



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

CARLOS ROCHA GOMES TORRES

**INFLUÊNCIA DE DIFERENTES TIPOS E CONCENTRAÇÕES
DE CATALISADORES QUÍMICOS NA EFICIÊNCIA DO
CLAREAMENTO DENTAL**

2013

CARLOS ROCHA GOMES TORRES

**INFLUÊNCIA DE DIFERENTES TIPOS E CONCENTRAÇÕES DE
CATALISADORES QUÍMICOS NA EFICIÊNCIA DO
CLAREAMENTO DENTAL**

Tese apresentada ao curso de Odontologia do Instituto de Ciência e Tecnologia, UNESP - Univ Estadual Paulista, Campus de São José dos Campos, como parte dos requisitos para obtenção do título de LIVRE-DOCENTE no conjunto de Disciplinas de Dentística I e II, junto ao Departamento de Odontologia Restauradora.

São José dos Campos
2013

Apresentação gráfica e normalização de acordo com:
Alvarez S, Coelho DCAG, Couto RAO, Durante APM. Guia prático para normalização de Trabalhos Acadêmicos do ICT. Rev. São José dos Campos: ICT/UNESP; 2013.

T636i Torres, Carlos Rocha Gomes de
 Influência de diferentes tipos e concentrações de catalisadores químicos na eficiência do clareamento dental / Carlos Rocha Gomes Torres. – São José dos Campos: [s.n.], 2013.
 129 f. : il.

 Tese (Livre Docência em Dentística) – Instituto de Ciência e Tecnologia de São José dos Campos, UNESP - Univ Estadual Paulista, 2013.

 1. Clareamento dental. 2. Estética. I. Instituto de Ciência e Tecnologia de São José dos Campos, UNESP - Univ Estadual Paulista. II. Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho". III. UNESP – Univ Estadual Paulista. IV. Título

tD25

Ficha catalográfica elaborada pelo Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação do
Instituto de Ciência e Tecnologia de São José dos Campos – UNESP

AUTORIZAÇÃO

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, desde que citada a fonte.

São José dos Campos, 29 de Agosto de 2013.

Assinatura :

E-mail: carlosrgt@fosjc.unesp.br

BANCA EXAMINADORA

Profa. Titular Maria Amélia Máximo de Araújo

Instituto de Ciência e Tecnologia de São José dos Campos
UNESP – Univ Estadual Paulista

Prof. Adjunto Sérgio Eduardo de Paiva Gonçalves

Instituto de Ciência e Tecnologia de São José dos Campos
UNESP – Univ Estadual Paulista

Prof. Associado Glauco Fioranelli Vieira

Faculdade de Odontologia
USP – Universidade de São Paulo

Prof. Associado Marcelo Giannini

Faculdade de Odontologia de Piracicaba
UNICAMP – Universidade de Campinas

Profa. Associada Maria Aparecida Alves de Cerqueira Luz

Faculdade de Odontologia
USP – Universidade de São Paulo

São José dos Campos, 29 de agosto de 2013.

DEDICATÓRIA

À minha esposa **Adriana Cristina de Mello Torres** e minha filha **Letícia de Mello Torres**, que estão sempre ao meu lado, me apoiando tanto nos momentos alegres quanto naqueles mais difíceis, sendo a razão da minha felicidade e a força para continuar.

Aos meus pais **Alfredo Gomes Torres Filho** e **Josepha Rocha Gomes Torres** que me deram a vida e todas as condições para que eu pudesse me preparar para ela. Obrigado pelas lições de honestidade e perseverança.

À minha irmã **Sonia Rocha Gomes Torres** que me estimulou a seguir a profissão Odontológica e me apoiou em momentos tão importantes da minha vida.

À professora titular **Maria Amélia Máximo de Araújo**, que sempre admirei desde o curso de graduação, e que mais tarde me estimulou a seguir a carreira docente, me orientando no curso de pós-graduação. Sem o seu estímulo e apoio, certamente eu não estaria seguindo esta jornada que tantas alegrias tem me proporcionado.

AGRADECIMENTOS

Ao Instituto de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, na pessoa de seu diretor Prof. Dr. Carlos Augusto Pavanelli e vice-diretor Prof. Tit. Estevao Tomomitsu Kimpara, onde obtive a minha formação no curso de graduação e pós-graduação, e tenho a honra de trabalhar.

Aos colegas professores da disciplina de Dentística Alessandra Bühler Borges, Cesar Rogério Pucci, Taciana Marco Ferraz Caneppele, Sergio Eduardo de Paiva Gonçalves, Eduardo Bresciani, José Roberto Rodrigues e Clovis Pagani, pelo excelente convívio diário e apoio.

À Profa. Maria Filomena Rocha Lima Huhtala, chefe do Departamento de Odontologia Restauradora, cujo trabalho árduo e extrema dedicação permitem que todas as demais atividades do departamento sejam realizadas. Obrigado por seu esforço e pelo seu apoio.

Aos ex-professores da disciplina de Dentística João Cândido de Carvalho, Regina Célia dos Santos Pinto Silva, Rosehelene Marotta Araújo e José Benedicto de Mello pela amizade e pelos conhecimentos compartilhados.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo – Fapesp, pela concessão do auxílio à pesquisa e das bolsas de treinamento técnico necessários à execução deste trabalho.

Às alunas de graduação Carolina Anne Guimarães e Zulene Eveline Abreu Ribeiro, bolsistas de treinamento técnico da FAPESP, que executaram a parte prática do experimento apresentado nessa tese.

À minha aluna de pós-graduação e amiga Graziela Ribeiro Batista, por contribuir por muitos anos para o desenvolvimento e aprimoramento das metodologias de avaliação de cor que usamos atualmente.

Ao Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação do Instituto de Ciência e Tecnologia de São José dos Campos – UNESP, em especial à bibliotecária Maria das Dores Nogueira, que me ajudou na obtenção dos artigos para a revisão da literatura.

Aos professores membros da banca examinadora: Profa. Tit. Maria Amélia Máximo de Araújo, Prof. Adj. Sergio Eduardo de Paiva Gonçalves, Prof. Assoc. Glauco Fioranelli Vieira, Prof. Assoc. Marcelo Giannini e Profa. Assoc. Maria Aparecida Alves de Cerqueira Luz, que gentilmente se dispuseram a participar do meu concurso de livre docência.

À secretária do departamento de Odontologia Restauradora, Rosângela da Silva de Melo, pelo apoio diário no exercício de minhas atividades.

Às funcionárias da Divisão Técnica Acadêmica Lilian Faria de Oliveira Braga e Sandra Mara Cordeiro pela orientação e esforço na organização de todos os detalhes do meu concurso.

À técnica do departamento de Odontologia Restauradora Josiana Maria Alves Carneiro que colaborou de forma essencial para que a parte experimental do estudo pudesse ser realizada.

À técnica do departamento de Odontologia Restauradora Fernanda Maria de Brito Cunha, que trabalhou com grande empenho no preparo do meu memorial.

Às funcionárias do departamento de Odontologia Restauradora Marinete e Ana Paula, por sempre cuidar para que tudo funcione bem, possibilitando que nosso ambiente de trabalho seja um local muito agradável de se estar.

Aos colegas da Disciplina de Endodontia Ana Paula Martins Gomes, Marcia Carneiro Valera Garakis, Claudio Antonio Talge de Carvalho, Carlos Henrique Ribeiro Camargo, Bruno das Neves Cavalcanti e Frederico Canato Martinho pelo excelente convívio diário e apoio.

EPÍGRAFE

“O homem que se decide a parar e aguardar até que as coisas melhorem, verificará, mais tarde, que aquele que não parou e colaborou com o tempo, estará tão adiantado que jamais poderá ser alcançado.”

Abraham Lincoln

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	10
LISTA DE QUADROS E TABELAS	13
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	16
RESUMO	17
ABSTRACT	18
1 INTRODUÇÃO	19
2 REVISÃO DA LITERATURA	22
2.1 Fundamentos sobre o processo clareador	22
2.1.1 Origem da cor	22
2.1.2 Ação do peróxido de hidrogênio	24
2.1.3 Compreendendo a reação de clareamento	31
2.1.4 Uso dos íons ferro	38
2.1.5 Uso dos íons manganês	42
2.1.6 Uso de ligantes nos catalisadores metálicos	43
2.2 Estudos sobre ativação química	45
3 PROPOSIÇÃO	71
4 MATERIAL E MÉTODOS	72
4.1 Preparo dos espécimes	72
4.2 Mensuração da cor	78
4.3 Divisão dos grupos	83
4.4 Tratamento clareador	85
4.5 Cálculo da variação de cor	87
4.6 Planejamento estatístico	89
5 RESULTADOS	90
5.1 Sulfato ferroso	90
5.2 Gluconato ferroso	93

5.3 Cloreto férrico	96
5.4 Gluconato de manganês	99
5.5 Cloreto de manganês	103
5.6 Comparações entre os grupos experimentais	105
5 DISCUSSÃO	107
6 CONCLUSÕES	122
7 REFERÊNCIAS	123

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Fórmulas estruturais da molécula de peróxido de hidrogênio e dos radicais livres hidroxila e peridroxila. Os elétrons desemparelhados são destacados em vermelho	27
Figura 2 – Modelo qualitativo para a decomposição do peróxido de hidrogênio na ausência de um substrato e catalisador, segundo Dannacher (2006)	32
Figura 3 - Modelo qualitativo proposto por Dannacher (2006) para a decomposição do peróxido de hidrogênio em presença do substrato (S). Os resultados podem ser divididos em decomposição, clareamento e dano	35
Figura 4 – Modelo qualitativo para a decomposição do peróxido de hidrogênio em presença de um substrato (S) e um catalisador, conforme proposto por Dannacher (2006) Um teste adequado permite avaliar os resultados com relação a quatro componentes: decaimento do catalisador, decomposição, clareamento e dano	37
Figura 5 – A)Máquina para corte de amostras circulares (UNESP – São José dos Campos); B)Morsa para fixação de dente bovino, C e D)Alinhamento da câmara de coleta de água para que a superfície vestibular do incisivo ficasse perpendicular ao longo eixo da trefina, E e F)Corte do primeiro espécime circular	73

Figura 6 – A)Corte da segunda amostra; B e C)Corte da terceira amostra; D)Espécimes cilíndricos cortados	74
Figura 7 – Padronização da espessura de esmalte. A e B)Posicionamento da amostra no orifício e alinhamento da superfície do suporte de desgaste com o limite amelo-dentinário; C)Adaptação do anel para padronizar o desgaste da camada de esmalte, evidenciando o excesso exposto	76
Figura 8 – Padronização da espessura de dentina. A)Ajuste da profundidade do orifício em 2,1 mm com paquímetro; B)Travamento do dispositivo; C)Colocação do espécime com esmalte voltado para dentro do dispositivo	77
Figura 9 – A)Esquema da vista interna do espectrofotômetro CM-2600d (Konica Minolta), evidenciando a esfera de integração e componentes internos do aparelho	78
Figura 10 - Curva espectral de uma amostra antes do clareamento	79
Figura 11 – A)Espectrofotômetro afixado no suporte para reprodutibilidade do posicionamento; B)Orifício do posicionador em silicone exibindo o fundo branco padronizado; C)Aplicação do contato óptico dentro do orifício	81
Figura 12 – Espaço cromático do sistema CIE Lab evidenciando os eixos L^* , a^* e b^*	82
Figura 13 – Divisão dos grupos e subgrupos	84

Figura 14 – Dispositivo de silicone para acomodação dos espécimes. A) Espécimes posicionados no dispositivo expondo a superfície vestibular; B) Gel clareador aplicado	86
Figura 15 – Curvas de refletância de uma amostra antes (em vermelho) e após (em azul) o clareamento	88
Figura 16 – Comparação entre as médias de Δb para o catalisador sulfato ferroso	93
Figura 17 – Comparação entre as médias de Δb para o catalisador gluconato ferroso	96
Figura 18 – Comparação entre as médias de Δb para o catalisador cloreto férrico	99
Figura 19 – Comparação entre as médias de Δb para o catalisador gluconato de manganês	102
Figura 20 – Comparação entre as médias de Δb para o catalisador cloreto de manganês	105

LISTA DE QUADROS E TABELAS

Quadro 1 – Catalisadores químicos utilizados	84
Quadro 2 – pHs das soluções e dos géis clareadores testados	86
Tabela 1 – Resultados dos testes de ANOVA e Tukey para o sulfato ferroso com relação ao parâmetro ΔL nos diferentes momentos de avaliação	91
Tabela 2 – Resultados dos testes de ANOVA e Tukey para o sulfato ferroso com relação ao parâmetro Δa nos diferentes momentos de avaliação	91
Tabela 3 – Resultados dos testes de ANOVA e Tukey para o sulfato ferroso com relação ao parâmetro Δb nos diferentes momentos de avaliação	92
Tabela 4 – Resultados dos testes de ANOVA e Tukey para o sulfato ferroso com relação ao parâmetro ΔE nos diferentes momentos de avaliação	92
Tabela 5 – Resultados dos testes de ANOVA e Tukey para o gluconato ferroso com relação ao parâmetro ΔL nos diferentes momentos de avaliação	94

Tabela 6 – Resultados dos testes de ANOVA e Tukey para o gluconato ferroso com relação ao parâmetro Δa nos diferentes momentos de avaliação	94
Tabela 7 – Resultados dos testes de ANOVA e Tukey para o gluconato ferroso com relação ao parâmetro Δb nos diferentes momentos de avaliação	95
Tabela 8 – Resultados dos testes de ANOVA e Tukey para o gluconato ferroso com relação ao parâmetro ΔE nos diferentes momentos de avaliação	95
Tabela 9 – Resultados dos testes de ANOVA e Tukey para o cloreto férrico com relação ao parâmetro ΔL nos diferentes momentos de avaliação	97
Tabela 10 – Resultados dos testes de ANOVA e Tukey para o cloreto férrico com relação ao parâmetro Δa nos diferentes momentos de avaliação	97
Tabela 11 – Resultados dos testes de ANOVA e Tukey para o cloreto férrico com relação ao parâmetro Δb nos diferentes momentos de avaliação	98
Tabela 12 – Resultados dos testes de ANOVA e Tukey para o cloreto férrico com relação ao parâmetro ΔE nos diferentes momentos de avaliação	98
Tabela 13 – Resultados dos testes de ANOVA e Tukey para o gluconato de manganês com relação ao parâmetro ΔL	100

Tabela 14 – Resultados dos testes de ANOVA e Tukey para o gluconato de manganês com relação ao parâmetro Δa nos diferentes momentos de avaliação	100
Tabela 15 – Resultados dos testes de ANOVA e Tukey para o gluconato de manganês com relação ao parâmetro Δb nos diferentes momentos de avaliação	101
Tabela 16 – Resultados dos testes de ANOVA e Tukey para o gluconato de manganês com relação ao parâmetro ΔE nos diferentes momentos de avaliação	102
Tabela 17 – Resultados dos testes de ANOVA e Tukey para o cloreto de manganês com relação ao parâmetro ΔL nos diferentes momentos de avaliação	103
Tabela 18 – Resultados dos testes de ANOVA e Tukey para o cloreto de manganês com relação ao parâmetro Δa nos diferentes momentos de avaliação	103
Tabela 19 – Resultados dos testes de ANOVA e Tukey para o cloreto de manganês com relação ao parâmetro Δb nos diferentes momentos de avaliação	104
Tabela 20 – Resultados dos testes de ANOVA e Tukey para o cloreto de manganês com relação ao parâmetro ΔE nos diferentes momentos de avaliação	104
Tabela 21 – Resultados da comparação entre os diferentes grupos experimentais e o grupo controle com relação aos valores de Δb	106

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

a*	= Eixo vermelho-verde segundo o sistema CIE Lab
ANOVA	= Análise de variância
b*	= Eixo amarelo-azul segundo o sistema CIE Lab
CIE	= <i>Commission Internationale de l'Éclairage</i>
CIE Lab	= Espaço de cor criado pela CIE em 1976
eV	= Elétron Volt
Fe(II)	= Fe ²⁺
Fe(III)	= Fe ³⁺
Ka	= Constante de ionização
L*	= Eixo branco-preto segundo o sistema CIE Lab
Mn(II)	= Mn ²⁺
Mn(III)	= Mn ³⁺
pH	= Potencial hidrogeniônico
pKa	= Potencial de ionização
RGB	= abreviatura do sistema de cores aditivas formado por Vermelho (Red), Verde (Green) e Azul (Blue)
ΔL	= variação dos valores de L*
Δa	= Variação dos valores de a*
Δb	= Variação dos valores de b*
ΔE	= Variação da sensação de cor (E = <i>Empfindung</i> = sensação)

Torres CRG. Influência de diferentes tipos e concentrações de catalisadores químicos na eficiência do clareamento dental. [tese]. São José dos Campos (SP): Instituto de Ciência e Tecnologia, UNESP - Univ Estadual Paulista; 2013.

RESUMO

O objetivo deste estudo foi avaliar a eficiência de diferentes tipos e concentrações de catalisadores químicos sobre a efetividade de um gel a base de peróxido de hidrogênio a 35% no clareamento dental. Foram utilizados 170 dentes incisivos bovinos dos quais foram obtidos 510 discos de esmalte-dentina, com 3mm de diâmetro, utilizando-se broca tipo trefina. A leitura da cor dos espécimes foi realizada com um espectrofotômetro de refletância. Foi utilizado para todos os grupos um gel experimental a base de peróxido de hidrogênio a 35%. Para avaliação dos catalisadores químicos, os espécimes foram divididos em grupos de acordo com o tipo e a concentração da substância adicionada: SF - Sulfato Ferroso (0,001%, 0,002% e 0,003%), GF - Gluconato Ferroso (0,01%, 0,02% e 0,03%), CF - Cloreto Férrico (0,01%, 0,02% e 0,03%), GM - Gluconato de Manganês (0,01%, 0,02% e 0,03%) e CM - Cloreto de Manganês (0,01%, 0,02% e 0,03%). Dois grupos controle foram preparados, sendo eles um grupo controle positivo (CP), na qual não foi adicionado nenhum catalisador químico ao gel clareador, e um grupo controle negativo (CN), onde os espécimes não foram clareados e foram apenas submersos em saliva artificial. Sobre a superfície de esmalte foram realizadas 3 aplicações dos respectivos géis clareadores por 10 min cada, as quais foram repetidas após 7 dias, totalizando 2 sessões de 30 minutos. Foram feitas avaliações de cor antes do clareamento, 7 dias após da primeira sessão e 7 dias após a segunda. Os espécimes foram armazenados em saliva artificial e novamente avaliados após 1 ano. Os dados foram analisados pelos testes de análise da variância paramétrica (ANOVA) e teste de Tukey. Os resultados mostraram que o uso de alguns dos ativadores químicos testados foram efetivos em reduzir o amarelamento das amostras em relação ao gel clareador sem catalisador após 1 ou 2 aplicações, além de minimizar a regressão de cor com o passar do tempo. Na avaliação após 1 ano, o sulfato ferroso mostrou-se o ativador mais efetivo.

Palavras-Chave: Clareamento dental. Catalisador. Peróxido de hidrogênio. Cor.

Torres CRG. Influence of different types and concentrations of chemical catalysts on dental bleaching efficiency. [thesis]. São José dos Campos (SP): Institute of Science and Technology, UNESP – Univ Estadual Paulista; 2013.

ABSTRACT

The aim of this study was to evaluate the efficiency of different types and concentrations of chemical activators on the effectiveness of 35% hydrogen peroxide gel over dental bleaching. 170 bovine incisors were used, from which 510 enamel-dentin discs, with 3mm in diameter, were obtained using trephine mill. The color reading of the specimens was performed with a reflectance spectrophotometer. An experimental 35% hydrogen peroxide gel was applied in all groups. For the evaluations of the chemical catalysts, the specimens were divided according to the type and concentration of catalyst added into: FS - Ferrous Sulphate (0.001%, 0.002% and 0.003%), FG - Ferrous Gluconate (0.01%, 0.02% and 0.03%), FC - Ferric Chloride (0.01%, 0.02% and 0.03%), MG - Manganese Gluconate (0.01%, 0.02% and 0.03%) and MC - Manganese Chloride (0.01%, 0.02% and 0.03%). Two control groups were prepared. The positive control (PC) received the bleaching gel without any chemical catalyst, while in the negative control group (NC) the specimens were only immersed in artificial saliva. Three applications of the bleaching gels were performed on enamel surface for 10 min each, which was repeated after 7 days, in a total of 2 sessions of 30 minutes. The color assessments were performed 7 days after the first session and 7 days after the second. The specimens were stored in artificial saliva and assessed again after one year. The data were analyzed by parametric analysis of variance and Tukey's test. The results showed that the use of some chemical catalysts tested were effective in reducing the yellowish of the samples in relation to the positive control group after 1 and 2 applications, and diminished the color relapse over time. After one year, the ferrous sulfate was the most effective catalyst tested.

Keywords: Dental bleaching. Catalyst. Hydrogen peroxide. Color

1 INTRODUÇÃO

O clareamento dental é um dos tratamentos estéticos mais requisitados na atualidade. Ele é baseado na capacidade do peróxido de hidrogênio penetrar na estrutura dental e produzir radicais livres que oxidam as moléculas orgânicas escuras (McEvoy, 1989). O clareamento pode ser realizado através da técnica caseira, que emprega como agente oxidante o peróxido de hidrogênio ou carbamida em baixas concentrações, aplicados sobre os dentes por longos períodos de tempo, ou pode ser feito também através da técnica realizada no consultório, que exige o uso do peróxido de hidrogênio em altas concentrações, aplicado por curtos períodos (Attin et al., 2006). Em geral uma única sessão de clareamento no consultório não é suficiente para alcançar os resultados desejados (Al Shethri et al., 2003), o que torna necessária a realização de várias sessões para a obtenção de um nível de clareamento satisfatório (Buchalla, Attin, 2007). Sendo assim, é muito importante nesta técnica conseguir um efeito mais pronunciado em menor tempo possível, sendo esta a razão da utilização de altas concentrações do agente oxidante. Segundo Kawamoto e Tsujimoto (2004), a quantidade de radicais livres em uma solução de peróxido de hidrogênio são maiores à medida que se aumenta a concentração utilizada.

Levando em conta esses aspectos, é muito importante estudar formas de aumentar a eficiência do processo, estimulando a dissociação do peróxido de hidrogênio e por consequência a formação de radicais livres. A forma mais comumente empregada para tal é usar meios de ativação física que forneçam energia para a reação. Isso tem sido feito através de difusão direta de calor, utilizando dispositivos de aquecimento com resistência elétrica e instrumentos aquecidos ou, mais recentemente,

por meio de fontes de luz, como a luz azul produzida por lâmpadas halógenas, lâmpadas de arco plasma, diodos emissores de luz (LEDs) ou laser (Buchalla, Attin, 2007). No entanto, a eficácia da ativação dos géis clareadores por meio de fontes de luz tem sido questionada, e alguns estudos têm apontado que o benefício do seu uso é limitado ou não significativo (Attin et al., 2006; Marson et al., 2008). Sabe-se ainda que o aquecimento do gel clareador também resulta em aquecimento do tecido pulpar, aumentando a ocorrência de sensibilidade pós-operatória e o risco de dano pulpar irreversível, limitando assim o espectro de variação da temperatura utilizada (Buchalla, Attin, 2007). Outro problema é que o aquecimento do gel clareador pode aumentar a penetração de peróxido de hidrogênio através do esmalte e da dentina, intensificando o potencial de irritação da polpa (Bowles, Ugwuneri, 1987). Embora este aumento na penetração possa melhorar o clareamento da dentina, que têm grande influência na mudança de cor final, uma maior difusão leva a um maior estresse oxidativo, que pode afetar negativamente o metabolismo das células pulpares (Wiegand et al., 2005; Buchalla, Attin, 2007).

O peróxido de hidrogênio é uma molécula muito instável e sofre dissociação quando em contato com a estrutura dental ou com moléculas orgânicas (Hardman et al., 1985). Um dos fatores que pode afetar sua dissociação é o pH da solução ou gel de peróxido. Sob condições de pH alcalino, a formação de radicais livres é mais intensa e mais rápida do que sob condições de pH ácido (Taher, Cates, 1975; Chen et al., 1993; Frysh et al., 1995; Xu et al., 2011; Young et al., 2012). Além disso, algumas enzimas e sais de metais de transição, tais como Fe, Cu, Cr e Mn, podem agir como catalisadores ou intensificadores, promovendo a dissociação das moléculas de peróxido de hidrogênio e a formação de radicais livres (Feinman et al., 1991; Chen et al., 1993; Gaffar, Fakhry-Smith, 1997; Viscio et al., 2000; Banerjee, Friedman, 2002; Mattos et al., 2003; Freedman, 2004; Zhao, 2005). Alguns estudos mostraram que as associações de sais metálicos com os géis clareadores foram capazes de

melhorar o efeito de clareamento dental (Chen et al., 1993; Gaffar, Fakhry-Smith, 1997; Banerjee, Friedman, 2002; Freedman, 2004; Torres et al., 2010; Travassos et al., 2010). Outros sugeriram o uso de enzimas, como a peroxidase ou o aqueles presentes no extrato de raiz de amoreira, para a função de catalisadores do clareamento (Banerjee, Friedman, 2002; Zhao, 2005). Uma das maiores vantagens da ativação química do peróxido de hidrogênio é a ausência de aquecimento pulpar durante o processo, reduzindo a agressividade do procedimento clareador em relação ao uso de fontes de energia para a ativação física. Além disso, um clareamento mais intenso proporcionado por esses catalisadores pode, eventualmente, proporcionar resultados mais estáveis com o passar do tempo, reduzindo a regressão de cor. Contudo, o tipo de ativador químico mais eficiente, assim como a quantidade a ser utilizada na formulação dos géis clareadores são ainda questões a serem respondidas. A compreensão da dinâmica deste processo pode levar à criação de produtos menos concentrados e mais eficientes.

2 REVISÃO DA LITERATURA

O mecanismo de ação do peróxido de hidrogênio nas reações de clareamento é bastante complexo e ainda pouco compreendido. O mesmo pode ser dito com relação ao uso dos catalisadores químicos nesse processo. Visando esclarecer o leitor sobre os fatores envolvidos nessas reações e as pesquisas realizadas sobre a ativação química do clareamento, a revisão da literatura foi dividida em duas partes. Na primeira, intitulada **Fundamentos sobre o processo clareador**, as bases das reações químicas de oxidação dos cromógenos são apresentadas, assim como o mecanismo de ação dos catalisadores na decomposição do peróxido de hidrogênio. Na segunda, intitulada **Estudos sobre ativação química**, os resultados de diversas pesquisas disponíveis na literatura científica sobre o uso de catalisadores nas reações de clareamento são descritos.

2.1 Fundamentos sobre o processo clareador

2.1.1 Origem da cor

O olho humano normal possui três tipos de células receptoras de luz visível, chamadas cones. Há três tipos de cones, que respondem a comprimentos de onda diferentes, tendo seus picos de absorção de luz em 570nm (vermelho), 535nm (verde) e 445nm (azul). As diferentes proporções de estimulação de cada cone são interpretadas

pelo sistema nervoso como uma determinada sensação de cor. A estimulação dos três cones na mesma proporção é interpretada com a sensação de branco (Guyton, Hall, 2006). A constatação da existência destes tipos de cone originou o sistema de cores aditivas denominado RGB (R - Vermelho, G - Verde, B - Azul), utilizado em aparelhos que emitem luz, como televisores, projetores, etc. A retina apresenta os cones distribuídos de forma irregular: 94% são do tipo vermelho e verde, e somente 6% são do tipo azul. A presença do terceiro cone é uma característica dos primatas, ao qual pertence à espécie humana. A maioria dos mamíferos só possui dois cones. O terceiro cone possibilita, além de mais informação sobre cores, uma melhoria na percepção de contrastes, gerando uma vantagem na competição por alimentos. As cores vermelho, verde e azul são consideradas cores primárias em fontes de luz, pois cada uma delas pode estimular os cones de forma praticamente independente, proporcionando uma ampla gama de combinações cores. A cor primária é uma cor que não pode ser decomposta em outras cores. Entretanto, as cores primárias não são uma propriedade da luz, mas um conceito biológico, baseado na resposta fisiológica do olho humano à luz. A retina apresenta ainda células denominadas bastonetes, que detectam os níveis de luminosidade. São basicamente responsáveis pela visão noturna. São 100 vezes mais sensíveis à luz que os cones, mas detectam apenas tons de cinza.

Os olhos humanos são sensíveis somente às vibrações eletromagnéticas com comprimentos de onda entre 380 e 780nm, a região visível do espectro eletromagnético (Joiner, 2004). A mistura de todos os comprimentos de onda na região do visível é conhecida como luz do dia ou luz branca. Se a luz que chega aos olhos não contém todos os comprimentos de onda da luz branca, a sensação de cor é obtida. Qualquer substância que pareça colorida deve esta propriedade a sua habilidade de absorver certos comprimentos de onda da luz branca e refletir outros. As cores das ondas que são refletidas, tornando-se visíveis

por serem captadas pelos olhos, determinam a cor dos objetos, e são complementares à cor das ondas que são absorvidas. A capacidade de absorção seletiva de qualquer substância orgânica depende de sua estrutura interna (Taher, Cates, 1975).

Em geral pode ser afirmado que a cor de uma substância orgânica se deve à presença de elétrons móveis, usualmente em sistemas de duplas ligações conjugadas, e a descoloração envolve a desmobilização de tais elétrons. Certas configurações orgânicas insaturadas fundamentais são responsáveis pela cor das substâncias. Eles são denominados cromóforos, dos quais os mais comuns são: $-C=C-$, $-C=N-$, $-N=N-$, $-C=O$ e as estruturas quínoídes (classe de compostos com anéis aromáticos). Em outras palavras, um cromóforo ou grupo cromóforo é a parte ou conjunto de átomos de uma molécula responsável por sua cor. As substâncias responsáveis por proporcionar cor a um objeto ou solução são chamadas agentes cromógenos.

2.1.2 Ação do peróxido de hidrogênio

O peróxido de hidrogênio foi descoberto em 1818 pelo químico francês Louis-Jacques Thenard. Ele criou o termo água oxigenada (*eau oxygénée*) para expressar sua convicção que existia oxigênio diluído na água. Esta substância se tornou rapidamente disponível após isso, e foi usada primariamente para clarear chapéus de palha. Desde então, a sua produção cresceu para os atuais 3 milhões de toneladas por ano mundialmente, com um crescimento anual de cerca de 3%. Sua principal aplicação é o clareamento de polpa de madeira (50% da demanda), síntese química e clareamento de têxteis.

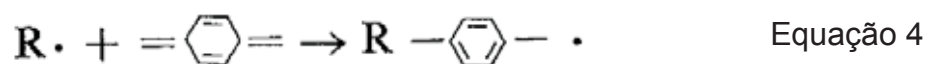
O peróxido de hidrogênio é um ácido fraco e existe na forma molecular de H_2O_2 em soluções ácidas (Davies et al., 1968). Em

solução pura, a molécula do peróxido está em equilíbrio com os prótons (H^+) e o ânion peridroxila (HO_2^-), o que explica sua acidez, resultando em um pH próximo a 4,0 ($pK_a = 11.62$, $K_a = 5,4 \times 10^{-12}$), conforme mostrado na Equação 1 (Evans, Uri, 1949; Brooks, Moore, 2000; Young et al., 2012).



Na Equação 2 observa-se que o ânion peridroxila formado podem reagir com mais peróxido de hidrogênio e levar à formação dos radicais livres hidroxila ($HO^\bullet$) e peridroxila ($HO_2^\bullet$), além do íon hidroxila (HO^-). Os radicais $HO^\bullet$ pode então reagir com mais peróxido de hidrogênio, gerando mais radicais $HO_2^\bullet$ e água (Equação 3). O mecanismo hipotético da cadeia de decomposição do peróxido de hidrogênio pode ser iniciado com ou sem a presença de um agente catalisador. Em ambos os casos a formação de radicais livres é necessária para facilitar a troca de elétrons no processo de oxido-redução.

Um radical livre proveniente do peróxido de hidrogênio pode atacar os sistemas cromóforos de uma substância colorida e desmobilizar elétrons insaturados. Isso ocorre através da adição de um radical livre à dupla ligação, da mesma maneira que uma polimerização por adição de um monômero insaturado. O exemplo na Equação 4 mostra um radical livre ($R^\bullet$) atacando um cromóforo quinoide, convertendo-o a uma estrutura benzenóide (Taher, Cates, 1975).



No presente contexto, clareamento significa a destruição oxidativa dos cromóforos, ou seja, a modificação química dos cromóforos de moléculas responsáveis por absorver radiação eletromagnética visível. Isso aumenta a refletância total da substância e faz com que ela apareça mais clara (Dannacher, 2006).

Os radicais livres são átomos, moléculas ou grupos orgânicos substituintes que possuem um elétron de valência livre, ou seja, desemparelhado ou não compartilhado, e portanto podem ser vistos como tendo uma ou mais ligações covalentes “pendentes”. Estas ligações pendentes fazem com que os radicais livres sejam muito instáveis e extremamente reativos, ligando-se facilmente a outras espécies de carga positiva que estejam próximas ou mesmo com eles mesmos se entrarem em contato. A obtenção dos radicais livres se dá por meio de uma ruptura ou cisão homolítica, também denominada de homólise de ligações covalentes. Essa palavra, “homólise”, indica que há um rompimento igualitário dos dois elétrons da ligação, sendo que cada átomo fica com um dos elétrons que estavam compartilhando antes; pois, no grego, *homo* significa igual e *lysis* é quebra, isto é, uma quebra igual da ligação.

Os radicais livres oriundos da decomposição do peróxido de hidrogênio são formados lentamente sem a presença de um catalisador, por um caminho que pode ser denominado reação de auto oxido-redução, como mostrado nas equações 1-3 (Coons, 1978). Os radicais $\text{HO}^\bullet$ são oxidantes potentes ($E=2,73$ eV) e certamente interagem com os cromóforos. Listando-se os oxidantes mais poderosos e associando-os aos seus respectivos potenciais padrão (em eV) tem-se: flúor (3,0), radical hidroxila (2,73), ozônio (2,1), peróxido de hidrogênio (1,77), permanganato de potássio (1,7), dióxido de cloro (1,5) e cloro (1,4) (Mattos et al., 2003).

Na Figura 1 é mostrada a fórmula estrutural da molécula de peróxido de hidrogênio e das moléculas dos radicais livres hidroxila e peridroxila, evidenciando os elétrons desemparelhados (em vermelho).

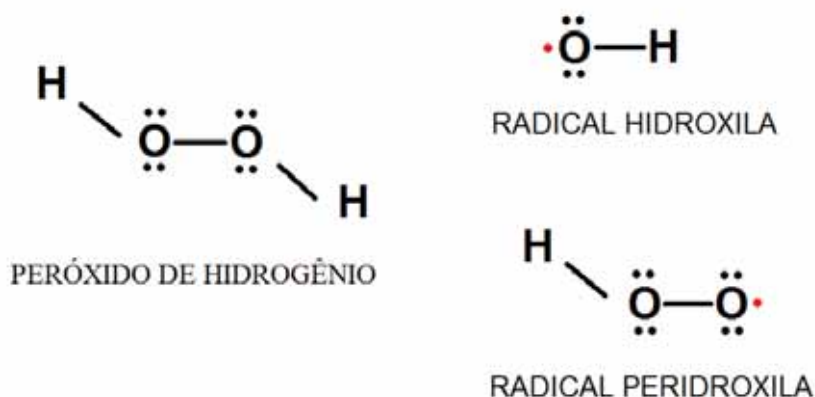


Figura 1 – Fórmulas estruturais das moléculas de peróxido de hidrogênio e dos radicais livres hidroxila e peridroxila. Os elétrons desemparelhados são destacados em vermelho.

Segundo Coons (1978), para que um agente clareador possa executar sua função, ele precisa apresentar uma instabilidade inerente. O clareador precisa reagir e literalmente se decompor a um estado de inatividade para que seu efeito total seja observado. O paradoxo da questão envolve o fato de como evitar uma substância química de se decompor prematuramente e ao mesmo tempo obter uma rápida e completa decomposição no momento desejado. O estudo dos agentes clareadores se baseia na observação dos mecanismos de decomposição, taxa de reação e influência do meio químico no qual o agente é colocado. Surpreendentemente, o mecanismo exato da reação e taxas de atividade dos agentes clareadores ainda não são completamente compreendidos. Contudo, a literatura fornece várias hipóteses plausíveis, embora existam alguns conflitos teóricos que não foram completamente resolvidos.

Quatro fatores tem uma marcada influência na atividade dos agentes clareadores, os quais estão comumente envolvidos na cinética da maioria das reações químicas. São eles o calor, contato com alguns metais, aumento da concentração e pH. Com relação ao calor,

todos os clareadores agem mais rápido com o aumento da temperatura (Coons, 1978). Peróxidos inorgânicos, por exemplo, apresentam reações relativamente lentas e não agressivas, a não ser que aquecidos próximo ao ponto de ebulição (Coons, 1978). O efeito catalítico de metais pesados, a não ser que controlados, são geralmente destrutivos, pois aceleram muito a reação de decomposição. Somente pequenos traços devem ser usados. Com relação à concentração, a presença de um maior número de moléculas reativas geralmente leva a maior atividade. A resposta de desempenho a maiores concentrações não é necessariamente linear. Com relação ao pH, a alcalinidade também acelera o processo de decomposição do peróxido de hidrogênio (Coons, 1978).

A formação do ânion peridroxila é influenciado pelo pH. Com o aumento da alcalinidade, aumenta a disponibilidade dos íons hidroxila, que interagem com o peróxido de hidrogênio e resultam na formação de mais íons peridroxila como mostrado na Equação 5 (Taher, Cates, 1975; Brooks, Moore, 2000; Abdel-Halima, Al-Deyaba, 2013). Como os íons peridroxila reagem com o peróxido de hidrogênio e resultam na formação dos radicais livres, mais destes radicais serão formados, conforme a Equação 2, intensificando o efeito clareador.



A constante de dissociação (K_a) de uma substância é a relação entre o que permaneceu dissociado e o que permaneceu associado. Quanto maior for o valor de K_a , mais ionizado é um ácido e maior a sua força. A K_a do peróxido de hidrogênio é de aproximadamente 10^{-11} a 60°C, o que significa que em pH menor que 9, somente uma pequena porção está dissociada. A sua dissociação aumenta nos pHs de

9 a 13 (Reeves, Pearl, 1965). O máximo de decomposição do peróxido pode ser esperado a uma dissociação de 50%, isso é, quando o pH é igual ao pK para a reação de dissociação. O pKa é o logaritmo negativo da Ka ($pK = -\log Ka$). Quanto menor é o pKa, maior é a acidez do ácido. Visto que o pKa do peróxido de hidrogênio é aproximadamente 11 a 60°C, a decomposição deve ter um máximo a um pH 11 (Yang, 1998).

É um consenso geral que o ânion peridroxila é a molécula chave primária responsável pelo clareamento, por ser responsável pela formação dos radicais livres ao interagir com o peróxido de hidrogênio (Equação 2). O grau de clareamento obtido é diretamente relacionado ao aumento do pH e à concentração do ânion peridroxila na solução de clareamento. Segundo Taher e Cates (1975), o alto grau de estabilidade do peróxido de hidrogênio e sua reduzida atividade em sistemas ácidos foram atribuídas à falta de um iniciador necessário requerido para decompor o peróxido de hidrogênio em radicais livres. O íon peridroxila que se supõe iniciar a decomposição do peróxido de hidrogênio em soluções alcalinas está presente em quantidades insignificantes em soluções ácidas, visto que a ionização do peróxido de hidrogênio não é favorecida (Taher, Cates, 1975).

Diversos estudos observaram um aumento da liberação de oxigênio com o aumento do pH (Brooks, Moore, 2000). Taher e Cates (1975) verificaram que o aumento do pH aumenta o efeito clareador do peróxido sobre tecido de algodão, assim como aumenta a decomposição do peróxido. De acordo com Nicoll e Smith (1955), para o clareamento da celulose, o pH ideal varia de 10 a 12.5. Segundo Coons (1978), as taxas de reação de soluções ácidas de peróxido puro são bastante lentas, mas são muito aceleradas em condições alcalinas. Taher e Cates (1975) afirmaram que o peróxido de hidrogênio é mais estável em meio ácido.

Outras teorias foram propostas para explicar o efeito do pH sobre a decomposição do peróxido de hidrogênio. Nicoll e Smith (1955) sugeriram que, quando o pH aumenta, traços de íons de metais

pesados presentes na solução de peróxido, como cobre e ferro, formam peróxidos instáveis ou complexos períons que decompõe o peróxido. Além disso, hidróxidos coloidais de traços de impurezas metálicas são formados quando o conteúdo alcalino da solução aumenta. Estes hidróxidos são considerados mais ativos como catalisadores da decomposição do peróxido do que os peróxidos complexos ou períons. Com um aumento ainda maior da alcalinidade, os hidróxidos de metais pesados se redissolvem de acordo com a tendência de tais hidróxidos se dispersarem em soluções mais concentradas de bases fortes, acentuando a decomposição do peróxido de hidrogênio.

Quando os quatro fatores citados anteriormente (calor, contato com alguns metais, concentração e pH) estão trabalhando em harmonia, o efeito clareador resultante pode ser muito intenso. Contudo, esta maximização não é sempre possível, pois o objetivo duplo de estabilidade de armazenamento e a necessidade de instabilidade no uso demanda um ajuste delicado destas duas influências, com o efeito de um lado se contraponto à necessidade do outro. Por exemplo, a lenta atividade resultante do uso em baixa temperatura pode se compensado em parte pelo ajuste do pH. Contudo, um pH alto pode prejudicar a estabilidade durante a armazenagem (Coons, 1978).

Independentemente da sequência de reações químicas que tenham ocorrido, em função dos fatores citados, o produto de reação final do peróxido de hidrogênio será oxigênio molecular e água, como mostrado na Equação 6 (Coons, 1978).



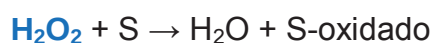
Durante o clareamento, o peróxido de hidrogênio pode ser consumido pela reação com os agentes cromógenos ou eliminado como oxigênio molecular para a atmosfera (Taher, Cates, 1975). A proporção

de como ele é utilizado pode variar de acordo com a natureza e a concentração dos cromógenos e impurezas no local de ação, podendo exercer um efeito positivo ou negativo.

2.1.3 Compreendendo a reação de clareamento

Para que se possa estudar de forma adequada uso de catalisadores químicos na reação de clareamento, é crucial ter em mente o nível de compreensão atual sobre o mecanismo de clareamento empregando o peróxido de hidrogênio (Dannacher, 2006).

Mesmo na ausência de qualquer substrato clareável, a molécula termodinamicamente instável do peróxido de hidrogênio se decompõe em água e oxigênio, de acordo com a Equação 6. A taxa desta decomposição varia muito dependendo das condições específicas da reação. A quantidade estequiométrica relativa do oxigênio envolvido é referida como conteúdo de oxigênio ativo do peróxido de hidrogênio. Contudo, uma vez formado como um produto final da Equação 6, tal molécula de oxigênio molecular (O_2) não possui qualquer tipo de reatividade química extraordinária. O estado original do oxigênio molecular é inútil para a oxidação de cromóforos. Em termos de clareamento, o termo oxigênio ativo se refere ao fato de que um dos dois átomos de oxigênio no peróxido de hidrogênio está potencialmente disponível para a oxidação do substrato (S) de acordo com a Equação 7. Portanto, a primeira vista, quando se busca um clareamento, a reação mostrada na Equação 6 é considerada indesejável, pois ela priva o sistema de clareamento de seu componente mais precioso, pela geração de oxigênio molecular inativo (Dannacher, 2006).



Equação 7

Tendo em vista a complexidade das reações envolvidas e a falta de compreensão absoluta dos mecanismos envolvidos, o modelo a ser apresentado a seguir, proposto por Dannacher (2006), é compatível com a compreensão atual no campo do clareamento. No curso de uma decomposição espontânea do peróxido de hidrogênio (Figura 2), um grupo de oxo-espécies é gerado. Sua natureza e abundância relativas são determinadas pelas condições do processo, simbolizadas pelos colchetes grandes na Figura 2. As espécies individuais, algumas delas de vida curta e altamente reativas, são inter-relacionadas por um conjunto complexo de reações consecutivas/paralelas, envolvendo a transferência de átomos de hidrogênio, de um próton ou de um elétron, ou participação em reações em cadeia. Na ausência de um substrato clareável, todas estas espécies são finalmente desativadas de acordo com uma rede de reações que resulta na Equação 6, consistindo de vários caminhos de reações interligados terminando em O_2 e água. O resultado observado é a decomposição (Dannacher, 2006).

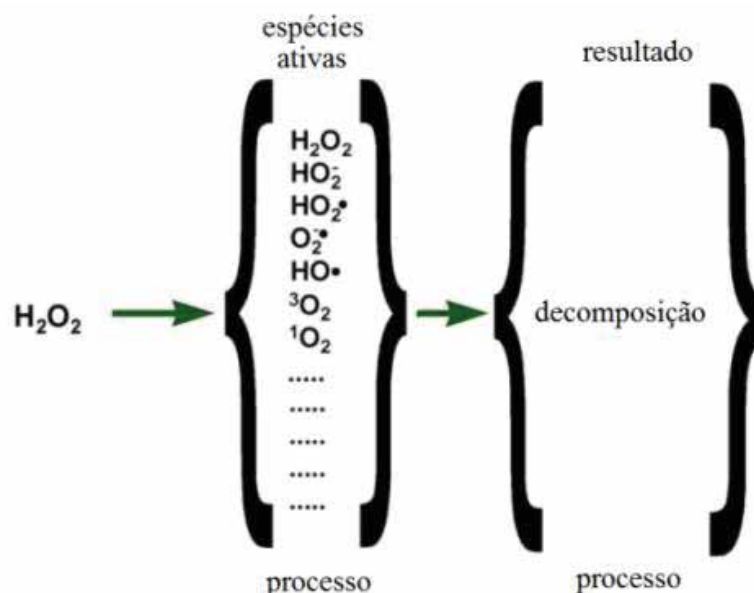


Figura 2 – Modelo qualitativo para a decomposição do peróxido de hidrogênio na ausência de um substrato e catalisador, segundo Dannacher (2006).

Dentre as múltiplas substâncias conhecidas como capazes de catalisar a reação mostrada na Equação 6, enzimas chamadas catalases são os representantes mais eficientes. No campo do clareamento, a Equação 6 é comumente referida como uma reação de degradação do peróxido de hidrogênio do tipo catalase, resultando na aniquilação não produtiva do oxigênio ativo inicialmente disponível (Dannacher, 2006). O uso de qualquer mudança catalítica muda as condições do processo e, conseqüentemente a abundância relativa dos constituintes no conjunto. Comumente, catalases são consideradas como aceleradoras somente da reação mostrada na Equação 6 e não influenciam a Equação 7. As enzimas ativas em catalisar a Equação 7 são chamadas peroxidases. Contudo, é necessário enfatizar que a Equação 7 é, certamente, substrato-específica e que em algumas circunstâncias catalases tem se mostrado efetiva em catalisar a oxidação de certos substratos. Isto significa que a catalase pode mostrar atividades de peroxidase. Contudo, as peroxidases também não são completamente inativas com relação à Equação 6. Sendo assim, com respeito ao clareamento, as diferenças entre catálise do tipo catalase ou peroxidase é mais no aspecto percentual do que em natureza. Em outras palavras, com respeito a um substrato específico, qualquer tipo de composto catalisador de peróxido de hidrogênio pode simultaneamente catalisar as reações mostradas nas Equações 6 e 7. Contudo, quando o nível relativo de ativação diferirem consideravelmente, é justificável se falar em efeito catalisador tipo peroxidase ou catalase, respectivamente (Dannacher, 2006).

Em termos do modelo proposto por Dannacher (2006), os dois tipos de atividade catalítica resultam em diferentes composições com relação à proporção das espécies ativas. Reações do tipo catalase podem gerar predominantemente intermediários que tem uma vida muito curta ou não suficientemente reativos para o clareamento, enquanto uma ação do tipo peroxidase é capaz de gerar intermediários capazes de oxidação do

substrato. Ambos os tipos de intermediários estão relacionados de forma que o conjunto todo possa então decair segundo a Equação 6 quando nenhum substrato estiver presente (Dannacher, 2006).

É necessário enfatizar que no curso de qualquer reação de clareamento com peróxido de hidrogênio, a Equação 6 e não a Equação 7 é a dominante. Na prática, um enorme excesso de oxidante é normalmente usado para facilitar a eficiência do clareamento. Ao final de um processo de clareamento a maior parte do oxigênio ativo consumido foi liberado para o ambiente (cerca de 90%), e não nos produtos de decomposição (S-oxidado) dos cromóforos degradados. Sendo assim, é muito importante reduzir as reações tipo catalase quando se pesquisa catalisadores de clareamento. Experimentalmente, é mais fácil seguir a Equação 6 do que a Equação 7. A determinação da cinética da evolução do oxigênio no curso da Equação 6 e a estabilidade do catalisador com relação este processo pode complementar favoravelmente o estudo da reação desejada do tipo mostrado na Equação 7 (Dannacher, 2006).

Na ausência de um catalisador e de um substrato, a Equação 6 é o único canal de decaimento disponível para o peróxido de hidrogênio. No campo do clareamento este caminho de reação é referido como desproporcionamento. O desproporcionamento é um tipo específico de reação de oxido-redução em que uma substância é simultaneamente reduzida e oxidada para formar dois produtos diferentes. Quando um substrato clareável S é adicionado ao sistema, dois processos adicionais precisam ser considerados. Na prática, um material de teste adequado, no caso da odontologia os cromógenos dentais, faz com que seja possível dividir os resultados gerais em três componentes. Em conformidade com a terminologia pertinente, os processos adicionais são chamados clareamento e dano do material a ser clareado (Figura 3) (Dannacher, 2006). Um clareamento de alta qualidade requer primariamente promover o primeiro e suprimir o segundo o melhor possível. Além disso, desprezando o fato das Equações 6 e 7 serem complexas, o

desproporcionamento precisa ser considerado como uma obstrução à eficiência do processo e ser bloqueado (Dannacher, 2006).

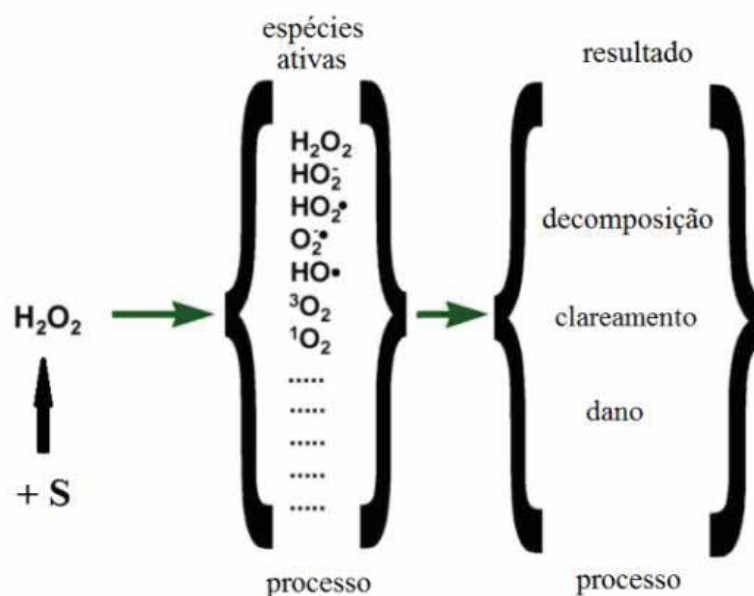


Figura 3 – Modelo qualitativo proposto por Dannacher (2006) para a decomposição do peróxido de hidrogênio em presença do substrato (S). Os resultados podem ser divididos em decomposição, clareamento e dano.

Segundo a teoria das colisões moleculares, durante uma colisão, parte da energia cinética é usada para que ligações sejam enfraquecidas e quebradas, possibilitando a reação. A energia mínima necessária para que ocorra uma reação entre duas substâncias é chamada energia de ativação. Quanto menor a temperatura, mais lentamente as moléculas se movem, ou seja, têm energia cinética pequena. Isso significa que a fração de moléculas que conseguirá adquirir a energia de ativação diminuirá quanto menor a temperatura. Se o sistema for aquecido, mais rapidamente se moverão as moléculas e maior energia cinética o sistema irá adquirir, logo as colisões entre elas se tornam mais frequentes e a possibilidade de obter-se o produto final da reação aumenta consideravelmente (Jeffery et al., 1989).

A literatura relata que para um clareamento efetivo de polpa de madeira em processos industriais utilizando peróxido de hidrogênio, uma temperatura de 90°C é empregada, fornecendo energia para a reação. Segundo Hage et al. (2013), para o clareamento de fibras de algodão a temperatura mínima deve ser de 70°C para se obter um efeito ideal. Determinados produtos para clareamento de manchas em roupas recomendam temperaturas acima de 40°C, sendo pouco efetivos em temperaturas mais baixas (Abdel-Halima, Al-Deyaba, 2013). À baixa temperatura, o clareamento sofre pelas pequenas taxas de reação, como consequência da alta energia de ativação requerida para as reações de oxidação correspondentes. O método de escolha para remover esta deficiência consiste em abrir caminhos alternativos para a reação por meio de catálise (Dannacher, 2006). A influência dos catalisadores químicos na energia de ativação da reação de dissociação do peróxido de hidrogênio, aumenta a velocidade de reação por reduzir a quantidade mínima de energia cinética que as moléculas necessitam para a reação começar, proporcionando assim um caminho de menor energia (Dannacher, 2006).

A Figura 4 descreve a situação quando um catalisador é utilizado. Do lado esquerdo, um catalisador é simbolizado. A interação deste catalisador com o oxidante em curso de um ciclo catalítico muda o conjunto de intermediários. O efeito em cadeia de introduzir um catalisador no sistema pode somente ser avaliado no final do procedimento. Além disso, como indicado na Figura 4, um aspecto adicional precisa ser considerado, chamado decaimento do catalisador (Dannacher, 2006). Tipicamente, quanto mais ativo na catálise da Equação 7, maior é o risco deste reagente ser degradado por algum dos espécimes ativos que por si ajudou a gerar. Analisando a Figura 4, a capacidade de descrever a química envolvida diminui quando se movimenta da esquerda para a direita. No estágio inicial, a situação é bem definida, visto que a estruturas do catalisador e oxidante são

conhecidas e mesmo o substrato pode ser bem caracterizado. Com relação ao centro, dispõe-se apenas de um modelo qualitativo. No final, pode-se apenas avaliar o sistema clareador específico baseado nos fenômenos relevantes, como a mudança de cor obtida. Quantificando estes fenômenos pode-se avaliar com confiabilidade o desempenho dos candidatos a catalisador, embora não se conheça em detalhes todas as reações que ocorreram (Dannacher, 2006).

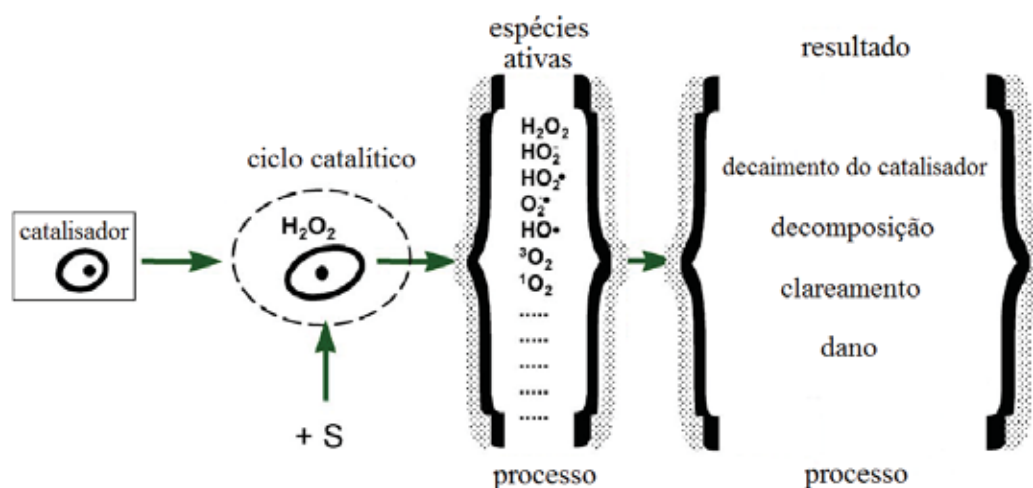


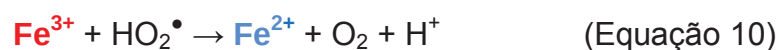
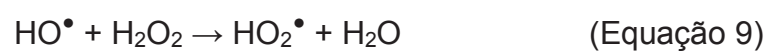
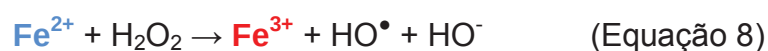
Figura 4 – Modelo qualitativo para a decomposição do peróxido de hidrogênio em presença de um substrato (S) e um catalisador, conforme proposto por Dannacher (2006). Um teste adequado permite avaliar os resultados com relação a quatro componentes: decaimento do catalisador, decomposição, clareamento e dano.

Para avaliar os principais aspectos da catálise química, o papel das espécies ativas na oxidação precisa ser analisado. O clareamento empregando peróxido de hidrogênio sempre tem sido associado com a geração de radicais livres. Em particular o radical hidroxila (HO^*) e o peridroxila (HO_2^*) são frequentemente mencionados na literatura. Ambos são componentes importantes no conjunto de reações químicas do clareamento com peróxido de hidrogênio. Sendo

assim, as substâncias denominadas “oxigênio nascente”, que são os ingredientes ativos dos clareadores, podem ser também chamadas de radicais livres (Dannacher, 2006).

2.1.4 Uso dos íons Ferro

Em 1984, Henry John Horstman Fenton foi o primeiro cientista a descobrir que vários metais tem uma propriedade especial de transferência de elétrons que pode melhorar o uso do peróxido de hidrogênio (Fenton, 1894). Na verdade, alguns metais tem um forte poder catalítico para gerar radicais hidroxila altamente reativos. Desde sua descoberta, a catálise do peróxido de hidrogênio pelo ferro tem sido chamada reação de Fenton (Goldstein, Meyerstein, 1999). Em 1934, Haber e Weiss descreveram as reações químicas envolvidas nesse processo. Posteriormente, Barb et al. (1957) elucidaram certos estágios desta reação em pH ácido ($\text{pH} < 2$), como mostrada nas equações 8, 9 e 10 (Dunford, 1987; Smith et al., 2004).



Na reação química descrita na Equação 8, o íon ferroso (Fe^{2+}) reage com o peróxido de hidrogênio para produzir íons férrico (Fe^{3+}), íons hidroxila e radicais hidroxila ($\text{HO}^\bullet$), que são oxidantes poderosos e podem reagir subsequentemente com compostos aromáticos. Os radicais hidroxila podem reagir com mais peróxido de hidrogênio para formar radicais peridroxila ($\text{HO}_2^\bullet$) e água (Equação 9). Estes subsequentemente reagem com o Fe^{3+} para criar Fe^{2+} e oxigênio molecular (Equação 10). Esta série de reações ocorre ciclicamente até a completa extinção do peróxido de hidrogênio.

Os carreadores da reação são o $\text{HO}^\bullet$, $\text{HO}_2^\bullet$ e Fe^{2+} . Quando moléculas orgânicas são misturadas na solução, a taxa de decomposição do peróxido de hidrogênio diminui, pois os radicais $\text{HO}^\bullet$, que são os carreadores da reação em cadeia, são removidos da solução de forma mais rápida, por sua interação com as cadeias carbônicas (Walling et al., 1975; Dunford, 1987). O mesmo é observado quando qualquer substância capaz de se ligar ao radical hidroxila é inserida na solução (Walling et al., 1975). Os radicais peridroxila por sua vez não são capazes de competir com os radicais hidroxila muito mais reativos pelos substratos orgânicos (Dunford, 1987). O papel do $\text{HO}_2^\bullet$ é reduzir o íon férrico (Fe^{3+}) a ferroso (Fe^{2+}). O radical $\text{HO}_2^\bullet$ é um carreador de cadeia de reação e sua remoção inibe o processo (Dunford, 1987). Um excesso de suficientemente grande de Fe^{2+} também pode prejudicar a reação pela competição pelo radical $\text{HO}^\bullet$, conforme a equação 11 (Dunford, 1987).

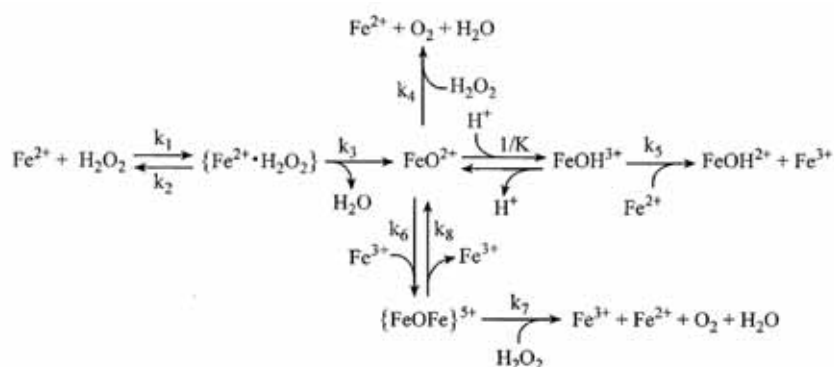


Segundo Abbot e Brown (1990), o aumento da concentração do catalisador a base de íons metálicos aumenta proporcionalmente a decomposição do peróxido de hidrogênio. Dahlstrom

et al. (1997) avaliaram a passagem de radicais livres através da estrutura dental e observaram que uma maior quantidade de radicais hidroxila estavam presentes quando os dentes haviam sido escurecidos com sangue. Isso foi relacionado à presença do ferro resultante da decomposição da hemoglobina.

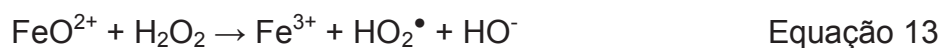
De acordo com Nicoll e Smith (1955), a reação deve acontecer preferencialmente entre os pHs 3 e 6. Se o pH é muito alto, os íons Fe^{2+} e Fe^{3+} se precipitam em hidróxido de ferro, como o $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, $\text{Fe}(\text{OH})_2^{4+}$, e promove a decomposição do peróxido de hidrogênio a água e oxigênio. O hidróxido de ferro insolúvel parece ter uma forte atividade catalítica para a decomposição do peróxido.

Para Kremer (2003), existem duas teorias distintas para explicar a reação de Fenton. A primeira é baseada na participação dos radicais livres, enquanto a segunda é baseada na formação de um composto entre o íon Fe^{2+} e um átomo de oxigênio, gerando o FeO^{2+} que é um intermediário ativo de diversas reações. Alguns estudos sugerem que talvez o FeO^{2+} ao invés do radical $\text{OH}^\bullet$ seja a espécie transitória no sistema. De acordo com a Equação 12, o intermediário FeO^{2+} pode reagir de várias maneiras. Ele pode reagir com o H_2O_2 e produzir O_2 e regenerar íons Fe^{2+} ; com o Fe^{2+} e produzir íons Fe^{3+} ou com o Fe^{3+} e produzir complexos binucleares $(\text{FeOFe})^{5+}$, o qual pode reagir com outra molécula de H_2O_2 e proporcionar um segundo passo para a formação de O_2 .

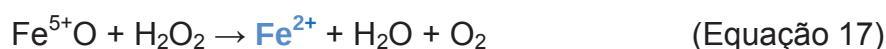
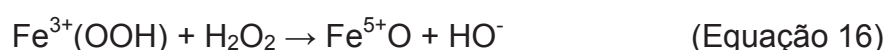
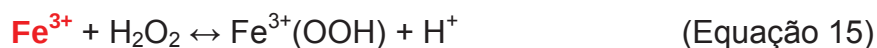


Equação 12

Segundo Jacobsen et al. (1998), o FeO^{2+} também pode reagir com o H_2O_2 e resultar na formação de radicais livres peridroxila e O_2 , conforme as Equações 13 e 14 (Kremer, 2003).



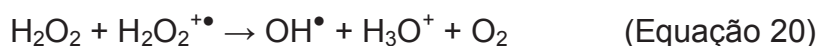
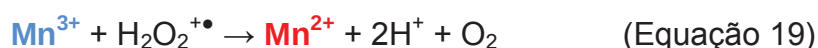
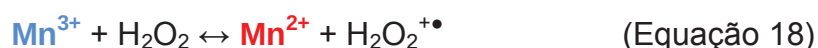
Outro suposto mecanismo de ação dos íons ferro é a formação de complexos com o peróxido, proposto por Kremer (1963). A principal diferença nesse mecanismo são as oxidações de elétrons do Fe(III) para Fe(V) que resulta na quebra da ligação oxigênio-oxigênio do peróxido, conforme descrito nas Equações 15, 16 e 17



Os vários mecanismos propostos podem representar extremos do mesmo processo, sendo que os complexos peróxido-metal podem ser precursores para a geração de radicais livres.

2.1.5 Uso dos íons Manganês

Davies et al. (1968) observaram em seu estudo que a decomposição catalítica do peróxido de hidrogênio pode ser induzida como resultado de sua reação com o Mn(III). Eles postularam diversas reações químicas, baseadas em seus experimentos, como se observa nas Equações 18, 19, 20 e 21.



O passo inicial da reação parece ser uma transferência de elétron com o Mn(III), produzindo o radical cátion $\text{H}_2\text{O}_2^{+\bullet}$ (Equação 18). Observa-se que o Mn(III) e o H_2O_2 competem pelo radical $\text{H}_2\text{O}_2^{+\bullet}$. Os radicais hidroxila são produzidos na Equação 20, exercendo então sua ação oxidante ou reagindo Mn(II), revertendo-o para Mn(III) como mostrado na Equação 21 (Davies et al., 1968).

O Mn(III) é uma espécie fortemente oxidante e é instável com relação ao desproporcionamento. A reação de auto-oxirredução ou desproporcionamento é um tipo de reação de oxirredução em que um mesmo elemento químico se oxida e se reduz. Soluções de Mn(III) geralmente produzem dióxido de manganês (MnO_2) quando em repouso, sendo que sua instabilidade aumenta com o aumento da concentração de

Mn(III) e diminui com a acidez (Davies et al., 1968). Sob fortes condições alcalinas (acima do pH 11), a formação do dióxido de manganês é acelerada, além de permitir a formação de hidróxido de manganês (Rerek et al., 1990).

2.1.6 Uso de ligantes nos catalisadores metálicos

Em geral, os processos industriais de clareamento são realizados em altas temperaturas, o que favorece o efeito clareador do peróxido de hidrogênio (Dannacher, 2006). Quando em baixa temperatura, a indução térmica da reação em cadeia se torna cada vez menos eficiente e o oxigênio ativo disponível permanece cada vez mais sem uso no agente clareador. O papel de um catalisador de clareamento é então reiniciar esta cadeia de reações. Cátions de metais de transição ativos em reações de oxido-redução são conhecidamente úteis neste sentido. Contudo, quando em meio alcalino eles tendem a se precipitar em óxidos/hidróxidos e reduzir seu efeito. Quando formando um complexo com ligantes orgânicos, eles são impedidos de precipitar mesmo em meio aquoso alcalino. Esta estabilidade do catalisador é particularmente importante nas aplicações de clareamento, pois tais precipitados podem deteriorar todo o processo dramaticamente. Eles podem decompor o peróxido de hidrogênio em uma reação tipo catalase, com a correspondente perda do oxigênio ativo e/ou eles podem ser absorvidos pelo material a ser clareado. Além de reiniciar a cadeia de reações relevantes para o clareamento, o catalisador pode abrir caminhos de reação alternativos. Tais reações adicionais podem favorecer ou impedir o clareamento, dependendo das espécies geradas. Além disso, partes do ligante podem interagir com o conjunto de intermediários. Especificamente aminas aromáticas e fenóis, devido a sua química

oxidativa particularmente rica, são bem prováveis de participar de tal interação (Dannacher, 2006).

O termo complexo significa um átomo metálico ou íon central rodeado por um conjunto de ligantes. Um ligante é um íon ou molécula que pode ter existência independente. Um complexo é a combinação de um ácido de Lewis (o átomo metálico central) com várias bases de Lewis (os ligantes). O átomo da base de Lewis que forma a ligação com o átomo central é chamado de átomo doador, porque ele que doa os elétrons usados para formar a ligação. O átomo ou íon metálico, o ácido de Lewis do complexo, é o átomo receptor. Os compostos de coordenação, são moléculas constituídas por um ou vários ácidos de Lewis ligados a uma ou várias bases de Lewis. Os ácidos de Lewis podem ser metais de transição e, neste caso, os compostos de coordenação também são chamados de complexos metálicos. Os ligantes são espécies ricas em elétrons e os metais que formam complexos são íons com orbitais disponíveis para acomodar estes elétrons. A formação de complexos é comum com metais de transição.

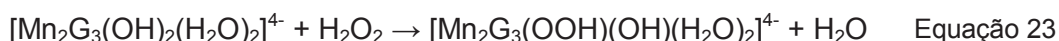
O EDTA é um ligante que forma complexos reativos com o ferro. Os íons férrico ou ferroso formam um composto coordenado sete no complexo com EDTA, deixando uma posição de coordenação livre. O EDTA férrico catalisa a decomposição do peróxido de hidrogênio mesmo em pHs mais altos (Walling et al., 1975; Dunford, 1987). Como demonstrado por Walling et al. (1975), é necessário usar algum excesso de EDTA, pois de outra forma o complexo se destrói e o Fe^{3+} se precipita, paralisando a reação.

Sabe-se que tanto a manganês (II) quanto o manganês (III) catalisam a decomposição do peróxido de hidrogênio. A instabilidade os íons Mn em solução diminuem sua efetividade numa reação de clareamento. Sob condições alcalinas, os íons manganês se precipitam rapidamente em hidróxido de manganês (III) e dióxido de Mn (Rerek et al., 1990). Segundo Rerek et al. (1990), o cloreto de manganês puro (MnCl_2)

é menos efetivo do que quando o manganês está ligado a um ligante, pois os cátions simples são rapidamente oxidados e precipitados em meio alcalino oxidativo. O desempenho final do catalisador de clareamento tipo quelato depende fortemente da estrutura química detalhada do ligante.

Para Salem et al. (2000), o efeito catalítico do Mn (II) é mais ativo se um ligante orgânico está presente na reação. Segundo Rerek et al. (1990), o Mn(III) pode formar complexos com o gluconato. Complexos de Mn(III) reagem mais lentamente com o peróxido de hidrogênio que os íons Mn(III) em solução aquosa. Eles observaram que o aumento da concentração aumenta proporcionalmente a decomposição do peróxido.

As equações 22 e 23, propostas por Rerek et al. (1990), representam a sequência de reações para a decomposição do peróxido de hidrogênio usando o gluconato de Mn(III). No processo o Mn(III) é convertido para Mn(IV). A letra G representa o ligante gluconato.



2.2 Estudos sobre ativação química

Sabe-se que elementos metálicos pertencentes ao grupo de transição na tabela periódica, ou seja, íons metálicos provenientes do ferro, cobalto, níquel, cobre, zinco, manganês, cromo, etc, são conhecidos por catalisar a decomposição do peróxido de hidrogênio em solução, influenciando a reação de clareamento (Banerjee, Friedman, 2002; Zhao, 2005). A seguir são apresentados vários estudos que avaliaram a

interação destes íons com o peróxido, além de outros que avaliaram o efeito do pH na reação, assim como demais catalisadores.

Nicoll e Smith (1955) testaram o efeito do pH (10 e 11,5), temperatura (50 e 80°C) e da adição de íons metálicos na estabilidade do peróxido de hidrogênio. Eles também avaliaram o efeito do tipo de ânion ligado ao ferro na estabilidade do peróxido. Eles adicionaram sulfato ferroso ou cloreto férrico em concentrações variadas a uma solução de peróxido ajustada a um pH constante de 10,5. Após 1 hora a 50°C, a quantidade de peróxido residual na solução foi mensurada. Os autores observaram que o aumento do pH e da temperatura aumentam a decomposição do peróxido de hidrogênio. Verificaram ainda que atividade catalítica da maioria dos íons de metais pesados aumenta com o aumento da alcalinidade. Contudo, a atividade de alguns íons metálicos não são influenciados diretamente pelo pH, mas são mais afetados pela variação da concentração. A adição de cloreto férrico, com a consequente liberação dos íons férricos, age como um estabilizante do peróxido em concentrações baixas ou moderadas (10^{-6} M), mas é um catalisador em concentrações mais altas (10^{-5} e 10^{-4} M). Os testes indicaram que os diferentes ânions influenciam a decomposição catalítica do peróxido em soluções alcalinas de diferentes maneiras. As concentrações equivalentes dos íons provenientes do ferro introduzidas como sulfato tiveram um efeito catalítico maior do que quando adicionados como cloreto. O percentual de peróxido residual na solução foi de 79% para o sulfato e 92% para o cloreto. É provável que os ânions influenciem a taxa de decomposição do peróxido através de uma interação com os cátions para aumentar ou diminuir a atividade do último. O sulfato pode influenciar a decomposição através de uma reação com traços de metais alcalinos terrosos presentes na solução, que estabilizam o peróxido. Em alguns casos, precipitados insolúveis são formados em solução, que poderia impedir que os cátions alcalinos terrosos exercessem a sua ação estabilizadora.

Bishop et al. (1968) testaram o efeito da adição de catalisadores na reação de oxidação do peróxido de hidrogênio sobre os resíduos orgânicos na água descartada no sistema de coleta municipal. Para tal eles testaram os sais férrico e ferroso, provenientes do sulfato férrico, sulfato férrico amoniacal e sulfato ferroso amoniacal, em diferentes pHs e temperaturas. Eles comentaram que quando o sal ferroso é usado, os radicais livres hidroxilas são produzidos imediatamente pela reação rápida entre os íons ferrosos (Fe^{2+}) e o peróxido de hidrogênio (constante de dissociação $k_1 = 4.45 \times 10^8 \text{ moles/litro}^{-1} \text{ segundo}^{-1}$). Com os sais férricos, o radical livre hidroxila é produzido por um processo em dois estágios, com a reação lenta entre o íon férrico (Fe^{3+}) e o peróxido de hidrogênio (constante de dissociação $k_2 = 1.1 \times 10^{24} \text{ moles/litro}^{-1} \text{ segundo}^{-1}$), formando íons ferrosos que reagem então rapidamente com mais peróxido de hidrogênio. Eles avaliaram a demanda química de oxigênio, a concentração de peróxido de hidrogênio residual e a concentração de carbono orgânico. No sistema contendo íons férricos a eficiência de oxidação chegou a 60% após 22 horas de reação. No sistema contendo íons ferrosos, a eficiência oxidativa foi de 15 a 50% menor que no sistema com íons férricos, mas requereu somente 20 minutos para completar a reação. Eles verificaram que o sistema com íons férrico requerem um temperatura elevada para obter o máximo de eficiência, acima de 65°C , enquanto o sistema com íons ferrosos são eficientes à temperatura ambiente. A eficiência do processo de oxidação é bastante influenciada pelo pH para esses íons, e reduz significativamente abaixo do pH 3 e acima de 5. Eles comentaram que os produtos finais da decomposição do peróxido de hidrogênio no sistema catalisado são água, oxigênio e hidróxido férrico.

Taher e Cates (1975) avaliaram a influência do pH sobre efeito clareador do peróxido de hidrogênio em tecidos de algodão. Para tal, eles prepararam uma solução de peróxido de hidrogênio a 0,15M, e ajustaram o pH entre 7 e 11 utilizando o hidróxido de sódio a 2N. Um

fragmento de tecido foi inserido na solução e deixado por 10 minutos. O efeito clareador foi avaliado com um espectrofotômetro (Hunter) associado a um filtro azul. O óxido de magnésio puro foi utilizado como um padrão branco, com refletância de 100%. Os valores foram lidos diretamente da escala do instrumento como um percentual de refletância, sendo utilizada uma média de duas leituras. O percentual de refletância em função do pH foi calculado. A decomposição do peróxido de hidrogênio após a reação foi mensurada pelo método de titulação usando permanganato de potássio. Os autores observaram que a refletância aumentou aos poucos quando o pH variou de 7 a 9,3. A partir deste ponto, a refletância aumentou rapidamente, chegando a um máximo no pH 10,3. A decomposição do peróxido seguiu um mesmo padrão, obtendo um máximo próximo de 10,3. Por outro lado, quanto mais baixo o pH, maior foi a estabilidade do peróxido.

Chen et al. (1993) avaliaram a taxa de liberação de oxigênio de uma solução de peróxido de hidrogênio ácida ou básica, assim como o efeito do calor e íons metálicos. Foram testadas a solução de peróxido de hidrogênio a 30% (Grupo 1), a associação de peróxido a 30% + 36% de ácido hidrocloreídrico + éter anestésico numa proporção de 5:5:1 em solução (Solução de McInnes, Grupo 2), associação de peróxido a 30% + solução de cloreto férrico III (Grupo 3) e a associação de peróxido e solução de hidróxido de sódio a 50% (Grupo 4). Para todas as soluções, um volume de 10ml de peróxido foi empregado. A solução foi colocada em um frasco de vidro, onde o volume de oxigênio liberado foi mensurado. A mensuração foi realizada a temperatura ambiente de 20° e 45°C, através de um aquecimento usando uma lâmpada emissora de infravermelho. Para a temperatura ambiente, nenhum gás foi liberado no Grupo 1, enquanto no Grupo 2 foi liberado muito lentamente. No Grupo 3 a reação foi muito violenta e difícil de mensurar o volume exato liberado. Quando o hidróxido de sódio foi adicionado ao Grupo 4, a liberação de oxigênio foi evidente e estável. Diferença significativa foi observada entre

os Grupos 2 e 4. Quando a temperatura foi aumentada, os Grupos 2 e 4 também mostraram uma liberação violenta de gás. No Grupo 1, o peróxido de hidrogênio puro também foi decomposto e oxigênio liberado. O peróxido alcalino da solução promove maior liberação de oxigênio que o pH ácido. Os autores realizaram casos clínicos onde a solução de peróxido com ácido hidrocloreídico, geralmente usada na época, foi substituída pela solução com hidróxido de sódio e os resultados foram favoráveis. A decomposição do peróxido de hidrogênio é acelerada pelo calor.

Em um estudo realizado em 1993, Jureller e Kerschner (1993) desenvolveram uma nova formulação de detergente para lavagem de roupas contendo um agente ativador químico para o peróxido de hidrogênio a base de sais de manganês. Eles comentaram que o peróxido de hidrogênio é efetivo em clarear manchas de chá, frutas e vinho de tecidos em temperaturas próximas ao ponto de ebulição, mas sua efetividade diminui quanto em temperaturas abaixo de 60°C. Sais metálicos tem se mostrado promissores em catalisar a reação, mas nem todas as combinações são adequadas para melhorar o clareamento. Muitas não mostram efeito ou mesmo resultam em uma piora no resultado clareador. Não existe uma regra adequada para prever o efeito dos catalisadores no clareamento. Para ser efetivo, o catalisador não pode promover a decomposição do peróxido de uma forma inefetiva no clareamento, e precisa ser estável do ponto de vista hidrolítico e oxidativo. Eles destacam que o metal de transição manganês é aceitável do ponto de vista ambiental. Certo número de patentes descrevem produtos contendo íons de manganês livres e não suprem o requisito de estabilidade hidrolítica. Algumas patentes descrevem o uso do gluconato de Mn(III) como catalisador do peróxido, com alta estabilidade, tendo o gluconato como ligante. Contudo, uma grande quantidade deste complexo é necessária para se obter um efeito clareador adequado. Além disso, a desempenho deste sistema de catalisador é inadequada quando usado a

baixas temperaturas, na faixa de 20 a 40°C, sendo efetivos apenas contra algumas manchas. Eles comentaram que foi recentemente descoberta uma classe bem definida de complexos de metais de transição que preenchem as demandas de estabilidade, e são muito ativos mesmo em baixas temperaturas. Os complexos dinucleares de manganês, circundados por ligantes coordenados, especialmente o Me-Tacn, que tem pontes de oxigênio entre os centros de metal, são extremamente ativos mesmo em baixas temperaturas. Contudo, seu custo é elevado e necessitam de maiores níveis de peróxido, além de serem efetivos apenas contra manchas hidrófilas. Baseado nisso, eles desenvolveram um catalisador a base de metal de transição que pudesse funcionar bem em baixos níveis de peróxido. Para tal eles criaram um complexo especial com o Mn(IV) que pudesse operar com um nível 30 a 50% menor de peróxido de hidrogênio, efetivo contra manchas hidrófilas e hidrófobas, denominado Mn(IV)MeTACN(OMe)₃(PF₆). Ele deve ser usado em concentrações de 0,1 a 10ppm de manganês e 0,5 a 100ppm de peróxido, a um pH entre 8 e 11. Eles avaliaram a capacidade de clareamento de manchas de tecido, medindo a cor através de um espectrofotômetro (Colorgard). Eles observaram que o composto ativador testado produziu um efeito clareador maior que o resultante do processo sem ativador, mesmo quando uma quantidade menor de peróxido foi utilizada.

Toh (1993) realizou um estudo clínico para avaliar a eficiência de um clareador dental a base de peróxido de hidrogênio contendo ativadores químicos, comparando-se duas concentrações diferentes, e realizando-se a ativação física associada. O clareador testado foi o Hi Lite (Shofu), que apresenta duas soluções de peróxido de hidrogênio, nas concentrações de 19 ou 35%, que podem ser escolhidas pelo profissional. Estas soluções são misturadas com um pó contendo um espessante e dois ativadores químicos, o sulfato de manganês monohidratado e o sulfato ferroso. Para tal 23 pacientes receberam o

clareamento e a cor foi avaliada usando a escala Vita Clássica. Metade da arcada de cada paciente foi clareada com o peróxido a 35% e a outra metade a 19%. O produto foi misturado e aplicado segundo as recomendações do fabricante. Após a mistura, o gel obtido muda de cor, indicando o final da reação. O produto testado mostrou-se efetivo em promover o clareamento dental. O tempo necessário para o gel clareador mudar de cor foi 3 a 5 minutos maior quando o peróxido a 19% foi utilizado, em relação ao peróxido a 35%. Contudo, não foram observadas diferenças clínicas significativas no resultado clareador quando o peróxido a 19 e 35% foram empregados.

Frysh et al. (1995) avaliaram o efeito do pH na efetividade clareadora dental do peróxido de hidrogênio. Eles comentaram que a constante de dissociação do peróxido de hidrogênio é da ordem de 10^{-11} , o que significa que os radicais livres resultantes da decomposição do peróxido são liberados em maior quantidade em um pH alcalino. Ou seja, o peróxido é mais reativo quando mais próximo a sua constante de dissociação. Para o estudo eles empregaram uma solução padrão de peróxido de hidrogênio a 35%, pH=4,4, que foi misturada com solução de hidróxido de sódio, para modificar o pH original até atingir um valor 9,0. Dentes humanos tiveram sua cor inicial avaliada com um colorímetro Minolta CR221 Chroma Meter (Konica Minolta). Os espécimes foram imersos nas soluções por 15 minutos e a cor foi avaliada novamente em seguida. Eles observaram que o peróxido em pH 9,0 produziu um efeito clareador significativamente maior (2,7 vezes) do que no pH 4,4.

Chapple (1996) desenvolveu uma formulação de detergente em pó para lavagem de roupas contendo um agente capaz de liberar peróxido de hidrogênio, associado a um complexo dinuclear de manganês como ativador, além de agentes surfactantes. Eles observaram que o composto desenvolvido é estável na formulação e efetivo em aumentar a eficiência da remoção de manchas. Observaram também que o complexo de manganês no estado de oxidação IV foi preferível.

Gaffar e Fakhry-Smith (1997) desenvolveram uma formulação de géis clareadores em duas fases, contendo peróxido de hidrogênio na primeira e um ativador químico a base de gluconato de Mn (III) na segunda. Duas concentrações de peróxido de hidrogênio foram testadas. Quando o peróxido a 30% foi usado na primeira fase, 1,75% de gluconato de Mn foi usado na segunda. Quando 3% de peróxido de hidrogênio foi usado na primeira, 0,15% de gluconato de Mn foi usado na segunda. As duas fases estavam separadas em um tubo com dois recipientes isolados, que eram misturadas no momento do uso. Para testar a eficiência clareadora, dentes humanos foram escurecidos com uma mistura de café, chá, mucina, meio de cultura e microrganismos cromogênicos. Para testar a eficiência clareadora os dentes foram imersos em uma mistura contendo 2 gramas de cada um dos componentes 1 e 2 a 37°C por 15min. Além do peróxido de hidrogênio, os autores também testaram o peróxido de carbamida, percarbonato de sódio, peróxido de cálcio (CaO_2) e peroxidifostato na fase 1. Como grupo controle foi utilizado a mesma formulação da fase 2, com exceção de que ela não possuía gluconato de Mn. A cor inicial dos espécimes foi mensurada com um colorímetro, segundo o sistema CIE $L^*a^*b^*$, antes e imediatamente após os tratamentos. A variação da percepção de cor (Delta E) foi calculada. Os resultados mostraram que a adição de ativador químico aumentou o efeito clareador de 1,5 a 8 vezes em relação à mesma formulação sem ativador, dependendo do tipo de agente oxidante empregado.

Baseado no fato de que os agentes clareadores possuem estabilizantes para aumentar sua durabilidade durante o armazenamento, e que estes podem diminuir a eficácia clareadora, Banerjee e Friedman (2002) desenvolveram uma formulação contendo um ativador químico para aumentar a decomposição do peróxido de hidrogênio e a efetividade clareadora. Para tal eles criaram um gel clareador contendo peróxido de hidrogênio, um agente espessante, um corante alimentício e um

estabilizador. Preparou ainda uma solução concentrada de cloreto de manganês, na qual imergiu um aplicador tipo microbrush, os quais foram deixados para secar, fazendo com que ficassem impregnados com o sal ativador. Após aplicar o gel sobre os dentes, o aplicador devia ser agitado na camada de gel, promovendo a liberação de bolhas de oxigênio. Segundo eles, o cloreto de manganês pareceu ser o mais efetivo no gel clareador pois levou a uma desestabilização controlada do peróxido de hidrogênio. Em relação a outros sais de manganês, o cloreto de manganês é muito mais solúvel que os sais de citrato e o gluconato em água.

Freedman (2004) desenvolveu uma composição a ser utilizada como catalisadores de géis clareadores a base de peróxido de hidrogênio, para uso caseiro e em consultório. Tratava-se de uma solução contendo 3% de gluconato de manganês como ativador, EDTA tetrasódico como quelante, para prevenir a precipitação dos sais metálicos que ocorreriam em pH alcalino, um surfactante e um agente para dar aderência à superfície, em pH final em torno de 10.5. Esta formulação deveria ser aplicada sobre os dentes, antes da aplicação do gel clareador.

Kawamoto e Tsujimoto (2004) investigaram o mecanismo de clareamento dental usando peróxido de hidrogênio. Eles avaliaram o efeito do peróxido na estrutura da dentina por microscopia eletrônica de varredura (MEV), a perda de cálcio após a imersão em peróxido de hidrogênio por difração de raios X e a estrutura dos aminoácidos usando espectroscopia por ressonância nuclear magnética. O peróxido de hidrogênio foi aplicado sobre as amostras em várias concentrações (10, 20 e 30%) por 1, 5 e 10 dias. Avaliaram ainda o efeito do peróxido sobre a hidroxiapatita pura. O efeito clareador também foi avaliado por meio de fotografias. Quanto à análise dos principais aminoácidos componentes da estrutura dental, a prolina, glicina e alanina, eles foram dissolvidos em solução de peróxido a 30% por 3 semanas. Eles avaliaram também a

geração de radicais livres hidroxila ($\text{OH}^\bullet$) em várias concentrações de peróxido de hidrogênio usando o método de *electron-spin-resonance (ESR) spin-trapping*. A quantidade de radicais livres mensurado aumentou com o aumento da concentração do peróxido de hidrogênio. A quantidade de radicais livre nas concentrações entre 25 e 30% foram muito próximos. Quando os aminoácidos prolina e a alanina, foram adicionados ao peróxido de hidrogênio, a geração de radicais livres diminuiu, mas não ocorreram alterações quando a glicina foi adicionada. Com relação à estrutura da dentina, eles observaram que as dentinas peritubular e intertubular foram dissolvidas quando as amostras foram imersas em peróxido de hidrogênio a 10% e 20% por 10 dias, assim como a perda de cálcio foi maior com o aumento da concentração e do tempo de imersão. A análise por difração de raios X mostrou que a hidroxiapatita pura não foi influenciada pelo peróxido. O estudo por ressonância nuclear magnética mostrou que a prolina foi degradada completamente pelo peróxido de hidrogênio, enquanto a estrutura na alanina foi alterada levemente e a glicina não foi afetada. Os resultados sugerem que o peróxido de hidrogênio e o radical livre hidroxila não influenciam os componentes inorgânicos da dentina, mas atacam os componentes orgânicos. Como resultado, o efeito clareador deve ser devido à quebra das cadeias de polipeptídios e destruição da cadeia de aminoácidos que fazem parte da estrutura orgânica da dentina. Com relação à cor, o efeito clareador foi maior com o aumento do tempo e da concentração, sendo que para os grupos de receberam o peróxido a 30% a superfície ficou opaca. Os autores comentaram que o peróxido de hidrogênio puro contem alguns poucos íons metálicos (10^{-1} ppm). Sabe-se que a reação de Fenton ocorre na presença de íons ferro, gerando radicais livres. Quando um agente quelante foi adicionado ao peróxido, a quantidade de radicais livres hidroxila presentes caiu de forma linear.

Zhao (2005) desenvolveu uma formulação de gel clareador a base de peróxido de hidrogênio contendo um ativador químico

a base de extrato de raiz de amoreira. Este extrato possui uma certa quantidade de aminoácidos que reagem com o peróxido de hidrogênio, aumentando a efetividade do clareamento. As raízes foram trituradas e imersas em água por 3 dias. A seguir a solução foi peneirada e a solução saturada foi desidratada, obtendo-se o extrato. Este foi então misturado à formulação numa concentração de 1%.

Dannacher (2006) realizou uma revisão da literatura sobre o uso de catalisadores nos processos de clareamento na lavagem de roupas. Ele comentou que foram incorporadas nos detergentes para lavagem de roupas, a partir de 1907, grandes quantidades de perborato de sódio, o qual é capaz de liberar peróxido de hidrogênio ao ser dissolvido em água, além de apresentar grande estabilidade ao armazenamento. Estes produtos apresentavam excelente efetividade quando as roupas eram lavadas em altas temperaturas, próximas a 95°C, procedimento comum nos Estados Unidos. Contudo, na Europa a temperatura utilizada era menor, em cerca de 40°C, e nos demais países do mundo a cerca de 20°C. Isso tornava o processo insatisfatório. Este problema foi parcialmente resolvido com a introdução dos chamados catalisadores, sendo o *N,N,N',N'-tetraacetylene diamine* (TAED) o mais representativo. As formulações em geral tinham 15% de perborato de sódio e 5% de TAED. Este aditivo foi efetivo a temperaturas de 40°C, embora não apresentava efeito adequado a temperaturas mais baixas. Por muito tempo, os pesquisadores tentaram resolver este problema através de outro tipo de catalisador. As pesquisas foram então focadas nos cátions metálicos ou compostos com estes íons. Recentemente, complexos de manganês como o *1,4,7-trimethyl-1,4,7-triazacyclononane* (TMTACN) tem demonstrado altamente efetivos no clareamento catalítico, mesmo a temperaturas de 20°C, embora causassem danos nas fibras dos tecidos e corantes, mostrando um balanço dano-benefício insatisfatório. Outros complexos a base de manganês foram então desenvolvidos, associando a eficiência catalítica a baixas temperaturas à pequena

agressão às fibras, como os ligantes como *salen*-, *saltren*-, TMTACN- e *terpyridine*. Além de melhorar o desempenho, o balanço entre o benefício e o dano precisa ser avaliado. O complexo *saltren-Mn(III)* é o mais promissor, por funcionar a temperatura ambiente. Uma família de derivados do *terpyridine* foram sintetizados para serem ligantes e formar complexos com o MnCl_2 , sendo também bastante promissores à temperatura ambiente.

Maiolo et al. (2007) realizaram um estudo para determinar a efetividade da tiouréia como um agente clareador redutor e compará-la com o peróxido de hidrogênio sozinho, assim como testar o regime de clareamento combinado peróxido-tiouréia. Para tal os autores realizaram dois tipos de análise. A primeira consistiu na mensuração da absorbância de soluções de hemoglobina e metahemoglobina, usando um espectrofotômetro de transmitância e cubetas, quando expostos a tiouréia aquosa a 0,1 M, tiouréia acidificada a 0,1M e peróxido de hidrogênio a 30% (p/v). A segunda consistiu de dentes pré-molares humanos que foram escurecidos com sangue. A cor inicial foi medida com um fotômetro (502M, Photovolt) para avaliar a densidade óptica e um densitômetro de reflexão (Speedmaster R75-CP Reflection Densitometer, Electronic Systems Engineering Co). O densitômetro mede a densidade de reflectância em uma escala linear de 0 a 2.5. A calibração no branco significa 0,80 e o preto registra 1,86. Sendo assim, a redução do valor significa a redução da cor, ou clareamento. O fotômetro mede a quantidade de luz incidente transmitida através da amostra, ou seja, a densidade óptica da amostra, registrada em unidades de absorbância. Quanto mais clara é a amostra, maior é o valor de densidade óptica. O tratamento clareador constou de 3 etapas. Na primeira, as amostras foram imersas em um dos agentes clareadores testados por 5 min e a densidade de refletância e a absorbância medida. A seguir foram imersos no segundo agente, diferente do primeiro, dependendo do grupo, por 60s e secos, sendo avaliados novamente. Este procedimento foi repetido com

o terceiro agente, novamente diferente, sendo a cor foi avaliada após 24h. Dessa maneira, diversas combinações foram testadas. Com relação ao estudo das soluções, os autores observaram que a tiouréia aquosa não teve efeito sobre a absorbância da hemoglobina e metahemoglobina. A tiouréia acidificada reduziu o espectro de absorção da hemoglobina em 55% e quase 100% na metahemoglobina. Segundo os autores, este efeito pode estar relacionado à desnaturação da hemoglobina pelo pH ácido da solução, resultante da adição de ácido clorídrico na sua preparação. Com relação ao estudo em dentes, a tiouréia sozinha não resultou em efeito significativo. O maior efeito foi obtido quando a amostra foi tratada previamente com tiouréia acidificada seguido por peróxido de hidrogênio, nessa ordem. O mesmo não foi constatado quando o peróxido foi aplicado antes da tiouréia acidificada.

Lee et al. (2008) comentaram que o sangue e o chá são frequentemente utilizados para manchar dentes visando medir a eficiência de diferentes materiais clareadores. Contudo, os componentes do sangue e do chá não podem ser quantitativamente determinados e uma variabilidade pode existir entre as diferentes marcas de chá. Para tal, realizaram um estudo para desenvolver um modelo de manchamento *in vitro* para simular a descoloração intrínseca dos dentes e avaliar a habilidade de dois catalisadores em aumentar a atividade clareadora do peróxido de hidrogênio. A rodamina B (Sigma–Aldrich), Orange II (Sigma–Aldrich), Fe (III) phthalocyanina (Sigma–Aldrich) e chá foram usadas para manchar os espécimes, sendo imersos nas soluções contendo cada corante por 4 a 72h. A seguir eles foram clareados com peróxido de hidrogênio por 4 a 72h. O processo foi fotografado com um estereomicroscópio munido de uma câmara digital. As imagens foram transformadas para obter os valores de L^* , a^* e b^* usando um programa de processamento de imagem. Para o teste em cubetas de ensaio, um determinado volume do Orange II foi misturado ao peróxido de hidrogênio e o pico de absorção foi mensurado para cada solução, a cada 10min,

usando um espectrofotômetro. A habilidade catalítica da adição de Fe^{3+} ou Mn^{2+} derivados do nitrato de manganês (II) tetrahidratado e nitrato férrico monohidratado, respectivamente, para os espécimes corados com Orange II foi avaliado em tubos de ensaio e em um modelo de dentes extraídos associados ou não à irradiação por luz. Eles observaram que a cor dos espécimes corados com Rodamina B não pôde ser suficientemente recuperada após o clareamento. Além disso, a reação do Fe(III) phthalocyanine com o peróxido de hidrogênio nos tubos de ensaio foi muito rápida para ser monitorada. A ativação por luz associada ao uso do Fe^{2+} ou Mn^{2+} acelerou significativamente o efeito clareador do peróxido de hidrogênio. Eles concluíram que o Orange II foi o corante mais apropriado para o manchamento entre os corantes testados. A adição de Fe^{2+} e Mn^{2+} associada à irradiação por luz pode aumentar o efeito clareador do peróxido de hidrogênio para aqueles espécimes corados com Orange II.

Torres et al. (2010) avaliaram o efeito de catalisadores químicos do peróxido de hidrogênio nas mudanças de cor e penetração através da estrutura dental. Para tal, cento e quatro dentes incisivos bovinos foram usados. Um disco de dentina e um disco de esmalte-dentina foram preparados de cada dente. Eles foram posicionados sobre câmaras pulpares artificiais e o clareamento foi realizado com um gel de peróxido de hidrogênio experimental. Dois grupos controle e seis grupos experimentais foram preparados. No controle positivo, nenhum ativador químico foi usado. No controle negativo, os espécimes não receberam clareamento. Cada grupo experimental recebeu um ativador químico diferente: gluconato de manganês, cloreto de manganês, sulfato ferroso, cloreto férrico e extrato de raiz de amoreira. A cor inicial e após o tratamento das amostras foi avaliada usando-se um espectrofotômetro CM-2600d (Konica Minolta), calculando-se os valores de Delta E. Após o procedimento clareador, amostra das soluções foram coletadas das câmaras pulpares artificiais e as concentrações de peróxido de hidrogênio

mensuradas. Os dados foram analisados usando ANOVA, teste de Tukey e de Dunnett. Os grupos que utilizaram gluconato de manganês e sulfato ferroso mostraram uma penetração significativamente menor de peróxido de hidrogênio do que o controle positivo. Para o parâmetro Delta E, todos os grupos, com exceção daquele que recebeu extrato de raiz de amoreira, mostraram médias significativamente mais altas do que o controle positivo nas amostras de esmalte e dentina. Para a cor da dentina, somente os grupos que receberam gluconato de manganês e sulfato ferroso mostraram diferenças significativas em relação ao controle positivo. Os autores concluíram que a adição de gluconato de manganês e sulfato ferroso diminuiu a penetração do peróxido de hidrogênio e que a catálise usando sais metálicos foi efetiva em aumentar o efeito clareador.

Travassos et al. (2010) realizaram um estudo comparando cinco tipos de agentes catalisadores adicionados a um gel de peróxido de hidrogênio a 35%, com relação a sua capacidade de intensificar os resultados do clareamento dental. Para tal, cento e vinte incisivos bovinos foram usados. A coroa e a raiz foram seccionadas para se aproximar das dimensões de um incisivo central humano. Os espécimes foram escurecidos pela imersão em solução de café solúvel a 25% por duas semanas. A seguir, a cor inicial foi avaliada usando um espectrofotômetro Easy Shade (Vita), obtendo-se as coordenadas cromáticas de acordo com o sistema CIE L*a*b*. As amostras foram divididas em seis grupos (n=20), correspondentes aos ativadores usados: a)nenhum (CON); b)Cloreto férrico (CF); c)Sulfato Ferroso (SF), d)Gluconato de manganês (GM), e)Cloreto de manganês (CM), f)Extrato de raiz de amoreira (RA). Em todos os grupos, um gel clareador apresentado em dois frascos separados foi utilizado. No frasco 1 estava o peróxido de hidrogênio associado ao espessante e no frasco 2 o agente ativador. A mistura dos dois frascos numa proporção de 3 para 1 resultava em um gel. Nos grupos experimentais, uma concentração de 0,02% em peso de cada agente ativador foi adicionada ao frasco 2. Cada grupo recebeu três

aplicações do gel clareador por 10 minutos dos respectivos agentes clareadores. A seguir, os espécimes foram imerso em água por 20 minutos e uma nova mensuração de cor foi realizada. A variação geral da cor (Delta E) foi calculada para cada amostra e os resultados submetidos à análise estatística. Os testes mostraram diferenças significantes na percepção da cor ($p=0,002$). Os resultados do teste de Tukey foram: CON-6,31a, SF-8,73ab, CF-8,76ab, RA-8,97b, CM-8,97b, GM-9,79b. Os grupos GM, CM e RA mostraram médias significativamente maiores que o grupo controle. Os autores concluíram que a presença de alguns catalisadores é capaz de promover um aumento significativo na mudança de cor.

Batista et al. (2011) realizaram um estudo para avaliar a influência do gluconato de manganês com um catalisador do gel de peróxido de carbamida a 10%. Para tal, 40 dentes incisivos bovinos foram imersos e solução de café solúvel a 25% por sete dias para que escurecessem. A cor inicial foi avaliada usando o espectrofotômetro Easy Shade (Vita) segundo o sistema CIELab. As amostras foram divididas em dois grupos. No grupo controle foi utilizado um gel de peróxido de carbamida a 10%, aplicado por 8 horas por dia, por 14 dias. No grupo experimental foi utilizado um gel semelhante, ao qual foi adicionado 0.01% de gluconato de manganês. A leitura da cor foi realizada após 7 e 14 dias. A variação da percepção de cor (Delta E) foi calculada entre a leitura inicial e cada leitura posterior. Os dados foram analisados usando o teste t. Foi observado que após sete dias, o grupo experimental mostrou um aumento significativo no grau de clareamento comparado ao grupo controle. Os valores de média de Delta E para o grupo 1 foi 16,33 e para o grupo 2 foi 19,29. Contudo, após 14 dias de clareamento, os resultados não foram estatisticamente diferentes. Os autores concluíram que a adição do ativador químico aumentou o grau de clareamento após 7 dias, mas não após 14 dias.

O objetivo do estudo realizado por Lima et al. (2011) foi avaliar a eficácia de agentes clareadores de alta concentração, ativados por catalise química e física. O estudo foi dividido em duas partes. Na primeira foi avaliada a eficiência de um agente clareador a base de peróxido de hidrogênio a 35% (Whiteness HP Maxx) que foi ativado por diferentes unidades fotoativadoras: lâmpada halógena (modo convencional X clareamento - Optilux 501C, Demetron/Kerr), LED de primeira geração (Ultrablue IV, DMC), LED/diodo laser (Ultrablue IV, DMC), LED de segunda geração (Bluephase 16i, Ivoclar Vivadent), e sem fonte de luz (grupo controle). A segunda parte consistiu em uma análise do efeito de ativadores químicos associados ou não aos ativadores físicos, resultando nos seguintes grupos: peróxido de hidrogênio a 35% (Whiteness HP Maxx) + hidróxido de sódio a 20%; peróxido de hidrogênio a 35% + bicarbonato de sódio a 7%; peróxido de hidrogênio a 38% (Opalescence Xtra Boost); peróxido de hidrogênio a 35% + lâmpada halógena; peróxido de hidrogênio a 35% + hidróxido de sódio a 20%+ lâmpada halógena; peróxido de hidrogênio a 35% + bicarbonato de sódio a 7%+ lâmpada halógena; peróxido de hidrogênio a 38% + lâmpada halógena; e peróxido de hidrogênio a 35%. Blocos obtidos de molares humanos foram divididos aleatoriamente em grupos (n=5) de acordo com os tratamentos clareadores. A eficácia do clareamento foi avaliada usando um espectrofotômetro. Três sessões de clareamento foram realizadas. Os resultados foram submetidos a ANOVA e teste de Tukey. Nas duas partes do estudo, o clareamento ativado e não ativado não diferiram significativamente em todas as sessões.

Xu et al. (2011) avaliaram a influência do pH da solução de peróxido de hidrogênio a 30% na morfologia de superfície, composição química e cor da estrutura dental. Para tal, 60 pré-molares recém extraídos foram embebidos em resina epóxi e seccionados no sentido mesio-distal em duas partes. As porções seccionadas foram distribuídas em seis grupos (n=10) e tratadas usando diferentes soluções. Um grupo

foi tratado com solução de HCl (pH=3,0) e serviram como um controle positivo. O grupo AD foi estocado em água destilada (pH=7,0) e serviu como um controle negativo. Quatro tratamentos foram testados usando solução de peróxido de hidrogênio com diferentes valores de pH: grupo PH3 (pH=3,0), grupo PH5 (pH=5,0), grupo PH7 (pH=7,0) e grupo PH8 (pH=8,0). Foram realizadas 2 aplicações consecutivas de cada solução de peróxido por 30 minutos. A concentração de peróxido na solução foi mensurada antes da aplicação e após 30 minutos de contato com as estruturas dentais. As porções linguais foram submetidas a avaliações de cor por meio de um colorímetro (PR-650 SpectraScan, Photo Research Inc, Chatsworth, CA, USA). A avaliação por microscopia eletrônica de varredura e a espectroscopia Micro-raman foram utilizadas para verificar as alterações químicas e morfológicas. Os valores de pH tiveram uma influência significativa nas mudanças de cor após o clareamento ($p<0.001$). O teste de Tukey revelou que a ordem da mudança de cor foi PH8, PH8>PH5, PH3>HCl>AD. Nenhuma alteração morfológica óbvia foi detectada na superfície do esmalte nos grupos AD, PH7 e PH8. A superfície do esmalte dos grupos HCl e PH3 mostraram alterações significantes com uma aparência erodida. Nenhuma modificação química óbvia foram detectadas com respeito à análise Micro-raman. A concentração de peróxido na solução caíram ao final de 30 minuto, mas uma queda significativamente maior ocorreu para os pHs mais altos. Os autores observaram que nenhuma alteração morfológica ou química da superfície do esmalte foram detectadas nas soluções neutras e alcalinas, porém, estas exibiram um maior efeito clareador. As soluções clareadoras com um pH baixo podem resultar em erosão mais significativa do esmalte, associada um efeito clareador muito pequeno.

Pignoly et al. (2012) avaliaram a influência do pH na difusão do peróxido de hidrogênio e no efeito clareador promovido. A penetração foi avaliada de duas forma diferentes. Na primeira, eles prepararam fatias de esmalte de 0,3mm, obtidas de incisivos bovinos, que

foram colocadas sobre uma câmara pulpar simulada preenchida com água deionizada, para coleta do peróxido que se difundiu através da estrutura. Na segunda, a coroa foi separada da raiz e a água deionizada foi colocada dentro da câmara pulpar coronária. Foram utilizados os géis clareadores Zoom 2 – Discus (peróxido de hidrogênio a 30%, pH= 3), Opalescence Endo – Ultradent (Peróxido de hidrogênio a 35%, pH=5) e Opalescence Xtra Boost – Ultradent (Peróxido de hidrogênio a 38%, pH=7). Nos dois modelos, a água deionizada foi coletada a cada 10 minutos e a quantidade total acumulada após 60 minutos foi calculada. Para a análise da cor do esmalte, fatias de esmalte foram obtidas e os valores de Lab foram avaliados com um espectrofotômetro (EasyShade – Vita). Os géis clareadores foram aplicados por 10 minutos e a cor foi mensurada. As aplicações de 10 minutos foram repetidas mais 5 vezes, totalizando 60 minutos, após os quais a cor foi mensurada, calculando-se os valores de Delta E. Para análise da cor do dente inteiro, os mesmos procedimentos de aplicação e leitura foram realizados. Eles observaram que o pH do gel não influenciou o coeficiente de difusão do peróxido através da estrutura dental. Com relação ao efeito clareador, não foram observadas diferenças significativas entre os grupos.

Sa et al. (2012) avaliaram o efeito do pH do gel de peróxido de hidrogênio na eficiência clareadora e na alteração estrutural do esmalte dental humano. Para tal espécimes foram obtidos de pré-molares extraídos e foram afixados em aparelhos intra-brucais, para realização do estudo *in situ*. Os espécimes foram clareados com o gel Opalescence Xtra Boost (H_2O_2 a 38%, pH=7,52 , Ultradent) e Beyond (H_2O_2 a 35%, pH=4.03, Beyond). Foram realizadas 2 aplicações por 45 minutos, com intervalo de 7 dias. As amostras foram avaliadas por espectroscopia de reflexão total atenuada infravermelho (ATR-IR) e espectroscopia Raman. A cor das amostras foi avaliada com um colorímetro (PR-650 SpectraScan), obtendo-se os valores de L^* , a^* e b^* e a variação da percepção de cor (Delta E). Após o clareamento os

espécimes foram armazenados em água destilada (*in vitro*) ou em saliva humana, *in situ*. Um grupo controle não foi clareado. Com relação à cor, não foram observadas diferenças entre os dois clareadores. O agente com pH ácido resultou em modificações na estrutura do esmalte para as amostras *in vitro*, com redução do conteúdo mineral, mas o mesmo não foi constatado para as amostras *in situ*, indicando o poder protetor e remineralizante da saliva, pela formação da película adquirida e o seu grande conteúdo mineral. Os resultados mostraram que os agentes clareadores atuaram sobre a matriz orgânica do esmalte, independentemente do tipo de clareador e do contato com a saliva.

Young et al. (2012) realizaram um estudo para avaliar o efeito de sais metálicos, pH e uso da luz azul em acelerar o efeito clareador de uma solução de chá preto. Para tal eles formularam um produto para clareamento consistindo de dois componentes. O primeiro tratava-se de uma solução de peróxido de hidrogênio a 37,2% (peróxido), usado em todos os grupos e o outro uma solução de hidróxido de potássio em diferentes concentrações (ativador), dependendo do pH final desejado (pH=4 e 9), e 0.004% de gluconato ferroso monohidratado (p/p). Foi testado também o efeito da temperatura (22 ou 37°C). Uma solução de chá preto foi preparada para ser utilizada como o cromógeno a ser clareado. No momento do teste, quatro partes do peróxido, uma parte do ativador e uma parte da solução corante foram misturadas em uma cubeta. A absorbância da solução a 450nm foi mensurada em função do tempo, proporcionando uma mensuração direta da atividade química do peróxido de hidrogênio. A leitura foi realizada em um espectrofotômetro em uma placa com 96 poços. Para avaliar o efeito da luz, um dispositivo emissor de luz azul foi empregado (BriteSmile blue light illumination system, Discus Dental, Culver City, CA, USA), emitindo um comprimento de onda de 465nm e densidade de potência de 60mW/cm². Para avaliar o efeito da radiação infravermelho, um arranjo de LED emitindo um comprimento de onda de 850nm (model Ostar, Osram Opto

Semiconductors, Regensburg, GmbH) e uma densidade de potência de 50mW/cm^2 foi utilizado. A absorbância foi mensurada após 10 min. Os resultados mostraram que na ausência de luz e a $22,8^\circ\text{C}$, existe uma clara dependência da taxa da reação com o pH. A reação mais rápida foi obtida nos pHs 8 e 9. Com relação à iluminação com a luz azul, a reação aumentou com a irradiação cerca de 3 vezes a um pH 7 e acima. Quando o infravermelho foi empregado, nenhum efeito foi constatado. A adição de gluconato ferroso aumentou de forma significativa o efeito clareador. A associação da luz azul com o gluconato ferroso teve um efeito maior que o gluconato sozinho, devendo-se relacionar à reação foto-Fenton. O aquecimento direto da solução também promove um aumento do efeito clareador. A irradiação com infravermelho promoveu um aquecimento da solução a 34°C , promovendo um efeito similar ao aquecimento direto.

Abdel-Halima e Al-Deyaba (2013) avaliaram um sistema para ativação do peróxido de hidrogênio utilizando a tiouréia, para acelerar o clareamento de tecidos de algodão. A reação do peróxido de hidrogênio com a tiouréia forma um complexo que a seguir se decompõe e forma radicais livres hidroxila. Foram testadas várias concentrações de peróxido de hidrogênio (2, 4, 6, 8 e 10g/l) e tiouréia (0,5, 1, 1,5, 3 e 6g/l), por diferentes intervalos de tempo (30-210 min) e diferentes pHs iniciais (5, 7, 9 e 11), que foram ajustados com ácido sulfúrico ou hidróxido de sódio. A reação foi realizada variando-se a temperatura ($50\text{-}90^\circ\text{C}$). A intensidade da decomposição do peróxido de hidrogênio foi monitorada determinando-se a quantidade de peróxido residual na reação. O índice de clareamento foi mensurado usando um espectrofotômetro (Hunterlab, Model D25 M/L-2). O índice de clareamento foi calculado segundo o método ASTM E31373. Eles observaram que a taxa de decomposição do peróxido de hidrogênio aumentou com o aumento do pH, sendo que a decomposição total foi observado após 210 min para o pH 5 e 60 min para o pH 11. O índice de clareamento aumentou com o aumento do pH, sendo 44 para o pH 5 e 65 para o pH 11. O aumento da concentração do

peróxido de hidrogênio aumentou o índice de clareamento. O aumento da concentração da tiouréia aumentou o efeito clareador até a concentração de 1,5g/l. Isso está relacionado ao fato de que mais complexos tiouréia-peróxido foram formados, e mais radicais livres estavam disponíveis. Contudo, quando a concentração de tiouréia aumentou mais, a grande quantidade de radicais livres levou a recombinação entre eles, formando novamente peróxido de hidrogênio. O aumento da temperatura aumentou a taxa de decomposição do peróxido de hidrogênio assim como o efeito clareador.

Batista et al. (2013) realizaram um estudo para avaliar o efeito dos agentes químicos em aumentar a eficiência clareadora do gel de peróxido de carbamida a 10%. Cento e quarenta e cinco discos de esmalte-dentina foram preparados a partir de incisivos bovinos. As medidas de cor foram realizadas através de um espectrofotômetro (CM-2600b, Konica Minolta), usando o sistema Lab. Os grupos foram divididos de acordo com o tratamento clareador a ser realizado: CN - Controle negativo sem clareamento, CP - Clareamento com gel de peróxido de carbamida a 10% sem ativador químico, GM - Foi adicionado ao clareador o ativador gluconato de manganês, CM - Foi adicionado ao clareador o ativador Cloreto de Manganês, GF - Foi adicionado ao clareador o ativador Gluconato Ferroso, CF - Foi adicionado ao clareador o ativador Cloreto Férrico, SF - Foi adicionado ao clareador o ativador Sulfato Ferroso. Três diferentes concentrações dos ativadores foram testadas (GM, CM, GF, CF: 0,01, 0,02 e 0,03% p/p; SF: 0,001, 0,002 e 0,003% p/p). O clareador foi aplicado sobre os espécimes por 8 horas, após as quais eles foram imersos em saliva artificial por 16 horas. Este procedimento foi repetido durante 7 dias. Os espécimes foram imersos em saliva artificial por 24 horas e então a cor avaliada. O tratamento clareador foi realizado por mais 7 dias e os espécimes foram novamente imersos em saliva artificial por 24h. A seguir, a avaliação final da cor foi realizada. Os dados foram analisados por Análise de Variância de

medidas repetidas e teste de Tukey. Os grupos experimentais não exibiram aumentos significantes nos valores de Delta E em relação ao grupo controle. Somente para o parâmetro Delta L valores significativamente maiores em relação ao grupo controle puderam ser vistos após 7 dias no grupos GM (0,02%), and SF (0,002 e 0,003%). O controle negativo mostrou valores significativamente menores que todos os demais grupos testados. Concluiu-se que para o procedimento de clareamento com a técnica caseira, a adição de ativadores químicos não produziu um resultado clareador significativamente maior que o gel sem ativação, assim com a concentração usada também não afetou e eficiência.

Hage et al. (2013) escreveram um artigo de revisão sobre o uso de catalisadores na reação de clareamento, usando peróxido de hidrogênio, no tratamento de fibras de algodão e polpa de celulose. Eles comentaram que o peróxido de hidrogênio é amplamente utilizado para lavagem de roupas e louças. Manchas originadas de chá, vinho, café, frutas e outras podem ser clareadas com peróxido de hidrogênio. Embora seja adequado, ele deveria ser aplicado a uma temperatura mínima de 70°C para se conseguir uma atividade clareadora ideal. Além disso, deveria ser utilizado em uma solução alcalina. Um aumento da atividade clareadora a baixas temperaturas (50-60°C) pode ser obtida usando perácidos, tais como o paracético ou o ácido pernonanoico. Uma desvantagem permanece com relação à atividade a temperaturas menores que 40°C que é muito baixa para um clareamento usando um perácido. Em detergentes domésticos, o peróxido de hidrogênio e o ácido paracético são formados in situ pela dissolução de um percarbonato de sódio sólido ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \bullet 1.5\text{H}_2\text{O}_2$) e um sal sólido de *tetraacetylenediamine* (TAED) em água. Em virtude do fato de que as temperaturas de lavagem são muito menores que aquelas ótimas para o uso do peróxido de hidrogênio, tornam essencial o uso de uma quantidade relativamente grande de peróxido de hidrogênio, muito maior

do que seria preciso em condições ideais. A maior parte das pesquisas para o desenvolvimento de um catalisador de clareamento vem sendo feito pelas companhias de detergente. Embora a atenção inicial fosse para o uso de sais de manganês simples, desde o meio da década de 1980 uma variedade de complexos de manganês, cobalto e ferro foram desenvolvidos para melhorar a remoção de manchas e baixas temperaturas. Como a dissolução dos detergentes sólidos fornece uma solução alcalina (tipicamente próximo de 10), muitos compostos de ferro e manganês não são estáveis o suficiente e formariam rapidamente óxidos de ferro e dióxido de manganês, respectivamente, que podem levar a manchamento amarronzado do tecido. Por esta razão, muitas formulações de detergentes contêm sequestrantes, como o EDTA, dentre outros. Tendo em mente desenvolverem catalisadores baseados em metais de transição úteis, permitindo fazer o clareamento em baixas temperaturas em formulações típicas de detergentes, vários requisitos devem ser alcançados. O requisito de um catalisador estável pode ser obtido usando ligantes *polydentate* que estabilizem os complexos metálicos o suficiente para evitarem sua decomposição sob condições de lavagem. Como exemplos de ligantes temos *1,4,7-trimethyl-1,4,7-triazacyclononane* (Me₃tacn), *cross-bridged tetraazacyclotetradecane* (Bcyclam), bases de Schiff, e *terpyridinebased*, com os quais os complexos de manganês mostraram boa estabilidade. Para os complexos de ferro, a força para formar óxidos/hidróxidos de ferro é maior do que para os complexos de manganês, tornando mais difícil o desenvolvimento de ligantes estáveis. Como exemplos temos os ligantes *pentadentate* como o MeN₄Py e *bispidon*. Um segundo requisito para o catalisador é ter alta atividade clareadora e seletividade pelo agente cromógeno. Além disso, quando peróxido de hidrogênio é utilizado, é importante que o catalisador não decomponha o peróxido muito rapidamente a oxigênio molecular e água, que poderia levar a um desperdício do agente clareador. Foi demonstrado que uma pequena quantidade do complexo

do Mn(IV) com o ligante Me3tacn ativa o peróxido de hidrogênio em pH 10 de forma a produzir o mesmo nível de clareamento do algodão bruto a 30°C que o mesmo processo não catalisado a 60°C. Resultados ainda melhores foram obtidos com complexos dinucleares de Mn^{III,IV} com Me₄dtne, pois em baixas concentrações exibem alta atividade clareadora em pH 11-11,5, em temperaturas significativamente mais baixas do que as usadas quando apenas o peróxido é empregado (pH 12 a 90-100°C), além de ser mais rápido. Os autores concluíram que o uso de catalisadores a base de manganês e ferro, em diferentes áreas de aplicação, mostram claros benefícios com respeito à redução no uso de produtos químicos, diminuição da temperatura do processo, redução do consumo de água e menor degradação das fibras que necessitam ser clareadas.

Liang et al. (2013) compararam a eficácia clareadora, as mudanças na temperatura da camada de gel e na câmara pulpar e a concentração de peróxido de hidrogênio de sistemas de clareamento para uso em consultório, com ativação química e por luz halógena. Vinte e quatro pré-molares superiores humanos extraídos foram divididos em dois grupos (n=12): Grupo BL (Gel de peróxido de hidrogênio a 35% com ativação por luz halógena – Beyond system, pH 4,0); Grupo OP (Gel de peróxido de hidrogênio a 38% com ativação química – Opalescence Xtra Boost – Ultradent, pH 7,5). Foram realizadas duas sessões de clareamento com intervalo de 7 dias. Cada sessão consistiu de 3 ciclos de 10 min. A distância entre a lâmpada e a superfície dental foi de 10mm. A cor das amostras foi mensurada usando um colorímetro (PR-650 SpectraScan, Photo Research Inc., Chatsworth, CA) de acordo com o sistema CIE Lab. A temperatura do agente clareador e das câmaras pulpares foram monitoradas com termopares tipo K colocados dentro da câmara pulpar e em contato com o gel clareador. A concentração de peróxido de hidrogênio no gel clareador foi mensurada antes e após o tratamento por iodometria. O pH de cada gel também foi avaliado. A

ANOVA e o teste t pareado foram usados para análise estatística. Os autores observaram que o clareamento aumentou os valores de Delta L e Delta E e reduziu os valores de Delta b. O teste t mostrou que o grupo BL teve uma maior variação do Delta E que o grupo OP, embora não foram observadas diferenças significativas com relação ao Delta E entre eles três semanas após o clareamento. O aumento da temperatura foi observado apenas para o grupo BL, mostrando incrementos de 2,55 e 2,02 para o agente clareador e câmara pulpar, respectivamente. A concentração de peróxido de hidrogênio foi maior na avaliação inicial para o OP do que para o BL. Eles concluíram que a os dois sistemas de clareamento foram efetivos no clareamento, mas a ativação com a lâmpada halógena pode melhorar os efeitos imediatos. Por outro lado, a ativação química foi um método mais conservador devido ao pequeno aumento de temperatura da câmara pulpar.

3 PROPOSIÇÃO

O objetivo deste estudo foi avaliar a ação do tipo e concentração de agentes químicos catalisadores da decomposição do peróxido de hidrogênio, no efeito clareador de géis experimentais sobre a estrutura dental, assim como na estabilidade desse efeito.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Preparo dos espécimes

Foram utilizados neste estudo 170 dentes incisivos bovinos, retirados de mandíbulas de animais recém-abatidos. Após a extração, os resíduos de ligamento periodontal foram removidos com uma lâmina de bisturi nº 18, sendo então armazenados em solução de timol a 0,1%, sob refrigeração a 4°C, até o momento do uso (Wiegand et al., 2005). Antes da utilização dos dentes para a preparação dos espécimes, eles foram examinados em estereomicroscópio para certificação da ausência de trincas ou outros defeitos de superfície (Jones et al., 1999).

Foram realizados cortes perpendiculares ao longo eixo dos dentes, ao nível da junção amelo-cementária, utilizando um disco diamantado em torno de alta rotação (Nevoni, São Paulo, SP), separando a coroa da raiz. Para obtenção de amostras circulares de dimensões padronizadas foi utilizada a “Máquina para Corte de Amostras Circulares”, especialmente desenvolvida para esse projeto, construída com os recursos provenientes de uma auxílio à pesquisa financiado pela FAPESP (Processo 2010/50912-8) (Figura 5 A).

Os dentes foram estabilizados na morsa de fixação (Figura 5 B), a qual foi posicionada dentro do recipiente de coleta de fluídos (Figura 5 C). A base do recipiente de coleta foi conectada a uma articulação esférica que permite o alinhamento da superfície vestibular dos dentes, no local onde foi obtida cada amostra, perpendicularmente ao longo eixo da ponta diamantada utilizada para corte (Figura 5 D). Foi

utilizada uma ponta diamantada tipo trefina, com 3mm de diâmetro interno e margens recobertas com diamante aglutinado, especialmente desenvolvidas para este projeto (Figura 5 E). A ponta diamantada foi colocada em movimento rotatório e deslocada no sentido vertical, sob abundante irrigação (Figura 5 F). A partir da porção central de cada coroa foram obtidas 3 amostras com diâmetro exato de 3mm, como se observa na Figura 6 A-D. No total foram obtidas 510 amostras que constituíram as unidades experimentais.

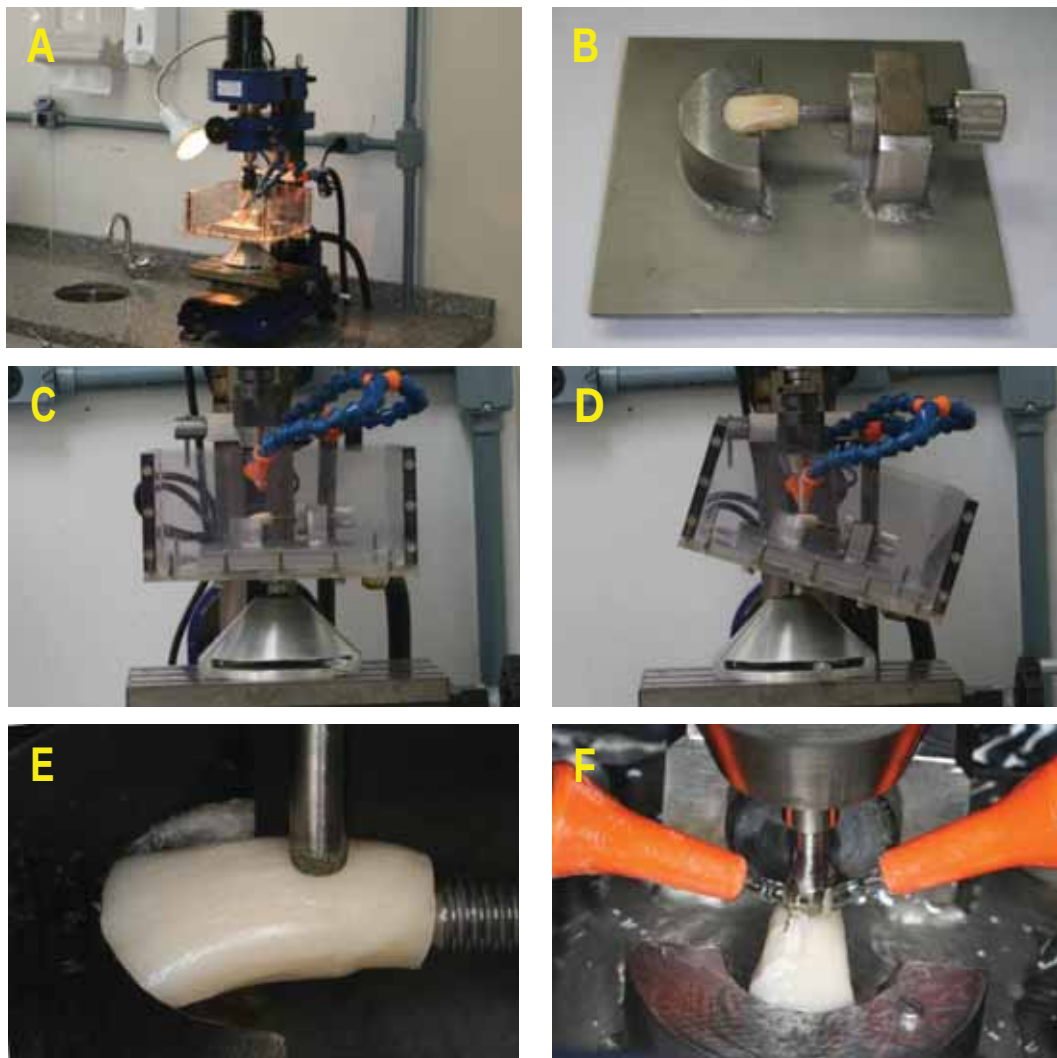


Figura 5 – A)Máquina para corte de amostras circulares (UNESP – São José dos Campos); B)Morsa para fixação de dente bovino, C e D)Alinhamento da câmara de coleta de água para que a superfície vestibular do incisivo ficasse perpendicular ao longo eixo da trefina, E e F)Corte do primeiro espécime circular.

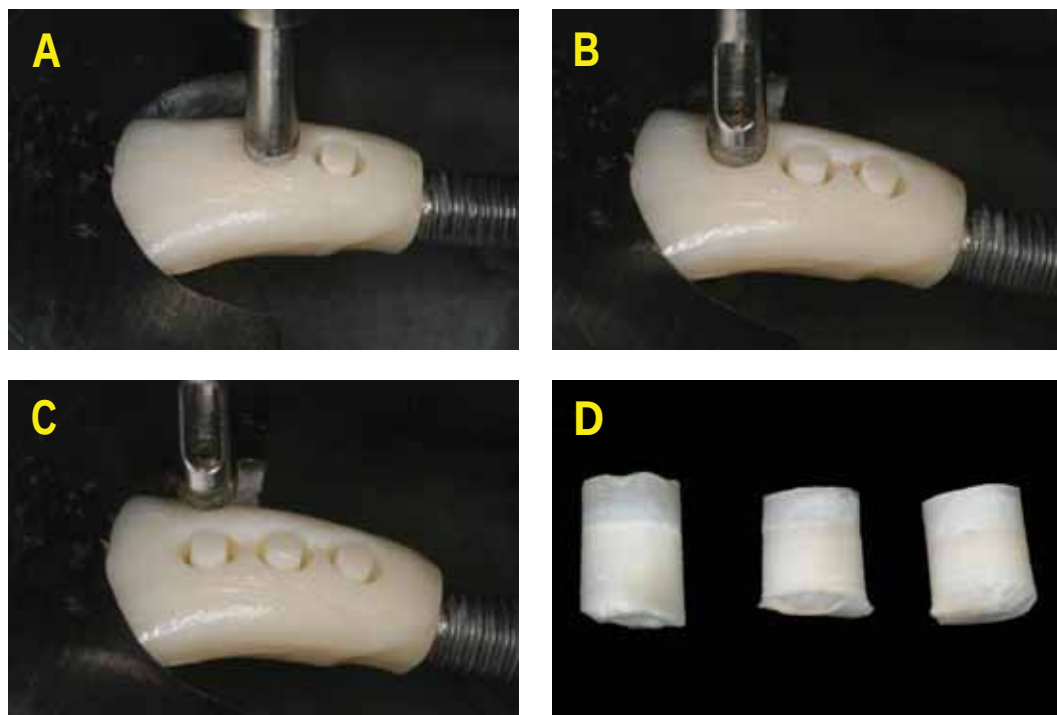


Figura 6 – A) Corte da segunda amostra; B e C) Corte da terceira amostra; D) Espécimes cilíndricos cortados.

Para padronização da espessura do esmalte e dentina dos espécimes em 1mm cada, eles foram posicionados em um dispositivo metálico para desgaste, especialmente desenvolvido para o presente estudo, que possui uma perfuração de diâmetro 0,1mm maior que o diâmetro do espécime. As amostras removidas dos dentes bovinos foram colocadas no orifício com a dentina voltada para baixo e o limite amelo-dentinário foi alinhado com a superfície do dispositivo, girando o parafuso central na porção inferior (Figura 7 A e B). A seguir foi adaptado sobre o dispositivo de desgaste um delimitador de remanescente, com espessura de 1,1mm, fazendo com que o excesso de esmalte ficasse projetado sobre a superfície (Figura 7 C), levando-se a amostra à politriz circular (DP-10, Panambra, São Paulo, SP, BR) com lixa 1200 (Fepa-P, Extec, Enfield, CT, USA) para que ele fosse desgastado (Figura 7 D e E), obtendo-se exatamente 1,1 mm de esmalte (Figura 7 F). A profundidade

do orifício foi então padronizada e travada em 2,1mm, utilizando-se um paquímetro digital (Starrett, Itu, SP, Brasil) (Figura 8 A e B) e o espécime foi posicionado com o esmalte desgastado voltado para baixo (Figura 8 C), fazendo com que o excesso de dentina ficasse projetado sobre além da superfície do dispositivo (Figura 8 D). A seguir realizou-se o desgaste na politriz (Figura 8 E, F e G), obtendo-se um espécime com exatamente 1,1mm de esmalte e 1 de dentina. A seguir eles foram imersos em água deionizada e levados a um banho de ultra-som por 10 min (Ultrasonic Cleaner, Odontobrás, Ribeirão Preto, SP, Brasil) para a remoção de todos os resíduos. O orifício foi então ajustado e travado a uma profundidade de 2mm e a superfície de esmalte posicionada para cima, sendo polida com lixas 2400 e 4000 (Fepa-P, Extec, Enfield, CT, USA), obtendo-se um espécime com 1mm de esmalte e 1 de dentina (Figura 8 H). Após o uso de cada lixa o banho de ultrassom foi repetido para remover os resíduos. A espessura de esmalte e dentina de 1mm foi escolhida por ser a espessura média na face vestibular de incisivos superiores humanos (Harris, Hicks, 1998; Murray et al., 2002). Após este passo, os espécimes foram armazenados em solução de timol a 0,1% por 7 dias para reidratação.

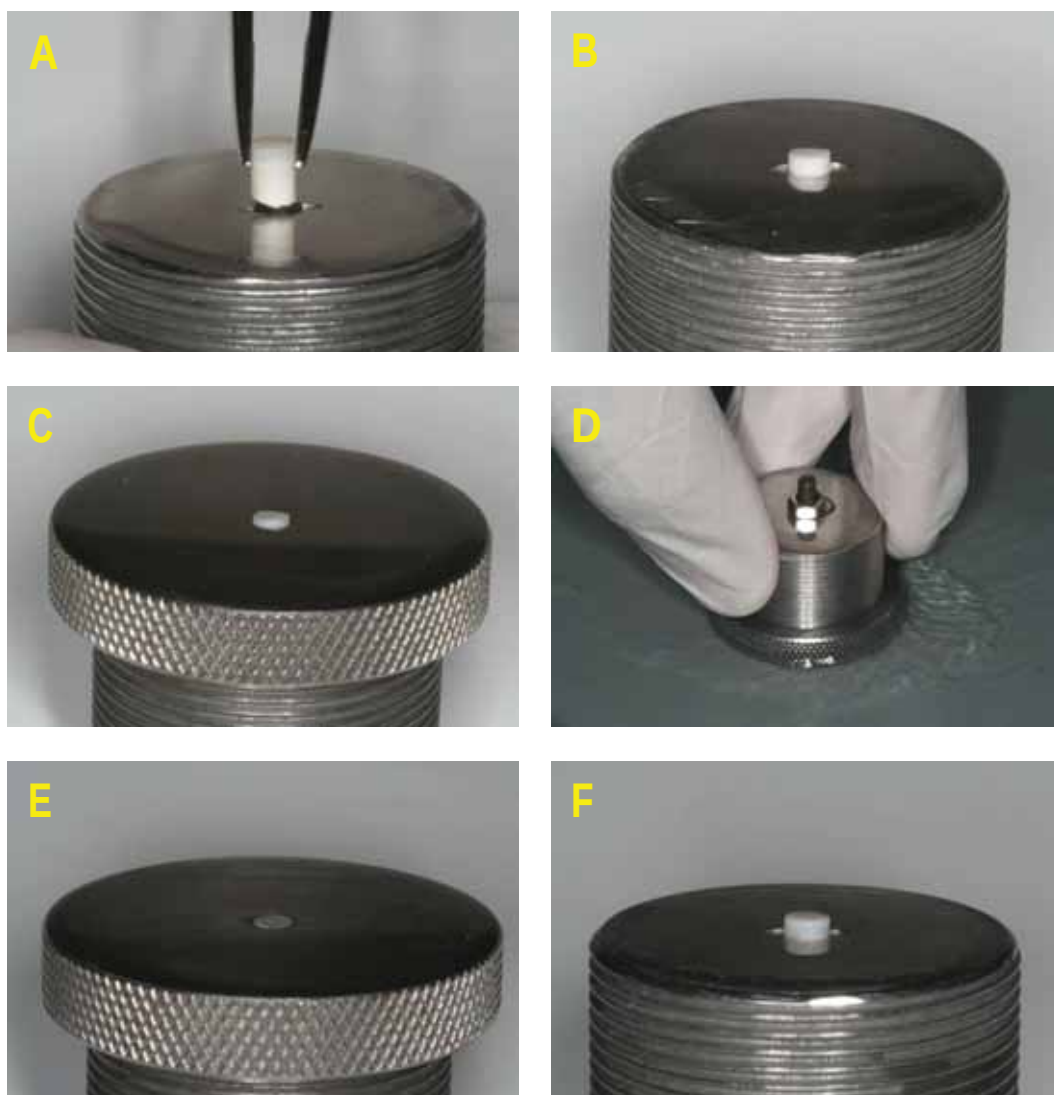


Figura 7 – Padronização da espessura de esmalte. A e B) Posicionamento da amostra no orifício e alinhamento da superfície do suporte de desgaste com o limite amelo-dentinário; C) Adaptação do anel para padronizar o desgaste da camada de esmalte, evidenciando o excesso exposto; D) Desgaste na politriz; E) Superfície de esmalte planificada na altura correta; F) Remanescente de esmalte com 1,1mm.

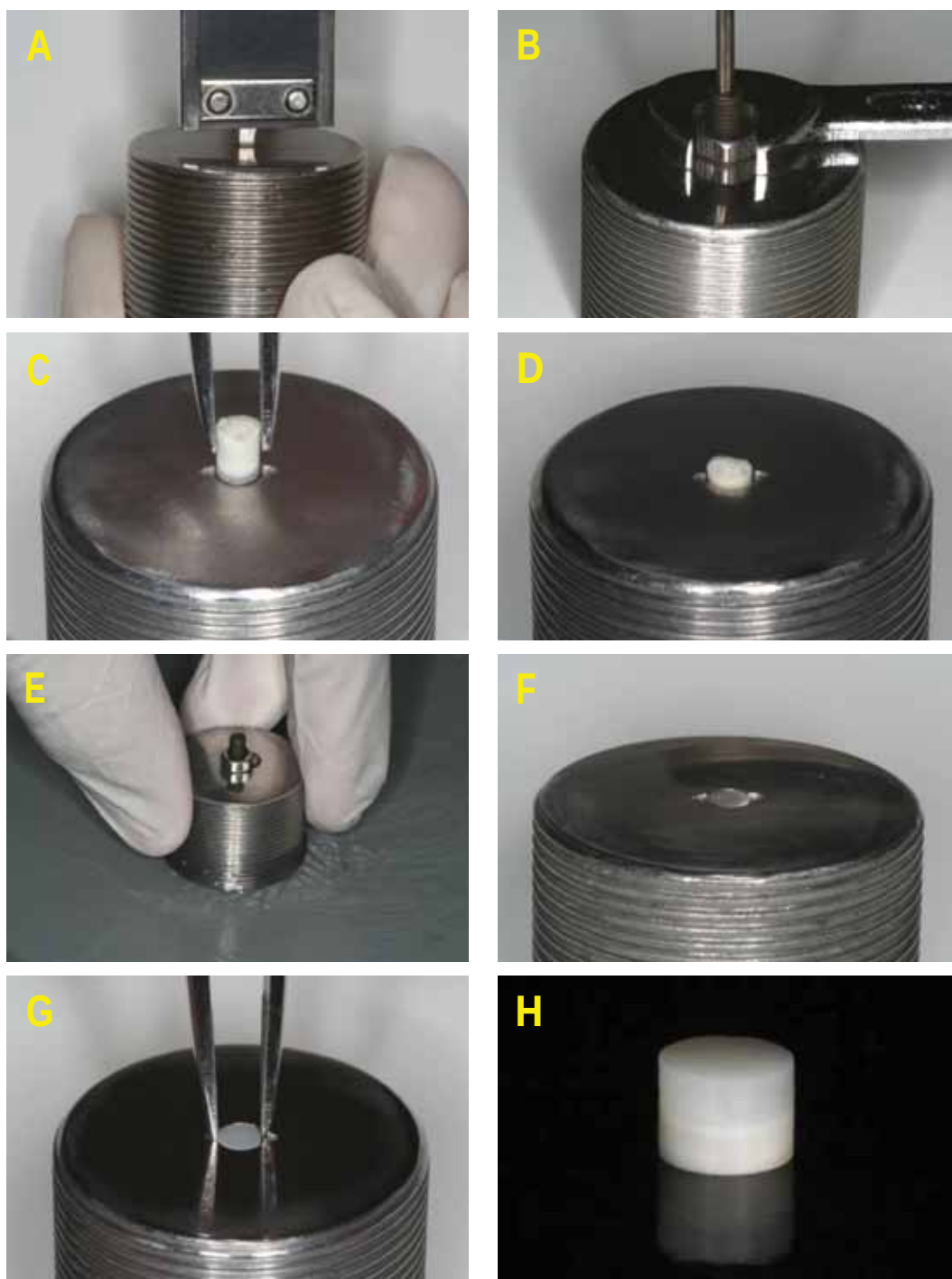


Figura 8 – Padronização da espessura de dentina. A)Ajuste da profundidade do orifício em 2,1 mm com paquímetro; B)Travamento do dispositivo; C)Colocação do espécime com esmalte voltado para dentro do dispositivo; D)Excesso de dentina se projetando além da superfície; E)Desgaste da dentina; F)Excesso de dentina removido; G)Remoção da amostra do dispositivo; H)Espécime com as dimensões adequadas.

4.2 Mensuração da cor

Após obtenção dos espécimes foram realizados os procedimentos para avaliação da cor inicial de cada um deles. Para tal foi utilizado um aparelho espectrofotômetro CM-2600d (Konica Minolta, Osaka, Japão), que possui uma esfera de integração (Figura 9). O aparelho emite uma luz que toca a amostra e é refletida. Ele então capta e registra a quantidade de energia radiante visível refletida, para cada matiz presente, em todo o espectro visível. Os padrões de comprimento de onda de cada cor são chamados dados espectrais. Os dados que foram lidos pela análise de refletância foram transferidos a um microcomputador. Os dados espectrais foram registrados a cada 10nm, desde 360 até 740nm, e plotados contra o percentual de refletância para criar a curva espectral de cada amostra (Figura 10).

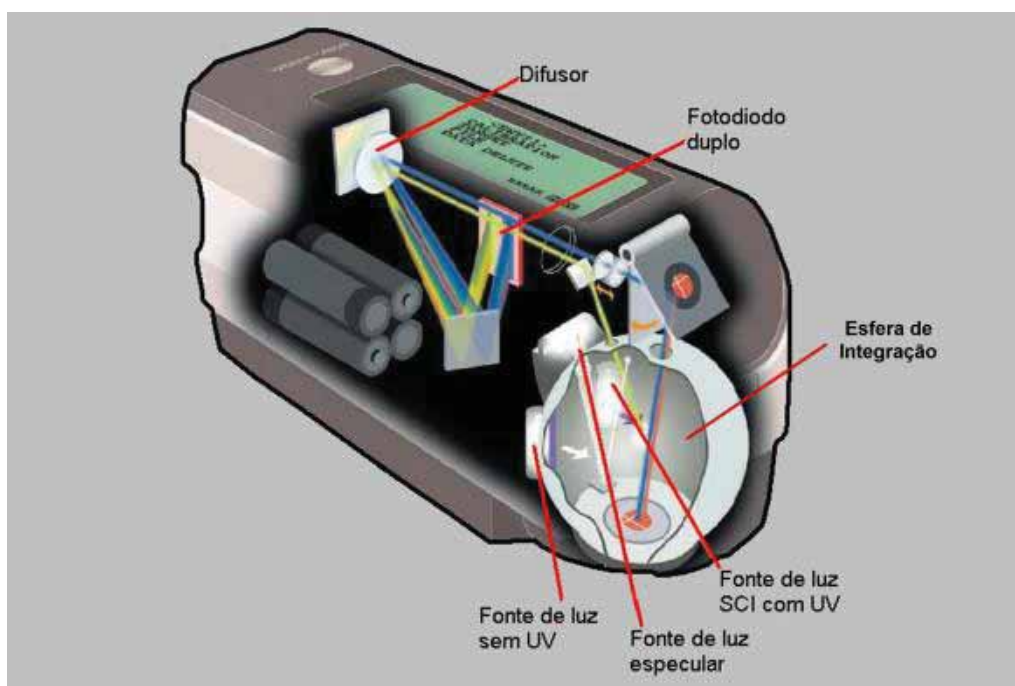


Figura 9 – A) Esquema da vista interna do espectrofotômetro CM-2600d (Konica Minolta), evidenciando a esfera de integração e componentes internos do aparelho.

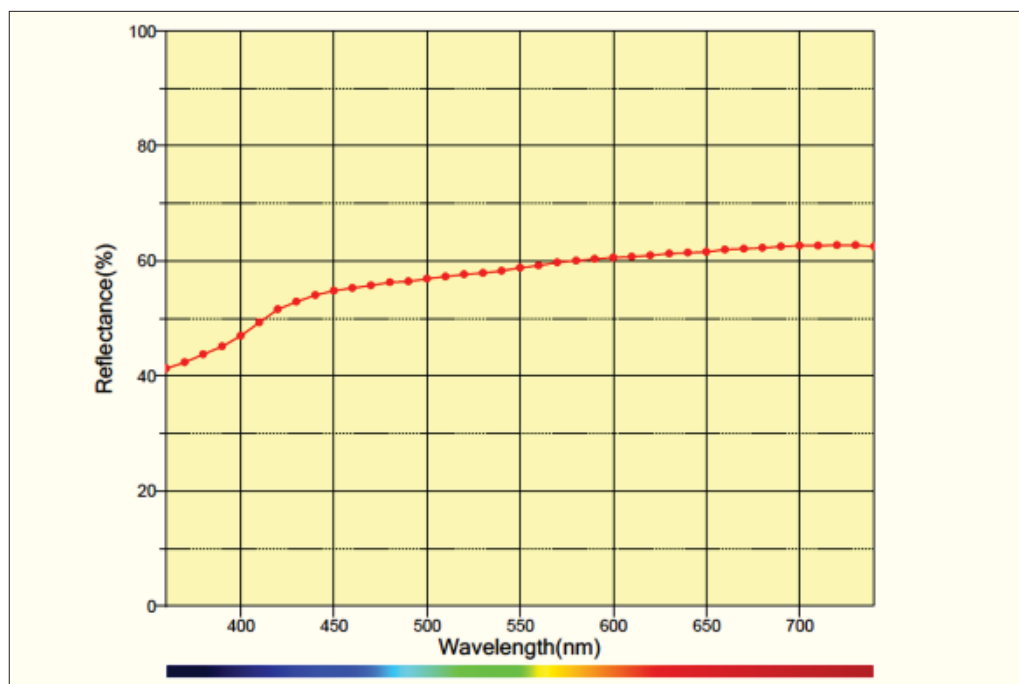


Figura 10 - Curva espectral de uma amostra antes do clareamento.

A regulagem para leitura de pequenas amostras (SAV) foi selecionada no aparelho, a qual permitiu a leitura de uma área com apenas 3mm. O iluminante padrão D65 no modo de refletância foi utilizado, com inclusão do ultravioleta em 100%, ângulo do observador em 2° e o componente especular incluído (SCI). Antes da leitura o aparelho foi calibrado com os padrões branco e preto fornecidos pelo fabricante. A cor e a distribuição espectral foram analisados de acordo com o Sistema CIE Lab, através do software Spectramagic NX (Konica Minolta, Osaka, Japão).

Para permitir a reprodutibilidade do posicionamento dos espécimes em relação à janela de leitura do espectrofotômetro, um suporte articulado para o aparelho foi desenvolvido especificamente para o presente estudo, conforme se observa na Figura 11 A, que permitiu que ele fosse afastado e aproximado da amostra de forma padronizada. Sob a área de leitura onde a amostra seria analisada foi posicionado um disco

de porcelana que foi recortado de uma pastilha de cor branca padrão, geralmente utilizada para calibração em procedimentos de leitura de cor (CERAM, Stoke-on-Trent, Staffordshire, UK). Ela funcionou como um fundo branco padronizado, sobre o qual a amostra foi posicionada, conforme sugerido por Lee et al. (2006). As coordenadas de cor do fundo branco utilizado são $L^*=84.95$; $a^*=-0.38$; $b^*=2.93$. Sobre esse foi colocado um suporte em material flexível, confeccionado com um lençol de borracha de cor branca (Abcol, Contagem, MG, Brasil) com 2mm de espessura, com um orifício central que permitiu o posicionamento exato do espécime, de forma que a superfície do esmalte ficasse paralela à superfície do material flexível e a base tocasse o fundo padronizado (Figura 11 B). Isso permitiu que todo o espécime fosse lido pelo aparelho e evitasse o fenômeno de “*edge loss*”, que ocorre quando uma máscara com orifício menor que a amostra é usada para ler materiais túrbidos, como a estrutura dental, conforme descrito por Bolt et al. (1994).

Para promover o contato óptico entre o dente e o fundo branco padronizado foi usado o polietilenoglicol 400 (LabSynth, São Paulo, SP, Brasil) que tem índice de refração de 1,47, próximo ao tecido dental (Ragain, Johnston, 2001; Caneppele, 2011). Uma gota desse líquido foi aplicado no orifício da borracha, sobre o fundo branco, antes do posicionamento da amostra (Figura 11 C).

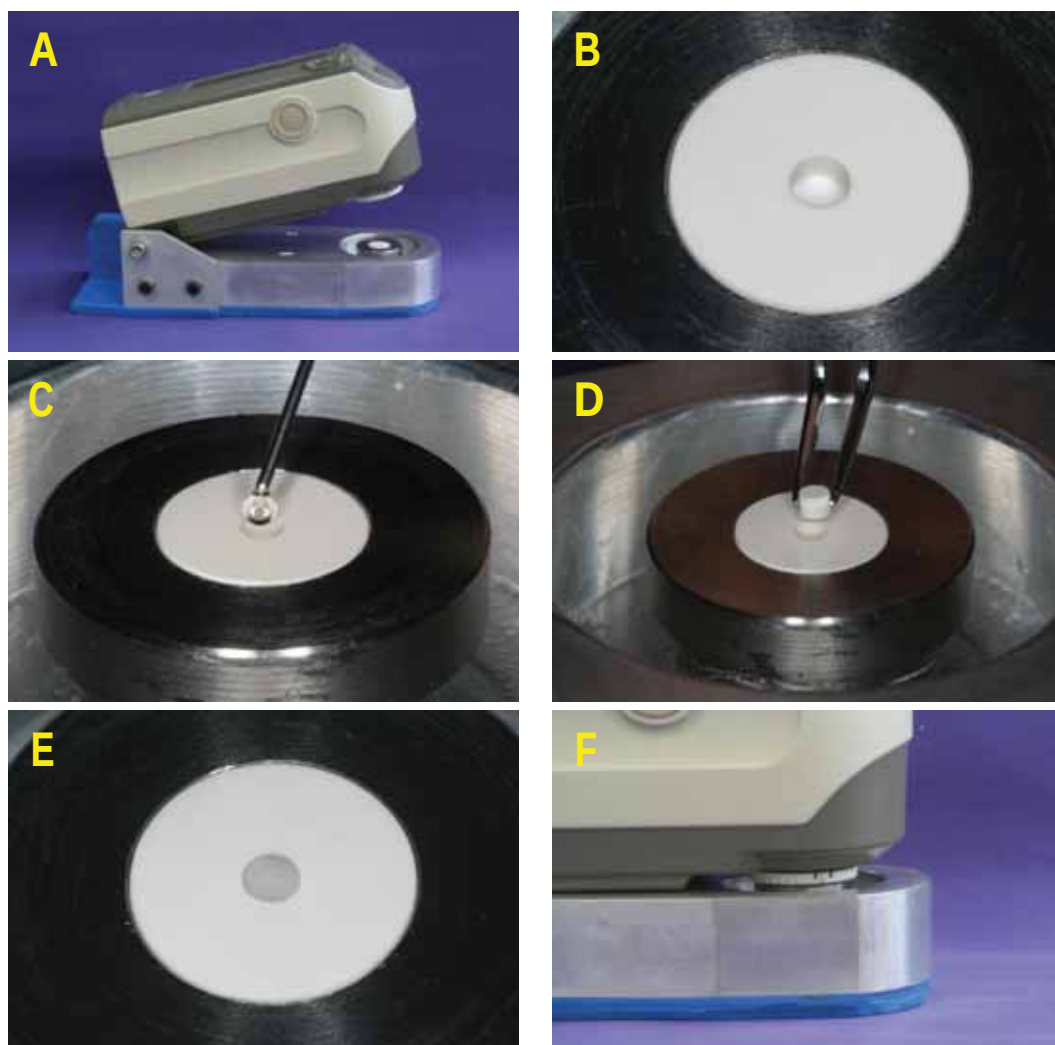


Figura 11 – A)Espectrofotômetro afixado no suporte para reprodutibilidade do posicionamento; B)Orifício do posicionador em silicone exibindo o fundo branco padronizado; C)Aplicação do contato óptico dentro do orifício; D)Posicionamento da amostra; E)Amostra em posição; F)Espectrofotômetro em contato com a amostra para execução da leitura.

Os espécimes foram removidos da solução de timol a 0,1%, sendo o excesso de umidade eliminado com papel absorvente e imediatamente levados ao orifício do dispositivo de posicionamento (Figura 11 D, E). O excesso do contato óptico extravasado foi removido rapidamente da superfície com um papel absorvente. A janela de leitura do espectrofotômetro foi imediatamente colocada em contato com o posicionador, as leituras então realizadas (Figura 11 F). Os espécimes foram removidos do aparelho e guardados em tubos Eppendorf

numerados contendo 2ml de solução de timol a 0,1%. O aparelho foi programado para fazer 3 leituras consecutivas, calculando automaticamente os valores médios das coordenadas cromáticas L^* , a^* e b^* a partir dos registros de refletância.

Conforme proposto pela *Commission Internationale de l'Éclairage* (CIE), o espaço cromático CIE Lab é uma esfera perfeita, apresentando três eixos principais. O eixo L^* é uma medida da luminosidade de um objeto e é quantificado numa escala tal que o preto perfeito tem um valor de L^* igual a zero e uma reflexão difusa perfeita um valor de 100. O eixo a^* é uma medida do avermelhamento (a^* positivo) ou esverdeamento (a^* negativo) de um objeto. O eixo b^* representa uma medida do amarelamento (b^* positivo) ou azulamento (b^* negativo) de um objeto. As coordenadas a^* e b^* se aproximam de zero para as cores neutras (branco, cinza) e aumentam em magnitude para as cores mais saturadas ou intensas (Joiner, 2004).

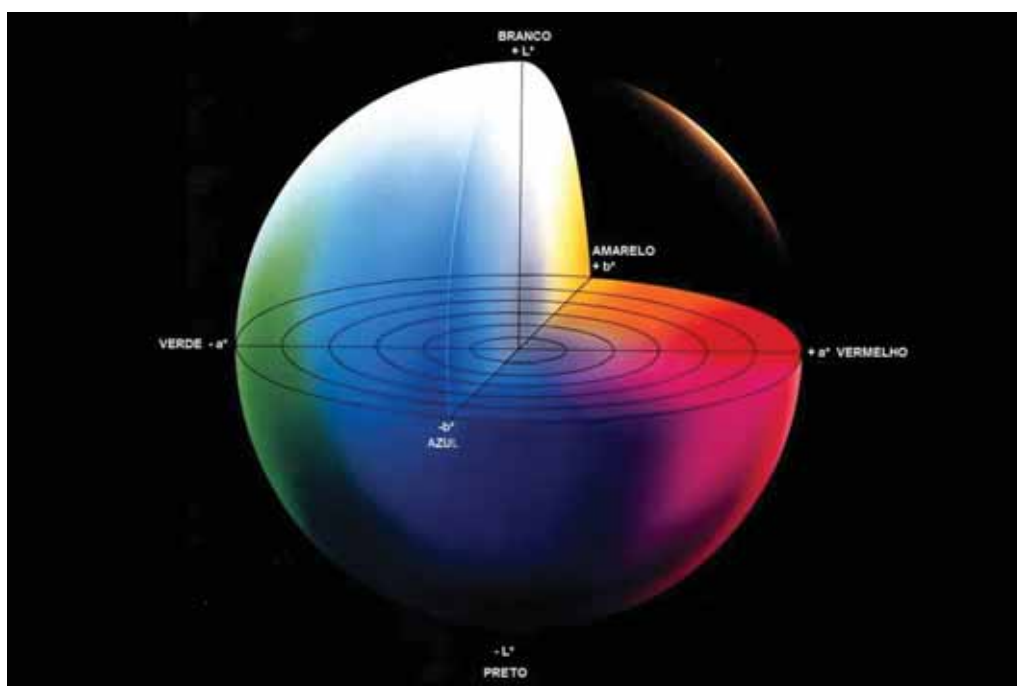


Figura 12 – Espaço cromático do sistema CIE Lab evidenciando os eixos L^* , a^* e b^* .

4.3 Divisão dos grupos

Após realizada a mensuração inicial da cor das amostras, os valores médios de L^* de cada espécime foram utilizados para a distribuição estratificada em grupos e subgrupos, de forma que a distribuição inicial de cor entre os grupos fosse similar. Foi preparado um grupo como controle positivo (**CP**), onde o tratamento clareador foi realizado apenas pelo gel de Peróxido de hidrogênio a 35%, e um grupo para controle negativo (**CN**), onde os espécimes permaneceram imersos apenas em solução de saliva artificial durante todo o período de clareamento dos outros grupos, sendo esta solução substituída a cada 24h (Figura 13). A solução de saliva artificial foi manipulada em nosso laboratório, conforme a formulação proposta por Gohring et al. (2004), ajustada a um pH 7.

Os demais grupos foram divididos de acordo com o catalisador químico utilizado em associação ao gel de peróxido de hidrogênio a 35%, conforme se observa na Figura 13 (n=90). Cada grupo foi dividido em 3 subgrupos de 30 espécimes, de acordo com concentrações de cada catalisador empregado, sendo elas 0,01% (1), 0,02% (2) e 0,03% (3) para os grupos gluconato ferroso, cloreto férrico, gluconato de manganês e cloreto de manganês, e 0,001% (1), 0,002% (2) e 0,003% (3) para o grupo sulfato ferroso. As concentrações testadas foram obtidas em estudos pilotos, onde se observou que nessas quantidades, constata-se que os catalisadores promovem a liberação de bolhas de oxigênio após a mistura com o peróxido, mas essa liberação é suave, evitando que o gel se torne uma espuma (Torres et al., 2010; Travassos et al., 2010; Batista et al., 2011; Batista et al., 2013).

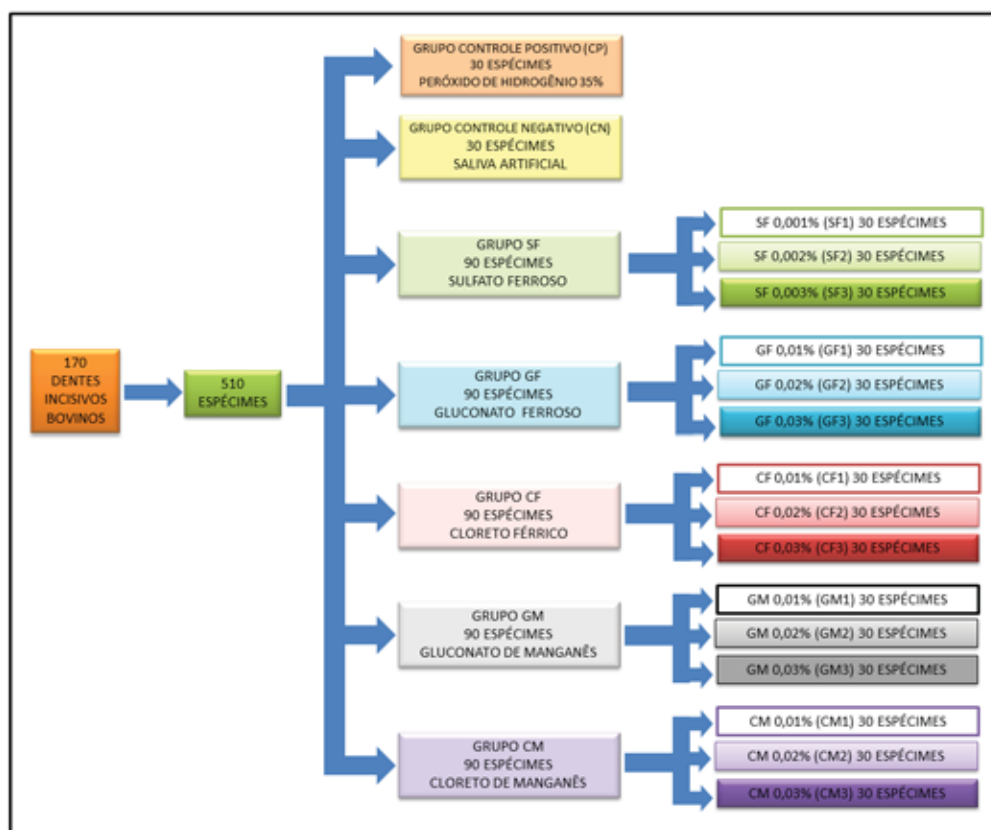


Figura 13 – Divisão dos grupos e subgrupos.

Analisando-se a Figura 13 verifica-se que os fatores em estudo são o tipo de catalisador, em 5 níveis, e a concentração do catalisador, em 3 níveis. Informações detalhadas sobre os catalisadores químicos testados podem ser observadas no Quadro 1.

Quadro 1 – Catalisadores químicos utilizados.

GRUPO	CATALISADOR	FÓRMULA	FABRICANTE	CAS
SF	Sulfato Ferroso Heptahidratado	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Lab Synth Ltda., Diadema, SP, Brasil	77-82-63-0
GF	Gluconato Ferroso Dihidratado	$(\text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_4\text{COO})_2\text{Fe} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Gluconal FE Pharma, Purac, Campos dos Goytacazes, RJ, Brasil	12389-15-0
CF	Cloreto Férrico Hexahidratado	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Vetec Química Fina, Rio de Janeiro, RJ, Brasil	10025-77-1
GM	Gluconato de Manganês Dihidratado (Gluconato de manganês II)	$(\text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_4\text{COO})_2\text{Mn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Gluconal MN-P, Purac, Campos dos Goytacazes, RJ, Brasil	6485-39-8
CM	Cloreto de Manganês Tetrahidratado (Cloreto de Manganês II)	$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Vetec Química Fina, Rio de Janeiro, RJ, Brasil	13446-34-9

4.4 Tratamento clareador

Para o clareamento dos espécimes foi desenvolvida uma formulação de gel clareador experimental a base de peróxido de hidrogênio a 35%, sendo ele composto por duas soluções separadas. A primeira é uma solução de peróxido de hidrogênio a 50% associada a um agente espessante acrílico (solução de peróxido) e a segunda é composta por água e um agente alcalinizante (solução alcalina), sendo a esse adicionado o reagente catalisador químico testado. Quando em pH ácido, o espessante acrílico utilizado é uma solução branco leitosa. Ao ser misturado com a solução alcalina, o pH é elevado e o espessante adquire a consistência de gel. Quando misturados na proporção de 3 partes da solução de peróxido para 1 parte da solução alcalina, em volume, um gel de peróxido de hidrogênio a 35% foi obtido. Para a mensuração das proporções adequadas de cada solução foram utilizadas pipetas automáticas de 1000µl (Labmate Soft, HTL, Warsaw, Poland).

Para se ter certeza que a concentração correta de peróxido de hidrogênio estava presente na solução pura a 50% (p/p) (Dinâmica Química Contemporânea Ltda, Diadema, SP, Brasil), usada para preparar os géis clareadores, uma titulação usando permanganato de potássio a 0,1N foi realizada. Um padrão primário a base de oxalato de sódio foi empregado para padronizar a solução de KMnO_4 (Hardman et al., 1985; USP, 2006).

Uma solução padrão de peróxido e uma solução padrão alcalina foram preparadas em grande volume. Dessas soluções, a mesma solução de peróxido foi empregada em todos os grupos, enquanto para a solução alcalina, amostras padronizadas de 10 ml foram coletadas para cada grupo, e nelas foram adicionados os diferentes catalisadores nas concentrações descritas. A mistura das duas soluções (peróxido + alcalina) nas devidas proporções foi realizada em um casulo e o gel

obtido foi transferido para uma seringa de 3ml com ponta plástica, para facilitar a aplicação sobre as amostras. O pH da solução de peróxido, das soluções alcalinas após a adição dos respectivos catalisadores, assim como dos géis clareadores, resultantes das misturas são apresentados no Quadro 2.

Quadro 2 – pHs das soluções e dos géis clareadores testados.

S. peróxido	Solução alcalina				Géis após mistura		
1,41	Catalisador utilizado	Concentrações			Concentrações		
		1	2	3	1	2	3
	Sulfato Ferroso	9,75	9,77	9,65	5,50	5,48	5,47
	Gluconato Ferroso	9,83	9,81	9,81	5,58	5,63	5,56
	Cloreto Férrico	9,66	9,59	9,59	5,63	5,59	5,55
	Gluconato de Manganês	9,76	9,72	9,71	5,49	5,59	5,55
	Cloreto de Manganês	9,65	9,65	9,62	5,85	5,57	5,60
	Nenhum	9,98			5,54		

Os espécimes foram posicionados em bases confeccionadas em borracha de silicone (Silibor, Clássico, São Paulo, SP, Brasil), possuindo orifícios com as dimensões exatas das amostras, de modo que apenas a superfície do esmalte ficasse exposta, para que assim não existisse contato do gel clareador com a porção dentinária (Figura 14).

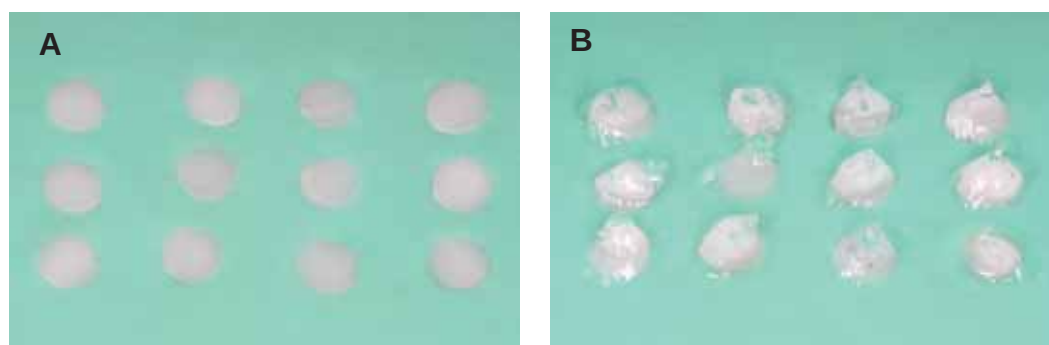


Figura 14 – Dispositivo de silicone para acomodação dos espécimes. A) Espécimes posicionados no dispositivo expondo a superfície do esmalte; B) Gel clareador aplicado.

Uma camada de aproximadamente 2mm de gel foi levada à superfície do esmalte. Decorrido o período de 10min, o gel foi removido por meio de uma cânula de sucção ligada a uma bomba a vácuo (Nevoni, São Paulo, SP, Brasil), sendo reaplicado mais duas vezes, totalizando 30 minutos em contato com a estrutura dental. Após a última aplicação, o gel foi aspirado e os espécimes lavados em água deionizada corrente, esfregando-se sobre a superfície uma mecha de algodão para permitir a remoção completa de qualquer remanescente. A seguir eles foram devolvidos aos respectivos tubos Eppendorf identificados, agora contendo 2ml de saliva artificial, e levados a uma estufa a 37°C, sendo a solução trocada a cada 24 horas. Decorrido um período de sete dias, foram realizadas as leituras da cor, sendo então repetida a sequência de aplicação do gel clareador da mesma maneira descrita anteriormente. As amostras foram novamente imersas em saliva artificial por sete dias, com trocas diárias, sendo então realizada uma nova leitura de cor. Eles foram devolvidos aos tubos Eppendorf imersos em saliva artificial e novas leituras de cor foram realizadas após um ano. A saliva foi trocada semanalmente para evitar o crescimento de bactérias que podiam alterar o pH do meio.

4.5 Cálculo da variação de cor

Quando as leituras após o clareamento foram realizadas, novas curvas de refletância foram obtidas, das quais foram calculados os valores de L^* , a^* e b^* . Na Figura 15 observam-se as curvas de refletância de uma amostra antes e após o clareamento, mostrando a mudança no comportamento ótico da estrutura dental.

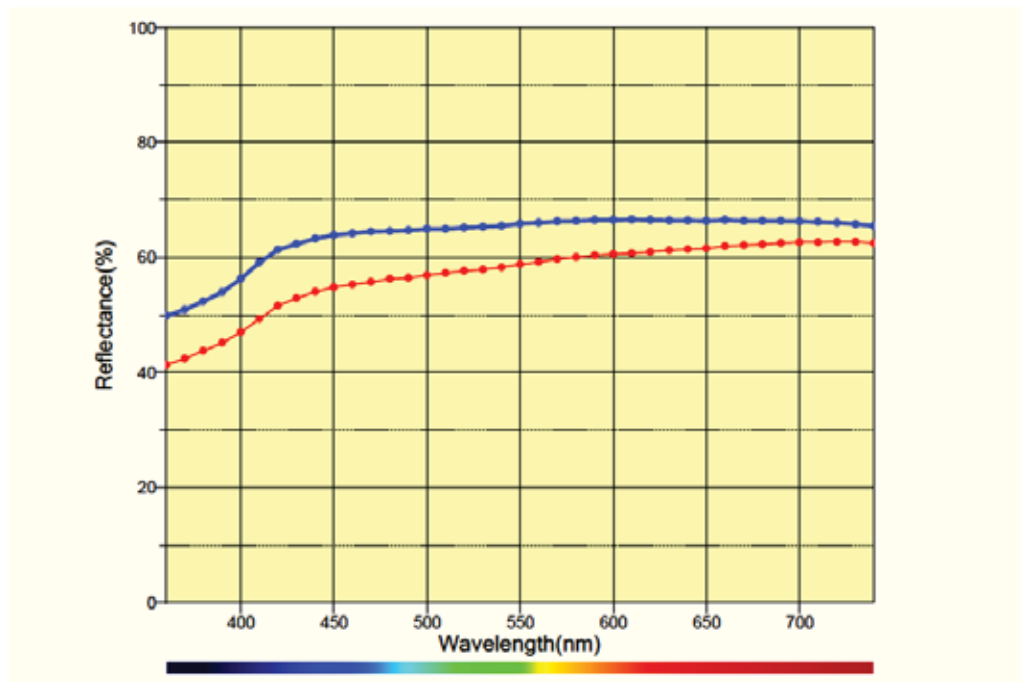


Figura 15 – Curvas de refletância de uma amostra antes (em vermelho) e após o clareamento (em azul).

As diferenças nos valores de L^* (ΔL), a^* (Δa) e b^* (Δb), assim como a variação geral da percepção de cor (ΔE) foram calculadas automaticamente pelo software Spectramagic NX, comparando-se os valores iniciais com aqueles observados após cada leitura, sendo estas as variáveis de resposta. Para o cálculo dos valores de ΔE foi empregada a fórmula apresentada a seguir:

$$\Delta E = [(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2]^{1/2}$$

4.6 Planejamento estatístico

As hipóteses de nulidade analisadas foram as seguintes:

- H_{0a} - A adição dos catalisadores químicos não influencia a mudança de cor das amostras promovida pelo peróxido de hidrogênio, avaliada pelos parâmetros ΔL , Δa , Δb e ΔE ;
- H_{0b} - As variações nas concentrações dos catalisadores testados não influenciam a sua eficácia;
- H_{0c} - As mudanças de cor registradas nas avaliações após 2 aplicações dos géis clareadores não diferem em relação às mensuradas após 1 ano.

Para a análise estatística foi utilizado inicialmente o teste de Kolmogorov-Smirnov para verificar se os dados apresentavam distribuição normal. Foram analisados separadamente os efeitos das diferentes concentrações de cada agente catalisador, em relação aos grupos controle, usando os testes de ANOVA a 1 fator e teste de Tukey. Além disso foram também comparados os efeitos de cada sessão de clareamento e do armazenamento por um ano entre si, individualmente para cada concentração de ativador, verificando se o efeito clareador tornou-se mais intenso com a reaplicação do tratamento e se ocorreu regressão de cor com o passar do tempo. Para determinar qual o agente catalisador foi mais efetivo, os dados para cada agente químico, independentemente da concentração, foram comparados após cada aplicação do clareador e após 1 ano, usando ANOVA a 1 fator e teste de Tukey. Para todas as análises foi adotando um nível de significância de 5%.

5 RESULTADOS

O teste de Komolgorov-Smirnov confirmou a distribuição normal dos dados e permitiu a realização de análises paramétricas ($p > 0,05$). Analisando-se as Tabelas 1 a 20, todos os grupos que receberam clareamento, incluindo os grupos contendo agentes catalisadores, apresentaram diferenças significativas em relação ao grupo controle negativo para os parâmetros ΔL , Δb e ΔE , evidenciando o efeito clareador. Para o parâmetro Delta a, não foram observadas diferenças significativas. Os resultados de variação de cor após a segunda sessão de clareamento foram significativamente maiores do que os mensurados após a primeira.

Com relação ao controle positivo, uma regressão da cor pôde ser observada após 1 ano, em relação aos resultados da segunda aplicação, para os parâmetros ΔL , Δb e ΔE . Para o parâmetro Δa , não foram observadas diferenças significativas entre as diferentes avaliações.

5.1 Sulfato ferroso

Nas Tabelas 1 a 4 são apresentados os resultados para o catalisador sulfato ferroso. Na Tabela 1 observam-se os resultados para o parâmetro ΔL .

Tabela 1 – Resultados dos testes de ANOVA e Tukey para o sulfato ferroso com relação ao parâmetro ΔL nos diferentes momentos de avaliação

GRUPOS	1 Aplicação				2 aplicações				1 ano				ANOVA*
	Média	DP	#	♣	Média	DP	#	♣	Média	DP	#	♣	
CN	1,66	0,91	A	a	1,28	0,87	A	a	1,74	1,36	A	a	p=0,187 (f=1,70)
CP	3,28	1,04	B	a	4,29	1,48	B	b	3,09	1,43	B	a	p=0,001* (f=7,43)
SF1	3,54	1,01	C	a	4,35	1,35	B	b	3,30	1,58	B	a	p=0,000* (f=14,81)
SF2	3,18	1,10	BC	a	4,01	1,39	B	b	2,88	2,13	B	ab	p=0,016* (f=4,30)
SF3	3,07	1,08	BC	a	4,12	0,98	B	b	2,68	1,14	AB	a	p=0,000* (f=15,32)
ANOVA*	p=0,000* (f=13,57)				p=0,000* (f=35,81)				p=0,001* (f=4,78)				

*Letras maiúsculas diferentes nas colunas indicam diferenças entre os grupos para cada avaliação. *Letras minúsculas diferentes nas linhas indicam diferenças entre as leituras para cada grupo; *Resultados da ANOVA para a comparação entre os grupos para cada avaliação (gl=4); *Resultados da ANOVA para a comparação entre as avaliações para cada grupo (gl=2). * Diferenças significativas.

Em relação ao parâmetro ΔL , o uso do sulfato ferroso, independentemente da concentração, não apresentou efeito significativo em comparação ao grupo controle positivo, nas diferentes avaliações (colunas em azul). Para o grupo controle positivo e para os grupos experimentais, a segunda aplicação dos respectivos agentes clareadores promoveu uma variação de cor significativamente maior que apenas 1 aplicação (linhas brancas e amarelas da tabela). Contudo, após um ano, ocorreu uma regressão significativa da cor. Na Tabela 2 observam-se os resultados para o parâmetro Δa .

Tabela 2 – Resultados dos testes de ANOVA e Tukey para o sulfato ferroso com relação ao parâmetro Δa nos diferentes momentos de avaliação

GRUPOS	1 Aplicação				2 aplicações				1 ano				ANOVA*
	Média	DP	#	♣	Média	DP	#	♣	Média	DP	#	♣	
CN	-0,45	0,47	AB	a	-0,13	0,50	A	a	-0,24	0,77	A	a	p= 0,102 (f= 2,33)
CP	-0,14	0,52	A	a	-0,15	0,58	AB	a	0,02	0,54	A	a	p= 0,350 (f=1,06)
SF1	-0,72	0,59	B	a	-0,38	0,67	AB	ab	-0,19	0,69	A	b	p=0,005* (f=5,52)
SF2	-0,61	0,64	B	a	-0,52	0,78	B	a	-0,35	0,68	A	a	p=0,322 (f=1,14)
SF3	-0,78	0,55	B	a	-0,45	0,63	AB	ab	-0,30	0,62	A	b	p=0,006* (f=5,33)
ANOVA*	p=0,000* (f=6,75)				p=0,047* (f=2,46)				p=0,206* (f=1,49)				

*Letras maiúsculas diferentes nas colunas indicam diferenças entre os grupos para cada avaliação. *Letras minúsculas diferentes nas linhas indicam diferenças entre as leituras para cada grupo; *Resultados da ANOVA para a comparação entre os grupos para cada avaliação (gl=4); *Resultados da ANOVA para a comparação entre as avaliações para cada grupo (gl=2). * Diferenças significativas.

Com relação ao parâmetro Δa , não foram observadas diferenças significativas dos grupos experimentais em relação ao grupo controle positivo para a segunda aplicação e após um ano, embora

diferenças significantes foram constatadas após a primeira aplicação. Todos os grupos experimentais mostraram estabilidade de cor após um ano em relação à segunda aplicação. Na Tabela 3 observam-se os resultados para o parâmetro Δb .

Tabela 3 – Resultados dos testes de ANOVA e Tukey para o sulfato ferroso com relação ao parâmetro Δb nos diferentes momentos de avaliação

GRUPOS	1 Aplicação				2 aplicações				1 ano				ANOVA*
	Média	DP	#	♣	Média	DP	#	♣	Média	DP	#	♣	
CN	1,00	0,49	A	a	1,45	0,52	A	a	1,37	0,78	A	a	p=0,050 (f=5,01)
CP	-0,94	1,22	B	a	-2,25	1,06	B	b	-1,37	1,18	B	a	p=0,000* (f=10,65)
SF1	-1,61	0,99	BC	a	-2,03	1,16	B	a	-2,31	1,33	C	a	p=0,057 (f=2,93)
SF2	-1,90	1,01	C	a	-2,73	1,35	B	b	-2,99	1,65	C	b	p=0,005* (f=5,60)
SF3	-1,91	1,24	C	a	-2,26	1,20	B	a	-2,66	1,34	C	a	p=0,067 (f=2,77)
ANOVA*	p=0,000* (f=45,66)				p=0,000* (f=77,69)				p=0,000* (f=59,95)				

*Letras maiúsculas diferentes nas colunas indicam diferenças entre os grupos para cada avaliação. *Letras minúsculas diferentes nas linhas indicam diferenças entre as leituras para cada grupo; *Resultados da ANOVA para a comparação entre os grupos para cada avaliação (gl=4); *Resultados da ANOVA para a comparação entre as avaliações para cada grupo (gl=2). * Diferenças significativas.

Com relação ao parâmetro Δb , o uso do sulfato ferroso resultou em efeito significativo em relação ao controle positivo nas concentrações 2 e 3 após 1 aplicação e em todas as concentrações após 1 ano. Não foi constatada regressão de cor para os grupos experimentais, comportamento este diferente do grupo controle positivo que mostrou regressão significativa. Na Tabela 4 observam-se os resultados para o parâmetro ΔE .

Tabela 4 – Resultados dos testes de ANOVA e Tukey para o sulfato ferroso com relação ao parâmetro ΔE nos diferentes momentos de avaliação

GRUPOS	1 Aplicação				2 aplicações				1 ano				ANOVA*
	Média	DP	#	♣	Média	DP	#	♣	Média	DP	#	♣	
CN	2,16	0,75	A	a	2,13	0,69	A	a	2,53	1,26	A	a	p=0,171 (f= 1,79)
CP	3,65	1,04	B	a	5,02	1,34	B	b	3,68	1,24	B	a	p=0,000* (f=13,29)
SF1	3,34	0,82	B	a	5,01	1,25	B	b	4,33	1,49	B	b	p=0,000* (f=15,16)
SF2	3,92	1,14	B	a	5,09	1,50	B	b	4,53	2,11	B	ab	p=0,020* (f=4,05)
SF3	3,91	1,15	B	a	4,90	1,03	B	b	3,98	1,40	B	a	p=0,001* (f=6,66)
ANOVA*	p=0,000* (f=17,38)				p=0,000* (f=37,11)				p=0,000* (f=8,45)				

*Letras maiúsculas diferentes nas colunas indicam diferenças entre os grupos para cada avaliação. *Letras minúsculas diferentes nas linhas indicam diferenças entre as leituras para cada grupo; *Resultados da ANOVA para a comparação entre os grupos para cada avaliação (gl=4); *Resultados da ANOVA para a comparação entre as avaliações para cada grupo (gl=2). * Diferenças significativas.

Com relação ao parâmetro ΔE , a adição de sulfato ferroso não resultou em diferenças significativas em relação ao grupo controle positivo. As concentrações 1 e 2 mostraram estabilidade da cor após 1 ano em relação à avaliação após a segunda aplicação.

Na Figura 16 pode-se comparar os valores de médias de delta b dos grupos experimentais em relação ao grupo controle positivo para o sulfato ferroso.

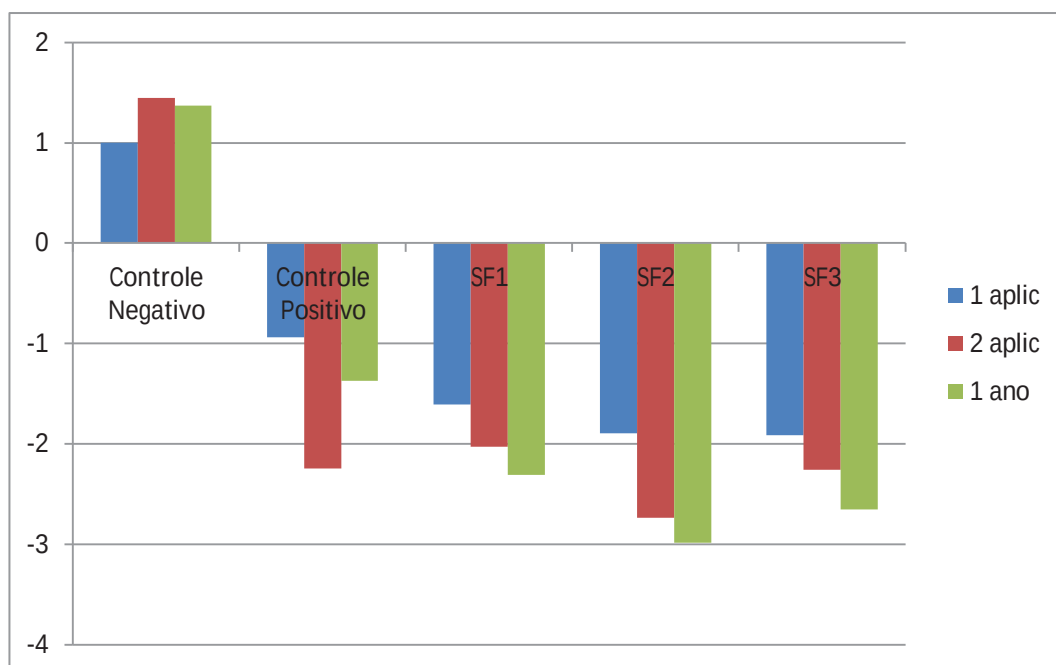


Figura 16 – Comparação entre as médias de Δb para o catalisador sulfato ferroso.

5.2 Gluconato Ferroso

Nas Tabelas 5 a 8 são apresentados os resultados para o catalisador gluconato ferroso. Na Tabela 5 observam-se os resultados para o parâmetro ΔL .

Tabela 5 – Resultados dos testes de ANOVA e Tukey para o gluconato ferroso com relação ao parâmetro ΔL nos diferentes momentos de avaliação

GRUPOS	1 Aplicação				2 aplicações				1 ano				ANOVA*
	Média	DP	#	♣	Média	DP	#	♣	Média	DP	#	♣	
CN	1,66	0,91	A	a	1,28	0,87	A	a	1,74	1,36	A	a	p=0,187 (f=1,70)
CP	3,28	1,04	B	a	4,29	1,48	B	b	3,09	1,43	B	a	p=0,001* (f=7,43)
GF1	3,29	1,46	B	a	4,31	1,42	B	b	3,29	1,34	B	a	p=0,005* (f=5,60)
GF2	3,58	1,04	B	ab	4,19	1,23	B	a	3,08	1,37	B	b	p=0,002* (f=6,62)
GF3	2,97	1,07	B	a	3,73	1,44	B	a	3,53	1,74	B	a	p=0,100 (f=2,35)
ANOVA*	p=0,000* (f=14,57)				p=0,000* (f=31,44)				p=0,000* (f=7,34)				

*Letras maiúsculas diferentes nas colunas indicam diferenças entre os grupos para cada avaliação. *Letras minúsculas diferentes nas linhas indicam diferenças entre as leituras para cada grupo; *Resultados da ANOVA para a comparação entre os grupos para cada avaliação (gl=4); *Resultados da ANOVA para a comparação entre as avaliações para cada grupo (gl=2). * Diferenças significativas.

Com relação ao parâmetro ΔL , a adição do gluconato ferroso não resultou em diferenças significativas em relação ao controle positivo. Uma regressão de cor para este parâmetro foi constatada para as concentrações 1 e 2 após 1 ano. Para a concentração 3, não foi constatada regressão de cor significativa. Na Tabela 6 observam-se os resultados para o parâmetro Δa .

Tabela 6 – Resultados dos testes de ANOVA e Tukey para o gluconato ferroso com relação ao parâmetro Δa nos diferentes momentos de avaliação

GRUPOS	1 Aplicação				2 aplicações				1 ano				ANOVA*
	Média	DP	#	♣	Média	DP	#	♣	Média	DP	#	♣	
CN	-0,45	0,47	AB	a	-0,13	0,50	A	a	-0,24	0,77	A	a	p= 0,102 (f= 2,33)
CP	-0,14	0,52	A	a	-0,15	0,58	AB	a	0,02	0,54	A	a	p= 0,350 (f=1,06)
GF1	-0,73	0,65	B	a	-0,54	0,68	B	a	-0,39	0,68	A	a	p=0,131 (f=2,07)
GF2	-0,68	0,60	B	a	-0,38	0,61	AB	a	-0,34	0,61	A	a	p=0,052 (f=3,03)
GF3	-0,77	0,67	B	a	-0,51	0,73	AB	a	-0,44	0,71	A	a	p=0,147 (f=1,95)
ANOVA*	p=0,000* (f=6,32)				p=0,019* (f=3,02)				p=0,054* (f=2,37)				

*Letras maiúsculas diferentes nas colunas indicam diferenças entre os grupos para cada avaliação. *Letras minúsculas diferentes nas linhas indicam diferenças entre as leituras para cada grupo; *Resultados da ANOVA para a comparação entre os grupos para cada avaliação (gl=4); *Resultados da ANOVA para a comparação entre as avaliações para cada grupo (gl=2). * Diferenças significativas.

Com relação ao parâmetro Δa após uma aplicação, o uso do gluconato ferroso resultou em diferenças significativas em relação ao controle positivo, mas não em relação ao controle negativo. Após a segunda aplicação e um ano, não foram constatadas diferenças em

relação aos grupos controle positivo e negativo. Não foram constatadas regressões significativas de cor entre as avaliações após a segunda aplicação e um ano. Na Tabela 7 observam-se os resultados para o parâmetro Δb .

Tabela 7 – Resultados dos testes de ANOVA e Tukey para o gluconato ferroso com relação ao parâmetro Δb nos diferentes momentos de avaliação

GRUPOS	1 Aplicação				2 aplicações				1 ano				ANOVA*
	Média	DP	#	♣	Média	DP	#	♣	Média	DP	#	♣	
CN	1,00	0,49	A	a	1,45	0,52	A	a	1,37	0,78	A	a	p=0,050 (f=5,01)
CP	-0,94	1,22	B	a	-2,25	1,06	B	b	-1,37	1,18	B	a	p=0,000* (f=10,65)
GF1	-1,79	1,06	C	a	-2,23	1,16	B	a	-1,89	1,44	B	a	p=0,336 (f=1,10)
GF2	-1,44	0,70	BC	a	-2,05	0,79	B	b	-1,84	0,92	B	ab	p=0,011* (f=4,65)
GF3	-1,11	0,96	B	a	-1,86	1,00	B	b	-1,34	1,03	B	ab	p=0,010* (f=4,80)
ANOVA*	p=0,000* (f=44,46)				p=0,000* (f=93,21)				p=0,000* (f=49,29)				

*Letras maiúsculas diferentes nas colunas indicam diferenças entre os grupos para cada avaliação. *Letras minúsculas diferentes nas linhas indicam diferenças entre as leituras para cada grupo; *Resultados da ANOVA para a comparação entre os grupos para cada avaliação (gl=4); *Resultados da ANOVA para a comparação entre as avaliações para cada grupo (gl=2). * Diferenças significativas.

Com relação ao parâmetro Δb , o uso do gluconato ferroso não resultou em diferenças significativas em relação ao controle positivo. Quanto à estabilidade de cor, não foram observadas diferenças significativas após um ano em relação à segunda aplicação. Na Tabela 8 observam-se os resultados para o parâmetro ΔE .

Tabela 8 – Resultados dos testes de ANOVA e Tukey para o gluconato ferroso com relação ao parâmetro ΔE nos diferentes momentos de avaliação

GRUPOS	1 Aplicação				2 aplicações				1 ano				ANOVA*
	Média	DP	#	♣	Média	DP	#	♣	Média	DP	#	♣	
CN	2,16	0,75	A	a	2,13	0,69	A	a	2,53	1,26	A	a	p=0,171 (f= 1,79)
CP	3,65	1,04	B	a	5,02	1,34	B	b	3,68	1,24	B	a	p=0,000* (f=13,29)
GF1	4,03	1,41	B	a	5,02	1,55	B	b	4,01	1,66	B	a	p=0,013* (f=4,50)
GF2	4,04	0,93	B	a	4,83	1,00	B	b	3,87	1,03	B	a	p=0,000* (f=8,60)
GF3	3,49	0,97	B	a	4,37	1,43	B	b	4,03	1,64	B	ab	p=0,039* (f=3,35)
ANOVA*	p=0,000* (f=17,56)				p=0,000* (f=31,26)				p=0,000* (f=6,60)				

*Letras maiúsculas diferentes nas colunas indicam diferenças entre os grupos para cada avaliação. *Letras minúsculas diferentes nas linhas indicam diferenças entre as leituras para cada grupo; *Resultados da ANOVA para a comparação entre os grupos para cada avaliação (gl=4); *Resultados da ANOVA para a comparação entre as avaliações para cada grupo (gl=2). * Diferenças significativas.

Com relação ao parâmetro ΔE , não foram observadas diferenças em relação ao grupo controle positivo. Uma regressão de cor para este parâmetro foi observada apenas para as concentrações 1 e 2.

Na Figura 17 pode-se comparar os valores de médias de delta b dos grupos experimentais em relação ao grupo controle positivo para o gluconato ferroso

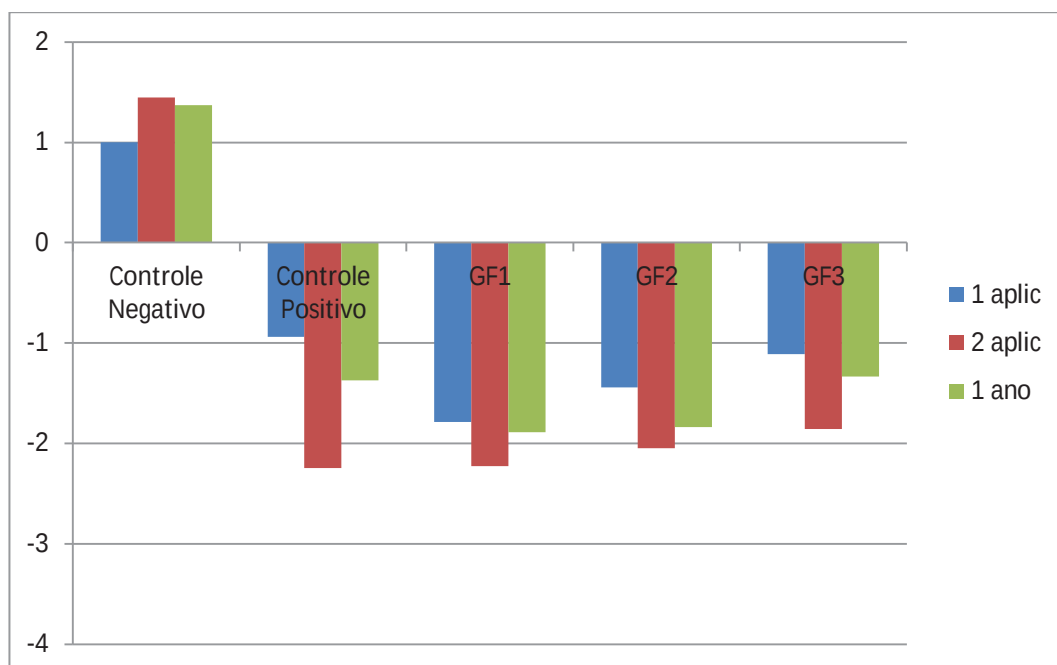


Figura 17 – Comparação entre as médias de Δb para o catalisador gluconato ferroso.

5.3 Cloreto férrico

Nas Tabelas 9 a 12 são apresentados os resultados para o ativador Cloreto Férrico. Na Tabela 9 observam-se os resultados para o parâmetro ΔL .

Tabela 9 – Resultados dos testes de ANOVA e Tukey para o cloreto férrico com relação ao parâmetro ΔL nos diferentes momentos de avaliação

GRUPOS	1 Aplicação				2 aplicações				1 ano				ANOVA*
	Média	DP	#	♣	Média	DP	#	♣	Média	DP	#	♣	
CN	1,66	0,91	A	a	1,28	0,87	A	a	1,74	1,36	A	a	p=0,187 (f=1,70)
CP	3,28	1,04	C	a	4,29	1,48	B	b	3,09	1,43	B	a	p=0,001* (f=7,43)
CF1	2,79	1,11	BC	a	3,96	1,17	B	b	3,26	1,38	B	ab	p=0,001* (f=7,42)
CF2	2,57	1,02	BC	a	3,91	1,41	B	b	2,84	1,19	B	a	p=0,000* (f=10,79)
CF3	2,21	1,39	AB	a	3,87	1,32	B	b	2,76	1,38	B	a	p=0,000* (f=12,21)
ANOVA*	p=0,000* (f=9,73)				p=0,000* (f=30,21)				p=0,000* (f=6,14)				

*Letras maiúsculas diferentes nas colunas indicam diferenças entre os grupos para cada avaliação. *Letras minúsculas diferentes nas linhas indicam diferenças entre as leituras para cada grupo; *Resultados da ANOVA para a comparação entre os grupos para cada avaliação (gl=4); *Resultados da ANOVA para a comparação entre as avaliações para cada grupo (gl=2). * Diferenças significativas.

Com relação ao parâmetro ΔL , não foram observadas diferenças significativas dos grupos experimentais em relação ao grupo controle positivo nas diferentes avaliações. Para o grupo controle positivo e para os grupos experimentais, a segunda aplicação produziu uma variação de cor maior que apenas uma, embora uma regressão de cor foi observada após um ano, se igualando aos valores após a primeira aplicação. Na Tabela 10 observam-se os resultados para o parâmetro Delta a.

Tabela 10 – Resultados dos testes de ANOVA e Tukey para o cloreto férrico com relação ao parâmetro Δa nos diferentes momentos de avaliação

GRUPOS	1 Aplicação				2 aplicações				1 ano				ANOVA*
	Média	DP	#	♣	Média	DP	#	♣	Média	DP	#	♣	
CN	-0,45	0,47	AB	a	-0,13	0,50	A	a	-0,24	0,77	AB	a	p= 0,102 (f= 2,33)
CP	-0,14	0,52	A	a	-0,15	0,58	A	a	0,02	0,54	A	a	p= 0,350 (f=1,06)
CF1	-0,69	0,44	BC	a	-0,53	0,46	AB	a	-0,44	0,52	B	a	p=0,107 (f=2,28)
CF2	-0,77	0,70	BC	a	-0,66	0,75	B	a	-0,40	0,78	AB	a	p=0,136 (f=2,03)
CF3	-0,91	0,65	C	a	-0,64	0,67	B	ab	-0,36	0,57	AB	b	p=0,003* (f=6,07)
ANOVA*	p=0,000* (f=9,16)				p=0,000* (f=6,11)				p=0,033* (f=2,68)				

*Letras maiúsculas diferentes nas colunas indicam diferenças entre os grupos para cada avaliação. *Letras minúsculas diferentes nas linhas indicam diferenças entre as leituras para cada grupo; *Resultados da ANOVA para a comparação entre os grupos para cada avaliação (gl=4); *Resultados da ANOVA para a comparação entre as avaliações para cada grupo (gl=2). * Diferenças significativas.

A adição do cloreto férrico nas três concentrações produziu uma variação no parâmetro Δa significativamente maior do que o controle positivo após a primeira aplicação. Após duas aplicações, as concentrações 2 e 3 resultaram em diferenças significativas em relação

ao controle positivo. Após um ano, apenas a concentração 1 foi diferente do controle positivo. Não foi observada uma regressão significativa da cor após um ano em relação aos resultados da segunda aplicação. Na Tabela 11 observam-se os resultados para o parâmetro Δb .

Tabela 11 – Resultados dos testes de ANOVA e Tukey para o cloreto férrico com relação ao parâmetro Δb nos diferentes momentos de avaliação

GRUPOS	1 Aplicação				2 aplicações				1 ano				ANOVA*
	Média	DP	#	♣	Média	DP	#	♣	Média	DP	#	♣	
CN	1,00	0,49	A	a	1,45	0,52	A	a	1,37	0,78	A	a	p=0,050 (f=5,01)
CP	-0,94	1,22	B	a	-2,25	1,06	B	b	-1,37	1,18	B	a	p=0,000* (f=10,65)
CF1	-1,98	0,78	C	a	-2,72	0,88	B	b	-2,23	1,24	C	ab	p=0,011* (f=4,69)
CF2	-1,98	1,27	C	a	-2,44	1,28	B	a	-2,10	1,22	BC	a	p=0,321* (f=1,14)
CF3	-2,19	1,44	C	a	-2,25	1,17	B	a	-1,85	1,21	BC	a	p=0,401* (f=0,92)
ANOVA*	p=0,000* (f=47,28)				p=0,000* (f=93,40)				p=0,000* (f=55,28)				

*Letras maiúsculas diferentes nas colunas indicam diferenças entre os grupos para cada avaliação. *Letras minúsculas diferentes nas linhas indicam diferenças entre as leituras para cada grupo; *Resultados da ANOVA para a comparação entre os grupos para cada avaliação (gl=4); *Resultados da ANOVA para a comparação entre as avaliações para cada grupo (gl=2). * Diferenças significativas.

Com relação ao parâmetro Δb , o uso do cloreto férrico nas três diferentes concentrações resultou em efeito significativamente maior em relação ao controle positivo após a primeira aplicação. Após duas aplicações e após um ano, não foram observadas diferenças significativas em relação ao controle positivo, exceto para a concentração 1 após 1 ano. Não foi constatada regressão significativa da cor para as três concentrações dos grupos experimentais. Na Tabela 12 observam-se os resultados para o parâmetro ΔE .

Tabela 12 – Resultados dos testes de ANOVA e Tukey para o cloreto férrico com relação ao parâmetro ΔE nos diferentes momentos de avaliação

GRUPOS	1 Aplicação				2 aplicações				1 ano				ANOVA*
	Média	DP	#	♣	Média	DP	#	♣	Média	DP	#	♣	
CN	2,16	0,75	A	a	2,13	0,69	A	a	2,53	1,26	A	a	p=0,171 (f= 1,79)
CP	3,65	1,04	B	a	5,02	1,34	B	b	3,68	1,24	B	a	p=0,000* (f=13,29)
CF1	3,61	1,08	B	a	4,94	1,15	B	b	4,10	1,64	B	a	p=0,000* (f=8,44)
CF2	3,65	0,92	B	a	4,92	1,24	B	b	3,85	1,11	B	a	p=0,000* (f=12,28)
CF3	3,72	1,03	B	a	4,78	1,05	B	b	3,61	1,34	B	a	p=0,000* (f=10,16)
ANOVA*	p=0,000* (f=15,32)				p=0,000* (f=40,07)				p=0,000* (f=6,62)				

*Letras maiúsculas diferentes nas colunas indicam diferenças entre os grupos para cada avaliação. *Letras minúsculas diferentes nas linhas indicam diferenças entre as leituras para cada grupo; *Resultados da ANOVA para a comparação entre os grupos para cada avaliação (gl=4); *Resultados da ANOVA para a comparação entre as avaliações para cada grupo (gl=2). * Diferenças significativas.

Em relação ao parâmetro ΔE , não foram observadas diferenças dos grupos experimentais em relação ao controle positivo para cada momento de avaliação. Para os grupos experimentais e o grupo controle positivo, um aumento significativo dos valores de ΔE foi observado entre a primeira e segunda aplicações, e uma regressão foi constatada após um ano.

Na Figura 18 pode-se comparar os valores de médias de delta b dos grupos experimentais em relação ao grupo controle positivo para o Cloreto Férrico.

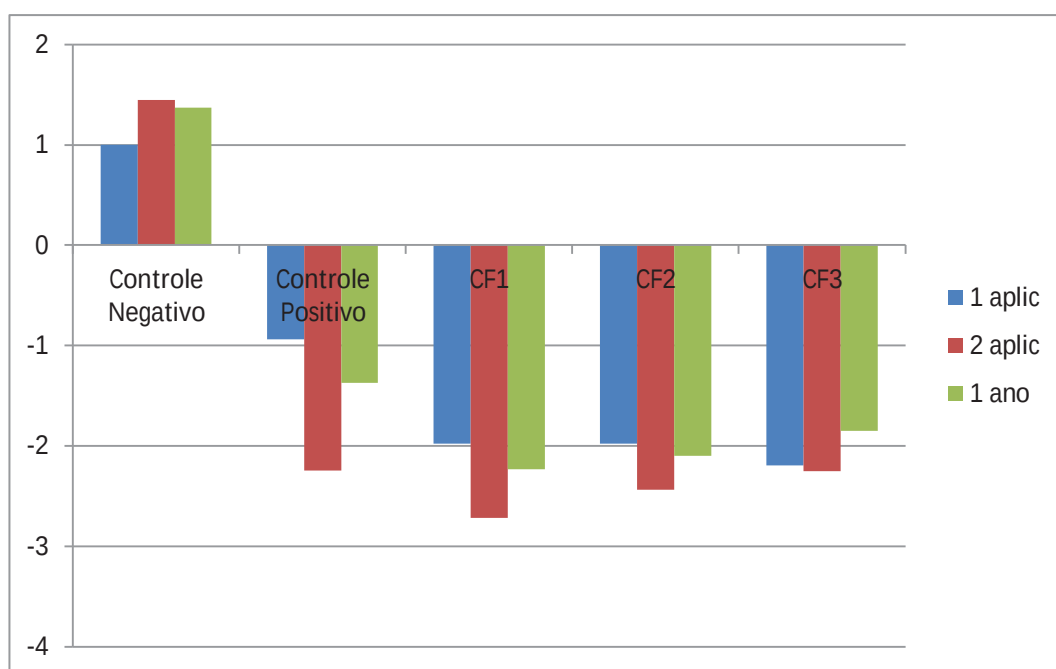


Figura 18 – Comparação entre as médias de Δb para o catalisador cloreto férrico.

5.4 Gluconato de manganês

Nas Tabelas 13 a 16 são apresentados os resultados para o ativador Gluconato de manganês. Na Tabela 13 observam-se os resultados para o parâmetro ΔL .

Tabela 13 – Resultados dos testes de ANOVA e Tukey para o gluconato de manganês com relação ao parâmetro ΔL nos diferentes momentos de avaliação

GRUPOS	1 Aplicação				2 aplicações				1 ano				ANOVA*
	Média	DP	#	♣	Média	DP	#	♣	Média	DP	#	♣	
CN	1,66	0,91	A	a	1,28	0,87	A	a	1,74	1,36	A	a	p=0,187 (f=1,70)
CP	3,28	1,04	B	a	4,29	1,48	B	b	3,09	1,43	B	a	p=0,001* (f=7,43)
GM1	2,25	1,06	A	a	3,67	1,14	BC	b	3,19	1,34	B	b	p=0,000* (f=11,93)
GM2	2,35	1,10	A	a	3,84	1,40	BC	b	3,14	1,33	B	b	p=0,000* (f=10,74)
GM3	3,39	0,99	B	a	3,36	1,21	C	a	3,16	1,18	B	a	p=0,669 (f=0,40)
ANOVA*	p=0,000* (f=16,57)				p=0,000* (f=28,64)				p=0,000* (f=7,14)				

*Letras maiúsculas diferentes nas colunas indicam diferenças entre os grupos para cada avaliação. *Letras minúsculas diferentes nas linhas indicam diferenças entre as leituras para cada grupo; *Resultados da ANOVA para a comparação entre os grupos para cada avaliação (gl=4); *Resultados da ANOVA para a comparação entre as avaliações para cada grupo (gl=2). *Diferenças significativas.

Com relação ao parâmetro ΔL , a adição de gluconato de manganês reduziu o efeito clareador nas concentrações 1 e 2 em relação ao controle positivo após uma aplicação. Após a segunda aplicação a redução foi significativa apenas para a concentração 3. Após um ano, não foram constatadas diferenças significativas em relação ao grupo controle positivo. Os três grupos experimentais não mostraram regressão de cor após um ano, em relação à segunda aplicação, o oposto do observado com o controle positivo. Na Tabela 14 observam-se os resultados para o parâmetro Δa .

Tabela 14 – Resultados dos testes de ANOVA e Tukey para o gluconato de manganês com relação ao parâmetro Δa nos diferentes momentos de avaliação

GRUPOS	1 Aplicação				2 aplicações				1 ano				ANOVA*
	Média	DP	#	♣	Média	DP	#	♣	Média	DP	#	♣	
CN	-0,45	0,47	AB	a	-0,13	0,50	A	a	-0,24	0,77	AB	a	p= 0,102 (f= 2,33)
CP	-0,14	0,52	A	a	-0,15	0,58	A	a	0,02	0,54	A	a	p= 0,350 (f=1,06)
GM1	-0,33	0,47	A	a	-0,45	0,47	AB	a	-0,29	0,55	AB	a	p=0,421 (f=0,87)
GM2	-0,35	0,49	A	a	-0,41	0,51	AB	a	-0,32	0,52	AB	a	p=0,746 (f=0,29)
GM3	-0,76	0,78	B	a	-0,69	0,81	B	a	-0,51	0,82	B	a	p=0,437 (f=0,83)
ANOVA*	p=0,000* (f=5,18)				p=0,000* (f=4,92)				p=0,031* (f=2,71)				

*Letras maiúsculas diferentes nas colunas indicam diferenças entre os grupos para cada avaliação. *Letras minúsculas diferentes nas linhas indicam diferenças entre as leituras para cada grupo; *Resultados da ANOVA para a comparação entre os grupos para cada avaliação (gl=4); *Resultados da ANOVA para a comparação entre as avaliações para cada grupo (gl=2). *Diferenças significativas.

Em relação ao parâmetro Δa , as concentrações 1 e 2 não resultaram em diferenças significativas em relação ao grupo controle positivo e negativo em todas as avaliações. A concentração 3 mostrou diferenças em relação ao grupo controle positivo mas não em relação ao negativo para a avaliação após uma aplicação e um ano. Após a segunda aplicação, a concentração 3 mostrou diferenças em relação aos controles positivo e negativo. Não foram constatadas alterações significativas deste parâmetro de cor após um ano em relação aos resultados após uma ou duas aplicações, para todos os grupos. Na Tabela 15 observam-se os resultados para o parâmetro Δb .

Tabela 15 – Resultados dos testes de ANOVA e Tukey para o gluconato de manganês com relação ao parâmetro Δb nos diferentes momentos de avaliação

GRUPOS	1 Aplicação				2 aplicações				1 ano				ANOVA*
	Média	DP	#	♣	Média	DP	#	♣	Média	DP	#	♣	
CN	1,00	0,49	A	a	1,45	0,52	A	a	1,37	0,78	A	a	p=0,050 (f=5,01)
CP	-0,94	1,22	B	a	-2,25	1,06	B	b	-1,37	1,18	B	a	p=0,000* (f=10,65)
GM1	-1,78	1,43	C	a	-2,97	1,31	BC	b	-1,76	1,50	B	a	p=0,000* (f=7,66)
GM2	-2,08	1,17	C	a	-3,16	1,26	C	b	-2,11	1,33	B	a	p=0,000* (f=7,71)
GM3	-1,38	1,07	BC	a	-2,82	1,29	BC	b	-1,71	1,27	B	a	p=0,000* (f=12,31)
ANOVA*	p=0,000* (f=37,60)				p=0,000* (f=93,86)				p=0,000* (f=42,02)				

*Letras maiúsculas diferentes nas colunas indicam diferenças entre os grupos para cada avaliação. *Letras minúsculas diferentes nas linhas indicam diferenças entre as leituras para cada grupo; *Resultados da ANOVA para a comparação entre os grupos para cada avaliação (gl=4); *Resultados da ANOVA para a comparação entre as avaliações para cada grupo (gl=2). * Diferenças significativas.

Com relação ao parâmetro Δb , as concentrações 1 e 2 mostraram diferenças significativas em relação ao grupo controle positivo após uma aplicação. Após a segunda aplicação, apenas a concentração 2 mostrou diferenças em relação ao controle positivo. Após um ano, não foram observadas diferenças em relação ao controle positivo. Todos os grupos experimentais mostraram regressão de cor para este parâmetro após um ano, em relação à segunda aplicação. Na Tabela 16 observam-se os resultados para o parâmetro ΔE .

Tabela 16 – Resultados dos testes de ANOVA e Tukey para o gluconato de manganês com relação ao parâmetro ΔE nos diferentes momentos de avaliação

GRUPOS	1 Aplicação				2 aplicações				1 ano				ANOVA*
	Média	DP	#	♣	Média	DP	#	♣	Média	DP	#	♣	
CN	2,16	0,75	A	a	2,13	0,69	A	a	2,53	1,26	A	a	p=0,171 (f= 1,79)
CP	3,65	1,04	B	a	5,02	1,34	B	b	3,68	1,24	B	a	p=0,000* (f=13,29)
GM1	3,27	0,99	B	a	4,98	0,93	B	b	4,03	1,16	B	c	p=0,000* (f=22,14)
GM2	3,37	1,17	B	a	5,17	1,37	B	b	4,00	1,45	B	a	p=0,000* (f=14,94)
GM3	3,93	1,12	B	a	4,67	1,25	B	b	3,93	1,13	B	a	p=0,016* (f=4,32)
ANOVA*	p=0,000* (f=13,97)				p=0,000* (f=39,97)				p=0,000* (f=8,24)				

*Letras maiúsculas diferentes nas colunas indicam diferenças entre os grupos para cada avaliação. *Letras minúsculas diferentes nas linhas indicam diferenças entre as leituras para cada grupo; *Resultados da ANOVA para a comparação entre os grupos para cada avaliação (gl=4); *Resultados da ANOVA para a comparação entre as avaliações para cada grupo (gl=2). * Diferenças significativas.

Com relação ao parâmetro ΔE , não foram observadas diferenças significativas em relação ao grupo controle positivo em todas as avaliações. Uma regressão de cor para este parâmetro foi observada após um ano, em comparação aos resultados após a segunda aplicação.

Na Figura 17 pode-se comparar os valores de médias de Δb dos grupos experimentais em relação ao grupo controle positivo para o gluconato de manganês.

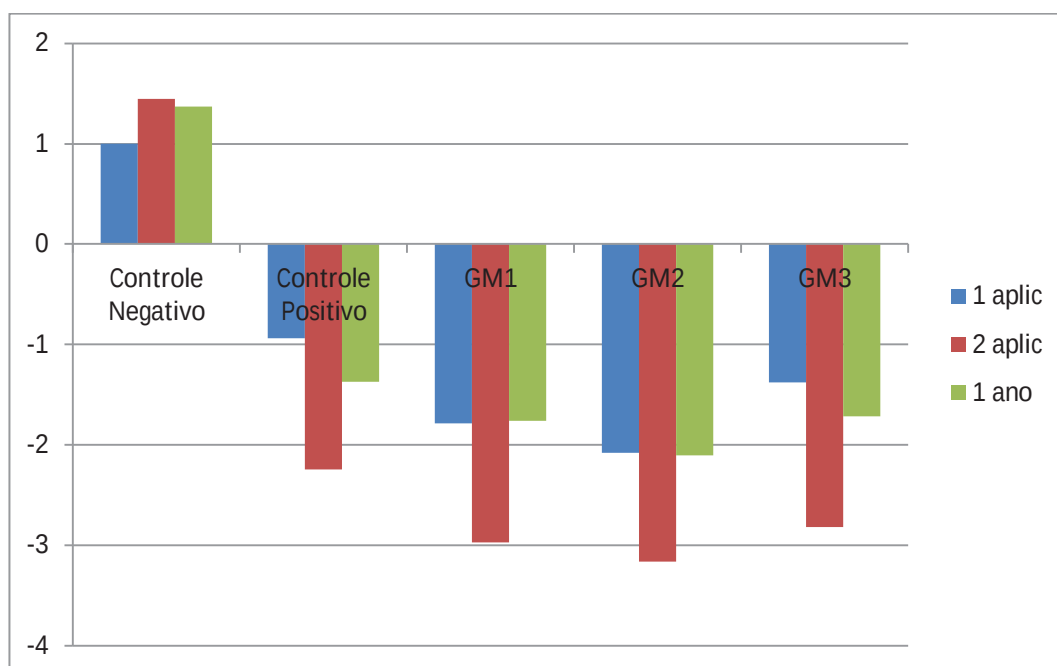


Figura 19 – Comparação entre as médias de Δb para o ativador gluconato de manganês.

5.5 Cloreto de manganês

Nas Tabelas 17 a 20 são apresentados os resultados para o catalisador cloreto de manganês. Na Tabela 17 observam-se os resultados para o parâmetro ΔL .

Tabela 17 – Resultados dos testes de ANOVA e Tukey para o cloreto de manganês com relação ao parâmetro ΔL nos diferentes momentos de avaliação

GRUPOS	1 Aplicação				2 aplicações				1 ano				ANOVA*
	Média	DP	#	♣	Média	DP	#	♣	Média	DP	#	♣	
CN	1,66	0,91	A	a	1,28	0,87	A	a	1,74	1,36	A	a	p=0,187 (f=1,70)
CP	3,28	1,04	BC	a	4,29	1,48	BC	b	3,09	1,43	B	a	p=0,001* (f=7,43)
CM1	3,01	1,17	C	a	3,67	1,14	C	a	3,44	1,18	B	a	p=0,074 (f=2,66)
CM2	3,84	1,04	B	a	4,77	1,20	B	b	3,48	1,21	B	a	p=0,000* (f=10,66)
CM3	2,72	1,14	C	a	3,74	1,17	C	b	3,07	1,29	B	ab	p=0,003* (f=5,95)
ANOVA*	p=0,000* (f=18,50)				p=0,000* (f=41,07)				p=0,000* (f=9,59)				

*Letras maiúsculas diferentes nas colunas indicam diferenças entre os grupos para cada avaliação. *Letras minúsculas diferentes nas linhas indicam diferenças entre as leituras para cada grupo; *Resultados da ANOVA para a comparação entre os grupos para cada avaliação (gl=4); *Resultados da ANOVA para a comparação entre as avaliações para cada grupo (gl=2). * Diferenças significativas.

Com relação ao parâmetro ΔL , a adição de cloreto de manganês não resultou em diferenças significativas em relação ao grupo controle positivo. Uma regressão de cor para este parâmetro foi observada após um ano para as concentrações 2 e 3, em relação aos dados após a segunda aplicação. Não foi constatada regressão significativa para a concentração 1. Na Tabela 18 observam-se os resultados para o parâmetro Δa .

Tabela 18 – Resultados dos testes de ANOVA e Tukey para o cloreto de manganês com relação ao parâmetro Δa nos diferentes momentos de avaliação

GRUPOS	1 Aplicação				2 aplicações				1 ano				ANOVA*
	Média	DP	#	♣	Média	DP	#	♣	Média	DP	#	♣	
CN	-0,45	0,47	AB	a	-0,13	0,50	A	a	-0,24	0,77	AB	a	p= 0,102 (f= 2,33)
CP	-0,14	0,52	A	a	-0,15	0,58	A	a	0,02	0,54	A	a	p= 0,350 (f=1,06)
CM1	-0,55	0,60	ABC	a	-0,46	0,58	AB	a	-0,20	0,58	A	a	p=0,051 (f=3,06)
CM2	-0,59	0,77	BC	a	-0,51	0,82	AB	a	-0,28	0,83	AB	a	p=0,286 (f=1,26)
CM3	-0,90	0,61	C	a	-0,68	0,72	B	a	-0,72	0,77	B	a	p=0,396 (f=0,93)
ANOVA*	p=0,000* (f=6,54)				p=0,002* (f=4,29)				p=0,001* (f=4,61)				

*Letras maiúsculas diferentes nas colunas indicam diferenças entre os grupos para cada avaliação. *Letras minúsculas diferentes nas linhas indicam diferenças entre as leituras para cada grupo; *Resultados da ANOVA para a comparação entre os grupos para cada avaliação (gl=4); *Resultados da ANOVA para a comparação entre as avaliações para cada grupo (gl=2). * Diferenças significativas.

Com relação ao parâmetro Δa , diferenças significativas em relação ao controle positivo foram observadas apenas para a concentração 2 e 3 para uma aplicação, e concentração 3 para a segunda aplicação e um ano. Não existem diferenças significativas entre os grupos controle negativo e positivo. Não foi observado regressão da cor na avaliação após 1 ano.

Tabela 19 – Resultados dos testes de ANOVA e Tukey para o cloreto de manganês com relação ao parâmetro Δb nos diferentes momentos de avaliação

GRUPOS	1 Aplicação				2 aplicações				1 ano				ANOVA*
	Média	DP	#	♣	Média	DP	#	♣	Média	DP	#	♣	
CN	1,00	0,49	A	a	1,45	0,52	A	a	1,37	0,78	A	a	p=0,050 (f=5,01)
CP	-0,94	1,22	B	a	-2,25	1,06	B	b	-1,37	1,18	B	a	p=0,000* (f=10,65)
CM1	-1,22	1,05	BC	a	-2,54	1,08	B	b	-1,35	1,36	B	a	p=0,000* (f=12,44)
CM2	-1,81	1,27	CD	a	-2,87	1,45	B	b	-2,20	1,30	C	ab	p=0,008* (f=5,06)
CM3	-2,00	1,02	D	a	-2,73	1,05	B	b	-2,23	1,20	C	ab	p=0,027* (f=3,72)
ANOVA*	p=0,000* (f=41,51)				p=0,000* (f=92,53)				p=0,000* (f=49,93)				

*Letras maiúsculas diferentes nas colunas indicam diferenças entre os grupos para cada avaliação. *Letras minúsculas diferentes nas linhas indicam diferenças entre as leituras para cada grupo; *Resultados da ANOVA para a comparação entre os grupos para cada avaliação (gl=4); *Resultados da ANOVA para a comparação entre as avaliações para cada grupo (gl=2). * Diferenças significativas.

Com relação ao parâmetro Delta b, as concentrações 2 e 3 apresentaram diferenças significativas em relação ao controle positivo após uma aplicação e após um ano. Após a segunda aplicação, não foram observadas diferenças em relação ao controle positivo. Para as concentrações 2 e 3 não foi observada regressão de cor para este parâmetro. Na Tabela 20 observam-se os resultados para o parâmetro ΔE .

Tabela 20 – Resultados dos testes de ANOVA e Tukey para o cloreto de manganês com relação ao parâmetro ΔE nos diferentes momentos de avaliação

GRUPOS	1 Aplicação				2 aplicações				1 ano				ANOVA*
	Média	DP	#	♣	Média	DP	#	♣	Média	DP	#	♣	
CN	2,16	0,75	A	a	2,13	0,69	A	a	2,53	1,26	A	a	p=0,171 (f= 1,79)
CP	3,65	1,04	B	a	5,02	1,34	BC	b	3,68	1,24	B	a	p=0,000* (f=13,29)
CM1	3,53	1,07	B	a	4,68	1,00	B	b	4,00	1,09	B	a	p=0,000* (f=9,56)
CM2	3,70	1,14	B	a	5,79	1,32	C	b	4,34	1,41	B	a	p=0,000* (f=12,12)
CM3	4,51	1,09	C	a	4,82	1,29	B	b	4,12	1,26	B	ab	p=0,001* (f=6,85)
ANOVA*	p=0,000* (f=21,83)				p=0,000* (f=6,15)				p=0,000* (f=10,40)				

*Letras maiúsculas diferentes nas colunas indicam diferenças entre os grupos para cada avaliação. *Letras minúsculas diferentes nas linhas indicam diferenças entre as leituras para cada grupo; *Resultados da ANOVA para a comparação entre os grupos para cada avaliação (gl=4); *Resultados da ANOVA para a comparação entre as avaliações para cada grupo (gl=2). * Diferenças significativas.

Em relação ao parâmetro ΔE , diferenças significantes foram observadas para a concentração 3 em relação ao controle positivo após primeira aplicação. Após a segunda aplicação e um ano, não foram observadas diferenças em relação ao grupo controle positivo. Apenas para a concentração 3 não foi observada regressão de cor significativa após um ano.

Na Figura 20 pode-se comparar os valores de médias de delta b dos grupos experimentais em relação ao grupo controle positivo para o cloreto de manganês.

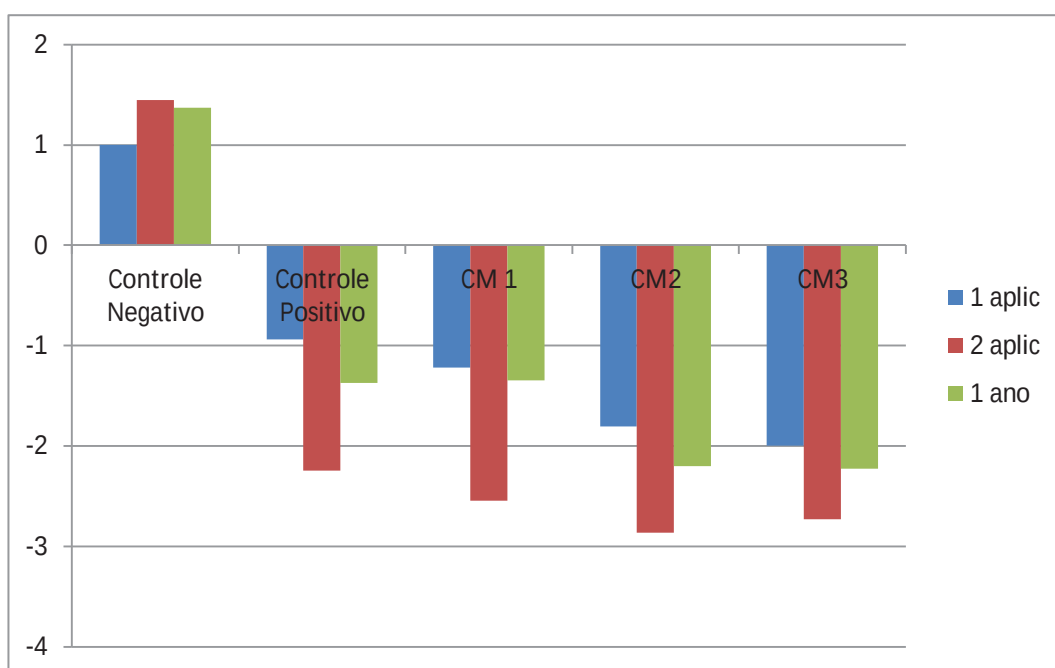


Figura 20 – Comparação entre as médias de Δb para o catalisador cloreto de manganês.

5.6 Comparações entre os grupos experimentais

Para determinar qual o agente ativador mais eficiente, os dados quanto ao parâmetro Δb foram comparados empregando os testes

de ANOVA e Tukey, pois este foi o parâmetro mais influenciado pela presença dos catalisadores. Todos os dados de Delta b para cada ativador, independentemente da concentração, foram comparados. Os resultados podem ser observados na Tabela 21.

Tabela 21 – Resultados da comparação entre os diferentes grupos experimentais e o grupo controle com relação aos valores de Δb , para as diferentes avaliações

1 APLICAÇÃO				2 APLICAÇÕES				1 ANO			
GRUPOS	MÉDIA	DP	CONJUNTOS HOMOGÊNEOS*	GRUPOS	MÉDIA	DP	CONJUNTOS HOMOGÊNEOS*	GRUPOS	MÉDIA	DP	CONJUNTOS HOMOGÊNEOS*
CF	-2,05	1,19	A	GM	-2,98	1,28	A	SF	-2,65	1,46	A
SF	-1,81	1,08	A B	CM	-2,71	1,20	A B	CF	-2,06	1,22	B
GM	-1,75	1,25	A B	CF	-2,47	1,13	B C	CM	-1,93	1,34	B
CM	-1,68	1,16	A B	SF	-2,34	1,26	B C	GM	-1,86	1,37	B
GF	-1,45	0,95	B C	CP	-2,25	1,06	B C	GF	-1,69	1,17	B
CP	-0,94	1,22	C	GF	-2,04	0,99	C	CP	-1,37	1,18	B
ANOVA (F=5,84, gl=5, p=0,000#)				ANOVA (F=7,48, gl=5, p=0,000#)				ANOVA (F=7,66, gl=5, p=0,000#)			

*Os grupos seguidos pelas mesmas letras não apresentam diferenças significativas. #Diferenças significativas.

Pode-se observar que para primeira aplicação, os ativadores cloreto férrico, sulfato ferroso, gluconato de manganês e cloreto de manganês mostraram efeitos maiores que o controle positivo, Para a segunda aplicação, somente o gluconato de manganês foi diferente do controle positivo. Após um ano, somente o sulfato ferroso mostrou uma variação de Δb significativamente maior que o controle positivo.

5 DISCUSSÃO

Dizem que a vaidade ao invés do desejo de mastigar melhor foi o motivo dominante no desenvolvimento da odontologia (Woodforde, 1968). O declínio das cáries tem modificando a ênfase da odontologia no sentido da estética (Frysh et al., 1995). Para a maioria da população, a aparência de beleza da dentição habilita a pessoa a se sentir confiante e atrativa (Lee et al., 2008). Sendo assim, um grande número de pacientes procuram assistência odontológica para melhora cosmética da dentição. Dentre as alterações estéticas, a presença de dentes escuros e manchados é uma das reclamações mais comuns dos pacientes.

As manchas extrínsecas podem ser corrigidas meramente pela profilaxia de rotina. Contudo, a melhora da descoloração intrínseca necessita de clareamento, facetas laminadas ou mesmo coroas nos casos de descoloração mais severas. A maior desvantagem das facetas e coroas é a remoção irreversível de estrutura dental, alto custo, e maior tempo de tratamento. Ao contrário, o clareamento dental é mais conservador e fácil de realizar, mesmo com suas limitações no caso de dentes severamente escurecidos (Lee et al., 2008).

O uso de técnicas de clareamento para melhorar a aparência tem sido documentada em publicações científicas desde 1877, sendo que em 1884, Harlan introduziu o uso do peróxido de hidrogênio para o clareamento dental (Fasanaro, 1992). O peróxido de hidrogênio é capaz de se difundir pelos espaços interprismáticos e periprismáticos do esmalte, em poros que variam de 10 a 100 angström (Pignoly et al., 2012). Por sua instabilidade inerente, ele se decompõe e forma radicais livres, que reagem com as cadeias moleculares complexas dos

cromógenos orgânicos presentes na estrutura dental (Kawamoto, Tsujimoto, 2004). Após este processo, as moléculas se tornam mais simples, absorvendo menos luz e proporcionando um aspecto mais claro à estrutura dental. Embora no final a reação de decomposição do peróxido leve a produção de moléculas inertes, como o oxigênio molecular e a água, os produtos intermediários produzidos por ela são os agentes ativos do processo (Coons, 1978; Dannacher, 2006).

No presente estudo, o clareamento com o gel de peróxido de hidrogênio sem qualquer tipo de catalisador mostrou uma variação de cor significativamente maior em relação ao grupo controle não clareado, comprovando o efeito do gel experimental testado. A segunda aplicação produziu uma maior variação de cor do que somente a primeira, mostrando o efeito acumulativo do processo de oxidação. Contudo, uma regressão expressiva da cor, evidenciada nos parâmetros ΔL , Δb e ΔE , foi constatada após 1 ano de armazenagem, talvez pela restauração das ligações químicas rompidas, uma vez que os dentes não foram expostos a agentes cromógenos adicionais (Maiolo et al., 2007).

A técnica de clareamento dental realizada em consultório é um procedimento demorado, sendo que na maioria dos casos, mais de uma sessão é necessária para que resultados adequados sejam observados. Sendo assim, o emprego de técnicas que aumentem a eficiência do processo são desejáveis. A primeira tentativa de se conseguir esse intento foi utilizar fontes de energia térmica para a reação, através do aquecimento do peróxido.

Segundo a teoria das colisões moleculares, com o aquecimento, mais rapidamente as moléculas se movem e maior energia cinética adquire o sistema, fazendo com que as colisões se tornem mais frequentes e a possibilidade de uma reação química ocorrer aumenta consideravelmente. Isso é verdade para qualquer reação química, incluindo a decomposição do peróxido de hidrogênio. Segundo Buchalla, Attin (2007), a cada 10°C de aumento de temperatura de uma solução de

peróxido de hidrogênio, a taxa da reação de decomposição aumenta 2,2 vezes. Este efeito foi confirmado em diversos estudos (Chen et al., 1993; Young et al., 2012; Abdel-Halima, Al-Deyaba, 2013).

Seguindo esse princípio, o uso de instrumentos aquecidos, lâmpadas halógenas e mais recentemente laser ou LEDs foram empregados. Contudo, embora o aquecimento do gel possa ser favorável para a reação química, se não for realizado de forma controlada, põe em risco o tecido pulpar, podendo resultar em sua necrose.^{5, 81} Além disso, alguns estudos tem questionado a eficiência de tal método em promover uma melhora significativa do efeito clareador, sugerindo um benefício questionável frente a um risco provável (Buchalla, Attin, 2007; Marson et al., 2008; Lima et al., 2011; Mondelli et al., 2012; Nutter et al., 2013).

Mediante este quadro, a existência de um método que comprovadamente pudesse aumentar a eficiência do clareamento, com ausência de efeitos colaterais é muito desejável. Embora na Odontologia ainda exista um número limitado de estudos, o uso de catalisadores químicos tem sido extensivamente estudado nos processos industriais de clareamento de polpa de madeira, algodão e tecidos, lavagem de louças, além do tratamento de esgoto (Bishop et al., 1968; Dannacher, 2006; Abdel-Halima, Al-Deyaba, 2013). Os desafios presentes no clareamento dos dentes são basicamente os mesmos dos constatados para o clareamento em processos industriais, pois o ingrediente básico, o peróxido de hidrogênio, é o mesmo, assim como as estruturas químicas dos grupos cromóforos são similares.

Os metais de transição têm sido muito utilizados na indústria para a catálise do clareamento. O efeito de sais metálicos está relacionado à interferência destes ativadores químicos na energia de ativação da reação de dissociação do peróxido de hidrogênio, agindo como catalisadores, os quais podem aumentar a velocidade das reações e reduzir a um mínimo a energia cinética que as moléculas reagentes

necessitam para a reação começar, proporcionando um caminho de baixa energia (Torres et al., 2010).

O uso do ferro para catalisar a decomposição do peróxido e formar radicais livres é bem documentado através da chamada reação de Fenton (Fenton, 1894). Embora existam outras teorias sobre a ação do ferro, como a formação do FeO^{2+} ou de complexos com o peróxido, os princípios clássicos da reação de Fenton com a formação de radicais livres são os mais aceitos (Kremer, 1963; Kremer, 2003). No presente estudo foram testados os efeitos do sulfato ferroso, cloreto férrico e gluconato ferroso como fontes de íons ferro para a reação. O estudo de Dahlstrom et al. (1997) demonstrou que em presença do ferro, um maior número de radicais livres são formados.

O sulfato ferroso é uma substância bastante utilizada na indústria farmacêutica para fabricação de medicamentos para o tratamento de anemia ferropriva, pois a taxa de absorção dos íons ferrosos pelo trato digestivo é maior que a dos íons férricos, tornando-o adequado para uso em humanos. Também tem sido relatado como um reagente muito utilizado para se promover a reação de Fenton em experimentos químicos (Abbot, Brown, 1990). Em um estudo piloto, antes da realização do presente experimento, foi determinada qual a concentração de sulfato ferroso que poderia ser adicionada ao gel de peróxido de hidrogênio para que ocorresse uma liberação visível de oxigênio, pela formação de bolhas dentro do gel, mas evitando que ele se tornasse uma espécie de espuma. Verificamos que o sulfato ferroso tem um efeito mais intenso que os demais catalisadores testados nesse aspecto. Por esse motivo, concentração utilizada nesse experimento foi dez vezes menor do que as empregadas para os demais catalisadores.

Os resultados mostraram que, após uma aplicação, não foram constatadas diferenças significativas em relação ao grupo controle positivo com relação aos parâmetros ΔL , Δa e ΔE (Tabelas 1, 2 e 4). Contudo, para o parâmetro Δb , que corresponde à variação do

amarelamento das amostras, o uso das concentrações 2 e 3 resultaram em uma redução cerca de duas vezes maior do que o controle positivo (cerca de 1 unidade de Δb), rejeitando assim as hipóteses H_{0a} e H_{0b} (Tabela 3). A redução nos valores de b^* indica que as amostras ficaram menos amarelas. Gerlach et al. (2002) realizaram um estudo avaliando as respostas pessoais dadas por 50 indivíduos que foram submetidos ao clareamento auto-administrado por duas semanas. A cor dos dentes foi avaliada de forma objetiva antes e após o tratamento e um questionário foi preenchido após o tratamento. Eles observaram que as respostas subjetivas à melhora do clareamento e a satisfação estavam correlacionadas às variações na coordenada b^* e não aos eixos L^* ou a^* . Para uma redução no valor de b^* (Δb) igual a -1, os pacientes mostraram 3,3 vezes mais chances de descrever uma maior taxa de clareamento numa avaliação subjetiva. Sendo assim, a mudança do amarelo para o azul é de importância primária na percepção dos usuários no tratamento clareador (Gerlach et al., 2000).

Após a segunda aplicação, não foram observadas diferenças significativas dos grupos catalisados em relação ao controle positivo para todos os parâmetros avaliados. Como as soluções alcalinas contendo o sulfato ferroso foram preparadas imediatamente antes da primeira aplicação, e permaneceram em repouso por sete dias antes de serem utilizadas novamente, alguma alteração pode ter ocorrido, como a precipitação dos íons pela formação de hidróxidos de ferro, reduzindo seu efeito. A precipitação dos íons ferrosos foi observada por Nicoll e Smith (1955). Talvez a adição de algum tipo de estabilizante pudesse ter prevenido a precipitação dos íons metálicos, conforme sugerido por Freedman (2004). Se uma nova solução ativadora tivesse sido preparada antes da segunda sessão de clareamento, talvez resultados diferentes houvessem sido obtidos.

Na avaliação após um ano, os grupos que receberam o sulfato ferroso mostraram uma diferença significativa em relação ao

controle positivo quanto à redução nos valores de b^* , com uma diferença de Δb a cerca de uma unidade (Tabela 3). Além disso, o uso do catalisador evitou a regressão de cor constatada no grupo controle, como se observa na Figura 16, aceitando H_{0c} . Parece que a oxidação promovida pela catálise foi de alguma forma mais intensa e completa do que aquela observada no controle, talvez pela maior quantidade de radicais livres formados pela reação de Fenton. Talvez o uso de uma concentração maior de sulfato ferroso pudesse resultar em variação de cor mais expressiva, sendo necessários estudos adicionais para comprovar essa hipótese.

O cloreto férrico ou cloreto de ferro (III) foi outro agente catalisador testado. Ele é empregado como floculante no tratamento de esgoto e na purificação de água, tendo sido usado no passado como ingrediente da solução 10:3 (10% de ácido cítrico/3% de cloreto férrico), indicada para condicionar a dentina antes de procedimentos adesivos (Nakabayashi, 1992).

Com relação aos parâmetros ΔL e ΔE , o uso do cloreto férrico como catalisador não produziu variação significativa em relação ao grupo controle positivo. Com relação ao parâmetro Δa , o cloreto férrico resultou em efeito expressivo em relação ao controle positivo, reduzindo os valores de a^* , indicando que a amostra ficou menos avermelhada. Contudo, essa variação absoluta foi numericamente pequena em todos os grupos. Com relação ao parâmetro Δb , após uma aplicação do clareador o efeito da adição do cloreto férrico duplicou os valores de média em relação ao controle positivo. Porém, da mesma forma como observado para o sulfato ferroso, esse efeito não foi observado após a segunda aplicação, talvez pela precipitação dos íons na solução, necessitando de estudos adicionais. Com o uso desse catalisador, a regressão dos valores de b^* foi evitada, sendo significativamente diferente do grupo controle positivo. Da mesma forma como o sulfato ferroso, o cloreto férrico

participou da reação de Fenton, talvez gerando um maior número de espécies ativas na oxidação dos pigmentos.

Quando se analisa a reação de Fenton, mostrada nas Equações 8 a 11, os agentes precursores iniciais são os íons ferrosos, que reagem com o peróxido de hidrogênio e promovem a formação dos radicais livres. Nesse processo eles são convertidos a íons férricos. Estes contudo reagem novamente com radicais peridroxila e retornam à condição de íons ferrosos, realimentando o processo (Equação 10). Sendo assim, o uso do sulfato ferroso parece ser mais conveniente para a reação, pois os íons ferrosos são aqueles que iniciam o processo. Quando o sulfato ferroso e o cloreto férrico são comparados após 1 ano em relação ao parâmetro Δb , observa-se que o sulfato ferroso foi o mais eficiente dentro das concentrações testadas (Tabela 21).

Nicoll e Smith (1955) avaliaram o efeito do tipo de ânion ligado ao ferro na estabilidade do peróxido. A adição de cloreto férrico, com a consequente liberação dos íons férricos, age como um estabilizante do peróxido em concentrações baixas ou moderadas, mas é um catalisador em concentrações mais altas. Os testes indicaram que os diferentes ânions influenciam a decomposição catalítica do peróxido em soluções alcalinas de diferentes maneiras. As concentrações equivalentes dos íons provenientes do ferro introduzidas como sulfato tiveram um efeito catalítico maior do que quando adicionados como cloreto. O percentual de peróxido residual na solução foi de 79% para o sulfato e 92% para o cloreto. Segundo os autores, é provável que os ânions influenciem a taxa de decomposição do peróxido através de uma interação com os cátions para aumentar ou diminuir a atividade do último. O sulfato pode influenciar a decomposição através de uma reação com traços de metais alcalinos terrosos presentes na solução, que estabilizam o peróxido, neutralizando seu efeito. Estas observações corroboram com os achados do presente estudo, onde uma concentração menor de sulfato

ferroso proporciona efeitos equivalentes ou ligeiramente mais intensos que o cloreto férrico.

Bishop et al. (1968) testaram os sais férrico e ferroso, em diferentes pHs e temperaturas. Eles comentaram que quando o sal ferroso é usado, os radicais livres hidroxila são produzidos imediatamente pela reação rápida entre os íons ferrosos (Fe^{2+}) e o peróxido de hidrogênio (constante de dissociação $k_1 = 4.45 \times 10^8$ moles/litro⁻¹ segundo⁻¹). Com os sais férricos, o radical livre hidroxila é produzido por um processo em dois estágios, com a reação lenta entre o íon férrico (Fe^{3+}) e o peróxido de hidrogênio (constante de dissociação $k_2 = 1.1 \times 10^{24}$ moles/litro⁻¹ segundo⁻¹), formando íons ferrosos que reagem então rapidamente com mais peróxido de hidrogênio. Eles verificaram que o sistema com íons férricos requerem um temperatura elevada para obter o máximo de eficiência, acima de 65°C, enquanto o sistema com íons ferrosos são eficientes à temperatura ambiente.

Um fator que possa ter reduzido a eficácia dos agentes catalisadores foi o tipo de agente alcalinizante empregado. Ferreira e Duarte (1991) avaliaram a influência de uma amina básica na decomposição do peróxido de hidrogênio catalisada pelo Fe^{3+} . Eles observaram que ela causou uma inibição crescente com o aumento de sua concentração, atribuída à saturação da esfera de coordenação do metal, e também à sua propriedade como limpador de radicais livres. Talvez se outro tipo de agente alcalinizante tivesse sido empregado no presente experimento, um efeito mais pronunciado pudesse ser mensurado. Estudos adicionais são necessários para avaliar esta hipótese.

O gluconato ferroso é um complexo onde os íons ferrosos estão associados ao ligante gluconato. Ele é muito utilizado para o tratamento da anemia ferropriva e também é utilizado na indústria alimentícia, sendo um ingrediente importante no processo de escurecimento artificial de azeitonas, sendo adicionado à salmoura para

fixar a cor. Quando empregado como catalisador da reação de clareamento, não foram observados efeitos significativos para os parâmetros ΔL e ΔE . Diferenças significativas foram observadas para o parâmetro Δa , embora os valores obtidos tenham sido semelhantes ao controle negativo. Com relação ao Δb , não foram constatados diferenças significativas em todas as leituras em relação ao controle positivo, embora as médias de Δb para as três concentrações após um ano sejam ligeiramente maiores que ele. Ele também não foi efetivo em impedir a regressão do amarelamento, como constatado com o sulfato ferroso e com o cloreto férrico. Pode ser que a reatividade do íon ferroso dentro do complexo com o peróxido seja menor do que dos íons livres obtidos a partir do sulfato ferroso ou cloreto férrico. Outra possibilidade pode estar relacionada à massa molar do gluconato ferroso (446,1 g/mol) em relação ao sulfato ferroso (151,908 g/mol) e cloreto férrico (162,2 g/mol). Para um mesmo peso dos três catalisadores, uma quantidade menor de átomos de ferro estaria presente no primeiro, pois a molécula do gluconato apresenta um peso maior que os ânions ligados aos átomos de ferro nas demais substâncias. Sendo assim, uma concentração maior talvez proporcionasse resultados mais favoráveis, podendo ser alvo de futuros estudos. Outros estudos mostraram que a adição de gluconato ferroso aumentou de forma significativa o efeito clareador (Batista et al., 2011; Young et al., 2012).

O cloreto de manganês ou cloreto de manganês (II) é utilizado na medicina como contraste em exames de ressonância magnética e na agricultura como micronutriente de plantas. Ele libera o cátion de manganês Mn^{2+} em solução. Como mostrado nas Equações 18 a 21, o Mn^{3+} promove uma aceleração da decomposição do peróxido e formação de radicais livres, sendo convertida a Mn^{2+} nesse processo. Como o cloreto de manganês libera os íons Mn^{2+} , este necessita ser convertido primeiro a Mn^{3+} para iniciar a reação, consumindo parte dos radicais hidroxila formados, o que torna a reação mais lenta. Quando

utilizado como catalisador, não resultou em efeito significativo em relação ao grupo controle quanto ao parâmetro ΔL . Com relação ao parâmetro Δb , efeito significativamente maior que o controle foi observado para as concentrações 2 e 3 após uma aplicação e após um ano, embora esse efeito não tenha sido constatado após a segunda aplicação, talvez pela instabilidade dos íons na solução alcalina, como comentado anteriormente para os sais de ferro. As concentrações 2 e 3 também evitaram a regressão do amarelamento.

Segundo Rerek et al. (1990), sob condições alcalinas, os íons manganês se precipitam rapidamente em hidróxido de manganês (III) e dióxido de manganês. Freedman (2004) desenvolveu uma composição a ser utilizada como ativador de géis clareadores a base de peróxido de hidrogênio. Tratava-se de uma solução contendo 3% de gluconato de manganês como ativador e EDTA tetrasódico como quelante, para prevenir a precipitação dos sais metálicos que ocorreriam em pH alcalino, em pH final em torno de 10.5. Esta formulação deveria ser aplicada sobre os dentes, antes da aplicação do gel clareador. Talvez a associação de algum tipo de quelante à solução alcalina utilizada em nosso estudo tivesse impedido uma eventual precipitação do gluconato de manganês, tendo em vista que a solução alcalina utilizada apresentava pH em torno de 9,7 (Quadro 2). Segundo Rerek et al. (1990), o cloreto de manganês puro ($MnCl_2$) é menos efetivo do que quando o manganês está ligado a um ligante, pois os cátions simples são rapidamente oxidados e precipitados em meio alcalino oxidativo.

Com relação ao parâmetro ΔE , um efeito expressivo em relação ao controle positivo e maior estabilidade de cor foi observada apenas para a concentração 3. Talvez o uso de concentrações maiores proporcionassem resultados mais favoráveis. Segundo Abbot e Brown (1990), o aumento da concentração do catalisador a base de íons metálicos aumenta proporcionalmente a decomposição do peróxido de hidrogênio. Este efeito pode estar relacionado aos resultados obtidos com

cloreto de manganês, onde as concentrações maiores mostraram maior efeito clareador. Resultados positivos com o uso de cloreto de manganês na ativação do peróxido foram descrito em outro estudo (Banerjee, Friedman, 2002). A determinação da concentração ideal para cada agente catalisador precisaria de um número muito maior de grupos experimentais, devendo ser alvo de estudos futuros.

O gluconato de manganês ou gluconato de manganês (II) é um tipo de complexo, tendo o átomo central de manganês e o ligante gluconato, sendo usado como suplemento nutricional. Ele reage com o peróxido de hidrogênio como mostrado nas Equações 22 e 23. Com relação ao parâmetro ΔL , a adição reduziu os valores de L^* após a primeira e segunda aplicações em relação ao grupo controle, o que seria desfavorável ao processo clareador, embora não foram constatadas diferenças após um ano. Com relação ao Δb , as concentrações 1 e 2 proporcionaram resultados melhores resultados do que o grupo controle na redução do amarelamento após uma aplicação, embora após a segunda aplicação apenas a concentração 2 tenha sido eficiente. Após um ano, não observou efeito significativo desse catalisador em relação ao controle, embora uma regressão tenha sido constatada. Para o parâmetro ΔE , não foram observados efeitos significativos. Da mesma forma como descrito para o gluconato ferroso, talvez a maior massa molar da molécula dessa substância (481.27 g/mol), em relação ao cloreto de manganês (125,844 g/mol), tenha resultado em menor disponibilidade de átomos de Mn para a reação com o peróxido. Talvez se concentrações maiores fossem empregadas, resultados mais favoráveis tivessem sido obtidos.

Rerek et al. (1990) avaliaram o efeito do gluconato de Mn(III) na velocidade de decomposição do peróxido de hidrogênio. Eles observaram que o aumento da concentração aumenta proporcionalmente o efeito. Jureller e Kerschner (1993) utilizaram gluconato de Mn(III) como catalisador do peróxido. Eles relataram que uma grande quantidade deste

complexo é necessária para se obter um efeito clareador adequado. Além disso, o desempenho deste sistema é inadequado quando usado a baixas temperaturas, na faixa de 20 a 40°C, sendo efetivos apenas contra algumas manchas. Gaffar e Fakhry-Smith (1997) avaliaram a eficiência clareadora de um gel de peróxido de hidrogênio associado ao catalisador gluconato de Mn (III) em dentes humanos escurecidos. Os resultados mostraram que a adição de ativador químico aumentou o efeito clareador de 1,5 a 8 vezes em relação à mesma formulação sem ativador. Chapple (1996) desenvolveu uma formulação de detergente em pó para lavagem de roupas contendo um agente capaz de liberar peróxido de hidrogênio, associado a um complexo dinuclear de manganês como ativador. Ele observou que o composto desenvolvido foi estável na formulação e efetivo em aumentar a eficiência da remoção de manchas.

Analisando-se a literatura verifica-se que diversos estudos mostraram resultados positivos com o uso de sais metálicos associados ao gel de peróxido de hidrogênio em altas concentrações para o clareamento dental. Travassos et al. (2010) realizaram um estudo comparando cinco tipos de agentes catalisadores adicionados a um gel de peróxido de hidrogênio a 35%, com relação a sua capacidade de intensificar os resultados do clareamento dental. Eles testaram o cloreto férrico, sulfato ferroso, gluconato de manganês e cloreto de manganês. Os grupos gluconato de manganês e cloreto de manganês mostraram médias significativamente maiores de ΔE que o grupo controle. Torres et al. (2010) avaliaram o efeito de ativadores químicos gluconato de manganês, cloreto de manganês, sulfato ferroso e cloreto férrico nas mudanças de cor e penetração através da estrutura dental. Os autores concluíram que a adição de gluconato de manganês e sulfato ferroso diminuiu a penetração do peróxido de hidrogênio e foram efetivos em aumentar o efeito clareador. Talvez a eficácia limitada observada no presente estudo deva-se à falta de conhecimento atual sobre a concentração ideal para cada catalisador, assim como sua estabilidade

nas soluções, devendo estas questões serem alvos de estudos adicionais.

Contudo, resultados significativos não foram obtidos quando a técnica de clareamento caseiro foi utilizada. Batista et al. (2011) realizaram um estudo para avaliar a influência do gluconato de manganês com um ativador químico do gel de peróxido de carbamida a 10%. Os autores concluíram que a adição do ativador químico aumentou o grau de clareamento após sete dias de clareamento, mas não após 14 dias. Em outro estudo, Batista et al. (2013) avaliaram o efeito do gluconato de manganês, cloreto de manganês, gluconato ferroso, cloreto férrico, e sulfato ferroso, em diferentes concentrações, no clareamento caseiro usando um gel de peróxido de carbamida a 10% aplicado por 7 dias. Eles concluíram que, para o procedimento de clareamento com a técnica caseira, a adição de ativadores químicos não produziu um resultado clareador significativamente maior que o gel sem ativação, assim com a concentração usada também não afetou a eficiência. Possivelmente os longos períodos nos quais os géis clareadores permaneceram em contato com a superfície dental tenham tornado o efeito catalisador inexpressivo, por terem atingido o grau máximo de clareamento. Mesmo que um clareamento mais rápido tenha sido obtido no grupo catalisado, o grupo sem ativação atingiu o mesmo nível de clareamento com o passar do tempo. Sendo assim, o uso de catalisadores seria mais relevante na técnica em consultório, como simulado no experimento agora apresentado.

Diversos estudos mostraram que o pH no qual a reação de clareamento do peróxido de hidrogênio ocorre influencia a efetividade do processo, melhorando o efeito clareador (Taher, Cates, 1975; Chen et al., 1993; Frysh et al., 1995; Xu et al., 2011; Young et al., 2012). Por outro lado, outros estudos não constataram esta relação (Lima et al., 2011; Pignoly et al., 2012; Sa et al., 2012). Em pHs mais altos, ocorre a formação de uma maior quantidade de íons peridroxila (Equação 5), o que

aumenta a formação de radicais livres (Equação 2) (Taher, Cates, 1975; Brooks, Moore, 2000; Abdel-Halima, Al-Deyaba, 2013). Contudo, como pode ser observado no Quadro 2, a adição dos diferentes ativadores não influenciou de forma expressiva o pH das soluções alcalinas ou dos géis clareadores, indicando que a variação dos efeitos clareadores deve ser devido à ação dos íons metálicos sobre o peróxido e não sobre o pH.

Segundo Bishop et al. (1968), para evitar a precipitação dos íons ferro, a reação de Fenton deve acontecer preferencialmente entre os pHs 3 e 5. Se o pH é muito alto, os íons Fe^{2+} e Fe^{3+} se precipitam em hidróxido de ferro, e promove a decomposição do peróxido de hidrogênio a água e oxigênio (Nicoll, Smith, 1955). Nesse sentido, o pH do gel clareador testado está dentro da faixa aceitável, próximo a 5,5. Contudo, a solução alcalina utilizada para a dissolução dos sais estava em torno de 9,9, podendo ter favorecido a precipitação e inativação dos íons. Talvez o uso de complexos metálicos, com maior estabilidade em soluções alcalinas permitissem resultados mais favoráveis de clareamento,

O requisito de um catalisador estável pode ser obtido usando ligantes. Para os complexos de ferro, a força para formar óxidos/hidróxidos de ferro é maior do que para os complexos de manganês, tornando mais difícil o desenvolvimento de ligantes estáveis. Estudos adicionais testando esses complexos precisam ser realizados, reduzindo a questão da precipitação em soluções alcalinas que podem ter ocorrido no presente estudo.

A modificação dos grupos cromóforos das moléculas de cor intensa presentes nos dentes aumenta a reflexão da luz incidente sobre a estrutura dental (Dannacher, 2006). Como se observa na Figura 15, a reflexão de todos os comprimentos de onda da luz visível foi aumentada com a ação do peróxido de hidrogênio. Contudo, este aumento é mais pronunciado na região correspondente ao azul, que é a cor complementar ao amarelo característicos dos dentes. Em última

análise, embora a reflexão do amarelo também aumente, o aumento maior da reflexão do azul faz com que o dente se torne mais azulado, e por isso pareça mais branco. Um princípio semelhante era utilizado com o uso do anil quando da lavagem de roupas, ou com o uso do corante azul covarine em cremes dentais (Joiner, 2009). O aumento da reflexão do azul pode ter ocorrido nos grupos que receberam catálise química em relação ao controle, estando relacionada às diferenças nos valores de Δb .

Dos resultados do presente estudo observa-se que o uso dos catalisadores químicos apresentam resultados promissores com relação à efetividade do clareamento, especialmente na redução do amarelamento. Contudo, a determinação da concentração ideal de cada catalisador, o tipo de agente alcalinizante e sua estabilidade em solução precisa ser mais estudado para que se consiga o intento de desenvolver um clareador mais eficiente. A questão da toxicidade e o potencial de irritação pulpar pelo próprio catalisador ou por uma maior formação de radicais livres também merecem avaliações adicionais, assim como seu efeito sobre a integridade estrutural do esmalte e dentina. No futuro, estudos clínicos precisarão confirmar a efetividade destes agentes em promover um tratamento mais rápido e eficaz.

6 CONCLUSÕES

- A adição dos catalisadores sulfato ferroso, cloreto férrico, gluconato de manganês e cloreto de manganês influencia significativamente o efeito clareador no sentido da redução do amarelamento das amostras, em determinadas concentrações e número de aplicações;
- Para alguns catalisadores (sulfato ferroso, cloreto férrico, gluconato de manganês, cloreto de manganês), a concentração empregada influencia a eficácia na redução do amarelamento;
- Quando os catalisadores sulfato ferroso, cloreto férrico, gluconato ferroso, cloreto de manganês foram utilizados, a mudança de cor das amostras com relação ao amarelamento manteve-se estável após um ano, diferente do grupo não catalisado no qual uma regressão significativa foi observada;
- Após um ano, o sulfato ferroso foi o ativador mais efetivo quanto à redução do amarelamento em relação a todos os demais catalisadores testados.

7 REFERÊNCIAS*

Abbot J, Brown DG. Kinetics of iron-catalyzed decomposition of hydrogen peroxide in alkaline solution. *Int J Chem Kinet*. 1990 22: 11.

Abdel-Halima ES, Al-Deyaba SS. One-step bleaching process for cotton fabrics using activated hydrogen peroxide. *Carbohydrate Polymers*. 2013 92: 5.

Al Shethri S, Matis BA, Cochran MA, Zekonis R, Stropes M. A clinical evaluation of two in-office bleaching products. *Oper Dent*. 2003 Sep-Oct; 28(5): 488-95.

Attin T, Buchalla W, Wiegand A (2006). Clinical issues of tooth whitening therapies. Adhesion, ceramics and bleaching – a critical evaluation, São Paulo, Brazil, Academy of Dental Materials

Banerjee A, Friedman J. Dental bleaching gel composition, activator system and method for activating a dental bleaching gel. USA: 6485709 B2: 2002.

Barb WG, Baxendale JH, George P, Hargrave KR. Reactions of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide. Part I. The ferrous ion reaction. *Trans. Faraday Soc*. 1957 47: 8.

Batista GR, Arantes PT, Attin T, Wiegand A, Torres CR. Effect of chemical activation of 10% carbamide peroxide gel in tooth bleaching. *Eur J Esthet Dent*. 2013 Spring; 8(1): 104-17.

Batista GR, Barcellos DC, Torres CR, Goto EH, Pucci CR, Borges AB. The influence of chemical activation on tooth bleaching using 10% carbamide peroxide. *Oper Dent*. 2011 Mar-Apr; 36(2): 162-8.

Bishop DF, Stern G, Fleischman M, Marshall LS. Hydrogen peroxide catalytic oxidation of refractory organics in municipal waste waters. *I & E C Process Design and Development*. 1968 7(1): 7.

Bolt RA, Bosch JJ, Coops JC. Influence of window size in small-window colour measurement, particularly of teeth. *Phys Med Biol*. 1994 Jul; 39(7): 1133-42.

* Baseado em:

International Committee of Medical Journal Editors Uniform Requirements for Manuscripts Submitted to Biomedical Journals: Sample References [Internet]. Bethesda: US NLM; c2003 [acesso ago. 2008] Disponível em: http://www.nlm.nih.gov/bsd/uniform_requirements.html

Bowles WH,Ugwuneri Z. Pulp chamber penetration by hydrogen peroxide following vital bleaching procedures. *Journal of Endodontics*. 1987 Aug; 13(8): 375-7.

Brooks RE,Moore SB. Alkaline hydrogen peroxide bleaching of cellulose. *Cellulose*. 2000 7: 23.

Buchalla W,Attin T. External bleaching therapy with activation by heat, light or laser--a systematic review. *Dental Materials*. 2007 May; 23(5): 586-96.

Caneppele TMF. Influência do clareamento dental na cor, translucidez e fluorescência do esmalte e dentina São José dos Campos: UNESP.2011

Chapple AP. Bleach catalyst composition USA: Lever Brothers Company, Division of Conopco, Inc.1996

Chen JH, Xu JW,Shing CX. Decomposition rate of hydrogen peroxide bleaching agents under various chemical and physical conditions. *J Prosthet Dent*. 1993 Jan; 69(1): 46-8.

Coons DM. Bleach: Facts, Fantasy, and Fundamentals. *J. Am. Oil Chemists' Soc*. 1978 55: 4.

Dahlstrom SW, Heithersay GS,Bridges TE. Hydroxyl radical activity in thermo-catalytically bleached root-filled teeth. *Endod Dent Traumatol*. 1997 Jun; 13(3): 119-25.

Dannacher JJ. Catalytic bleach: Most valuable applications for smart oxidation chemistry. *Journal of Molecular Catalysis*. 2006 251: 7.

Davies G, Kirschenbxum LJ,Kustin K. Kinetics and stoichiometry of the reaction between manganese(III) and hydrogen peroxide in acid perchlorate solution. *Inorganic Chemistry*. 1968 7(1).

Dunford HB. Free radicals in iron-containing systems. *Free Radical Biology & Medicine*. 1987 3: 16.

Evans MG,Uri N. The dissociation constant of hydrogen peroxide and the electron affinity of the HO₂ radical. *Trans. Faraday Soc*. 1949 45: 6.

Fasanaro TS. Bleaching teeth: history, chemicals, and methods used for common tooth discolorations. *J Esthet Dent*. 1992 May-Jun; 4(3): 71-8.

Feinman RA, Madray G, Yarborough D. Chemical, optical, and physiologic mechanisms of bleaching products: a review. *Pract Periodontics Aesthet Dent*. 1991 Mar; 3(2): 32-6.

Fenton HJH. Oxidation of tartaric acid in presence of iron. *J. Chem. Soc. Transac*. 1894 65: 12.

Ferreira AMC, Duarte LL. The Effect of Triethanolamine on the Iron(III)-Catalysed Decomposition of Hydrogen Peroxide. *Journal of Coordination Chemistry*. 1991 24(4): 11.

Freedman B. Booster and activator composition for tooth-whitening agents USA: 2004

Frysh H, Bowles WH, Baker F, Rivera-Hidalgo F, Guillen G. Effect of pH on hydrogen peroxide bleaching agents. *J Esthet Dent*. 1995 7(3): 130-3.

Gaffar A, Fakhry-Smith S. Oral compositions having accelerated tooth whitening effect USA: 5684064: 1997

Gerlach RW, Barker ML, Sagel PA. Objective and subjective whitening response of two self-directed bleaching systems. *Am J Dent*. 2002 Sep; 15 Spec No: 7A-12A.

Gerlach RW, Gibb RD, Sagel PA. A randomized clinical trial comparing a novel 5.3% hydrogen peroxide whitening strip to 10%, 15%, and 20% carbamide peroxide tray-based bleaching systems. *Compend Contin Educ Dent Suppl*. 2000 (29): S22-8; quiz S42-3.

Gohring TN, Zehnder M, Sener B, Schmidlin PR. In vitro microleakage of adhesive-sealed dentin with lactic acid and saliva exposure: a radio-isotope analysis. *J Dent*. 2004 Mar; 32(3): 235-40.

Goldstein S, Meyerstein D. Comments on the Mechanism of the "Fenton-Like" Reaction Accounts of Chemical Research. 1999 32(7): 3.

Guyton AC, Hall JE. *Tratado de fisiologia médica*. Rio de Janeiro: Elsevier; 2006.

Haber E, Weiss J. The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts. *Proc. Roy. Soc. Lond*. 1934 147: 4.

Hage H, Boer JW, Gaulard F, Maaijen K. Manganese and Iron Bleaching and Oxidation Catalysts. *Advances in Inorganic Chemistry*. 2013 65: 36.

Hardman PK, L. MD,H. PG. Stability of hydrogen peroxide as a bleaching agent. *Gen Dent*. 1985 33(2): 2.

Harris EF,Hicks JD. A radiographic assessment of enamel thickness in human maxillary incisors. *Arch Oral Biol*. 1998 Oct; 43(10): 825-31.

Jacobsen F, Holcman J,Sehested K. Reactions of the Ferryl Ion with Some Compounds Found in Cloud Water. *Int J Chem Kinet* 1998 30(a): 6.

Jeffery GH, Bassett J, Mendham J,Denney RC. Vogel's- Text book of quantitative chemical analysis. (chapter 2): page 18, 1989.

Joiner A. A silica toothpaste containing blue covarine: a new technological breakthrough in whitening. *Int Dent J*. 2009 Oct; 59(5): 284-8.

Joiner A. Tooth colour: a review of the literature. *J Dent*. 2004 32 Suppl 1: 3-12.

Jones AH, Diaz-Arnold AM, Vargas MA,Cobb DS. Colorimetric assessment of laser and home bleaching techniques. *J Esthet Dent*. 1999 11(2): 87-94.

Jureller SH,Kerschner JL. Manganese catalyst for activating hydrogen peroxide bleaching USA: Lever Brothers Company, Division of Conopco, Inc.1993.

Kawamoto K,Tsujimoto Y. Effects of the hydroxyl radical and hydrogen peroxide on tooth bleaching. *J Endod*. 2004 Jan; 30(1): 45-50.

Kremer ML. The Fenton Reaction. Dependence of the Rate on pH. *J. Phys. Chem. A*. 2003 107: 7.

Kremer ML. Oxidation-reduction step in catalytic decomposition of hydrogen peroxide by ferric ions. *Trans. Faraday Soc*. 1963 59: 7.

Lee BS, Huang SH, Chiang YC, Chien YS, Mou CY,Lin CP. Development of in vitro tooth staining model and usage of catalysts to elevate the effectiveness of tooth bleaching. *Dent Mater*. 2008 Jan; 24(1): 57-66.

Lee YK, Lu H,Powers JM. Changes in opalescence and fluorescence properties of resin composites after accelerated aging. *Dent Mater*. 2006 Jul; 22(7): 653-60.

Liang S, Sa Y, Jiang T, Ma X, Xing W, Wang Z, et al. In vitro evaluation of halogen light-activated vs chemically activated in-office bleaching systems. *Acta Odontol Scand*. 2013 Jan 7.

Lima DA, Aguiar FH, Liporoni PC, Munin E, Ambrosano GM, Lovadino JR. Influence of chemical or physical catalysts on high concentration bleaching agents. *Eur J Esthet Dent*. 2011 Winter; 6(4): 454-66.

Maiolo K, Marin PD, Bridges TE, Heithersay GS. Evaluation of a combined thiourea and hydrogen peroxide regimen to bleach bloodstained teeth. *Aust Dent J*. 2007 Mar; 52(1): 33-40.

Marson FC, Sensi LG, Vieira LC, Araujo E. Clinical evaluation of in-office dental bleaching treatments with and without the use of light-activation sources. *Oper Dent*. 2008 Jan-Feb; 33(1): 15-22.

Mattos IL, Shiraishi KA, Braz AD, Fernandes JR. Peróxido de hidrogênio: importância e determinação. *Quim Nova*. 2003 26(3): 7.

McEvoy SA. Chemical agents for removing intrinsic stains from vital teeth. II. Current techniques and their clinical application. *Quintessence Int*. 1989 Jun; 20(6): 379-84.

Mondelli RF, Azevedo JF, Francisconi AC, Almeida CM, Ishikiriama SK. Comparative clinical study of the effectiveness of different dental bleaching methods - two year follow-up. *J Appl Oral Sci*. 2012 Jul-Aug; 20(4): 435-43.

Murray PE, Stanley HR, Matthews JB, Sloan AJ, Smith AJ. Age-related odontometric changes of human teeth. *Oral Surg Oral Med Oral Pathol Oral Radiol Endod*. 2002 Apr; 93(4): 474-82.

Nakabayashi N. Adhesive bonding with 4-META. *Oper Dent*. 1992 Suppl 5: 125-30.

Nicoll WD, Smith AF. Stability of Dilute Alkaline Solutions of Hydrogen Peroxide. *Ind. Eng. Chem*. 1955 47(12): 5.

Nutter BJ, Sharif MO, Smith AB, Brunton PA. A clinical study comparing the efficacy of light activated in-surgery whitening versus in-surgery whitening without light activation. *J Dent*. 2013 Mar 19.

Pignoly C, Camps L, Susini G, About I, Camps J. Influence of in-office whitening gel pH on hydrogen peroxide diffusion through enamel and color changes in bovine teeth. *Am J Dent*. 2012 Apr; 25(2): 91-6.

Ragain JC, Jr., Johnston WM. Accuracy of Kubelka-Munk reflectance theory applied to human dentin and enamel. *J Dent Res*. 2001 Feb; 80(2): 449-52.

Reeves RH, Pearl IA. Reaction products formed upon the alkaline peroxide oxidation of lignin related model compounds. *Tappi J.* 1965 48(2): 3.

Rerek ME, Weil I, Hill M. Kinetics and mechanism of the Mn(III)gluconate catalyzed decomposition of hydrogen peroxide. *Coordination Chemistry Reviews.* 1990 105: 251.

Sa Y, Chen D, Liu Y, Wen W, Xu M, Jiang T, et al. Effects of two in-office bleaching agents with different pH values on enamel surface structure and color: an in situ vs. in vitro study. *J Dent.* 2012 Jul; 40 Suppl 1: e26-34.

Salem IA, El-Maazawi M, Zaki AB. Kinetics and mechanisms of decomposition reaction of hydrogen peroxide in presence of metal complexes. *Int J Chem Kinet.* 2000 32: 3.

Smith BA, Teel AL, Watts RJ. Identification of the reactive oxygen species responsible for carbon tetrachloride degradation in modified Fenton's systems. *Environ Sci Technol.* 2004 Oct 15; 38(20): 5465-9.

Taher AMM, Cates DM. Bleaching cellulose: Part I. A free radical mechanism. *Textile Chemist and Colorist.* 1975 7(12): 5.

Toh CG. Clinical evaluation of a dual-activated bleaching system. *Asian J Aesthet Dent.* 1993 Jul; 1(2): 65-70.

Torres CR, Wiegand A, Sener B, Attin T. Influence of chemical activation of a 35% hydrogen peroxide bleaching gel on its penetration and efficacy--in vitro study. *J Dent.* 2010 38(10): 8.

Travassos AC, Rocha Gomes Torres C, Borges AB, Barcellos DC. In vitro assessment of chemical activation efficiency during in-office dental bleaching. *Oper Dent.* 2010 May-Jun; 35(3): 287-94.

USP. The United States Pharmacopeia: The national formulary. Rockville: The United States Pharmacopeial Convention; 2006.

Viscio D, Gaffar A, Fakhry-Smith S, Xu T. Present and future technologies of tooth whitening. *Compend Contin Educ Dent Suppl.* 2000 Jun; (28): S36-43; quiz S49.

Walling C, Partch RE, Weil T. Kinetics of the decomposition of hydrogen peroxide catalyzed by ferric ethylenediaminetetraacetate complex. *Proc Natl Acad Sci U S A.* 1975 Jan; 72(1): 140-2.

Wiegand A, Vollmer D, Foitzik M, Attin R, Attin T. Efficacy of different whitening modalities on bovine enamel and dentin. *Clinical Oral Investigations*. 2005 Jun; 9(2): 91-7.

Woodforde J. The strange story of false teeth. London: Routledge and Kegan Paul; 1968.

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

Yang WX. Peroxide decomposition and its effect on bleaching of a tmp pulp Fredericton: The University of New Brunswick. 1998

Young N, Fairley P, Mohan V, Jumeaux C. A study of hydrogen peroxide chemistry and photochemistry in tea stain solution with relevance to clinical tooth whitening. *J Dent*. 2012 Dec; 40 Suppl 2: e11-6.

Zhao J. Whitening compound United States of America: 2005