

Progetto whiTi
Consorzio Spinner
Dipartimento di Chimica Applicata e Scienza dei Materiali
Università di Bologna

“Processo di sbiancamento
dentale basato su nanocristalli di
titanio idroperossido”

Tommaso Zuccheri

Stato dell'arte

- ◉ Lo sbiancamento dentale viene solitamente eseguito mediante applicazioni di gel contenenti come principi attivi il perossido di idrogeno e/o il perossido di carbammide
- ◉ Si distinguono in trattamenti "in office" eseguiti presso lo studio dentistico e trattamenti commerciali mantenitivi "home" per il paziente

Stato dell'arte

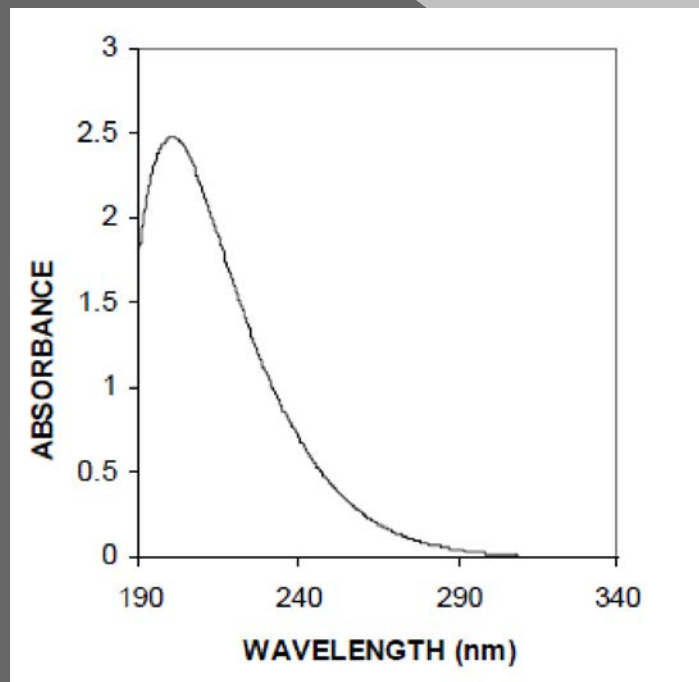
- Lo sbiancante agisce come ossidante nei confronti delle sostanze situate negli spazi interprismatici dentali (cromofori), caratterizzate dall'assorbire luce visibile grazie alla presenza di doppi legami nella struttura chimica
- I perossidi di idrogeno e di carbammide (H_2O_2 , $\text{CO}(\text{NH}_2)_2\text{H}_2\text{O}_2$) producono molecole ossidanti quali O_2 , OOH^\bullet che degradano le sostanze cromoforiche dando luogo a prodotti che non assorbono la luce visibile

Stato dell'arte

- Il potere sbiancante del gel è correlato alla presenza o meno di attivatori di decomposizione quali calore (luce) o pH basici (> 12) che aumentano la velocità di formazione di ossigeno molecolare e radicali
- Le fonti di luce utilizzate come attivatori dei gel possono essere di varia natura come led, alogene, plasma o laser
- La modalità di azione può essere un leggero aumento di temperatura oppure un assorbimento di radiazione luminosa da parte di un agente colorante all'interno del prodotto che dissipa l'energia di assorbimento sotto forma di calore attivandolo

Stato dell'arte

- Il perossido di idrogeno in soluzione acquosa è caratterizzato ad avere un assorbimento UV-Vis così rappresentato:



H₂O₂ UV-Vis Spectrum

Stato dell'arte

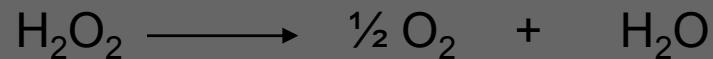
- Allo stato attuale, nessun prodotto sbiancante viene attivato in modo corretto tramite assorbimento della radiazione visibile emessa dalla lampada utilizzata da parte del perossido di idrogeno
- L'azione della lampada è sempre attuata mediante una decomposizione per aumento di temperatura del gel

Stato dell'arte

- L'attivatore chimico utilizzato da tutti i produttori è un gel di idrossido di sodio NaOH a pH elevato
- Il perossido di idrogeno viene infatti decomposto chimicamente quando si trova in soluzioni aventi un elevato valore di pH, in presenza cioè di una base

Stato dell'arte

- Il perossido di idrogeno dà la seguente reazione chimica



La reazione di decomposizione avviene sempre in soluzione acquosa come reazione di dissociazione ionica



La costante di dissociazione ionica è tuttavia molto piccola e quindi il perossido in soluzione acquosa risulta stabile

Stato dell'arte

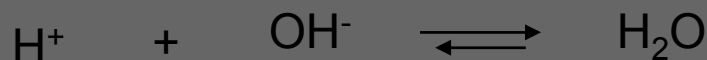
- La decomposizione del perossido di idrogeno in acqua viene favorita quando viene aumentata la concentrazione del composto OOH^- , detto idroperossoanione che viene attivato e decomposto
- In ambiente acido quindi, la reazione è sfavorita perché vi è un aumento di concentrazione di ioni H^+
- In presenza di una base, invece, si favorisce la formazione del composto OOH^- , ecco quindi perché l'idrossido di sodio NaOH è il più comune attivatore dei gel sbiancanti dentali

Stato dell'arte

- L'aggiunta di NaOH aumenta il pH e attiva la formazione di OOH^- che è instabile e forma rapidamente in soluzione acquosa ossigeno e acqua



In realtà l'idroperossoanione viene decomposto anche grazie all'assorbimento di radiazione luminosa, e quindi nello specifico avviene



Stato dell'arte

- In questo modo agiscono tutti i prodotti sbiancanti attivati dall'azione dell'idrossido di sodio, aumentando il pH del gel una volta miscelato
- L'attivatore può agire sia in forma di gel a base acquosa, sia in forma solida, miscelato al gel sbiancante subito prima del trattamento al paziente

Il progetto

- ◉ Lo scopo principale del progetto whiTi è stato quello di studiare e realizzare un attivatore innovativo per gel sbiancanti dentali
- ◉ Le proprietà dell'attivatore innovativo sono quelle di accelerare la decomposizione dei perossidi mediante interazione chimica e assorbimento della radiazione luminosa emessa dalla lampada

Il progetto

- Lo sviluppo del progetto è stato incentrato sullo studio dell'interazione tra il perossido di idrogeno e il biossido di titanio
- Il biossido di titanio è un ossido metallico semiconduttore, avente proprietà di fotocatalisi quando irraggiato da luce UV, producendo i radicali idrossile e superossido, ad elevato potere ossidante

TiO₂

- Il biossido di titanio nella forma cristallina dell'anatasio ha dimostrato avere un potere fotocatalitico migliore delle altre forme cristalline (band gap $E_g = 3.2 \text{ eV}$)
- Si è deciso di studiare e verificare sperimentalmente l'interazione chimica tra il biossido di titanio e il perossido di idrogeno in soluzione acquosa

AcTivator

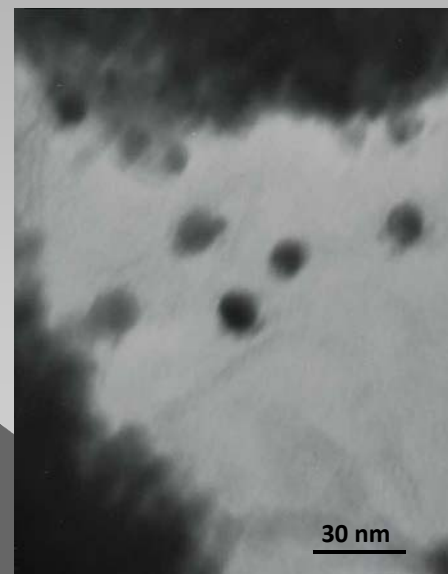
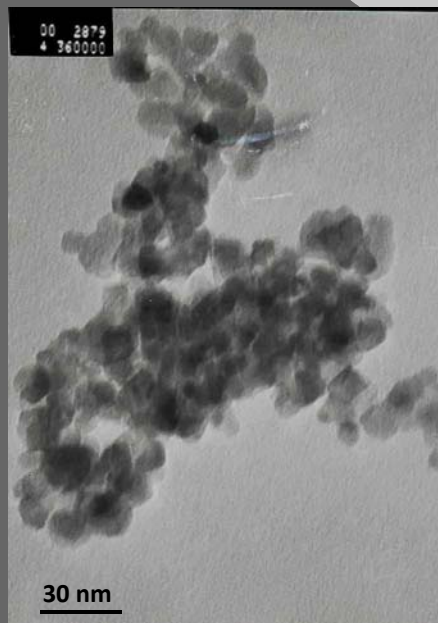
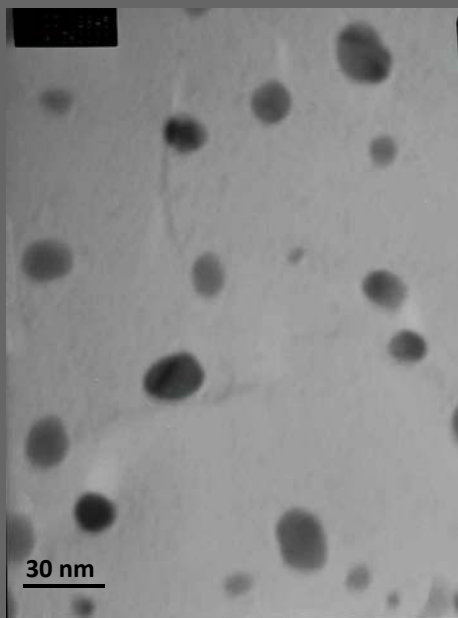
- Il TiO_2 presenta delle vacanze elettroniche sulla superficie che vengono coinvolte nelle fasi di assorbimento ad esempio di acqua, producendo siti acidi e basici
- Ne' il TiO_2 ne' l' H_2O_2 tal quali assorbono la radiazione visibile, ma soltanto la radiazione UV al di sotto dei 380 nm, formando diverse specie radicaliche

AcTivator

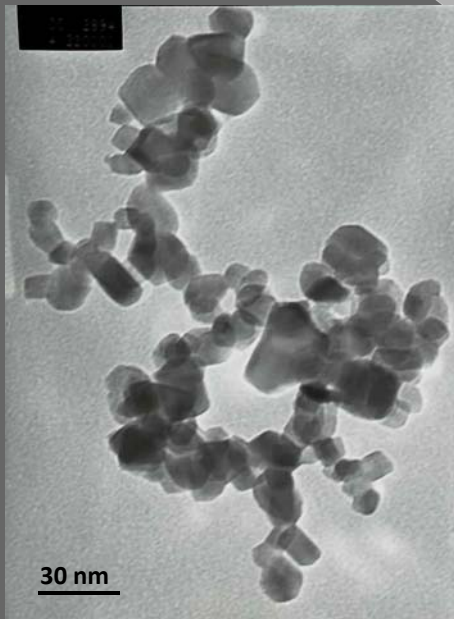
- Sono stati sintetizzati cristalli nanometrici di biossido di titanio nella forma cristallina dell'anatasio in soluzione acquosa (sol - gel) a bassa temperatura con seguente calcinazione a 400° C per 3 h
- I cristalli di TiO_2 sono stati caratterizzati mediante diffrattometria raggi X e microscopia elettronica a trasmissione (TEM), a scansione (SEM) e spettroscopia infrarossa (IR)

AcTivator – TiO₂

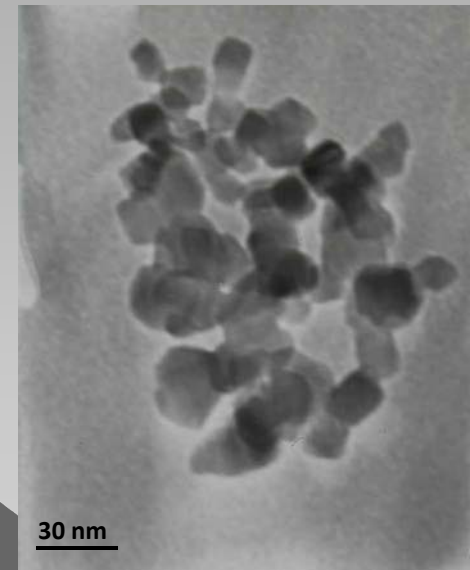
Microscopia TEM



AcTivator – TiO₂

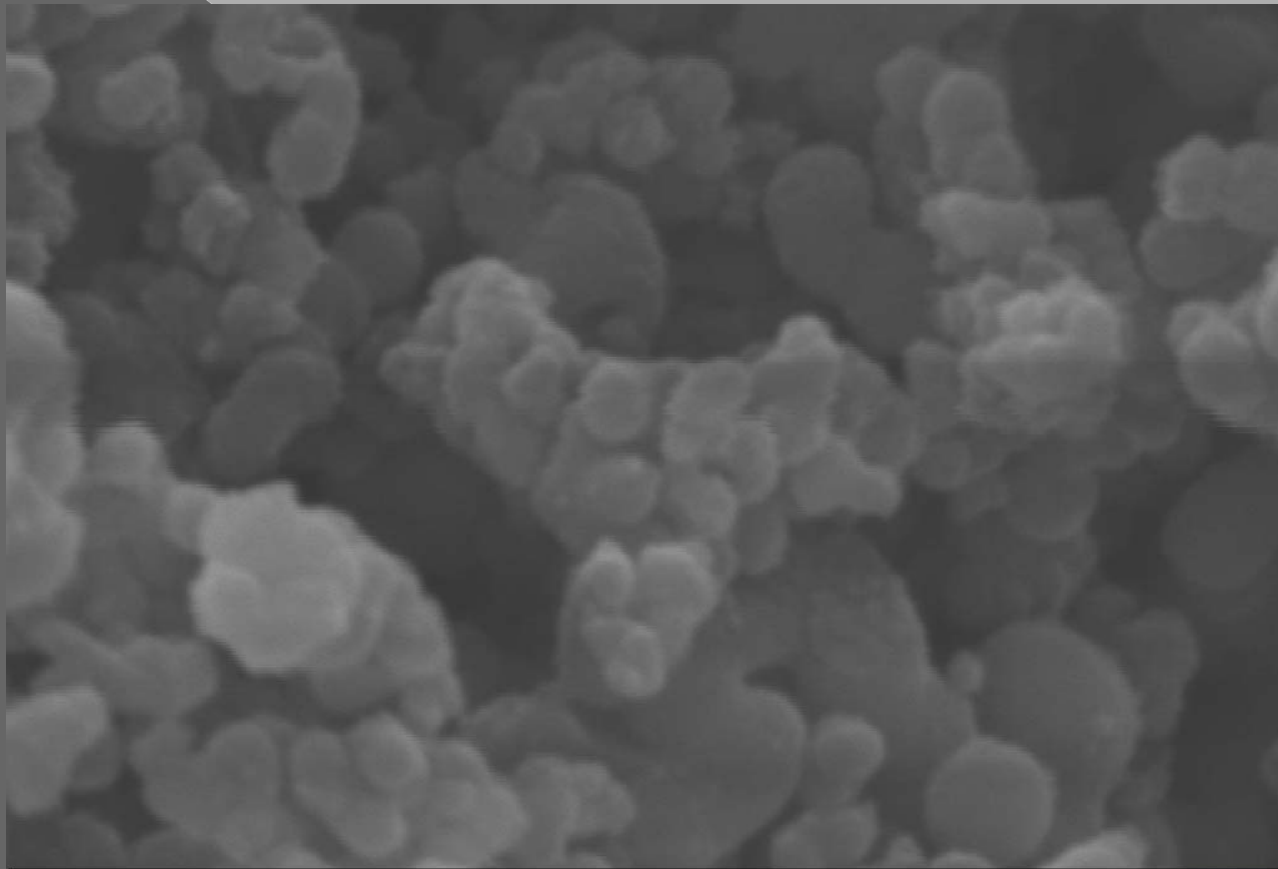


Microscopia TEM



AcTivator – TiO₂

Microscopia SEM



200nm


Mag = 100.00 K X

EHT = 25.00 kV

Signal A = SE1

Date :23 Sep 2009

WD = 7.0 mm

Photo No. = 4270

Time :15:16:29

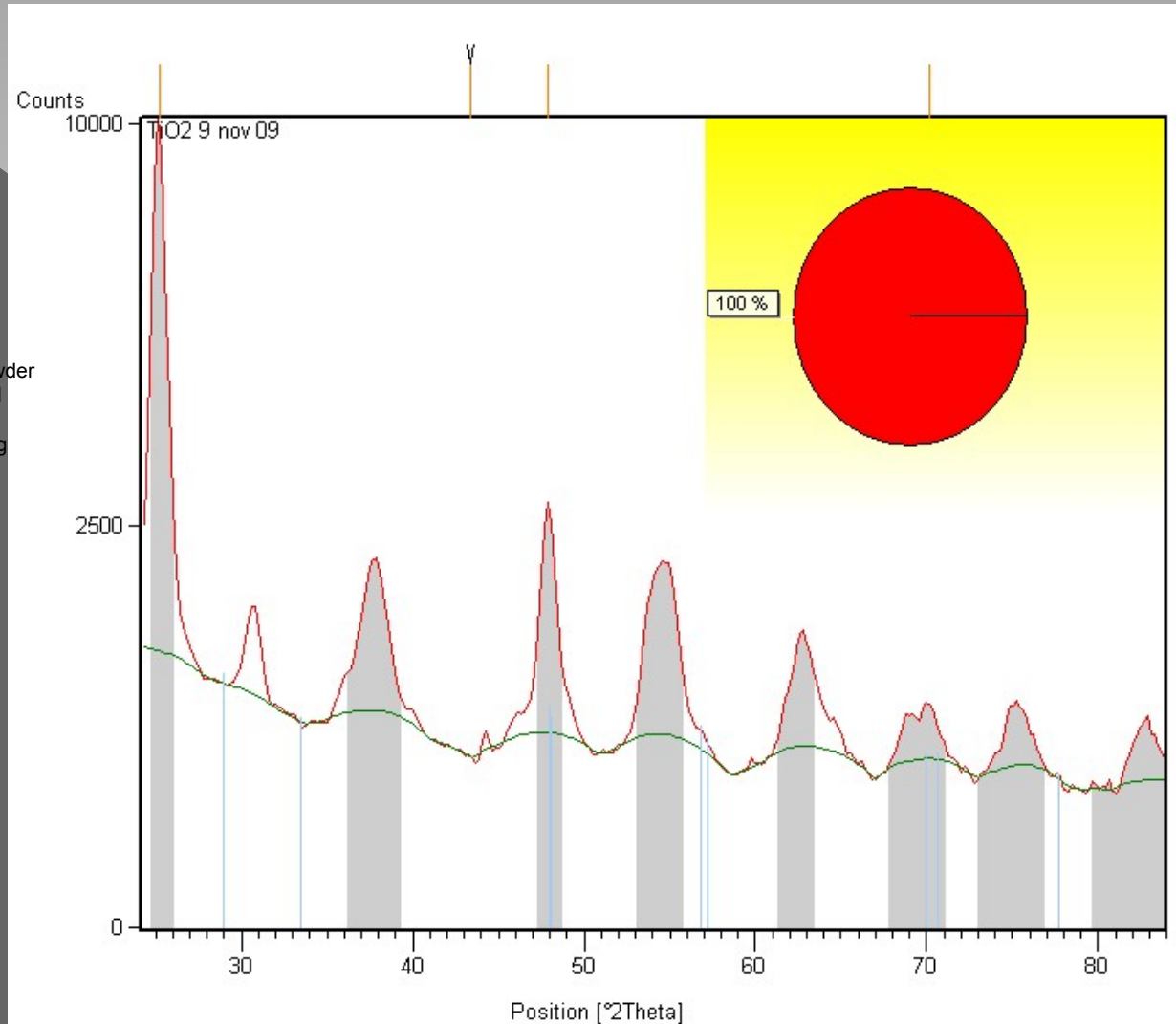


AcTivator – TiO₂

Diffraattometria a raggi X

Analytical X'Pert Pro equipped with X'Celerator detector powder diffractometer using Cu K α radiation generated at 40 kV and 40 mA. The instrument was configured with a 1° divergence and 0.2mm receiving slits. The samples were prepared using the front loading of standard aluminium sample holders which are 1mm deep, 20mm high, and 15mm wide.

Fase cristallina = Anatasio



AcTivator

- Si è quindi studiato il comportamento dell'interazione tra perossido di idrogeno e biossido di titanio (anatasio 100%) in soluzione acquosa
- L'aggiunta di H_2O_2 in una soluzione acquosa contenente TiO_2 provoca la formazione di cristalli di colore giallo pallido

AcTivator - Interazione

- Si è presupposto un meccanismo di interazione chimico - fisica tra il perossido di idrogeno e il TiO_2 (anatasio)
- Si ha l'interazione del H_2O_2 sulla superficie del TiO_2 recante delle vacanze elettroniche: si forma un complesso superficiale che assorbe la radiazione UV-Vis in modo diverso rispetto ai suoi componenti considerati come puri

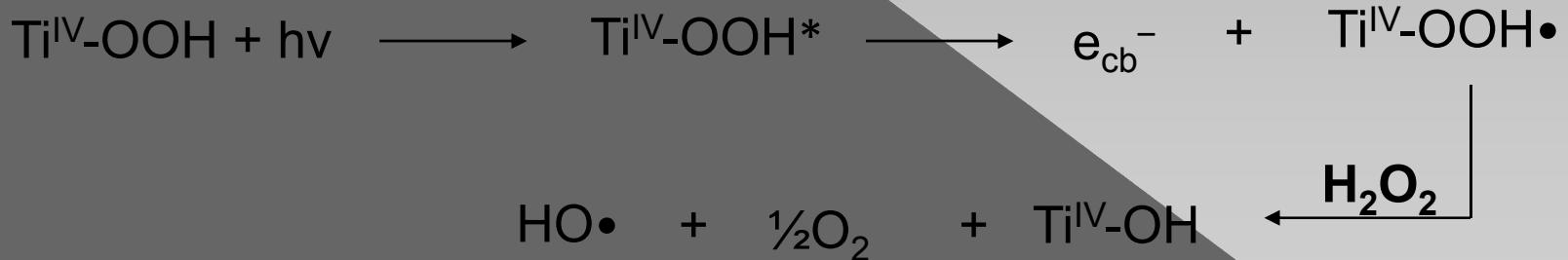
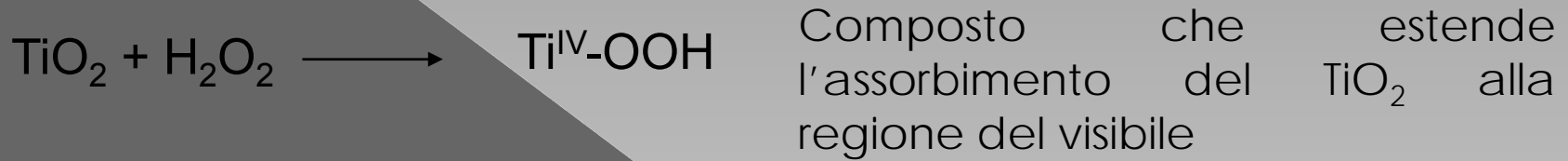
AcTivator - Interazione

- H_2O_2 viene assorbito sulla superficie del TiO_2 generando un composto chiamato Titanio idroperossido che è in grado di assorbire la radiazione visibile e formare così specie radicaliche fortemente ossidanti. La decomposizione di tale composto è attivata quindi da una radiazione di luce visibile e comunque a valori di pH elevati

AcTivator - Interazione

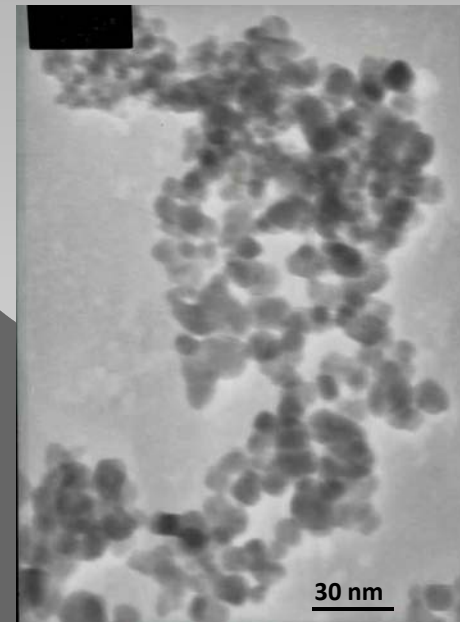
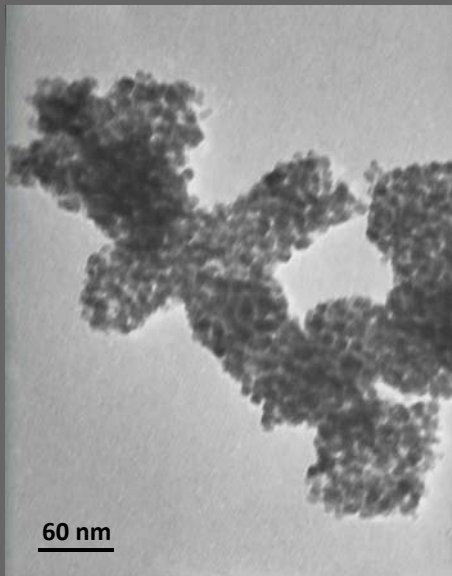
- La formazione di specie radicaliche quali il radical idrossile HO^\bullet e la decomposizione di H_2O_2 sotto irraggiamento visibile in presenza di TiO_2 può essere spiegato dal fatto che avvengano trasferimenti elettronici tra la superficie del semiconduttore e il perossido formatosi dall'interazione ($\text{Ti}^{\text{IV}}\text{-OOH}$)

AcTivator - Interazione



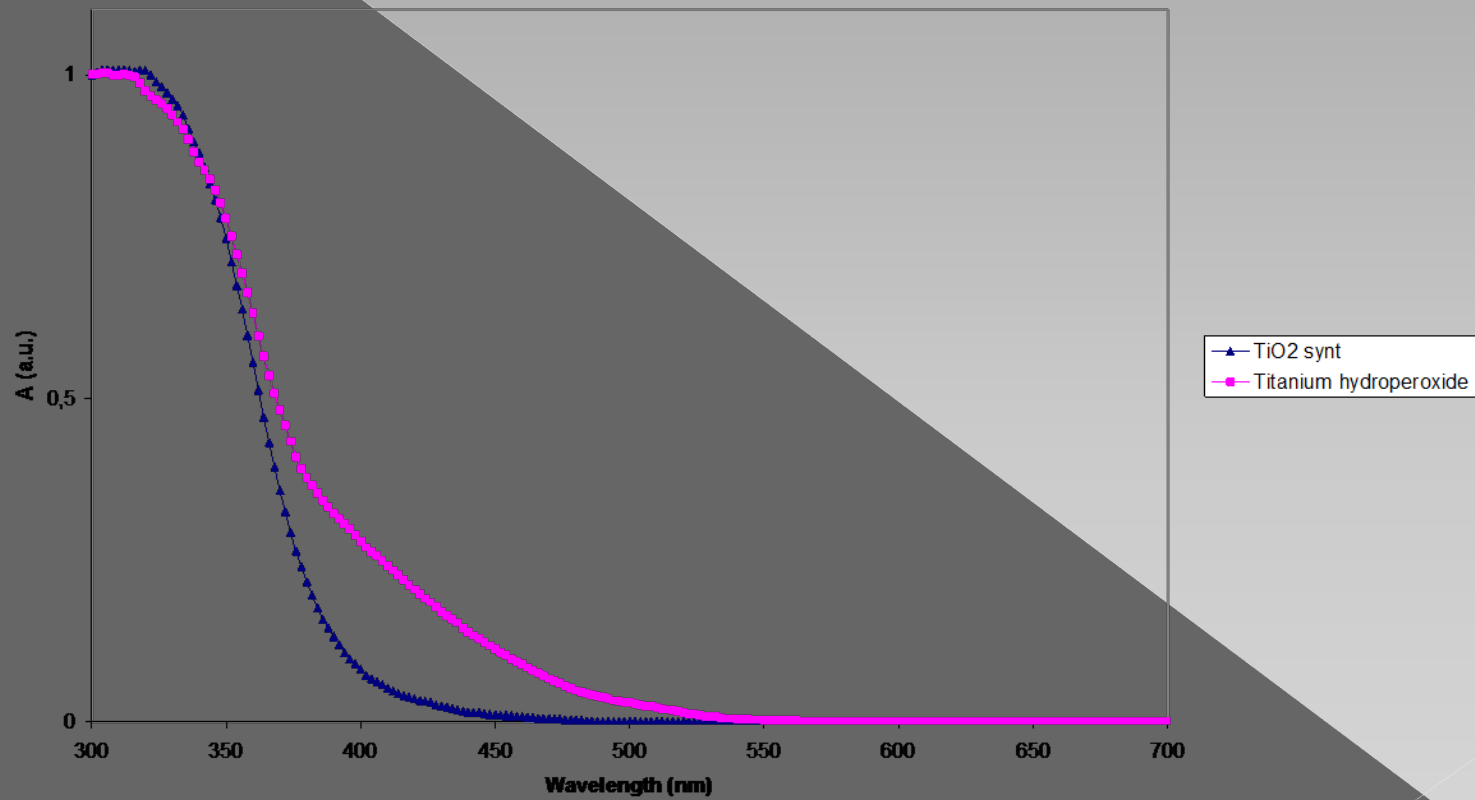
AcTivator

Microscopia TEM composto Ti-OOH



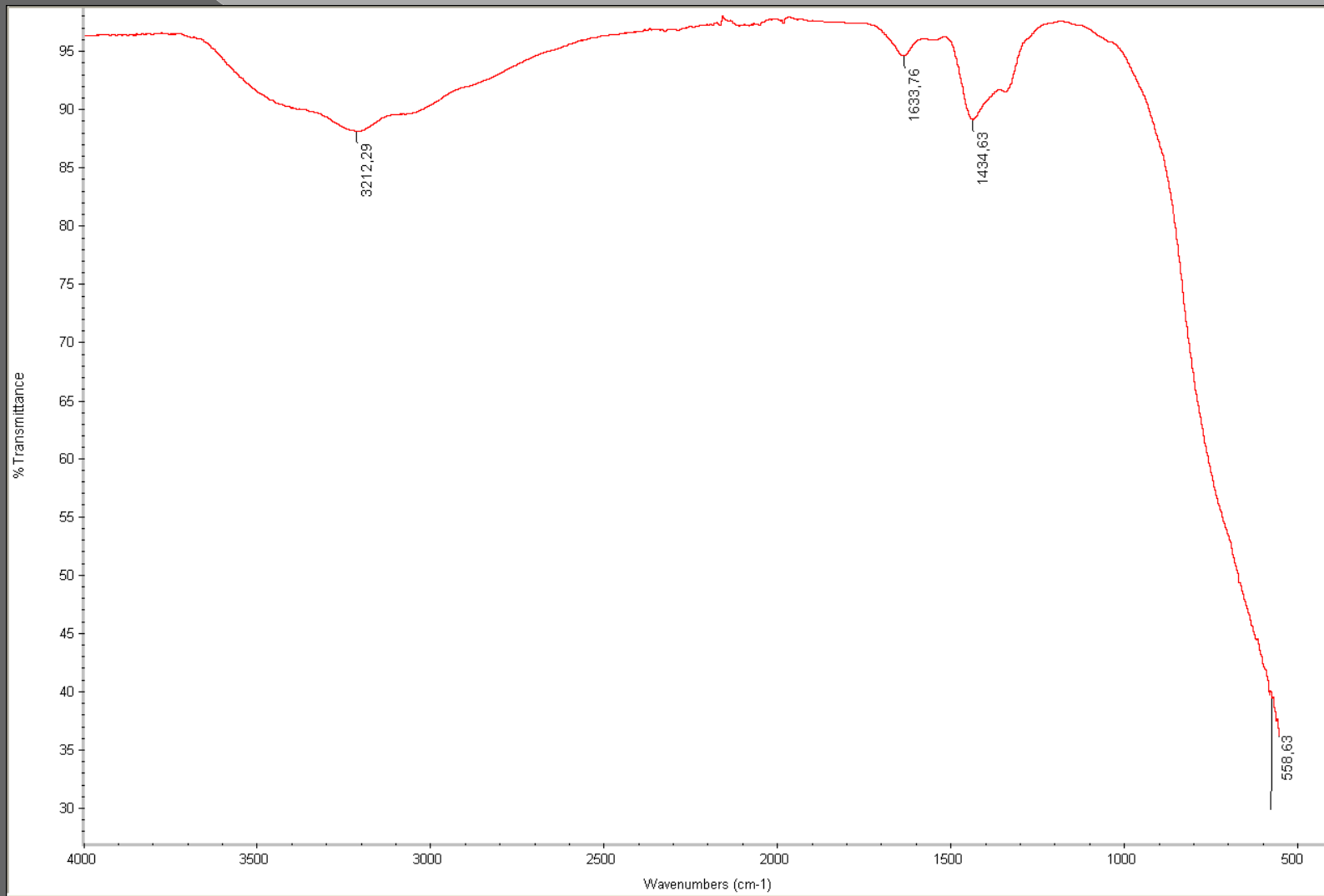
AcTivator

UV-Vis spectra



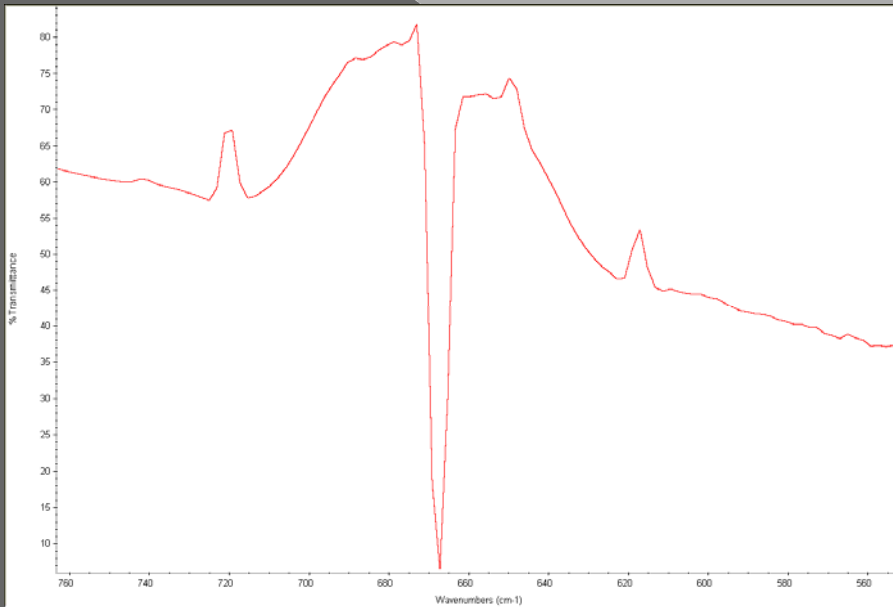
AcTivator

FT-IR ATR Spectrum TiOOH



AcTivator

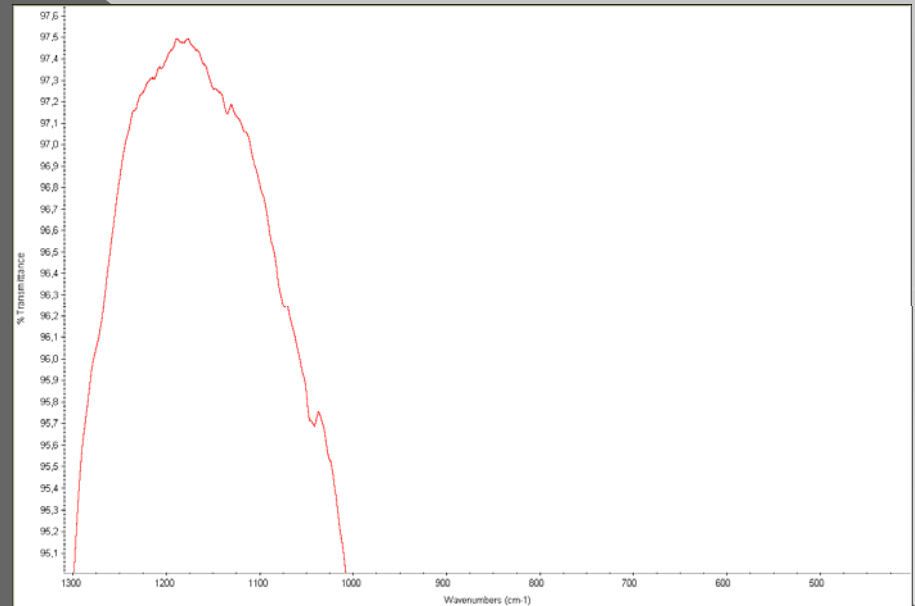
FT-IR ATR Spectrum TiOOH



Segnali di stretching relativi ai legami del composto Ti-idroperossido:

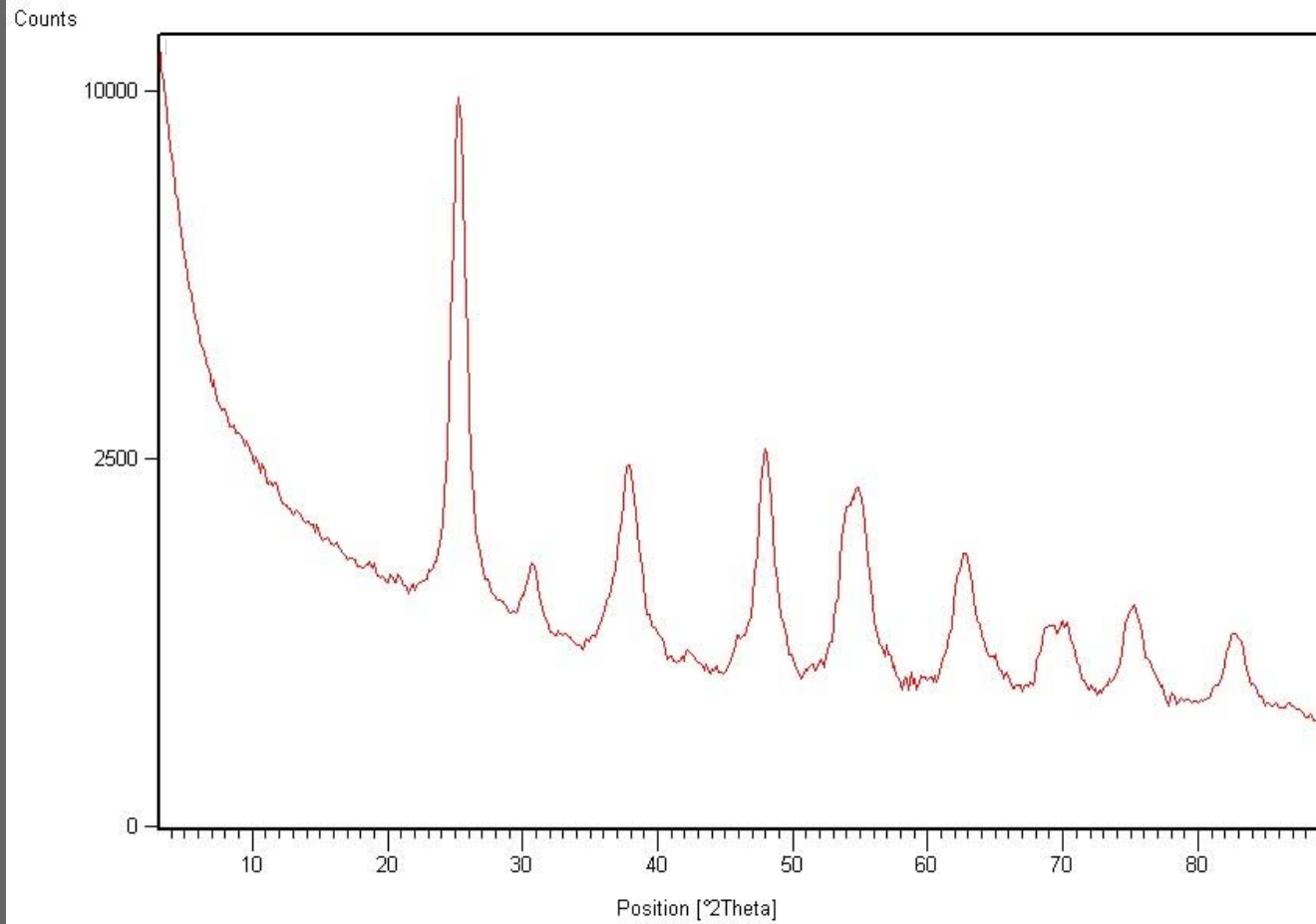
ν 668 cm⁻¹ segnale del legame Ti-O-O-Ti e Ti-O-OH μ perossidici del composto formatosi sulla superficie dell'anatasio TiO₂

ν 1041 cm⁻¹ segnale relativo allo stretching O-O della specie Ti μ -perossidico del composto formatosi sulla superficie dell'anatasio TiO₂



AcTivator

XRD pattern of TiOOH



AcTivator

- Lo spostamento di assorbimento della radiazione UV-Vis del composto $\text{Ti}^{\text{IV}}\text{-OOH}$ verso il visibile comporta un vero assorbimento della radiazione luminosa emessa da una qualsiasi lampada usata per lo sbiancamento dentale, aumentando la capacità ossidante e riducendo i tempi di azione

Attivazione del H_2O_2

Determinazione della concentrazione della soluzione di perossido di idrogeno mediante titolazione con permanganato di potassio (KMnO_4) in ambiente acido dopo interazione di 20' sotto irraggiamento con lampada a Led

Soluzione iniziale H_2O_2 al 35 wt%

Con attivatore comune con NaOH pH 12

A 20' $\text{H}_2\text{O}_2 = 31$ wt%

Con acTivator con TiO_2

A 20' $\text{H}_2\text{O}_2 = 21$ wt%

Attivazione del H_2O_2

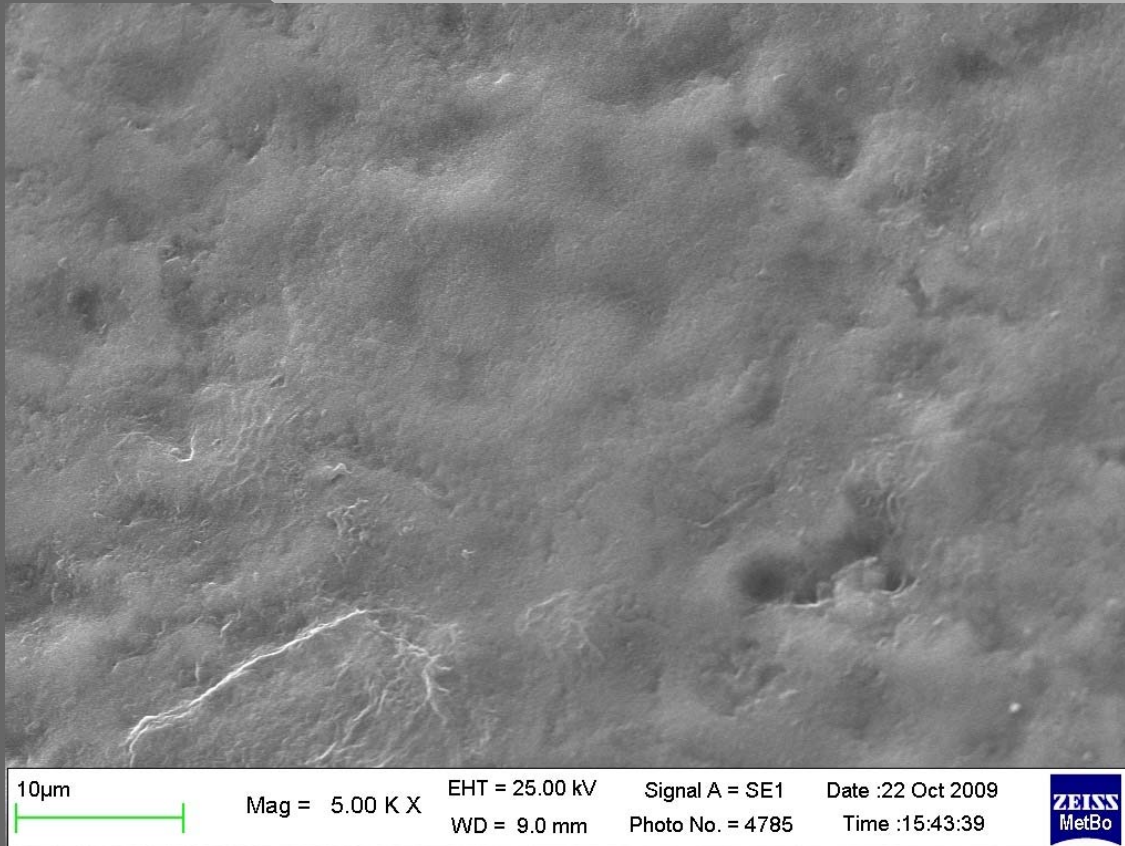
- Si sono condotte numerose prove di interazione con l'attivatore a base di nanocristalli di TiO_2 e si è verificato sempre che la decomposizione di H_2O_2 è risultata accelerata di un fattore medio di **2,5** rispetto ai più comuni attivatori presenti sul mercato

Ricerca applicata

- Lo sviluppo del progetto ha voluto dimostrare sui substrati dentali come l'attivazione "chimica" del prodotto con activator si riscontrasse anche in uno sbiancamento dentale effettivo più efficace
- I parametri fondamentali di cui si è tenuto conto nell'analisi dei substrati dentali trattati sono stati:
 - *morfologia*
 - *mineralizzazione*
 - *azione sbiancante*

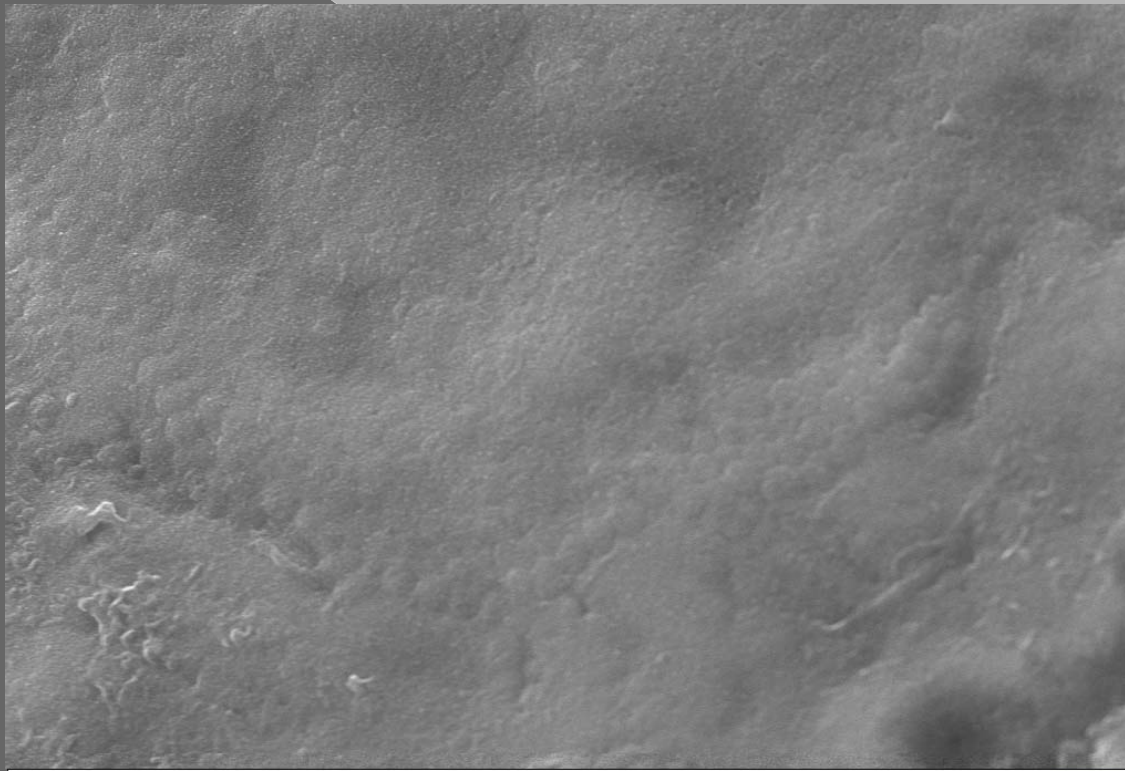
Morfologia dello smalto

Sezione dentale tal quale non trattata
CONTROLLO



Morfologia dello smalto

Sezione dentale tal quale non trattata
CONTROLLO



1µm
H

Mag = 10.00 K X

EHT = 25.00 kV
WD = 9.0 mm

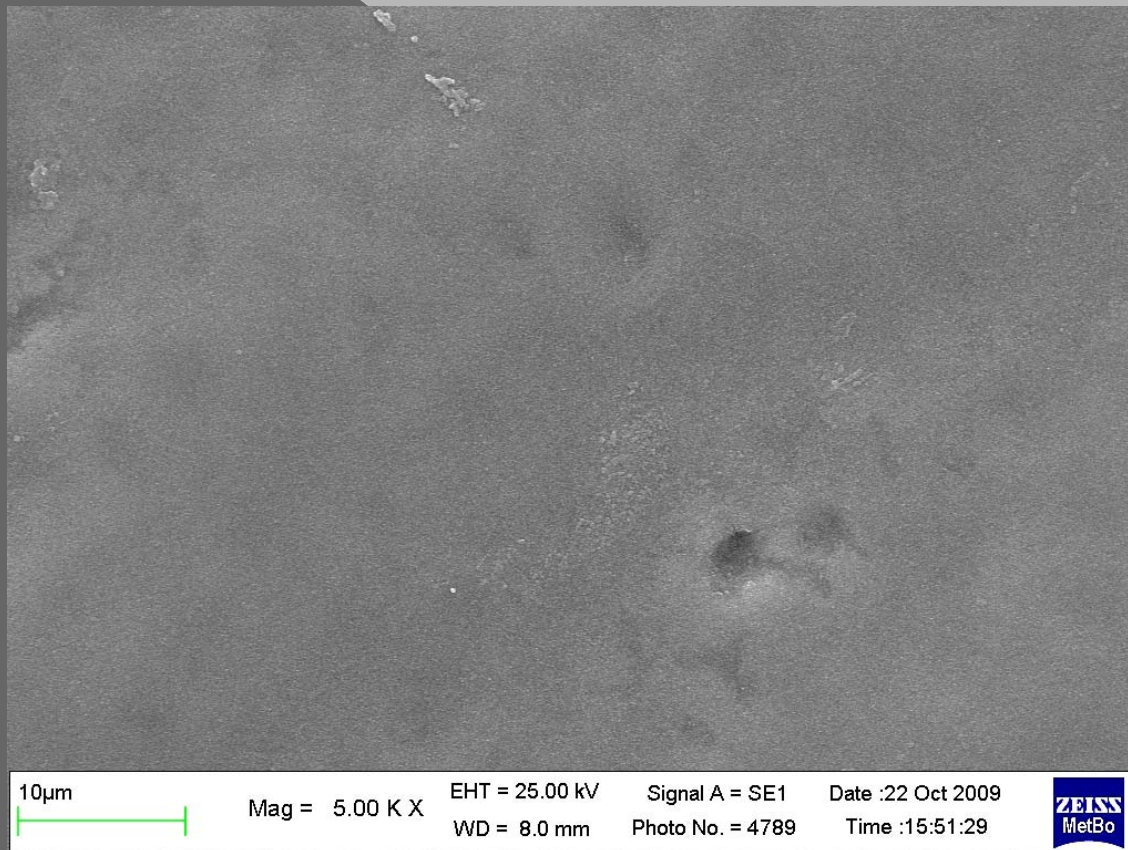
Signal A = SE1
Photo No. = 4786

Date :22 Oct 2009
Time :15:44:21

ZEISS
MetBo

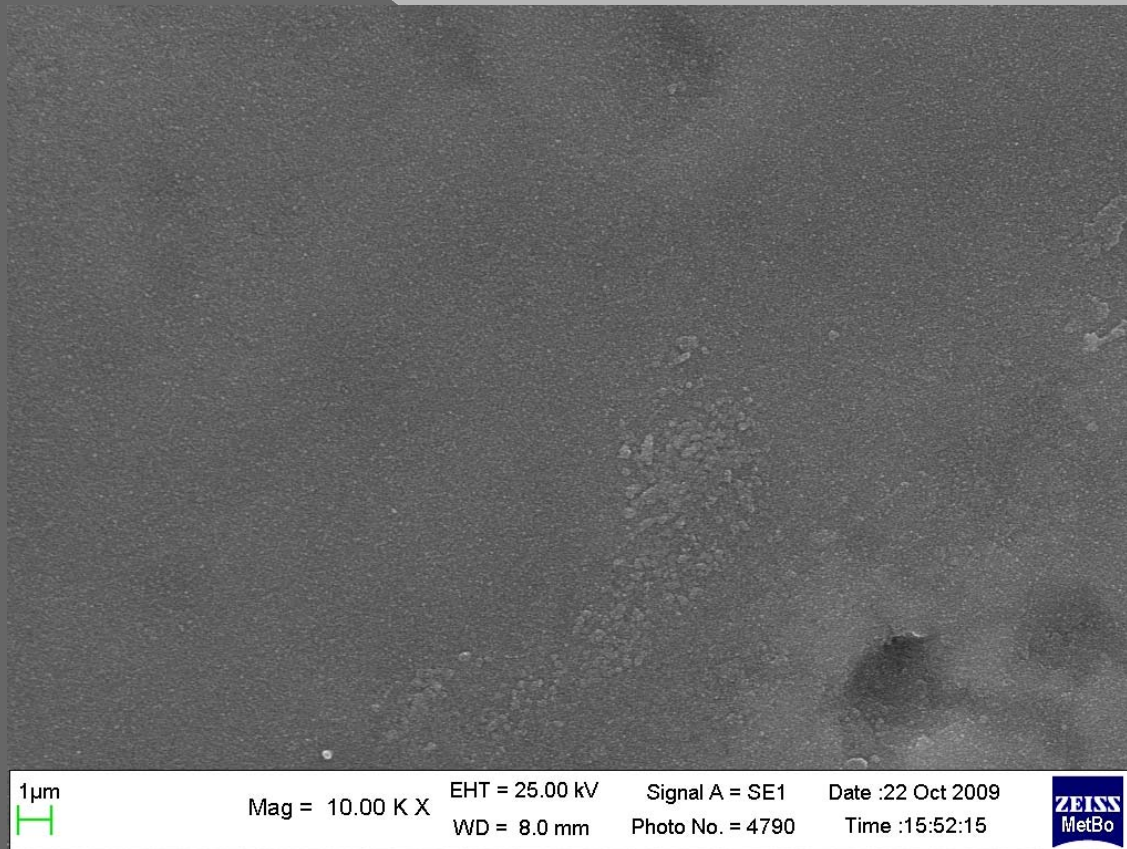
Morfologia dello smalto

Sbiancamento su sezione di smalto umano 2 h con lampada led con gel HP 35 wt% con attivatore con TiO_2 + immersione saliva artificiale per 24 h



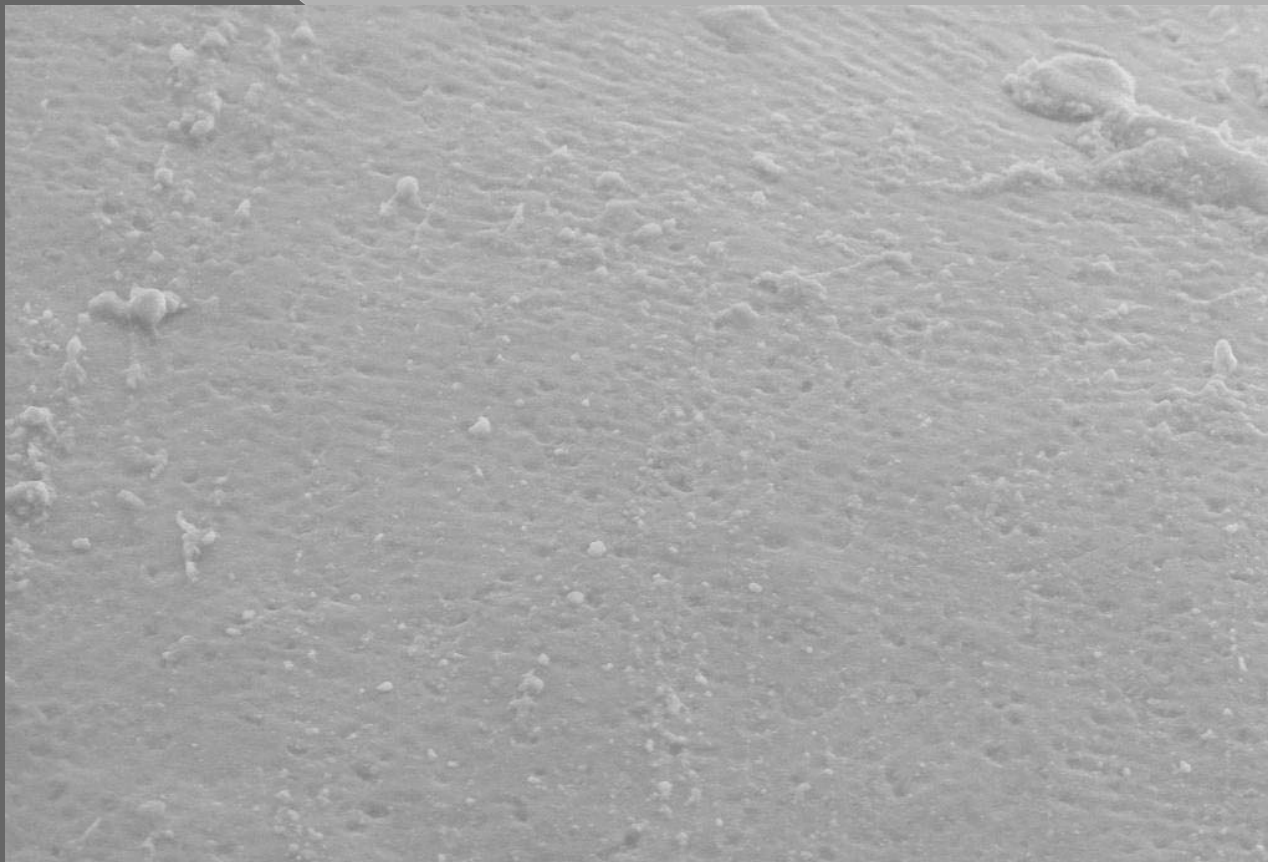
Morfologia dello smalto

Sbiancamento su sezione di smalto umano 2 h con lampada led con gel HP 35 wt% con attivatore con TiO_2 + immersione saliva artificiale per 24 h



Morfologia dello smalto

DENTE trattato con HP 35 wt% acTivator LED 20'
pre-sbiancamento - CONTROLLO



10 μ m



Mag = 1.00 K X

EHT = 20.00 kV

Signal A = VPSE

Date :1 Feb 2010

WD = 10.0 mm

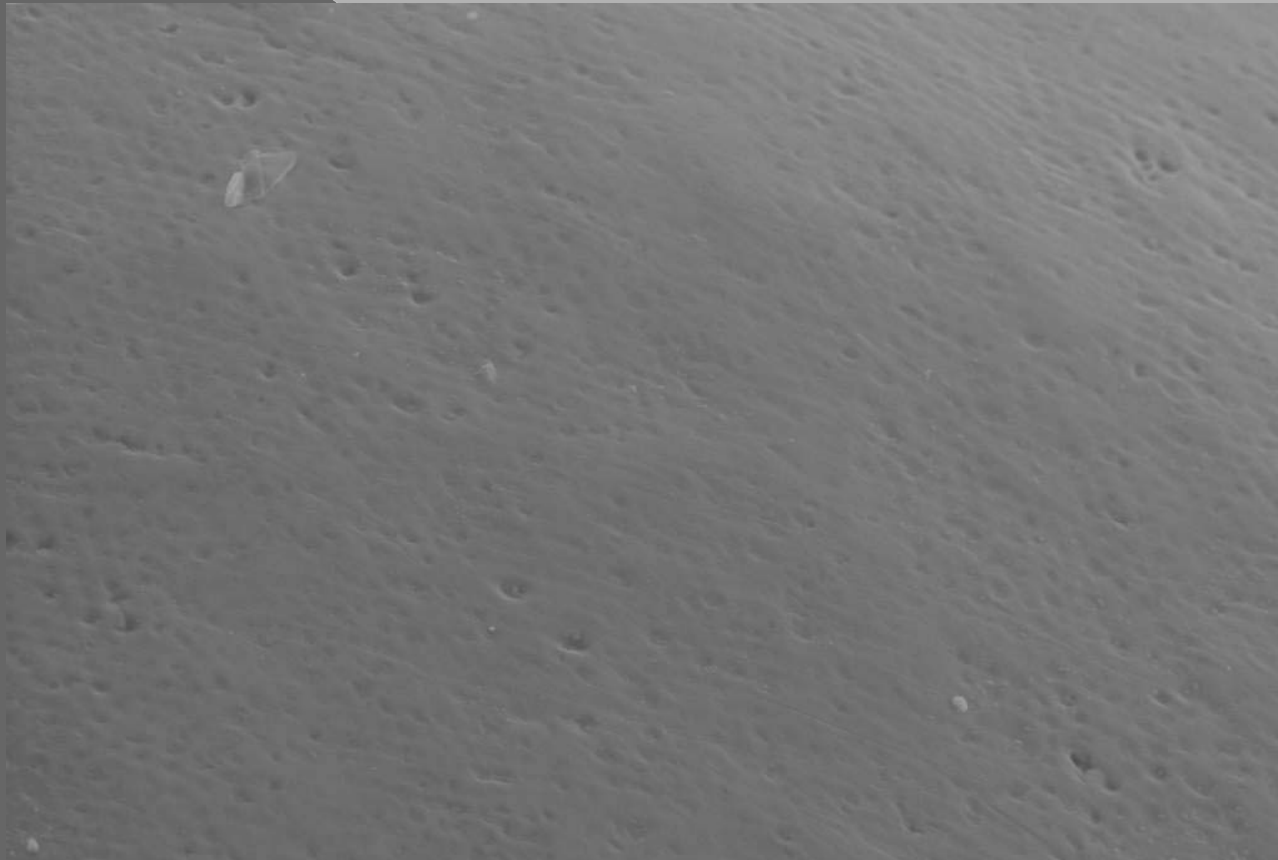
Photo No. = 6468

Time :15:36:36



Morfologia dello smalto

DENTE trattato con HP 35 wt% acTivator LED 20'
post-sbiancamento



10 μ m



Mag = 1.00 K X

EHT = 20.00 kV

Signal A = VPSE

Date :23 Feb 2010

WD = 8.5 mm

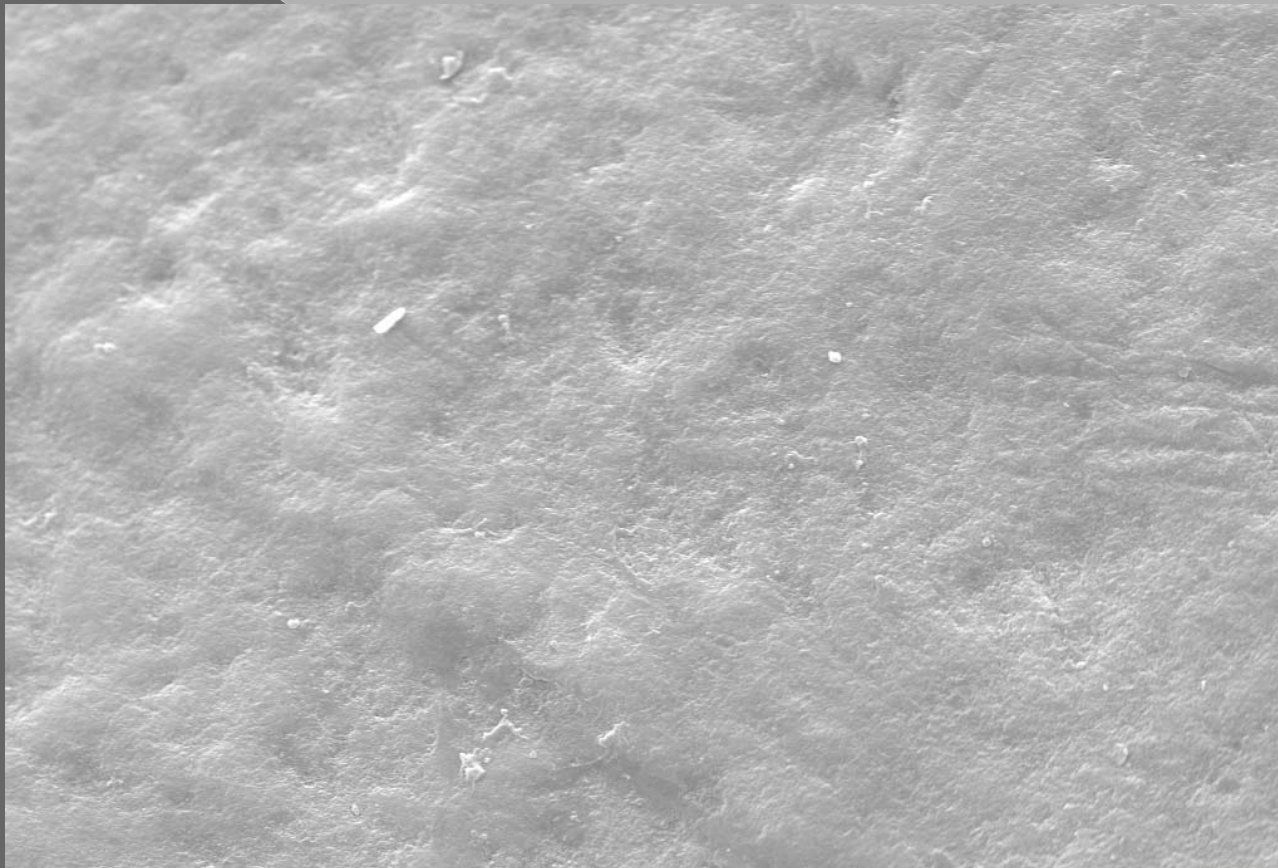
Photo No. = 7028

Time :17:37:46



Morfologia dello smalto

DENTE trattato con HP 35 wt% acTivator LED 20'
pre-sbiancamento - CONTROLLO



10µm



Mag = 5.00 K X

EHT = 25.00 kV

Signal A = SE1

Date :23 Sep 2009

WD = 5.5 mm

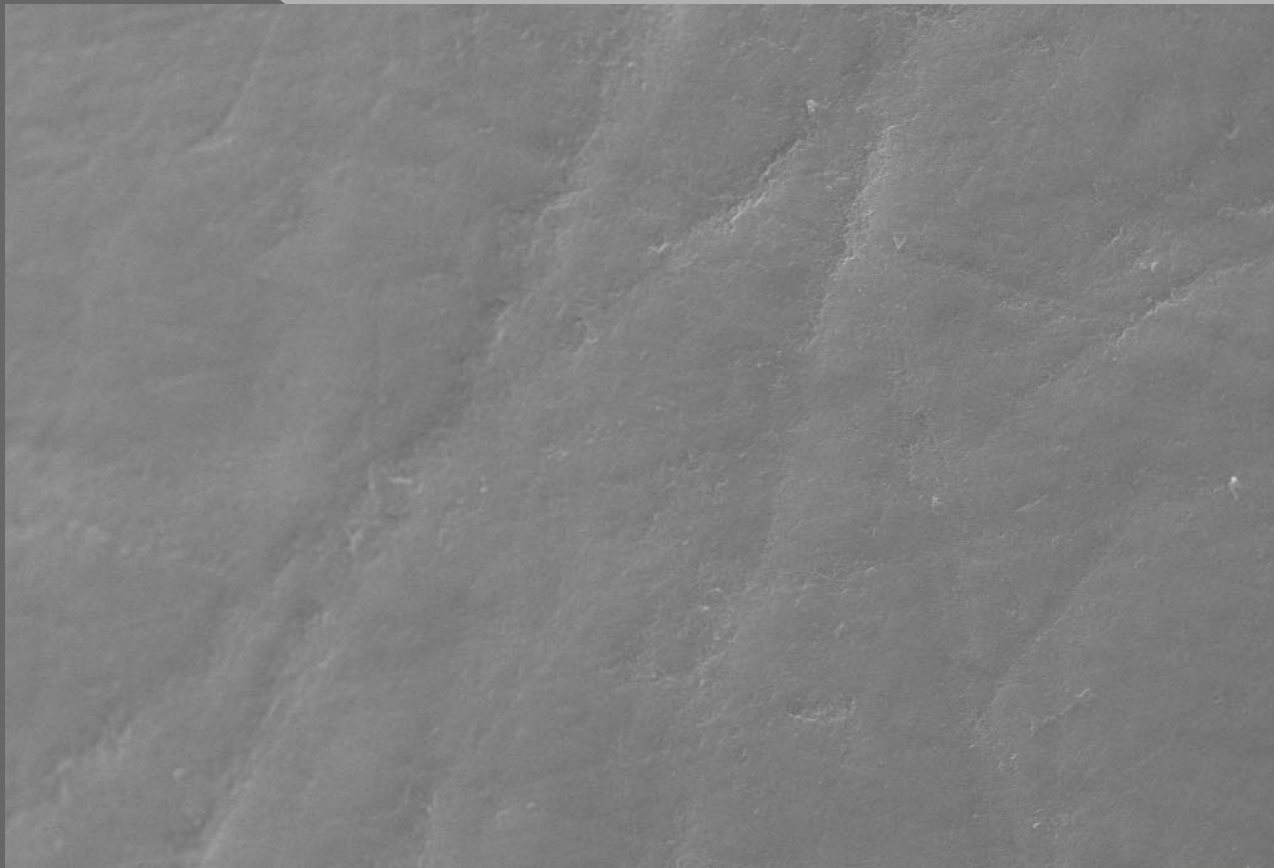
Photo No. = 4252

Time :14:52:19



Morfologia dello smalto

DENTE trattato con HP 35 wt% acTivator LED 20'
post-sbiancamento



10µm



Mag = 5.00 K X

EHT = 25.00 kV

Signal A = SE1

Date :23 Sep 2009

WD = 5.5 mm

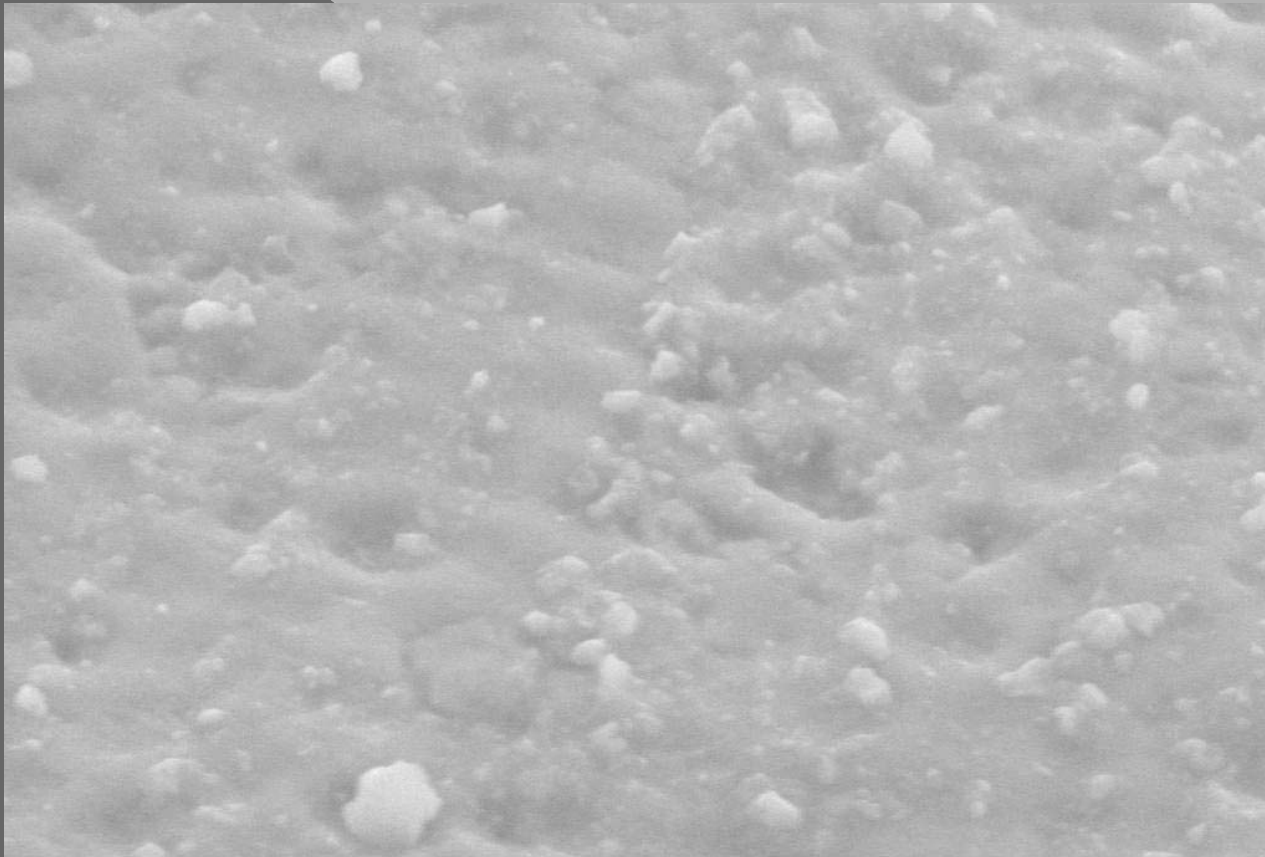
Photo No. = 4257

Time :15:02:06



Morfologia dello smalto

DENTE trattato con HP 35 wt% acTivator LED 20'
post-sbiancamento



10 μ m



Mag = 5.00 K X

EHT = 20.00 kV

Signal A = VPSE

Date :1 Feb 2010

WD = 10.0 mm

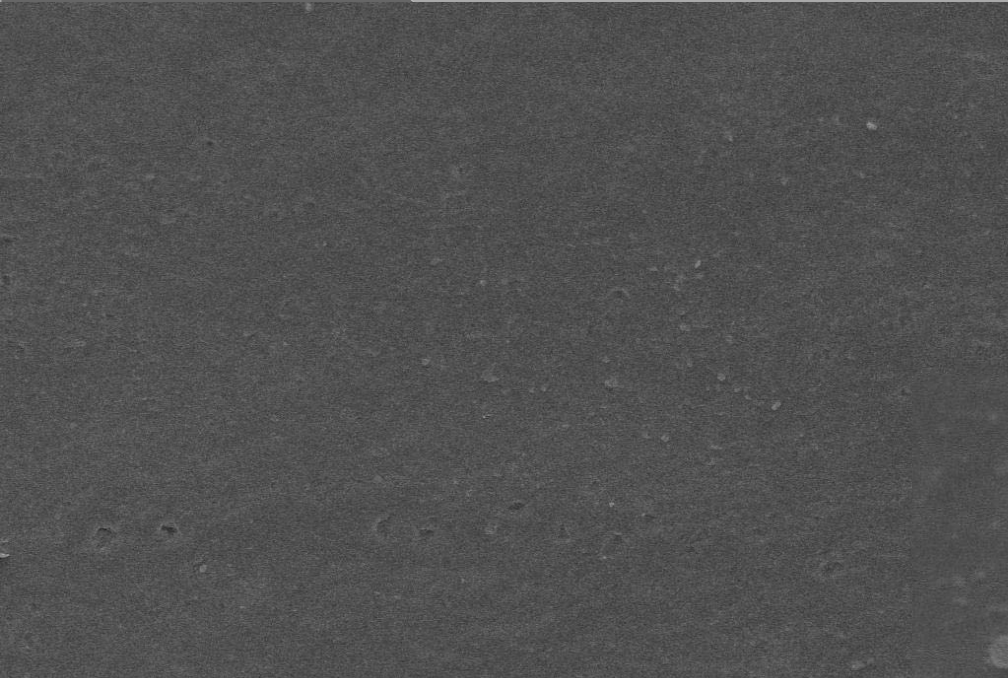
Photo No. = 6469

Time :15:37:40

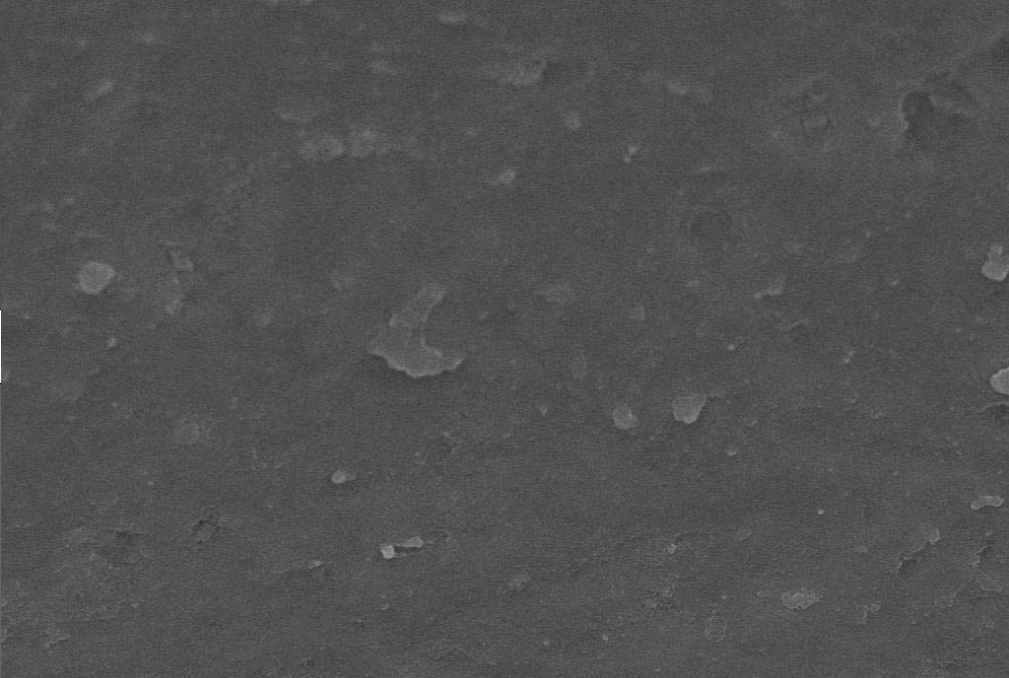


Morfologia comparativa

immersione in coke per 1 min - CONTROLLO



10 μ m
Mag = 1.00 K X EHT = 15.00 kV Signal A = SE1 Date :18 Mar 2010
WD = 7.0 mm Photo No. = 7893 Time :17:59:13

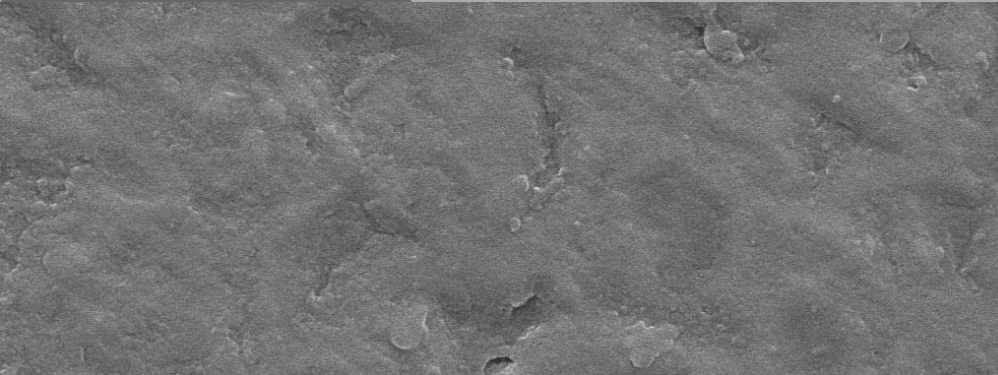


10 μ m
Mag = 5.00 K X EHT = 15.00 kV Signal A = SE1 Date :18 Mar 2010
WD = 7.0 mm Photo No. = 7894 Time :18:00:01

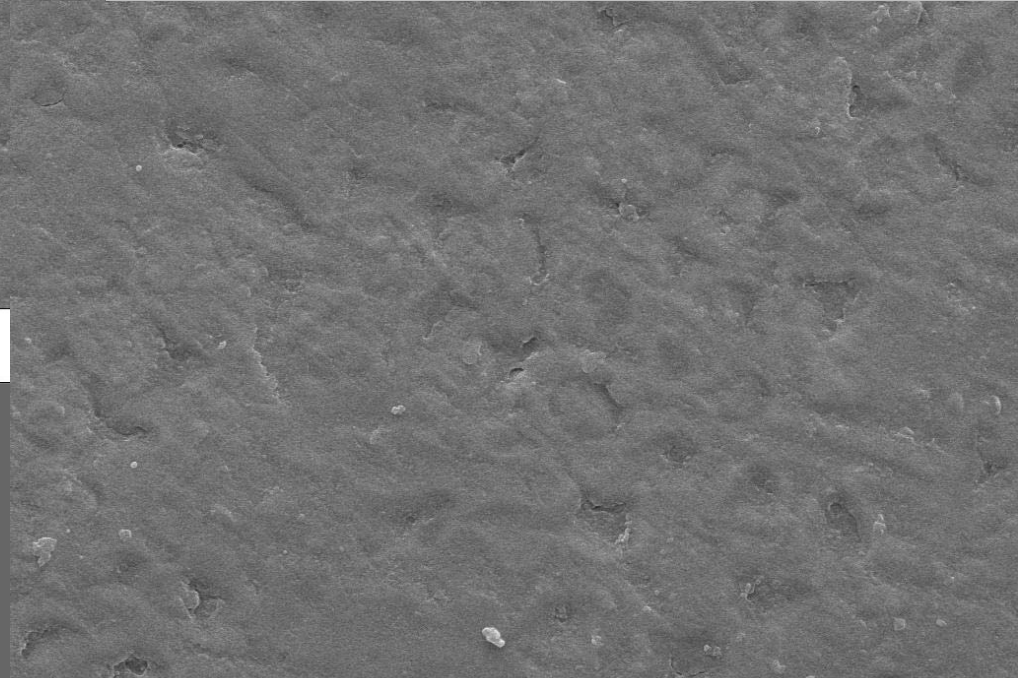


Morfologia comparativa

immersione in coke per 1 min



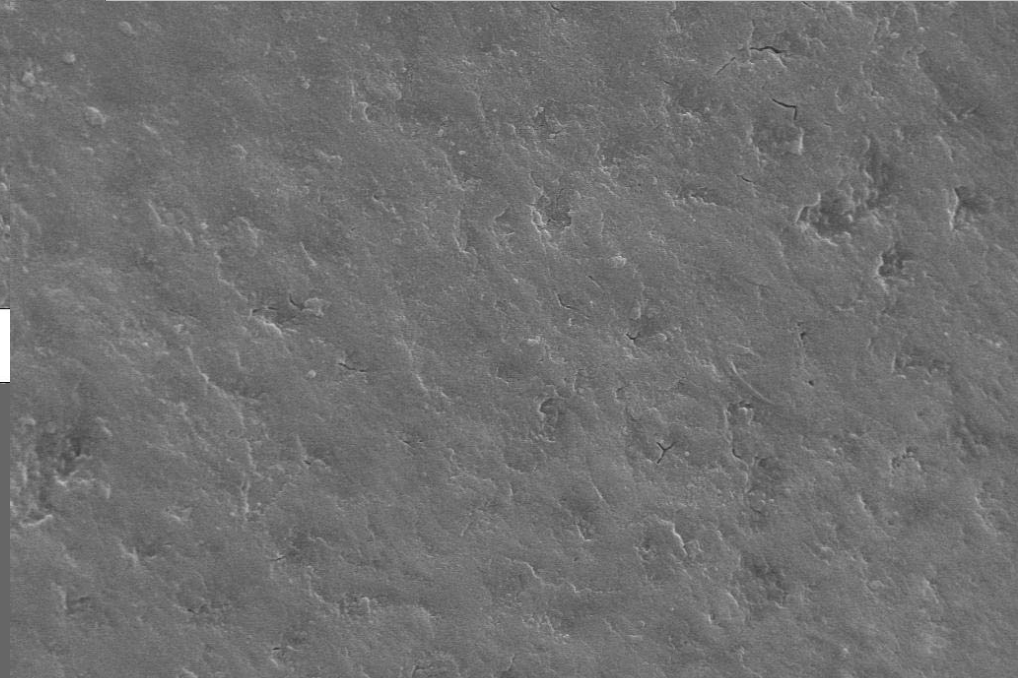
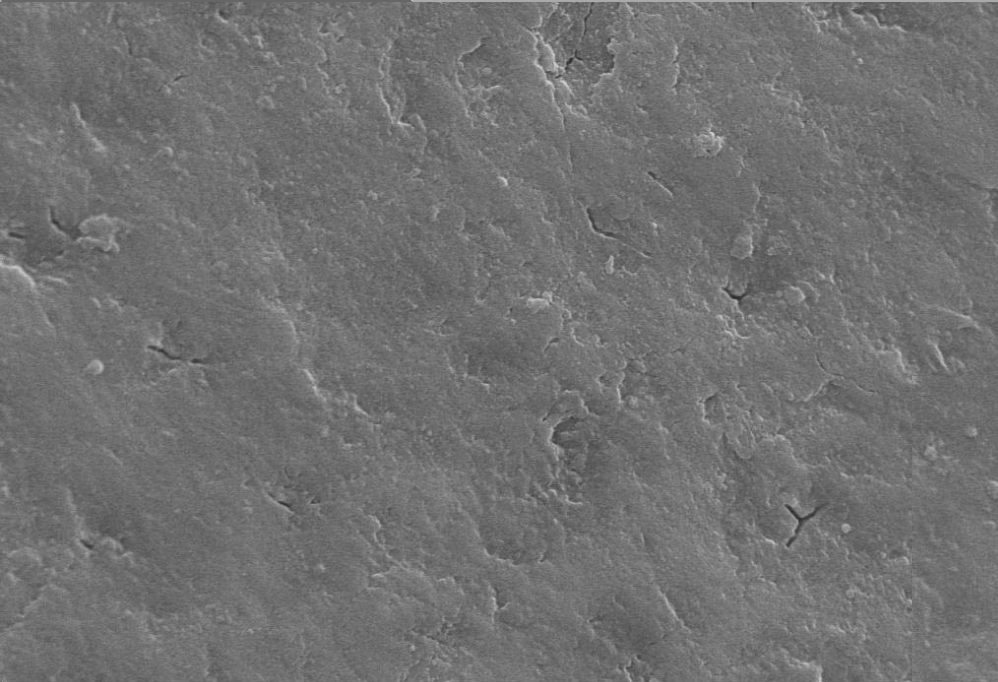
2 μm | Mag = 10.00 K X | EHT = 15.00 kV | Signal A = SE1 | Date :18 Mar 2010
WD = 5.5 mm | Photo No. = 7902 | Time :18:11:40



10 μm | Mag = 5.00 K X | EHT = 15.00 kV | Signal A = SE1 | Date :18 Mar 2010
WD = 5.5 mm | Photo No. = 7903 | Time :18:12:11

Morfologia comparativa

immersione in coke per 1 min



1 μm	Mag = 10.00 K X	EHT = 15.00 kV	Signal A = SE1	Date :18 Mar 2010
		WD = 5.5 mm	Photo No. = 7900	Time :18:07:42

10 μm	Mag = 5.00 K X	EHT = 15.00 kV	Signal A = SE1	Date :18 Mar 2010
		WD = 5.5 mm	Photo No. = 7899	Time :18:07:04

Mineralizzazione

- Sono state condotte delle prove di analisi della durezza di Vickers per testare quale fosse stata l'azione dei gel sbiancanti sulla superficie dentale rispetto ai substrati non trattati. Lo scopo è stato quello di verificare il processo di demineralizzazione dello smalto a seguito di un trattamento sbiancante "in office"

Mineralizzazione

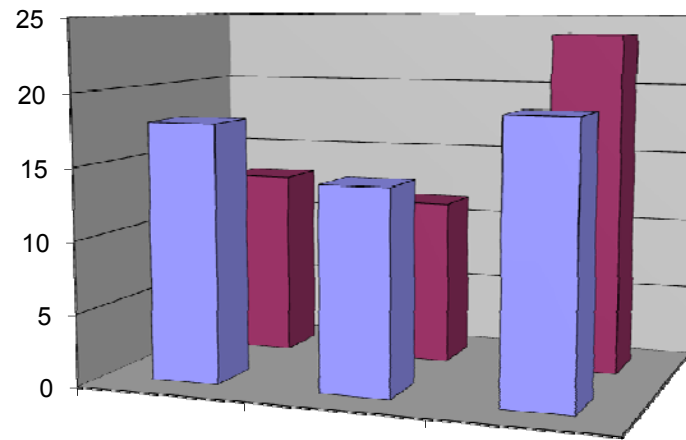
- La durezza di Vickers è stata misurata su sezioni dentali di denti estratti facendo 5 misure per ogni campione con un carico di 50 g per 30 s – HV = 0.05.

Per i denti trattati con prodotto sbiancante si è compiuta la misurazione della durezza di Vickers dopo 13 giorni di immersione del dente in saliva artificiale

- I dati sono stati trattati statisticamente mediante ANOVA ($p < 0.02$) e le differenze non sono risultate significative

Mineralizzazione

Vickers Microhardness (VHN) office bleaching LED



- HP35%+acTivator 20'
- HP38%+acTivator 20'

before bleaching

17,9

after bleaching

14,1

after Artificial Saliva 24h

19

13

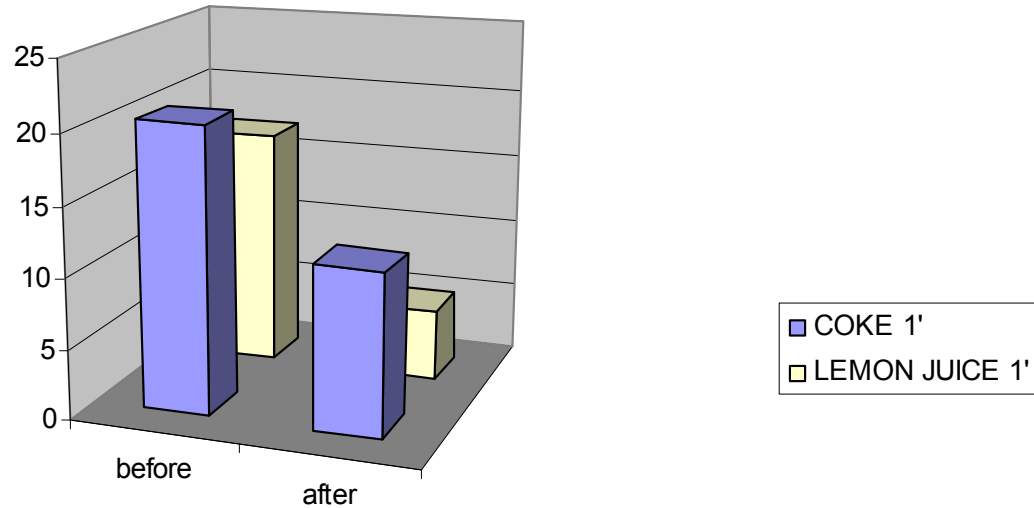
11,5

23,7

Mineralizzazione

immersione in bevande acide per 1 min

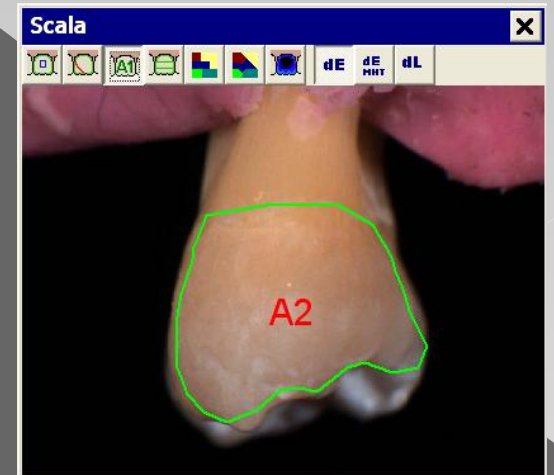
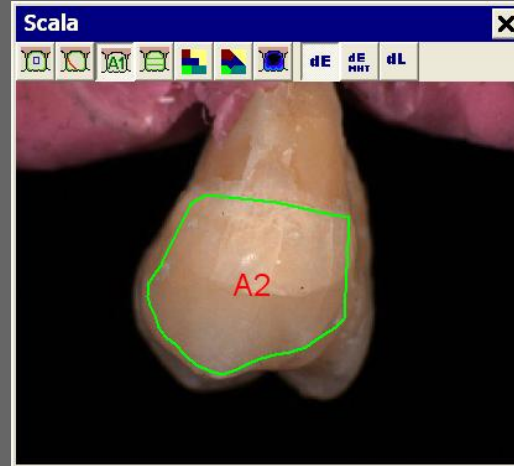
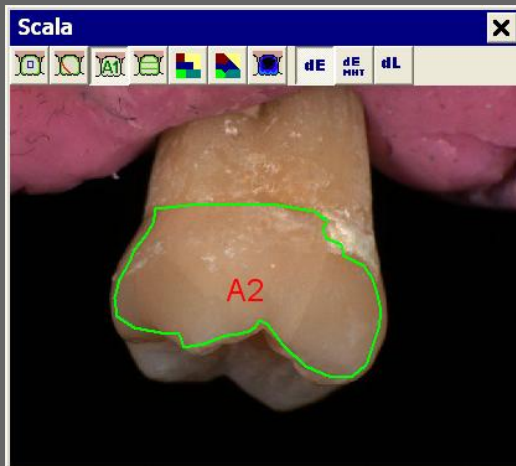
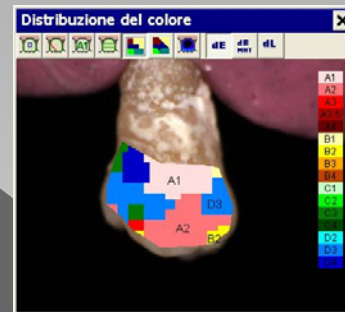
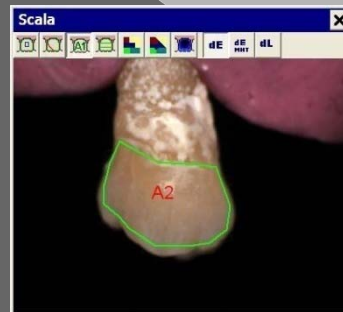
Vickers Microhardness (VHN) Acid Beverages



	before	after
COKE 1'	20,4	11,6
LEMON JUICE 1'	17,1	5,1

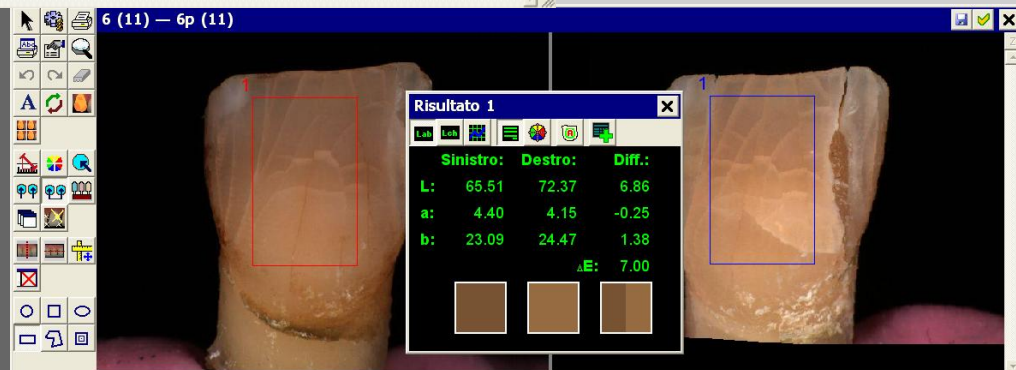
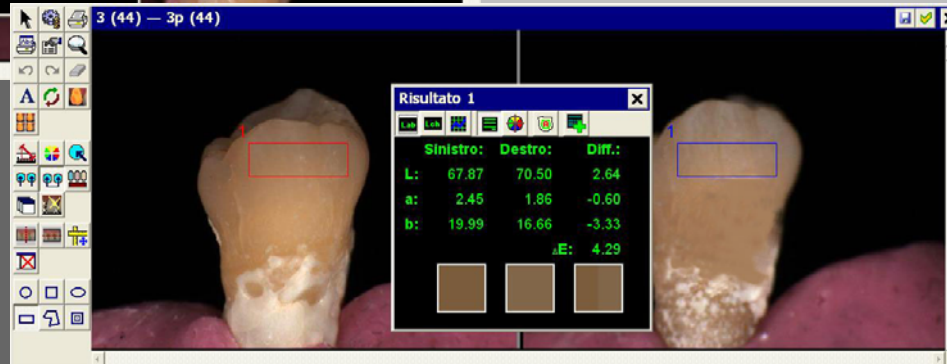
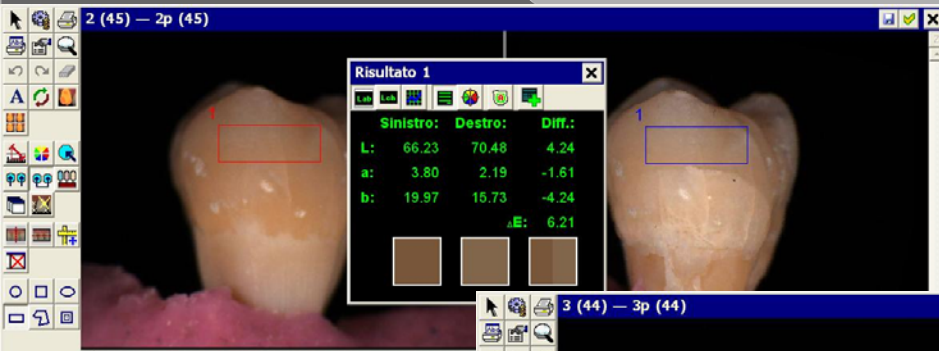
Azione sbiancante – Spectroshade

DENTE trattato con HP 35 wt% acTivator LED 20'
post-sbiancamento



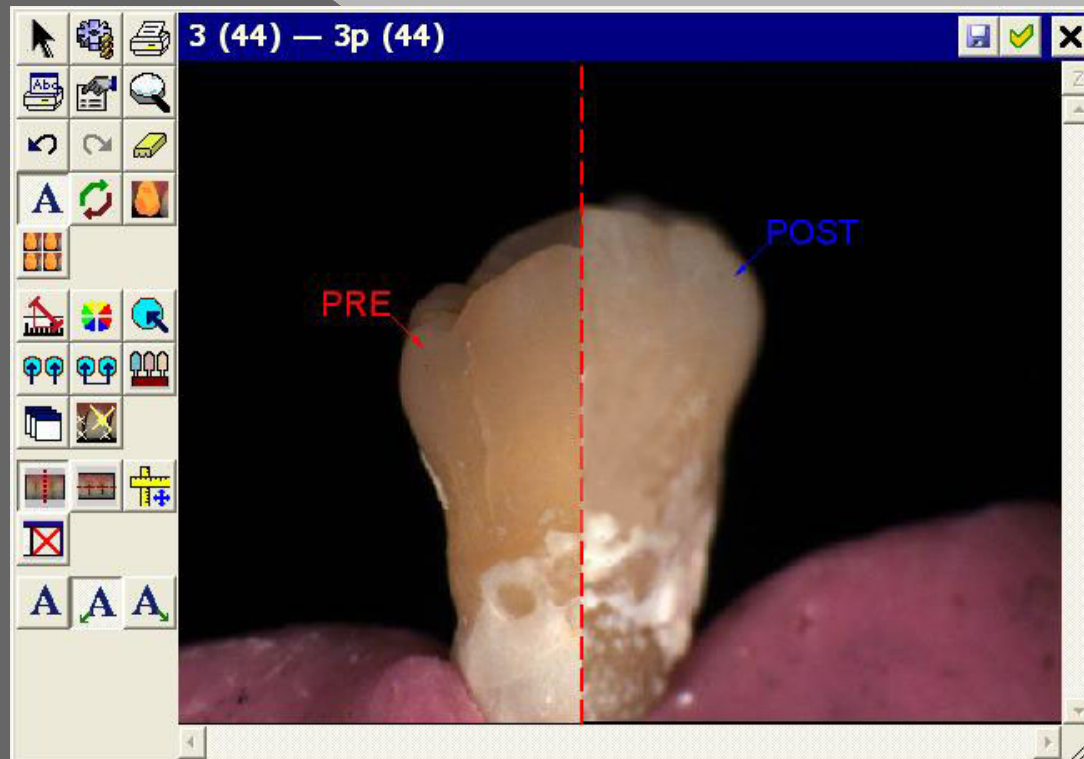
Azione sbiancante – Spectroshade

DENTE trattato con HP 35 wt% acTivator LED 20'



Azione sbiancante – Spectroshade

DENTE trattato con HP 35 wt% acTivator LED 20'
pre-post sbiancamento



Azione sbiancante – Spectroshade

valori medi ottenuti su denti estratti

<i>BLEACHING PRODUCT</i>	HP 35% acTivator 20' + LED
<i>IN OFFICE BLEACHING</i>	X
<i>VITA SHADE medio post BLEACHING</i>	A2
ΔE	$\Delta E = 5,7$
ΔSGU VITA SHADE GUIDE UNIT	Δmedio \approx 6

Comparazione letteratura

Ref.	Deliperi et al., <i>J. Am. Dent. Assoc.</i> , 2004 , 35, 628-634	Zekonis et al., <i>Operative Dentistry</i> , 2003 , 28-2, 114-121	Sulieman et al., <i>Journal of Dentistry</i> , 2005 , 33, 33-40	Gurgan et al., <i>Lasers Med Sci.</i> , 2009 , DOI 10.1007/s10103-009-0688-x
BLEACHING PRODUCT	HP 35 wt% 30' (10' x 3 with new gel) + CP 10 wt% 60' X 3 gg	HP 35 wt% 1h (10' x 6 with new gel) + CP 10 wt% x 7 nights	HP 35 wt% 30' + Plasma (10' x 3 with new gel)	HP 35 wt% 60' (20' x 3 with new gel) + Plasma
IN OFFICE BLEACHING	X	X	X	X
HOME BLEACHING	X	X		
ΔE	/	$\Delta E = 4.05$	$\Delta E = 6,52$	$\Delta E = 5,28$
Δ SGU SHADE GUIDE UNIT	$\Delta = 6,4$	$\Delta = 9,1$	$\Delta = 5,2$	$\Delta = 8,4$