



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

MARCOS AKIO ONO

**INFLUÊNCIA DA TIOURÉIA NO EFEITO CLAREADOR DO
PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO**

2018

MARCOS AKIO ONO

**INFLUÊNCIA DA TIOURÉIA NO EFEITO CLAREADOR DO PERÓXIDO DE
HIDROGÊNIO**

Dissertação apresentada ao Instituto de Ciência e Tecnologia, Universidade Estadual Paulista (Unesp), Campus de São José dos Campos, como parte dos requisitos para obtenção do título de MESTRE, pelo Programa de Pós-Graduação em ODONTOLOGIA RESTAURADORA.

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

Orientador: Prof. Adj. Carlos Rocha Gomes Torres

São José dos Campos

2018

Instituto de Ciência e Tecnologia [internet]. Normalização de tese e dissertação [acesso em 2018]. Disponível em <http://www.ict.unesp.br/biblioteca/normalizacao>

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

Ono, Marcos Akio
Influência da tiouréia no efeito clareador do peróxido de hidrogênio /
Marcos Akio Ono. - São José dos Campos : [s.n.], 2018.
46 f. : il.

Dissertação (Mestrado em Odontologia Restauradora) - Pós-Graduação em
Odontologia Restauradora - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto
de Ciência e Tecnologia, São José dos Campos, 2018.
Orientador: Carlos Rocha Gomes Torres.

1. Tiouréia. 2. Clareamento . 3. Peróxido de hidrogênio. I. Torres, Carlos
Rocha Gomes , orient. II. Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto
de Ciência e Tecnologia, São José dos Campos. III. Universidade Estadual
Paulista 'Júlio de Mesquita Filho' - Unesp. IV. Universidade Estadual
Paulista (Unesp). V. Título.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Adj. Carlos Rocha Gomes Torres (Orientador)

Universidade Estadual Paulista (Unesp)

Instituto de Ciência e Tecnologia

Campus de São José dos Campos

Profa. Dra. Taciana Marco Ferraz Caneppele

Universidade Estadual Paulista (Unesp)

Instituto de Ciência e Tecnologia

Campus de São José dos Campos

Profa. Dra. Andréa Anido Anido

Universidade Anhanguera de São Paulo

Faculdade de Odontologia

Campus Santana

São José dos Campos, 29 de junho de 2018.

DEDICATÓRIA

Ao meu mestre Daisaku Ikeda, minha família Mitsuo, Ivone (*in memoriam*), Marcelo e Márcia.

AGRADECIMENTOS

A todos os meus mestres da vida que me impulsionaram a batalhar sem “Jamais ser derrotado”.

Ao meu orientador Prof. Adj Carlos Rocha Gomes Torres, pela sua competência e dedicação que tem pela pesquisa; sendo em muitos momentos um “pai” para mim.

Ao meu verdadeiro pai e companheiro Mitsuo e a minha saudosa mãe Ivone (*in memoriam*) que com muito carinho e amor poliram meu caráter e me deram educação.

Aos meus irmãos Marcelo e Márcia que serão meus amigos de sangue por toda existência, junto com seus companheiros Marina e Márcio, e sobrinhos Victor, Cauã, Aruã e Luan perpetuando o nome da família Ono para as futuras gerações.

A minha noiva Erika, pelo amor, carinho, apoio e compreensão.

Aos colegas e amigos de pós-graduação, principalmente ao Pablo que é como um “Hermano”.

Às técnicas Josiana e Fernanda, pela amizade, apoio e bom convívio.

À UNESP, na pessoa do diretor do Instituto de Ciência e Tecnologia de São José dos Campos, Prof. Estevão Tomomitsu Kimpara.

Ao programa de Pós-graduação em Odontologia Restauradora, na pessoa do coordenador Prof. Alexandre Luiz Souto Borges.

Ao corpo docente do programa de Pós-graduação em Odontologia Restauradora, por contribuir com meu crescimento e formação.

"A verdadeira vitória é alcançada somente com esforços que desafiam romper os limites da capacidade individual. A felicidade é o esplendor do espírito de jamais ser derrotado, qualquer que seja a situação enfrentada."

Daisaku Ikeda

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	7
LISTA DE TABELAS	8
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	9
RESUMO	10
ABSTRACT	11
1 INTRODUÇÃO	12
2 REVISÃO DE LITERATURA	15
2.1 Estratégias para melhorar o efeito clareador	15
2.2 Uso da tiouréia em reações de clareamento diversas.....	17
3 PROPOSIÇÃO	23
4 MATERIAL E MÉTODOS	24
4.1 Delineamento experimental	24
4.1.1 Fatores em estudo	24
4.1.2 Unidades experimentais	24
4.1.3 Variáveis de resposta.....	24
4.2 Preparo da solução de tiouréia	25
4.3 Preparo do corante	25
4.4 Divisão dos Grupos experimentais.....	25
4.5 Realização dos experimentos em soluções contendo cromógeno	27
4.6 Avaliação do efeito clareador	29
4.7 Determinação da concentração de peróxido de hidrogênio	31
4.8 Planejamento estatístico	33
5 RESULTADO	34
5.1 Variação da cor (ΔE).....	34
5.2 Concentração de peróxido de hidrogênio	35
5.3 Correlação	37
6 DISCUSSÃO	39
7 CONCLUSÃO	43
REFERÊNCIAS	44

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Coleta e ajustes da solução.	28
Figura 2 - Avaliação da cor da solução utilizando o espectrofotômetro.	30
Figura 3 - Mensuração da concentração do peróxido de hidrogênio.	32
Figura 4 - Médias de variação de cor (ΔE) e desvio-padrão obtidos para os grupos testados.	35
Figura 5 - Médias do percentual da redução da concentração de H_2O_2 para os grupos testados.	37
Figura 6 - Resultados do teste de correlação.	38

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Resultado do teste ANOVA para a comparação entre os grupos	34
Tabela 2 - Dados de média e desvio padrão dos valores de variação de cor (ΔE) após o experimento e resultados do teste de Tukey.	34
Tabela 3 - Resultado do teste ANOVA para a o percentual de redução da concentração de peróxido.	36
Tabela 4 – Resultados das médias do percentual de redução da concentração de peróxido e do teste de Tukey.	36

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANOVA	Análise de variância
Cu	Cobre
Cr	Cromo
Fe	Ferro
H ₂ O ₂	Peróxido de Hidrogênio
Mn	Manganês
pH	Potencial de hidrogeniônico
T	Tiouréia
ΔE	Variação da sensação de cor

Ono MA. Influência da tiouréia no efeito clareador do peróxido de hidrogênio [dissertação]. São José dos Campos (SP): Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Ciência e Tecnologia; 2018.

RESUMO

O objetivo desse estudo foi avaliar o efeito da tiouréia (T) como um catalisador químico na eficiência clareadora do peróxido de hidrogênio. Para tal, foram misturados dentro de um frasco Becker uma associação de cromógenos (vinho tinto, tabaco e café), peróxido de hidrogênio em quantidade suficiente para que se obtivesse uma concentração final de 35%, solução de hidróxido de sódio para o ajuste de pH e concentrações variadas de tiouréia como catalisador químico. Foram testadas cinco diferentes concentrações de tiouréia (0,05%, 0,125%, 0,25%, 0,375% e 0,425%), sendo pH inicial de todas as associações ajustado para 7. Um grupo controle sem catalisador também foi avaliado. Após a mistura, a cor inicial das soluções e a concentração de peróxido foram avaliados empregando, respectivamente, espectrofotômetro colorimétrico e um titulador automático. As leituras foram repetidas após 30 minutos. A mudança na variação de cor (ΔE) e o percentual de queda na concentração de peróxido após a reação foram analisados estatisticamente, assim como a correlação entre as duas variáveis foi avaliada. Os dados foram analisados utilizando os testes de ANOVA a um fator e Tukey. Diferenças significativas foram observadas para a variação de cor ($p=0,0001$) e para a concentração de H_2O_2 ($p=0,0001$). Os resultados do teste de Tukey para o ΔE foram: Controle ($20,68 \pm 2,14$)a, T 0,05% ($25,24 \pm 3,71$)a, T 0,125% ($56,23 \pm 5,92$)e, T 0,25% ($50,01 \pm 5,04$)d, T 0,375% ($43,29 \pm 3,24$)c, T 0,425% ($37,65 \pm 3,28$)b. Os resultados do teste de Tukey para o percentual de redução da concentração foram: Controle ($0,59 \pm 0,53$)a, T 0,05% ($0,70 \pm 0,56$)a, T 0,125% ($4,76 \pm 1,28$)c, T 0,25% ($4,26 \pm 1,57$)c, T 0,375% ($2,50 \pm 0,72$)b, T 0,425% ($1,51 \pm 0,81$)a. Concluiu-se que o uso da tiouréia aumentou significativamente o efeito clareador e o consumo do peróxido de hidrogênio durante a reação, com uma forte correlação positiva entre eles, tendo o máximo efeito sido constatado em a uma concentração 0,125% de tiouréia.

Palavras-chave: Tiouréia. Clareamento. Peróxido de hidrogênio.

Ono MA. *Influence of thiourea on the bleaching effect of hydrogen peroxide [dissertation]. São José dos Campos (SP): São Paulo State University (Unesp), Institute of Science and Technology; 2018.*

ABSTRACT

The aim of this study was to evaluate thiourea (T) effectiveness as a chemical catalyst on hydrogen peroxide bleaching efficiency. For that, an association of chromogens (red wine, tobacco and coffee) were mixed in a Becker bottle with hydrogen peroxide in sufficient amount to obtain a final concentration of 35%, sodium hydroxide solution for pH adjustment and a range of different concentrations of thiourea as a chemical catalyst. Five different concentrations of thiourea were tested (0.05%, 0.125%, 0.25%, 0.375% and 0.425%), with the pH adjusted to 7. A control group without a catalyst was also evaluated. After mixing, the baseline color of the solutions and the peroxide concentration were evaluated using a colorimetric spectrophotometer and an automatic titrator. The readings were repeated after 30 minutes. The color change (ΔE) and the percentage of peroxide concentration reduction after the reaction were statistically analyzed, as well as the correlation between the two variables. Data were analyzed using one-way ANOVA and Tukey's test. Significant differences were observed for the color change ($p = 0.0001$) and for the H_2O_2 concentration ($p = 0.0001$). The results of the Tukey's test for ΔE were: Control (20.68 ± 2.14)a, T 0.05% (25.24 ± 3.71)a, T 0.125% (56.23 ± 5.92)e, T 0.25% (50.01 ± 5.04)d, T 0.375% (43.29 ± 3.24)c and T 0.425% (37.65 ± 3.28)b. The results of the Tukey's test for the percentage of peroxide reduction were: Control (0.59 ± 0.53)a, T 0.05% (0.70 ± 0.56)a, T 0.125% (4.76 ± 1.28)c, T 0.25% (4.26 ± 1.57)c, T 0.375% (2.50 ± 0.72)b, T 0.425% (1.51 ± 0.81)a. It was concluded that thiourea significantly increased the bleaching effect and the consumption of hydrogen peroxide during the reaction, with a strong positive correlation between them, with a maximum effect when 0.125% of thiourea was used.

Keywords: Thiourea. Bleaching. Hydrogen peroxide.

1 INTRODUÇÃO

Segundo os padrões de beleza da sociedade moderna, dentes brancos e esteticamente agradáveis são sinônimos de saúde e de sucesso. Em razão disso, cada vez mais os pacientes solicitam que seus dentes sejam clareados (Baratieri et al., 1993), fazendo com que a busca por agentes clareadores tenha aumentado. O tratamento clareador supervisionado pelo cirurgião-dentista pode ser realizado de duas formas diferentes. O método caseiro emprega géis clareadores contendo peróxido de hidrogênio ou carbamida em baixas concentrações, utilizados em moldeiras pré-fabricadas ou fitas, aplicado pelo paciente em casa diariamente por algumas semanas. O método em consultório consiste na utilização de um gel de peróxido de hidrogênio em alta concentração durante o atendimento odontológico (Attin et al., 2006). Nesse método, pelo menor tempo de exposição ao produto, várias sessões clínicas são geralmente necessárias (Al Shethri et al., 2003). Sendo assim, o desenvolvimento de formulações mais eficientes e seguras é desejável.

Ao se estudar o clareamento dental em odontologia, assim como o clareamento de qualquer outro material orgânico, como a polpa de madeira e as fibras de algodão nos processos de produção industrial de papel e tecidos, manchas diversas nas roupas das pessoas, ou em qualquer outra situação onde se considere que a cor deva ser clareada, deve-se ter uma adequada compreensão dos mecanismos das reações químicas envolvidas, pois em todos os casos, o processo é basicamente o mesmo (Dannacher, 2006).

O peróxido de hidrogênio é uma molécula muito instável e sofre dissociação quando em contato com moléculas orgânicas ou com a estrutura dental (Hardman et al., 1985). Ele é um ácido fraco e existe na forma molecular de H_2O_2 em soluções ácidas (Davies et al., 1968). A solução de peróxido pode se decompor e formar radicais livres, que são as moléculas responsáveis pelo efeito clareador. Os radicais livres provenientes da decomposição do peróxido de hidrogênio podem atacar os grupamentos 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 (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 da luz incidente. Isso aumenta a refletância total da substância e faz com que ela apareça mais clara (Dannacher, 2006).

A dissociação do peróxido é influenciada também por fatores como a temperatura e o pH do meio. Quanto maior a temperatura, mais instável o peróxido se torna e maior a sua dissociação. Com relação ao pH, sob condições alcalinas a formação de radicais livres é mais intensa e mais rápida do que em condições de pH ácido (Taher, Cates, 1975; Chen et al., 1993; Frysh et al., 1995; Xu et al., 2011; Young et al., 2012). Em um estudo mostrando o clareamento de cromógenos comumente responsáveis pelo escurecimento dental, como vinho e tabaco, a elevação do pH aumentou diretamente a mudança de cor das soluções (Torres et al., 2014).

Outro fator que pode influenciar a dissociação do peróxido é o uso de catalisadores. A maior parte das pesquisas para o desenvolvimento de um catalisador de clareamento vem sendo realizada pelas companhias produtoras de detergentes para lavagem de roupas. Para melhorar o efeito clareador, os fabricantes começaram a pesquisar a utilização de sais de elementos metálicos de transição como ferro (Fe), cobre (Cu), cromo (Cr) e manganês (Mn), que mostraram resultados promissores, intensificando a formação de radicais livres (Feinman et al., 1991; Chen et al., 1993; Gaffar, Fakhry-Smith, 1997; Nestler, 1999; Viscio et al., 2000; Banerjee, Friedman, 2002; Mattos et al., 2003; Freedman, 2004; Zhao, 2005). Embora existam na Odontologia alguns estudos mostrando que as associações de sais metálicos com géis clareadores experimentais 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), as pesquisas da catálise química nesta aplicação ainda estão em fase inicial. Um clareamento mais intenso proporcionado por esses catalisadores pode, eventualmente, produzir resultados mais estáveis com o passar do tempo, reduzindo a regressão de cor.

Além dos sais de elementos metálicos, outras substâncias têm sido muito pesquisadas na área industrial, na catálise do peróxido de hidrogênio. Dentre elas temos a tiouréia, que é um composto orgânico de carbono, nitrogênio, enxofre e hidrogênio, com a fórmula CSN_2H_4 , sendo bastante similar à ureia, exceto que o átomo de oxigênio é substituído por um átomo de enxofre (Yuan et al., 2014). Apresenta

grande potencial industrial, sendo que a reação entre a tiouréia e o peróxido de hidrogênio, sob certas condições, é capaz de aumentar o efeito clareador, sendo muito utilizada na indústria têxtil (Cegarra et al., 1988; Arifoglu et al., 1992; Abdel-Halima, Al-Deyaba, 2013).

Os estudos sobre a cinética e mecanismos de oxidação da tiouréia tem atraído grande atenção (Zhou et al., 2008). Sugere-se que a ativação do peróxido de hidrogênio pela tiouréia ocorra via mecanismo de formação de radicais livres, em que o primeiro passo é a formação de um complexo intermediário de peróxido de hidrogênio-tiouréia, que simultaneamente se decompõe para formar radicais livres hidroxila (Abdel-Halima, Al-Deyaba, 2013).

Um estudo in vitro avaliando a adição de tiouréia ao peróxido de hidrogênio no clareamento de tecidos de algodão, observou que o aumento da concentração de tiouréia aumentava a formação de radicais livres e o efeito clareador até certa concentração, e em determinado pH. Sendo assim, as condições ideais da reação para cada aplicação precisam ser determinadas (Abdel-Halima, Al-Deyaba, 2013). Poucos estudos testando a ação catalisadora da tiouréia sobre a eficiência do processo clareador dos cromógenos dentais foram realizados, sendo portanto necessários para compreender seus efeitos nessa aplicação. Isso poderá eventualmente resultar no desenvolvimento em géis clareadores mais eficientes.

2 REVISÃO DE LITERATURA

Nessa revisão são apresentados estudos sobre as estratégias para melhorar o efeito clareador do peróxido de hidrogênio e sobre o efeito catalisador da tiouréia nas reações de clareamento.

2.1 Estratégias para melhorar o efeito clareador

Torres et al. (2010) realizaram um estudo para avaliar os efeitos da ativação química do peróxido de hidrogênio nas mudanças de cor e a penetração através da estrutura dental. Para tal, 104 incisivos bovinos foram usados, dos quais foram obtidos pares de discos (dentina e esmalte-dentina) de cada dente. O clareamento foi realizado com um gel de peróxido de hidrogênio a 35%. Dois grupos controles e cinco experimentais foram testados. Nos grupos experimentais foram testados os catalisadores gluconato de manganês, cloreto de manganês, sulfato ferroso, cloreto de ferro e extrato de raiz de amora. No grupo controle positivo o peróxido de hidrogênio foi usado sem a adição de qualquer catalisador, enquanto no controle negativo as amostras não receberam clareamento. A cor dos dentes foi avaliada antes e após o processo de clareamento. Os autores concluíram que todos os grupos catalisados, com exceção do grupo extrato de raiz de amora, mostraram médias significantes maiores de mudança de cor em relação ao grupo controle positivo. Dentre os agentes químicos testados, os autores concluíram que a adição de gluconato de manganês e sulfato ferroso foram as mais efetivas no aumento do efeito clareador.

Caneppele et al. (2013) avaliaram o efeito de diferentes técnicas de clareamento na cor, translucidez e fluorescência do esmalte e dentina. Para tal, discos de esmalte e/ou dentina de 3mm de diâmetro foram obtidos de 150 dentes bovinos. O esmalte foi removido em 75 discos (grupo dentina) e a dentina removida dos outros 75 discos (grupo esmalte) e existia um grupo controle com esmalte + dentina intactos. A avaliação da cor foi através de um espectrofotômetro utilizando o sistema CIE L* a*

b*. Os espécimes foram divididos em dois grupos de acordo com a técnica clareadora. No primeiro grupo foi realizado o clareamento simulando a técnica em consultório, empregando gel de peróxido de hidrogênio 35%, aplicado por 30 minutos. No segundo foi simulada a técnica caseira, empregando um gel de peróxido de carbamida 10%. O grupo controle não foi clareado e os espécimes ficaram submersos em saliva artificial. A cor, translucidez e fluorescência foram analisados no início e após 7 dias do tratamento. Resultados mostraram um maior efeito clareador para o tratamento com peróxido de hidrogênio a 35%. Diferenças significativas para a fluorescência foram observadas apenas nos espécimes contendo dentina e esmalte + dentina. Os autores concluíram que ambas as técnicas de clareamento dental promoveram variação de cor e fluorescência nos tecidos dentais.

Em 2014, Torres et al. avaliaram a influência do pH no efeito clareador do peróxido de hidrogênio sobre agentes cromógenos. Para tal o peróxido de hidrogênio 50% foi misturado com vinho tinto ou com uma solução de tabaco em cubas de vidro, resultando em concentrações finais de peróxido de 16,97% e 21,12%, respectivamente. O pH desta mistura foi medido e ajustado com solução de ácido clorídrico (HCl) ou hidróxido de sódio (NaOH) para se obter o pH final nos valores de 3, 4, 5, 6, 7, 8 e 9. A seguir a cor destas soluções foi avaliada num espectrofotômetro colorimétrico. As leituras foram repetidas aos 10 minutos na solução de vinho e 20 minutos para a solução de tabaco. Foram preparadas dez amostras para cada solução em cada pH. As variações de cor (ΔE) foram calculadas. Os dados foram analisados estatisticamente ANOVA a um fator e teste de Tukey, com significância nível de 5%. Os autores concluíram que diferenças significativas foram observadas entre os diferentes valores de pH para o vinho e soluções de tabaco ($p = 0,0001$). O teste Tukey mostrou que, para ambas as soluções, o pH 9,0 resultou num clareamento significativamente maior que os outros valores testados. Os autores concluíram que a eficácia clareadora do peróxido de hidrogênio é diretamente proporcional ao aumento do seu pH.

O estudo de Jurema et al. (2018) avaliou o efeito do pH de gel clareador a base de peróxido de hidrogênio a 35% no efeito clareador e na microdureza dos dentes. Para tal, foram utilizados noventa espécimes de esmalte-dentina obtidos a partir de dentes incisivos bovinos. Metade das amostras foram imersas em um caldo de manchamento por quatorze dias, enquanto a outra metade não sofreu

manchamento. Todos os espécimes foram clareados com peróxido de hidrogênio a 35% com diferentes valores de pH (5 / 7 / 8,4) por trinta minutos. A microdureza foi medida antes do tratamento, imediatamente após e 7 dias depois, tempo esse em que permaneceram imersos em saliva artificial. A cor foi avaliada antes do tratamento e após 7 dias do clareamento. Foi utilizado a análise de variância (ANOVA) 2 fatores e teste de Tukey. O resultado do ΔE para os espécimes manchados para os pHs 5, 7 e 8 foram respectivamente 5, 4 e 4,7. Para os espécimes não manchados os valores de ΔE foram respectivamente 3,5; 3,8 e 3,9. Os autores concluíram que a eficácia do peróxido de hidrogênio no clareamento de dentes não foi afetada pela variação do pH. O tratamento promoveu uma queda da dureza, que não foi revertida pela imersão em saliva artificial.

2.2 Uso da tiouréia em reações de clareamento diversas

Cegarra et al. (1988) analisaram os do uso de dióxido de tiouréia como agente no clareamento de lã. As propriedades importantes do dióxido de tiouréia são aplicadas em processamento têxtil, como um agente redutor de corantes, melhorando a limpeza do poliéster e clareamento de lã. Quando hidrolisado, o dióxido de tiouréia é um agente de lavagem redutor forte e estável. A pesquisa foi dividida em duas partes. Na primeira parte foi analisada a influência do pH, temperatura e concentração de dióxido de tiouréia na decomposição do peróxido de hidrogênio. Foi analisado o intervalo de pH entre 4,0 e 6,5, com intervalos de 0,5. Entre os valores de pH 4,0 a 5,5 não foi notado incremento sensível da decomposição, mas acima de 5,5 até 6,5 foi constatado um aumento considerável. O estudo com pH superior a 6,5 não foi efetuado pela intensidade da reação tornar a leitura inviável. Observou-se também uma elevação da taxa de clareamento à medida que o pH sobe. A influência da temperatura também foi analisada, mostrando um aumento da decomposição proporcional ao aumento da temperatura. A influência da concentração de dióxido de tiouréia na decomposição do peróxido é mais intensa nos primeiros 30 minutos, depois se tornou menor. Observou-se também que a taxa de decomposição é mais lenta quando a concentração inicial é maior na reação. Na segunda parte foi avaliada a

influência da temperatura, concentração e o tempo de lavagem da lã com dióxido de tiouréia. Foram analisados os parâmetros ópticos, químicos e mecânicos. Na lavagem verificaram que lã exerce um efeito estabilizante na decomposição do dióxido de tiouréia. O aumento da temperatura, concentração e do tempo de tratamento resultou no aumento do clareamento de lã. Concluiu-se que a influência da temperatura é mais importante do que o tempo e a concentração de dióxido de tiouréia.

Arifoglu et al. (1992) estudaram a reação de tiouréia com peróxido de hidrogênio em solução, sob condições de clareamento, em três diferentes valores de pH. Para tal, foi utilizada a espectroscopia, uma técnica de pesquisa que explora as propriedades magnéticas de certos núcleos atômicos para determinar propriedades físicas ou químicas de átomos ou moléculas nos quais eles estão contidos. A reação do peróxido de hidrogênio sobre tiouréia vem sendo investigada há muito tempo, sendo conhecida a forte influência do pH. Os autores verificaram que a reação da tiouréia com peróxido de hidrogênio, sob certas condições, dá origem a um poderoso agente de clareamento, o dióxido de tiouréia, que pode ser utilizado puro ou em combinação com o clareador oxidante. No entanto, a reação do peróxido de hidrogênio com tiouréia é preposto sobre o dióxido de tiouréia, porque sob tais condições de pH o dióxido de tiouréia não é hidrolisado em grande proporção e, portanto, é um agente clareador mais fraco do que a tiouréia. O peróxido de hidrogênio decompõe a tiouréia em amônia, dióxido de carbono, enxofre e ácido sulfúrico. Tiouréia foi utilizada como o material de partida. A análise foi realizada em intervalos muito curtos para identificar diferentes espécies formadas durante a reação. Os resultados mostraram que diferentes produtos intermediários são formados durante as reações, dependendo do pH do meio e da concentração molar do reagente. A reação passa por um intermediário de dióxido de tiouréia. Este, em seguida, se hidrolisa sob calor e condições neutras ou alcalinas, para se obter-se ânion sulfato e uréia, se a reação inicial entre tiouréia e peróxido de hidrogênio ocorre em meio ácido / neutra ($\text{pH} = 4,0-7,0$). Uma vez que o dióxido de tiouréia hidrolisa em solução, há uma mudança rápida no potencial redox de um valor positivo para um elevado valor negativo. As espécies que causam o potencial redox negativo, e, por conseguinte as espécies responsáveis para o clareamento pode ser o ânion sulfato. A reação de tiouréia com peróxido de hidrogênio em ácido clorídrico a $\text{pH} < 1$ resulta na formação de di-hidrocloreto de formamidina dissulfureto, que se decompõe a valores de pH

maior do que 1. A reação de tiouréia com peróxido de hidrogênio é interessante por ser usada como um agente de clareamento para fibras têxteis.

Veglio (1997) estudou um processo de clareamento de interesse industrial usando tiouréia como o agente de remoção de ferro do Caulim, um mineral com aplicação na indústria cerâmica. Caulim é encontrado na natureza com várias impurezas que reduzem seu valor econômico, muitas vezes impedindo a sua utilização industrial. As principais impurezas que diminuem o valor desse minério é o óxido de ferro. Essas impurezas podem ser reduzidas por uma série de processos físico-químicos. Nos últimos anos tem crescido o interesse em encontrar processos alternativos que sejam mais eficientes e menos agressivos ao meio ambiente na remoção do ferro. Foi dada especial atenção à utilização de ácidos oxigênicos como ácido oxálico, cítrico e acético, como agentes complexantes no processo de remoção de ferro. A utilização da tiouréia já era conhecida, mas únicos trabalhos relatados na literatura mais efetiva eram relacionados ao clareamento de lã. O objetivo principal do estudo foi avaliar o processo de remoção de ferro do caulim de interesse industrial na presença de tiouréia, que atua como agente redutor dos óxidos de ferro presentes no minério como impureza. A experimentação fatorial completa de dois níveis foi utilizada para estabelecer os principais fatores que influenciam na remoção de ferro. Com a amostra do caulim de S. Silveira (Lácio Norte, Itália), testes de lixiviação do minério em estudo foram realizados utilizando tiouréia em ácido sulfúrico à pressão atmosférica. Os testes de lixiviação foram planejados por experimentos fatoriais de forma sequencial para estabelecer o efeito da tiouréia sobre o processo de remoção de ferro. A partir da análise dos resultados experimentais foi possível determinar os efeitos principais e de interação dos fatores investigados, como a concentração de tiouréia e ácido sulfúrico, temperatura e tempo de tratamento. A tiouréia tem um efeito positivo no processo de remoção de ferro, embora sob as condições experimentais investigadas. O aumento das concentrações de tiouréia acima de 5-10 g/l não melhora o processo de remoção de ferro, embora acima da concentração mínima de 3 g/l a tiouréia seja eficaz. Com base nos resultados obtidos nos dois experimentos foi encontrada a resposta do processo (rendimento de extração de ferro) em função da concentração de tiouréia e do tempo de tratamento, que representam os dois principais parâmetros operacionais. Os resultados experimentais mostram a viabilidade técnica deste processo para a remoção de ferro do caulim utilizado nos

ensaios experimentais. O autor do estudo aqui relatado pretende ampliar os experimentos considerando tanto o efeito da tiouréia sobre outros tipos de minerais como os problemas ambientais ligados ao tratamento dos resíduos durante o processo.

Maiolo et al. (2007) realizaram um estudo para determinar a efetividade da tiouréia como agente clareador comparado com o peróxido de hidrogênio; e também quantificar a eficácia da mistura de tiouréia e peróxido de hidrogênio no clareamento de dentes manchados com sangue. A metodologia foi dividida em duas partes (A e B). Para tal, na parte A, eles fizeram testes espectrofotométricos para verificar o afeito clareador. Para tal misturaram células sanguíneas na proporção de 1:40 com água destilada para produzir hemólise. Foram centrifugadas a 35.000 rpm por uma hora para sedimentar as células vermelhas da solução de hemoglobina. As células flutuantes foram jogadas fora com uma pipeta, obtendo uma solução limpa de hemoglobina. Uma diluição de hemoglobina em 1:400 foi utilizada no estudo do espectrofotômetro, e o pico de absorbância foi identificado na faixa visível. Uma solução de meta-hemoglobina pura foi preparada dissolvendo-se 1,35 mg em 10 ml de água destilada. A solução de meta-hemoglobina marrom escura resultante foi diluída em 1:400 e o espectro absorção visível foi determinado. O efeito de adicionar 0,1M de tiouréia aquosa, 0,1M de tiouréia acidificada e 30% de peróxido de hidrogênio em 8 tubos de ensaio contendo 2 ml de hemoglobina e meta-hemoglobina diluída na porção de 1:400 foi avaliado. Na parte B da metodologia, foram utilizados 5 dentes pré-molares uniradiculares, sendo realizada a abertura coronária e irrigação com solução salina estéril, sem utilizar nenhuma solução com efeito clareador, seguido pelo tratamento de canal. Os dentes foram imersos em células vermelhas sanguíneas e centrifugados a 5500 rpm, duas vezes por dia por 30 minutos, durante três dias consecutivos. Nesse ínterim, os dentes foram estocados a 37°C e 100% de umidade relativa. Os dentes foram seccionados longitudinalmente, para obter as amostras de dentina com 1 mm de espessura, sendo importante garantir que todos tivessem a mesma medida com uma única variação sendo as cores. As amostras de dentina foram imersas em tiouréia acidificada, tiouréia aquosa, peróxido de hidrogênio, hipoclorito (NaOCl) e água destilada. O tratamento clareador constou de 3 etapas. Na primeira, as amostras foram imersas em um dos agentes clareadores testados por 5 minutos, secados com papel absorvente, sendo medidas a reflexão e absorbância da

luz. Então foram imersos novamente no agente clareador por 60 segundos, secos, mas mantidos úmidos, sendo avaliados novamente. Este procedimento foi repetido com o terceiro agente e mensurado após 1 hora e repetido por 24 horas. Este procedimento foi reproduzido 10 vezes para cada agente clareador com 4 amostras de dentina, sendo uma delas com peróxido de hidrogênio, como o controle positivo, e a outra com água destilada como controle negativo. 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 meta-hemoglobina. A tiouréia acidificada reduziu o espectro de absorção da hemoglobina em 55% e quase 100% na meta-hemoglobina. O resultado obtido usando espectrofotômetro e densitômetro de reflexão foi analisado usando o teste de diferença mínima significativa e/ou teste de análise de variância ANOVA. Os resultados da “parte A” mostraram que soluções de hemoglobina e meta-hemoglobina imersas em peróxido de hidrogênio 30% como controle positivo teve como resultado deixá-la incolor, mostrando ser eficaz agente clareador. Água destilada como controle negativo não teve efeito na cor em ambas as hemoglobina e meta-hemoglobina. Os resultados da “parte B” mostraram que a solução de tiouréia acidificada, pela alta permeabilidade nas células, reduziu muito a cor das manchas de hemoglobina e meta-hemoglobina em faixa visível (330-760 nm), sendo que a tiouréia aquosa não teve efeito. Concluíram que os regimes de clareamento com tiouréia acidificada combinada com peróxido de hidrogênio foi mais efetivo se comparado com peróxido de hidrogênio sozinho. O maior efeito foi obtido quando a amostra foi tratada previamente com tiouréia acidificada seguido por peróxido de hidrogênio.

Abdel-Halima e Al-Deyaba (2013) verificaram o clareamento do tecido de algodão num processo simples e econômico, utilizando um sistema de clareamento constituído por peróxido de hidrogênio ativado com tiouréia. As fibras naturais de algodão, mesmo após lavagem contém ainda substâncias que resultam em amarelamento, que pode estar relacionada aos pigmentos da flor de algodão, solo e influência do clima. Além disso, os tecidos sofrem a contaminação de substâncias durante o processamento, tais como óleo lubrificantes, alcatrões, gorduras das máquinas de colheitas, descaroçamento, fiação e tecelagem. O tingimento e outros processos de acabamento requerem a remoção desses pigmentos contidos nos tecidos. Para tal, diferentes ensaios de clareamento foram realizados com diversas

concentrações de peróxido de hidrogênio e as concentrações de tiouréia, bem como a temperatura do meio. Os autores concluíram que o tecido de algodão foi clareado com índice de brancura satisfatória, além de razoável resistência à tração, quando o tratamento do tecido foi realizado em um banho de clareamento contendo 6 g/l de peróxido de hidrogênio 1,5 g/l de tiouréia. Essas condições foram consideradas ótimas para levar a conclusão do processo de clareamento em um período de 1 hora. As concentrações mais baixas da tiouréia prolongaram a duração de clareamento, enquanto concentrações mais altas do ativador causaram uma destruição prematura dos espécimes de oxigênio reativos e um pior índice de clareamento.

3 PROPOSIÇÃO

O objetivo desse estudo foi avaliar o efeito da tiouréia como catalisador do peróxido de hidrogênio no clareamento de agentes cromógenos, geralmente responsáveis pelo manchamento dental.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Delineamento experimental

4.1.1 Fatores em estudo

Concentração de tiouréia em 6 níveis.

- Tiouréia a 0%
- Tiouréia a 0,05%
- Tiouréia a 0,125%
- Tiouréia a 0,25%
- Tiouréia a 0,375%
- Tiouréia a 0,425%

4.1.2 Unidades experimentais

Soluções contendo corantes, peróxido de hidrogênio e tiouréia em concentrações variadas.

4.1.3 Variáveis de resposta

- Variação de cor da solução
- Concentração de peróxido de hidrogênio residual

4.2 Preparo da solução de tiouréia

Para a catálise do peróxido de hidrogênio foi preparada uma solução aquosa de tiouréia a 5% (p/v), dissolvendo-se 5 g de tiouréia (Dinâmica, Diadema, SP, Brasil) em 100 ml de água tipo I (ultra pura). Essa concentração foi determinada por testes prévios com soluções em diversas concentrações, dentro da metodologia empregada.

4.3 Preparo do corante

Para que o efeito clareador pudesse ser mensurado, uma solução escura contendo variados corantes foi preparada a partir de diversas substâncias conhecidamente causadoras de manchamento dental, como o café, fumo e vinho.

Inicialmente preparou-se a solução aquosa de tabaco (*Nicotiana tabacum* L.) misturando 85g de tabaco picado em fatias de no máximo 5 mm em 3400 ml de água ultrapura. A solução ficou em agitação por 2 horas através de um agitador mecânico sobre uma placa de aquecimento a uma temperatura de 60°C. A seguir a solução foi filtrada para remover a porção sólida do tabaco. Ela foi misturada a 3400 ml de vinho tinto seco (Sangue de Boi, Aurora, Bento Gonçalves, RS, Brasil). Dentro dessa mistura foi dissolvido 391 g de café solúvel (Nescafé, Nestle, Araras, SP, Brasil). A solução ficou em agitação novamente por 30 minutos, sendo filtrada posteriormente com filtro de papel (Jovita, Celupa Industrial, RS, Brasil). A solução preparada foi armazenada em temperatura ambiente.

4.4 Divisão dos Grupos experimentais

Para determinação da efetividade da adição de tiouréia ao peróxido, quantidades padronizadas da solução de corantes e peróxido de hidrogênio foram

misturadas, as quais foram associadas a diferentes volumes da solução de tiouréia, resultando em seis grupos, sendo um controle e 5 experimentais, conforme descrito a seguir:

T 0% (Controle) – 20 ml da solução corante foi associada a 60 ml de uma solução de peróxido de hidrogênio a 54%, sendo adicionado água ultra pura o suficiente para o volume final de 100 ml;

T 0,05% - 20ml da solução corante foi associada a 60 ml de uma solução de peróxido de hidrogênio a 54% e 1 ml de solução de tiouréia a 5%, sendo adicionado água ultra pura o suficiente para o volume final de 100 ml. A concentração final de tiouréia na mistura foi 0,05% (p/v);

T 0,125% - 20 ml da solução corante foi associada a 60 ml de uma solução de peróxido de hidrogênio a 54% e 2,5 ml de solução de tiouréia a 5%, sendo adicionado água ultra pura o suficiente para o volume final de 100 ml. A concentração final de tiouréia na mistura foi 0,125% (p/v);

T 0,25% - 20ml da solução corante foi associada a 60 ml de uma solução de peróxido de hidrogênio a 54% e 5 ml de solução de tiouréia a 5%, sendo adicionado água ultra pura o suficiente para o volume final de 100 ml. A concentração final de tiouréia na mistura foi 0,25% (p/v);

T 0,375% - 20 ml da solução corante foi associada a 60 ml de uma solução de peróxido de hidrogênio a 54% e 7,5 ml de solução de tiouréia a 5%, sendo adicionado água ultra pura o suficiente para o volume final de 100 ml. A concentração final de tiouréia na mistura foi 0,375% (p/v);

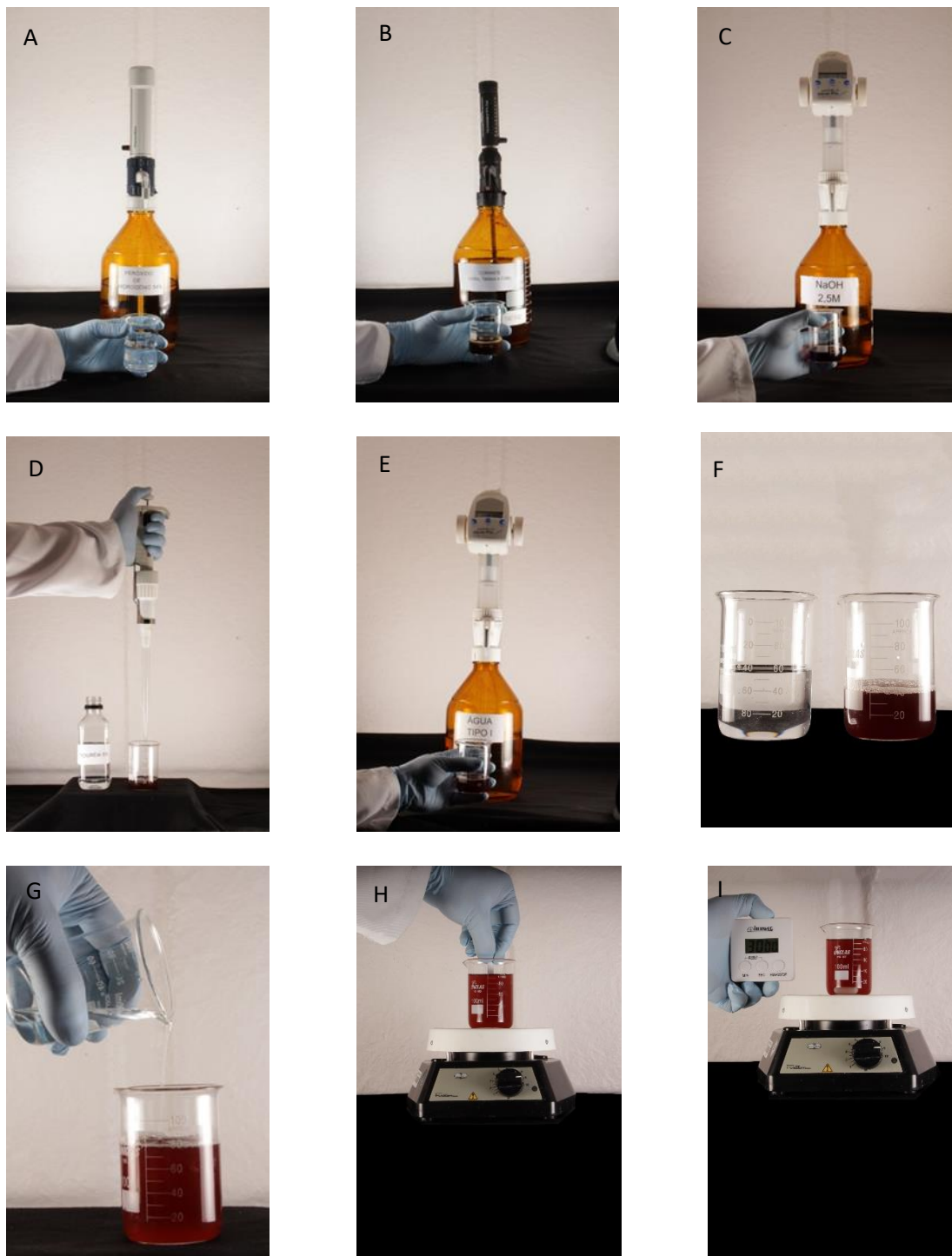
T 0,425% - 20ml da solução corante foi associada a 60 ml de uma solução de peróxido de hidrogênio a 54% e 8,5 ml de solução de tiouréia a 5%, sendo adicionado água ultra pura o suficiente para o volume final de 100ml. A concentração final de tiouréia na mistura foi 0,425% (p/v).

4.5 Realização dos experimentos em soluções contendo cromógenos

Em todos os grupos a concentração final de peróxido de hidrogênio foi 35% e o pH foi ajustado para 7, empregando uma solução de hidróxido de sódio a 2,5 M. Os volumes necessários de solução de hidróxido de sódio a 2,5 M em cada grupo foram determinados previamente em um estudo piloto, para que o pH final da mistura fosse exatamente 7. A reação em cada grupo foi repetida 10 vezes. A temperatura da sala foi padronizada em 24°C. Antes do início da reação, o peróxido era dosado em um frasco Becker de 100 ml, enquanto o corante, solução de hidróxido de sódio, e tiouréia eram dosados em outro. No momento do início do processo, as duas soluções eram misturadas e um cronômetro acionado. Dentro do frasco foi colocada uma barra magnética, sendo posicionado sobre um agitador magnético (Fisatom, São Paulo, SP, Brasil) a uma velocidade de 100 rpm.

A Figura 1 mostra a sequência de manipulação das soluções. As soluções de corante, peróxido de hidrogênio e hidróxido de sódio e a água ultra pura foram dosadas utilizando buretas automáticas (Digital Burette Titrator Pro, VWR international, Lovânia, Geldenaaksebaan, Bélgica). A solução de tiouréia foi dosada utilizando pipetas automáticas de 1, 5 e 10 ml (LM 5000, Labmate soft, Varsóvia, Polônia).

Figura 1 - Coleta e ajustes da solução



Legenda: A) Dosagem peróxido de hidrogênio; B) Dosagem corante; C) Dosagem do NaOH; D) Dosagem da tiouréia; E) Dosagem água tipo I; F) Frascos lado a lado antes da mistura; G) Mistura do peróxido com os demais reagentes; H) Barra magnética sendo posicionada dentro do frasco; I) Frasco posicionado sobre o agitador magnético, acionando-se um cronômetro para controle do tempo.

Fonte: Elaborado pelo autor.

4.6 Avaliação do efeito clareador

Para tal foi empregado um espectrofotômetro colorimétrico (CM-5, Konica Minolta Inc, Tokyo, Japão) que permite a leitura de cor de soluções colocadas dentro de cubetas de vidro com percurso óptico de 10 mm (Figura 2A). O aparelho foi utilizado no modo de transmitância, sendo ajustado para o iluminante padrão D65. O aparelho foi calibrado para a transmitância 100% e 0%, utilizando respectivamente uma cubeta preenchida por água e um anteparo opaco (Figura 2B e 2C). A seguir uma amostra da solução a ser analisada foi coletada e levada para a cubeta, a qual foi posicionada dentro do suporte de leitura do aparelho (Figura 2D e 2E). Após 30 minutos, a solução encontrava-se mais clara, sendo uma amostra coletada e a leitura da cor repetida (Figura 2F). O software Spectramagic NX forneceu uma curva de transmitância e calculou as coordenadas cromáticas L^* , a^* e b^* , assim como a variação da sensação de cor (Figura 2G).

No sistema CIE Lab, o eixo L^* representa a luminosidade, variando de 0 (preto absoluto) a 100 (branco absoluto). O eixo a^* representa a variação do vermelho (a^* positivo) a verde (a^* negativo), enquanto o eixo b^* representa a variação do amarelo (b^* positivo) ao azul (b^* negativo), ambos variando de +120 a -120. A variação da sensação de cor (ΔE) entre a leitura inicial e leitura final foi calculada usando a fórmula descrita a seguir:

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

Figura 2 - Avaliação da cor da solução utilizando o espectrofotômetro



Legenda: A) Espectrofotômetro Colorimétrico CM-5; B) Calibração da transmitância zero utilizando um anteparo opaco; C) Calibração da transmitância máxima de luz com cubeta preenchida por água; D) Preenchimento da cubeta para leitura da cor inicial; E) Cubeta sendo posicionada no suporte de leitura; F) Aspecto da cor da solução no início e após 30 minutos da reação. G) Software para mensuração de cor mostrando a curva espectral para a leitura inicial e final e cálculo do ΔE .

Fonte: Elaborado pelo autor.

4.7 Determinação da concentração de peróxido de hidrogênio

Imediatamente após a leitura inicial da cor, procedimento este que demorava cerca de 5 segundos, com auxílio de uma pipeta de 100 µl foi recolhido 0,91 µl da solução presente dentro da cubeta, a qual foi colocada dentro de um Becker de 50 ml e pesada em balança de precisão (XP204, Mettler Toledo, Columbus, OH, EUA). Dentro desse Becker foi inserido uma barra magnética e adicionados 20ml de uma solução de ácido sulfúrico a (H₂SO₄) a 1 M. Ele foi levado sobre um agitador magnético e a solução titulada utilizando permanganato de potássio (KMnO₄) a 0,1 N (0,02 mol/l). Um titulador automático (HI 902C1-02, Hanna Instruments, Carrollton, Texas, USA) foi utilizado. O ponto final foi determinado potenciometricamente utilizando um eletrodo Redox (HI 3131B, Hanna Instruments, cidade, estado, USA). O método utilizado baseia-se na reação de permanganatometria conforme a fórmula a seguir:



A solução de permanganato de potássio foi padronizada utilizando a solução de oxalato de sódio oxalato de sódio (Na₂C₂O₄) a 0,67% (p/v). Para tal, 25 ml da solução de oxalato e 25 ml da solução de ácido sulfúrico foram levados ao frasco do titulador. A titulação foi feita automaticamente pelo aparelho que injetou a solução de permanganato de potássio. A figura 3 mostra a mensuração do peróxido de hidrogênio. Foi então calculado o fator de correção, que indicou se a solução de permanganato estava mais ou menos concentrada do que o padrão, e entrou no cálculo da concentração de peróxido. A concentração de peróxido (p/p) foi calculada com a seguinte fórmula:

$$C = \frac{V \times 1,701 \times Fc \times 100}{m}$$

Onde:

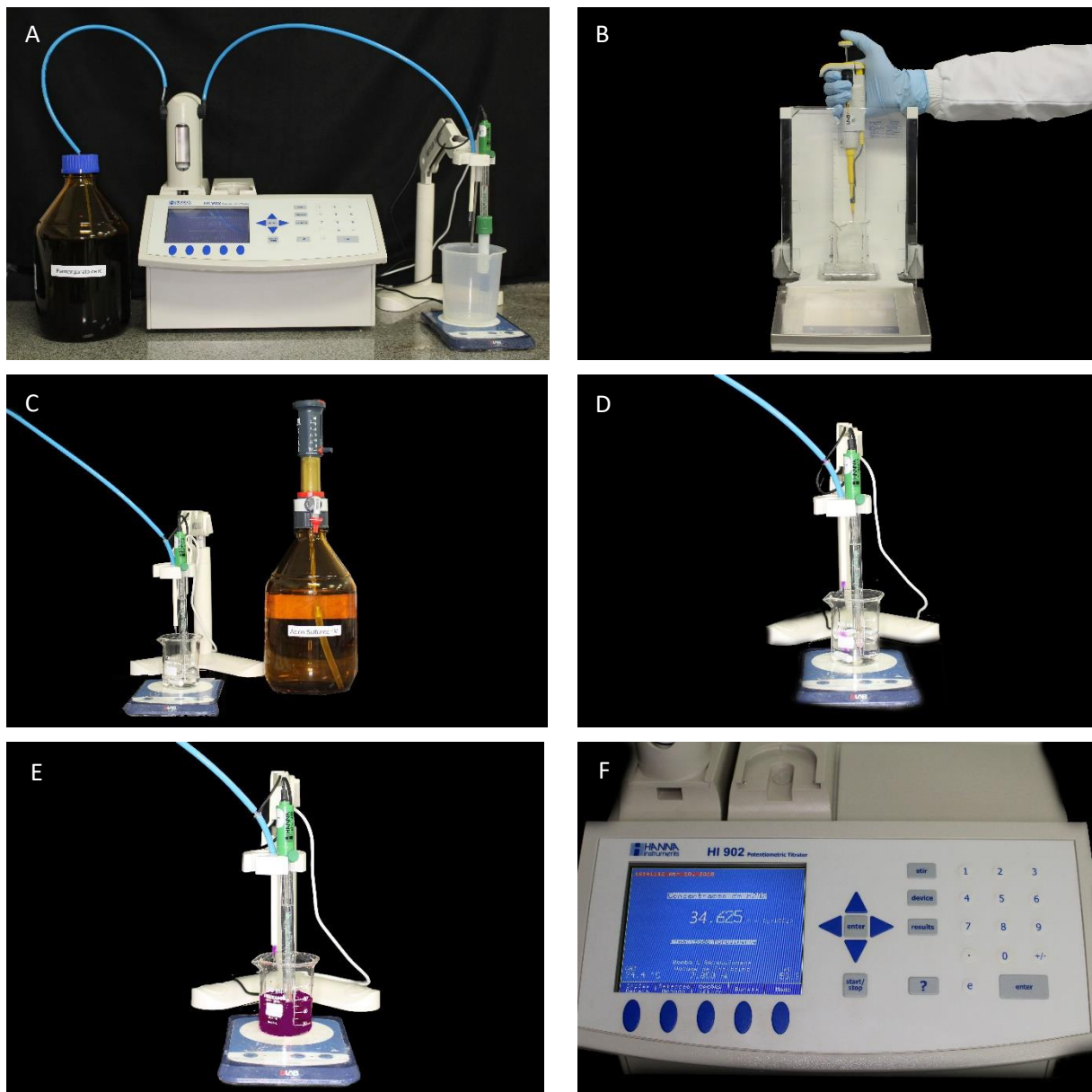
C = concentração (p/p) de peróxido de hidrogênio;

V = volume de permanganato de potássio gasto na titulação em mililitros;

Fc = fator de correção;

m = massa da amostragem em miligramas.

Figura 3 - Mensuração da concentração do peróxido de hidrogênio



Legenda: A) Titulador automático; B) Pesagem da amostra da solução dentro de um Becker; C) Solução de ácido sulfúrico; D) Injeção de permanganato; E) Determinação do ponto final; F) Leitura da concentração.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Após 30 minutos do início da reação, uma nova amostra da solução foi coletada e a concentração de peróxido novamente determinada. O percentual de consumo de peróxido pela reação foi calculado, considerando-se a concentração inicial como 100%.

4.8 Planejamento estatístico

Segundo a proposta do estudo, as seguintes hipóteses de nulidade foram formuladas:

H_{0a} - A adição de tiouréia não influenciou no efeito clareador do peróxido de hidrogênio.

H_{0b} - A adição de tiouréia não influenciou na redução da concentração de peróxido de hidrogênio durante o clareamento.

A distribuição normal dos dados foi avaliada pelo teste de Kolmogorov-Smirnov. Os dados de variação de cor e percentual de redução da concentração de peróxido foram analisados utilizando a análise de variância (ANOVA) um fator, seguido pelo teste de Tukey. A correlação dos dados de variação de cor e redução da concentração de peróxido foram avaliados pelo teste de Pearson.

5 RESULTADO

5.1 Variação da cor (ΔE)

Na Tabela 1 observam-se os resultados do teste ANOVA a um fator para a variação de cor, indicando a presença de diferenças estatisticamente significantes entre os grupos.

Tabela 1 – Resultado do teste ANOVA para a comparação entre os grupos

	SQ	GL	QM	F	P
Grupos	22015,07	6	3669,18	254,805	0,00001*
Erro	907,2	63	14,4		

Legenda: *Diferença significativa.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os resultados do teste de Tukey podem ser observados na Tabela 2. Constata-se que quase todos os grupos, exceto o T 0,05%, mostraram variação de cor significativamente maior em relação ao grupo controle. A maior média foi observada para o grupo T 0,125%.

Tabela 2 - Dados de média e desvio padrão dos valores de variação de cor (ΔE) após o experimento e resultados do teste de Tukey

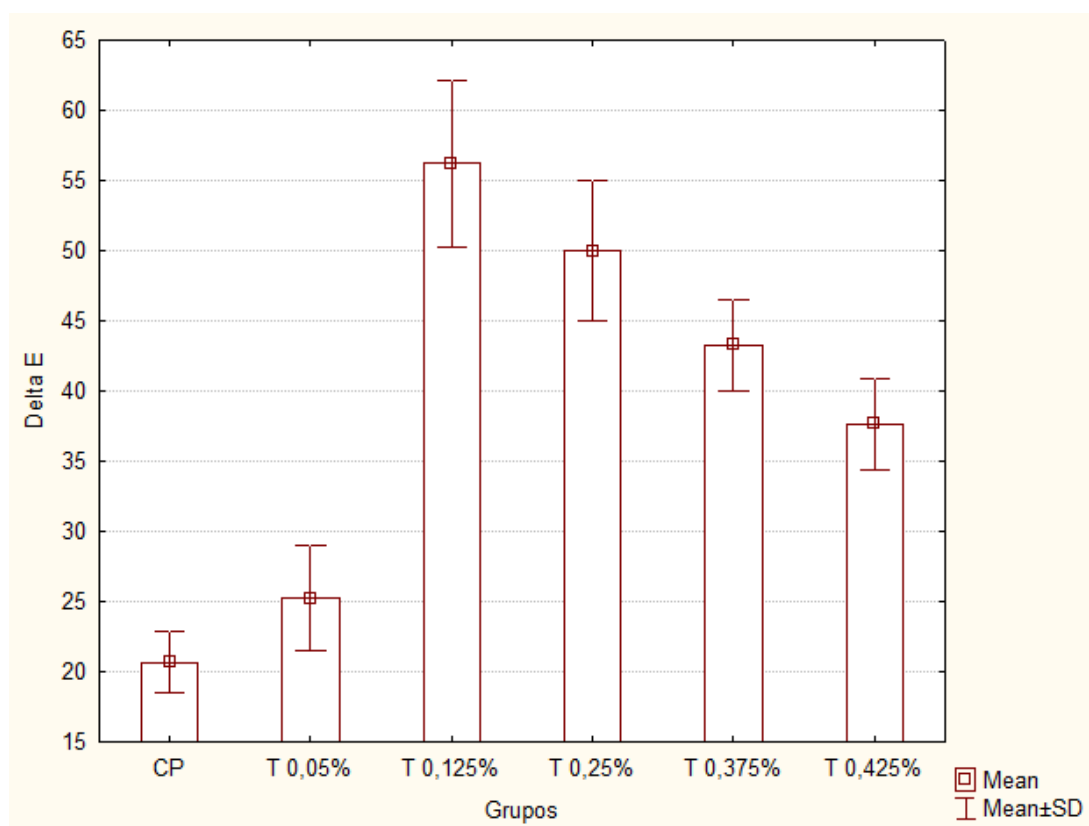
Grupos	Média	Desvio Padrão	Conjuntos homogêneos*
T 0% (controle)	20,68	$\pm 2,14$	A
T 0,05%	25,24	$\pm 3,71$	A
T 0,425%	37,65	$\pm 3,28$	B
T 0,375%	43,29	$\pm 3,24$	C
T 0,25%	50,01	$\pm 5,04$	D
T 0,125%	56,23	$\pm 5,92$	E

Legenda: * Grupos acompanhados das mesmas letras não apresentam diferenças significantes.

Fonte: Elaborado pelo autor.

As médias da variação de cor (ΔE) para todos os grupos estão apresentadas na Figura 4.

Figura 4 - Médias de variação de cor (ΔE) e desvio-padrão obtidos para os grupos testados



Fonte: Elaborado pelo autor.

5.2 Concentração de peróxido de hidrogênio

Na Tabela 3 observam-se os resultados do teste ANOVA a um fator para a porcentagem da redução da concentração de H_2O_2 , indicando a presença de diferenças estatisticamente significantes entre os grupos.

Tabela 3 - Resultado do teste ANOVA para a o percentual de redução da concentração de peróxido

	SQ	GL	QM	F	p
Grupos	159,97	5	31,99	32,45	0,00001*
Erro	53,23	54	0,98		

Legenda: * Diferença significativa.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os resultados do teste de Tukey podem ser observados na Tabela 4. Os grupos (T 0,125%) e (T 0,25%) mostraram uma redução na concentração de peróxido significativamente maior que o controle. Não foram constatadas diferenças significativas junto do grupo controle (T 0%) e os grupos T 0,05% e T 0,425%. Também não foram observadas diferenças significativas entre o grupo T 0,425% e o grupo T 0,375%.

Tabela 4 – Resultados das médias do percentual de redução da concentração de peróxido e do teste de Tukey.

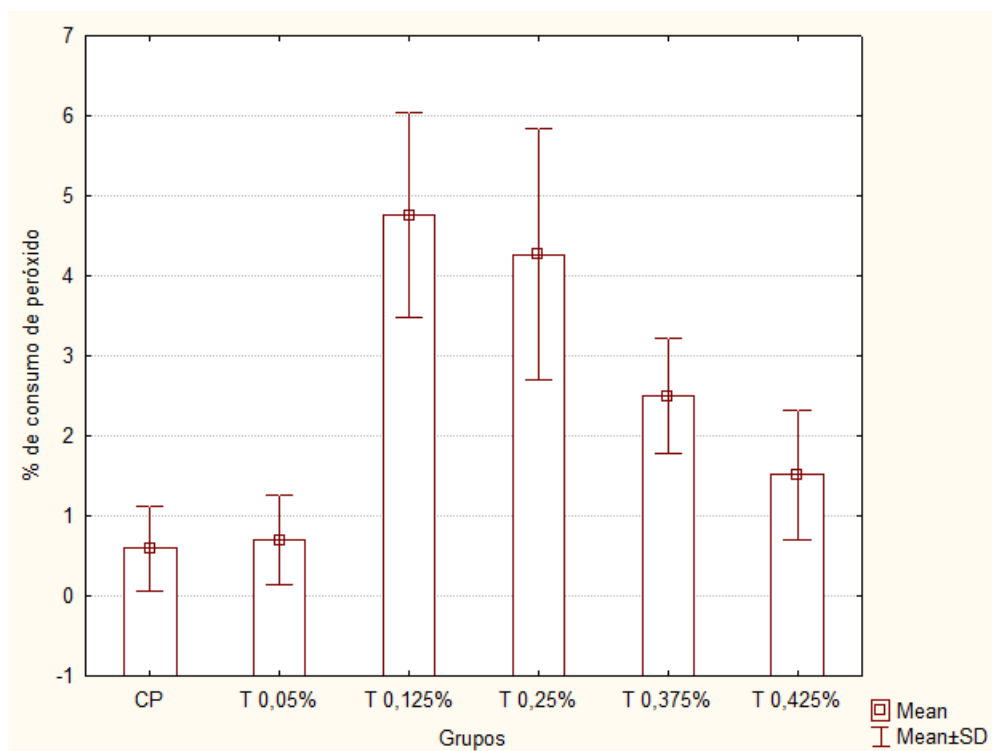
Grupos	%	DP	Conjuntos Homogêneos*	
T 0% (Controle)	0,59	±0,53	A	
T 0,05%	0,70	±0,56	A	
T 0,425%	1,51	±0,81	A	B
T 0,375%	2,50	±0,72		B
T 0,25%	4,26	±1,57		C
T 0,125%	4,76	±1,28		C

Legenda:* Os grupos acompanhados das mesmas letras não apresentam diferenças significantes.

Fonte: Elaborado pelo autor.

As médias da porcentagem da redução da concentração de H_2O_2 estão apresentadas na Figura 5.

Figura 5 - Médias do percentual da redução da concentração de H_2O_2 para os grupos testados

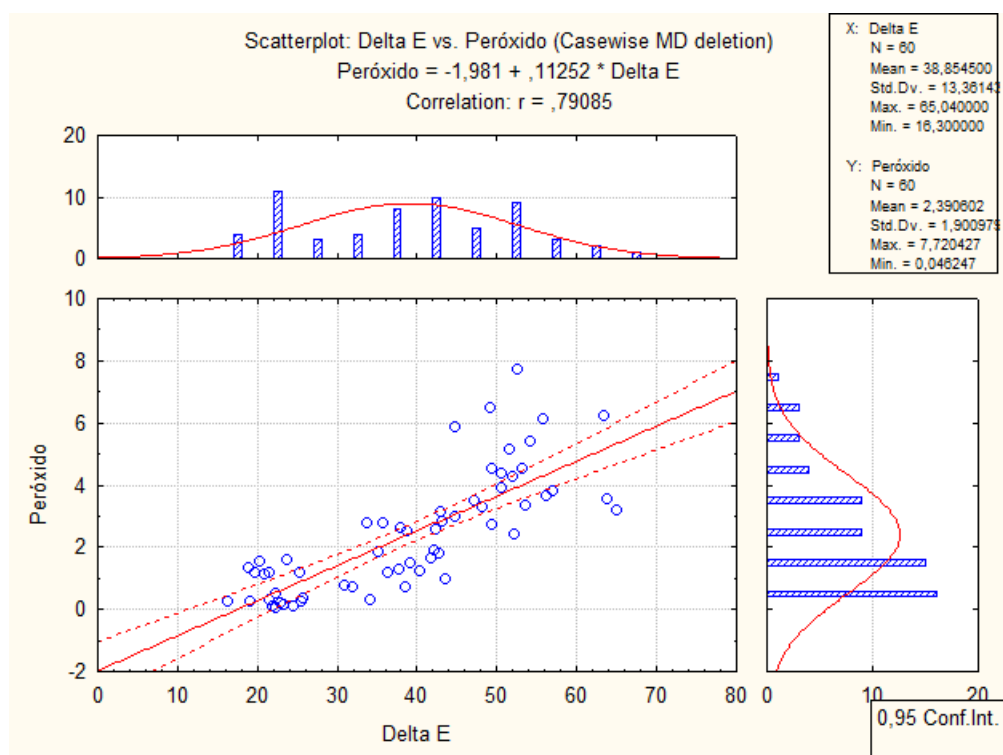


Fonte: Elaborado pelo autor.

5.3 Correlação

Os resultados do teste de correlação podem ser observados na Figura 6. Um valor de $r=0,79$ foi observado, indicando uma forte correlação positiva entre o efeito clareador e o consumo de peróxido.

Figura 6 - Resultados do teste de correlação



Fonte: Elaborado pelo autor.

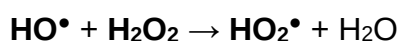
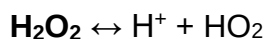
6 DISCUSSÃO

Quando a luz incide sobre um objeto ela pode ser absorvida por ele, transmitida ou refletida. A luz visível refletida é capaz de estimular as células fotossensíveis da retina, sendo percebida pelos observadores como uma sensação de cor. A cor dos objetos é resultante da interação da luz incidente, proveniente do ambiente, com a matéria que constitui a estrutura que está sendo observada (Paul et al., 2002). Nos objetos de cores escuras, a maior parte da luz é absorvida, enquanto que naqueles mais claros, predomina a reflexão da luz (Torres et al., 2007). A absorção da luz está ligada à presença de uma estrutura molecular complexa, com duplas ligações químicas conjugadas (Feinman et al., 1991). As porções das moléculas responsáveis pela absorção da luz são chamadas de cromóforos (Greenwall, 2001). Por razões diversas, pode-se desejar modificar a cor dos objetos, estruturas ou materiais, tornando-os mais claros. Esse procedimento, chamado clareamento, consiste basicamente na modificação dos cromóforos através de um processo químico. Durante essa modificação moléculas mais simples são formadas, as quais absorvem menos luz, sendo assim percebida pelos observadores como mais claras (Torres et al., 2007).

O processo de clareamento pode se dar através de reações de oxidação ou redução dos cromóforos. As reações de oxido-redução envolvem a transferência de elétrons. Denomina-se oxidação a perda de elétrons ou o aumento no estado oxidativo de uma molécula, átomo ou íon, enquanto redução é o ganho de um elétron ou diminuição no estado oxidativo. É chamado oxidante ou redutor uma substância que promova esse efeito em outras moléculas. O clareamento oxidativo utiliza agentes oxidantes, os quais podem ser divididos naqueles a base de peróxido e aqueles a base de cloro. Como principal representante do primeiro temos o peróxido de hidrogênio, enquanto do segundo temos o hipoclorito de sódio (Aschheim, Dale, 2001).

A decomposição da molécula do peróxido resulta na formação de espécies reativas de oxigênio, que são considerados radicais livres. Estes são átomos, moléculas ou íons com elétrons não pareados na camada de valência. Eles interagem com os cromóforos resultando em sua quebra, consequentemente clareando o material tratado. Em solução pura, a molécula do peróxido está em equilíbrio com os

prótons (H^+) e o ânion peridroxila (HO_2^-), com se observa na equação a seguir, o que explica sua acidez, resultando em um pH próximo a 4,0 (Evans, Uri, 1949; Brooks, Moore, 2000; Young et al., 2012):



Na segunda equação descrita acima observa-se que o ânion peridroxila formado podem reagir com mais peróxido de hidrogênio e levar à formação dos radicais livres peridroxila ($HO_2^\bullet$) e hidroxila($HO^\bullet$), 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, como se observa na terceira equação (Goldstein, Garber, 1995).

No caso do hipoclorito de sódio, a sua decomposição resulta na produção de ácido hipocloroso, que é uma espécie reativa com alto poder oxidante. Com relação ao clareamento redutivo, ele se baseia no fato de que algumas substâncias, ao serem reduzidas, tornarem-se transparentes (Maiolo et al., 2007). O dióxido de enxofre é um dos mais tradicionalmente utilizados. Contudo, o efeito clareador redutivo por si não é muito estável, pois o oxigênio atmosférico é capaz de reoxidar o cromóforo reduzido, restaurando sua cor (Arifoglu et al., 1992).

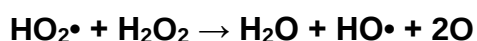
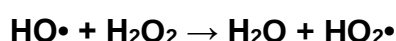
A tiouréia é um composto sulfurado redutor com alto potencial industrial, em diversos processos de produção (Cegarra et al., 1988). A reação da tiouréia com o peróxido de hidrogênio sob certas condições produz um poderoso agente clareador redutor, o dióxido de tiouréia, que é rotineiramente usado na indústria têxtil (Arifoglu et al., 1992). Uma adequada proporção entre tiouréia e peróxido de hidrogênio é necessário para amplificar seus efeitos (Abdel-Halima, Al-Deyaba, 2013).

Quando associada ao peróxido de hidrogênio, acredita-se que a ativação do peróxido de hidrogênio por ela ocorra via mecanismo de formação de radicais livres, em que o primeiro passo é a formação de um complexo intermediário de peróxido de hidrogênio-tiouréia, que simultaneamente se decompõe para formar radicais livres

hidroxila, como mostrado abaixo (Abdel-Halima, Al-Deyaba, 2013):



Estes radicais hidroxila reagem com peróxido de hidrogênio para formar radicais perihidroxila, que por sua vez reagem com mais peróxido de hidrogênio para formar mais radicais hidroxila e oxigênio remanescente.



No presente estudo, a associação da tiouréia com o peróxido de hidrogênio aumentou significativamente o efeito clareador em relação a quando apenas o peróxido foi utilizado (Tabela 2), rejeitando a hipótese de nulidade H_{0a} . Isso comprova o papel na tiouréia no aumento das espécies reativas, capazes de produzir a quebra dos cromóforos dos corantes café, tabaco e vinho, que estão associados ao manchamento dos dentes. Contudo, o efeito variou de acordo com a concentração utilizada, atingindo um máximo para a concentração de 0,125% de tiouréia. Na Figura 4 observa-se que o uso de concentrações maiores do que essa reduziu o efeito clareador, indicando existir um pico de efetividade. Sendo assim, a suposição de que o aumento da concentração resulta em aumento do efeito clareador não é plausível. Levando isso em conta, ao analisarmos o gráfico, constata-se uma diferença expressiva entre a concentração de 0,05% e 0,125%. Nesse intervalo, talvez existisse uma concentração que proporcionasse um resultado ainda mais expressivo do que a concentração de 0,125%, embora não tenha sido testada. Essa hipótese deverá ser analisada em estudos futuros.

Existem poucos estudos na odontologia analisando a influência da tiouréia no clareamento. Contudo, diversas pesquisas estão disponíveis em outras áreas, como no processamento têxtil do poliéster e clareamento de lã, ou ainda no clareamento de polpa de madeira para produção de papel, resultando em maior grau de brancura

(Abdel-Halima, Al-Deyaba, 2013). Um estudo avaliando o uso da associação tiouréia e peróxido na remoção de ferro do Caulim, evidenciou que existe um limite para a concentração de tiouréia no meio reacional, e que acima de 0,5% não melhorava o processo (Veglio, 1997), condizendo com os nossos resultados. Em nosso estudo, o pico ocorreu numa concentração de 0,125%, acima da qual o efeito foi reduzido.

Com relação ao consumo de peróxido durante a reação, diferenças significativas foram observadas em relação ao grupo controle, rejeitando a hipótese H_{0b} . Quando se compara o gráfico do efeito clareador com o gráfico de consumo do peróxido (Figuras 4 e 5), verifica-se visualmente uma correlação positiva, a qual foi confirmada pelo teste de Person (Figura 5). Isso indica que o aumento da concentração de tiouréia aumentou a quebra das moléculas de peróxido, o que possivelmente resultou no aumento da concentração de radicais livres, que foi responsável pelo maior efeito clareador (Abdel-Halima, Al-Deyaba, 2013). O uso da tiouréia aumentou 2,7 vezes o efeito clareado para uma solução de peróxido a 35%. Considerando que os géis clareadores disponíveis no mercado que utilizam essa concentração de peróxido já apresentam efeitos clinicamente satisfatórios (Auschill et al., 2005), o uso deste catalisador pode permitir uma redução do tempo de tratamento, ou ainda a utilização de géis menos concentrados, o que reduziria a agressividade do tratamento.

Estudos adicionais testando os efeitos da adição da tiouréia no clareamento de dentes, ou ainda o efeito desta na formulação de um gel clareador ainda precisam ser avaliados. Além disso, o potencial citotóxico da tiouréia na concentração testada, quando aplicada sobre os dentes, precisa ainda ser avaliada, empregando modelos in vitro de cultura de células, e outras metodologias. Caso esse catalisador seja comprovadamente eficiente em todos os testes, com baixa ou nenhuma toxicidade, formulações de géis clareadores devem ser desenvolvidas e testadas clinicamente, podendo contribuir para a evolução do conhecimento odontológico nessa área.

7 CONCLUSÃO

O uso da tiouréia aumentou significativamente o efeito clareador e o consumo do peróxido de hidrogênio durante a reação, com uma forte correlação positiva entre eles, tendo o máximo efeito sido constatado em 0,125%.

REFERÊNCIAS*

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.

Arifoglu MA, Marmer WN, Dudley RB. Reaction of thiourea with hydrogen peroxide: ¹³C NMR studies of an oxidative/reductive bleaching process. *Textile Res J*. 1992;62:6.

Aschheim KW, Dale BG. *Esthetic Dentistry: a clinical approach to techniques and materials*. 2 ed. St. Louis: Mosby; 2001. 606 p.

Attin T, Buchalla W, Wiegand A. Clinical issues of tooth whitening therapies. *Academy of Dental Materials. Proceedings of conference on Adhesion, ceramics and bleaching – a critical evaluation, São Paulo, Brazil. Transactions*. 2006;20:129-42.

Auschill TM, Hellwig E, Schmidale S, Sculean A, Arweiler NB. Efficacy, side-effects and patients' acceptance of different bleaching techniques (OTC, in-office, at-home). *Oper Dent*. 2005;30(2):156-63.

Banerjee A, Friedman J, inventors. Dental bleaching gel composition, activator system and method for activating a dental bleaching gel. US Patent 6,485,709, 2002

Baratieri LN, Junior SM, Andrada MAC, LCC V. *Clareamento dental*. São Paulo: Santos;1993.

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

Canepelle TMF, Torres CRG, Borges AB. Effects of dental bleaching on the color translucency and fluorescence properties of enamel and dentin. *Eur J Esthet Dent*. 2013 ;8(2):200-12.

Cegarra J, Gacen J, Caro M, Pepio M. Wool bleaching with thiourea dioxide. *J Soc Dyers Colour*. 1988;104:6.

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. 0022-3913(93)90239-K [pii] Pubmed PMID: 8455167

* Baseado em: International Committee of Medical Journal Editors Uniform Requirements for Manuscripts Submitted to Biomedical journals: Sample References [Internet]. Bethesda: US NLM; c2003 [atualizado 04 nov 2015; acesso em 25 jun 2017]. U.S. National Library of Medicine; [about 6 p.]. Disponível em: http://www.nlm.nih.gov/bsd/uniform_requirements.html

Dannacher JJ. Catalytic bleach: Most valuable applications for smart oxidation chemistry. *J Mol Catal A Chem*. 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).

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

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. Pubmed PMID: 1888902

Freedman B, inventor. Booster and activator composition for tooth-whitening agents. US Patent 20040191188A1; 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. Pubmed PMID: 8527200

Gaffar A, Fakhry-Smith S, inventors. Oral compositions having accelerated tooth whitening effect. US Patent 5648064A; 1997.

Goldstein RE, Garber DA. Complete Dental Bleaching. Chicago: Quintessence Books; 1995. 165 p

Greenwall L. Bleaching techniques in restorative dentistry. Martin Dunitz Ltd: London, UK; 2001. 269 p.

Hage H, Boer JW, Gaulard F, Maaijen K. Manganese and Iron Bleaching and Oxidation Catalysts. *Adv Inorg Chem*. 2013;65:36.

Hardman PK, Moore DL, Petteway GH. Stability of hydrogen peroxide as a bleaching agent. *Gen Dent*. 1985;33(2):121-2.

Jurema ALB, Souza MY, Torres CRG, Borges AB, Caneppele TMF. Effect of pH on whitening efficacy of 35% hydrogen peroxide and enamel microhardness. *J Esthet Restor Dent*. 2018;30(2):E39-E44:

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. Pubmed PMID: 17500162

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

Nestler B, inventor. Bleaching-active metal complexes US Patent 5,998,645; 1999.

Paul S, Peter A, Pietrobon N, Hämmerle CH. Visual and spectrophotometric shade analysis of human teeth. *J Dent Res*. 2002 Aug;81(8):578-82. PubMed PMID: 12147751

Taher AMM, Cates DM. Bleaching cellulose: Part I. A free radical mechanism. *AATCC Rev*. 1975;7(12):5.

Torres CRG, Borges AB, Kubo CH, Gonçalves SEP, Araújo RM, Celaschi S, et al. Clareamento dental com Fontes Híbridadas LED/LASER. São Paulo: Santos; 2007

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

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. doi: 10.2341/09-256-L Pubmed PMID: 20533628

Veglio F. Factorial experiments in the development of a kaolin bleaching process using thiourea in sulphuric acid solutions. *Hydrometallurgy*. 1997;45:181-97.

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 S9. PubMed PMID: 11908346

Xu B, Li Q, Wang Y. Effects of pH values of hydrogen peroxide bleaching agents on enamel surface properties. *Oper Dent*. 2011 Sep-Oct;36(5):554-62. doi:10.2341/11-045-1 Pubmed PMID: 21859312

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. DOI: 10.1016/j.jdent.2012.07.016S0300-5712(12)00203-5 [pii] Pubmed PMID: 22858526

Yuan L, Yang T, Liu Y, Hu Y, Zhao Y, Zheng J, et al. pH oscillations and mechanistic analysis in the hydrogen peroxide-sulfite-thiourea reaction system. *J Phys Chem A*. 2014 Apr 17;118(15):2702-8. DOI: 10.1021/jp500627z Pubmed PMID: 24661015

Zhao J, inventor. Whitening compound. United States of America. US Patent App. 10/644,612; 2005.

Zhou W, Peng K, Yang W, Wang M. Theoretical study on the oxidation mechanism of thiourea by hydrogen peroxide with water and hydroxyl assistance. *J Mol Struct*. 2008;850(1-3):121-6