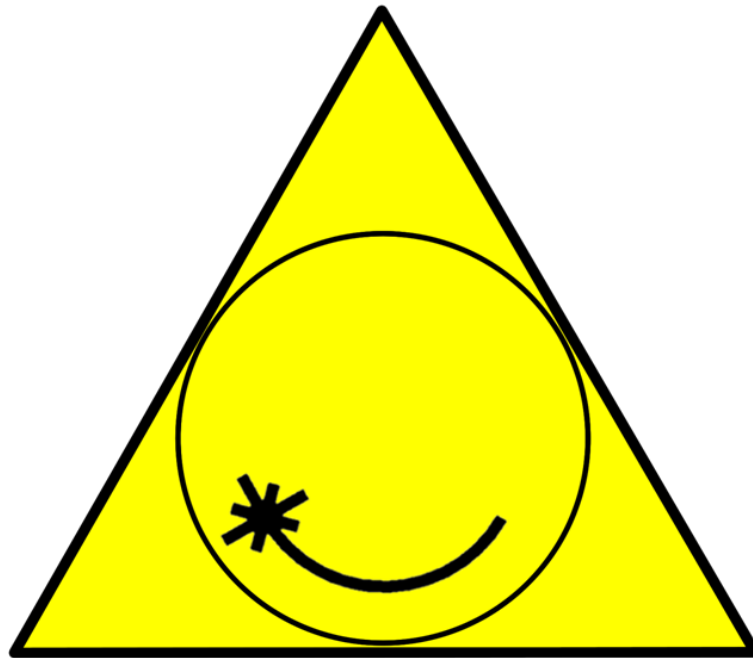
**Co-orientadora:**

**Prof<sup>a</sup>. Dra. Patricia A. da Ana**

**SÃO PAULO**

**2009**





Mestrado Profissionalizante Lasers em  
Odontologia

**DETERMINAÇÃO DA MIGRAÇÃO DOS CONSTITUINTES DO  
AMÁLGAMA PARA O TECIDO DENTAL CIRCUNDANTE**

**LICIANE TOLEDO BELLO**

**Dissertação apresentada como  
parte dos requisitos para  
obtenção do Grau de Mestre  
Profissional em Lasers em  
Odontologia.**

**Orientador:**

**Prof. Dr. Ricardo E. Samad**

**Co-orientadora:**

**Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Patricia A. Da Ana**

**SÃO PAULO**

**2009**

## **Dedicatória**

Dedico este trabalho, primeiramente à minha pequena Serena,  
que com doçura e amor engrandece minha força  
e resiliência frente às adversidades da vida....

Dedico à minha mãe e minha irmã,  
exemplos que seguirei por todo meu caminho.

Dedico ao meu marido Paulo Henrique Barizão,  
fundamental parceiro em minhas conquistas.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço às minhas colaboradoras Sara Magda dos Santos Lima e Rosana Segreto Siciliano- sem a dedicação dispendida a mim, nada disso seria possível.

Agradeço aos meus mestres Ricardo Elgul Samad e Patrícia Aparecida da Ana, que com carinho e paciência, não só orientaram, mas trilharam esta conquista comigo.

Agradeço a todos os funcionários, colaboradores e professores do Curso de Mestrado Profissionalizante em Lasers em Odontologia, sempre solícitos e cooperadores.

## Índice

I.	INTRODUÇÃO.....	12
II.	TEORIA.....	14
II.1.	Considerações sobre os dentes decíduos e permanentes .....	14
II.2.	O Amálgama Dental .....	16
II.2.a.	A Toxicidade do Mercúrio .....	19
II.3.	O <i>Laser</i> .....	20
II.3.a.	Princípios Básicos do Laser .....	21
II.3.b.	Tecnologia de Femtossegundos – O Sistema USPL T <sup>3</sup> .....	30
II.3.c.	LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy) .....	32
III.	METODOLOGIA .....	37
III.1.	Preparo dos Espécimes.....	37
III.2.	Espectrometria de Emissão Óptica de Plasma (LIBS) Induzido por <i>Laser</i> de Pulsos Ultracurtos .....	39
IV.	RESULTADOS .....	43
V.	DISCUSSÃO.....	58
VI.	CONCLUSÕES .....	63
VII.	ANEXO A – PARECER DO COMITÊ DE ÉTICA .....	64
VIII.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	66

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

**LASER – Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation.**

**LIBS – Laser Induced Breakdown Spectroscopy.**

**KLM – Kerr Lens Mode-Locking**

**SESAM – Semiconductor Saturable Absorber Mirror.**

**CPA – Chirped Pulse Amplification.**

**$\nu$  - frequência**

**$\varepsilon$  - Energia**

**I – Intensidade**

**P – Potência**

**h - Constante de Planck**

**L – Comprimento**

**L – Comprimento de onda**

**CW – Regime contínuo.**

**TR<sub>p</sub> - - Taxa de repetição do pulso.**

**$\Delta t_p$  – Duração temporal do pulso.**

**$\tau_e$  -tempo de exposição**

**ns – nanossegundos.**

**fs – femtossegundos.**

**P<sub>pico</sub> – Potência pico.**

**nJ – nanojoules**

**USPL – Ultrashort Pulsed Laser**

**CCD – Charge Coupled Device**

## Índice de Figuras

Figura 1. Estrutura de um dente molar humano <sup>[10]</sup> , evidenciando, no detalhe, a presença dos túbulos dentinários <sup>[11]</sup> , por onde ocorrem trocas metabólicas e a comunicação com o feixe vâsculo-nervoso (polpa). .....	15
Figura 2. Esquema básico de um <i>laser</i> <sup>[36]</sup> . .....	21
Figura 3. Esquema dos processos ópticos que ocorrem entre os níveis de um átomo: absorção, emissão espontânea e emissão estimulada. ....	22
Figura 4. Modos longitudinais do ressonador <sup>[36]</sup> . .....	24
Figura 5. Ressonadores estáveis <sup>[36]</sup> . .....	25
Figura 6. Módulos básicos de um sistema CPA. O pulso gerado no oscilador principal, com energia $\mathcal{E}_0$ e largura temporal $\tau_p$ , é alargado temporalmente por um fator até $10^4$ , em seguida é amplificado até $10^{12}$ vezes, e então é comprimido para aproximadamente a largura temporal inicial <sup>[51]</sup> . .....	30
Figura 7. Arranjo experimental da técnica LIBS .....	33
Figura 8. ilustração do preparo dos espécimes .....	38
Figura 9. Foto do dente decíduo D13, seccionado e fixado à lâmina de microscópio. Ao redor do amálgama pode ser claramente observada uma região escurecida. ....	39
Figura 10. Esquema da montagem experimental para as medidas nos dentes. ....	40
Figura 11. Fotografia do dente decíduo D01 utilizado nos experimentos, onde é evidenciada a trilha de ablação promovida pela técnica de LIBS, onde foram realizadas as leituras. ....	43
Figura 12. Espectros de LIBS obtidos para ablações realizadas em: a) amálgama, b) na interface entre amálgama e dente e c) no dente. No espectro obtido na interface pode-se observar as linhas de emissão presentes tanto nos espectros da amálgama quanto do dente. Na figura, estão indicados os elementos responsáveis por algumas das linhas de emissão.....	44
Figura 13. Linhas de emissão da Prata observadas experimentalmente. Em cada gráfico a linha vermelha indica o comprimento de onda selecionado, e a região sombreada representa a área medida do espectro. Pode se observar que os picos de emissão estão bem resolvidos, alguns mostrando auto-absorção (em 328,069 nm e 338,289 nm), e o pico em 520,908 nm apresenta uma baixa razão sinal/ruído. ....	45



Figura 14. Linhas de emissão do Cobre observadas experimentalmente. Em cada gráfico a linha vermelha indica o comprimento de onda selecionado, e a região sombreada representa a área medida do espectro.....	46
Figura 15. Linhas de emissão do Mercúrio observadas experimentalmente. Em cada gráfico a linha vermelha indica o comprimento de onda selecionado, e a região sombreada representa a área medida do espectro. Os gráficos demonstram linhas bem definidas, indicando condições promissoras do experimento.....	47
Figura 16 Linhas de emissão do Estanho observadas experimentalmente. Em cada gráfico a linha vermelha indica o comprimento de onda selecionado, e a região sombreada representa a área medida do espectro. Os picos de emissão para o estanho foram bem definidos, demonstrando boas condições de experimento. ....	48
Figura 17. Linhas de emissão do Zinco observadas experimentalmente. Em cada gráfico a linha vermelha indica o comprimento de onda selecionado, e a região sombreada representa a área medida do espectro. Nenhum pico de emissão do Zinco pôde ser observado acima do ruído, provavelmente em função da energia de pulso utilizada neste trabalho. Também é evidente, nas linhas de 334,501 nm e 481,053 nm, a presença da emissão de outros elementos como fundo de sinal, interferindo na detecção de Zinco. ....	49
Figura 18. Função Erro utilizada, indicando o parâmetro $\delta$ utilizado para determinar a profundidade de penetração dos elementos constituintes do amálgama no tecido dental.	50
Figura 19. Variação da área do pico das linhas de emissão do mercúrio (253,652 nm, 296,728 nm, 398,393 nm e 404,655 nm) em função da posição, para o dente decíduo D02. A linha representa a função erro ajustada aos dados experimentais, e no canto superior direito estão mostrados os parâmetros obtidos do ajuste. ....	51
Figura 20. a) Amostra P14, mostrando um grande escurecimento ao redor da restauração de amálgama. b) amostra D11, mostrando um leve escurecimento ao redor da restauração de amálgama.....	55
Figura 21. Dente Permanente P07, com forramento de óxido de zinco entre o amálgama e a dentina. As regiões indicadas são a) amálgama, b) forramento e c) dentina. ....	56
Figura 22. A migração do mercúrio se evidencia, e comprova que o material forrador foi permeável para o elemento. As regiões indicadas a) amálgama, b) forramento e c) dentina são as mesmas da Figura 21. ....	57

## RESUMO

O amálgama dental ainda é o material mais utilizado para restaurações dentais, podendo trazer para o remanescente dental um aspecto acinzentado oriundo provável da migração de seus constituintes iônicos para o interior dos tecidos duros dentais.

Este estudo buscou rastrear os cinco principais elementos constituintes do amálgama de prata (mercúrio, estanho, prata, cobre e zinco), os quais podem ser os responsáveis pelo escurecimento do esmalte e da dentina adjacentes às restaurações, assim como determinar a profundidade de penetração destes elementos nos tecidos dentais circundantes, utilizando a técnica de espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por *laser* de femtossegundos (LIBS-fs).

Para tal, foram empregados 26 dentes molares humanos, sendo 13 decíduos e 13 permanentes contendo restaurações oclusais de amálgama de prata. Os dentes foram seccionados e submetidos à análise por LIBS-fs. As varreduras iniciaram-se no interior das restaurações de amálgama, estendendo-se para as regiões escurecidas circunvizinhas, ao longo de distâncias de até 2,5 mm.

Foi possível detectar, por esta técnica, a migração de elementos como o mercúrio, a prata e o estanho. Contudo, não foi possível detectar a presença de zinco nas condições experimentais utilizadas. Observou-se, também, uma maior migração destes elementos nos dentes permanentes; além disso, observou-se migração através do material forrador para o interior dos tecidos duros dentais.

Desta maneira, pode-se concluir que a técnica de LIBS-fs é promissora para a detecção da migração dos elementos do amálgama para o interior dos tecidos dentais em distâncias de até 2,5 mm, com exceção do elemento zinco.

## ABSTRACT

Dental amalgam is still the most used material for dental restorations; however, this restorative material can promote a grayish aspect on dental remaining probably caused by the migration of its ionic content inside dental hard tissues.

This study aimed to track the five main elements that compose the dental amalgam material (mercury, tin, silver, copper and zinc), which can be the responsible for the darkness aspect of enamel and dentin around restorations, and to determine the penetration depth of these ions on surrounding dental tissues, using the technique of femtosecond *laser*-induced breakdown spectroscopy (LIBS-fs).

For that, it was used 26 human molar teeth with occlusal amalgam restorations, in which 13 were deciduous and 13 were permanent teeth. These teeth were sectioned and submitted to the analysis by LIBS-fs. The scans started inside of amalgam restorations and extended to the darkened regions around restorations, at distances up to 2.5 mm.

It was possible to detect, using this technique, the migration of elements such as mercury, silver and tin. However, it was not possible to detect the presence of zinc under the experimental conditions. It was observed, also, a higher migration of these elements on permanent teeth and, besides that, the migration through the linings to dental hard tissues.

Desta maneira, pode-se concluir que a técnica de LIBS-fs é promissora para a detecção da migração dos elementos do amálgama para o interior dos tecidos dentais em distâncias de até 2,5 mm, com exceção do elemento zinco.

## **OBJETIVOS**

Este estudo buscou detectar os elementos constituintes do amálgama que podem ser os responsáveis pelo manchamento observado clinicamente do esmalte e dentina ao redor das restaurações, assim como quantificar a profundidade de penetração dos mesmos em dentes decíduos e permanentes, na presença ou não de material forrador, por meio da técnica de espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por *laser* de femtossegundos (LIBS-fs).

# I. INTRODUÇÃO

---

Com mais de 170 anos de história, o amálgama dental ainda é o material restaurador mais amplamente utilizado em todo o mundo em virtude de suas excelentes características físicas e mecânicas. Visualmente, o dente que recebe a restauração de amálgama começa a apresentar um aspecto acinzentado com o decorrer do tempo, sem sintomatologia, porém com grande perda estética.

Esta mudança na coloração do tecido duro dental que recebe a restauração de amálgama está associada à migração de seus constituintes iônicos, tais como mercúrio, prata, estanho, zinco e cobre<sup>[1]</sup>. A descoloração dos tecidos dentários adjacentes às restaurações de amálgama de prata deve-se principalmente à formação de sulfitos, decorrentes da presença de estanho<sup>[2]</sup>. Considerando este aspecto, deve-se enfatizar que a presença de tais elementos corrosivos no interior dos tecidos dentais pode representar perigos, não apenas para o paciente que contém tais restaurações, como para o profissional no momento da substituição destas restaurações, considerando os vapores tóxicos do mercúrio. As atuais pesquisas sobre problemas neurológicos relacionados com intoxicações subclínicas do mercúrio, que é um dos constituintes do amálgama, responsabilizam este elemento por doenças de grande impacto na sociedade mundial, como o Alzheimer e a depressão<sup>[3]</sup>. Além da estética, a presença dos elementos corrosivos pode comprometer também a adesão de outros materiais restauradores que venham a substituir as restaurações de amálgama danificadas.

Quantificar a profundidade e detectar quais desses elementos migram pode ser um princípio importante para contrariar paradoxos sedimentados, inclusive pela FDA, importante órgão americano que regulamenta, entre outros, materiais de uso odontológico, a qual considera o amálgama estável para ser utilizado com segurança nas restaurações dentais.

Um dos instrumentos que podem possibilitar tal detecção é a espectrometria por emissão óptica induzida por plasma, conhecida com o acrônimo LIBS (*Laser Induced Breakdown Spectroscopy*), por pulsos ultracurtos que, devido à ionização multifotônica decorrente da alta intensidade dos pulsos, gera uma grande esperança na área odontológica que busca *lasers* não seletivos, pois são necessários alguns comprimentos de onda, com determinadas afinidades, para suprir a necessidade que as especialidades exigem para o uso clínico do *laser*.

Em comparação com as técnicas analíticas existentes, a LIBS trata-se de um método rápido e que necessita de pouco ou nenhum preparo de amostra. Além disso, trata-se de uma técnica não-destrutiva que oferece alta precisão analítica tanto para sólidos como para líquidos. Em Odontologia, a LIBS tem sido empregada principalmente para analisar o grau de calcificação de tecidos como ossos e dentes, assim como para detectar a presença de elementos traço nestes tecidos, além de poder ser utilizada para diagnóstico precoce de lesões cariosas.

Embora sejam extensos os estudos que correlacionem a migração de íons presentes no amálgama com o escurecimento dental, ainda resta a dúvida sobre quais seriam estes elementos e a qual profundidade chegariam. Desta maneira, a LIBS apresenta-se como uma técnica promissora para elucidar o que realmente ocorre ao nos tecidos duros dentais adjacentes às restaurações.

## II. TEORIA

---

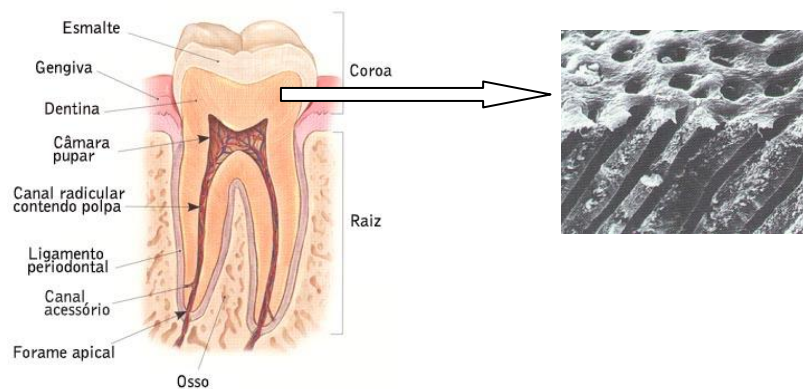
### II.1. Considerações sobre os dentes decíduos e permanentes

Os dentes são constituídos por tecidos perfeitamente diferentes e de origens embrionárias distintas, dentre os quais se citam esmalte, dentina e cemento (tecidos duros) e polpa (tecido mole). Os tecidos dentais duros são compostos por uma parte inorgânica (mineral) e uma parte orgânica, as quais variam entre os tecidos.

O esmalte, estrutura acelular mais superficial e visível do órgão dental, é o tecido mais mineralizado do corpo humano, composto de aproximadamente 95% de mineral, 2% material orgânico e 3% de água em peso<sup>[4, 5]</sup>. Este conteúdo mineral constitui-se principalmente de cristais de apatita firmemente unidos, separados de seus vizinhos por finos espaços inter cristalinos, os quais, assim, são preenchidos com água e material orgânico, basicamente composto por proteínas e lipídios<sup>[6]</sup>. Estes finos espaços formam poros que permitem a passagem de pequenas moléculas tais como ácido láctico e íons como hidrogênio e cálcio. Como propriedade física observa-se que o esmalte tem densidade de 2,95 g/cm<sup>3</sup> e índice de refração de 1,64 quando envolvido em água, propriedades muito semelhantes à água em si, o que confere a translucidez característica deste tecido<sup>[7]</sup>.

A dentina constitui a massa principal do dente e lhe dá a forma geral. Possui 35% de matéria orgânica e água, 65% de material inorgânico composto de hidroxiapatita, fosfatos, carbonatos e sulfatos<sup>[8]</sup>. Trata-se de um tecido que possui túbulos em toda sua espessura, os quais possuem extensões citoplasmáticas dos odontoblastos no seu interior. Os túbulos estendem-se da polpa até o limite amelodentinário e cementodentinário, de acordo com uma trajetória curvilínea em “S”. Além disso, os túbulos se intercomunicam por ramificações laterais nas porções periféricas, com suas extremidades terminando com configuração em “Y”<sup>[9]</sup>. Células se localizam na periferia da polpa com seus prolongamentos se

estendendo para dentro dos túbulos, contendo numerosas terminações nervosas intimamente associadas a eles. Os odontoblastos são responsáveis pela secreção do colágeno na matriz dentinária.



**Figura 1. Estrutura de um dente molar humano<sup>[10]</sup>, evidenciando, no detalhe, a presença dos túbulos dentinários<sup>[11]</sup>, por onde ocorrem trocas metabólicas e a comunicação com o feixe vâsculo-nervoso (polpa).**

Além das diferenças anatômico-estruturais dos diferentes substratos, é importante ressaltar que eles diferem também entre as dentições decídua e permanente. Devem-se considerar as diferenças relacionadas à cronologia de erupção, tamanho e forma anatômica, assim como as diferenças na composição química entre os dentes decíduos e permanentes. Os dentes decíduos são menos mineralizados<sup>[12]</sup> e, por esta razão, parecem ser mais brancos, razão da popular denominação de “dentes de leite”. Além disso, os dentes decíduos e permanentes diferem na orientação dos prismas de certas regiões, o que pode influenciar, por exemplo, na confecção de preparos cavitários.

Os dentes permanentes possuem maior riqueza de terminações nervosas; conseqüentemente, a sensibilidade nestes dentes, a todos os estímulos, é maior. Além disso, os dentes decíduos são mais susceptíveis aos ataques de agentes infecciosos ou terapêuticos<sup>[13]</sup>. Devido à menor calcificação e ao menor revestimento amelodentínico dos dentes decíduos, neles as cáries avançam com mais rapidez e comprometem mais precocemente a integridade da polpa.

A dentina decídua apresenta menor grau de mineralização comparada ao dente permanente por apresentar o ciclo biológico reduzido<sup>[12]</sup>. Em média, a



formação e mineralização da coroa de um dente decíduo são de no mínimo seis meses (incisivo central) e no máximo quatorze meses (segundo molar decíduo), enquanto a média de um dente permanente é de 3 a 4 anos. Além disso, com o início da rizólise, ocorre diminuição na formação da dentina reparadora ou terciária pelo órgão pulpar e os túbulos dentinários dos dentes decíduos não sofrem obliteração por deposição gradual de sais minerais na dentina peritubular (dentina esclerosada), como ocorre nos dentes permanentes<sup>[14]</sup>. Frente a estas considerações conclui-se que o padrão de mineralização (velocidade e quantidade) do dente decíduo é cerca de 1/5 menor comparado ao dente permanente. Estas diferenças são de fundamental importância para o entendimento dos diferentes processos bioquímicos e fisiológicos que podem estar envolvidos em uma aplicação clínica.

## II.2. O Amálgama Dental

Ao longo da história da Odontologia, o amálgama dental foi objeto de controvérsia em relação à sua biocompatibilidade. Amálgama é o termo com que se designa todo tipo de liga metálica em que um dos componentes é o mercúrio. A composição básica do amálgama dental e as técnicas para a aplicação foram cientificamente definidas por BLACK em 1895<sup>[15]</sup>, e em 1920, SOUDER e PETERS<sup>[16]</sup>, estabeleceram as normas que posteriormente foram adotadas pela ADA (1974, 1977)<sup>[17]</sup>.

A Especificação n°1 do *American National Standards Institute (ANSI)/American Dental Association (ADA)* exige que as ligas de amálgama contenham, predominantemente, prata e estanho. Quantidades não especificadas de diversos elementos, como cobre, zinco, mercúrio e outros, são permitidas em concentrações menores do que o conteúdo de prata e estanho. As ligas que contêm zinco em concentração inferior a 0,01% são denominadas ligas para amálgama sem zinco. Não existe especificação para uma liga com baixo ou alto teor de cobre.

É menos comum o uso das ligas de prata e estanho (baixo teor de cobre)<sup>[18]</sup> no preparo de restaurações de amálgama. Apesar disso, a liga prata-estanho é ainda importante para amálgama, pois sua limalha constitui a maior parte de muitas

das limalhas de liga com alto teor de cobre. Portanto, é importante compreender as características das ligas de baixo e alto teor de cobre.

Antes de o mercúrio ser adicionado a estas ligas, elas eram conhecidas como ligas para amálgama dental. Historicamente, as ligas de amálgama dental continham cerca de 65% em peso de prata, 29% em peso de estanho e o restante (aproximadamente 6%) em peso de cobre, uma composição próxima da recomendada por BLACK<sup>[15]</sup>, em 1896. Durante a década de 1970, muitas ligas de amálgama contendo concentrações de cobre entre 6% e 30% em peso foram desenvolvidas. Muitas destas produzem amálgamas (ricos em cobre) superiores na resistência à tração e à compressão, em comparação aos amálgamas tradicionais com baixo teor de cobre<sup>[19, 20]</sup>.

As partículas utilizadas nas primeiras ligas eram grandes, grosseiras e de pouca reatividade. Em 1962, foi introduzido um novo formato de partículas, obtido por nebulização (atomização) da liga ainda no estado líquido, originando partículas esferoidais, que serão utilizadas para a obtenção do amálgama que será introduzido na cavidade dentária. Este formato de partículas oferece restaurações com maior resistência à compressão e à tração, além de resistência marginal superior, em relação às ligas de limalha. No entanto, outros fatores além do formato e tamanho das partículas, são responsáveis pela obtenção de um amálgama dental com propriedades desejáveis, entre estes fatores está a composição da liga<sup>[20]</sup>.

Em 1963, INNES & YOUDELIS<sup>[21]</sup>, introduziram uma nova e importante modificação no amálgama dental: a adição ao pó, em forma de limalha da liga convencional, de uma certa quantidade de partículas esferoidais de uma liga de prata e cobre. Diversas propriedades do amálgama foram melhoradas com este procedimento. Por outro lado, a porcentagem de cobre nas ligas que, de acordo com a Norma da ADA (1974)<sup>[17]</sup>, não poderia ser maior que 6%, passou a ser bem maior nas ligas de dispersão.

Em 1975, foi lançada a liga para amálgama, também em fase dispersa, Permite C, da SDI (Southern Dental Industries). Esta liga é diferente em sua composição por conter 0,5% de índio. As melhores propriedades apresentadas pelas ligas “enriquecidas com cobre” fizeram com que NITKIN e ASGAR<sup>[22]</sup>,

pesquisando sobre estas, terminassem por elaborar, em 1976, uma liga de partícula única, de forma esferoidal enriquecida com cobre.

Estudos realizados por NAGEM FILHO et al<sup>[23]</sup>, em 1990, resultaram na introdução de um novo tipo de partícula, obtido pela sinterização da liga em formato esferoidal, originando partículas elipsoidais, e este novo formato de partícula alterou as características do material, melhorando suas propriedades físicas e clínicas. Esta nova liga é industrializada pela Alpha Metais com o nome comercial de Sinteralloy<sup>[19, 24]</sup>.

Além do mercúrio, o amálgama possui em sua liga a prata que, quando em quantidade de dois terços maior que o restante da composição, assegura uma cristalização em tempo adequado e promove uma boa resistência na mistura<sup>[19, 20, 24-26]</sup>. A prata aumenta a resistência mecânica e retarda a perda do brilho e oxidação do amálgama; além disso, aumenta sua expansão de presa e diminui o escoamento. O excesso de prata pode provocar expansão em demasia, porém, sua falta acompanhada de aumento da quantidade de estanho provoca a contração do amálgama<sup>[19]</sup>.

O estanho, por sua vez, em quantidade de  $\frac{1}{4}$  da liga, tem a finalidade de facilitar a amalgamação da liga com mercúrio na temperatura ambiente e auxiliar a redução da expansão da prata dentro dos limites práticos. O excesso, acima de 29%, produz contração e diminui a resistência e a dureza da liga, diminuindo a expansão; além disso, prolonga o tempo de endurecimento e aumenta também o escoamento<sup>[19, 20, 24]</sup>.

O cobre substitui parcialmente a prata tomando a liga menos friável e facilitando, durante a fabricação, o corte no momento da obtenção da limalha, aumentando a expansão, a dureza e a resistência mecânica do amálgama, diminuindo seu escoamento. Na liga convencional, a adição de cobre, além do limite permitido, diminui a resistência e aumenta o escoamento. Em alta porcentagem, aumenta a tendência de escurecimento e descoloração<sup>[20, 27]</sup>.

O zinco, usado como desoxidante, atua como agente de limpeza durante a fusão. Combina-se com o oxigênio e impurezas, diminuindo a possibilidade de formação de outros óxidos. Mesmo em pequena quantidade, na presença de

umidade, o zinco provoca excessiva expansão do amálgama com baixo teor de cobre, mas não é fator relevante nos amálgamas enriquecidos com cobre. Quando comparados, o tradicional amálgama convencional de baixo conteúdo de cobre tem uma expansão seis vezes maior<sup>[19, 23, 26]</sup>.

Os tipos de ligas de amálgamas são classificados como ligas convencionais, ligas com alto conteúdo de cobre ou enriquecidas com cobre e ligas com adição de outros tipos de metal ou com alto teor de cobre e alto teor de prata<sup>[20, 24]</sup>.

### *II.2.a. A Toxicidade do Mercúrio*

É importante elucidar que o amálgama também incita controvérsias devido a conhecida toxicidade do mercúrio e do debate sobre potenciais efeitos tóxicos devido ao acúmulo no corpo de mercúrio proveniente de amálgamas.

O mercúrio ocorre em três formas: como metal ( $\text{Hg}^0$ ), como íon inorgânico ( $\text{Hg}^{2+}$ ) ou como uma das muitas formas orgânicas, como por exemplo, mercúrio de metila ou etila<sup>[20, 28]</sup>. O mercúrio metálico ganha acesso ao corpo via pele ou como vapor através dos pulmões. O mercúrio metálico ingerido é fracamente absorvido pelo intestino (0,01%), de modo que a porta primária de entrada no corpo é pela inalação do vapor de mercúrio<sup>[20, 28]</sup>.

Vários estudos têm mostrado que os amálgamas liberam vapor suficiente para causar absorção do mercúrio, dependendo da quantidade de restaurações em amálgamas presente na boca<sup>[20, 28, 29]</sup>. O mercúrio inalado ganha acesso à corrente sanguínea via alvéolos pulmonares. Do sangue, o mercúrio é distribuído no corpo, com preferência para os tecidos adiposo e nervoso, nos quais se acumula. O mercúrio também é ingerido pelo desgaste das restaurações de amálgama, podendo alcançar o intestino na forma de amálgama particulado ou ser dissolvido e liberado como íons  $\text{Hg}^{2+}$ <sup>[28]</sup>. A absorção do mercúrio iônico também é pequena (aproximadamente 1% a 7%). O mercúrio está presente em compostos orgânicos produzido pelos amálgamas, mas é geralmente um produto de bactérias ou sistemas biológicos que atuam no mercúrio metálico. O mercúrio de metila é a forma mais tóxica de mercúrio e também é muito eficientemente absorvido pelo

intestino (90% a 95%). A fonte primária de mercúrio de metila é a dieta alimentar, e os peixes (especialmente tubarões, peixe-espada e atum) contribuem com uma porção significativa.

As preocupações com o mercúrio originam-se de sua toxicidade e sua relativamente longa meia-vida no corpo<sup>[23, 28, 29]</sup>. A toxicidade do mercúrio é bem conhecida, e os sintomas dependem relativamente da forma e quantidade do mercúrio.

Harris *et al.* (2008) detectaram que a migração do mercúrio é passiva e do zinco ativa, devido aos diversos processos metabólitos que utilizam o zinco<sup>[28]</sup>. Isto se deve principalmente à anatomia microscópica que permanece devido a formação da dentina no processo de odontogênese em que os túbulos dentinários são originados devido ao prolongamento dos odontoblastos, os quais retrocedem ao longo do tempo, porém é através destes túbulos que o complexo vasculo-nervoso é alcançado pelas injúrias e pelas diferenças térmicas.

### II.3. O Laser

A palavra *LASER* é formada pelas iniciais de “*Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*”, isto é, “Amplificação da Luz por Emissão Estimulada de Radiação”.

A emissão estimulada<sup>[30]</sup> foi descrita pela primeira vez em 1917, por Einstein, de forma teórica<sup>[31]</sup>. A primeira possibilidade de aplicação desse fenômeno à amplificação de ondas eletromagnéticas foi descrita por C. H. Townes em 1951 para a região de microondas, e recebeu confirmação experimental em 1954 com a construção do primeiro maser<sup>[32]</sup>.

A primeira publicação em matéria de *lasers* é o artigo de A. L. Schawlow e C. H. Townes, em dezembro de 1958<sup>[33]</sup>, que teve repercussão mundial nos meios científicos.

O primeiro *laser*, de rubi, foi construído por T. H. Maiman, nos Estados Unidos, em julho de 1960<sup>[34]</sup>, baseado na técnica de bombeamento óptico aperfeiçoada por Brossel *et al.* em 1950<sup>[35]</sup>. Esta técnica é ainda a única maneira de fazer funcionar todos os *lasers* de estado sólido e numerosos outros.

### II.3.a. Princípios Básicos do Laser

Os três elementos fundamentais que constituem um *laser* são o meio ativo, um sistema de bombeamento e um ressonador óptico. Estes elementos, que estão esquematizados na Figura 2, são descritos em detalhes a seguir.

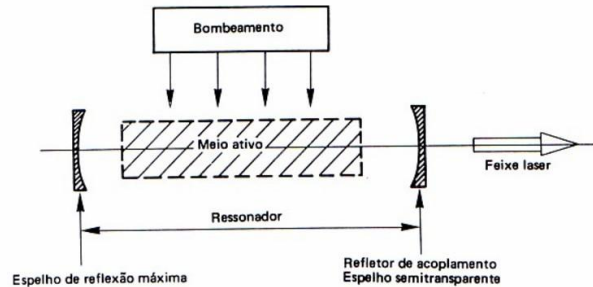


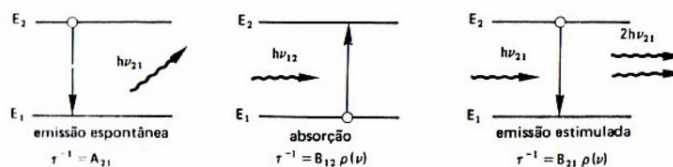
Figura 2. Esquema básico de um *laser*<sup>[36]</sup>.

#### Meios de Ganho

Os elétrons que gravitam em torno do núcleo de um átomo podem ocupar diferentes órbitas de posições bem conhecidas. A passagem de um elétron de uma órbita para outra mais afastada do núcleo corresponde a um aumento de energia interna do átomo.

Denomina-se estado fundamental de um átomo ou molécula o estado que corresponde à sua energia mínima<sup>[37]</sup>. Os outros estados, de energia superior à do estado fundamental, são estados excitados. A passagem do estado fundamental para um estado excitado (ou de um estado excitado para outro, de energia superior) realiza-se pela absorção de uma energia exterior ao átomo. Essa energia de excitação pode ser cinética (choques de partículas, de átomos, de moléculas, etc.) ou eletromagnética. Neste último caso, a radiação que chega ao átomo na forma de um fóton de frequência  $\nu$  somente será absorvido se a energia do fóton\* for igual à diferença de energia dos dois níveis, isto é, se o fóton for ressonante com os níveis envolvidos na transição, como esquematizado na Figura 3<sup>[36]</sup>.

\* A energia  $E_f$  de um fóton de frequência  $\nu$  é  $E_f = h\nu$ , onde  $h$  é a constante de Planck.



**Figura 3. Esquema dos processos ópticos que ocorrem entre os níveis de um átomo: absorção, emissão espontânea e emissão estimulada.**

Uma vez que o átomo (ou íon ou molécula) encontra-se no estado excitado, a energia recebida pode ser perdida e diz-se que ocorre uma transição do estado do átomo. Estas transições podem ser eletrônicas (átomos, íons ou moléculas), vibracionais (moléculas) ou rotacionais (moléculas), definindo o comprimento de onda da emissão *laser*. As transições são ópticas quando há emissão de luz na forma de um fóton (radiação eletromagnética) que obedece à mesma relação que no caso da absorção, i.e., a energia do fóton emitido é ressonante com os níveis envolvidos. Essa emissão denomina-se espontânea, ou fluorescência, não ocorre simultaneamente para todos os centros excitados, e o fóton pode ser emitido em qualquer direção, como mostrado na Figura 3.

A emissão estimulada, que é o fenômeno físico básico de um *laser*, ocorre quando um átomo encontra-se no estado excitado, e é provocada pela chegada do fóton de energia igual àquela passível de ser liberada pelo átomo que retorna ao nível inferior (ressonante com os níveis). Em outras palavras, o fóton “indutor” deve ter a mesma frequência (energia) que o fóton cuja emissão ele vai provocar. Na emissão estimulada, o segundo fóton é emitido na mesma direção que o fóton indutor, como mostrado na Figura 3, estando em fase e sendo coerente com esse. Isto garante as propriedades de monocromaticidade e coerência espacial e temporal do feixe *laser*<sup>[30]</sup>.

1. Existem quatro categorias principais de *lasers* que são definidas em função do tipo de meio ativo: *Lasers* a gás – atômico, molecular ou iônico (CO, CO, He-Ne, Ar, Kr, Vapor de Cobre, Excímeros: ArK, KrCl, KrF, XeCl, XeF).
2. *Lasers* de Estado Sólido: Íon em matriz de cristal, vidro ou cerâmica (Nd:YAG, Nd:YLF, Nd:KGW, Nd:vidro, Er:YAG, Er:YLF, Er:vidro).

3. *Lasers* de Líquidos – Corantes em Solução (Rodamina 6G, coumarina em álcool).
4. *Lasers* de Semicondutor (Diodo) – Junção semicondutora AlGaAs.

### ***Mecanismos de Excitação***

É possível classificar os *lasers* de acordo com o mecanismo de bombeamento, ou seja, como os átomos recebem a energia que causa sua transição para o estado excitado<sup>[30]</sup>:

1. Bombeamento óptico: Incoerente (lâmpada flash, lâmpada de arco), coerente (*laser*).
2. Bombeamento por descarga elétrica auto sustentada: descarga elétrica (contínua, radiofrequência, etc.), feixe de elétrons.
3. Bombeamento por ionização: explosão nuclear, fonte de raios-X.
4. Bombeamento térmico: expansão hidrodinâmica.
5. Bombeamento químico: combustões químicas exotérmicas (chamas), combustões rápidas (explosões).
6. Bombeamento por recombinação.

É importante frisar que a fonte de bombeamento poderá gerar calor, sendo necessário refrigerar o sistema através da circulação de ar ou de líquido para que não inviabilize a emissão *laser*.

### ***Ressonadores ópticos***

O ressonador óptico, além de influenciar nas propriedades espectrais e de potência da radiação *laser*, também é o responsável pela distribuição espacial da amplitude e da fase do campo eletromagnético desta radiação. Ou seja, o ressonador forma estados definidos no campo de radiação. Essa distribuição espacial representa modos de vibração transversais e longitudinais<sup>[38]</sup> em relação ao eixo do ressonador, os quais são representados como  $TEM_{mnq}$ , ou seja, modos eletromagnéticos transversos de índices  $m$  e  $n$ , e modo longitudinal  $q$ .

Cada modo transversal possui uma estrutura espacial definida do ponto luminoso sobre o espelho do ressonador. Em coordenadas Cartesianas os inteiros  $m$  e  $n$  representam o número de nós de zeros de intensidade transversa ao eixo do



feixe na direção vertical e horizontal. Em coordenadas cilíndricas representam o número de nós radiais e angulares.

Um ressonador óptico composto por dois espelhos planos e perfeitamente paralelos entre si é conhecido como ressonador de Fabry-Perot. A normal aos dois espelhos é denominada de eixo do ressonador. Assim, todo feixe de luz que penetre na cavidade formada por estes espelhos na direção de seu eixo se propagará indefinidamente entre eles por sucessivas reflexões. Os modos longitudinais do campo eletromagnético dentro do ressonador são aqueles em que o campo elétrico apresenta nós sobre os espelhos, como esquematizado na Figura 4. Em um ressonador de comprimento  $L$ , os modos terão comprimentos de onda cujos múltiplos inteiros de seus semi-valores seja igual a  $L$ , ou seja,  $L=n\lambda/2$  onde  $n=1, 2, 3, \dots$

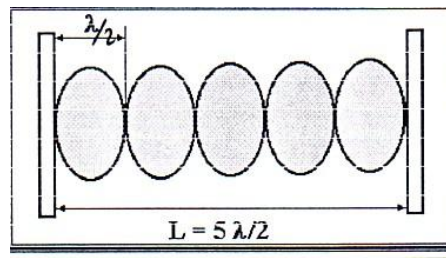


Figura 4. Modos longitudinais do ressonador<sup>[36]</sup>.

O ressonador plano paralelo mostrado na Figura 4, ao contrário do que possa parecer, provoca uma leve curvatura na frente de onda devido a perdas por difração nas bordas dos espelhos ou do elemento ativo. Espelhos com raios de curvatura iguais possuem a cintura do feixe no centro do ressonador. Ressonadores com um dos espelhos planos apresenta a cintura do feixe na superfície deste espelho. A maioria dos espelhos curvos feitos para *laser* apresentam a outra superfície plana. Assim, este espelho comporta-se como uma lente divergente (no caso de espelhos côncavos) ao ser atravessado pelo feixe *laser*. Este pode em alguns casos ser muito importante, e deve ser levado em conta. A Figura 5 demonstra a distribuição espacial da radiação para algumas configurações de ressonadores estáveis.

As posições relativas dos espelhos, assim como seus raios de curvatura, definem a geometria do feixe que sai do ressonador, e como esse se propagará até a aplicação.

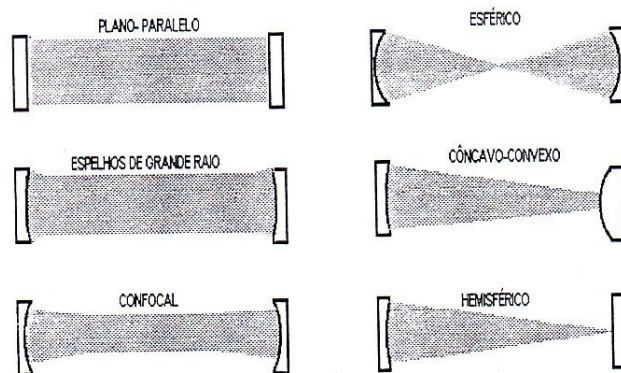


Figura 5. Ressonadores estáveis<sup>[36]</sup>

## ***MODOS DE OPERAÇÃO***

Existem dois modos de funcionamento, ou seja, dois regimes “temporais” fundamentais de operação de um sistema *laser* baseados na maneira como o elemento ativo é bombeado pela fonte de alimentação: regime de operação contínuo (CW) e o regime de operação pulsado<sup>[36]</sup>.

No regime de operação CW, a emissão se dá na forma de um feixe de potência (e forma espacial) constante, que não varia com o tempo (a inversão de população é estacionária), durante todo o período de radiação. A única variável controlada pelo operador é a potência, que pode ir desde zero até a um máximo que é característico de cada equipamento.

O regime de operação pulsado (free-running mode), onde a emissão da luz é intermitente, é necessário o entendimento da escala do tempo e da escala de potência.

O *laser* pode ser pulsado em alta ou baixa frequência, em que a taxa de repetição de pulso ( $TR_p$ ) ou quantidade de pulsos por segundo é a frequência dos pulsos em 1s.

Duração temporal do pulso ( $\Delta t_p$ ), largura temporal ou largura de pulso ou tempo de duração do pulso (medida em s) é o intervalo de tempo de dura o pulso.

Estes intervalos têm como características serem regulares.

Tempo de exposição ( $t_e$ ) medido em (s), para quantificar o tempo de duração da exposição da amostra ao *laser*, ou seja, tempo total da interação.

Portanto, a  $TR_p$  é condicionada à capacidade do meio amplificador de retornar ao equilíbrio térmico entre dois pulsos. Trata-se de um problema de energia durante o bombeamento; por este motivo é que as  $TR_p$  geralmente variam em uma escala de 1Hz a 100Hz<sup>[39]</sup>.

A técnica de encurtamento da  $\Delta t_p$  por chaveamento-Q foi demonstrada pela primeira vez em 1962, e resultou em pulsos de ns ( $10^{-9}$ s) e  $P_{\text{pico}}$  ( $10^6$  W) em megawatts<sup>[40]</sup>.

O chaveamento Q (qualidade) melhora a qualidade da emissão estimulada dentro da cavidade ressonante do *laser*. O chaveamento-Q (Q-switching) do *laser* impede que os fótons que poderiam induzir o decaimento, cheguem até o espelho, amplificando e estimulando toda a população armazenada. Isto significa que em comparação com o regime CW, o chaveamento permite um acúmulo maior de elétrons no estado excitado, com o objetivo de causar um decaimento de população muito maior e de uma única vez, gerando uma energia maior.

Nos *lasers* de regime de operação pulsado, a indução do pulso pode ser elétrica, variando sua potência “on and off”, ex: um Chopper (modulador mecânico, célula Kerr, célula de Pockels<sup>[41]</sup>, etc.). Os interruptores acústico-ópticos são outros dispositivos de desencadeamento de Q-switching. O princípio se baseia na formação de uma rede de difração.

Hargrove et al.<sup>[42]</sup> usando um *laser* de HeNe demonstraram a técnica de travamento de modos (mode-locking). Esta técnica de encurtamento da  $\Delta t_p$  consiste no controle dos modos de oscilação permitidos na cavidade ressonante.

Quando não há nenhum tipo de controle sobre os modos permitidos, usualmente o *laser* apresenta uma saída instável devido à interferência entre os modos oscilantes. Normalmente as fases de tais modos são independentes entre si. Sob determinadas condições, essas ondas podem ter uma relação de fase fixa entre si. Esta modulação irá impor uma relação de fase dos modos que oscilarem, que corresponderá a um trem de pulsos, onde uma seleção natural faz sobreviver o pulso mais bem adaptado<sup>[43]</sup>.

O travamento de modos modula as perdas do *laser* numa mesma frequência  $\nu = \pi c/L$ , onde  $L$  é a distância entre os dois espelhos da cavidade ressonante. Como consequência, a emissão não será contínua, mas na forma de um trem de pulsos cujo período é o tempo de vôo na cavidade de ida e volta e cuja potência de pico será semelhante à potência do regime CW multiplicada pelo tempo de repetição e dividida pela duração de pulso.

Em 1965 Mocker e Collins, demonstraram o travamento de modos passivo de um *laser* de rubi através de um absorvedor saturável, ou seja, a estimulação moduladora é via interação não-linear da intensidade do pulso intracavidade com certos componentes no ressonador<sup>[44]</sup>.

Demaria et al. em 1966 conseguiram pulsos menores que ns através de um travamento de modo passivo de um *laser* de Nd:Vidro<sup>[45]</sup>.

O acoplamento de modos de oscilação ativo é aquele onde o modulador está localizado dentro da cavidade e é acionado externamente, o travamento de modos de operações passivo é aquele onde a própria luz do *laser* aciona um elemento óptico não-linear.

Spence, D. E. et al. em 1991 descobriram que os *lasers* de  $Ti:Al_2O_3$ <sup>[46]</sup>, podem apresentar um travamento de modos dinâmico espontâneo sem o uso de um absorvedor saturável. O efeito é baseado na ocorrência da autofocalização pelo índice de refração dependente da intensidade do cristal de  $Ti:Al_2O_3$ . Em combinação com a abertura saturável, o ganho round-trip é aumentado a intensidades mais

altas, já que mais luz é focada e passa através da abertura dentro do ressonador óptico<sup>[43]</sup>.

Zhou et al. em 1994 obtiveram pulsos de 21 fs de duração de um *laser* de Ti:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[47]</sup>.

A automodulação toma lugar utilizando um dos dois esquemas chamado modulação com lente Kerr (KLM – Kerr Lens Mode-Locking) ou Modulação com Espelho Semicondutor de Absorção Saturável (SESAM- Semicondutor Saturable Absorber Mirror). Estas são extremamente rápidas, gerando de pulsos de fs e apresentam a possibilidade de se combinar com uma série de *lasers* sólidos<sup>[48]</sup>.

O KLM é um verdadeiro marco no desenvolvimento dos USPLs (Ultrashort Pulse *Laser*) sólidos.

Tipicamente tais ressonadores produzem pulsos abaixo de 100 fs, com energia de pulso de nJ e taxa de repetição da ordem de 10<sup>8</sup> Hz<sup>[36]</sup>.

Quando os *lasers* de pulsos ultracurtos foram inicialmente desenvolvidos, havia um limite de energia por pulso que poderia ser alcançado. Este limite vinha pelo fato do pulso curto, em tempo, ter uma potência mais alta (potência é energia dividida pelo tempo), ou alta intensidade ( $I=P/A$ ). A alta potência ou a alta intensidade desses *lasers* danificava o material usado para amplificá-lo<sup>[49]</sup>.

Para evitar este fenômeno e ainda atingir altas intensidades, Strickland e Mourou em 1985<sup>[50]</sup>, desenvolveram uma terceira técnica que consistiu em um sistema de Amplificação por Pulsos Chirped (CPA) que envolvia o alargamento do tempo do pulso, a amplificação do pulso e a compressão do mesmo para seu tempo de pulso inicial. O resultado foi um aumento da potência do pulso por meio de um aumento de sua energia, além de seu estreitamento temporal proposto nas técnicas iniciais.

Um sistema CPA (Chirped Pulse Amplification) acresce ao pulso um chirp que tem a frequência ou cor que muda durante o tempo de pulso. O compressor então remove este chirp para reaver o pulso curto amplificado<sup>[51]</sup>.

Portanto, na técnica CPA, o pulso é alargado temporalmente, diminuindo sua potência e conseqüentemente diminuindo a sua intensidade abaixo

do limiar de dano do meio de ganho e elementos ópticos do amplificador e evitando a destruição do sistema.

Este alargamento da  $\Delta t_p$  para os ou ns, com conseqüente diminuição da  $P_{\text{pico}}$ , torna possível a utilização de amplificadores de estado sólido, com capacidade de armazenamento de energia superior à dos amplificadores que utilizam corantes. A amplificação do pulso é induzida e o pulso inicial de  $E_p \sim nJ$ ,  $\Delta t_p \sim 100$  fs e  $P_{\text{pico}} \sim 10^5$  W é amplificado, podendo atingir intensidades superiores a  $10^{18}$  W/cm<sup>2</sup> após a recompressão<sup>[52]</sup>.

Assim, para pulsos ultracurtos, a técnica CPA torna possível a eficiente extração da energia de materiais com alta capacidade de armazenamento, sem incorrer em efeitos não-lineares associados a altas intensidades<sup>[49]</sup>, possibilitando sistemas de altíssima intensidade com potência média superior a 1 W<sup>[53]</sup>.

O uso de um sistema CPA impede a danificação do material amplificador, pois as fases relativas e as amplitudes dos vários modos oscilantes, são mantidas constantes no tempo.

A técnica CPA, aliada aos novos *lasers* de estado sólido operando no regime de fs, que surgiram no início da década de 80 (em decorrência do surgimento de meios de ganho com grandes larguras de banda de emissão), propiciaram a integração de sistemas que resultaram em *lasers* de bancada de laboratório com potências de pico na faixa de TW<sup>[49]</sup>.

Martinez et al. demonstraram em 1987<sup>[54]</sup> experimentalmente que compressores baseados em grades de difração poderiam ser usados em conjunto como alargador-compressor, uma vez que a dispersão negativa introduzida por um deles compensava exatamente, em todas as ordens, a dispersão positiva introduzida pelo outro. Para que esta compensação ocorra, podem ser utilizadas grades idênticas com o mesmo espaçamento entre si e os mesmos ângulos de incidência, porém em arranjos paralelos e antiparalelos.

Apesar deste conjunto alargador-compressor com grades de difração ser compensado para todas as ordens de dispersão o mesmo não acontece quando entre o alargador e o compressor é adicionado um sistema de amplificação com elementos ópticos dispersivos. Neste caso, o pulso recomprimido passa a possuir

uma  $\Delta t_p$  superior à do pulso inicial e a tecnologia busca equipamentos onde o chirp residual seja o menor possível.

O surgimento de meios de ganho de estado sólido com grande largura de banda (Ti:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Cr:LiSAF), e da técnica CPA, possibilitou a extração de muito mais energia do que os sistemas anteriores.

Os meios sólidos apresentam pequenas não-linearidades, como conseqüência, ocorre uma menor deformação do pulso durante sua amplificação.

Desde a demonstração inicial da CPA por Strickland et al. em 1985<sup>[50]</sup>, foram estudadas várias combinações de meio ativo e CPA para obtenção de pulsos de altas intensidades. O oscilador principal é um *laser* com o meio de ganho sólido, com suas bandas de emissão largas maiores do que as de terras-raras em vidros.

### II.3.b. Tecnologia de Femtossegundos – O Sistema USPL T<sup>3</sup>

Um sistema CPA é composto de um oscilador principal, um alargador de pulsos, um ou mais amplificadores, e um compressor de pulsos, e está esquematizado na Figura 6.

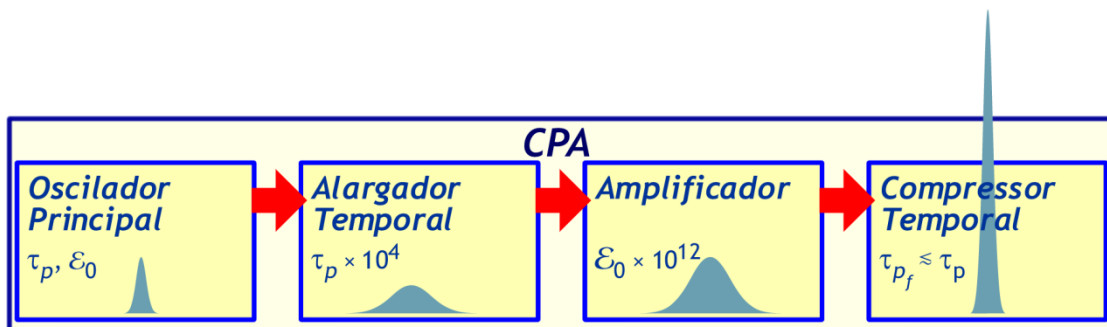


Figura 6. Módulos básicos de um sistema CPA. O pulso gerado no oscilador principal, com energia  $\mathcal{E}_0$  e largura temporal  $\tau_p$ , é alargado temporalmente por um fator até  $10^4$ , em seguida é amplificado até  $10^{12}$  vezes, e então é comprimido para aproximadamente a largura temporal inicial<sup>[51]</sup>.

#### OSCILADOR PRINCIPAL

O oscilador principal, também chamado gerador de semente (seeder), gera um trem de pulsos ultracurtos utilizando o regime de operação de travamento dos modos por lente Kerr (KLM). Deste trem de pulsos, criado por um cristal de

Safira dopado com Titânio, que emite luz no infravermelho próximo, será selecionado um pulso semente que será injetado no CPA para sofrer amplificação.

A escolha destes cristais é por sua característica de produzir uma banda larga em frequência, essencial para pulsos ultracurtos.

O feixe é invisível aos olhos. Cartões IV, visores IV, câmaras CCD são usados para seguir o feixe de lugar para lugar. Câmaras CCD são sensíveis a luz e portanto podem ser usados para alinhamento e fotografia.

Os cristais de  $Ti:Al_2O_3$  podem ser excitados por luz verde. Inicialmente, o bombeamento era feito por um *laser* de Argônio CW, operando em 5 W e exigindo uma infra-estrutura contando com linha de alta tensão e refrigeração de água a alta pressão, extremamente ineficiente. Nos últimos anos, o *laser* de Argônio foi substituído pelo *laser* de Nd:YAG ou Nd:YVO usado como dobrador de frequência e a luz obtida é de 532 nm, ou seja, verde .

### ***AMPLIFICAÇÃO DE PULSO CHIRPED - CPA (Chirped Pulse Amplification)***

#### ***Módulo 1 do CPA - ALARGAMENTO***

Inicialmente o pulso é alargado temporalmente por um fator de 500. O processo de alargamento acresce ao pulso o chirp e portanto sua frequência ou cor muda durante o tempo de pulso. O pulso fica então com a potência e a intensidade baixas o suficiente para evitar dano no cristal. O alargador usa uma grade de difração para espalhar as cores da banda do pulso curto no espaço. Um espelho no alargador reflete este feixe espalhado de volta para a grade de difração, abaixo do feixe original. Uma vez que a cor do pulso curto é espalhada no espaço o desenho do alargador permite que certas cores viagem em um tempo menor que as outras. A última reflexão da grade de difração coloca novamente as cores de volta juntas no espaço. No entanto, neste caso as cores no final da banda chegam mais tarde que as outras cores no outro final e com isso o pulso curto alargado no tempo, se transforma num pulso longo. O alargador, de acordo com a eficiência da grade de difração, pode transmitir, no máximo, até a metade da energia que entra.



## ***Módulo 2 do CPA – AMPLIFICAÇÃO***

Existem basicamente dois esquemas de amplificação de pulsos: amplificação regenerativa, na qual o pulso fica aprisionado numa cavidade *laser*, e amplificação multipasso, na qual não existe cavidade, apenas o meio de ganho sob bombeamento. Amplificadores regenerativos são baseados em ressonadores *laser* que armazenam energia pelo controle do fator de qualidade do ressonador (técnica de chaveamento Q). O amplificador multipasso representa o conceito mais simples de amplificação. Nele, o pulso passa uma ou mais vezes por um meio de ganho sob bombeamento que não está num ressonador.

Diferentemente do amplificador regenerativo, como há um número pequeno de passos pelo meio de ganho (no caso extremo há apenas uma passagem), busca-se obter a maior amplificação possível, preservando suas características temporais e espaciais. Por este motivo, o meio de ganho é um bastão cujo comprimento é estipulado em função do ganho desejado, e cujo diâmetro depende do limiar de dano do material, da sua não-linearidade e da intensidade do pulso amplificado.

## ***Módulo 3 do CPA – COMPRESSÃO***

Como último passo do esquema da amplificação do pulso chirped, o pulso amplificado deve ser comprimido para remover o chirp e reter o pulso curto no tempo. As grades de difração do compressor (e suas dimensões) devem ser escolhidas em função das potências e intensidades a serem atingidas após a amplificação dos pulsos, que também determinam se é necessário encapsular o compressor em vácuo ou alguma atmosfera com maior limiar de ruptura dielétrica, para que o pulso recomprimido não crie plasma e nem sofra dispersão e automodulação de fase.

Com o rápido avanço na tecnologia dos compressores, a produção de um sistema compacto, portátil e de baixo preço está quase se tornando realidade.

### ***II.3.c. LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy)***

A LIBS (*Laser Induced Breakdown Spectroscopy* – Espectroscopia de Ruptura Induzida por *Laser*) é uma técnica espectroanalítica que emprega a

microamostragem por ablação a *laser* e subsequente excitação dos espécies presentes no microplasma durante a ablação ou imediatamente após esta<sup>[55]</sup>, e está esquematizada na Figura 7<sup>[55]</sup>.

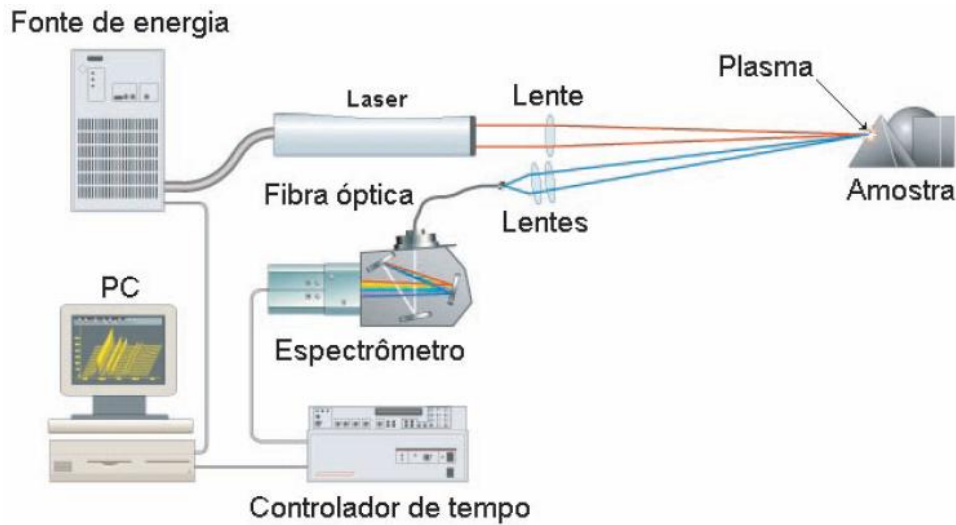


Figura 7. Arranjo experimental da técnica LIBS

Nesta técnica, pulsos de um *laser* são focalizados sobre a amostra que se deseja analisar, e a sua intensidade faz com que as moléculas sejam dissociadas em seus constituintes atômicos, moleculares e iônicos devido à ruptura de ligações. Após esta ablação, estes elementos são excitados pelo *laser*, formando um plasma.

O processo do início do plasma é conhecido como ignição, onde ocorre emissão termo-iônica (para excitações por *laser* de pulso curtos, na região de femtossegundos) ou induzida por ionização multifotônica (para excitações produzidas por *laser* emitindo no UV, ou para pulsos ultracurtos, de pico ou femtossegundos).

Esse processo é seguido por uma avalanche eletrônica provocada por colisões entre os elétrons livres acelerados e elétrons ligados aos átomos<sup>[56]</sup>.

Posteriormente à avalanche, o plasma sofre um aquecimento promovido pela absorção do *laser* pelos componentes do plasma e se expande de forma adiabática.

A nuvem formada, denominada pluma, é o fenômeno que ocorre devido à blindagem que se forma às interferências externas, pois as cargas elétricas são

distribuídas e há a anulação da carga total, formando um plasma quasi-neutro, como é conhecido<sup>[57]</sup>.

Em geral a técnica LIBS emprega um feixe de *laser* pulsado, de alta irradiância, da ordem de GW/cm, que é focalizado sobre a superfície da amostra, promovendo a formação de um plasma de alta temperatura, geralmente entre 10.000 a 20.000 K. Durante a relaxação, os átomos, íons e fragmentos de moléculas excitados no plasma emitem um espectro de emissão característico do material volatilizado da amostra.

A técnica LIBS tem sido empregada com certa facilidade em análises qualitativas, mas requer esforço considerável em análises quantitativas, face às dificuldades de calibração.

Quando comparada a técnicas espectroanalíticas bem estabelecidas, como FAAS e ICP-OES, a técnica LIBS é muito versátil e apresenta as seguintes características:

- permite análises rápidas (0,5 min.) e diretas *in situ*;
- necessita pequenas massas amostradas, geralmente entre 0,1 e 100 µg;
- pode dispensar totalmente ou simplificar o preparo da amostra;
- pode ser aplicada para análise de gases, líquidos e sólidos (condutores e não condutores);
- a análise direta de materiais de difícil dissolução é possível.

Outra característica da técnica LIBS é a possibilidade de fazer medidas à distância, possibilitando maior segurança ao analista em ambientes de alta periculosidade em locais inacessíveis a outras técnicas analíticas.

As características da técnica LIBS também tem sido exploradas para identificação de explosivos, assim como compostos químicos e biológicos perigosos pelas forças armadas americanas.

A maioria das aplicações de LIBS está direcionada para a análise de ligas metálicas, análises de materiais geológicos, monitoramento ambiental, aplicações biomédicas, análises de objetos de arte e peritagem criminal.

Um fator importante para o desenvolvimento de métodos na técnica LIBS é o estudo dos arranjos experimentais tais como configuração do sistema e dos parâmetros dos *lasers* empregados. Na técnica LIBS convencional, um único pulso *laser* é utilizado para os processos de ablação, formação do plasma e excitação dos átomos e fragmentos moleculares. Nesses procedimentos, as propriedades da amostra são também determinantes, dependendo do comprimento de onda e do tempo de duração do pulso, que pode variar de nanossegundos a femtossegundos, grande parte da energia do *laser* pode ser perdida no processo de ablação.

Os plasmas gerados por pulsos *laser* de diferentes durações temporais apresentam regimes diferentes de ignição e comportamento. Em geral, as temperaturas envolvidas nos plasmas gerados por pulsos de femtossegundos estão, no mínimo, uma ordem de grandeza acima daqueles gerados por pulsos de nanossegundos. Neste sentido, muita atenção tem sido dada ao efeito da duração do pulso em relação à interação *laser*-amostra. Em contraste com a interação com *lasers* de nanossegundos (ns), o qual é o regime temporal mais utilizado, a interação com *lasers* de femtossegundos (fs) é de natureza não térmica. Para os metais, a interação *laser*-amostra possui três limites interessantes, dependendo da razão entre o tempo de esfriamento dos elétrons ( $\tau_e$ ) e íons ( $\tau_i$ ) e a duração do pulso do *laser* ( $\tau_p$ ). Na ablação com duração de fs, no limite  $\tau_p < \tau_e < \tau_i$ , os elétrons não estão em equilíbrio térmico com o retículo cristalino no final do pulso do *laser*. A energia depositada no retículo excede a temperatura termodinâmica crítica, resultando na evaporação instantânea sem passar pela fase de fusão do material. Essa característica de ablação não térmica é particularmente interessante para os estudos de análise *in vivo*. Para pulsos da ordem de picossegundos, quando  $\tau_e < \tau_p < \tau_i$ , os elétrons entram em equilíbrio térmico com o retículo cristalino durante o pulso do *laser*, e a morfologia da superfície que sofreu ablação é determinada pela fusão, vaporização e solidificação. Para pulsos de ns, quando  $\tau_e < \tau_i < \tau_p$ , o material é ejetado na fase líquida e na fase gasosa. Outra característica recentemente evidenciada para técnica LIBS com regime de pulsos de femtossegundos é a eliminação quase completa dos intensos sinais de fundo (continuum) quando comparado ao uso da técnica com *lasers* de nanossegundos. A

avaliação desses efeitos de interação *laser*-amostra com pulsos ultracurtos é importante para obtenção de melhor discriminação espectral da técnica LIBS, objetivando-se o melhoramento de seus limites de detecção.

Um aspecto bastante relevante da ablação com pulsos ultracurtos é a sua não-seletividade, devida ao processo de ablação ser iniciado por uma ionização multifotônica. Isso faz com que qualquer material seja ablacionado por estes pulsos, seja ele condutor, isolante ou semi condutor. O limiar de ablação é sempre da ordem de  $1 \text{ J/cm}^2$ , fazendo com que diferentes materiais sejam ablacionados com a mesma facilidade, o que permite que a técnica de LIB-fs seja aplicada através de interfaces de materiais de naturezas dissimilares.

### III. METODOLOGIA

---

Para medirmos a migração dos elementos constituintes do amálgama, selecionamos dentes que foram seccionados de forma a obtermos uma superfície plana contendo amálgama e tecido dental (esmalte e/ou dentina). Nesta superfície foram feitas várias medidas de LIBS em posições diferentes sobre uma linha reta, sempre começando no amálgama, passando através da interface amálgama/tecido dental, terminando neste. A seguir os procedimentos adotados são descritos com detalhes.

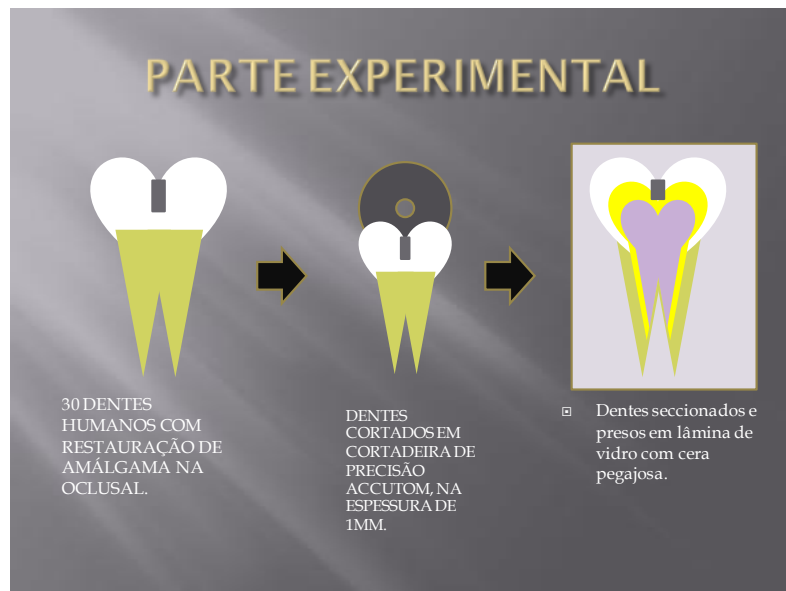
#### III.1. Preparo dos Espécimes

Para este estudo, foram utilizados 30 dentes molares humanos, sendo 14 decíduos com rizólise completa denominados dentes D01 a D14, e 16 permanentes denominados dentes P01 a P16. Todos os dentes portavam restaurações de amálgama, e foram cedidos pelo Banco de Dentes Humanos da Faculdade de Odontologia da USP, após a aprovação do Comitê de Ética em Pesquisa da FOU SP. Para as medidas foram utilizados apenas 26 dentes, 13 decíduos e 13 permanentes devido a alguns deles apresentarem intervalos de frações de milímetro entre o amálgama e o tecido dental (decorrente do corte dos espécimes), não permitindo que o mapeamento espacial dos elementos fosse feito de forma contínua através da interface amálgama/tecido dental.

Os dentes selecionados para este trabalho eram livres de cárie e continham restaurações de amálgama na face oclusal, com profundidade maior ou igual a 3 mm, características que foram observadas em microscópio óptico (60×) após seccionamento ocluso-cervical. Abaixo destas restaurações, alguns dentes apresentavam forramento, que variava em espessura de 0,5 mm a 2,0 mm. Este material forrador, em uma análise visual, é composto provavelmente óxido de zinco e eugenol ( $ZnO$  ou  $Zn_3(PO_4)_2$ ), o material mais empregado para tal fim.

Após a seleção, as amostras foram lavadas com água e sabão, e higienizadas com pedra pomes e escova de Robinson, em baixa rotação. As amostras selecionadas foram mantidas em ambiente úmido sob refrigeração (+4 °C) até o início dos experimentos.

Para o seccionamento ocluso-cervical dos dentes, os mesmos foram presos em uma placa de acrílico de 4 × 4 mm com cera pegajosa; em seguida, tal conjunto foi posicionado em suportes metálicos para possibilitar o seccionamento com cortadeira de precisão sob refrigeração (ACCUTOM 50, Struers, Londres, UK), como esquematizado na Figura 8. Foram realizados dois cortes paralelos com distância padronizada de 1 mm entre eles, de tal forma que cada dente originou uma amostra. As amostras obtidas foram fixadas com cera pegajosa em lâminas de microscópio, de forma a possibilitar seu manuseio, como exemplificado pela amostra extraída do dente decíduo D13 mostrada na Figura 9.



**Figura 8. ilustração do preparo dos espécimes**

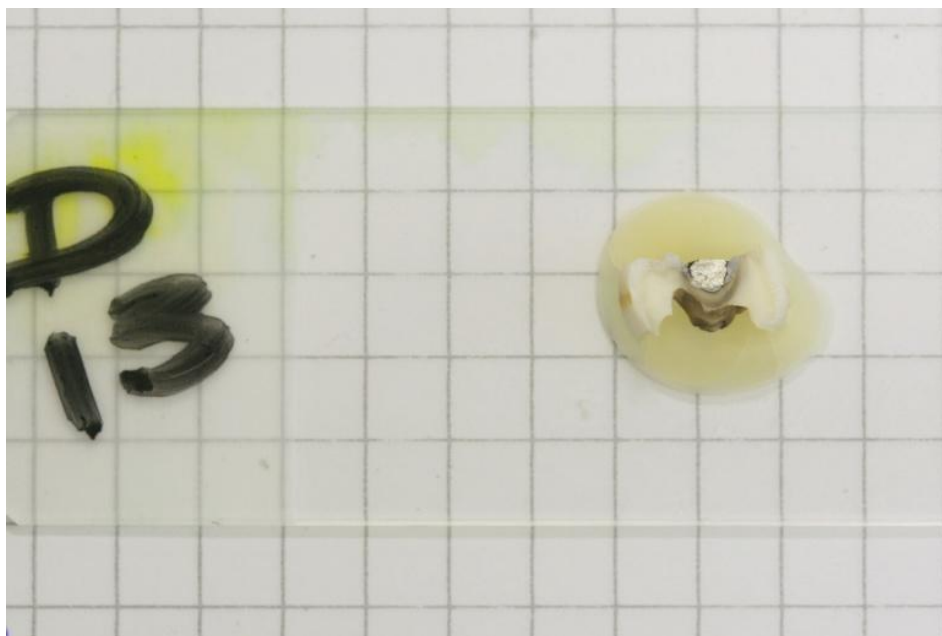


Figura 9. Foto do dente decíduo D13, seccionado e fixado à lâmina de microscópio. Ao redor do amálgama pode ser claramente observada uma região escurecida.

### III.2. Espectrometria de Emissão Óptica de Plasma (LIBS) Induzido por *Laser* de Pulsos Ultracurtos

A determinação da composição do amálgama e da migração dos seus elementos constituintes foi feita através de espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por *laser* de pulsos de femtossegundos – LIBS-fs. A utilização de pulsos ultracurtos deve-se à não seletividade da ablação pelos pulsos – tanto o amálgama quanto tecidos dentais são ablacionados com eficiência similar por pulsos ultracurtos, motivo que nos levou a selecionar este *laser* para fazer as medidas de LIBS neste matérias de natureza diferente.

Neste trabalho foram utilizados pulsos gerados por um sistema CPA<sup>[50, 51]</sup> de Ti:Safira (Titânio-Safira) composto por um oscilador principal gerando pulsos de 7 fs num trem de pulsos de 78 MHz (Rainbow, Femto*lasers*) e um amplificador capaz de operar em taxas de repetição sub-múltiplas de 1 kHz (Odin, Quantronix). Este sistema gerou pulsos ultracurtos centrados em 800 nm com duração de 30 fs FWHM, com energia máxima de 250  $\mu$ J, a uma taxa de repetição de 90 Hz, num feixe de 8 mm de diâmetro com fator de qualidade  $M^2$  inferior a 2. Os pulsos foram focalizados sobre as amostras por uma lente convergente com 75 mm de distância



focal, para uma cintura calculada de  $7.5 \mu\text{m}$ . As amostras foram posicionadas cerca de  $1 \text{ mm}$  antes do foco, para evitar a abertura de plasma da atmosfera circundante; nesta posição o raio calculado do feixe é  $55 \mu\text{m}$ , resultando numa intensidade de  $8.8 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$  para a máxima energia disponível no *laser*.

Para as irradiações o operador utilizou óculos de proteção para prevenção de acidentes<sup>[58]</sup>.

As lâminas de microscópio contendo as amostras foram fixadas a uma câmara de ablação, que por sua vez estava fixada a um translador de dois eixos ortogonais controlados por computador que realizavam movimentos periódicos, com frequências diferentes, nas direções X e Y indicadas na Figura 10. O *laser* incidiu sobre as amostras inicialmente na região de amálgama, formando um ângulo de aproximadamente  $45^\circ$  com suas superfícies, como indicado na Figura 10. Ambos os eixos do translador executavam movimentos de amplitude  $100 \mu\text{m}$  nas direções X e Y, varrendo áreas de  $100 \times 100 \mu\text{m}^2$  durante 5 segundos enquanto o espectrômetro adquiria 450 leituras para, somando-as, construir o espectro de LIBS desta área. Após estes 5 segundos, a amostra era deslocada por  $100 \mu\text{m}$  na direção X para que fosse adquirido o espectro de LIBS de uma nova área, mais próxima da interface amálgama/tecido dental. Este procedimento de aquisição de espectro de LIBS e deslocamento por  $100 \mu\text{m}$  foi repetido até atravessar a interface e entrar por pelo menos  $1 \text{ mm}$  no tecido dental.

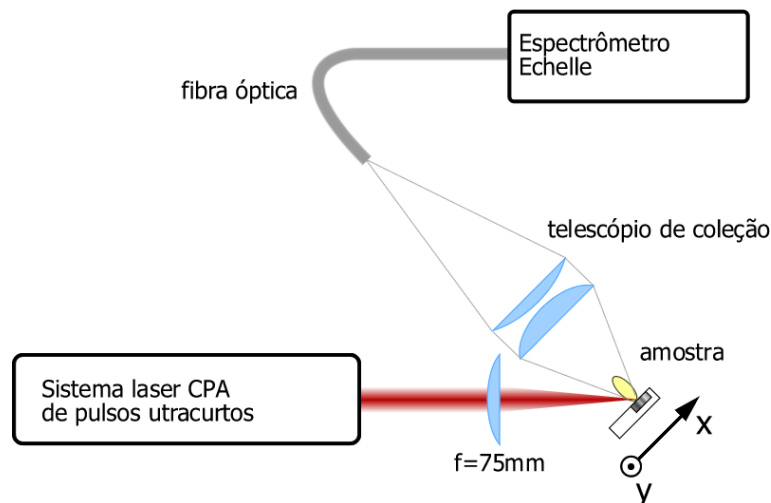


Figura 10. Esquema da montagem experimental para as medidas nos dentes.

Para a aquisição do espectro de LIBS, foi montado um telescópio composto por lentes de sílica fundida para garantir transmissão de luz abaixo de 300 nm. Foram utilizadas uma lente de 5 cm de distância focal para maximizar o ângulo sólido de coleção da emissão de plasma, e outra lente de 12,5 cm de distância focal para casar a injeção de luz na fibra do espectrômetro com a sua abertura numérica. O eixo longitudinal do telescópio foi alinhado com a direção de emissão do plasma (normal à superfície das amostras), como mostrado na Figura 10.

Para a aquisição dos espectros de LIBS foi utilizado um espectrômetro do tipo Echelle (ESA 3000, LLA Instruments GmbH) equipado com óptica Echelle com 25 cm de distância focal e 1:10 de abertura numérica, resultando num plano de imagem de  $24.5 \times 24.5 \text{ mm}^2$ . Este sistema oferece resolução máxima no intervalo de 200 a 780 nm com poder de resolução variando de 10.000 a 20.000. A dispersão linear por pixel varia de 5 pm em 200 nm até 19 pm em 780 nm. A calibração em comprimento de onda foi verificada usando linhas atômicas de Hg e Zn de lâmpadas de descarga sem eletrodos (EDL II System, Perkin Elmer). O detector é uma câmera ICCD, composta por uma matrix CCD Kodak KAF 1001 de  $1024 \times 1024$  pixels com “full frame” de  $24 \times 24 \text{ }\mu\text{m}^2$ , e um intensificador de imagem “microchannel plate” com 25 mm de diâmetro acoplado a um fotocátodo intensificador de UV. O sinal de imagem é digitalizado num intervalo dinâmico de 16 bits e processado por um computador industrial. A corrente de fundo da ICCD é automaticamente subtraída dos espectros medidos. Para todas as medidas apresentadas neste trabalho, os espectros foram medidos (gate) por 60 ns, a partir de (delay) 150 ns após os pulsos incidirem sobre as amostras. Estes tempos foram selecionados por apresentarem a melhor razão sinal ruído para os espectros obtidos.

Foram selecionados os 5 elementos principais do amálgama para serem rastreados (prata, cobre, mercúrio, estanho e zinco), e para cada um destes foram escolhidas as linhas mais intensas da base de dados do NIST<sup>[59]</sup>, mostradas na Tabela 1, para serem observadas. Para quantificar a migração dos elementos, mediu-se as áreas das linhas indicadas na Tabela 1, e para cada linha as áreas foram graficadas em função da posição na qual foram medidas, e a estes pontos foi

ajustada uma função do tipo erro<sup>[60]</sup>, e definiu-se a profundidade de penetração na qual a área de emissão da linha passou de 90% a 10% do valor medido no amálgama.

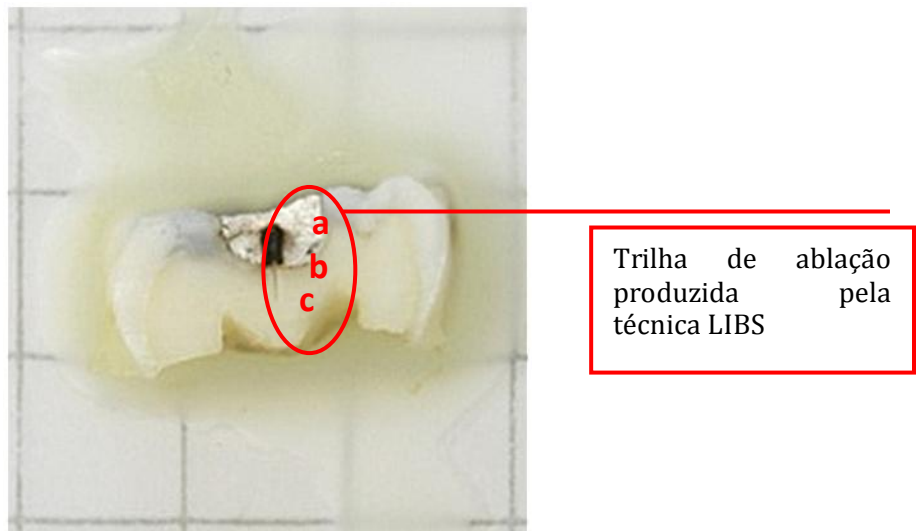
**Tabela 1. Comprimentos de onda selecionados para a quantificação dos elementos rastreados. Foram selecionadas as linhas mais intensas<sup>[59]</sup> dos elementos dentro do intervalo espectral medido pelo nosso espectrômetro.**

Elemento	Prata (Ag)	Cobre (Cu)	Mercúrio (Hg)	Estanho (Sn)	Zinco (Zn)
Linhas de emissão (nm)	224,641	223,008	253,652	283,998	206,2
	241,319	224,700	296,728	286,332	209,992
	243,778	324,754	398,393	303,412	330,258
	328,069	327,396	404,656		334,501
	338,289				
	520,908				

## IV. RESULTADOS

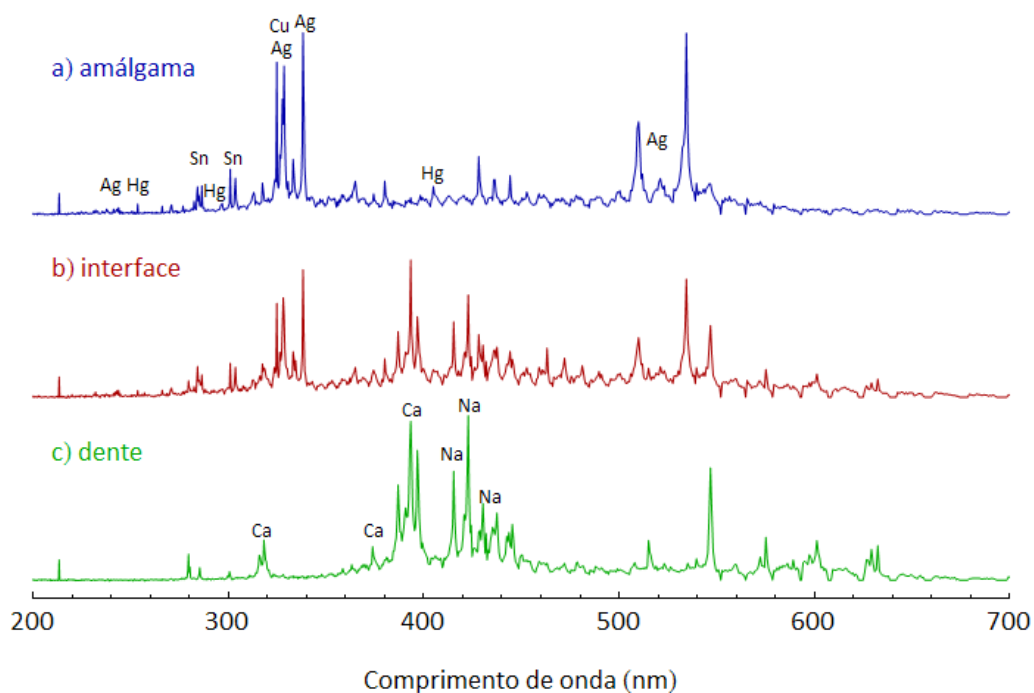
---

As medidas apresentadas foram efetuadas em dentes decíduos e permanentes. A figura 9 mostra o dente D01, decíduo, e nesta foto observa-se claramente o amálgama aplicado ao dente (região a). Também pode-se observar nesta foto a trilha da ablação, que iniciou-se no amálgama e prosseguiu em direção à interface (região b), em passos de 100  $\mu\text{m}$ , terminando na dentina (região c). No amálgama, ao redor da região ablacionada, nota-se um escurecimento, que está ausente na região ablacionada da dentina.



**Figura 11. Fotografia do dente decíduo D01 utilizado nos experimentos, onde é evidenciada a trilha de ablação promovida pela técnica de LIBS, onde foram realizadas as leituras.**

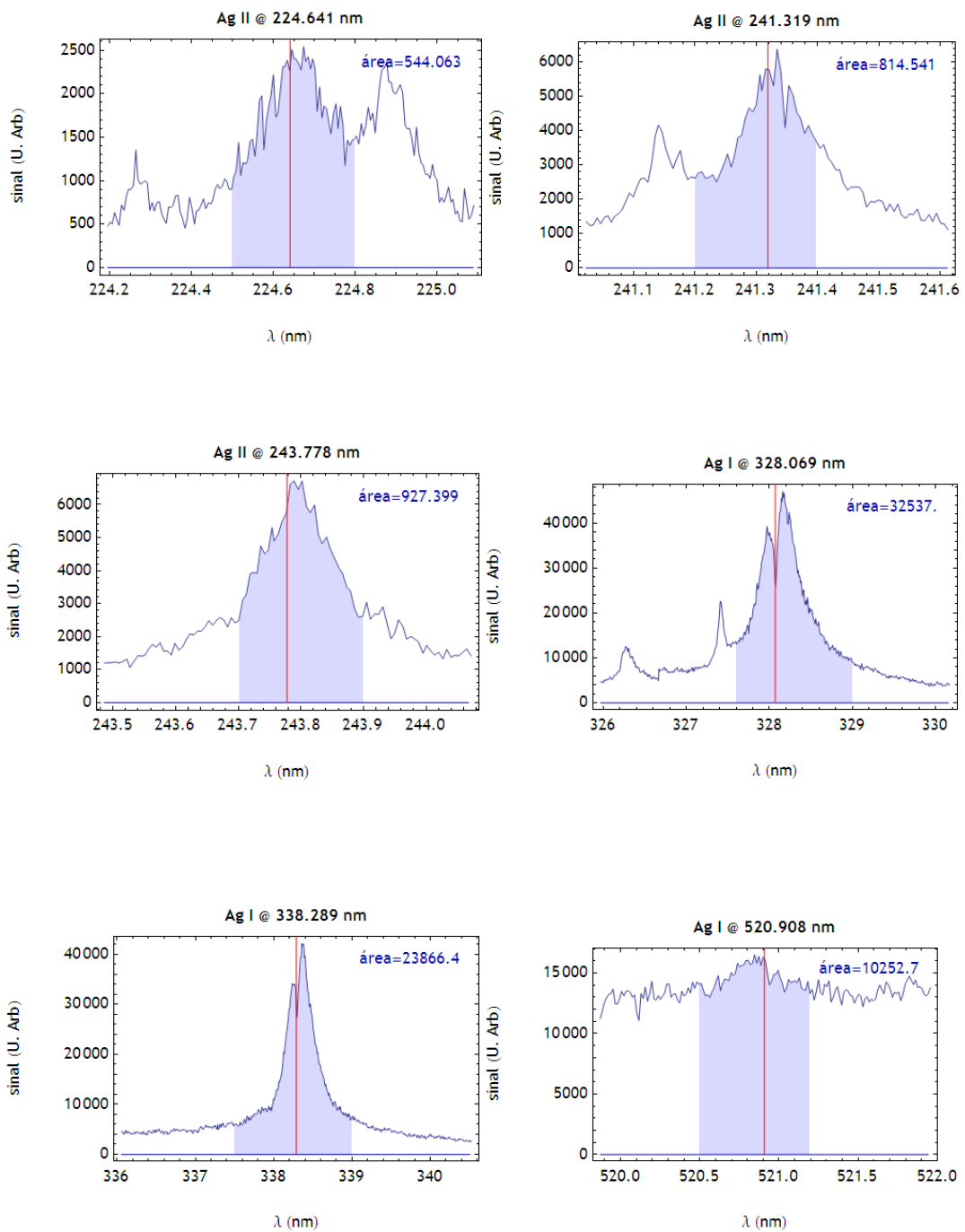
Na Figura 12 são apresentados espectros de plasma, originados nas regiões a, b e c indicadas na Figura 11, para comparação das linhas de emissão. Nesta figura notam-se muitas diferenças entre os espectros medidos nas regiões a e c, pois a maioria dos elementos que estão presente no amálgama não se encontram no dente, e vice-versa. No espectro b, medido na interface (transição), observam-se as linhas dos elementos presentes tanto no amálgama quanto no esmalte.



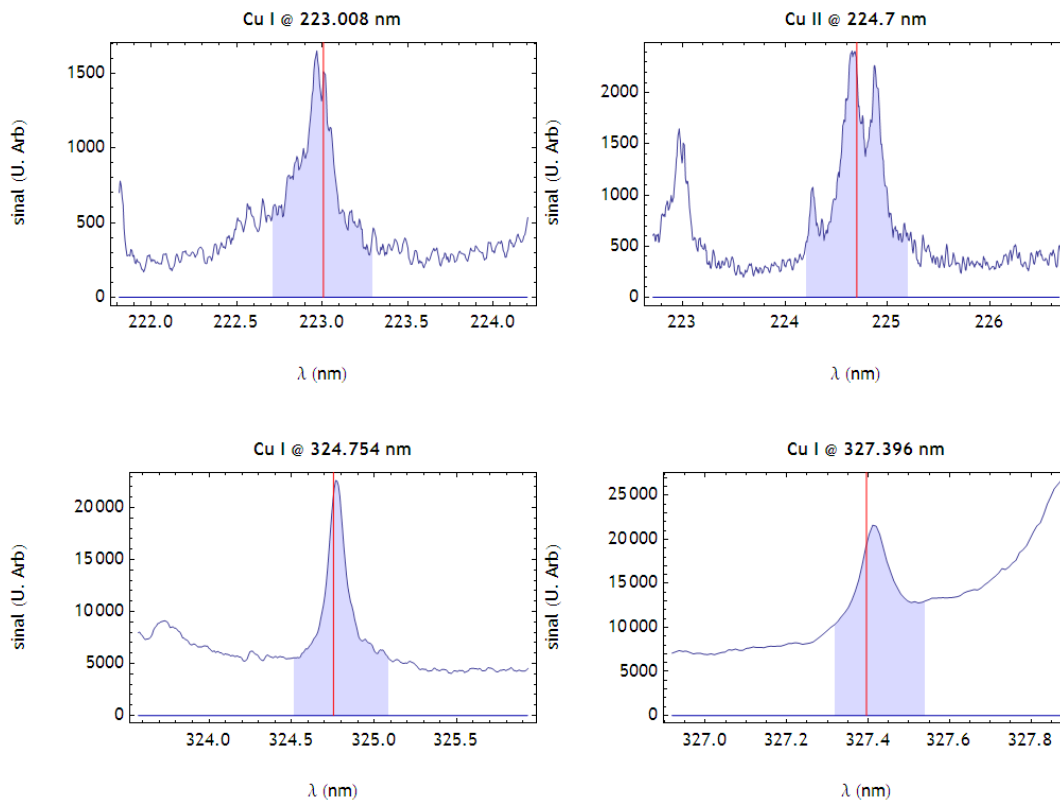
**Figura 12. Espectros de LIBS obtidos para ablações realizadas em: a) amálgama, b) na interface entre amálgama e dente e c) no dente. No espectro obtido na interface pode-se observar as linhas de emissão presentes tanto nos espectros da amálgama quanto do dente. Na figura, estão indicados os elementos responsáveis por algumas das linhas de emissão.**

Para a determinação da migração dos componentes do amálgama para o tecido dental, foram selecionadas várias linhas de emissão de cada elemento, indicadas na Tabela 1. Da Figura 13 à Figura 17 são mostradas todas as linhas de emissão observadas para cada elemento, para o dente permanente P14. Nestes gráficos, a região sombreada representa a área medida do pico de emissão. Todos os gráficos apresentados foram medidos em um ponto na região de amálgama, objetivando determinar a viabilidade da observação das linhas.

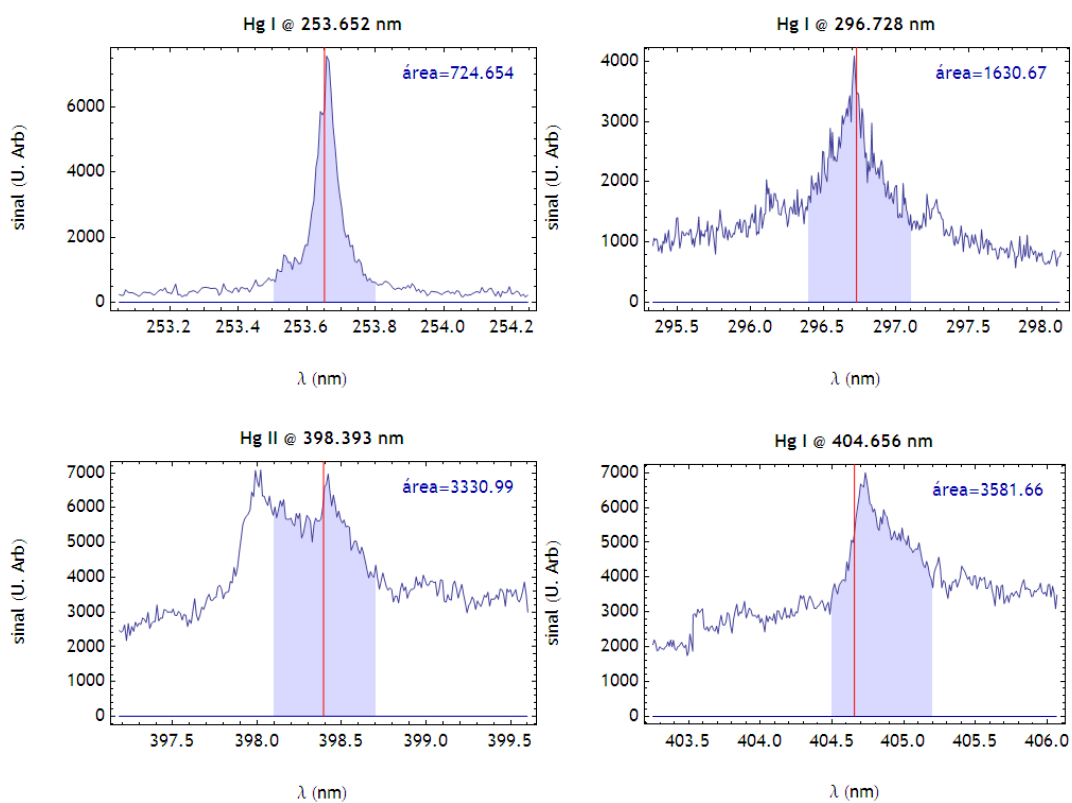
Nos gráficos da Figura 17 pode-se ver que não foi possível observar linhas de emissão do Zinco e, portanto, nas condições em que os experimentos foram realizados, não foi possível observar sua migração para o tecido dental.



**Figura 13.** Linhas de emissão da Prata observadas experimentalmente. Em cada gráfico a linha vermelha indica o comprimento de onda selecionado, e a região sombreada representa a área medida do espectro. Pode se observar que os picos de emissão estão bem resolvidos, alguns mostrando auto-absorção (em 328,069 nm e 338,289 nm), e o pico em 520,908 nm apresenta uma baixa razão sinal/ruído.

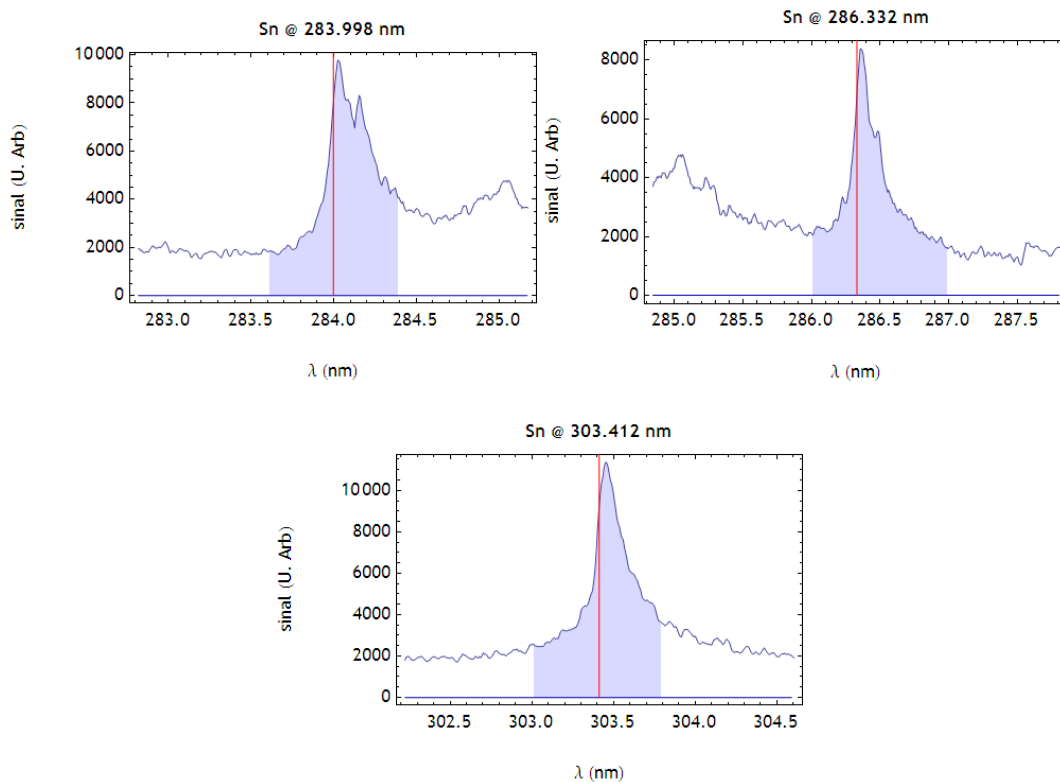


**Figura 14. Linhas de emissão do Cobre observadas experimentalmente. Em cada gráfico a linha vermelha indica o comprimento de onda selecionado, e a região sombreada representa a área medida do espectro.**

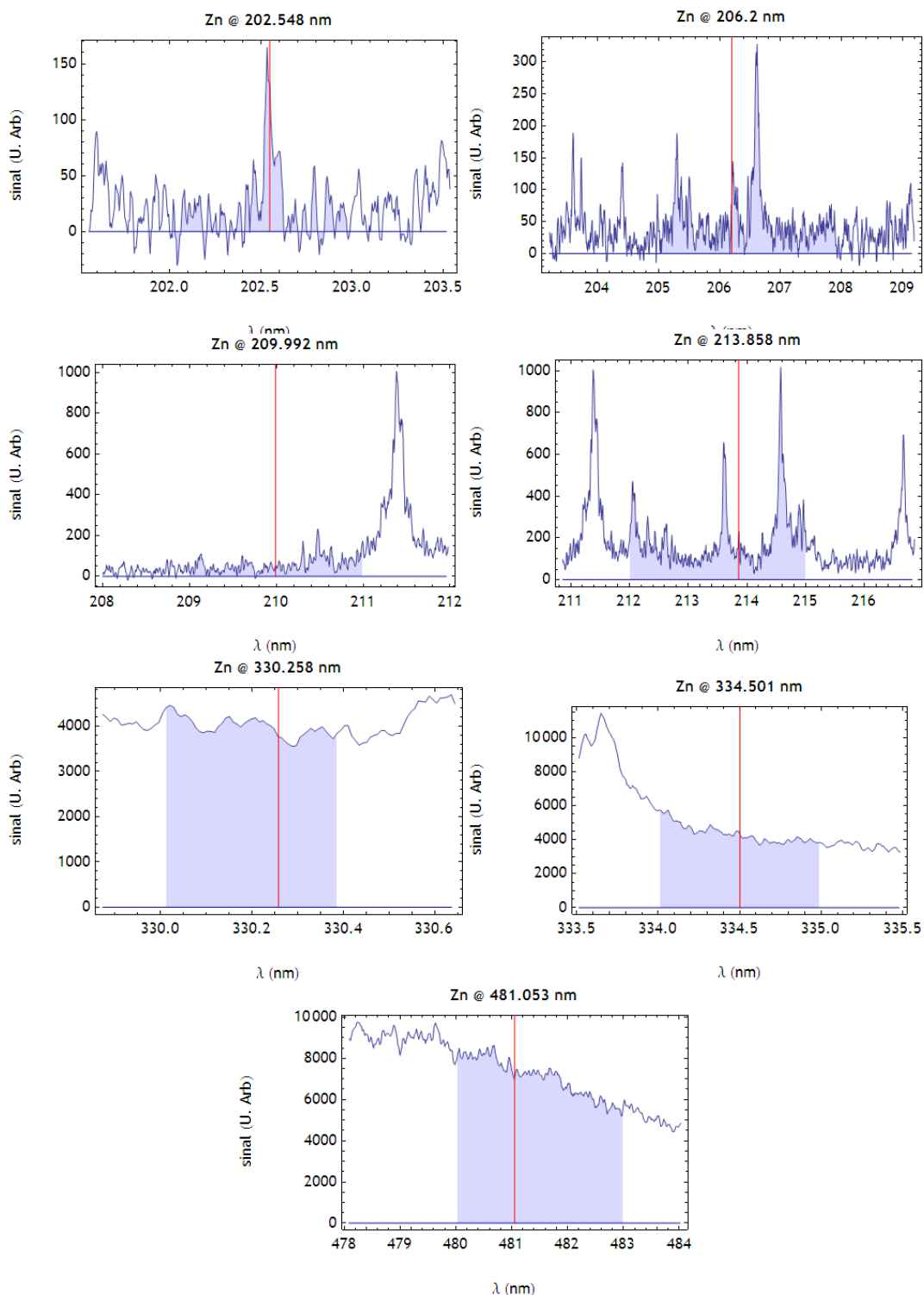


**Figura 15. Linhas de emissão do Mercúrio observadas experimentalmente. Em cada gráfico a linha vermelha indica o comprimento de onda selecionado, e a região sombreada representa a área medida do espectro. Os gráficos demonstram linhas bem definidas, indicando condições promissoras do experimento.**





**Figura 16** Linhas de emissão do Estanho observadas experimentalmente. Em cada gráfico a linha vermelha indica o comprimento de onda selecionado, e a região sombreada representa a área medida do espectro. Os picos de emissão para o estanho foram bem definidos, demonstrando boas condições de experimento.

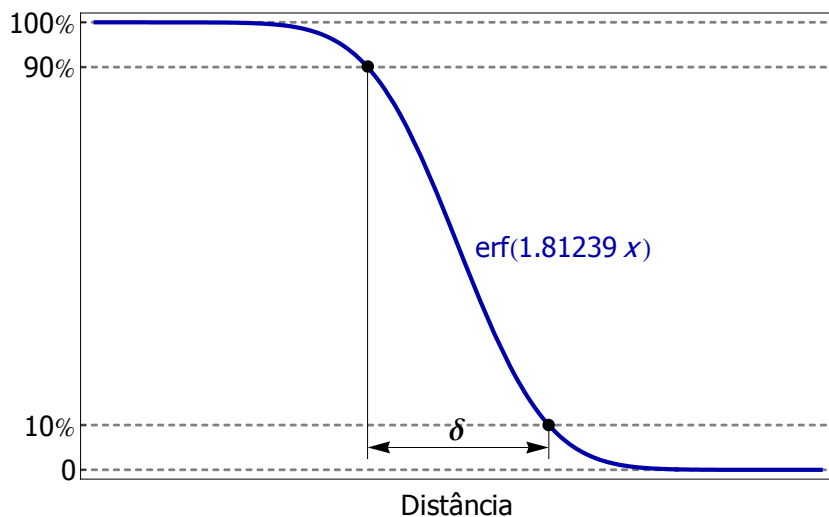


**Figura 17. Linhas de emissão do Zinco observadas experimentalmente. Em cada gráfico a linha vermelha indica o comprimento de onda selecionado, e a região sombreada representa a área medida do espectro. Nenhum pico de emissão do Zinco pôde ser observado acima do ruído, provavelmente em função da energia de pulso utilizada neste trabalho. Também é evidente, nas linhas de 334,501 nm e 481,053 nm, a presença da emissão de outros elementos como fundo de sinal, interferindo na detecção de Zinco.**

Para determinar a profundidade de penetração dos elementos, para cada linha de emissão de um determinado elemento, a área foi plotada em função da posição na qual foi feita a medida. A estes pontos experimentais, foi ajustada uma função  $f(x)$  do tipo Erro<sup>[60]</sup>:

$$f(x) = \frac{1}{2} a \operatorname{Erf}\left[1.81239 \frac{x - \xi}{\delta}\right] + b$$

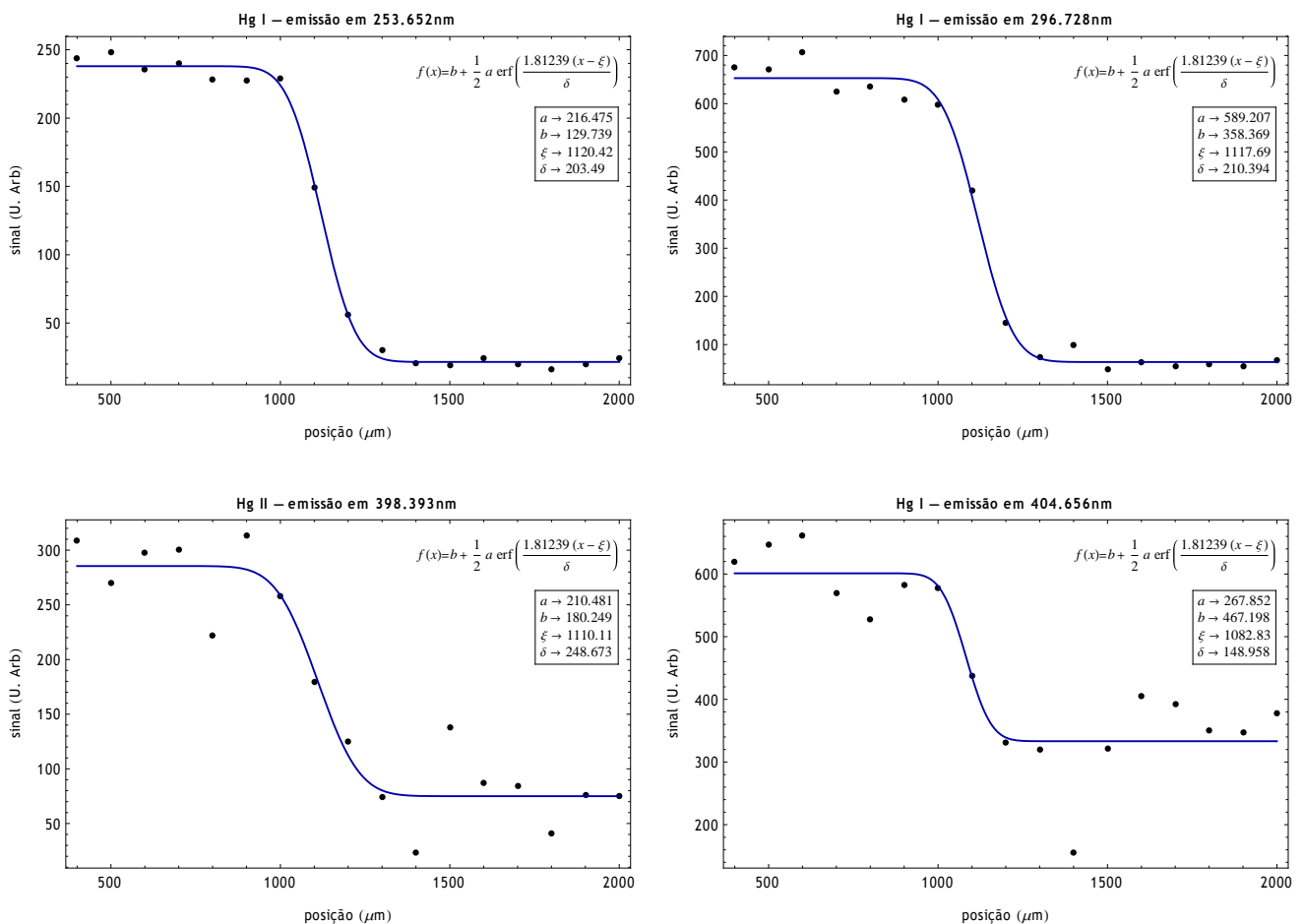
Nesta função, o fator 1.81239 que multiplica o seu argumento, faz com que o parâmetro de ajuste  $\delta$  seja a distância na qual a função varia de 90% a 10% de sua amplitude máxima, como mostrado na Figura 18, e foi *definido* como profundidade de penetração do elemento no tecido dental, medida através de uma determinada linha.



**Figura 18. Função Erro utilizada, indicando o parâmetro  $\delta$  utilizado para determinar a profundidade de penetração dos elementos constituintes do amálgama no tecido dental.**

Na Figura 19 são mostrados os dados obtidos para as linhas do mercúrio no dente decíduo D02, juntamente com os ajustes de função. Nos gráficos nota-se que os dados medidos para as linhas de emissão em 253,652 nm e 296,728 nm apresentam uma maior razão sinal/ruído (menor dispersão) do que os dados para as emissões em 398,393 nm e 404,655 nm, e isso pode ser em parte explicado referindo-se à Figura 15, onde vê-se que os picos para as duas linhas de menores comprimentos de onda estão mais bem definidos, resultando num sinal melhor. Em

cada gráfico a linha azul representa a função erro ajustada aos dados, e em seu canto superior direito está a expressão da função ajustada, e abaixo estão os parâmetros de ajuste; destes parâmetros, o de interesse é  $\delta$ , que indica quanto o mercúrio penetrou no esmalte. Pode-se ver que os valores obtidos para as linhas de emissão do mercúrio variam de 148,958  $\mu\text{m}$  a 248,673  $\mu\text{m}$ . A profundidade de penetração do elemento foi calculada como sendo a média dos valores obtidos para as linhas. Neste caso do mercúrio para o dente D02, este valor é  $(202.88 \pm 41.07) \mu\text{m}$ .



**Figura 19. Variação da área do pico das linhas de emissão do mercúrio (253,652 nm, 296,728 nm, 398,393 nm e 404,655 nm) em função da posição, para o dente decíduo D02. A linha representa a função erro ajustada aos dados experimentais, e no canto superior direito estão mostrados os parâmetros obtidos do ajuste.**

Na Tabela 2 estão mostrados os valores de profundidades de penetração medidos para todas as linhas de emissão de todos os elementos e as médias calculadas para cada elemento, para os dentes decíduos. Como já foi dito,

não conseguimos medir as linhas do Zinco, de modo que a tabela não apresenta dados referentes a este elemento. Na Tabela 3 os resultados são apresentados para os dentes permanentes.

Nota-se que, para os dentes nos quais há forramento entre o amálgama e o tecido dental (indicados em verde no topo de cada tabela), a profundidade de penetração é, de forma geral, maior que nos dentes nos quais o amálgama está em contato direto com o tecido dental. Isso nos indica que os forramentos utilizados nos dentes usados no presente trabalho são mais permeáveis aos elementos do amálgama do que o esmalte e a dentina.

Tabela 2. Valores das profundidades de penetração medidos para as linhas de emissão de cada elemento, nos dentes decíduos. As linhas de *valores médios* apresentam os valores calculados da média e do desvio padrão para a profundidade de penetração de cada elemento. Onde faltam valores, não foi possível medir a profundidade de penetração através da linha de emissão indicada. No topo da tabela, estão indicados em verde os dentes que possuem forramento entre o amálgama e o tecido dental.

Elemento	Linha	D01	D02	D03	D04	D05	D06	D07
Ag	224.641		141.236	419.995	135.049	172.063	136.925	157.792
	241.319		172.159	391.4	135.036	184.812	134.942	141.025
	243.778		177.169	387.397	149.127	166.139	133.772	154.95
	328.069	143.592	190.0609	358.791	103.498	259.645	140.671	145.803
	338.289	186.97	191.713	353.971	121.883	271.119	148.644	145.971
	520.908	142.281	136.461	199.07	96.3025	104.259	190.445	
Valores médios (µm)		157.61±25.43	168.13±23.92	351.77±78.57	123.48±20.33	193.01±62.68	147.57±21.68	149.11±6.99
Cu	223.008	95.1036	164.151	403.702	148.087	168.826	132.046	189.098
	224.700		148.828	402.771	153.654	172.117	131.324	162.789
	324.754	182.618	190.689	398		298.164	157.733	255.221
	327.396	114.513	186.899	354.16		287.028	147.698	324.031
Valores médios (µm)		130.74±45.96	172.64±19.73	389.66±23.80	150.87±3.94	231.53±70.67	142.20±12.82	232.78±72.20
Hg	253.652		203.49	424.79	162.733	131.109	102.296	127.567
	296.728		210.394	402.438	214.058	163.414	114.045	172.274
	398.393	259.709	248.673			192.687	96.6144	
	404.656	214.148	148.958	281.361	110.525	186.628	173.342	177.731
Valores médios (µm)		236.93±32.22	202.88±41.07	369.53±77.17	162.44±51.77	168.46±27.91	121.57±35.27	159.19±27.52
Sn	283.998		176.425	287.361		236.629	149.679	538.964
	286.332		182.473	276.299	171.194	267.151	174.198	506.218
	303.412		170.93	304.135	156.378	267.82	140.08	540.737
Valores médios (µm)			176.61±5.77	289.27±14.02	163.79±10.48	257.20±17.82	154.65±17.59	528.64±19.44

Elemento	Linha	D08	D09	D10	D11	D12	D14
Ag	224.641	335.441	296.17		523.295	164.392	176.614
	241.319	316.319	309.213	61.844	583.29	186.643	167.394
	243.778	329.996	313.239	60.065	573.433	183.588	183.323
	328.069	339.955	449.852		539.555	180.425	207.298
	338.289	352.346	471.756	62.603	560.005	164.248	230.053
	520.908	275.019	298.608		387.481	134.255	217.521
Valores médios (µm)		324.85±27.12	356.47±81.36	61.50±1.30	527.84±72.18	168.93±19.52	197.03±24.90
Cu	223.008	363.356	301.804	70.734	467.787	197.485	130.69
	224.700	326.784	291.949	64.397	518.886	197.513	162.985
	324.754	565.093	393.716	67.87	443.695	173.465	158.598
	327.396	509.508	421.846		456.129	115.132	181.183
Valores médios (µm)		441.19±114.26	352.33±65.18	67.67±3.17	471.62±33.01	170.90±38.87	158.36±20.88
Hg	253.652	319.554	342.118		461.527	179.689	135.792
	296.728	255.847	372.174		506.259	172.193	
	398.393	244.68		146.17	384.09	152.814	155.644
	404.656	284.929	232.706	140.501	601.629	198.927	153.695
Valores médios (µm)		276.25±33.48	315.67±73.40	143.34±4.01	488.38±90.82	175.91±19.07	148.38±10.94
Sn	283.998	155.088	213.454	73.341	397.039	164.611	196.644
	286.332	180.96	217.609		415.611	165.003	167.303
	303.412	167.067	220.27	64.72	392.048	152.478	185.179
Valores médios (µm)		167.71±12.95	217.11±3.44	69.03±6.10	401.57±12.42	160.70±7.12	183.04±14.79

Tabela 3. Valores das profundidades de penetração medidos para as linhas de emissão de cada elemento, nos dentes permanentes. As linhas de *valores médios* apresentam os valores calculados da média e do desvio padrão para a profundidade de penetração de cada elemento. Onde faltam valores, não foi possível medir a profundidade de penetração através da linha de emissão indicada. No topo da tabela, estão indicados em verde os dentes que possuem forramento entre o amálgama e o tecido dental.

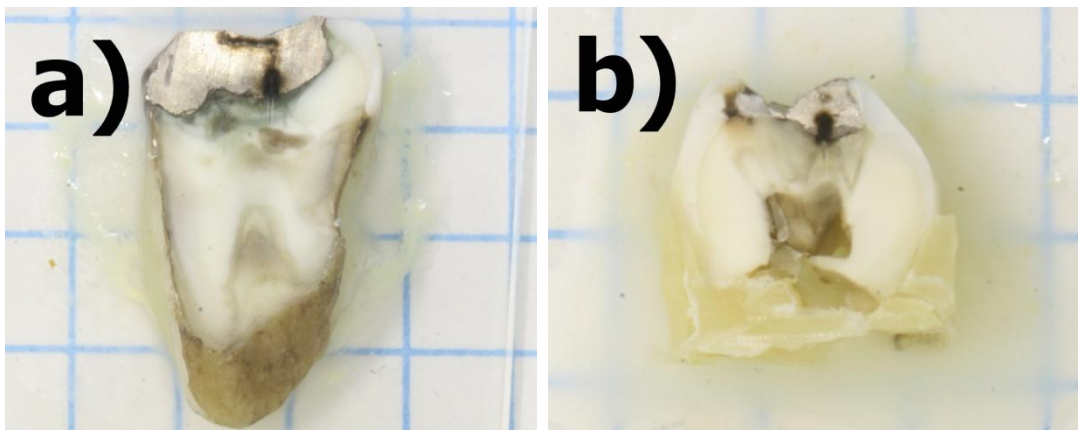
Elemento	Linha	P01	P02	P03	P04	P05	P07	P08
Ag	224.641	87.7348	339.237				318.794	193.062
	241.319	100.469	308.5		135.08		271.512	169.788
	243.778	92.0259	310.939					156.178
	328.069	103.949	397.372	141.22		103.373	249.432	255.279
	338.289	124.813	321.084			103.112	230.041	179.46
	520.908		259.352		95.2682		136.708	184.825
Valores médios ( $\mu\text{m}$ )		101.80 $\pm$ 14.40	322.75 $\pm$ 45.18	141.22	115.17 $\pm$ 28.15	103.24 $\pm$ 0.18	241.30 $\pm$ 67.18	189.77 $\pm$ 34.53
Cu	223.008		346.302		131.873	108.032	273.325	177.392
	224.700	80.7563	342.858		131.576		306.632	182.625
	324.754	133.119	309.425				244.756	179.945
	327.396	131.961	341.338			103.478	241.346	230.71
Valores médios ( $\mu\text{m}$ )		115.28 $\pm$ 29.90	334.98 $\pm$ 17.16		131.72 $\pm$ 0.21	105.76 $\pm$ 3.22	266.51 $\pm$ 30.35	192.67 $\pm$ 25.45
Hg	253.652	81.720	320.391		152.241		139.703	201.735
	296.728		261.314				298.258	191.851
	398.393		243.82			179.38	233.666	187.782
	404.656		330.262				213.187	179.708
Valores médios ( $\mu\text{m}$ )		81.720	288.95 $\pm$ 42.80		152.241	179.38	221.20 $\pm$ 65.32	190.27 $\pm$ 9.16
Sn	283.998	108.21	390.447		217.704		269.072	193.247
	286.332	96.1626	306.199		229.068		264.61	157.637
	303.412	109.208	304.101		210.575		259.291	186.333
Valores médios ( $\mu\text{m}$ )		104.53 $\pm$ 7.26	333.58 $\pm$ 49.26		219.12 $\pm$ 9.33		264.32 $\pm$ 4.90	179.07 $\pm$ 18.88

Elemento	Linha	P09	P13	P16	P11	P12	P14
Ag	224.641	238.625	296.868	178.225	331.213	145.865	476.183
	241.319	216.965	221.995	183.226	301.537	150.68	426.24
	243.778	219.883	199.533	190.448	309.1	138.547	414.469
	328.069	206.886	157.549	236.446	218.829	150.626	161.581
	338.289	206.902	137.596	230.188	247.77	151.296	279.95
	520.908	217.5		176.257		152.111	
Valores médios ( $\mu\text{m}$ )		217.79 $\pm$ 11.63	202.71 $\pm$ 62.30	199.13 $\pm$ 27.00	281.69 $\pm$ 46.64	148.19 $\pm$ 5.21	351.68 $\pm$ 128.73
Cu	223.008	255.773	164.932	212.186	295.12	150.918	436.428
	224.700	231.828	177.612	176.907	318.409	142.52	462.296
	324.754	217.001	168.573	241.967	258.758	153.632	371.542
	327.396	216.102	149.128	241.071	306.094	187.089	475.944
Valores médios ( $\mu\text{m}$ )		230.18 $\pm$ 18.53	165.06 $\pm$ 11.88	218.03 $\pm$ 30.71	294.60 $\pm$ 25.72	158.54 $\pm$ 19.61	436.55 $\pm$ 46.34
Hg	253.652	223.676	191.823	188.014	256.806	154.167	323.691
	296.728	211.48	117.695	196.503	124.881	140.314	352.724
	398.393	249.152	384.311		220.652	140.316	421.264
	404.656		371.18		200.431	152.209	467.415
Valores médios ( $\mu\text{m}$ )		228.10 $\pm$ 19.22	266.25 $\pm$ 132.36	192.26 $\pm$ 6.00	200.69 $\pm$ 55.66	146.75 $\pm$ 7.48	391.27 $\pm$ 65.19
Sn	283.998	220.019	105.94	209.315	154.112	138.429	648.831
	286.332	220.612		200.365	121.095	137.476	813.633
	303.412	227.652		208.66	180.889	142.369	695.82
Valores médios ( $\mu\text{m}$ )		222.76 $\pm$ 4.25	105.94	206.11 $\pm$ 4.99	152.03 $\pm$ 29.95	139.42 $\pm$ 2.59	719.43 $\pm$ 84.90

Tabela 4 apresenta a “profundidade de penetração” do amálgama como um todo, nos dentes decíduos e permanentes. Estes valores foram calculados considerando apenas os dentes sem forramento. No caso dos decíduos excluiu-se do cálculo a amostra D11, e para os permanentes excluiu-se a amostra P14. Os valores destas amostras foram excluídos dos cálculos das médias devido às suas discrepâncias dos demais, e não serem representativos. A amostra P14 apresenta uma grande região escura ao redor da restauração de amálgama, como pode ser visto na Figura 20a, indicando que a restauração pode existir há décadas, o que proporcionou a grande migração dos elementos do amálgama. Para o dente decíduo D11, mostrado na Figura 20b, não há um escurecimento tão evidente ao redor da restauração, apesar da grande penetração dos elementos do amálgama medida.

**Tabela 4. Profundidades de penetração médias do amálgama nos dentes decíduos e permanentes, desconsiderando aqueles que contém forramento e as amostras D11 e P14.**

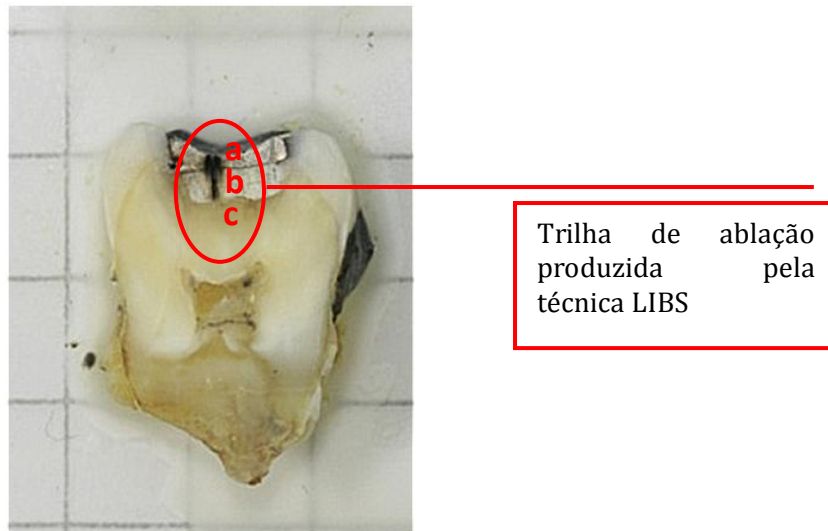
	<b>Média de <math>\delta</math></b>
Decíduos	196,74 $\mu\text{m}$
Permanentes	202,75 $\mu\text{m}$



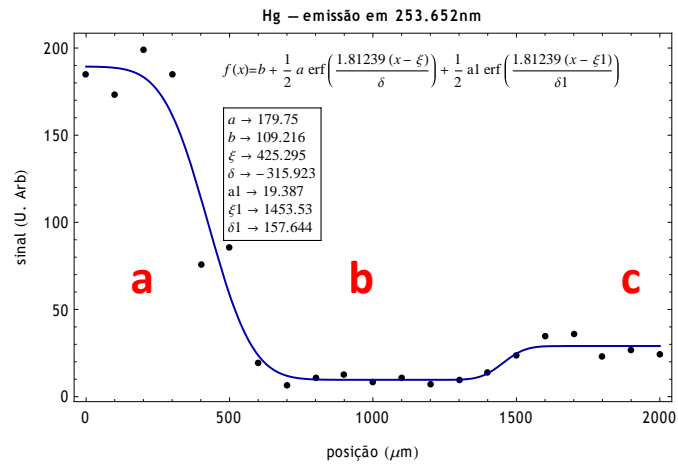
**Figura 20. a) Amostra P14, mostrando um grande escurecimento ao redor da restauração de amálgama. b) amostra D11, mostrando um leve escurecimento ao redor da restauração de amálgama.**



Um resultado interessante é exemplificado pela amostra P07, mostrada na Figura 21, no qual o amálgama foi aplicado sobre uma camada de forramento. Observando a quantidade de mercúrio indicada pela linha de emissão em 253,652 nm, que não apresenta interferentes, mostrada no gráfico da Figura 22, observa-se que ocorre migração do mercúrio através do forramento para o tecido dental, e a quantidade após o forramento é maior que neste. Como a migração é essencialmente um processo de difusão, espera-se que a densidade do material que migra *decaia* exponencialmente com a distância de migração; como o mercúrio migra do amálgama para o forramento para a dentina, sua quantidade deveria diminuir no tecido dental, e não aumentar, como foi observado. Este fenômeno merece ser mais estudado.



**Figura 21. Dente Permanente P07, com forramento de óxido de zinco entre o amálgama e a dentina. As regiões indicadas são a) amálgama, b) forramento e c) dentina.**



**Figura 22. A migração do mercúrio se evidencia, e comprova que o material forrador foi permeável para o elemento. As regiões indicadas a) amálgama, b) forramento e c) dentina são as mesmas da Figura 21.**

## V. DISCUSSÃO

---

Mesmo com o advento das resinas compostas e a constante busca por materiais estéticos, o amálgama ainda é grandemente empregado na clínica diária, uma vez que suas características físico-mecânicas lhe conferem uma ampla variedade de indicações, além de uma excelente durabilidade.

Além da sua coloração acinzentada propriamente dita, decorrente da presença de íons prata, um dos principais problemas estéticos do amálgama é o escurecimento do remanescente dental, o que é uma constante observação da prática clínica. Este escurecimento pode ser resultado da percolação de subprodutos corrosivos da liga<sup>[1, 28]</sup>, além de indicar a presença de cáries secundárias, presença de dentina esclerosada, desmineralizada, reacional, dentre outras modificações fisiológicas<sup>[61]</sup>.

Estudos anteriores reportam que o escurecimento da dentina pode ser o resultado da penetração de íons prata e mercúrio e a deposição de sulfuretos metálicos<sup>[62]</sup>. De um ponto de vista clínico, torna-se difícil saber se o escurecimento da dentina é causado pelo amálgama, pelo processo cariioso prévio ou pela associação dos dois fenômenos pois, na verdade, a dentina abaixo das restaurações de amálgama esteve exposta a uma variedade de íons e moléculas que podem ser originados tanto do amálgama em si, quanto dos fluidos orais ou mesmo dos prolongamentos dos odontoblastos da polpa<sup>[1, 62]</sup>.

No presente estudo foram observadas regiões escurecidas adjacentes às restaurações de amálgama em quase todos os espécimes, comprovando o relatado na literatura. Além disso, observou-se a presença de dentina reacional na grande parte dos espécimes, o que também contribuiu para a mudança na coloração da amostra. Vários autores tentaram elucidar a origem dessa descoloração por meio de diferentes técnicas analíticas. Já em 1881 foi suposto que a dentina aparentemente “fossilizada” abaixo das restaurações de amálgama seria o

resultado da formação de óxidos de prata ou mercúrio<sup>[63]</sup>. Mais tarde, a origem da pigmentação foi atribuída à deposição de sulfuretos de mercúrio, originado principalmente do contato do mercúrio com o enxofre do líquido dos túbulos dentinários<sup>[62]</sup>. Análises espectroscópicas posteriores evidenciaram a presença de grandes quantidades de mercúrio e discretas quantidades de prata, estanho, zinco e cobre nas regiões escurecidas<sup>[2, 64-66]</sup>. Em um outro estudo, sugeriu-se que o escurecimento se devia, na verdade, pela formação de sulfuretos de estanho, de coloração negra, ao invés da formação de sulfureto de zinco, cuja coloração é branca<sup>[2]</sup>. Num estudo recente utilizando-se de imagens de espectroscopia por absorção de raios-X, íons de mercúrio e zinco foram detectados a alguns milímetros de distância das restaurações de amálgama, sendo o mercúrio encontrado em altas concentrações no interior dos túbulos dentinários, enquanto o zinco distribuiu-se de maneira generalizada<sup>[28]</sup>. Diante de tais achados, pôde-se concluir que tais íons possuem vias de transporte diferentes.

Deve-se ressaltar, também, que os diferentes tipos de liga têm tempos de corrosão distintos, pois as quantidades de fases  $\gamma_1$  (composta de  $\text{Ag}_2\text{Hg}_3$ ) e  $\gamma_2$  (composta de  $\text{Sn}_8\text{Hg}$ ) diferem na corrosão e na durabilidade da liga, considerando-se que a fase  $\gamma_2$  é a fase que mais corrói e a mais fraca mecanicamente. Quando ocorre a corrosão da fase  $\gamma_2$ , o mercúrio (com baixa tendência de ionização) não se dissolve tanto quanto o estanho, mas penetra novamente no interior da liga e reage com os outros íons<sup>[4]</sup>. A fase  $\gamma_1$  apresenta-se mais estável<sup>[2]</sup>. O zinco é o componente mais solúvel do amálgama.

Utilizando-se da técnica de LIBS-fs, foi possível mapear a penetração dos íons para o interior do esmalte e da dentina com grande precisão. No presente estudo foram detectadas grandes quantidades de íons prata, mercúrio, estanho e cobre a alguns micrometros de profundidade, o que corrobora os achados da literatura e indica que a presença de tais íons é realmente a grande causa do escurecimento observado ao redor das restaurações. De fato, os dentes que tiveram maior profundidade de penetração destes íons foram os que apresentaram, também, uma coloração mais intensa, conforme pode ser observado nas figuras anteriores. Além disso, as amostras que revelaram alta penetração de cobre

apresentaram-se com coloração mais “esverdeada”, típica deste elemento (Figura 20).

Esta migração dos elementos constituintes do amálgama para a dentina reflete a eficiente difusão destes íons pelos canalículos dentinários, além da incorporação dos mesmos na formação da dentina reacional, muito observada abaixo das restaurações com forramento (Figura 21), corroborando os achados de estudos prévios<sup>[28, 64, 65]</sup>. Foi observado em estudos anteriores<sup>[28]</sup> que a difusão dos íons metálicos é eficientemente realizada através dos canalículos dentinários devido ao fluxo pulpar, o qual pode fazer com que tais íons entrem em contato com a corrente sanguínea ou mesmo depositam os íons durante o processo de formação da dentina reacional.

Comparando-se, contudo, a profundidade de penetração dos íons metálicos nos dentes permanentes e decíduos, observaram-se médias de penetração menores nos dentes decíduos. Isto pode ser explicado pela provável maior permanência das restaurações de amálgama nos dentes permanentes quando comparados aos dentes decíduos, considerando que os molares decíduos esfoliam-se ao redor dos 10 a 12 anos de idade, enquanto que as restaurações de amálgama dos dentes permanentes podem ter durado de 20 a 40 anos<sup>[28]</sup>. Desta forma, o maior tempo de contato do amálgama com o remanescente dental pode ter favorecido a maior profundidade de penetração dos seus íons, o que pode ser comprovado pelo trabalho de Harris *et al.* (2008)<sup>[28]</sup>, o qual encontrou migrações de zinco e mercúrio a alguns milímetros de distância em dentes que continham restaurações de amálgama há mais de 20 anos. Vale ressaltar, contudo, que os espécimes estudados no presente trabalho foram obtidos de banco de dentes e, desta maneira, não foi possível um controle preciso do tempo de permanência das restaurações nestes espécimes, o que dificulta as conclusões.

Mesmo com menores médias de penetração de íons quando comparadas aos dentes permanentes, alguns espécimes decíduos apresentaram médias de penetração iônica elevadas (amostras D09 e D11). Nestas amostras, pode-se supor que as restaurações de amálgama poderiam ter maior idade quando comparadas aos demais espécimes decíduos. Além disso, deve-se levar em

consideração o alto metabolismo e a menor mineralização dos dentes decíduos quando comparados aos dentes permanentes, o que poderia favorecer a migração dos elementos da liga de amálgama. Os dentes decíduos apresentam algumas diferenças em relação aos dentes permanentes como variações de espessura, permeabilidade, dureza, alterações estruturais dentinárias e pulpares<sup>[67, 68]</sup>, sendo que, nos dentes decíduos, os túbulos dentinários apresentam maior diâmetro e menor área de dentina intertubular, além de serem menos mineralizados quando comparados aos permanentes<sup>[69]</sup>. Considerando que a migração de mercúrio ocorre principalmente via túbulos dentinários, a maior quantidade dos mesmos nos dentes decíduos parece favorecer o aparecimento de manchas ao redor das restaurações de amálgama.

A presença de material forrador sob as restaurações de amálgama parece ter influenciado a penetração dos constituintes do amálgama, favorecendo-a, com exceção dos espécimes P14 (permanente) e D10 (decíduo). Este fenômeno assemelha-se ao reportado por Harris *et al.* (2008)<sup>[28]</sup>, dentre outros pesquisadores<sup>[64]</sup>, que encontraram migrações de mercúrio e zinco ultrapassando a barreira de material forrador, composto também de óxido de zinco e eugenol, e chegando à dentina mais profundamente localizada. Tal fato indica que o material forrador apresenta-se extremamente impermeável à migração iônica. Vale ressaltar que, embora não tenha sido possível a detecção do elemento zinco pela técnica utilizada no presente estudo, este encontra-se bastante presente abaixo do material forrador<sup>[28]</sup>, mas não necessariamente pode ter sido proveniente do amálgama, mas sim da difusão do próprio material forrador, composto de zinco.

No presente estudo, embora haja evidências claras de que o tempo de permanência das restaurações de amálgama interfere no escurecimento dental, não foi possível determinar uma relação tempo-dependente para os diversos íons analisados. Sabe-se, porém, que o tipo de dente e o tipo de liga influenciam nesta migração, e que o material forrador não é suficiente para conter a penetração dos íons da liga para o interior do remanescente dental, o que pode representar, além de danos estéticos e mesmo estruturais na dentina, prejudicando a adesão de materiais restauradores em caso de uma substituição da restauração de amálgama,

um perigoso processo para a polpa, implicando em uma eventual contaminação ao indivíduo.

## VI. CONCLUSÕES

---

De acordo com os resultados obtidos e a metodologia empregada no presente estudo, pode-se concluir que:

1 – a técnica de LIBS-fs permite a detecção da migração dos elementos mercúrio, prata, estanho e cobre constituintes do amálgama para o interior dos tecidos duros dentais, em distâncias de até 2,5 mm.

2 – embora presente nas ligas de amálgama e com grande capacidade de difusão, não foi possível a detecção do elemento zinco utilizando-se esta mesma técnica;

3 – a migração dos elementos prata, estanho e cobre ocorreu de forma mais pronunciada nos dentes permanentes quando comparados aos dentes decíduos;

4 – a presença de material forrador não foi capaz de conter ou de minimizar a migração destes elementos para o interior dos tecidos duros dentais.



## **VII. ANEXO A – PARECER DO COMITÊ DE ÉTICA**

---




Universidade de São Paulo  
Faculdade de Odontologia  
Comitê de Ética em Pesquisa

**PARECER DE APROVAÇÃO**  
**FR - 212155**  
**Protocolo 174/2008**

O grupo de trabalho indicado pelo Comitê de Ética em Pesquisa **APROVOU** o protocolo de pesquisa "**DETERMINAÇÃO DA MIGRAÇÃO DOS CONSTITUINTES DO AMÁLGAMA PARA OS TECIDOS DUROS DENTAIS**", de responsabilidade do(a) pesquisador(a) **LICIANE TOLEDO BELLO**, sob orientação do(a) Prof(a). Dr(a). **RICARDO ELGUL SAMAD**.

Tendo em vista a legislação vigente, devem ser encaminhados a este Comitê relatórios anuais referentes ao andamento da pesquisa e ao término cópia do trabalho em "cd". Qualquer emenda do projeto original deve ser apresentada a este CEP para apreciação, de forma clara e sucinta, identificando a parte do protocolo a ser modificada e suas justificativas.

São Paulo, 13 de outubro de 2008.

  
Prof. Dr. João Gualberto de Cerqueira Luz  
Coordenador do CEP-FOUSP

## VIII. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

1. J. D. Scholtanus, M. Özcan, and M.-C. D. N. J. M. Huysmans, "Penetration of amalgam constituents into dentine," *Journal of Dentistry In Press, Corrected Proof*.
2. N. Kurosaki and T. Fusayama, "Penetration of Elements from a amalgam into Dentin," *J. Dental Res.* **52**, 309-317 (1973).
3. J. Mutter, J. Naumann, C. Sadaghiani, R. Schneider, and H. Walach, "Alzheimer Disease: Mercury as pathogenetic factor and apolipoprotein E as a moderator," *Neuroendocrinol. Lett.* **25**, 331-339 (2004).
4. R. Z. LeGeros, "Calcium phosphates in demineralization/remineralization processes," *Journal of Clinical Dentistry* **10**, 65-73 (1999).
5. J. D. B. Featherstone, M. M. O'Really, M. Shariati, and S. Brugler, "Enhancement of remineralization in vitro and in vivo," in *Factors Relating to Demineralization and Remineralization of the Teeth*, S. A. Leach, ed. (IRL, Oxford, 1986), pp. 23-34.
6. C. Robinson, R. C. Shore, S. J. Brookes, S. Strafford, S. R. Wood, and J. Kirkham, "The chemistry of enamel caries," *Critical Reviews in Oral Biology & Medicine* **11**, 481-495 (2000).
7. A. J. Gwinnett, "Structure and Composition of Enamel," *Operative Dentistry* 10-17 (1992).
8. J. W. Gruner, D. McConnell, and W. D. Armstrong, "The relationship between crystal structure and chemical composition of enamel and dentin," *Journal of Biological Chemistry* **121**, 771-781 (1937).
9. D. H. Pashley and R. M. Carvalho, "Dentine permeability and dentine adhesion," *Journal of Dentistry* **25**, 355-372 (1997).
10. Cárie Dental, [www.ernestojosueschmitt.com.br/carie1.htm](http://www.ernestojosueschmitt.com.br/carie1.htm).

11. , [www.forp.usp.br/temas/adesivos/adesivos.htm](http://www.forp.usp.br/temas/adesivos/adesivos.htm).
12. I. M. Low, N. Duraman, and U. Mahmood, "Mapping the structure, composition and mechanical properties of human teeth," *Materials Science & Engineering C-Biomimetic and Supramolecular Systems* **28**, 243-247 (2008).
13. A. I. Orhan, F. T. Oz, B. Ozcelik, and K. Orhan, "A clinical and microbiological comparative study of deep carious lesion treatment in deciduous and young permanent molars," *Clinical Oral Investigations* **12**, 369-378 (2008).
14. R. W. Evans and J. W. Stamm, "An Epidemiologic Estimate of the Critical Period During Which Human Maxillary Central Incisors Are Most Susceptible to Fluorosis," *Journal of Public Health Dentistry* **51**, 251-259 (1991).
15. W. J. Gies, "Dental Education in the United States and Canada Bulletin Number Nineteen (The Gies Report)," (New York, 1926).
16. J. Ennis and International Dental Federation., *The story of the Federation Dentaire Internationale, 1900-1962* (Federation Dentaire Internationale, London, 1967), p. 238 p.
17. D. B. Mahler, L. G. Terkla, J. V. Eysden, and M. H. Reisbick, "Marginal fracture versus mechanical properties of amalgam," *J. Dental Res.* **49**, 1452-& (1970).
18. S. J. Marshall and G. W. Marshall, "Dental Amalgam - The Materials," eds., Proc. SPIE 94-99 (1991).
19. K. D. Jörgensen, "Recent developments in alloys for dental amalgams - Their properties and proper use," *Int. Dent. J.* **26**, 369-377 (1976).
20. H. Nagem Filho, *Materiais restauradores: amálgama dental / Restorative materials: dental amalgam.* (1997).
21. D. B. K. Innes and W. V. Youdelis, "Dispersion strengthened amalgams," *J. Can. Dent. Assoc.* **29**, 587-593 (1963).
22. D. A. Nitkin and K. Asgar, "Evaluatio of Alternative Alloys to Type-3 Gold for use in Fixed Prosthodontics," *J. Am. Dent. Assoc.* **93**, 622-629 (1976).

23. H. Nagem Filho, M. P. Couto, and M. G. P. Couto, "Porcentagem da fase gama-2 em amálgamas enriquecidos de cobre / Percentage of gamma-2 phase in high-Cu dental amalgam " *Rev. odontol. Univ. São Paulo* **4**, 323-328 (1990).
24. K. J. Anusavice and R. W. Phillips, *Phillips' science of dental materials*, 11th ed. (Saunders, St. Louis, Mo., 2003), pp. xxv, 805 p.
25. A. L. S. Busato, *Dentística - Restaurações em Dentes Posteriores* (Artes Médicas 1996), p. 310.
26. A. T. Hoshi, "Avaliação In vitro da microinfiltração marginal de restaurações de amálgama em cavidades classe II associadas à adesivo dentinário, cimento de ionômero de vidro e verniz cavitário," Dissertação de Mestrado (Universidade de São Paulo, Bauru, 2000)
27. H. D. Nagem, E. B. Franco, H. Nagem Filho, and E. J. Franco, "Avaliação da fase gama 2 em amálgamas pré-dosados de alto teor de cobre," *Rev. Fac. Odontol. Bauru* **9**, 35-40 (2001).
28. H. H. Harris, S. Vogt, H. Eastgate, D. G. Legnini, B. Hornberger, Z. Cai, B. Lai, and P. A. Lay, "Migration of mercury from dental amalgam through human teeth," *J. Synchronot. Radiat.* **15**, 123-128 (2008).
29. J. Ekstrand, L. Bjorkman, C. Edlund, and G. Sandborgh-Englund, "Toxicological aspects on the release and systemic uptake of mercury from dental amalgam," *Eur. J. Oral Sci.* **106**, 678-686 (1996).
30. F. Träger, *Springer handbook of lasers and optics* (Springer, New York, 2007), pp. xxvi, 1332 p.
31. A. Einstein, "Quantum theory of radiation," *Phys. Z.* **18**, 121-128 (1917).
32. J. P. Gordon, H. J. Zeiger, and C. H. Townes, "Molecular Microwave Oscillator and New Hyperfine Structure in the Microwave Spectrum of NH<sub>3</sub>," *Phys. Rev.* **95**, 282-284 (1954).
33. A. L. Schawlow and C. H. Townes, "Infrared and Optical Masers," *Phys. Rev.* **112**, 1940-1949 (1958).

34. T. H. Maiman, "Stimulated Optical Radiation in Ruby," *Nature* **187**, 493-494 (1960).
35. J. Brossel, A. Kastler, and J. Winter, "Création optique d'une inégalité de population entre les sous-niveaux Zeeman de l'état fondamental des atomes," *Journal De Physique Et Le Radium* **13**, 668-668 (1952).
36. N. D. Vieira Jr and C. d. P. Eduardo, "Apostilas do curso de Mestrado Profissionalizante em Lasers em Odontologia," (São Paulo, 2002).
37. A. Yariv, *Optical electronics*, 4th ed., Holt, Rinehart, and Winston series in electrical engineering. (Saunders College Pub., Philadelphia, 1991), pp. xiii, 713 p.
38. D. R. Hall and P. E. Jackson, *The Physics and technology of laser resonators* (IOP Publishing Ltd, Bristol ; Philadelphia, 1989), pp. xiv, 253 p.
39. J.-L. Boulnois, "Photophysical processes in recent medical laser developments: A review," *Las. Med. Sci.* **1**, 47-66 (1986).
40. F. J. McClung and R. W. Hellwarth, "Giant Optical Pulsations from Ruby," *Appl. Opt.* **1**, 103-106 (1962).
41. G. R. Fowles, *Introduction to modern optics*, 2nd ed. (Dover Publications, New York, 1989), pp. viii, 328 p.
42. L. E. Hargrove, R. L. Fork, and M. A. Pollack, "Locking of He-Ne laser modes induced by synchronous intracavity modulation " *Appl. Phys. Lett.* **5**, 4-& (1964).
43. N. Bloembergen, "From nanosecond to femtosecond science," *Rev. Mod. Phys.* **71**, S283-S287 (1999).
44. H. W. Mocker and R. J. Collins, "Mode Competition and Self-Locking Effects in Q-Switched Ruby Laser (Pulse Regenerative Oscillator cavity Length Effect)," *Appl. Phys. Lett.* **7**, 270-& (1965).
45. D. A. Stetser and A. J. Demaria, "Optical Spectra of Ultrashort Optical Pulses Generated by Mode-Locked Glass-Nd Lasers," *Appl. Phys. Lett.* **9**, 118-& (1966).
46. D. E. Spence, P. N. Kean, and W. Sibbett, "60-fsec pulse generation from a self-mode-locked Ti:sapphire laser," *Opt. Lett.* **16**, 42-44 (1991).

47. J. P. Zhou, C. P. Huang, C. Y. Shi, M. M. Murnane, and H. C. Kapteyn, "Generation of 21-fs millijoule energy pulses by use of Ti-Sapphire," *Opt. Lett.* **19**, 126-128 (1994).
48. U. Keller, "Recent developments in compact ultrafast lasers," *Nature* **424**, 831-838 (2003).
49. M. D. Perry and G. Mourou, "Terawatt to petawatt subpicosecond lasers," *Science* **264**, 917-924 (1994).
50. D. Strickland and G. Mourou, "Compression of amplified chirped optical pulses," *Opt. Commun.* **55**, 447-449 (1985).
51. G. A. Mourou and D. Umstadter, "Extreme light," *Sci. Am.* **286**, 80-86 (2002).
52. O. Albert, H. Wang, D. Liu, Z. Chang, and G. Mourou, "Generation of relativistic intensity pulses at a kilohertz repetition rate," *Opt. Lett.* **25**, 1125-1127 (2000).
53. C. G. Durfee, S. Backus, M. M. Murnane, and H. C. Kapteyn, "Design and implementation of a TW-class high-average power laser system," eds., Proc. SPIE 395-406 (1998).
54. O. E. Martinez, "Design of High-Power Ultrashort Pulse Amplifiers by Expansion and Recompression," *IEEE J. Quantum Elec.* **23**, 1385-1387 (1987).
55. D. Santos Junior, L. V. G. Tarelho, F. J. Krug, D. M. B. P. Milor, L. Martin, and N. D. Vieira Junior, "Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Induzido por Laser (LIBS) - Fundamentos, Aplicações e Perspectivas," *Revista Analytica* **24**, 72-81 (2006).
56. M. H. Niemz, *Laser-tissue interactions : fundamentals and applications*, 3rd, enl. ed., Biological and medical physics, biomedical engineering, (Springer, Berlin ; New York, 2004), pp. xvi, 305 p.
57. J. D. Jackson, *Classical electrodynamics*, 3rd ed. (Wiley, New York, 1999), pp. xxi, 808 p.

58. G. E. C. Nogueira and A. Z. de Freitas, "Apostila do Curso de Mestrado Profissionalizante em Laser em Odontologia, Normas e regulamentos de segurança no uso de Laser," (São Paulo, 2007).
59. NIST: Atomic Spectra Database Lines Form, [http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines\\_form.html](http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html).
60. Error function: Integral Representations, <http://functions.wolfram.com/06.25.07.0001.01>.
61. A. Jodaikin, "Experimental microleakage around ageing dental amalgam restorations: a review," *J. Oral Rehabil.* **8**, 517-526 (1981).
62. E. Applebaum, "Lymph Channels in Dentine and Enamel Stained by Amalgam," *J. Dental Res.* **9**, 487-502 (1929).
63. W. H. Dwinelle, "Meeting of the New York Odontological Society," *Dental Cosmos* **23**, 427 (1881).
64. R. Soremark, K. Wing, K. Olsson, and J. Goldin, "Penetration of Metallic Ions from Restorations into Teeth," *J. Prosthet. Dent.* **20**, 531-& (1968).
65. S. H. Y. Wei and M. J. Ingram, "Analyses of Amalgam-Tooth Interface Using Electron Microprobe," *J. Dental Res.* **48**, 317-& (1969).
66. N. K. Sarkar, R. A. Fuys, C. M. Schoenfeld, L. M. Armstrong, and J. W. Stanford, "The Tooth-Amalgam Interaction," *J. Oral Rehabil.* **8**, 401-411 (1981).
67. H. C. Ruschel and O. Chevitarese, "Density and diameter of dentinal tubules of first and second primary human molars comparative scanning electron microscopy study," *J. Clin. Pediatr. Dent.* **26**, 297-304 (2002).
68. H. C. Ruschel and O. Chevitarese, "A comparative study of dentin thickness of primary human molars," *J. Clin. Pediatr. Dent.* **27**, 277 (2003).
69. F. B. Araújo, F. F. Moraes, and A. C. M. A. Fossati, "estrutura da dentina do dente decíduo e sua importância clínica," *Rev. Bras. Odontol.* **52**, 37-43 (1995).