



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PIAUÍ
CAMPUS UNIVERSITÁRIO MINISTRO PETRÔNIO PORTELLA
CENTRO DE CIÊNCIAS DA SAÚDE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS FARMACÊUTICAS

LOUISE CRISTINA FREITAS SARAIVA

DESENVOLVIMENTO DE UM CLAREADOR DENTAL À BASE DE CARVÃO
ATIVADO DE BABAÇU E ARGILA ATAPULGITA

TERESINA – PIAUÍ

SETEMBRO DE 2019

LOUISE CRISTINA FREITAS SARAIVA

**DESENVOLVIMENTO DE UM CLAREADOR DENTAL À BASE DE CARVÃO
ATIVADO DE BABAÇU E ARGILA ATAPULGITA**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Farmacêuticas da Universidade Federal do Piauí, sob orientação do Prof. Dr. Lívio César Cunha Nunes, para obtenção do título de Mestre em Ciências Farmacêuticas.

Coorientador: Prof. Dr. Raony Mólím de Sousa Pereira

TERESINA – PIAUÍ

SETEMBRO DE 2019

FICHA CATALOGRÁFICA
Universidade Federal do Piauí
Biblioteca Setorial do CCS
Serviço de Processamento Técnico

S243d Saraiva, Louise Cristina Freitas.
Desenvolvimento de um clareador dental à base de carvão ativado de babaçu e argila atapulgita / Louise Cristina Freitas Saraiva. – 2019.
94 f. : il.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Piauí, Programa de Pós-Graduação em Ciências Farmacêuticas, 2019.

Orientação: Prof. Dr. Lívio César Cunha Nunes.

Bibliografia

1. Clareamento Dental. 2. Adsorção. 3. Carvão Ativado. 4. Babaçu. 5. Argila Atapulgita. I. Título.

CDD 660.28

LOUISE CRISTINA FREITAS SARAIVA

**DESENVOLVIMENTO DE UM CLAREADOR DENTAL A BASE DE CARVÃO
ATIVADO DE BABAÇU E ARGILA ATAPULGITA**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Farmacêuticas da Universidade Federal do Piauí, sob orientação do Prof. Dr. Lívio César Cunha Nunes, para obtenção do título de Mestre em Ciências Farmacêuticas.

Coorientador: Prof. Dr. Raony Mólím de Sousa Pereira

Aprovada em: 30 / 08 / 2019

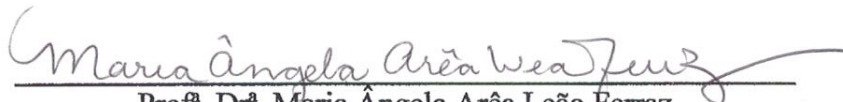
BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Raony Mólím de Sousa Pereira (Coorientador)
Universidade Estadual do Piauí



Prof. Dr. Ciro Gonçalves e Sá
Uninassau



Prof. Dr.ª Maria Ângela Arêa Leão Ferraz
Universidade Estadual do Piauí

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PIAUÍ

REITOR

Prof. Dr. José de Arimatéia Dantas Lopes

VICE-REITORA

Profa. Dra. Nadir do Nascimento Nogueira

PRÓ-REITORA DE ENSINO DE PÓS-GRADUAÇÃO

Prof. Dra. Regina Lúcia Ferreira Gomes

DIRETOR DO CENTRO DE CIÊNCIAS DA SAÚDE

Prof. Dr. Viriato Campelo

**COORDENADOR DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS
FARMACÊUTICAS**

Prof. Dr. Luciano da Silva Lopes

**VICE-COORDENADOR DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS
FARMACÊUTICAS**

Prof. Dr. André Luis Menezes Carvalho

DEDICATÓRIA

*Aos meus pais, Jair e Luziete, e ao meu irmão, Giorgio: é tudo por vocês e para vocês.
A todos os parentes e amigos que me acompanharam durante essa trajetória e torceram por mim.*

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal do Piauí e ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Farmacêuticas, pela oportunidade de me qualificar através dessa pós-graduação;

Ao professor Lívio César (UFPI), pela orientação e suporte dado desde o início do mestrado, por todo o empenho em compartilhar seus conhecimentos e sempre ajudar no que fosse preciso;

Ao meu coorientador Raony Môlim (UESPI), pela dedicação e por tamanho envolvimento nesse projeto, pelo acesso a parcerias incríveis e pelo enorme carinho;

À CAPES pela bolsa concedida;

Ao professor Edson Cavalcanti, do Departamento de Ciência dos Materiais (UFPI) pela disponibilização do laboratório e equipamentos e a todos os técnicos do departamento envolvidos na realização das análises;

Ao professor André Luís, do Departamento de Farmácia (UFPI) pela disponibilização do laboratório e equipamentos;

Ao professor Rômulo Magalhães, do Departamento de Engenharia Mecânica (UFPI) pela disponibilização do laboratório e equipamentos e ao técnico Jean pelo auxílio;

A professora Carla Verônica, do Departamento de Química (UFPI) pela disponibilização do laboratório e equipamentos e ao acadêmico Roger pelo auxílio;

A todos os colegas de laboratório do LITE (Laboratório de Inovação Tecnológica e Empreendedorismo) e do NTF (Núcleo de Tecnologia Farmacêutica) da UFPI;

Às técnicas de laboratório do Departamento de Farmácia (UFPI) Josany, Jéssica e Ana Paula, por todo o suporte dado em relação aos experimentos;

Aos queridos Sean, Naiane, Florêncio e Eduardo (UFPI) pelo auxílio com as análises;

Ao Instituto Federal do Piauí (IFPI), em nome do técnico Luan Ícaro pela realização das análises de DRX;

Ao Frigotil – Frigorífico de Timon S.A., em nome do Veterinário Responsável Franklin Freire, pela disponibilização dos dentes bovinos para realização do estudo pré-clínico;

À Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) pela disponibilização do laboratório e equipamentos para a realização do estudo pré-clínico;

À Humbelina Alves (Odontologia – UESPI), ao Lucas Mainardo (Odontologia – UNINOVAFAPI), à Millena Rocha (FORP – USP) e à Aila Cipriano (FOP – UNICAMP), pelo auxílio na realização do estudo pré-clínico.

E todos os demais que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

SUMÁRIO

LISTA DE ILUSTRAÇÕES.....	10
LISTA DE TABELAS.....	13
LISTA DE ABREVIATURAS, SÍMBOLOS E MEDIDAS.....	15
RESUMO.....	16
ABSTRACT	17
1 INTRODUÇÃO	18
2 OBJETIVOS	20
2.1. Objetivo geral	20
2.2. Objetivos específicos	20
3 REVISÃO DA LITERATURA	21
3.1. Clareamento dental	21
3.2. Carvão ativado de coco babaçu (<i>Orbignya sp.</i>).....	23
3.3. Argila atapulgita.....	26
REFERÊNCIAS	29
CAPÍTULO I	33
RESUMO.....	34
ABSTRACT	35
1 INTRODUÇÃO	36
2 METODOLOGIA.....	38
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
3.1. Revisão da literatura	39
3.2. Busca de patentes.....	43
4 CONCLUSÃO.....	46
REFERÊNCIAS	47
CAPÍTULO II.....	52
RESUMO.....	53
ABSTRACT	54
1 INTRODUÇÃO	55
2 METODOLOGIA.....	57
2.1. Preparo e ativação do carvão de coco babaçu	57

2.2. Preparo e ativação da atapulgita.....	58
2.3. Caracterização das matérias-primas	59
2.3.1. Difração de raios-X (DRX)	59
2.3.2. Área superficial.....	59
2.3.3. Teste de adsorção com azul de metileno	59
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	60
3.1. Caracterização das matérias-primas	60
3.1.1. Difração de raios-X (DRX)	60
3.1.2. Área superficial.....	62
3.1.3. Teste de adsorção com azul de metileno	65
4 CONCLUSÃO.....	70
REFERÊNCIAS	70
CAPÍTULO III	74
RESUMO.....	75
ABSTRACT	76
1 INTRODUÇÃO	77
2 METODOLOGIA.....	78
2.1. Formulação e preparo dos clareadores dentais	78
2.1.1. Formulação gel	78
2.1.2. Formulação pó	78
2.2. Estudo pré-clínico	79
2.2.1. Caracterização do estudo	79
2.2.2. Aspectos éticos	79
2.2.3. Delineamento experimental.....	79
2.2.4. Grupos experimentais	81
2.2.5. Confeção dos corpos de prova	81
2.2.6. Mensuração de cor.....	83
2.2.7. Mensuração da rugosidade superficial	84
2.2.8. Escovação artificial	85
2.2.9. Análise dos dados	86
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	86
3.1. Padrão cor	86

3.2. Padrão rugosidade.....	89
4 CONCLUSÕES.....	92
PERSPECTIVAS	92
REFERÊNCIAS	92

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

REVISÃO DA LITERATURA

Figura 1	Carbonização do coco babaçu para produção de carvão.	24
Figura 2	Diferença entre carvão comum e carvão ativado.	25
Figura 3	Foto de um dentifrício à base de carvão ativado.	25
Figura 4	Detalhes da estrutura cristalina da atapulgita.	26
Figura 5	Mapa ilustrativo da região de Guadalupe, PI/Brasil.	27

CAPÍTULO I

Quadro 1	Estudos envolvendo aplicações do carvão ativado obtido a partir do coco babaçu.	41
Quadro 2	Estudos envolvendo aplicações odontológicas do carvão ativado.	43
Quadro 3	Patentes relatando aplicação do carvão ativado de coco babaçu.	44
Quadro 4	Patentes relatando as aplicações odontológicas do carvão ativado e da atapulgita depositadas no WIPO e EPO.	45

CAPÍTULO II

Figura 1	Representação esquemática da ativação do carvão de babaçu.	58
Figura 2	Representação esquemática da ativação da argila atapulgita.	59
Figura 3	Difratograma de raios-X dos carvões natural e ativado obtidos a partir do coco babaçu.	61
Figura 4	Difratograma de raios-X da atapulgita natural e ativada termicamente.	62

Figura 5	Medidas da área superficial do carvão de coco babaçu natural e ativado.	63
Figura 6	Medidas do volume de poros do carvão de coco babaçu natural e ativado.	63
Figura 7	Medidas da área superficial da atapulgita natural e ativada.	64
Figura 8	Medidas do volume de poros da atapulgita natural e ativada.	65
Figura 9	Curva de calibração do azul de metileno a 664 nm.	66
Figura 10	Curva de concentração do azul de metileno ao longo do tempo durante contato com carvão de coco babaçu natural e ativado.	67
Figura 11	Imagem comparativa entre a solução de azul de metileno nos tempos de 0h e 4h após a adição do carvão ativado de coco babaçu.	68
Figura 12	Curva de concentração do azul de metileno ao longo do tempo durante contato com atapulgita natural e ativada termicamente.	69

CAPÍTULO III

Figura 1	Corpos de prova imersos em água destilada.	80
Figura 2	Fluxograma descritivo do delineamento experimental de acordo com os grupos utilizados.	80
Quadro 1	Produtos utilizados no experimento.	81
Figura 3	Matriz de teflon com blocos de dentes posicionados e incluídos em resina acrílica autopolimerizável incolor, durante o processo de polimerização.	82
Figura 4	Politriz mecânica.	82
Figura 5	Espectrofotômetro – Vita EasyShade®.	83
Figura 6	Equação do sistema CIEDE2000.	84
Figura 7	Rugosímetro – Surfcoorder SE1700.	85
Figura 8	Máquina automática de escovação.	86

- Figura 9** *Boxplot* das medidas de ΔE por grupo e tempo de escovação. 87
- Figura 10** *Boxplot* das medidas de rugosidade superficial por grupo e tempo de escovação. 90

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO I

Tabela 1	Número de artigos científicos publicados nas bases PubMed, Science Direct, Periódicos CAPES e SciELO por palavra-chave, entre os anos 2009 e 2019.	39
Tabela 2	Número de artigos científicos publicados nas bases PubMed, Science Direct, Periódicos CAPES e SciELO por palavra-chave, entre os anos 2009 e 2019.	40
Tabela 3	Número de artigos científicos publicados nas bases PubMed, Science Direct, Periódicos CAPES e SciELO por palavra-chave, entre os anos 2009 e 2019.	42
Tabela 4	Número de depósitos de patentes encontradas por termo de busca em cada base de dados tecnológica relacionando os termos carvão ativado/atapulgita/paligorsquita com o termo adsorção.	43
Tabela 5	Número de depósitos de patentes encontradas por termo de busca em cada base de dados tecnológica relacionando os termos carvão ativado e atapulgita ou paligorsquita.	44
Tabela 6	Número de depósitos de patentes encontradas por termo de busca em cada base de dados tecnológica relacionando os termos carvão ativado e atapulgita ou paligorsquita com termos de busca associados a aplicações odontológicas.	45

CAPÍTULO III

Tabela 1	Descrição das médias e desvios padrões dos valores de ΔE por grupo e tempo de escovação.	87
Tabela 2	Valor de p comparando o clareamento entre os tempos de 30 e 60 dias, de acordo com o teste de Wilcoxon.	88
Tabela 3	Descrição das médias (em μm) e desvios padrões dos valores de rugosidade superficial por grupo e tempo de escovação.	89

Tabela 4	Valor de p comparando a rugosidade superficial entre os tempos <i>baseline</i> e 30 dias, <i>baseline</i> e 60 dias, e 30 e 60 dias, de acordo com o teste de Wilcoxon.	91
-----------------	-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----

LISTA DE ABREVIATURAS, SÍMBOLOS E MEDIDAS

km	quilômetro
m	metro
cm	centímetro
mm	milímetro
µm	micrômetro
nm	nanômetro
rpm	rotações por minuto
h	hora
min	minuto
mL	mililitros
K	Kelvin
°C	graus Celsius
pH	potencial hidrogeniônico
meq	miliequivalentes
g	grama
mg	miligrama
INPI	Instituto Nacional da Propriedade Industrial
SciELO	Scientific Electronic Library Online
M	concentração molar
mol	mol
L	litro
mL	mililitro
Å	ångström
PI	Piauí
a.C.	antes de Cristo
OTC	<i>over-the-counter</i>
RM	rugosidade média
BS	<i>baseline</i>

Desenvolvimento de um clareador dental à base de carvão ativado de babaçu e argila atapulgita. LOUISE CRISTINA FREITAS SARAIVA. Orientador: Lívio César Cunha Nunes. Qualificação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Ciências Farmacêuticas. Centro de Ciências da Saúde. Universidade Federal do Piauí, 2019.

RESUMO

A estética bucal constitui um meio pelo qual se promove a melhora da autoestima e proporciona satisfação e bem-estar aos pacientes que a ela recorrem. Dentro desta área, destacam-se os tratamentos clareadores. Os fabricantes de produtos de higiene bucal estão constantemente desenvolvendo melhorias e novas abordagens para o clareamento dental, a fim de atender às exigentes expectativas dos pacientes e consumidores. Assim, este trabalho objetivou desenvolver um clareador dental à base de substâncias naturais e regionais, a saber, carvão ativado de babaçu e argila atapulgita. Foi realizada uma prospecção científica e tecnológica, em que foi possível constatar as propriedades adsorptivas de ambos os materiais, levando à alta possibilidade de incorporação em produtos clareadores e revelando um campo promissor para o desenvolvimento tecnológico, haja vista o baixo número de artigos e patentes envolvendo estes materiais no campo odontológico. Em outro momento, foi realizado um estudo de ativação, caracterização e avaliação da capacidade adsorptiva do carvão de babaçu e da argila atapulgita, visando o desenvolvimento de clareadores dentais. As análises de difração de raios-X (DRX), área superficial (BET) e o teste de adsorção com azul de metileno realizados puderam demonstrar e confirmar o poder de adsorção de ambos os materiais, especialmente quando eles foram submetidos à ativação, corroborando os dados encontrados no levantamento bibliográfico realizado. Estes resultados são altamente relevantes, ao passo que a capacidade adsorptiva desses materiais está altamente relacionada à capacidade de adsorver pigmentos, cromóforos e corantes responsáveis pela mudança de cor dos dentes. Um terceiro estudo realizou uma avaliação *in vitro* da efetividade de novas formulações clareadoras dentais à base de carvão ativado de babaçu e argila atapulgita. Infelizmente, ao realizar os testes de cor, não foram detectadas diferenças estatisticamente significativas entre os grupos avaliados. E, apenas no grupo do dentifrício convencional as diferenças estatisticamente significativas encontradas de rugosidade média refletiram-se em um aumento da rugosidade superficial, oferecendo um maior potencial de desgaste da superfície dos dentes em relação aos demais produtos estudados. Mais testes devem ser realizados para que se possa chegar a dados mais conclusivos.

Palavras-chave: clareamento dental, adsorção, carvão ativado, babaçu, atapulgita.

Development of a tooth whitening product based on babassu activated charcoal and attapulgite clay. LOUISE CRISTINA FREITAS SARAIVA. Advisor: Lívio César Cunha Nunes. Master's degree. Postgraduate Program in Pharmaceutical Sciences. Center for Health Sciences. Federal University of Piauí, 2019.

ABSTRACT

Oral aesthetics are a means by which self-esteem is improved and satisfaction and well-being provided to patients who resort to it. Within this area, highlight the tooth whitening treatments. Manufacturers of oral care products are constantly developing improvements and new approaches to tooth whitening to meet the demanding expectations of patients and consumers. Thus, this work aimed to develop a tooth whitening product based on natural and regional substances, namely babassu activated charcoal and attapulgite clay. A scientific and technological prospection was performed, in which it was possible to verify the adsorptive properties of both materials, leading to the high possibility of incorporation in tooth whitening products and revealing a promising field for technological development, given the low number of articles and patents involving these materials in the dental field. At another time, a study of activation, characterization and evaluation of the adsorptive capacity of babassu activated charcoal and attapulgite clay was conducted, aiming at the development of tooth whitening products. The X-ray diffraction (XRD), surface area (BET) and methylene blue adsorption test performed could demonstrate and confirm the adsorption power of both materials, especially when they were submitted to activation, corroborating the results. data found in the prospection study performed. These results are highly relevant, while the adsorptive capacity of these materials is highly related to the ability to adsorb pigments, chromophores and dyes responsible for tooth color change. A third study conducted an *in vitro* evaluation of the effectiveness of new babassu activated charcoal and attapulgite clay-based dental whitening formulations. Unfortunately, when performing the color tests, no statistically significant differences were detected between the groups evaluated. And only in the conventional dentifrice group did the statistically significant differences found in mean roughness reflect an increase in surface roughness, offering a greater potential for tooth surface wear compared to the other products studied. More experiments should be performed to achieve more conclusive data.

Keywords: tooth whitening, adsorption, activated charcoal, babassu, attapulgite.

1 INTRODUÇÃO

A estética bucal é um agente transformador, pois constitui um meio pelo qual se promove melhora da autoestima, bem como atende a necessidades funcionais, proporcionando satisfação e bem-estar ao paciente. A procura por este tipo de estética tem se tornado cada vez mais frequente nos consultórios odontológicos, em especial o tratamento clareador. Para isso, diversas técnicas e materiais clareadores tem sido estudados, com o intuito de demonstrar a efetividade na obtenção de dentes mais claros. Fabricantes de produtos de higiene bucal estão constantemente desenvolvendo melhorias e novas abordagens para o clareamento dental, a fim de atender às exigentes expectativas dos pacientes e consumidores. Assim, hoje existe uma enorme variedade de tipos de produtos e tecnologias disponíveis no mercado que abordam o problema da coloração dentária (ARAÚJO et al., 2015; SANTOS et al., 2016).

As técnicas atuais para o clareamento dental utilizam como agente clareador o peróxido de hidrogênio ou o peróxido de carbamida. Estes são aplicados através de géis, em diferentes concentrações e variando-se o tempo de aplicação, podendo ser empregados sob a técnica caseira ou a realizada em consultório. Algumas reações adversas ao uso destes clareadores podem ser citadas, como: irritação dos tecidos moles, hipersensibilidade e alterações pulpares, alterações do esmalte dentário, resistência adesiva e alterações nos materiais restauradores. Embora os estudos relatem a ocorrência de reações adversas como estas, estima-se que elas sejam mínimas e reversíveis, sendo o clareamento dental uma técnica eficaz e segura, se usada de maneira criteriosa, planejada e seguindo as suas reais indicações (VIEIRA et al., 2015).

Recentemente, carvão ativado tem atraído interesse, pois atua em uma área superficial elevada e, conseqüentemente, tem a capacidade de adsorver pigmentos, cromóforos e corantes responsáveis pela mudança de cor dos dentes. O carvão ativado é constituído basicamente de uma base grafítica, em que os vértices e as bordas podem acomodar uma série de elementos como oxigênio, nitrogênio e hidrogênio, que se apresentam como grupos funcionais. Estes grupos funcionais e a alta área específica são decorrentes do processo de ativação a que é submetido e são os fatores que condicionam a sua capacidade adsorvente e, conseqüentemente, a remoção dos agentes que coram a superfície dentária (BROOKS; BASHIRELAHI; REYNOLDS, 2017; WU; TSENG; JUANG, 2005).

Como exemplo de material de baixo custo e fácil acesso para a produção de carvão ativado temos o babaçu, uma palmeira nativa do Brasil e disseminada por quase todo o interior

do país, desde o estado do Amazonas até o estado de São Paulo. Contudo, são nos estados do Maranhão, Piauí e Tocantins onde se localizam as principais ocorrências. Nestes locais, o babaçu já tem destaque em diversas atividades, como o plano extrativista, a produção artesanal e as indústrias de beneficiamento, representando elevada importância ecológica, social e política. A grande abundância do babaçu juntamente com suas características físico-químicas o tornam um material de diversas utilidades, inclusive sendo utilizado como material adsorvente de moléculas químicas (CARRAZA; ÁVILA; SILVA, 2012; CRUZ et al., 2012).

A atapulgita ou paligorsquita é um silicato de alumínio e magnésio hidratado que apresenta uma aparência fibrosa. Algumas das características distintivas da atapulgita são a alta capacidade de adsorção, alta superfície específica, alta capacidade de troca catiônica, considerável poder de branqueamento e inércia química, lhe conferindo diversos tipos de aplicações industriais, como por exemplo, na formulação de clareadores dentais. Os principais depósitos de atapulgita, no Brasil, estão situados no município de Guadalupe-PI, distribuídos por uma área de cerca de 700 km², o que garante o fácil acesso a este material e estimula seu aproveitamento como forma de valorização de potencialidades regionais (BALTAR et al., 2009; PEREIRA NETO; ALMEIDA; CARVALHO, 1993; SANTOS; SANTOS, 1984).

Considerando o poder adsorvente cientificamente comprovado do carvão ativado e da argila atapulgita, a busca por melhorias na estética bucal e o interesse do país em desenvolver produtos de origens naturais, torna-se relevante o desenvolvimento de uma formulação odontológica clareadora a partir da associação destes dois materiais oriundos do território brasileiro, além do estudo de comprovação da sua efetividade.

2 OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

- Desenvolver um clareador dental à base de carvão ativado de babaçu e argila atapulgita e avaliar comparativamente a produtos disponíveis no mercado.

2.2. Objetivos específicos

- Realizar um estudo prospectivo científico e tecnológico do carvão ativado de babaçu e argila atapulgita como matérias-primas na formulação de clareadores dentais;
- Ativar, caracterizar e avaliar a capacidade adsortiva do carvão de coco babaçu e da argila atapulgita visando o desenvolvimento de um clareador dental;
- Desenvolver novas formulações clareadoras dentais à base de carvão ativado de babaçu e argila atapulgita e realizar uma avaliação *in vitro* da sua efetividade.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1. Clareamento dental

As alterações na coloração dos dentes podem ser classificadas em dois tipos: aquelas resultantes de fatores extrínsecos, resultantes do consumo de alimentos com grande quantidade de taninos como chá e vinho tinto, o uso de agentes químicos como clorexidina, sais de estanho e ferro, beber café e fumar cigarros. Manchas extrínsecas são frequentemente amarelas, marrons ou pretas. Higiene oral inadequada pode ser um dos fatores que influenciam o acúmulo de manchas. Nas manchas intrínsecas, o pigmento se acumula na dentina tanto no processo de desenvolvimento dentário quanto após sua conclusão (CÔRTEZ et al., 2013; JOINER, 2006).

A procura por dentes, não só mais limpos, mas também mais brancos remonta à era da Babilônia, onde foram encontrados manuscritos que descrevem mecanismos de limpar e branquear os dentes (JOSHI, 2016). Apesar de atualmente nas formulações dentais frequentemente serem encontrados mais de 20 ingredientes, há alguns anos atrás, a sua composição era bastante rudimentar. Há relatos de Celso em 25 a.C. sobre recomendações do uso de sal marinho por gregos e judeus para limpar e branquear os dentes. Materiais diversos como ossos de tíbia, conchas e esponjas do mar, porcelana, alúmen, sal-gema, raízes de cana queimadas, cevada tostada, pimenta, cascas de ovo, pedra-pomes e raspas de chifre queimado reduzidos a pó tem sido relatados em sua utilização para branquear os dentes pelos povos antigos (BOLÉO, 1965; FISCHMAN, 1992; JARDIM; ALVES; MALTZ, 2009; LIPPERT, 2013).

O tratamento clareador é um método eficaz para restaurar ou clarear manchas de dentes com uma variedade de métodos, sistemas e técnicas e pode ser geralmente classificado como caseiro (clareamento noturno), em consultório (profissionalmente administrado) e através de produtos *over-the-counter* (OTC) ou produtos do mercado de massa (JOINER, 2006). Os produtos clareadores têm aumentado sua popularidade nos últimos anos, em especial os branqueadores de venda livre, se tornando cada vez mais populares devido seu baixo custo para o consumidor e ao marketing esmagador desenvolvido pelas empresas fabricantes. A sensibilidade dentária e a irritação gengival ou das mucosas são os efeitos colaterais mais comuns do clareamento dos dentes. O clareador ideal deve remover o maior número de manchas

da superfície dentária com o mínimo de influência nas propriedades das estruturas dentárias duras. As formulações devem ser desenvolvidas com vistas a minimizar os efeitos não desejados, como sensibilidade dentária e irritação das mucosas (AHRARI et al., 2017; LIPPERT, 2013; MAJEED et al.; 2015).

Nos produtos clareadores dentais, os principais ingredientes ativos são agentes com funções mecânicas (agentes abrasivos), químicas e/ou ópticas.

3.1.1. Os agentes abrasivos são substâncias insolúveis nos líquidos orais e atuam na superfície dentária mecanicamente pela escovação, removendo pigmentos e manchas. Atuam basicamente nas manchas extrínsecas, não alterando a cor natural do dente (HORN et al., 2014; JOINER et al., 2008). Podem ser exemplificados pelas sílicas, óxidos metálicos, fosfatos e carbonatos (RIOS et al., 2015). A dureza, a forma, o tamanho, a distribuição e concentração de abrasivos nas formulações clareadoras afetam o grau de remoção de manchas extrínsecas, sendo o tamanho das partículas diretamente proporcional ao grau de remoção (SEONG et al., 2017). Um ponto importante é que os agentes abrasivos presentes nas formulações clareadoras devem realizar uma efetiva remoção das manchas dentárias, sem, no entanto, produzir desgastes no esmalte, o que, com o uso contínuo, poderá ser prejudicial à saúde dental (TOSTES et al., 2009).

3.1.2. Os agentes clareadores químicos podem ser de três diferentes tipos: oxidantes (peróxidos), enzimas (proteases) e fosfatos. O agente oxidante mais comum é o peróxido de hidrogênio (H_2O_2). Na superfície dentária este liberta ânions de oxigênio, provocando uma reação de oxidação com liberação de radicais livres, quebrando assim as ligações duplas de compostos orgânicos e inorgânicos. É mais utilizado no clareamento de consultório, possui um alto poder de penetração no esmalte e dentina, é ativado por luz e/ou calor (SILVA et al., 2015; SOARES et al., 2010). O peróxido de carbamida ($CH_6N_2O_3$) é um complexo estável sólido e cristalino que, ao entrar em contato com a saliva se decompõe em peróxido de hidrogênio e ureia, sendo a química da descoloração dentária promovida pelo H_2O_2 . O peróxido de carbamida é o mais utilizado para clareamento caseiro e não precisa de calor e nem de condicionamento ácido (ARAÚJO et al., 2015). A papaína e a bromelaína são enzimas proteolíticas, respectivamente derivadas da papaia e do ananás, que têm o poder de quebrar ligações peptídicas entre os aminoácidos das proteínas, de forma que hidrolisam a película e impedem que microrganismos e cromógenos se fixem na superfície dentária (CHAKRAVARTHY, ACHARYA, 2012). Os fosfatos, como os polifosfatos, são macromoléculas de ânions que têm a capacidade de deslocar moléculas da superfície dentária funcionando como adjuvantes da superfície ativa de fosfato de cálcio. Esses agentes podem se

ligar ao fosfato de cálcio na superfície do esmalte ou da dentina, desorvendo proteínas coradas da película dentária, bem como evitando que novos cromógenos sejam adsorvidos a ela (ALSHARA et al., 2014).

3.1.3. Os agentes ópticos contêm pigmentos como a covarina azul, que agem para alterar a cor aparente dos dentes, depositando uma película fina e semitransparente de pigmento azulado na superfície dentária amarelada. Este filme modifica instantaneamente a interação da luz incidente, resultando em dentes que parecem mais brancos e brilhantes (VAZ et al., 2019). Este efeito imediato após uma única escovação pode durar até oito horas, alterando a percepção da cor dentária sem remover pigmentação nem alterar a estrutura dentária. Trata-se de um procedimento minimamente invasivo e tem sido usado no tratamento de manchas tanto intrínsecas como extrínsecas como alternativa a agentes mais invasivos, como é o caso dos peróxidos (OLIVEIRA et al., 2016).

3.2. Carvão ativado de coco babaçu (*Orbignya* sp.)

O babaçu é uma palmeira muito conhecida entre as populações tradicionais brasileiras, e dependendo da região, pode ser chamado também de coco-palmeira, coco-de-macaco, cocopindoba, baguaçu, uuaçu, catolé, andaiá, andajá, indaia, pindoba, pindobassu ou ainda vários outros nomes. A cadeia produtiva do babaçu é uma das mais representativas do extrativismo vegetal no Brasil, em razão da área de abrangência da palmeira babaçu, bem como das inúmeras potencialidades e atividades econômicas que podem ser desenvolvidas a partir dela, e de sua importância para famílias que sobrevivem da agricultura de subsistência associada à sua exploração (CARRAZA; ÁVILA; SILVA, 2012).

Segundo Barbosa (2014), os babaçuais somam cerca de 19 milhões de hectares do território brasileiro, do qual mais da metade (aproximadamente 10,3 milhões de hectares) é encontrado no Maranhão e o restante distribuído em estados como Piauí, Tocantins, Goiás, Minas Gerais e Pará, bem como em outras partes da América Latina como Bolívia, Colômbia e México. Estima-se que, apenas no Maranhão, aproximadamente 400 mil famílias, direta ou indiretamente, vivem da economia do babaçu. O extrativismo do babaçu é praticado historicamente principalmente por mulheres, conhecidas como quebradeiras de coco, cujas

atividade estão voltadas para a extração e comercialização do óleo e demais subprodutos do babaçu.

Vários produtos e subprodutos do babaçu podem ser utilizados, como por exemplo, as fibras, as amêndoas, a palha, o mesocarpo, o óleo, o leite, a farinha, por fim, o carvão vegetal. A produção de carvão, na maioria das vezes, ocorre pelo processo de carbonização do coco inteiro de babaçu, sem distinção de suas partes, isto é, carbonização do mesocarpo, endocarpo e epicarpo (Figura 1), resultando em um material carbonáceo e altamente poroso (CARRAZA; ÁVILA; SILVA, 2012). Após a carbonização, uma etapa denominada ativação remove produtos intermediários e aumenta o número e as dimensões dos poros do material (Figura 2) e, conseqüentemente, sua área superficial adsortiva (MUCCIACITO, 2006). Os poros formados durante esses processos são classificados em função do seu diâmetro como microporos (< 2 nm), mesoporos (2 - 50 nm) e macroporos (> 50 nm) (IUPAC, 1985). Em decorrência das suas propriedades adsortivas, o carvão ativado obtido a partir do coco babaçu já teve sua ação estudada em atividades como remoção de herbicidas (VOLTAN et al., 2016), fármacos (SILVA, 2016) e corantes (HORITA et al., 2017) de águas residuais.



Figura 1. Carbonização do coco babaçu para produção de carvão.
(Fonte: CARRAZA; ÁVILA; SILVA, 2012)

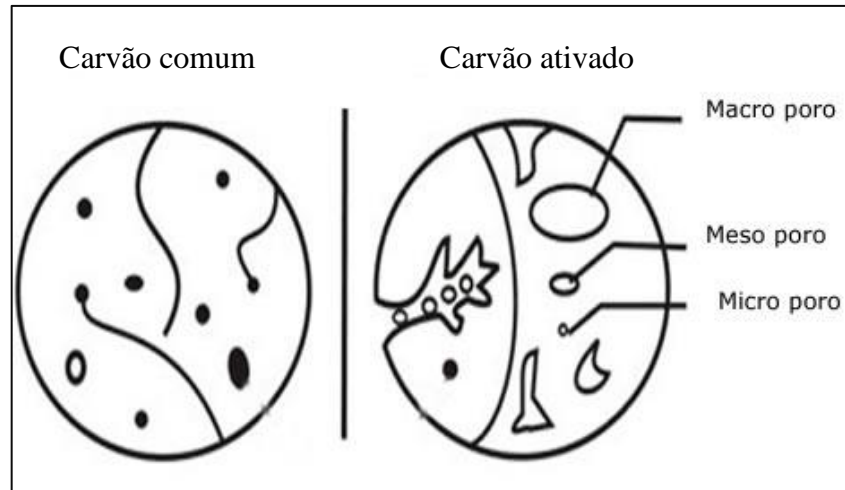


Figura 2. Diferença entre carvão comum e carvão ativado.
(Fonte: FERREIRA; OLIVEIRA, 2016)

Atualmente no mercado já se encontram disponíveis algumas opções de clareadores dentais de venda livre baseados na ação adsorptiva do carvão ativado (Figura 3). Além disso, em países como a Índia, dentifrícios em pó baseados em carvão já são bastante comuns em áreas rurais e semiurbanas sendo, nestes locais, a forma mais comum de praticar a higiene bucal (BROOKS; BASHIRELAHI, REYNOLDS, 2017; SINGH et al., 2016). Assim, a produção de dentifrícios clareadores baseados em carvão ativado de babaçu torna-se não apenas possível, como também de grande importância considerando a ampla distribuição desta palmeira no território brasileiro, configurando no cenário econômico como mais uma alternativa de aproveitamento fora tantos outros já citados.



Figura 3. Foto de um dentifrício à base de carvão ativado.
(Fonte: BROOKS; BASHIRELAHI, REYNOLDS, 2017)

3.3. Argila atapulgita

A atapulgita ou paligorsquita é um silicato de alumínio e magnésio hidratado, que apresenta uma estrutura em canal aberto, formando cristais alongados e geralmente com aspecto fibroso. Faz parte do grupo das argilas, mais especificamente das hormitas, tendo um arranjo mineralógico em camadas (filossilicato) 2:1, contendo uma folha central de octaedros de óxido de alumínio e magnésio (Al_2O_3 e MgO) entre duas folhas tetraédricas de óxido de silício (SiO_2) (AMORIM; ANGÉLICA, 2011; GARCÍA-ROMERO; BARRIOS; REVUELTA, 2004), conforme observa-se na Figura 4.

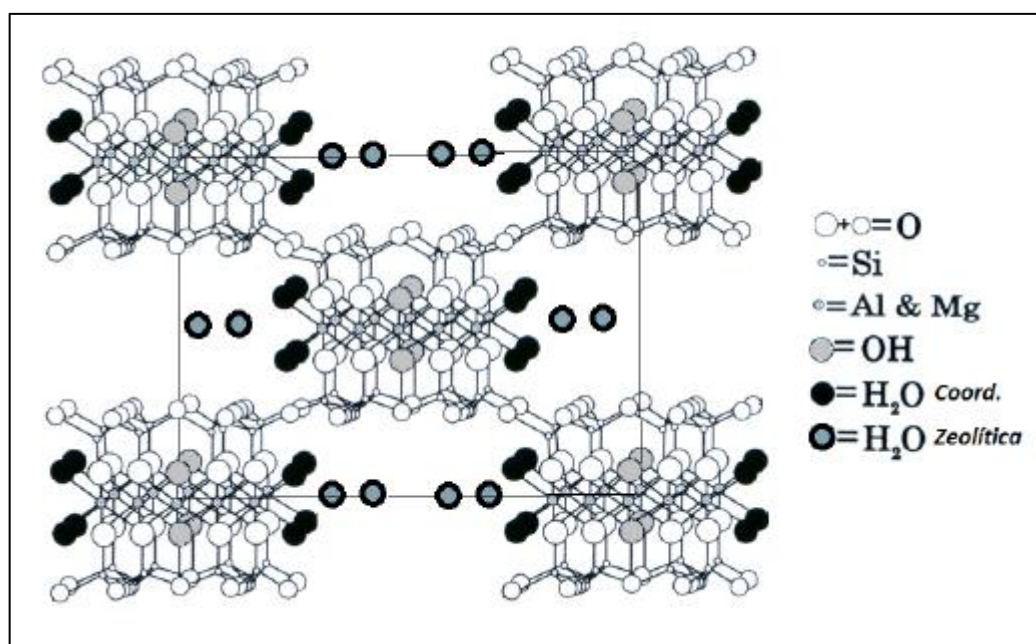


Figura 4. Detalhes da estrutura cristalina da atapulgita.
(Fonte: XAVIER et al., 2012)

Os depósitos deste argilomineral ocorrem, quase que exclusivamente, em solos das zonas áridas e semiáridas do mundo, sendo que no Brasil, os principais estão localizados em Guadalupe-PI (Figura 5), distribuídos por uma área de cerca de 700 km² (PEREIRA NETO; ALMEIDA; CARVALHO, 1993).

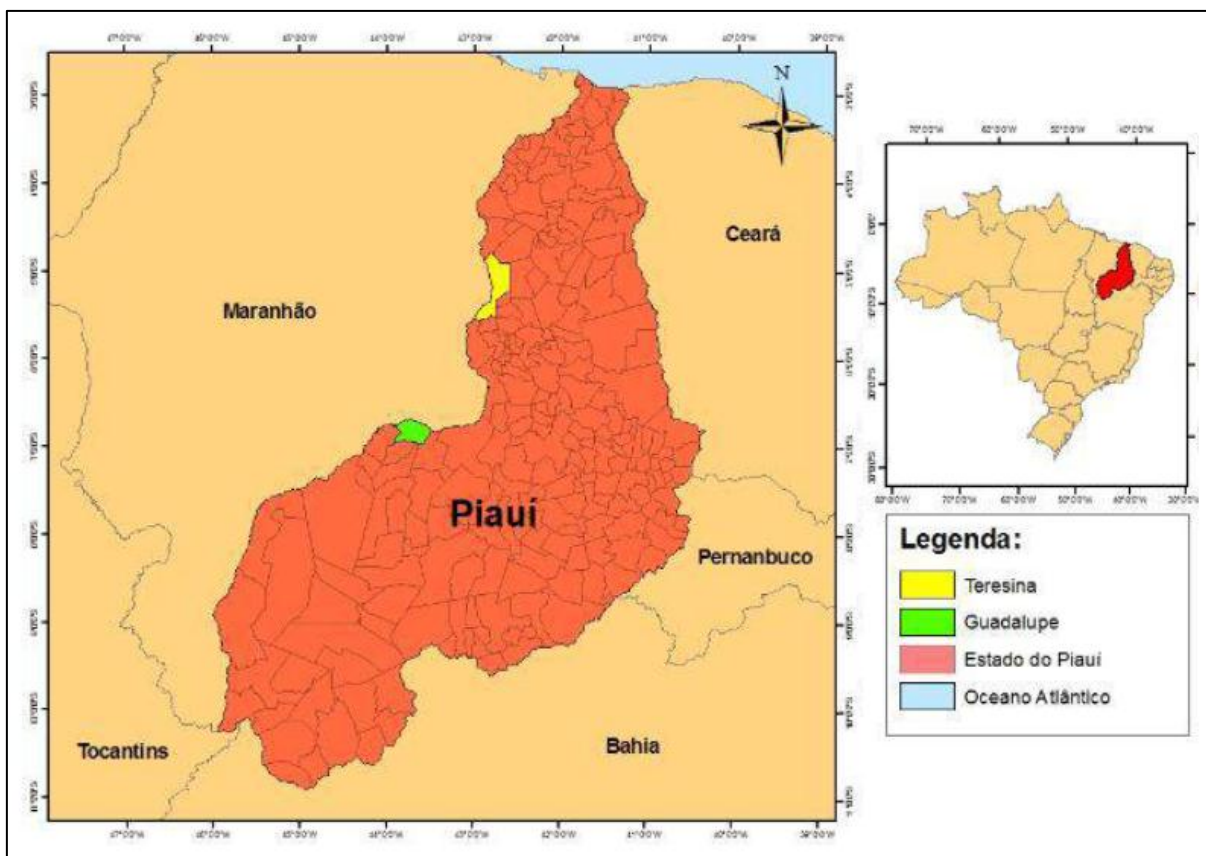


Figura 5. Mapa ilustrativo da região de Guadalupe, PI/Brasil.
(Fonte: FURLANETTO, 2018)

A estrutura cristalina da atapulgita, com a presença de microporos e canais em sua estrutura, bem como a natureza alongada das partículas e a sua granulometria fina, conferem uma alta superfície específica e capacidade de sorção de diferentes tipos de espécies. (MURRAY, 2000). Além disso, o elevado poder de sorção da atapulgita é decorrente das substituições isomórficas que podem ocorrer na sua estrutura cristalina. As substituições mais comuns são as de Si^{4+} , dos tetraedros, por cátions trivalentes (Al^{3+} ou Fe^{3+}) e de Al^{3+} , dos octaedros, por cátions divalentes (Mg^{2+} ou Fe^{2+}), levando a uma deficiência de cargas positivas e, conseqüentemente, a um potencial negativo na superfície do argilomineral (GUERRA et al., 2007).

Em geral, a eficiência das argilas minerais nos processos catalítico e adsorptivo pode ser melhorada através de modificações estruturais obtidas por ativação ácida, térmica, intercalação ou pilarização. Cada unidade do cristal de atapulgita contém normalmente oito moléculas de água. Quando a água zeolítica é removida, cada canal tem uma seção transversal livre estimada em aproximadamente 3,7 por 6,0 Å paralela ao eixo longo. Devido ao número limitado de água

zeolítica e água conectadas estruturalmente, coordenadas nos canais da folha octaédrica na paligorsquita, a capacidade de adsorção deste mineral de argila pode ser melhorada pela remoção de moléculas de água através da ativação térmica sem perda de qualquer outra propriedades físicas e químicas (BERTELLA et al., 2010; BU; ZHANG; GUO, 2011). Algumas outras modificações na estrutura da atapulgita podem ser realizadas, a fim de melhorar suas propriedades adsorptivas e direcioná-las para adsorbatos específicos como por exemplo, a atapulgita mercapto-funcionalizada para complexação de cádmio em águas residuais (WANG et al., 2019), formação de composto ternário com óxido de grafeno magnético para remoção de propranolol em águas residuais (DENG et al., 2019), organofilização para adsorção de compostos terpênicos de ação inseticida (GHRAB et al., 2018).

Sendo assim, tem-se na atapulgita um material bastante atraente em virtude de propriedades como alta área superficial específica, alta capacidade de adsorção, poder de branqueamento e capacidade de troca iônica. Estas propriedades já são amplamente estudadas e divulgadas no meio científico e trazem para a atualidade ótimas possibilidades para o desenvolvimento de produtos inovadores, como os clareadores dentais (BALTAR et al., 2009).

REFERÊNCIAS

- AHRARI, F. et al. Effectiveness of sodium bicarbonate combined with hydrogen peroxide and CPP-ACPF in whitening and microhardness of enamel. **Journal of Clinical and Experimental Dentistry**, v. 9, n. 3, p. 344-350, 2017.
- ALSHARA, S. et al. Effectiveness and mode of action of whitening dentifrices on enamel extrinsic stains. **Clinical Oral Investigations**, v. 18, n. 2, p. 563-569, 2014.
- AMORIM, K. B.; ANGÉLICA, R. S. Mineralogia e geoquímica da ocorrência de palygorskita de Alcântara, bacia de S. Luís-Grajaú, Maranhão. **Cerâmica**, v.57, n. 344, p. 483-490, 2011.
- ARAÚJO, J. L. S. et al. Técnicas de clareamento dental - revisão de literatura. **Revista Pró-univerSUS**, v. 6, n. 3, p. 35-37, 2015.
- BALTAR, C. A. M. et al. Influence of morphology and surface charge on the suitability of palygorskite as drilling fluid. **Applied Clay Science**, v. 42, n. 3-4, p. 597-600, 2009.
- BARBOSA, V. O. **Na Terra das Palmeiras: gênero, trabalho e identidades no universo das quebradeiras de coco babaçu no Maranhão**. 1ª ed. Jundiaí: Paco Editorial, 2014.
- BERTELLA, F. et al. Estudo da ativação ácida de uma argila bentonita. **Perspectiva**, v. 34, n. 127, p. 105-111, 2010.
- BOLÉO, J. P. A higiene de boca através dos tempos até à presente época. **Revista Portuguesa de Estomatologia e Cirurgia Maxilofacial**, v. 6, n. 3, 1965.
- BROOKS, J. K.; BASHIRELAHI, N.; REYNOLDS, M. A. Charcoal and charcoal-based dentifrices: A literature review. **The Journal of the American Dental Association**, v. 148, n. 9, p. 661-670, 2017.
- BU, X.; ZHANG, G.; GUO, Y. Thermal modified palygorskite: Preparation, characterization, and application for cationic dye-containing wastewater purification. **Desalination and Water Treatment**, v. 30, n. 1-3, p. 339-347, 2011.
- CARRAZA, L. R.; ÁVILA, J. C. C.; SILVA, M. L. **Manual tecnológico de aproveitamento integral do fruto e da folha do Babaçu**. 2ª ed. Brasília: ISPN, 2012.
- CHAKRAVARTHY, P.; ACHARYA, S. Efficacy of extrinsic stain removal by novel dentifrice containing papain and bromelain extracts. **Journal of Young Pharmacists**, v. 4, n. 4, p. 245-249, 2012.
- CÔRTEZ, G. et al. Influence of coffee and red wine on tooth color during and after bleaching. **Acta Odontologica Scandinavica**, v. 71, n. 6, p. 1475-1480, 2013.
- CRUZ, E. T. L. et al. Uso do carvão ativo de babaçu na adsorção de corante para o tratamento de resíduos industriais. **Periódico Tchê Química**, v. 9, n. 18, p. 33-40, 2012.
- DENG, Y. et al. Fast removal of propranolol from water by attapulgite/graphene oxide magnetic ternary composites. **Materials**, v. 12, n. 6, 2019.
- FERREIRA, A. Q.; OLIVEIRA, C. L. F. Obtenção do carvão ativado a partir do aguapé utilizando FeCl₃ como agente ativante. **Revista Científica do Unisalesiano**, v. 7, n. 15, p. 449-459, 2016.

FISCHMAN, S. L. Hare's teeth to fluorides, historical aspects of dentifrice use. In: EMBERY, G. e ROLLA, G. (Org.). **Clinical and Biological Aspects of Dentifrices**. New York: Oxford Medical Publications, 1992.

FURLANETTO, R. P. P. **Estudo de adsorção de mercúrio em palygorskita pelletizada da região de Guadalupe-PI/Brasil**. 2018. 62 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

GARCÍA-ROMERO, E.; BARRIOS, M. S.; REVUELTA, M. A. B. Characteristics of a Mg-palygorskite in miocene rocks, Madrid Basin (Spain). **Clays and Clay Minerals**, v. 52, n. 4, p. 484-494, 2004.

GHRAB, S. et al. Adsorption of terpenic compounds onto organo-palygorskite. **Environmental Sustainability and Pollution Prevention**, v. 25, n. 19, p. 18251-18262, 2018.

GUERRA, D. L. et al. Aplicação de Al-PILC na adsorção de Cu^{2+} , Ni^{2+} e Co^{2+} utilizando modelos físico-químicos de adsorção. **Eclética Química**, v. 32, n. 3, p.51-60, 2007.

HORITA, V. E. et al. Estudo da capacidade adsortiva do carvão ativado de coco de babaçu na remoção do corante amarelo tartrazina de soluções aquosas. In: XII CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA EM INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 2017, São Carlos-SP. **Blucher Chemical Engineering Proceedings**, v. 1, p. 1116-1121, 2017.

HORN, B. A. et al. Clinical evaluation of the whitening effect of over-the-counter dentifrices on vital teeth. **Brazilian Dental Journal**, v. 25, n. 3, p. 203-206, 2014.

IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry. Recommendations for the characterization of porous solids. **Pure and applied chemistry**, v. 57, n. 4, p. 603-619, 1985.

JARDIM, J. J.; ALVES, L. S.; MALTZ, M. The history and global market of oral home-care products. **Brazilian Oral Research**, v. 23, n. 1, p. 17-22, 2009.

JOINER, A. et al. A novel optical approach to achieving tooth whitening. **Journal of Dentistry**, v. 36, n. 1, p. 8-14, 2008.

JOINER, A. The bleaching of teeth: A review of the literature. **Journal of Dentistry**, v. 34, n. 7, p. 412-419, 2006.

JOSHI, S. B. An overview of vital teeth bleaching. **Journal of Interdisciplinary Dentistry**, v. 6, n. 1, p. 3-13, 2016.

LIPPERT, F. An introduction to toothpaste - Its purpose, history and ingredients. **Monographs in Oral Science**, v. 23, p. 1-14, 2013.

MAJEED, A. et al. Tooth-Bleaching: A review of the efficacy and adverse effects of various tooth whitening products. **Journal of the College of Physicians and Surgeons Pakistan**, v. 25, n. 12, p. 891-896, 2015.

MUCCIACITO, J. C. Conceitos e aplicações do carvão ativado. **Revista Meio Filtrante**, v. 22, p. 24-28, 2006.

MURRAY, H. H. Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: a general review. **Applied Clay Science**, v. 17, n. 5, p. 207-221, 2000.

- OLIVEIRA, M. et al. Optical dental whitening efficacy of blue covarine toothpaste in teeth stained by different colors. **Journal of Esthetic and Restorative Dentistry**, v. 28, p. 68-77, 2016.
- PEREIRA NETO, J.; ALMEIDA, S. L. M.; CARVALHO, R. M. **Atapulgita do Piauí para a indústria farmacêutica**. Série Tecnologia Mineral n. 64, Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 1993. 22p.
- RIOS, A. C. F. et al. Abrasivos: Uma análise de dentifrícios comercializados em Salvador. **Revista Bahiana de Odontologia**, v. 5, n. 3, p. 141-152, 2015.
- SANTOS, B. C. et al. Odontologia estética e qualidade de vida: revisão integrativa. **Ciências Biológicas e da Saúde**, v. 3, n. 3, p. 91-100, 2016.
- SANTOS, P. S.; SANTOS, H. S. Ocorrências brasileiras de argilas contendo argilominerais do grupo das hormitas (paligorsquita - atapulgita - sepiolita). **Cerâmica**, v. 30, n. 179, p. 319-335, 1984.
- SEONG, J. et al. A randomised clinical in situ study to evaluate the effects of novel low abrasivity anti-sensitivity dentifrices on dentine wear. **Journal of Dentistry**, v. 57, p. 20-25, 2017.
- SILVA, J. S. **Remoção de medicamento antineoplásico em meio aquoso por materiais adsorventes provenientes do babaçu (*Orbignya sp.*)**. 2016. 93 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Universidade Federal do Piauí, Teresina.
- SILVA, M. F. R. et al. Avaliação in vitro da eficácia de dentifrícios de ação clareadora. **Archives of Health Investigation**, v. 4, n. 2, p. 35–39, 2015.
- SINGH, R. P. et al. Comparative evaluation of tooth substance loss and its correlation with the abrasivity and chemical composition of different dentifrices. **Indian Journal of Dental Research**, v. 27, n. 6, p. 630-636, 2016.
- SOARES, F. F. et al. Clareamento dental em dentes vitais: uma revisão literária, **Revista Saúde.Com**, v. 4, n. 1, p. 72-84, 2010.
- TOSTES, N. E. et al. Avaliação do desgaste produzido em esmalte por cremes dentais clareadores. **Revista Odontológica de Araçatuba**, v. 30, n. 2, p. 9-13, 2009.
- VAZ, V. T. P. et al. Whitening toothpaste containing activated charcoal, blue covarine, hydrogen peroxide or microbeads: which one is the most effective? **Journal of Applied Oral Science**, v. 27, e20180051, 2019.
- VIEIRA, A. C. et al. Reações adversas do clareamento de dentes vitais. **Odontologia Clínico-Científica**, v. 14, n. 4, p. 809-812, 2015.
- VOLTAN, P. E. N. et al. Predição da performance de carvão ativado granular para remoção de herbicidas com ensaios em coluna de escala reduzida. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 21, n. 2, p. 241-250, 2016.
- WANG, L. et al. Cd complexation with mercapto-functionalized atapulgite (MATP): adsorption and DFT study. **Chemical Engineering Journal**, v. 366, p. 569-576, 2019.
- WU, F.; TSENG, R.; JUANG, R. Comparisons of porous and adsorption properties of carbons activated by steam and KOH. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 283, n. 1, p. 49-56, 2005.

XAVIER, K. C. M. et al. Caracterização mineralógica, morfológica e de superfície da atapulgita de Guadalupe-PI. **Holos**, v. 5, p. 60-70, 2012.

CAPÍTULO I:

**Estudo prospectivo científico e tecnológico do carvão ativado de babaçu e argila
atapulgita como matérias-primas na formulação de clareadores dentais**

Estudo prospectivo científico e tecnológico do carvão ativado de babaçu e argila atapulgita como matérias-primas na formulação de clareadores dentais

RESUMO

Nos recursos naturais do cenário nacional podem ser encontradas e exploradas substâncias com potencial para serem utilizadas no desenvolvimento tecnológico de produtos clareadores dentais. Nesse contexto, o carvão ativado obtido a partir do coco babaçu e a argila atapulgita surgem como possíveis matérias-primas para incorporação em formulações de dentifrícios clareadores, em virtude da sua área superficial elevada e consequente capacidade de adsorver pigmentos, cromóforos e corantes responsáveis pela mudança de cor dos dentes. Assim, o presente trabalho objetivou realizar uma prospecção científica e tecnológica sobre a utilização do carvão ativado de babaçu e da argila atapulgita como matérias-primas na formulação de clareadores dentais. A revisão científica foi desenvolvida mediante a consulta nos bancos de dados nacionais e internacionais, como *Science Direct*, *PubMed*, *SciELO* e Portal de Periódicos da CAPES e a busca de patentes foi realizada nas bases de dados *World Intellectual Property Organization* (WIPO), *European Patente Office* (EPO), *United States Patent and Trademark Office* (USPTO) e no banco de dados do Instituto Nacional de Propriedade Industrial (INPI), do Brasil. As propriedades adsorptivas de ambos os materiais foram comprovadas através de dados da literatura, inclusive já sendo usadas para algumas finalidades, como a purificação de águas residuais. Há também alguns produtos odontológicos desenvolvidos com o carvão ativado e a atapulgita em formulações isoladas. Contudo, ainda não há estudos científicos, nem registros de patente envolvendo a associação destes materiais, o que demonstra um campo bastante promissor para esse tipo de pesquisa e chama atenção para a realização de estudos mais aprofundados e específicos que confirmem a ação do carvão ativado de babaçu e da argila atapulgita no clareamento dos dentes.

Palavras-chave: adsorção, clareamento dental, carvão ativado, babaçu, atapulgita.

Prospective scientific and technological study of babassu activated charcoal and attapulgite clay as raw materials in the formulation of tooth whitening products

ABSTRACT

In the natural resources of the national scenario can be found and exploited substances with potential to be used in the technological development of tooth whitening products. In this context, activated charcoal obtained from babassu and attapulgite clay appear as possible raw materials for incorporation in whitening dentifrice formulations, due to its high surface area and consequent ability to adsorb pigments, chromophores and dyes responsible for the change color of teeth. Thus, the present work aimed to carry out a scientific and technological survey on the use of babassu activated charcoal and attapulgite clay as raw materials in the formulation of tooth whitening products. The scientific review was developed by consulting national and international databases such as Science Direct, PubMed, SciELO and Portal de Periódicos da CAPES and the search for patents was carried out in the World Intellectual Property Organization (WIPO), European Patent Office (EPO), United States Patent and Trademark Office (USPTO) and in the database of Instituto Nacional de Propriedade Intelectual (INPI). The adsorptive properties of both materials have been proven from literature data, including they have been used for some purposes already, such as wastewater purification. There are also some dental products developed with activated charcoal and attapulgite in different formulations. However, there are no scientific studies, nor patent records involving the association of these materials, which demonstrates a very promising field for this type of research and draws attention to the completion of further and specific studies that confirm the action of babassu activated charcoal and attapulgite clay in tooth whitening.

Keywords: adsorption, tooth whitening, activated charcoal, babassu, attapulgite.

Estudo prospectivo científico e tecnológico do carvão ativado de babaçu e argila atapulgita como matérias-primas na formulação de clareadores dentais

1 INTRODUÇÃO

A estética bucal é um agente transformador, pois além de estar associada às necessidades funcionais, contribui para a inclusão social do indivíduo ao promover melhora da autoestima, satisfação e bem-estar, proporcionando-o melhores possibilidades de comunicação e relacionamento interpessoal (SANTOS et al., 2016). Ao buscar uma harmonia oral satisfatória com a forma e a cor dos dentes, a odontologia vem buscando desenvolver diversas alternativas para a melhoria da estética dentária. Para o tratamento das alterações cromáticas, o procedimento mais utilizado atualmente é o clareamento dental. Com uma procura cada vez maior nos consultórios odontológicos, esta temática tem sido estudada continuamente, de modo a proporcionar segurança e conforto aos pacientes (HENRIQUE et al., 2017).

Com o passar dos anos os dentes sofrem alterações de cor, que podem ocorrer por fatores intrínsecos ou extrínsecos (ARAÚJO et al., 2015). As substâncias utilizadas rotineiramente para o clareamento dental são os peróxidos de hidrogênio e de carbamida, e o procedimento pode ser realizado no consultório odontológico ou domiciliar sob supervisão do cirurgião-dentista, a depender da concentração do peróxido utilizado, bem como da correta indicação do procedimento (PASQUALI; BERTAZZO; ANZILIERO, 2014).

Recentemente, os meios de comunicação têm apresentado um produto clareador dental, de fabricação internacional, que consiste em um pó à base de carvão vegetal ativado e um tipo de argila branca. Este produto possui ação clareadora diferente da que acontece usualmente com o uso dos peróxidos, removendo manchas, toxinas e placas bacterianas da superfície dos dentes através de um processo chamado adsorção (MCCARTY et al., 2015).

Ao considerar os componentes ativos dessa nova formulação clareadora em pó, nos recursos naturais do cenário brasileiro podem ser encontradas e exploradas substâncias com potencial de substituição para serem utilizadas no desenvolvimento tecnológico de produtos semelhantes, porém com alguma vantagem sobre o importado. Assim, tem-se disponibilidade do carvão do babaçu (*Orbignya* sp.) associado a argila atapulgita. O babaçu é uma palmeira

amplamente distribuída no Maranhão, que pode ser aproveitada de forma integral e apresenta uma variedade de subprodutos e coprodutos como óleo de babaçu, a torta protéica, biomassas energéticas, farinhas amiláceas e o álcool amiláceo, e tem, hoje, a possibilidade de ser aproveitado também na área farmacêutica e cosmética (SUDRE; SANTOS; MOREIRA, 2015).

O carvão ativado a partir de materiais vegetais, como o coco babaçu, tem sido estudado por sua capacidade de adsorção de substâncias, e tem eficácia comprovada cientificamente no tratamento da água para consumo humano, captação do flúor para dosagem, entre outros usos (KONNO et al., 2008; EDDLESTON et al., 2008; WESTPHALEN; CORÇÃO; BENETTI, 2016). O processo de ativação remove produtos intermediários e aumenta o número e as dimensões dos poros do material e, conseqüentemente, sua área superficial adsorviva, com isso, o material carbonáceo desenvolve uma rede porosa que irá reter a substância a ser adsorvida (MATTA et al., 2008; MUCCIACITO, 2006).

Assim como o carvão ativado, a atapulgita ou paligorsquita possui grande capacidade adsorviva. Trata-se de um argilomineral com morfologia fibrosa, que apresenta uma estrutura cristalina em camada 2:1 com uma dupla camada de tetraedro de silício e uma camada central de octaedro de magnésio, alumínio ou ferro. Os depósitos deste argilomineral ocorrem quase que exclusivamente em solos das zonas áridas e semi-áridas do mundo, sendo que no Brasil, as principais jazidas estão localizadas no município de Guadalupe-PI, e existem várias pesquisas visando o seu aproveitamento (PEREIRA NETO; ALMEIDA; CARVALHO, 1993). Esta argila possui uma área de superfície relativamente alta e capacidade de troca catiônica igual a 40 meq/100 g, o que a caracteriza com um potencial adsorvente para adsorção de íons inorgânicos, corantes orgânicos, agentes descorantes, dentre outros. Além disso, há estudos científicos que comprovam a eficácia das argilas minerais como agentes antibacterianos (WILLIAMS; HAYDEL, 2010; XAVIER et al., 2012).

A capacidade adsorviva desses materiais pode ser explorada em diversas aplicações, como por exemplo, a sua incorporação em formulações de dentifrícios branqueadores devido a sua área superficial elevada e conseqüente capacidade de adsorver pigmentos, cromóforos e corantes responsáveis pela mudança de cor dos dentes (VAZ et al., 2019).

Diante do exposto, o carvão de coco babaçu, bem como sua associação com a argila atapulgita, pode representar um potencial agente clareador atuante em pigmentações extrínsecas, atuando como alternativa a substâncias atualmente comercializadas danosas ao substrato dentário. Assim, o presente trabalho tem como objetivo realizar uma prospecção

científica e tecnológica sobre a utilização do carvão ativado de babaçu e argila atapulgita como matérias-primas na formulação de clareadores dentais.

2 METODOLOGIA

A revisão científica foi desenvolvida mediante a consulta nos bancos de dados nacionais e internacionais, como *Science Direct*, *PubMed*, *SciELO* e Portal de Periódicos da CAPES. Para análise do conteúdo, foram escolhidos todos os artigos presentes nos bancos de dados supracitados que versavam em seu conteúdo sobre as propriedades do carvão ativado de babaçu e da argila atapulgita, concernentes ao seu poder de adsorção de substâncias e com ênfase no clareamento dental. Inicialmente os artigos foram analisados pela leitura de título e resumo, em seguida, aqueles elencados para análise foram lidos na íntegra. Os artigos científicos foram selecionados a partir do resumo e texto completo, com data de publicação durante o período de 2009 a 2019 e que retratassem as propriedades propostas no estudo. Além disso, os artigos de revisão e artigos duplicados, encontrados em mais de uma das bases utilizadas também foram excluídos. As buscas foram realizadas no mês de maio de 2019, utilizando termos de busca em inglês e português.

A busca de patentes foi realizada nas bases de dados *World Intellectual Property Organization* (WIPO), *European Patente Office* (EPO), *United States Patent and Trademark Office* (USPTO) e no banco de dados do Instituto Nacional de Propriedade Industrial (INPI), do Brasil. A busca de patentes foi realizada em quatro etapas, sendo elas: a) levantamento dos depósitos de patentes relacionando os termos carvão ativado/atapulgita/paligorsquita com o termo adsorção; b) levantamento sobre depósitos de patentes envolvendo a utilização do coco babaçu como matéria-prima para a produção de carvão ativado; c) levantamento sobre o desenvolvimento de invenções originadas da associação entre o carvão ativado e a atapulgita/paligorsquita; e d) levantamento da ocorrência de patentes relacionando o carvão ativado e a argila atapulgita/paligorsquita em suas aplicações odontológicas. Assim como na revisão científica, a busca de patentes ocorreu durante maio de 2019, utilizando termos de busca em inglês e português. As pesquisas nas bases de dados tecnológicas levaram em consideração resultados que continham os termos de busca no título e/ou resumo em cada base pesquisada. Não houve delimitação temporal para este levantamento.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Revisão da literatura

A fim de realizar um levantamento sobre estudos científicos mencionando possíveis aplicações relacionadas às propriedades adsorptivas dos materiais em questão, realizou-se uma busca por artigos associando os termos “carvão ativado” e “adsorção” e os termos “atapulgita” ou “palygorskita” e “adsorção”. A busca nas bases de dados rendeu um total de 257 artigos envolvendo carvão ativado e 313 artigos envolvendo atapulgita, publicados entre os anos de 2009 e 2019 (Tabela 1). Após a realização da triagem, aplicando os critérios de inclusão e exclusão expostos na metodologia, restaram 104 artigos abordando o carvão ativado e 185 artigos abordando a atapulgita.

Tabela 1. Número de artigos científicos publicados nas bases *PubMed*, *Science Direct*, Periódicos CAPES e *SciELO* por palavra-chave, entre os anos 2009 e 2019.

PALAVRAS-CHAVE	PubMed	Science Direct	CAPES	SciELO
activated charcoal and adsorption	87	15	69	13
carvão ativado e adsorção	0	0	20	53
attapulgite or palygorskite and adsorption	92	62	154	5
atapulgita ou palygorskita e adsorção	0	0	0	0

Verificou-se que dos 104 artigos envolvendo o carvão ativado, 57,7% (60 artigos) relatavam o seu uso para remoção de substâncias poluentes das águas. Os contaminantes hídricos podem ser classificados em três grupos principais, tais como: a) poluentes orgânicos (corantes, pesticidas, compostos clorados e produtos farmacêuticos); b) poluentes inorgânicos (metais pesados e fosfatos); c) microrganismos e excrementos. Infelizmente, a qualidade de alguns recursos hídricos está se deteriorando especialmente em decorrência da forte exposição a contaminantes gerados por certas atividades industriais e agrícolas (PANDEY; SHUKLA; SINGH, 2017).

Numerosas técnicas têm sido usadas para remover poluentes durante o tratamento e purificação da água, contudo, destas técnicas, a adsorção é amplamente usada por se tratar de um método econômico, eficaz, de fácil operação e altamente resistentes aos compostos

químicos tóxicos na água. Neste cenário, o carvão ativado aparece como uma tecnologia muito promissora para a remoção de poluentes de soluções aquosas, mostrando-se eficaz em todas as categorias anteriormente citadas, com destaque para a adsorção de corantes (FIRDAUS et al., 2018), metais pesados (SHINDE; PAWAR; CHASKAR, 2018), toxinas provenientes de microrganismos (SILVA et al., 2017), medicamentos (SULAIMAN et al., 2015) e herbicidas (VOLTAN et al., 2016).

Outra aplicação que se destacou foi a utilização do carvão ativado nas intoxicações por medicamentos. A ingestão oral de carvão ativado é conhecida há muito tempo por reduzir a absorção sistêmica de muitos fármacos devido às suas propriedades de adsorção. Assim, é tomado como um agente útil no manejo de overdoses agudas de medicamentos orais (REGMI et al., 2017). Fármacos como amitriptilina, diazepam e paracetamol se mostraram plenamente capazes de serem adsorvidos mediante o uso de carvão ativado, sendo importante a ampla divulgação de tais estudos para subsidiar a conduta médica nas emergências por intoxicação medicamentosa (HOEGBERG et al., 2010; SAH et al., 2016; YOUSEFI et al., 2017).

Com relação à atapulgita, a exemplo do que se observou nos estudos com carvão ativado, foi verificado que 67,5% dos artigos selecionados (125 artigos) estavam voltados para estudos de purificação das águas, consolidando este material como mais uma alternativa nas atividades de remoção de contaminantes hídricos. Embora possua ótima capacidade de adsorção no seu estado natural de ocorrência, tem sido bastante comum a utilização da atapulgita modificada e a associação com outros agentes, como forma de melhorar as propriedades adsorptivas da atapulgita natural ou direcionar sua capacidade de adsorção para alguma característica específica do material a ser adsorvido (DENG et al., 2019; WANG et al., 2019).

A Tabela 2 a seguir representa o total de artigos científicos encontrados nas bases de dados científicas para buscas associando os termos carvão ativado e babaçu. *SciELO* foi a única base que não retornou nenhum artigo com estes termos de busca.

Tabela 2. Número de artigos científicos publicados nas bases *PubMed*, *Science Direct*, Periódicos CAPES e *SciELO* por palavra-chave, entre os anos 2009 e 2019.

PALAVRAS-CHAVE	PubMed	Science Direct	CAPES	SciELO
activated charcoal and babassu	3	1	1	0
carvão ativado e babaçu	0	0	4	0

Após exclusão das repetições e dos artigos que, após a sua leitura integral, não estavam de acordo com o propósito da pesquisa, foi obtido um total de dois artigos, que estão representados no Quadro 1 a seguir. Ressalta-se que ambos os artigos aqui expostos foram oriundos do Brasil, onde o coco babaçu é uma das mais importantes palmeiras, já sendo bastante utilizado por uma infinidade de famílias extrativistas em estados como Tocantins, Maranhão e Piauí. Nestes locais, o babaçu se destaca desde o plano extrativista (coleta e quebra do coco) e da produção artesanal (de óleo, sabonete, farinha e biscoito) até as grandes indústrias de beneficiamento, representando elevada importância ecológica, social e política (CARRAZA; ÁVILA; SILVA, 2012).

Quadro 1. Estudos envolvendo aplicações do carvão ativado obtido a partir do coco babaçu.

Autor, Ano	Título	Objetivos	Resultados
Alves et al., 2016	O processo de separação da albumina de soro bovino usando hidroxiapatita e carvão de babaçu ativo (<i>Orbignya martiana</i>).	A albumina sérica bovina desempenha um papel importante devido às suas propriedades funcionais e nutricionais por possuir peptídeos bioativos, portanto, foi utilizado um método de adsorção para separar a proteína, envolvendo hidroxiapatita, hidroxiapatita sintética e carvão ativo de babaçu.	Foi obtido um rendimento da albumina sérica bovina de 74,2%; 68,6% e 37,4% para hidroxiapatita, hidroxiapatita sintética e carvão ativo de babaçu, respectivamente.
Paixão et al., 2018	Carvão ativado de coco babaçu impregnado com nanopartículas de cobre por síntese verde para a remoção de nitrato em solução aquosa.	Impregnar nanopartículas de cobre sobre o carvão ativado granulado de coco de babaçu pelo método de síntese verde, utilizando um extrato aquoso de hibisco, para melhorar as propriedades funcionais do carvão e a adsorção de íons nitrato.	Verificou-se que a impregnação aumenta a eficiência do carvão em 4 vezes em termos da capacidade máxima de adsorção, indicando que este é um material promissor para a remoção de nitrato em águas com excesso desse íon.

Ao pesquisar artigos científicos relatando estudos que envolvessem a associação entre o carvão ativado e a atapulgita, não foram encontrados resultados em nenhuma das bases de dados científicas pesquisadas. Este resultado demonstra um campo novo a ser explorado, e que, apesar de não haver publicações envolvendo estas associações dentro dos critérios de inclusão utilizados na pesquisa, revela-se um campo promissor em função das propriedades já citadas pelos materiais em separado.

Ao buscar artigos científicos relatando aplicações odontológicas envolvendo o carvão ativado e a atapulgita, também verificou-se que este campo ainda é escasso de estudos.

Observou-se que apenas uma base de dados continha artigos com esta temática (*PubMed*) e não foram encontrados artigos nas demais bases (Tabela 3).

Tabela 3. Número de artigos científicos publicados nas bases *PubMed*, *Science Direct*, Periódicos CAPES e *SciELO* por palavra-chave, entre os anos 2009 e 2019.

PALAVRAS-CHAVE	PubMed	Science Direct	CAPES	SciELO
dentifrice and activated charcoal	5	0	0	0
dentifrício e carvão ativado	0	0	0	0
dentifrice and attapulgite or palygorskyte	0	0	0	0
dentifrício e atapulgita ou paligorsquita	0	0	0	0
whitening toothpaste and activated charcoal	1	0	0	0
creme dental clareador e carvão ativado	0	0	0	0
whitening toothpaste and attapulgite or palygorskite	0	0	0	0
creme dental clareador e atapulgita ou paligorsquita	0	0	0	0
tooth whitening and activated charcoal	1	0	0	0
clareamento dental e carvão ativado	0	0	0	0
tooth whitening and attapulgite or palygorskite	0	0	0	0
clareamento dental e atapulgita ou paligorsquita	0	0	0	0

Apesar de a busca envolvendo os termos carvão ativado e atapulgita ter retornado sete artigos científicos, foi detectada a ocorrência de repetição nas bases de dados pela utilização de palavras-chave sinônimas, além de que, somado a isto, ao ler os artigos em sua íntegra, verificou-se que apenas um deles estava de acordo com os propósitos da pesquisa em questão (Quadro 2). Este fato atenta para o baixo número de artigos científicos contendo estudos que subsidiem a utilização destas matérias-primas como potenciais componentes de produtos odontológicos, contudo não exclui a possibilidade do desenvolvimento de aplicações que venham a ser desenvolvidas neste campo.

Quadro 2. Estudos envolvendo aplicações odontológicas do carvão ativado.

Autor, Ano	Título	Objetivos	Resultados
Vaz et al., 2019	Creme dental branqueador contendo carvão ativado, covarina azul, peróxido de hidrogênio ou microbeads: qual é o mais eficaz?	Avaliar o desempenho do clareamento após o primeiro e contínuo uso de diferentes cremes dentais clareadores.	Todos os cremes dentais clareadores foram eficazes para clarear os dentes quando comparados a um creme dental sem adição de agentes clareadores, os abrasivos microbead e a covarina azul foram a tecnologia ativa testada que apresentou o melhor desempenho global de clareamento dentário.

3.2. Busca de patentes

Com o objetivo de encontrar aplicações mais abrangentes a respeito dos materiais envolvidos neste estudo, primeiramente realizou-se uma busca associando os termos carvão ativado e atapulgita/paligorsquita com o termo adsorção, o que totalizou 2.888 depósitos de patentes. A quantidade de depósitos de patentes encontrada em cada base de dados está representada na Tabela 4 a seguir.

Tabela 4. Número de depósitos de patentes encontradas por termo de busca em cada base de dados tecnológica relacionando os termos carvão ativado/atapulgita/paligorsquita com o termo adsorção.

PALAVRAS-CHAVE	INPI	WIPO	EPO	USPTO
activated charcoal and adsorption	0	647	925	35
carvão ativado e adsorção	44	29	0	0
attapulgite or palygorskite and adsorption	0	51	1147	8
atapulgita ou paligorsquita e adsorção	2	0	0	0

A fim de refinar os resultados e permitir uma melhor discussão, procurou-se avaliar a utilização do coco babaçu como matéria-prima para a produção de carvão ativado nas suas mais diversas aplicações. A busca resultou em apenas uma patente, que foi depositada na base de dados brasileira (INPI), conforme representado no Quadro 3 a seguir. Este resultado vai ao encontro daqueles encontrados na revisão da literatura, colocando o Brasil como possível desenvolvedor de aplicações decorrentes do carvão ativado de babaçu em detrimento de outros países.

Quadro 3. Patentes relatando aplicação do carvão ativado de coco babaçu.

Nº da patente (classificação)	Reivindicações principais	Ano depósito / inventor (depositante)
BR 102017018369-6 A2 (A23K e A23L)	Aditivo adsorvente de micotoxinas com atuação contra fusarium toxinas (zearalenona, fumonisinas e t2), aflatoxinas e ocratoxina a para alimentação animal composto de bentonita, zeolita e carvão ativado de coco babaçu.	2017 / Rosimeri Venâncio Redivo (Mineração e Pesquisa Brasileira LTDA)

Também procurou-se verificar o desenvolvimento de invenções originadas da associação entre o carvão ativado e a atapulgita, o que gerou um total de 119 depósitos de patentes conforme a Tabela 5 a seguir.

Tabela 5. Número de depósitos de patentes encontradas por termo de busca em cada base de dados tecnológica relacionando os termos carvão ativado e atapulgita ou paligorsquita.

PALAVRAS-CHAVE	INPI	WIPO	EPO	USPTO
activated charcoal and atapulgite or palygorskite	0	56	61	1
carvão ativado e atapulgita ou paligorsquita	1	0	0	0

Após a leitura detalhada dos depósitos de patentes, constatou-se um total de 62 diferentes invenções entre as 119 patentes depositadas, revelando a ocorrência de repetição de patentes em mais de uma base de dados. A respeito da Classificação Internacional de Patentes (CIP) das patentes encontradas neste ponto da pesquisa, verificou-se a predominância das categorias B01 (“Processos ou aparelhos físicos ou químicos em geral”), com 35 patentes encontradas, e a categoria C02 (“Tratamento de água, de águas residuais, de esgotos ou de lamas e lodos”), com 18 patentes entre as invenções encontradas. Estas categorias correlacionam-se às propriedades adsorptivas dos materiais e ao seu uso nos processos de descontaminação das águas, como fora retratado no levantamento bibliográfico anteriormente relatado, só que em relação aos materiais não associados. Mostrando que, embora não se tenha encontrado artigos científicos com a associação carvão ativado / atapulgita, as aplicações tecnológicas envolvendo esta associação já se encontram bastante comuns no campo das patentes.

Por fim, foi verificada a ocorrência de patentes relacionando os produtos alvos deste estudo em suas aplicações odontológicas. Foram encontrados um total 21 depósitos de patentes em duas das quatro bases de dados pesquisadas, sendo que não foram encontrados resultados na base brasileira (INPI) nem na base americana (USPTO) para as palavras-chaves utilizadas nesta pesquisa, como se pode observar na Tabela 6 a seguir.

Tabela 6. Número de depósitos de patentes encontradas por termo de busca em cada base de dados tecnológica relacionando os termos carvão ativado e atapulgita ou paligorsquita com termos de busca associados a aplicações odontológicas.

PALAVRAS-CHAVE	INPI	WIPO	EPO	USPTO
dentifrice and activated charcoal	0	1	2	0
dentifrício e carvão ativado	0	0	0	0
dentifrice and atapulgite or palygorskite	0	4	4	0
dentifrício e atapulgita ou paligorsquita	0	0	0	0
whitening toothpaste and activated charcoal	0	2	2	0
creme dental clareador e carvão ativado	0	0	0	0
whitening toothpaste and atapulgite or palygorskite	0	0	1	0
creme dental clareador e atapulgita ou paligorsquita	0	0	0	0
tooth whitening and activated charcoal	0	2	2	0
clareamento dental e carvão ativado	0	0	0	0
tooth whitening and atapulgite or palygorskite	0	0	1	0
clareamento dental e atapulgita ou paligorsquita	0	0	0	0

Após leitura detalhada das patentes, observou-se que algumas delas se repetiam em mais de uma base de dados e/ou em termos de busca sinônimos. O Quadro 4 relaciona os depósitos de patentes, excluindo as repetições e descreve as principais reivindicações neles contidos (tradução livre a partir das bases de dados).

Quadro 4. Patentes relatando as aplicações odontológicas do carvão ativado e da atapulgita depositadas no WIPO e EPO.

Nº da patente (classificação)	Reivindicações principais	Ano depósito / inventor (depositante)
JP2002145745 (A61K e A61Q)	Agente dentifrício formulado com carvão ativado para a remoção do mau hálito.	2002 / Yoshioka Mayumi (Isshin Sangyo K.k.)
KR1020000071954 (A61K)	Pasta de dente contendo carvão ativado que é eficaz em periodontite, branqueamento e desodorização.	2000 / Kwon, Joon Youl
IT1029651 (A61K)	Pasta de dente não abrasiva formulada com uma base detergente e uma mistura de sílica gel micronizada e carvão ativado, com ação detergente e de clareamento nos dentes.	1979 / Rialdi G
GB2566963 (A61K e A61Q)	Preparação cosmética para o branqueamento dos dentes, compreendendo pó de carvão ativado, uma base mineral (argila de bentonita e carbonato de cálcio) e aromatizantes. O pó de carvão atua como um adsorvente removendo manchas superficiais do dente.	2017 / Arash Peyami, Meg Nangle (Pro Teeth Whitening Co Ltd)
JPS554332 (A61K e A61Q)	Dentifrício inofensivo aos dentes e à gengiva, contendo uma quantidade reduzida de abrasivo, adicionando grafite e/ou carvão ativado.	1980 / Inoue Kiyoshi (Inoue Japax Res)

CN101244023 (A61K e A61Q)	Dentífrício de chá verde formulado com argila atapulgita, argila atapulgita ativa, chá, flor de jasmim, machelia, alcaçuz, borneol e dodecil sulfato de sódio para adsorver e eliminar odores na cavidade bucal, reduzir a placa dentária e o sangramento gengival e auxiliar na prevenção de doenças orais.	2008 / Jia Jian, Yuan Changbing, Xu Shengying, Xu Qinghua (Jia Jian)
CN101229112 (A61K e A61Q)	Dentífrício herbal formulado com argila atapulgita purificada, argila atapulgita ativa, herba cephalanoploris, menta, beldroega, rizoma de Cogongrass, babosa, <i>Lophatherum gracile</i> , folha de lótus, alcaçuz, dodecil sulfato de sódio e borneol adequado para a remoção de halitose, redução da placa bacteriana e prevenção de sangramento da gengiva.	2008 / Yuan Zhangbing, Jia Jian, Xu Qinghua, Xu Shengying (Xu Shengying)
CN101224179 (A61K e A61Q)	Dentífrício da medicina tradicional chinesa formulado com argila atapulgita negra purificada, argila atapulgita negra ativa, <i>Cirsium japonicum</i> carbonizado, <i>Flos sophorae</i> carbonizado, <i>Frutus crataegi</i> carbonizado, rizoma de <i>Zingiberis recens</i> carbonizado, <i>Radix sanguisorbae</i> carbonizado, <i>Imperata cylindrica</i> , <i>Cacumen platycladi</i> carbonizado, alcaçuz, lauril sulfato de sódio e borneol para eliminar a halitose e prevenir o sangramento da gengiva.	2008 / Jia Jian, Yuan Zhangbing, Xu Qinghua, Xu Shengying (Jia Jian)
CN101224181 (A61K e A61Q)	Dentífrício da medicina tradicional chinesa formulado com argila atapulgita purificada, argila atapulgita ativa, herba cirsii japonici, <i>Flos sophorae</i> , espinheiro, rizoma de zingiberis cozido, rhizoma imperatae, Chinese arborvitae twig, notoginseng, alcaçuz, borneol e lauril sulfato de sódio para remoção da halitose, redução da placa dentária e do sangramento gengival, além de contribuir para a prevenção de doenças bucais.	2008 / Jia Jian, Yuan Zhangbing, Xu Qinghua, Xu Shengying (Jia Jian)
CN109172449 (A61K e A61Q)	Creme dental com efeito significativo na remoção da placa dentária e no clareamento dos dentes, resultado do sinergismo entre atapulgita e o pó carbonizado de <i>Cinnamomum camphora</i> e <i>Mencius bamboo</i> . A carbonização melhora o efeito de adsorção, melhorando assim a capacidade do creme dental em remover a placa dentária. E combinando com o efeito da atapulgita o efeito de descontaminação e branqueamento é mais óbvio.	2018 / Liu Ning (Anhui Wanchun Co Ltd)
CN108714120 (A61K e A61P)	Limpador de dentes falsos (dentadura) formulado com argila atapulgita ativada associada a uma solução de extratos da medicina tradicional chinesa, com excelente efeito bacteriostático, pode rapidamente remover resíduos e placa dentária e clarear os dentes falsos, pode prevenir a ocorrência de periodontite, cárie dentária e gengivite, refrescar o hálito e prolongar a vida útil dos dentes.	2018 / Leng Peng (Bengbu Jiameishi False Tooth Co Ltd)

Legenda: Países de origem das patentes: JP - Japão; KR - República da Coreia; IT - Itália; GB - Reino Unido; CN - China. Classificação Internacional de Patentes (CIP): A61K - Preparações para finalidades médicas, odontológicas ou higiênicas; A61P - Atividade terapêutica específica de compostos químicos ou preparações medicinais; A61Q - Uso específico de cosméticos ou preparações similares para higiene pessoal.

4 CONCLUSÃO

Da revisão aqui apresentada conclui-se que, apesar de as características adsorptivas do carvão ativado de babaçu e da argila atapulgita já se encontrarem estudadas e divulgadas, até o momento ainda não há estudos científicos envolvendo a sua associação na formulação de clareadores dentais, nem produtos tecnologicamente desenvolvidos para serem empregados com esta finalidade registrados nas bases de dados tecnológicas. Estes fatos demonstram um campo bastante promissor para esse tipo de pesquisa, chamando a atenção para a realização de estudos mais aprofundados e específicos que verifiquem a ação de clareamento dental do carvão

ativado de babaçu e da argila atapulgita, buscando confirmação para as propriedades já relacionadas.

REFERÊNCIAS

- ALVES, M. R. R. et al. The process of separating bovine serum albumin using hydroxyapatite and active babassu coal (*Orbignya martiana*). **The Scientific World Journal**, 2016. doi:10.1155/2016/2808241. Disponível em: <<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC4914781/>>. Acesso em: 13 maio 2019.
- ANHUI WANCHUN CO LTD. Liu Ning. **A toothpaste containing *Cinnamomum camphora* powder and a preparation method thereof**. CN109172449. 15 out. 2018. Disponível em: <https://patentscope.wipo.int/search/en/detail.jsf?docId=CN236583161&_cid=P22-JZII0B-17539-1>. Acesso em: 17 maio 2019.
- ARAÚJO J. L. S. et al. Técnicas de clareamento dental - Revisão de literatura. **Revista Pró-UniversUS**, v. 6, n. 3, p. 35-37, 2015. Disponível em: <<http://editora.universidadedevassouras.edu.br/index.php/RPU/article/view/358/491>>. Acesso em: 09 maio 2019.
- BENGBU JIAMEISHI FALSE TOOTH CO LTD. Leng Peng. **Bacteriostatic false tooth cleaner and preparation method thereof**. CN108714120. 09 maio 2018. Acesso em: 17 maio 2019. Disponível em: <https://patentscope.wipo.int/search/en/detail.jsf?docId=CN232901394&_cid=P22-JZII9R-19715-1>. Acesso em: 17 maio 2019.
- CARRAZA, L. R.; ÁVILA, J. C. C.; SILVA, M. L. **Manual tecnológico de aproveitamento integral do fruto do babaçu**. 2ª ed. Brasília - DF. Instituto Sociedade, População e Natureza (ISPAN). Brasil, 2012. Disponível em: <<http://ispan.org.br/site/wp-content/uploads/2018/10/ManualTecnologicoBaba%C3%A7u.pdf>>. Acesso em: 09 maio 2019.
- DENG, Y. et al. Fast removal of propranolol from water by atapulgite/graphene oxide magnetic ternary composites. **Materials**, v. 12, n. 924, 2019. Disponível em: <<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC6471756/>>. Acesso em: 14 maio 2019.
- EDDLESTON, M. et al. Multiple-dose activated charcoal in acute self-poisoning: a randomised controlled trial. **The Lancet**, v. 371, p. 579-587, 2008. Disponível em: <[https://www.thelancet.com/journals/lancet/article/PIIS0140-6736\(08\)60270-6/fulltext](https://www.thelancet.com/journals/lancet/article/PIIS0140-6736(08)60270-6/fulltext)>. Acesso em: 10 maio 2019.
- FIRDAUS, M. L. et al. Isotherm, kinetics and thermodynamics of synthetic dyes adsorption onto activated charcoal made from oil palm midrib. **Rasayan Journal of Chemistry**, v. 11, n. 4, p. 1532-1536, 2018. Disponível em: <http://rasayanjournal.co.in/admin/php/upload/514_pdf.pdf>. Acesso em: 14 maio 2019.
- HENRIQUE, D. B. B. et al. Os principais efeitos colaterais do clareamento dentário: como amenizá-los. **Salusvita**, v. 36, n. 1, p. 141-155, 2017. Disponível em:

<https://secure.usc.br/static/biblioteca/salusvita/salusvita_v36_n1_2017_art_11.pdf>. Acesso em: 08 maio 2019.

HOEGBERG, L. C. G. et al. Combined paracetamol and amitriptyline adsorption to activated charcoal. **Clinical Toxicology**, v. 48, n. 9, p. 898-903, 2010. Disponível em: <<https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.3109/15563650.2010.524649?journalCode=ictx20>>. Acesso em: 13 maio 2019.

INOUE JAPAX RES. Inoue Kiyoshi. **Dentifrice**. JPS554332. 12 jan. 1980. Acesso em: 17 maio 2019. Disponível em: <https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?DB=EPODOC&II=1&ND=3&adjacent=true&locale=en_EP&FT=D&date=19800112&CC=JP&NR=S554332A&KC=A>. Acesso em: 17 maio 2019.

ISSHIN SANGYO KK. Yoshioka Mayumi. **Dentifrice agent for foul breath removal**. JP2002145745. 22 maio 2002. Acesso em: 17 maio 2019. Disponível em: <https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?DB=EPODOC&II=0&ND=3&adjacent=true&locale=en_EP&FT=D&date=20020522&CC=JP&NR=2002145745A&KC=A>. Acesso em: 17 maio 2019.

JIA JIAN. Jia Jian, Yuan Changbing, Xu Shengying, Xu Qinghua. **Concave-convex stick green tea tooth powder**. CN101244023. 28 mar. 2008. Acesso em: 17 maio 2019. Disponível em: <https://patentscope.wipo.int/search/en/detail.jsf?docId=CN83440285&_cid=P22-JZIIFD-20913-1>. Acesso em: 17 maio 2019.

JIA JIAN. Jia Jian, Yuan Zhangbing, Xu Qinghua, Xu Shengying. **Attapulgitte Chinese traditional medicine tooth powder**. CN101224181. 31 jan. 2008. Disponível em: <https://patentscope.wipo.int/search/en/detail.jsf?docId=CN83420674&_cid=P22-JZIIGC-21168-1>. Acesso em: 17 maio 2019.

JIA JIAN. Jia Jian, Yuan Zhangbing, Xu Qinghua, Xu Shengying. **Black attapulgitte Chinese traditional medicine tooth powder**. CN101224179. 31 jan. 2008. Disponível em: <https://patentscope.wipo.int/search/en/detail.jsf?docId=CN83420672&_cid=P22-JZIIHE-21446-1>. Acesso em: 17 maio 2019.

KONNO, H. et al. Neither hollow-fibre membrane filters nor activated-charcoal filters remove fluoride from fluoridated tap water. **Journal of the Canadian Dental Association**, v. 74, n. 5, p. 443, 2008. Disponível em: <<http://www.cda-adc.ca/jcda/vol-74/issue-5/443.html>>. Acesso em: 10 maio 2019.

KWON, JOON YOUL. **Toothpaste composition containing charcoal**. KR1020000071954. 03 maio 2000. Disponível em: <https://patentscope.wipo.int/search/en/detail.jsf?docId=KR260878&_cid=P22-JZIIIC-21664-1>. Acesso em: 17 maio 2019.

MATTA, G. K. L. et al. Dynamic isotherms of dye in activated carbon. **Materials Research**, v. 11, n. 3, p. 365-369, 2008. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1516-14392008000300022>. Acesso em: 13 maio 2019.

MCCARTY, B. et al. Activated charcoal as a whitening dentifrice. In: **Academy of General Dentistry 2015 Annual Meeting**, 2015, San Francisco-USA. Disponível em: <<https://www.epostersonline.com/agd2015/node/72>>. Acesso em: 09 maio 2019.

- MINERAÇÃO E PESQUISA BRASILEIRA LTDA. Rosimeri Venâncio Redivo. **Aditivo adsorvente de micotoxinas com atuação contra fusarium toxinas (zearalenona, fumonisinas e T2), aflatoxinas e ocratoxina A para alimentação animal.** BR 10 2017 018369 6 A2. 28 ago. 2017. Disponível em: <https://gru.inpi.gov.br/pePI/servlet/PatenteServletController?Action=detail&CodPedido=1428487&SearchParameter=BR%2010%202017%20018369%206%20%20%20%20%20%20%20&Resumo=&Titulo=>. Acesso em: 17 maio 2019.
- MUCCIACITO, J. C. Conceitos e aplicações do carvão ativado. **Revista Meio Filtrante**, v. 22, p. 24-28, 2006. Disponível em: <http://www.meiofiltrante.com.br/edicoes.asp?id=254&link=ultima&fase=C>. Acesso em: 14 maio 2019.
- PAIXÃO, R. M. et al. Activated carbon of babassu coconut impregnated with copper nanoparticles by green synthesis for the removal of nitrate in aqueous solution. **Environmental Technology**, v. 39, n. 15, p. 1994-2003, 2018. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/09593330.2017.1345990?journalCode=tent20>>. Acesso em: 14 maio 2019.
- PANDEY, N.; SHUKLA, S. K.; SINGH, N. B. Water purification by polymer nanocomposites: an overview. **Nanocomposites**, v. 3, n. 2, p. 47-66, 2017. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/20550324.2017.1329983>>. Acesso em: 13 maio 2019.
- PASQUALI, E. L.; BERTAZZO, C. A.; ANZILIERO, L. Estudo dos efeitos do clareamento dental sobre o esmalte: uma revisão das evidências para a indicação clínica. **Perspectiva**, v. 38, n.141, p. 99-108, 2014. Disponível em: http://www.uricer.edu.br/site/pdfs/perspectiva/141_395.pdf>. Acesso em: 09 maio 2019.
- PEREIRA NETO, J.; ALMEIDA, S. L. M.; CARVALHO, R. M. **Atapulgita do Piauí para a indústria farmacêutica.** Série Tecnologia Mineral n. 64, Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 1993. 22p. Disponível em <http://mineralis.cetem.gov.br/handle/cetem/134>>. Acesso em: 10 maio 2019.
- PRO TEETH WHITENING CO LTD. Arash Peyami, Meg Nangle. **Tooth whitening composition.** GB2566963. 28 set. 2017. Disponível em: https://patentscope.wipo.int/search/en/detail.jsf?docId=GB240304489&_cid=P22-JZIIJF-21917-1>. Acesso em: 17 maio 2019.
- REGMI, S. et al. In vitro study of adsorption kinetics of dextromethorphan syrup onto activated charcoal in simulated gastric and intestinal fluids. **Journal of Chemistry**, 2017. Disponível em: <https://www.hindawi.com/journals/jchem/2017/9290454/>>. Acesso em: 14 maio 2019.
- RIALDI G. **Tooth paste compsn. contg. no abrasive - comprises detergent base, and a mixt. of micronised silica gel and activated charcoal.** IT1029651. 20 mar. 1979. Disponível em: https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?DB=EPODOC&II=0&ND=3&adjacent=true&locale=en_EP&FT=D&date=19790320&CC=IT&NR=1029651B&KC=B>. Acesso em: 17 maio 2019.
- SAH, S. K. et al. Effect of ethanol and pH on the in vitro adsorption of diazepam onto activated charcoal from simulated gastric fluid and simulated intestinal fluid. **Indian Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 78, n. 8, p. 624-630, 2016. Disponível em:

<<http://www.ijpsonline.com/articles/effect-of-ethanol-and-ph-on-the-in-vitro-adsorption-of-diazepam-onto-activated-charcoal-from-simulated-gastric-fluid-and-simulated.html>>. Acesso em: 13 maio 2019.

SANTOS, B. C. et al. Odontologia estética e qualidade de vida: uma revisão integrativa. **Ciências Biológicas e da Saúde**, v. 3, n.3, p. 91-100, 2016. Disponível em: <<https://periodicos.set.edu.br/index.php/fitsbiosauade/article/view/3328>>. Acesso em: 08 maio 2019.

SHINDE, D. R.; PAWAR, R. A.; CHASKAR, M. G. Removal of Cr(VI) from the chrome electroplating effluent by reduction and adsorption using powdered activated charcoal. **Oriental Journal of Chemistry**, v. 34, n. 1, p. 493-501, 2018. Disponível em: <<http://www.orientjchem.org/vol34no1/removal-of-crvi-from-the-chrome-electroplating-effluent-by-reduction-and-adsorption-using-powdered-activated-charcoal/>>. Acesso em: 14 maio 2019.

SILVA, M. N. C. et al. Hierarquização da eficiência de remoção de cianotoxinas por meio de adsorção em carvão ativado granular. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 22, n. 4, p. 691-697, 2017. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S1413-41522017000400691&script=sci_abstract&tlng=pt>. Acesso em: 13 maio 2019.

SUDRE, K. J. F.; SANTOS, A. M. C. M.; MOREIRA, L. R. M. O. Avaliar a composição química do mesocarpo de babaçu (*Orbignya oleifera*) in natura no município Raposa-MA. **Eclética Química**, v. 40, n. 1, p. 216-226, 2015. Disponível em: <<https://revista.iq.unesp.br/ojs/index.php/eclética/article/view/93>>. Acesso em: 10 maio 2019.

SULAIMAN, S. et al. Stability and removal of spironolactone from wastewater. **Journal of Environmental Science and Health, Part A**, v. 50, n. 11, p. 1127-1135, 2015. Disponível em: <<https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/10934529.2015.1047668>>. Acesso em: 14 maio 2019.

VAZ, V. T. P. et al. Whitening toothpaste containing activated charcoal, blue covarine, hydrogen peroxide or microbeads: which one is the most effective? **Journal of Applied Oral Science**, v. 27, e20180051, 2019. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1678-77572019000100429>. Acesso em: 10 maio 2019.

VOLTAN, P. E. N. et al. Predição da performance de carvão ativado granular para remoção de herbicidas com ensaios em coluna de escala reduzida. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 21, n. 2, p. 241-250, 2016. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S1413-41522016005001106&script=sci_abstract&tlng=pt>. Acesso em: 14 maio 2019.

WANG, L. et al. Cd complexation with mercapto-functionalized attapulgite (MATP): adsorption and DFT study. **Chemical Engineering Journal**, 2019. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894719303456>>. Acesso em: 13 maio 2019.

WESTPHALEN, A. P. C.; CORÇÃO, G.; BENETTI, A. D. Utilização de carvão ativado biológico para o tratamento de água para consumo humano. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 21, n. 3, p. 425-436, 2016. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/esa/v21n3/1809-4457-esa-46-02-S1413_41522016143108.pdf>. Acesso em: 11 maio 2019.

WILLIAMS, L. B.; HAYDEL, S. E. Evaluation of the medicinal use of clay minerals as antibacterial agents. **International Geology Review**, v. 52, n. 7/8, p. 745-770, 2010. Disponível em: <<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC2904249/>>. Acesso em: 09 maio 2019.

XAVIER, K. C. M. et al. Caracterização mineralógica, morfológica e de superfície da atapulgita de Guadalupe-PI. **Holos**, v. 5, p. 60-70, 2012. Disponível em: <<http://www2.ifrn.edu.br/ojs/index.php/HOLOS/article/view/1111>>. Acesso em: 11 maio 2019.

XU SHENGYING. Yuan Zhangbing, Jia Jian, Xu Qinghua, Xu Shengying. **Attapulgite herbaceous tooth poder**. CN101229112. 31 jan. 2008. Disponível em: <<https://patentscope.wipo.int/search/en/detail.jsf?docId=CN83425883& cid=P22-JZILR-22363-1>>. Acesso em: 17 maio 2019.

YOUSEFI, G. et al. Comparison of activated charcoal and sodium polystyrene sulfonate resin efficiency on reduction of amitriptyline oral absorption in rat as treatments for overdose and toxicities. **Iranian Journal of Basic Medical Sciences**, v. 20, n. 1, p. 46-52, 2017. Disponível em: <http://ijbms.mums.ac.ir/article_8092.html>. Acesso em: 13 maio 2019.

CAPÍTULO II:

Ativação, caracterização e avaliação da capacidade adsortiva do carvão de coco babaçu e argila atapulgita visando o desenvolvimento de um clareador dental

Ativação, caracterização e avaliação da capacidade adsortiva do carvão de coco babaçu e argila atapulgita visando o desenvolvimento de um clareador dental

RESUMO

Dentifrícios clareadores são utilizados para remover mecanicamente biofilmes pigmentados e cromóforos na superfície do esmalte dentário. Recentemente, materiais como carvão ativado tem atraído interesse na área odontológica, pois atuam em uma área superficial elevada e, conseqüentemente, tem a capacidade de adsorver pigmentos, cromóforos e corantes responsáveis pela mudança de cor dos dentes. Adicionalmente, atapulgita comporta-se como ótimo adsorvente de corantes, cuja propriedade já serviu como base para o desenvolvimento de diversas patentes com aplicação no clareamento dental. Com base nessas informações, este estudo teve como objetivo realizar a ativação, caracterização e avaliação das propriedades adsortivas do carvão de coco babaçu e da argila atapulgita visando o desenvolvimento de um clareador dental. Foram realizadas análises de difração de raios-X, área superficial (BET) e um teste de adsorção com azul de metileno. Verificou-se que a ativação promoveu alterações na estrutura dos materiais submetidos ao experimento, o que resultou em um aumento na área superficial, provavelmente em decorrência do aumento da quantidade e do volume de poros. Estes resultados atentam para um ótimo poder de adsorção, que foi intensificado após o processo de ativação, revelando o carvão ativado de babaçu e a argila atapulgita como materiais promissores para o desenvolvimento de clareadores dentais. No entanto, ressalta-se que é necessária a realização de estudos mais aprofundados e específicos que confirmem a ação de clareamento nos dentes propriamente ditos.

Palavras-chave: carvão ativado, babaçu, atapulgita, adsorção, clareamento dental.

Activation, characterization and evaluation of adsorptive capacity of babassu coconut charcoal and attapulgite clay aiming the development of a tooth whitening product

ABSTRACT

Whitening dentifrices are used to mechanically remove pigmented biofilms and chromophores on the surface of the dental enamel. Recently, materials such as activated charcoal have attracted interest in the dental area, since they act in a high surface area and, consequently, have the capacity to adsorb pigments, chromophores and dyes responsible for the color change of the teeth. Additionally, attapulgite behaves as a great dye adsorbent, whose property has already served as the basis for the development of several patents with application in tooth whitening. Based on this information, this study aimed to perform the activation, characterization and evaluation of adsorptive properties of babassu coconut charcoal and attapulgite clay aiming the development of a tooth whitening. X-ray diffraction, surface area (BET) and methylene blue adsorption tests were performed. It was verified that the activation promoted changes in the structure of the materials submitted to the experiment, which resulted in an increase in the surface area, probably due to the increase in the quantity and volume of pores. These results point to a good adsorption power, which was intensified after the activation process, revealing the babassu activated charcoal and the attapulgite clay as promising materials for the development of tooth whitening. However, it is emphasized that it is necessary to carry out more detailed and specific studies that confirm the action of whitening on the teeth themselves.

Keywords: activated charcoal, babassu, attapulgite, adsorption, tooth whitening.

Ativação, caracterização e avaliação da capacidade adsortiva do carvão de coco babaçu e argila atapulgita visando o desenvolvimento de um clareador dental

1 INTRODUÇÃO

A busca por carvão ativado tem aumentado consideravelmente nos tempos modernos. Isto se dá devido a propriedades como extensa área de superfície específica, alto volume de poros, estrutura porosa interna bem desenvolvida, durabilidade e alta estabilidade química e térmica. Por estes motivos, o carvão ativado tem sido utilizado como um adsorvente eficaz para a remoção de vários contaminantes orgânicos e inorgânicos, tendo um papel importante na indústria química, farmacêutica e alimentícia (TRAN et al., 2017; ULFAH et al., 2017; ZHAO et al., 2018).

Nesse contexto, o coco babaçu, fruto de uma das mais importantes palmeiras brasileiras e predominante em estados como Tocantins, Maranhão e Piauí, surge como uma alternativa de baixo custo e fácil acesso para a produção de carvão ativado. Nestes locais, o coco babaçu já tem destaque em diversas atividades, como o plano extrativista, a produção artesanal e as indústrias de beneficiamento, representando elevada importância ecológica, social e política (CARRAZA; ÁVILA; SILVA, 2012).

Carvões ativados são obtidos através de duas etapas básicas: a carbonização e a ativação propriamente dita. A carbonização consiste no tratamento térmico (pirólise) do precursor a temperaturas superiores a 500°C com o objetivo de remover componentes voláteis e gases leves, produzindo uma massa de carbono fixo e uma estrutura porosa primária que favorece a ativação posterior. Com o aumento das temperaturas de carbonização e o tempo de retenção da carbonização, mais voláteis são liberados e mais microporos são formados (HIDAYAT et al., 2013; SANTOS, 2017).

A ativação do carvão é realizada imediatamente após a carbonização, podendo ser química ou física e tem como finalidade remover produtos intermediários e aumentar o número e as dimensões dos poros do material e, conseqüentemente, sua área superficial adsortiva (MUCCIACITO, 2006). No processo de ativação química, o material a ser ativado é impregnado com substâncias químicas como $ZnCl_2$, H_3PO_4 , KOH , $NaOH$, $CaCl_2$, H_2SO_4 ,

K_2CO_3 dentre outras. Em seguida, o agente químico e seus produtos de decomposição são removidos, expondo a estrutura porosa do carvão ativado. A ativação física consiste em submeter o carvão à mesma temperatura ou em temperaturas superiores à carbonização, na presença de um gás oxidante como vapor d'água, CO_2 ou ambos (HERNÁNDEZ-MONTOYA; GARCÍA-SERVIN; BUENO-LÓPES, 2012; MARSH; RODRÍGUEZ-REINOSO, 2006).

A atapulgita, também conhecida como paligorsquita, é um silicato hidratado de alumínio e magnésio que existe na natureza como um mineral fibroso unidimensional, com grande área superficial específica, capacidade de troca catiônica e grupos hidroxila reativos na superfície. Estas propriedades somadas a fatores como baixo custo, não-toxicidade e abundância na natureza tornam a atapulgita considerada como um adsorvente altamente viável (MU; WANG, 2016). Atualmente, atapulgita tem chamado atenção por ser um ótimo adsorvente ecológico e tem sido frequentemente usada para adsorver vários corantes (CHEN; CHEN; ZHU, 2019) metais pesados (ZHANG et al., 2019) e compostos orgânicos (TSAI et al., 2016) presentes em águas residuais.

Alguns métodos tem sido amplamente empregados com a finalidade de aumentar a capacidade de adsorção da atapulgita natural, como a ativação ácida (BOUDRICHE et al., 2011), ativação por calor (CHEN et al., 2011), incorporação em hidrogéis (CHEN; CHEN; ZHU, 2019), troca iônica (XU; WANG; WANG, 2013), formação de compósitos com carbono (LIU et al., 2014), organofuncionalização (ZHANG et al., 2010), entre outros.

Dentifrícios clareadores são utilizados para remover mecanicamente biofilmes pigmentados e cromóforos na superfície do esmalte dentário (ALSHARA et al., 2014). Recentemente, materiais como carvão ativado tem atraído interesse na área odontológica, pois atuam em uma área superficial elevada e, conseqüentemente, tem a capacidade de adsorver pigmentos, cromóforos e corantes responsáveis pela mudança de cor dos dentes (BROOKS; BASHIRELAHI; REYNOLDS, 2017). Adicionalmente, atapulgita comporta-se como ótimo adsorvente de corantes, cuja propriedade já serviu como base para o desenvolvimento de diversas patentes com aplicação no clareamento dental, tais como CN108714120 e CN109172449. Com base nessas informações, este estudo teve como objetivo realizar a ativação, caracterização e avaliação das propriedades adsorptivas do carvão de coco babaçu e atapulgita visando o desenvolvimento de um clareador dental.

2 METODOLOGIA

2.1. Preparo e ativação do carvão ativado de coco babaçu

O carvão vegetal do babaçu foi obtido da empresa Babcoall Inc. do Brasil Ltda, localizada no município de União - Piauí. O mesmo foi triturado e pulverizado em um Moinho Multiuso Solab SL - 35, em seguida tamisado a 125 μm para obtenção de um pó fino e uniforme. A ativação química foi escolhida por se tratar de um método mais rápido e utilizar temperaturas mais baixas em relação ao método físico (VISWANATHAN; INDRA NEEL; VARADARAJAN, 2009). A ativação foi conduzida utilizando 20 g da amostra pulverizada, adicionando-se 300 mL de solução de ácido fosfórico 0,033 mol/L e colocando-se sob agitação por 3 horas em agitador mecânico (IKA[®] RW 20 digital) a aproximadamente 235 rpm para, em seguida, deixar em repouso até completar 24 horas. Depois, a amostra foi lavada com água purificada até a obtenção do pH neutro. A amostra foi centrifugada (Centrífuga de Bancada Nova Instruments NI 1812) e colocada em 300 mL de solução de hidróxido de potássio 0,1 mol/L. Foi colocado sob agitação por 3 horas em agitador mecânico e deixado em repouso até completar 24 horas. Após esse tempo, a amostra foi novamente lavada até pH neutro. Para separação do pó, foi utilizada uma centrífuga durante 10 minutos a 5000 rpm/min, sendo retirado o sobrenadante e repetido o processo até que se recuperasse o máximo possível de pó. Por fim, a amostra foi submetida a secagem em estufa (Solab SL-100) a 110°C por 24 horas. O processo de ativação do carvão de babaçu foi esquematizado na Figura 1 a seguir.

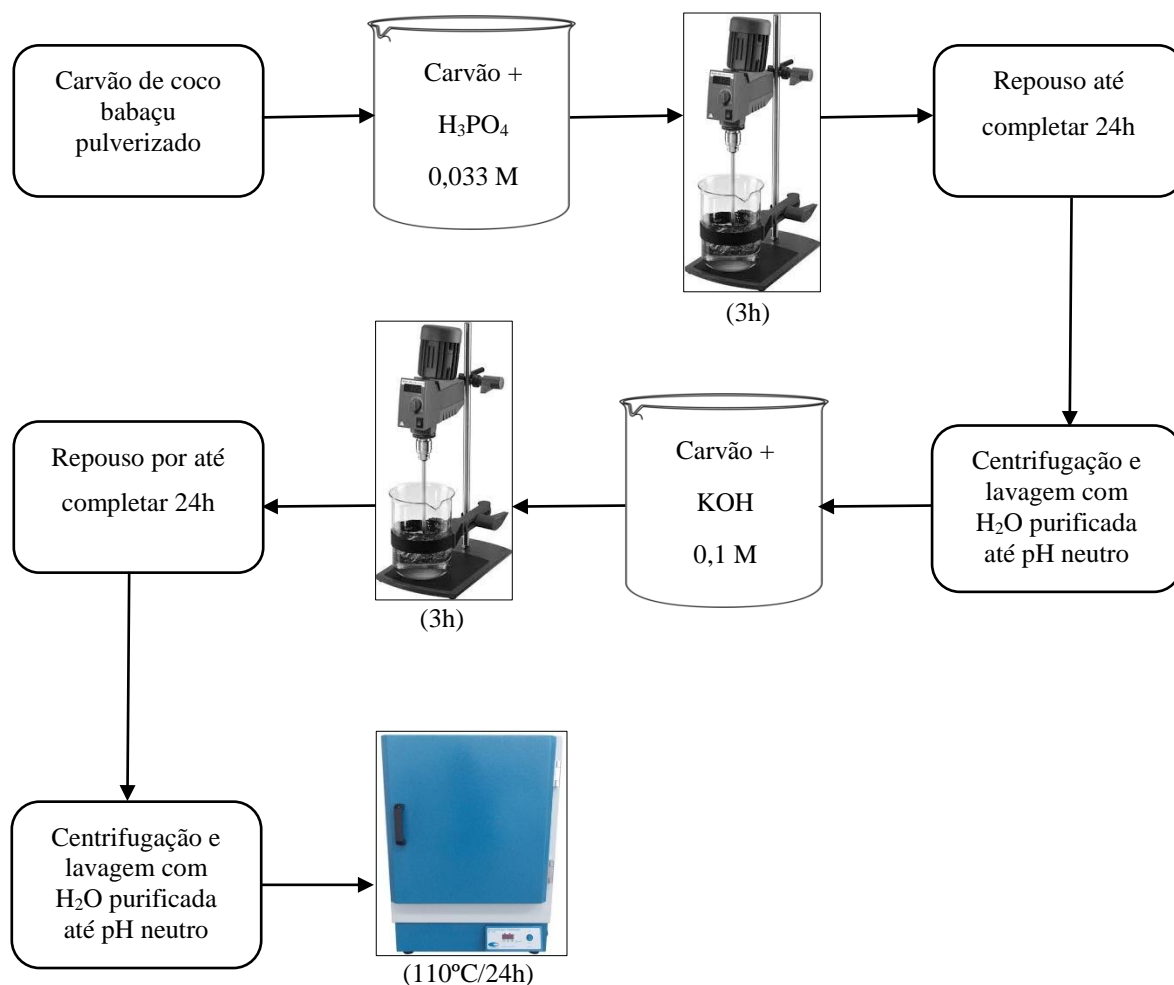


Figura 1. Representação esquemática da ativação do carvão de babaçu.

2.2. Preparo e ativação da atapulgita

A atapulgita foi obtida da empresa Mineração Coimbra Ltda, situada no município de Guadalupe - Piauí. A amostra foi triturada e pulverizada em um Moinho Multiuso Solab SL - 35, em seguida tamisada a 125 μm para obtenção de um pó fino e uniforme. A capacidade de adsorção desta argila pode ser melhorada pela remoção de moléculas de água através da ativação térmica e, assim, aumentar a capacidade de troca iônica e formar mais locais de adsorção sem a perda de qualquer outra propriedade física e química (BU; ZHANG; GUO, 2011; CHEN et al., 2011). Portanto, atapulgita foi ativada via tratamento térmico a 200, 400 e 600°C em forno mufla (Magnu's LTDA). Para o tratamento térmico, a mufla foi inicialmente aquecida até a temperatura fixada (aproximadamente 30 minutos) e em seguida o material foi

posto para tratar durante 6 horas de aquecimento com amostras diferentes para cada temperatura. O processo de ativação da argila atapulgita foi esquematizado na Figura 2 a seguir.

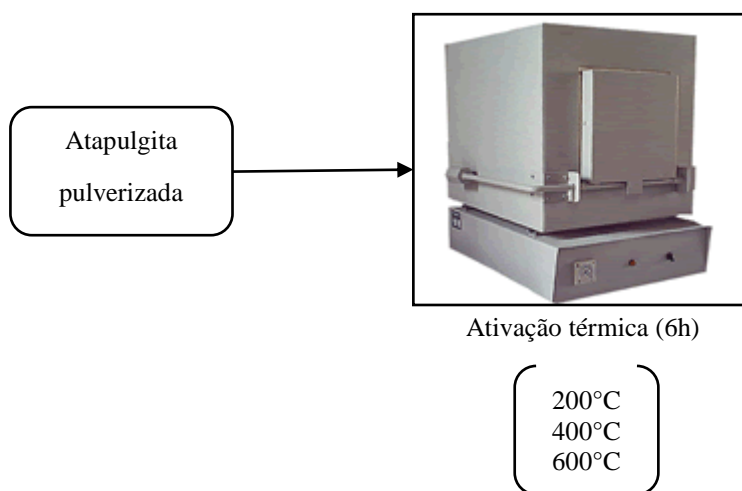


Figura 2. Representação esquemática da ativação da argila atapulgita.

2.3. Caracterização das matérias-primas

2.3.1. Difração de raios-X (DRX)

Os compostos foram submetidos a análise de difração de raios X em Difratorômetro PANalytical Empyrean. Foram realizadas varreduras em 2θ no intervalo entre 5° a 75° , com taxa de varredura de $2^\circ/\text{min}$, operando em potência de 40 kV/40 mA, com radiação de $\text{Co-K}\alpha$ ($\lambda = 1,7890 \text{ \AA}$).

2.3.2. Área superficial

Foi obtida a partir do ajuste dos dados de adsorção de N_2 a 77 K na equação de BET - Brunauer/Emmett/Teller (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938), utilizando o equipamento NOVA 2200e da Quantachrome Instruments.

2.3.3. Teste de adsorção com azul de metileno

A solução-teste utilizada para a adsorção foi de azul de metileno na concentração inicial de 50 mg/L. Em seguida, a curva de calibração foi construída, a partir da leitura no comprimento

de onda de 664 nm em cinco pontos de concentração, sendo que um desses pontos foi a concentração utilizada para a fabricação das soluções-teste.

Os ensaios foram feitos pela adição de 0,2 g de amostra (carvão ou atapulgita) em 50 mL da solução-teste de azul de metileno. Em seguida, essa mistura foi agitada por 24 h, sendo que foram feitas leituras das medidas de absorvância para verificar a concentração do corante nos tempos de 0, 4, 20 e 24 h. Assim, foi possível verificar a quantidade de azul de metileno que foi retido pelas amostras de carvão e atapulgita. As análises foram feitas em triplicata e em temperatura ambiente. Foi utilizado um espectrofotômetro UV-1800 da Shimadzu Corporation.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização das matérias-primas

3.1.1. Difração de raios-X (DRX)

Os difratogramas de raios-X dos carvões natural e ativado obtidos a partir do coco babaçu estão apresentados na Figura 3. Os dois picos cristalinos em aproximadamente 2θ igual a 26° e 49° estão associados ao carbono grafítico (JAIN; TRIPATHI, 2014). A localização e a amplitude desses picos de difração indicam que o carvão ativado apresenta uma estrutura de carbono de menor grau cristalino, tendo em vista que os picos de difração do carvão ativado estão menos intensos e foram deslocados para menores valores de 2θ (ARAKAWA et al., 2015; SHRESTHA, 2016; SUNDARAMURTHY et al., 2011; ZHANG et al., 2004). Segundo Bezerra (2017), o desempenho do carvão como adsorvente está diretamente relacionado à característica de um material predominantemente amorfo, que apresenta distribuições de tamanhos de poros não uniformes, havendo uma ampla aplicação, devido propiciarem grandes áreas superficiais. Além do carbono, pode-se inferir que provavelmente houve a formação de K_2CO_3 a partir das reflexões em 2θ igual 28° , 31° e 42° no padrão de DRX do carvão ativado. O K_2CO_3 é formado pela reação do KOH com o CO_2 decorrente da degradação do coco babaçu, durante o processo químico de ativação (DÍAZ-TERÁN et al., 2003; JAIN; TRIPATHI, 2014).

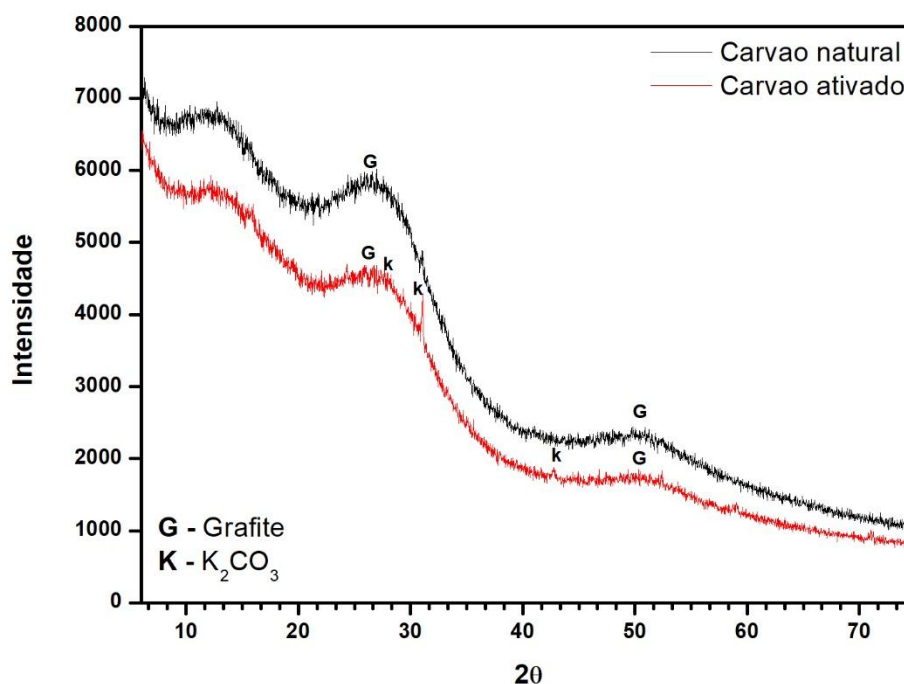


Figura 3. Difratoograma de raios-X dos carvões natural e ativado obtidos a partir do coco babaçu.

Geralmente a análise de DRX é utilizada para confirmar a estrutura cristalina de argilas e suas possíveis alterações após tratamentos térmicos (BISWAS; SARKAR; NAIDU, 2017; BISWAS; SARKAR; NAIDU, 2016; LI et al., 2017). Os padrões de DRX da atapulgita natural e ativadas em diferentes temperaturas estão mostrados na Figura 4. Na Figura 4, com o auxílio do software *X'Pert HighScore Plus*, pode-se observar a presença do pico de difração em $2\theta = 9,87^\circ$ ($d = 10,4 \text{ \AA}$) que é característico do plano 110 da atapulgita. A argila atapulgita apresentou presença de impureza de quartzo, como evidenciado pelas reflexões em $2\theta = 31,06^\circ$ ($d = 3,34 \text{ \AA}$) e $2\theta = 24,26^\circ$ ($d = 4,26 \text{ \AA}$). A partir da Figura 4 é possível notar que o tratamento térmico a 400 e 600°C provocou mudanças significativas na atapulgita, pois observa-se o desaparecimento completo da difração em $2\theta = 9,87^\circ$, característica do plano 110 do argilomineral. Esse desaparecimento ocorre devido a remoção das águas estrutural e de coordenação acarretando a distorção das folhas da atapulgita (BISWAS; SARKAR; NAIDU, 2016). Após o tratamento térmico, os picos de difração do quartzo mantiveram-se praticamente com a mesma intensidade, sugerindo que a temperatura tem pouca influência sob a reflexão do quartzo. Resultados semelhantes foram obtidos por Bu; Zhang; Guo (2011) e Silva et al. (2014).

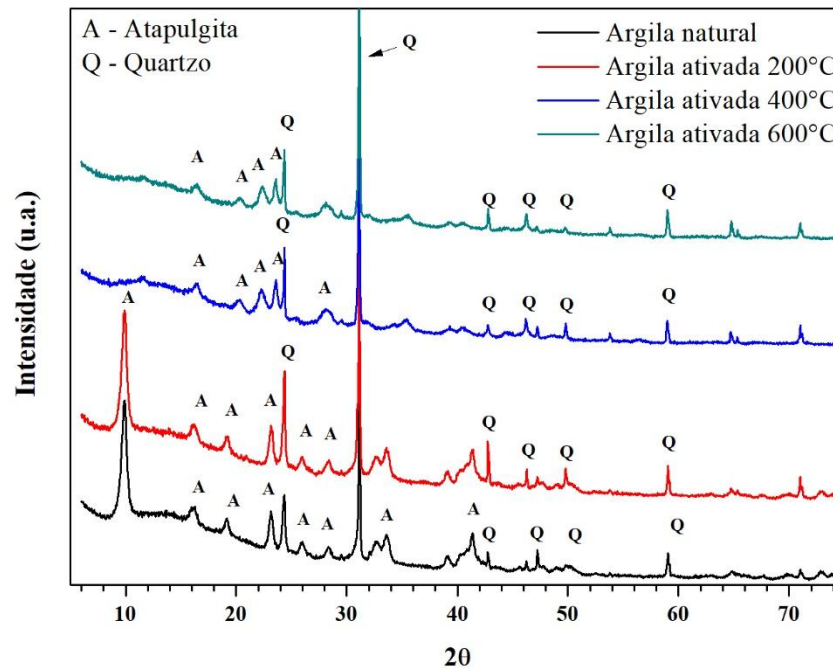


Figura 4. Difratoograma de raios-X da atapulgita natural e ativada termicamente.

3.1.2. Área superficial

Uma das formas de se expressar a superfície específica dos materiais, em mg^2/g , é através da determinação do volume de gás adsorvido fisicamente na superfície da amostra e de um cálculo que é realizado de acordo com a equação sugerida por Brunauer, Emmett e Teller (BRUNAUER, EMMETT; TELLER, 1938). O carvão ativado pode ser definido como um material formado basicamente de carbono com alta porosidade. Como podemos observar na Figura 5, a área superficial do carvão de babaçu aumentou em um total de 113% com a ativação, mostrando que a ativação ocorreu de forma eficiente. Tal resultado é atribuído ao tratamento realizado no material durante o processo no qual o tratamento com reagentes químicos H_3PO_4 e KOH possibilitou a abertura dos poros do carvão de coco babaçu (CHANDRAKALA; UPADHYAY, 2018; KACAN, 2016). Hadi et al. (2015) relataram que a ativação química utilizando vários agentes de ativação produz adsorventes muito superiores com áreas superficiais específicas mais elevadas do que os métodos de ativação física.

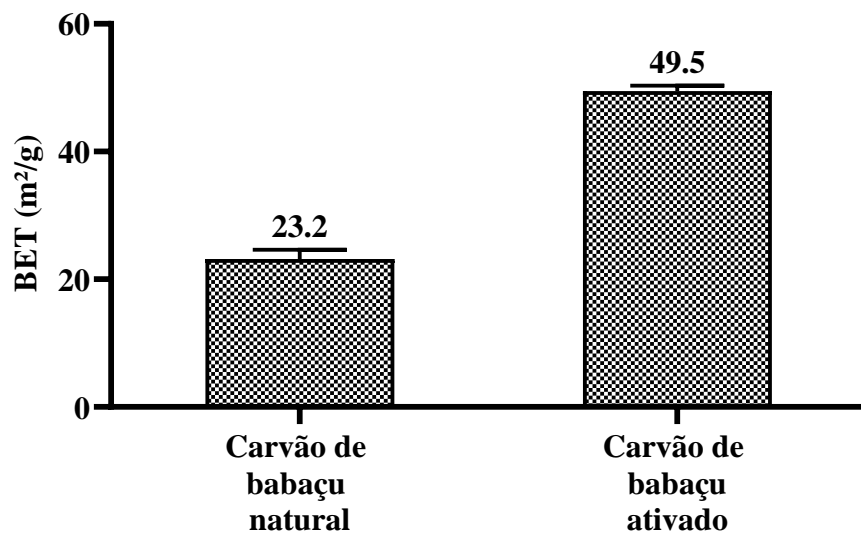


Figura 5. Medidas da área superficial do carvão de coco babaçu natural e ativado.

Na Figura 6 a seguir observa-se que o volume dos poros também aumentou com o aumento da temperatura de ativação, implicando na obtenção de um material com amplo potencial adsorptivo.

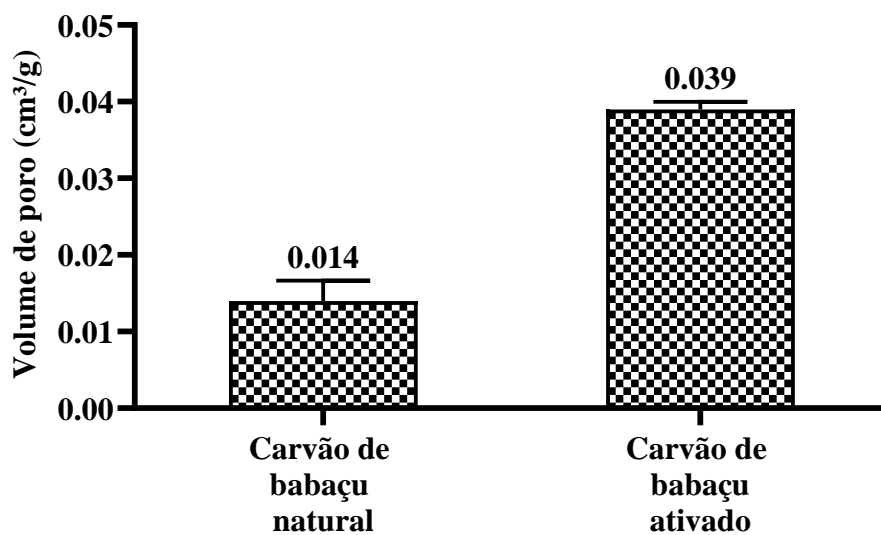


Figura 6. Medidas do volume de poros do carvão de coco babaçu natural e ativado.

A Figura 7 mostra os efeitos da temperatura de ativação na área superficial (BET) da atapulgita. A variação nos valores de área superficial está associada a mudanças na estrutura da

atapulgita devido à perda de água, reforçando os resultados encontrados nas análises de DRX e demonstrando que cada temperatura de tratamento influencia as alterações e a reorganização da superfície da argila mineral, em especial devido à perda de águas hidroxílicas e zeolíticas (XAVIER et al., 2014).

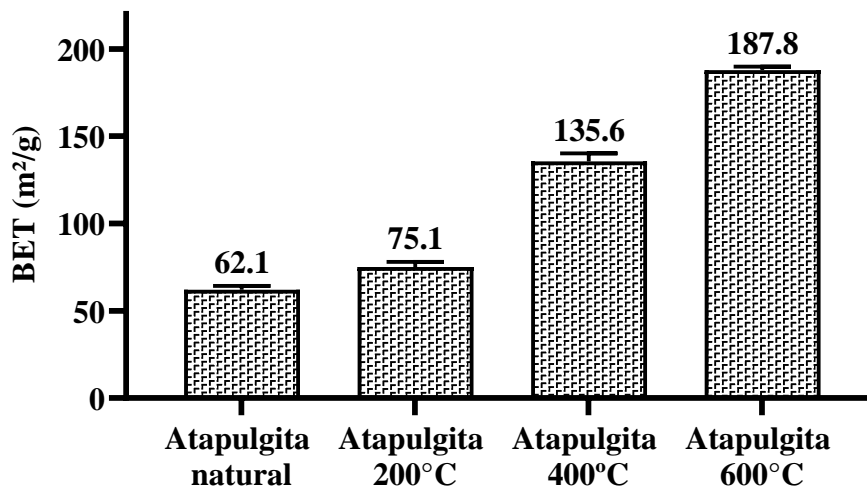


Figura 7. Medidas da área superficial da atapulgita natural e ativada.

Observa-se que a área de superfície BET da atapulgita aumentou significativamente de 62,1 para 187,8 m²/g, ou seja, aproximadamente 202% após a ativação e essa medida foi aumentando gradualmente conforme o aumento da temperatura de tratamento do material. Isto é importante à medida que uma maior capacidade de adsorção está relacionada a maiores áreas de superfície e de volume total de poros (ZHANG et al., 2015).

A exemplo do que ocorreu com o carvão, na Figura 8 a seguir observa-se que o volume dos poros também aumentou com a ativação da atapulgita, demonstrando uma relação de concordância entre essas duas variáveis e reforçando o aumento do poder adsorptivo causado pela ativação.

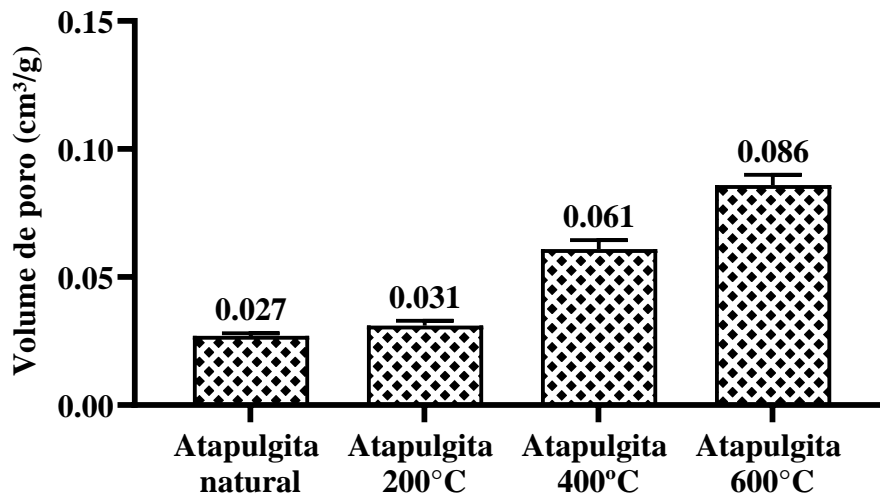


Figura 8. Medidas do volume de poros da atapulgita natural e ativada.

3.1.3. Teste de adsorção com azul de metileno

Foi construída uma curva de calibração referente à substância utilizada como adsorbato, a saber, o azul de metileno, conforme Figura 9. A partir desse gráfico foi possível obter uma função que permitisse a conversão da absorbância em concentração, função esta que foi utilizada no decorrer dos testes.

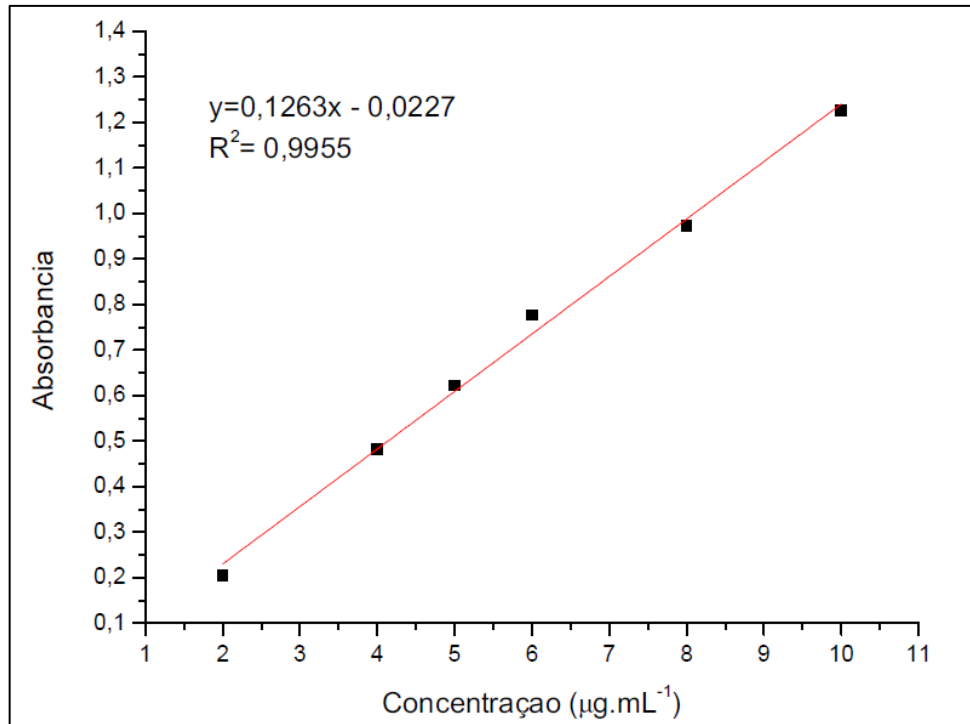


Figura 9. Curva de calibração do azul de metileno a 664 nm.

Através das Figuras 10 e 11 é possível observar uma queda vertiginosa na concentração do azul de metileno no tempo de 4 h ao utilizar o carvão ativado como adsorvente, obtendo uma remoção de 65,03% pelos poros presentes na estrutura deste e mostrando maior eficiência na remoção do corante da solução em relação ao carvão natural. Curiosamente, nas leituras de absorbância dos intervalos de 20 e 24 h, a concentração do azul de metileno voltou a aumentar. Isso pode ser justificado pelo fato de que este processo de remoção ocorre predominantemente por adsorção física, o qual é reversível (MARSH; RODRÍGUEZ-REINOSO, 2006). Contudo, para o objetivo a que está se propondo esta pesquisa, que é o desenvolvimento de um clareador dental, estas medidas são dispensáveis, visto que o processo de escovação para obter o clareamento é um processo rápido, da ordem de minutos. O percentual de adsorção do carvão natural foi mais tímido, obtendo uma taxa de 20,78% apenas ao final das 24 h.

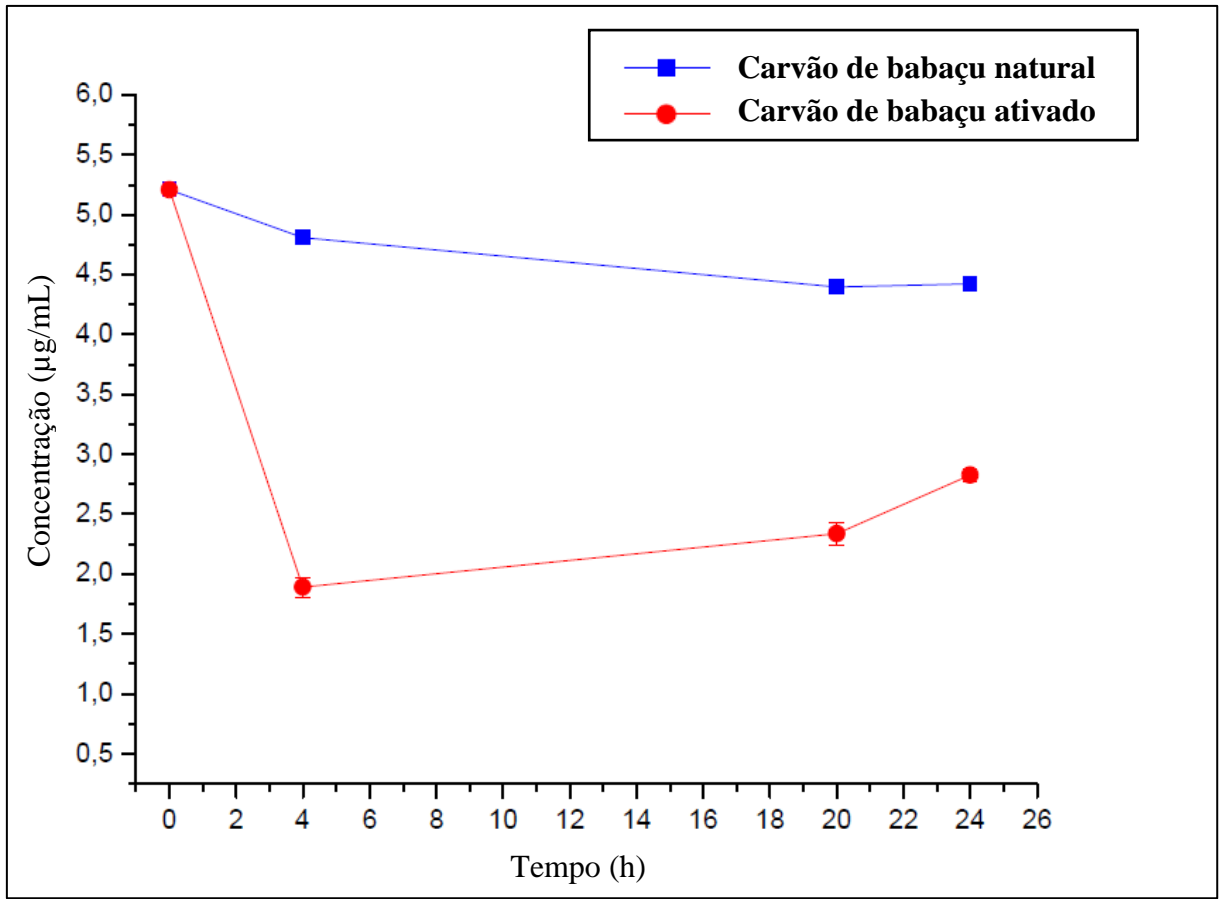


Figura 10. Curva de concentração do azul de metileno ao longo do tempo durante contato com carvão de coco babaçu natural e ativado.



Figura 11. Imagem comparativa entre a solução de azul de metileno nos tempos de 0h e 4h após a adição do carvão ativado de coco babaçu.

Na Figura 12 está representada a curva de concentração do azul de metileno ao longo do tempo durante contato com atapulgita natural e ativada termicamente. Observa-se uma queda vertiginosa na concentração do corante, semelhante ao que aconteceu com o carvão ativado de babaçu, com um percentual de 79,45% de remoção no tempo de 4 h obtido pela atapulgita ativada a 400°C, aquela que obteve melhor resultado. A melhor taxa de adsorção da atapulgita em relação ao carvão ativado pode estar relacionada ao fato de que a argila obteve uma área superficial maior em comparação ao carvão ativado na análise de BET. Além disso, o poder adsorptivo da atapulgita pode ser explicado devido a mesma possuir cargas negativas permanentes na sua superfície que podem remover corantes catiônicos, como o azul de metileno (YANG et al., 2018).

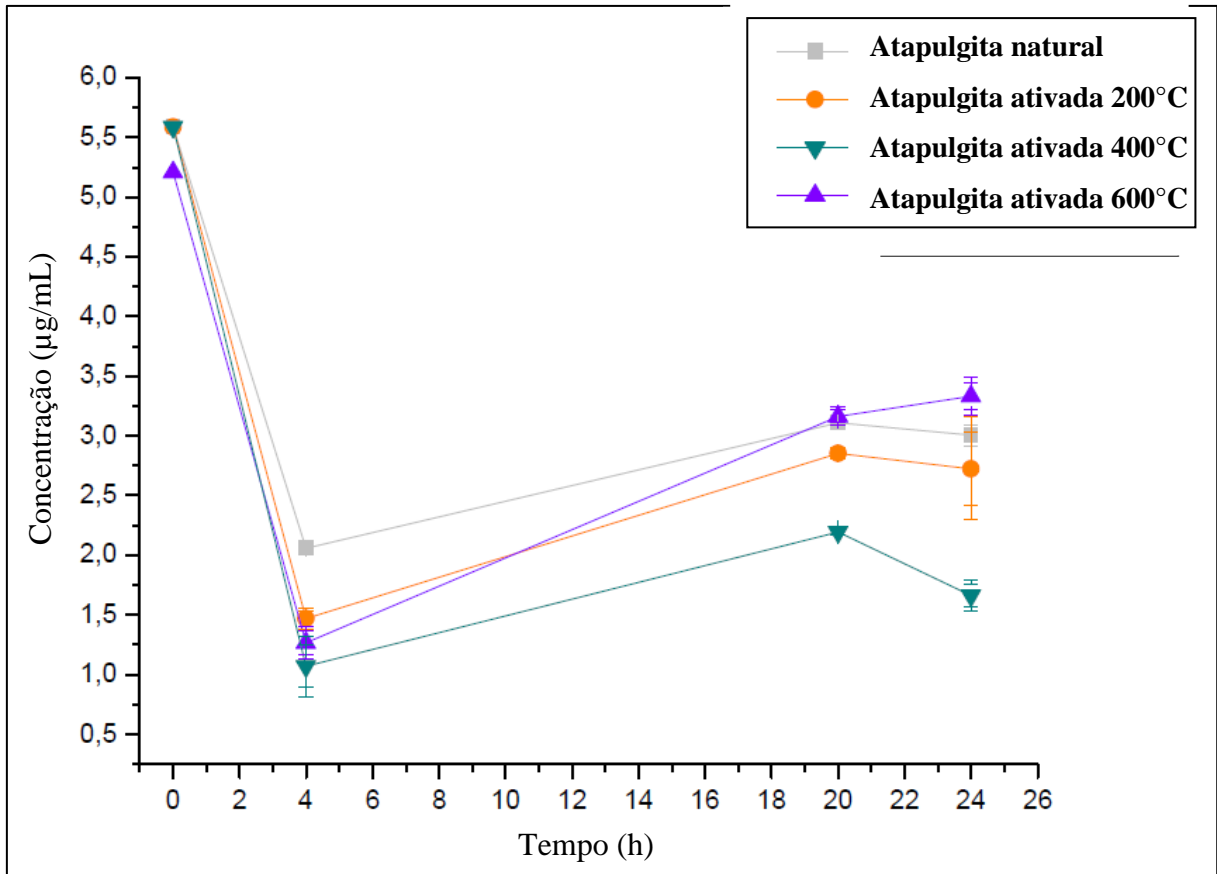


Figura 12. Curva de concentração do azul de metileno ao longo do tempo durante contato com atapulgita natural e ativada termicamente.

O processo de adsorção é um mecanismo físico-químico controlado por efeitos sinérgicos. Em ambos os casos (carvão e atapulgita), a adsorção física desempenhou um papel importante, devido aos ricos locais de adsorção e canais proporcionados pelas áreas altas superficiais específicas e alto volume de poros dos respectivos materiais. Na adsorção física, a maior porção do soluto é adsorvida dentro de um curto intervalo de tempo de contato, o que ficou evidenciado nas curvas de concentração expostas (Figuras 10 e 12). Isto pode ser explicado pelo fato de que um grande número de sítios vagos na superfície estão disponíveis para adsorção durante o estágio inicial, e após um lapso de tempo, os locais vagos remanescentes da superfície são difíceis de serem ocupados devido a forças repulsivas entre as moléculas de soluto (DOĞAN, ÖZDEMİR; ALKAN, 2007).

4 CONCLUSÃO

Através destes resultados, foi possível observar que o processo de ativação promoveu modificações na estrutura dos materiais estudados. Estas modificações são importantes porque aumentam a área de superfície e conseqüentemente, o seu poder de adsorção perante pigmentos e outras substâncias, provavelmente em decorrência do aumento da quantidade e do volume de poros

Dessa forma, carvão ativado de babaçu e argila atapulgita mostram-se bastante promissores para o desenvolvimento de clareadores dentais, contudo, ressalta-se que é necessária a realização de estudos que comprovem a ação adsorptiva de tais materiais na superfície dos dentes, de forma a melhor subsidiar a sua inclusão nas formulações clareadoras dentais.

REFERÊNCIAS

- ALSHARA, S. et al. Effectiveness and mode of action of whitening dentifrices on enamel extrinsic stains. **Clinical Oral Investigations**, v. 18, n. 2, p. 563-569, 2014.
- ANHUI WANCHUN CO LTD. Liu Ning. **A toothpaste containing *Cinnamomum camphora* powder and a preparation method thereof**. CN109172449, 11 jan. 2019.
- ARAKAWA, F. S. et al. Carvão ativado impregnado com nanopartículas de prata e óxido de cobre para aplicação antibacteriana no tratamento de água. **Revista Tecnológica**, edição especial, p. 215-225, 2015.
- BENGBU JIAMEISHI FALSE TOOTH CO LTD. Leng Peng. **Bacteriostatic false tooth cleaner and preparation method thereof**. CN108714120, 30 out. 2018.
- BEZERRA, J. K. A. **Remoção de benzeno e tolueno em solução aquosa por adsorção utilizando carvão ativado produzido a partir do lodo doméstico**. 2017. 93 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.
- BISWAS, B.; SARKAR, B.; NAIDU, R. Bacterial mineralization of phenanthrene on thermally activated palygorskite: A ¹⁴C radiotracer study. **Science of The Total Environment**, v. 579, p. 709-717, 2017.
- BISWAS, B.; SARKAR, B.; NAIDU, R. Influence of thermally modified palygorskite on the viability of polycyclic aromatic hydrocarbon-degrading bacteria. **Applied Clay Science**, v. 134, p. 153-160, 2016.

- BOUDRICHE, L. et al. Effect of acid treatment on surface properties evolution of attapulgite clay: An application of inverse gas chromatography A. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 392, n. 1, p. 45-54, 2011.
- BROOKS, J. K.; BASHIRELAHI, N.; REYNOLDS, M. A. Charcoal and charcoal-based dentifrices: A literature review. **Journal of the American Dental Association**, v. 148, n. 9, 661-670, 2017.
- BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, n. 2, p. 309-319, 1938.
- BU, X.; ZHANG, G.; GUO, Y. Thermal modified palygorskite: Preparation, characterization, and application for cationic dye-containing wastewater purification. **Desalination and Water Treatment**, v. 30, n. 1-3, p. 339-347, 2011.
- CARRAZA, L. R.; ÁVILA, J. C. C.; SILVA, M. L. **Manual tecnológico de aproveitamento integral do fruto e da folha do Babaçu**. 2^a ed. Brasília: ISPN, 2012.
- CHANDRAKALA, M.; UPADHYAY, A. Preparation of nontoxic activated charcoal from gulmohar (*Delonix regia*) shell. **International Journal of Science, Environment and Technology**, v. 7, n. 2, p. 689-695, 2018.
- CHEN, H. et al. Removal capacity and adsorption mechanism of heat-treated palygorskite clay for methylene blue. **Chemical Engineering Journal**, v. 174, n. 1, p. 143-150, 2011.
- CHEN, X.; CHEN, C.; ZHU, J. Facile preparation of cellulose–attapulgite nanocomposite hydrogel for dye adsorption. **Iranian Polymer Journal**, v. 28, n. 4, p. 347-359, 2019.
- DÍAZ-TERÁN, J. et al. Study of chemical activation process of a lignocellulosic material with KOH by XPS and XRD. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 60, n. 1-3, p. 173-181, 2003.
- DOĞAN, M.; ÖZDEMİR, Y.; ALKAN, M. Adsorption kinetics and mechanism of cationic methyl violet and methylene blue dyes onto sepiolite. **Dyes and Pigments**, v. 75, n. 3, 701–713, 2007.
- HADI, P. et al. A critical review on preparation, characterization and utilization of sludge-derived activated carbons for wastewater treatment. **Chemical Engineering Journal**, v. 260, p. 895-906, 2015.
- HERNÁNDEZ-MONTOYA, V.; GARCÍA-SERVIN, J.; BUENO-LÓPES, J. I. Thermal treatments and activation procedures used in the preparation of activated carbons. In: Virginia Hernández Montoya. (Org.). **Lignocellulosic Precursors Used in the Synthesis of Activated Carbon: Characterization Techniques and Applications in the Wastewater Treatment**. 1^a ed. Rijeka: IntechOpen, 2012.
- HIDAYAT, A. et al. Comparison of activated carbons prepared from Indonesian forest and agricultural residues. **Asian Journal of Chemistry**, v. 25, n. 3, p. 1569-1575, 2013.
- JAIN, A.; TRIPATHI, S. K. Fabrication and characterization of energy storing supercapacitor devices using coconut shell based activated charcoal electrode. **Materials Science and Engineering: B**, v. 183, p. 54-60, 2014.
- KACAN, E. Optimum BET surface areas for activated carbon produced from textile sewage sludges and its application as dye removal. **Journal of Environmental Management**, v. 166, p. 116-123, 2016.

- LI, B. et al. Attapulgite as natural catalyst for glucose isomerization to fructose in water. **Catalysis Communications**, v. 99, p. 20-24, 2017.
- LIU, W. et al. Preparation and adsorption property of attapulgite/carbon nanocomposite. **Environmental Progress & Sustainable Energy**, v. 34, n. 2, p. 437-444, 2014.
- MARSH, H.; RODRÍGUEZ-REINOSO, F. Activation processes (Chemical). In: Harry Marsh; Francisco Rodríguez-Reinoso. (Org.). **Activated Carbon**. 1^a ed. Elsevier, 2006.
- MU, B.; WANG, A. Adsorption of dyes onto palygorskite and its composites: a review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 1, p. 1274-1294, 2016.
- MUCCIACITO, J. C. Conceitos e aplicações do carvão ativado. **Revista Meio Filtrante**, v. 22, p. 24-28, 2006.
- SANTOS, D. R. **Características, variáveis de produção e aplicação do carvão ativado fisicamente de mesocarpo do coco verde da baía**. 2017. 53 f. Monografia (Curso de Engenharia Química) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa.
- SHRESTHA, S. Chemical, structural and elemental characterization of biosorbents using FE-SEM, SEM-EDX, XRD/XRPD and ATR-FTIR techniques. **Journal of Chemical Engineering & Process Technology**, v. 7, n. 3, p. 1-11, 2016.
- SILVA, M. P. et al. Palygorskite activated thermally aiming Pb^{2+} adsorption. In: 21^o CBECIMAT: Brazilian congress of engineering and materials science, 2014, Cuiabá. **International Nuclear Information System (INIS) Repository**, v.48, n. 22, p. 1509-1516, 2014.
- SUNDARAMURTHY, S. et al. Adsorption of hydroquinone in aqueous solution by granulated activated carbon. **Journal of Environmental Engineering**, v. 137, n. 12, p. 1145-1157, 2011.
- TRAN, H. N. et al. Insights into the mechanism of cationic dye adsorption on activated charcoal: The importance of π - π interactions. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 107, p. 168-180, 2017.
- TSAI, Y. et al. Amitriptyline removal using palygorskite clay. **Chemosphere**, v. 155, p. 292-299, 2016.
- ULFAH, M. et al. Adsorption of β -carotene in isopropyl alcohol with decolorized activated carbon as model for β -carotene adsorption in crude palm oil. **Indonesian Journal of Chemistry**, v. 17, n. 1, p. 105-112, 2017.
- VISWANATHAN, B. INDRA NEEL, I.; VARADARAJAN, T. K. **Methods of activation and specific applications of carbon materials**. 1^a ed. Chennai: National Centre for Catalysis Research, 2009.
- XAVIER, K. C. M. et al. Thermal activation of palygorskite at different temperatures. **Materials Science Forum**, v. 775-776, p. 47-51, 2014.
- XU, J.; WANG, W.; WANG, A. Influence of anions on the electrokinetic and colloidal properties of palygorskite clay via high-pressure homogenization. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 58, n. 3, p. 764-772, 2013.
- YANG, R. et al. Adsorption properties and mechanisms of palygorskite for removal of various ionic dyes from water. **Applied Clay Science**, v. 151, p. 20-28, 2018.

ZHANG, L. et al. Modification of palygorskite surface by organofunctionalization for application in immobilization of $H_3PW_{12}O_{40}$. **Applied Surface Science**, v. 256, n. 20, p. 5911-5917, 2010.

ZHANG, S. et al. Preparation and characterization of antibacterial silver-dispersed activated carbon aerogels. **Carbon**, v. 42, n. 15, p. 3209-3216, 2004.

ZHANG, X. et al. Activated carbon coated palygorskite as adsorbent by activation and its adsorption for methylene blue. **Journal of Environmental Sciences**, v. 33, p. 97-105, 2015.

ZHANG, X. et al. Preparation of PVDF/hyperbranched-nano-palygorskite composite membrane for efficient removal of heavy metal ions. **Polymers**, v. 11, n. 1, p. 156, 2019.

ZHAO, Y. et al. Adsorptive interaction of cationic pharmaceuticals on activated charcoal: Experimental determination and QSAR modelling. **Journal of Hazardous Materials**, v. 360, p. 529-535, 2018.

CAPÍTULO III:

Avaliação *in vitro* da efetividade de novas formulações clareadoras dentais à base de carvão ativado de babaçu e argila atapulgita

Avaliação *in vitro* da efetividade de novas formulações clareadoras dentais à base de carvão ativado de babaçu e argila atapulgita

RESUMO

A alta demanda do clareamento dental se reflete na distribuição e uso de uma grande variedade de materiais por profissionais da área odontológica, bem como na venda de produtos diretamente ao consumidor, produtos conhecidos como *over-the-counter* (OTC), também chamados produtos de venda livre. Em decorrência da área superficial elevada e consequente capacidade de adsorver pigmentos, cromóforos e corantes responsáveis pela mudança de cor dos dentes de ambos os materiais, carvão ativado de babaçu e argila atapulgita podem ser explorados em diversas aplicações, como por exemplo, na incorporação em formulações de dentifrícios clareadores OTC. Em virtude da insuficiência de evidências científicas para substanciar os benefícios estéticos ou alegações de segurança destes tipos de produtos, este estudo objetivou avaliar a eficácia, por meio do potencial clareador e abrasividade, de duas novas formulações clareadoras dentais experimentais à base de carvão ativado de babaçu e argila atapulgita, comparando-as com produtos já existentes no mercado. Os produtos avaliados foram submetidos a uma avaliação inicial de cor e rugosidade superficial, em seguida submetidos a ciclos de escovação correspondentes a 30 dias de tratamento, nova leitura de cor e rugosidade, seguido de novo ciclo de escovação correspondente a mais 30 dias de tratamento (totalizando 60 dias) e uma leitura final de cor e rugosidade. Entretanto, ao realizar os testes de cor, não foram detectadas diferenças estatisticamente significativas entre os grupos avaliados. E, apenas no grupo do dentifrício convencional as diferenças estatisticamente significativas encontradas de rugosidade média refletiram-se em um aumento da rugosidade superficial, oferecendo um maior potencial de desgaste da superfície dos dentes em relação aos demais produtos estudados.

Palavras-chave: clareamento dental, rugosidade superficial, carvão ativado, babaçu, atapulgita.

***In vitro* evaluation of the effectiveness of new babassu activated charcoal and attapulgite clay-based tooth whitening formulations**

ABSTRACT

The high demand for tooth whitening is reflected in the distribution and use of a wide variety of materials by dental professionals, as well as the sale of products directly to the consumer, products known as over-the-counter (OTC) products. Due to the high surface area and consequent ability to adsorb pigments, chromophores and dyes responsible for the tooth color change of both materials, babassu activated charcoal and attapulgite clay can be explored in various applications, such as incorporation into formulations of OTC whitening products. Due to the lack of scientific evidence to substantiate the aesthetic benefits or safety claims of these types of products, this study aimed to evaluate the efficacy, through the whitening potential and abrasiveness, of two new babassu activated charcoal and attapulgite clay-based experimental tooth whitening formulations, comparing them with products already on the market. The products evaluated were submitted to an initial color and surface roughness evaluation, followed by brushing cycles corresponding to 30 days of treatment, a new color and roughness reading, followed by a new brushing cycle corresponding to another 30 days of treatment (totaling 60 days) and a final reading of color and roughness. However, when performing the color tests, no statistically significant differences were detected between the groups evaluated. And only in the conventional dentifrice group did the statistically significant differences found in mean roughness reflect an increase in surface roughness, offering a greater potential for tooth surface wear compared to the other products studied.

Keywords: tooth whitening, surface roughness, activated charcoal, babassu, attapulgite.

Avaliação *in vitro* da efetividade de novas formulações clareadoras dentais à base de carvão ativado de babaçu e argila atapulgita

1 INTRODUÇÃO

A preferência por dentes brancos e o grande apelo à estética na mídia contribuíram para aumentar a demanda por clareamento dental nos consultórios odontológicos (ALSHARA et al., 2014; MARSHALL; BERRY; WOLLUM, 2010; TIN-OO; SADDKI; HASSAN, 2011). A alta demanda do clareamento dental se reflete na distribuição e uso de uma grande variedade de materiais por profissionais da área odontológica, bem como na venda de produtos diretamente ao consumidor, produtos conhecidos como *over-the-counter* (OTC), também chamados produtos de venda livre. Por isso, atualmente existe uma gama de dentifrícios branqueadores OTC concebidos para branqueamento dentário em casa, sem prescrição ou monitoramento do dentista (DEMARCO; MEIRELES; MASOTTI, 2009; KWON; WERTZ, 2015).

Os produtos OTC consistem em uma grande variedade de métodos, ingredientes ativos, concentrações e aditivos. Surgiram como uma alternativa de baixo custo ao clareamento dental não supervisionado e estão disponíveis em supermercados, farmácias e na internet (HASSON; ISMAIL; NEIVA, 2006; DEMARCO; MEIRELES; MASOTTI, 2009; KWON; WERTZ, 2015). Nesse contexto, inserem-se os clareadores dentais à base de carvão ativado. A prática de escovar os dentes com produtos de carvão está ganhando popularidade, com as vendas de dentifrícios e pós de carvão rapidamente emergindo no mercado da internet (BROOKS; BASHIRELAHI; REYNOLDS, 2017). Isso pode ser explicado pela alta capacidade dos carvões ativados em poder ligar e remover agentes de pigmentação de dentes, em função de sua capacidade de adsorção e de realizar troca iônica através de seus poros nanométricos (MCCARTY et al., 2015).

De forma semelhante temos a argila atapulgita (ou paligorsquita), um argilomineral com alta área superficial específica, capacidade de troca iônica e de retenção de corantes via adsorção (XAVIER et al., 2012; YUCEF; BELAROU; LÓPEZ-GALINDO; 2019). Em decorrência da área superficial elevada e conseqüente capacidade de adsorver pigmentos, cromóforos e corantes responsáveis pela mudança de cor dos dentes de ambos os materiais, eles

podem ser explorados em diversas aplicações, como por exemplo, na incorporação em formulações de dentifrícios branqueadores (VAZ et al., 2019).

Portanto, em virtude da insuficiência de evidências científicas para substanciar os benefícios estéticos ou alegações de segurança destes tipos de OTC, este estudo *in vitro* objetivou avaliar a eficácia, por meio do potencial clareador e abrasividade, de duas novas formulações clareadoras dentais experimentais à base de carvão ativado de babaçu e argila atapulgita, comparando-as com produtos já existentes no mercado.

2 METODOLOGIA

2.1. Formulação e preparo dos clareadores dentais

2.1.1. Formulação gel

Para a formação do gel utilizou-se carboximetilcelulose em água destilada, em seguida foi adicionado carvão ativado de babaçu e argila atapulgita na proporção de 3:1. Foram adicionados sacarina sódica e mentol, com a função de edulcorante e aromatizante, respectivamente. Ao final adicionaram-se gotas de óleo essencial de laranja e completou-se o volume do gel com água destilada.

2.1.2. Formulação pó

Para a formulação em pó, utilizaram-se carvão ativado de babaçu e argila atapulgita na proporção de 3:1, adicionados de pequenas quantidades de sacarina sódica, mentol e óleo essencial de laranja para correção das características organolépticas.

2.2. Estudo pré-clínico

2.2.1. Caracterização do estudo

Foi realizado um estudo *in vitro* utilizando corpos de prova confeccionados a partir de dentes bovinos com o objetivo de avaliar a eficácia dos agentes clareadores dentais experimentais à base de carvão ativado de babaçu e argila atapulgita em duas formulações diferentes (gel e pó), em comparação com produtos de mesma finalidade já comercializados, e com um grupo controle negativo (n=10).

2.2.2. Aspectos éticos

Por ser terem sido utilizados dentes bovinos (tecidos de animais mortos) provenientes de animais já eutanasiados em instituições procedentes do Centro de Controle de Zoonoses, seguiu-se o disposto no capítulo VI, item 6.1.10 da Resolução Normativa do Concea nº 30, de 02 de fevereiro de 2016. Os dentes foram obtidos a partir de mandíbulas dessecadas no setor de abatimento do Frigotil – Frigorífico de Timon S.A. (Timon, MA, Brasil) e mantidos refrigerados submersos em água destilada.

2.2.3. Delineamento experimental

Os corpos de prova inicialmente foram submersos em água destilada durante 7 dias (Figura 1), no qual este líquido foi trocado a cada 24 horas, posteriormente foram secos em papel toalha absorvente. Foram realizadas leituras de cor e rugosidade superficial inicial (*baseline*), em seguida foram submetidos a escovação artificial com uso dos produtos experimentais, controles positivo e negativo por ciclos equivalentes a 30 dias de escovação, posteriormente foram novamente submetidos a leitura de cor e rugosidade superficial, seguindo com a escovação artificial utilizando os mesmos produtos, por ciclos equivalentes a mais 30 dias de escovação, totalizando 60 dias de uso dos produtos, e finalizando-se com leitura de cor e rugosidade superficial final (Figura 2).



Figura 1. Corpos de prova imersos em água destilada.

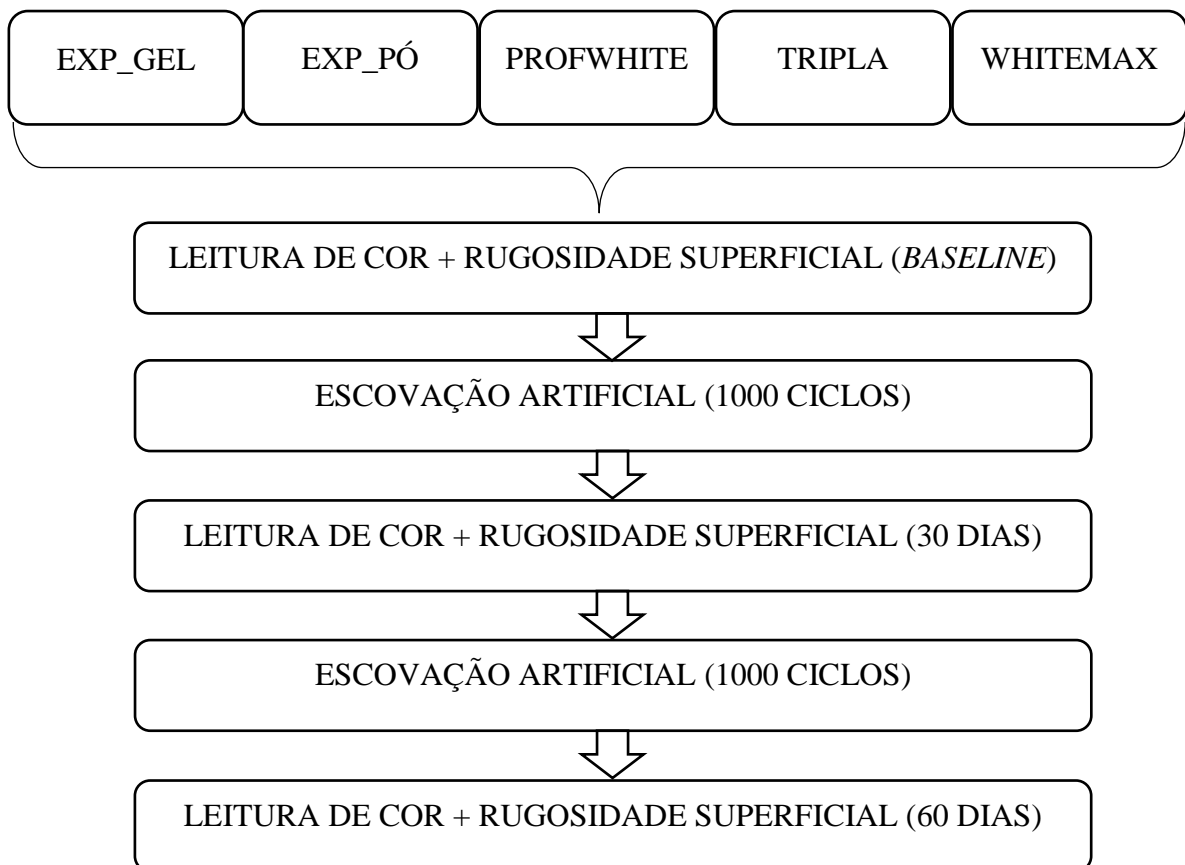


Figura 2. Fluxograma descritivo do delineamento experimental de acordo com os grupos utilizados.

2.2.4. Grupos experimentais

Para compor os grupos experimentais, foram utilizados os produtos do Quadro 1.

Quadro 1. Produtos utilizados no experimento.

Identificação	Produto	Fabricante	Agentes ativos	Outros componentes
EXP_GEL	Gel experimental	LITE - UFPI	Carvão ativado de babaçu e argila atapulgita.	Água, carboximetilcelulose, sacarina sódica, mentol, óleo essencial de laranja.
EXP_PÓ	Pó experimental	LITE - UFPI	Carvão ativado de babaçu e argila atapulgita.	Sacarina sódica, mentol, óleo essencial de laranja.
PROFWHITE	<i>Colgate® Total 12 Professional Whitening</i>	Colgate-Palmolive Industrial LTDA.	Fluoreto de sódio, citrato de zinco e óxido de zinco.	Glicerina, água, sílica hidratada, lauril sulfato de sódio, arginina, sabor, goma de celulose, poloxâmero 407, pirofosfato tetrasódico, álcool benzílico, cocamidopropil betaína, fluoreto de sódio, sacarina sódica, goma xantana, ácido fosfórico, sucralose, CI 77891, dióxido de titânio, eugenol.
TRIPLA	<i>Colgate® Tripla Ação</i>	Colgate-Palmolive Industrial LTDA.	Não se aplica.	Água, carbonato de cálcio, sorbitol, lauril sulfato de sódio, monofluorofosfato de sódio, aroma, goma celulose, pirofosfato tetrasódico, bicarbonato de sódio, álcool benzílico, sacarina sódica, goma xantana, hidróxido de sódio, CI 74160, limoneno.
WHITEMAX	<i>Whitemax®</i>	2B Empreendimentos digitais LTDA - ME	Carvão ativado em pó, caulim.	Aroma, óleo da casca de <i>Citrus aurantium</i> doce (laranja).

Legenda: LITE – Laboratório de Inovação Tecnológica e Empreendedorismo (Universidade Federal do Piauí).

2.2.5. Confeção dos corpos de prova

Os corpos de prova foram confeccionados a partir de blocos de dentes incisivos bovinos com 7 mm de comprimento x 7 mm de largura x 2 mm de altura, os quais foram preparados a partir da face vestibular do dente com disco carborundum diamantado. Posteriormente foram posicionados em cavidades circulares de 12 mm de diâmetro x 4 mm de altura de uma matriz de teflon e em seguida incluídos por resina acrílica autopolimerizável incolor (JET Clássico, Campo Limpo Paulista, SP, Brasil) manipulada de acordo com as proporções recomendadas pelo fabricante (Figura 3). Após a polimerização completa da resina, os corpos de prova foram removidos da matriz e seguiu-se com a planificação da superfície a qual estava exposta o bloco

de dente e posteriormente polida, por meio de uma politriz mecânica Modelo PSK-2V (Skill-Tec, São Paulo, SP, Brasil), utilizando-se de lixas de granulação 360, 600 e 1200 (nesta ordem) (Figura 4). Em seguida, os corpos de prova foram acondicionados em um recipiente contendo água destilada até a realização do experimento.



Figura 3. Matriz de teflon com blocos de dentes posicionados e incluídos em resina acrílica autopolimerizável incolor, durante o processo de polimerização.



Figura 4. Politriz mecânica.

2.2.6. Mensuração de cor

Para a leitura de cor, utilizou-se o espectrofotômetro digital Vita EasyShade[®] (Vita Zahnfabrik, Bad Sackingen, Alemanha) (Figura 5). A leitura foi realizada em quatro pontos da amostra, abrangendo toda a sua superfície sobre um fundo branco e apenas um avaliador realizou as leituras para minimizar viés.



Figura 5. Espectrofotômetro – Vita EasyShade[®].

Utilizou-se o sistema CIEDE2000. Este sistema utiliza das variáveis L , a e b . Onde L^* corresponde ao eixo perpendicular ao plano a^*b^* e indica a luminosidade da amostra, a^* consiste no eixo das cores verdes ($-a$) e vermelho ($+a$) e a variável b^* no eixo das cores azul ($-b$) e amarelo ($+b$). Os eixos a^* e b^* possuem ângulos retos e representam a dimensão da tonalidade ou cor. A fórmula de diferença de cor CIEDE2000 é baseada no espaço de cores CIELAB. Dado um par de valores de cor no espaço CIELAB L^*1, a^*1, b^*1 e L^*2, a^*2, b^*2 , denotamos a diferença de cor CIEDE2000 entre eles da seguinte forma (Figura 6):

$$\Delta E_{00}^{12} = \Delta E_{00}(L_1^*, a_1^*, b_1^*, L_2^*, a_2^*, b_2^*)$$

$$= \sqrt{\left(\frac{\Delta L'}{k_L S_L}\right)^2 + \left(\frac{\Delta C'}{k_C S_C}\right)^2 + \left(\frac{\Delta H'}{k_H S_H}\right)^2} + R_T \left(\frac{\Delta C'}{k_C S_C}\right) \left(\frac{\Delta H'}{k_H S_H}\right)$$

Figura 6. Equação do sistema CIEDE2000.

(Fonte: INTERNATIONAL COMMISSION ON ILLUMINATION, 2004)

Onde $\Delta L'$, $\Delta C'$ e $\Delta H'$ são as diferenças de luminosidade (*lightness*), croma (*chroma*) e matiz (*hue*) para um par de amostras no CIEDE2000 e R_T é uma função que explica a interação entre as diferenças de croma e de matiz na região azul. As funções de ponderação S_L , S_C e S_H ajustam a diferença total de cor para a variação na localização do par de diferenças de cor nas coordenadas L' , a' e b' e os fatores paramétricos K_L , K_C e K_H são termos de correção para condições experimentais (INTERNATIONAL COMMISSION ON ILLUMINATION, 2004).

2.2.7. Mensuração da rugosidade superficial

A rugosidade superficial foi mensurada por meio do rugosímetro Surfcomer SE1700 (Kosaka Lab, Akita, Japão) (Figura 7). Este aparelho é um medidor de perfil superficial, que utiliza a média aritmética entre os picos e vales registrados após a agulha do rugosímetro percorrer um trecho sob a superfície em análise. Estas leituras foram feitas em três pontos da superfície do corpo de prova.

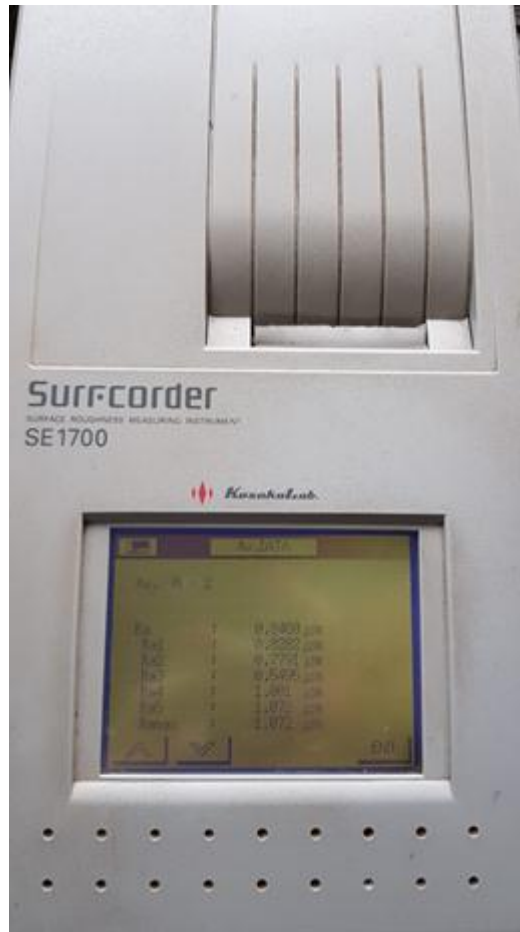


Figura 7. Rugosímetro – Surfcorder SE1700.

2.2.8. Escovação artificial

Os corpos de prova foram escovados artificialmente utilizando a máquina automática de escovação (Equilabor, Piracicaba, SP, Brasil). Os corpos de prova foram fixados com cola quente em suportes e a superfície planificada das amostras ficou paralela à escova utilizada (Figura 8). A máquina simulou 1000 ciclos de escovação, valor correspondente a 30 dias de uso, com velocidade de 5 movimentos por segundo, sob temperatura ambiente. A escovação foi sucedida por leitura de cor e rugosidade superficial e nova escovação correspondendo a mais 30 dias de escovação (simulando 30 e 60 dias de uso). Os corpos de prova foram escovados usando uma escova de cerdas macia, de nylon (Tek, Johnson & Johnson, São Paulo, SP, Brasil).



Figura 8. Máquina automática de escovação.

2.2.9. Análise dos dados

Os dados obtidos nas leituras de cor e rugosidade superficial antes e depois (30 e 60 dias) do processo de escovação artificial de acordo com os grupos foram analisados pelo software R (R CORE TEAM, 2013). Inicialmente os dados foram submetidos ao teste de normalidade de Shapiro-Wilk (SHAPIRO; WILK, 1965), obtendo-se dados não normais, assim seguiu-se com a aplicação do teste não-paramétrico de Kruskal-Wallis (KRUSKAL; WALLIS, 1952). Em casos de efeitos significativos foi utilizado o teste de comparações múltiplas de Dunn (DUNN, 1964). O efeito do uso dos dentífrícios conforme a variação de tempo foi analisado pelo teste de Wilcoxon (WILCOXON, 1945), uma alternativa não-paramétrica para testes do tipo antes/depois pressupondo uma distribuição não normal.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Padrão cor

A Tabela 1 apresenta as médias e desvios padrões dos valores de ΔE de forma descritiva, considerando que ambos, ΔE_{30} e ΔE_{60} , consistem na diferença de cor em relação ao *baseline*.

Tabela 1. Descrição das médias e desvios padrões dos valores de ΔE por grupo e tempo de escovação.

Grupos	ΔE_{30}		ΔE_{60}	
	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão
EXP_GEL	4,9748	3,2255	3,7480	2,2050
EXP_PO	4,5196	2,8273	4,5466	1,8129
PROFWHITE	4,5960	3,9206	4,9699	3,8429
TRIPLA	5,9193	5,7866	6,0002	5,7891
WHITEMAX	3,3898	1,5410	2,6438	1,9128

Com estes dados, percebe-se que existe elevada diferença de variabilidade, o que leva à violação da homogeneidade de variâncias. A variabilidade em alguns grupos como o TRIPLA é tão alta que chega a se aproximar muito da média. Sobre este mesmo grupo, pode-se perceber que o mesmo possui média maior do que os outros, quando comparando numericamente, apesar de entre todos os grupos não haver diferenças estatisticamente significantes ($p > 0,05$). Com o *boxplot* (Figura 9) é possível comparar visualmente a variação dos grupos.

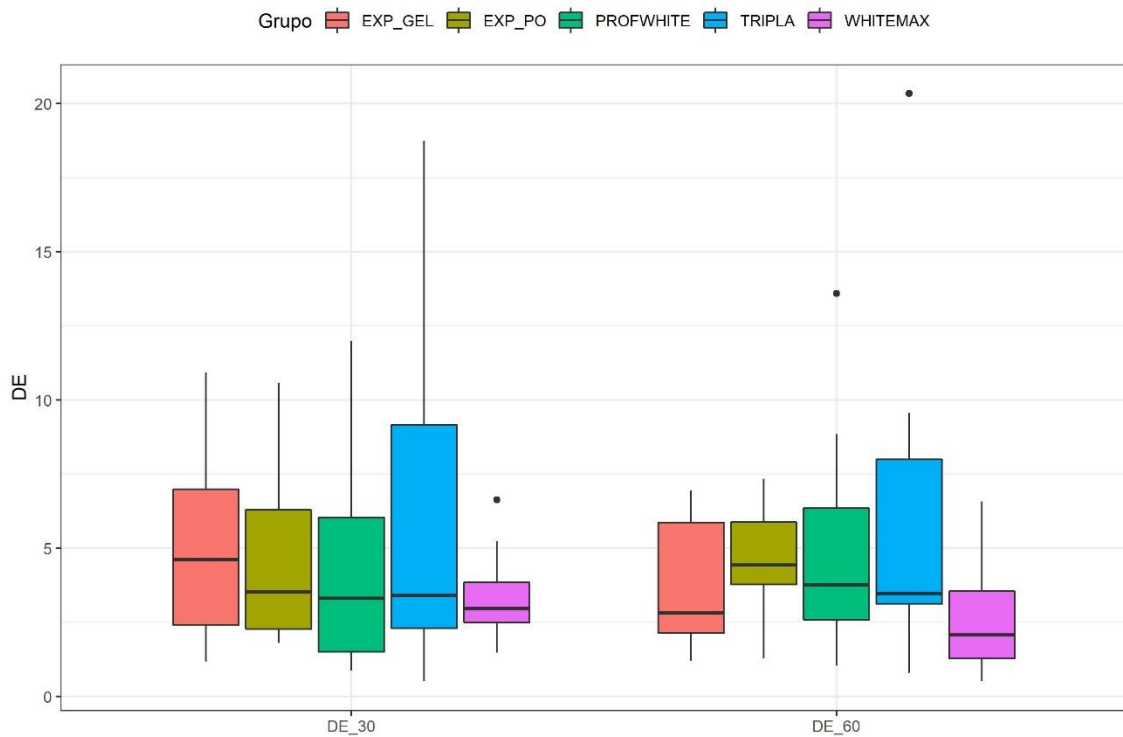


Figura 9. *Boxplot* das medidas de ΔE por grupo e tempo de escovação.

As medianas entre os grupos são muito parecidas (ponto que separa 50% dos dados), e também as variabilidades dentro dos grupos se confundem, de forma que os intervalos (caixas) se interceptam em todos eles. Por esses motivos a análise não-paramétrica de Kruskal-Wallis não detectou diferença entre os grupos.

Apesar de não ter havido diferença estatisticamente significativa entre os grupos, pode-se justificar um maior ΔE para o grupo TRIPLA pelo fato de que a formulação deste dentifrício convencional possui agentes com poder de abrasividade (carbonatos e fosfatos), portanto um clareamento geral maior em relação aos demais grupos pode ter sido resultante da ação dos agentes abrasivos presentes na formulação. Contudo, partindo desse pressuposto, este resultado não poderia ser considerado satisfatório se o efeito abrasivo estiver gerando um aumento importante da rugosidade superficial dentária, o que será avaliado no estudo de rugosidade superficial a seguir (RIOS et al., 2014; TOSTES et al., 2009).

É também de interesse verificar se os grupos apresentaram alteração significativa entre *baseline*, 30 e 60 dias. Ou seja, verificar se houve clareamento estatisticamente significativo. Como a variável de coloração que estamos analisando é a diferença em relação ao *baseline*, não conseguimos comparar com *baseline* estatisticamente por não termos as mensurações diretas. Para verificar se houve clareamento entre 30 e 60 dias foi utilizado o teste de Wilcoxon (Tabela 2). O teste de Wilcoxon tem como hipótese nula que a diferença média entre antes e depois é igual a zero.

Tabela 2. Valor de p comparando o clareamento entre os tempos de 30 e 60 dias, de acordo com o teste de Wilcoxon.

Grupos	p.valor
EXP_GEL	0,2753906
EXP_PO	0,9218750
PROFWHITE	0,4316406
TRIPLA	0,6250000
WHITEMAX	0,2753906

Pode-se perceber que, apesar de haver clareamento entre *baseline* e 30, e *baseline* e 60, a partir de 30 dias o clareamento não avança para nenhum dos grupos, comprovado por $p > 0,05$ para todos os grupos.

3.2. Padrão rugosidade

Alguns dentifrícios de venda livre contêm partículas abrasivas, que ajudam a remover as manchas da superfície do esmalte (MELO; MANFROI; SPOHR, 2014). Contudo, um aumento elevado da rugosidade pode ocasionar, a longo prazo, uma extensiva perda de substância dentária, levando à hipersensibilidade severa, exposição da polpa dentária e total enfraquecimento da dentição natural (SINGH et al., 2016).

No estudo da rugosidade superficial as pressuposições de normalidade e homogeneidade de variâncias também não foram atendidas. Nos grupos imersos em água destilada, os dados em 30 dias não indicaram diferença significativa, já os de 60 dias indicaram. Segundo o teste de Kruskal-Wallis, ao menos um dos grupos apresentou diferença estatisticamente significativa em relação aos demais. O teste não-paramétrico de comparações múltiplas de Dunn foi realizado de forma a identificar qual o grupo que apresentou diferenças segundo o Kruskal-Wallis. De forma a entender os resultados dos testes, esta seção traz a análise descritiva (Tabela 3).

Tabela 3. Descrição das médias (em μm) e desvios padrões dos valores de rugosidade superficial por grupo e tempo de escovação.

Grupos	RM_BS		RM_30		RM_60	
	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão
EXP_GEL	0,3718	0,1684	0,1593	0,0655	0,1640	0,0659
EXP_PO	0,4264	0,3323	0,1722	0,0862	0,1896	0,0418
PROFWHITE	0,3053	0,1354	0,2355	0,2470	0,1619	0,0261
TRIPLA	0,2760	0,1717	0,1910	0,0463	0,3030	0,0843
WHITEMAX	0,3456	0,2468	0,2017	0,1019	0,2010	0,0727

É possível perceber que o grupo TRIPLA possui a maior diferença média da tabela em relação às outras em 60 dias, comparando numericamente, o que foi confirmado pelo teste de Kruskal-Wallis seguido pelo de Dunn. A seguir, o *boxplot* mostra por grupo e tempo de escovação os valores de rugosidade nos grupos submersos em água destilada (Figura 10).

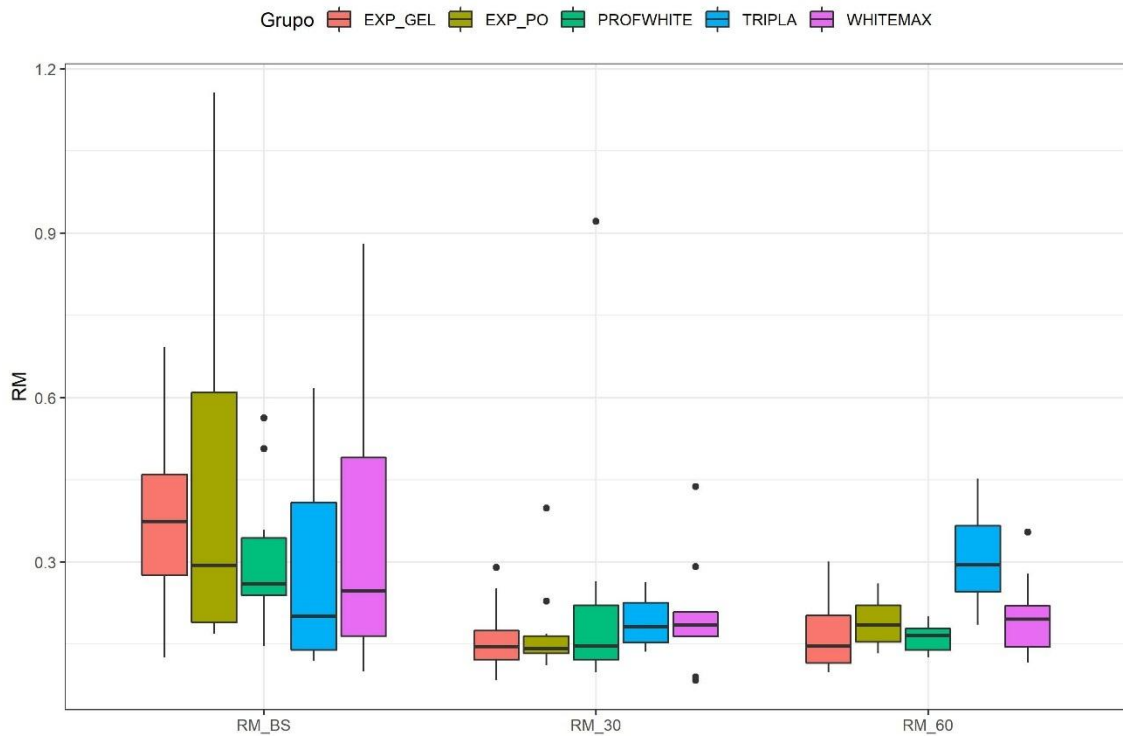


Figura 10. *Boxplot* das medidas de rugosidade superficial por grupo e tempo de escovação.

Pode-se perceber que as medianas dos grupos são muito parecidas (ponto que separa 50% dos dados), e também que as variabilidades dentro dos grupos se confundem, de forma que os intervalos (caixas) se interceptam em todos eles. A única exceção à essa interpretação é a do grupo TRIPLA em RM_60, constatando um aumento significativo da rugosidade média. Este fato poderia explicar por que o grupo TRIPLA obteve uma maior média de ΔE no estudo de cor (mesmo que sem diferença estatisticamente significativa em relação aos demais grupos), como já foi mencionado, houve um aumento da percepção do clareamento resultante da presença de abrasivos na formulação do creme dental. Assim, um dentífrico com esse poder de abrasividade não é bem aceito, haja vista que uma rugosidade alta pode estar relacionada a uma erosão da matriz orgânica da superfície dos dentes. Além disso, a rugosidade pode também afetar o polimento da superfície de restaurações, facilitar a agregação de placas e o crescimento bacteriano, aumentando o risco de doenças gengivais e periodontais (AZRAK et al., 2010; SOARES et al., 2013).

Uma baixa rugosidade nos grupos EXP_GEL, EXP_PO e WHITENING (considerando os dados descritivos) demonstra o baixo potencial destes grupos para um efeito abrasivo e explica que o ΔE decorrente da sua utilização provavelmente ocorreu através do processo de adsorção, haja vista que vários estudos já confirmaram esta propriedade tanto para o carvão

ativado como para a argila atapulgita (componentes ativos da formulação dos grupos em questão) (AL-RUFAIE; ALSULTANI; WAHEED, 2016; BU; ZHANG, G; GUO, 2011). Já no caso do PROFWHITE, a baixa rugosidade (também considerando os dados descritivos) pode ser explicada porque na sua formulação há presença de arginina. A arginina é um aminoácido que tem a capacidade de obliterar os túbulos dentinários, além de ter se mostrado promissora na reversão dos efeitos desmineralizantes (WOLFF et al., 2013; YESILYURT et al., 2013).

É também de interesse, assim como foi feito com a coloração, verificar se a rugosidade se altera significativamente no decorrer do tempo para cada grupo. Como a rugosidade foi mensurada nos três pontos, realizamos três comparações para cada grupo: RM_BS com RM_30, RM_BS com RM_60 e RM_30 com RM_60 (Tabela 4).

Tabela 4. Valor de p comparando a rugosidade superficial entre os tempos *baseline* e 30 dias, *baseline* e 60 dias, e 30 e 60 dias, de acordo com o teste de Wilcoxon.

Grupos	BS-30	BS-60	30-60
EXP_GEL	0,0019531	0,0019531	0,7695312
EXP_PO	0,0273438	0,0371094	0,3222656
PROFWHITE	0,0839844	0,0097656	0,7695312
TRIPLA	0,3222656	0,4921875	0,0039062
WHITEMAX	0,1308594	0,1054688	0,6250000

Neste caso, os grupos EXP_GEL e EXP_PO já apresentaram mudanças estatisticamente significantes desde os 30 dias. Contudo, não houve diferenças estatisticamente significantes entre os tempos de 30 e 60. O grupo PROFWHITE apresentou diferença estatisticamente significativa somente a partir de 60 em relação ao *baseline* e o grupo TRIPLA apresentou diferenças estatisticamente significantes apenas entre os tempos de 30 e 60. Sendo que, dentre os grupos e tempos em que houve diferença estatisticamente significativa, apenas no grupo TRIPLA essa diferença encontrada refletiu-se em um aumento da rugosidade superficial, oferecendo um maior potencial de desgaste da superfície dos dentes. Mesmo porque no teste de comparação entre grupos, TRIPLA foi único que obteve resultados diferentes estatisticamente significativos em relação aos demais grupos, observado pelo aumento da rugosidade média em RM_60. WHITEMAX não apresentou diferenças estatisticamente significantes em nenhum dos pontos do teste de Wilcoxon.

4 CONCLUSÕES

De acordo com a metodologia proposta para este estudo, pode-se concluir que:

- Ao realizar os testes de cor, não foram detectadas diferenças que sejam estatisticamente significativas entre os grupos. Algumas diferenças numéricas puderam ser observadas na tabela descritiva, entretanto, a análise descritiva sozinha não permite realizar inferências e não dá segurança alguma de que os resultados possam ser reproduzidos e não sejam somente variação das próprias amostras.

- Apenas no grupo TRIPLA as diferenças estatisticamente significativas encontradas de rugosidade média refletiram-se em um aumento da rugosidade superficial, oferecendo um maior potencial de desgaste da superfície dos dentes.

PERSPECTIVAS

- Realizar experimento com maior tamanho amostral, dessa forma aumentando as chances de detectar diferenças, caso existam (isto é, para um mesmo delineamento experimental);
- Verificar a diferença de cor antes e após o clareamento de dentes imersos em uma substância pigmentante;
- Realizar experimento simulando maiores períodos de utilização dos produtos;
- Padronizar as condições de análise, por exemplo, iluminação, distância e ângulo de leitura;
- Melhorar o polimento dos corpos de prova.

REFERÊNCIAS

AL-RUFAIE, M. M; ALSULTANI, Z. T. A.; WAHEED, A. S. Adsorption kinetics and thermodynamics of Azure C dye from aqueous solution onto activated charcoal. **The Journal of Association of Corrosion Engineers**, v. 60, n. 3, p. 80-85, 2016.

- ALSHARA, S. et al. Effectiveness and mode of action of whitening dentifrices on enamel extrinsic stains. **Clinical Oral Investigations**, v. 18, n. 2, p. 563-569, 2014.
- AZRAK, B. et al. Influence of bleaching agents on surface roughness of sound or eroded dental enamel specimens. **Journal of Esthetic and Restorative Dentistry**, v. 22, n. 6, p. 391-401, 2010.
- BROOKS, J. K.; BASHIRELAHI, N.; REYNOLDS, M. A. Charcoal and charcoal-based dentifrices: A literature review. **Journal of the American Dental Association**, v. 148, n. 9, 661-670, 2017.
- BU, X.; ZHANG, G.; GUO, Y. Thermal modified palygorskite: Preparation, characterization, and application for cationic dye-containing wastewater purification. **Desalination and Water Treatment**, v. 30, n. 1-3, p. 339-347, 2011.
- DEMARCO, F. F.; MEIRELES, S. S.; MASOTTI, A. S. Over-the-counter whitening agents: a concise review. **Brazilian Oral Research**, v. 23, supl. 1, p. 64-70, 2009.
- DUNN, O. J. Multiple comparisons using rank sums. **Technometrics**, v. 6, n. 3, p. 241-252, 1964.
- HASSON, H.; ISMAIL, A.; NEIVA, G. Home-based chemically-induced whitening of teeth in adults. **Cochrane Database of Systematic Reviews**, v. 4, p. 1-56, 2006.
- INTERNATIONAL COMMISSION ON ILLUMINATION. CIEDE2000 total colour difference formula. In: **CIE 15: Technical Report**. 3^a ed. Viena, 2004. p. 20-21.
- KRUSKAL, W. H.; WALLIS, W. A. Use of ranks in one-criterion variance analysis. **Journal of the American Statistical Association**, v. 47, n. 260, p. 583-621, 1952.
- KWON, S. R.; WERTZ, P. W. Review of the mechanism of tooth whitening. **Journal of Esthetic and Restorative Dentistry**, v. 27, n. 5, p. 240-257, 2015.
- MARSHALL, K.; BERRY, T. G.; WOLLUM, J. Teeth whitening: current status. **Compendium of Continuing Education in Dentistry**, v. 31, n. 7, p. 486-492, 2010.
- MCCARTY, B. et al. Activated charcoal as a whitening dentifrice. In: **Academy of General Dentistry 2015 Annual Meeting**, 2015, San Francisco-USA.
- MELO, C. F. M.; MANFROI, F. B.; SPOHR, A. M. Microhardness and roughness of enamel bleached with 10% carbamide peroxide and brushed with different toothpastes: an in situ study. **Journal of International Oral Health**, v. 6, n. 4, p. 18-24, 2014.
- RIOS, A. C. F. et al. Abrasivos: Uma análise de dentifricos comercializados em Salvador. **Revista Bahiana de Odontologia**, v. 5, n. 3, p. 141-152, 2015.
- SHAPIRO, S. S.; WILK, M. B. An analysis of variance test for normality (complete samples). **Biometrika**, v. 52, n. 3/4, p. 591-611, 1965.
- SINGH, R. P. et al. Comparative evaluation of tooth substance loss and its correlation with the abrasivity and chemical composition of different dentifrices. **Indian Journal of Dental Research**, v. 27, n. 6, p. 630-636, 2016.
- SOARES, D. G. et al. Mineral loss and morphological changes in dental enamel induced by a 16% carbamide peroxide bleaching gel. **Brazilian Dental Journal**, v. 24, n. 4, p. 517-521, 2013.

- TIN-OO, M. M.; SADDKI, N.; HASSAN, N. Factors influencing patient satisfaction with dental appearance and treatment they desire to improve aesthetics. **BMC Oral Health**, v. 11, n. 6, 2011.
- TOSTES, N. E. et al. Avaliação do desgaste produzido em esmalte por cremes dentais clareadores. **Revista Odontológica de Araçatuba**, v. 30, n. 2, p. 9-13, 2009.
- VAZ, V. T. P. et al. Whitening toothpaste containing activated charcoal, blue covarine, hydrogen peroxide or microbeads: which one is the most effective? **Journal of Applied Oral Science**, v. 27, e20180051, 2019.
- WILCOXON, F. Individual comparisons by ranking methods. **Biometrics Bulletin**, v. 1, n. 6, p. 80-83, 1945.
- WOLFF, M. et al. In vivo effects of a new dentifrice containing 1,5% arginine and 1450 ppm fluoride on plaque metabolism. **The Journal of Clinical Dentistry**, v. 24, p. 45-54, 2013.
- XAVIER, K. C. M. et al. Caracterização mineralógica, morfológica e de superfície da atapulgita de Guadalupe-PI. **Holos**, v. 5, p. 60-70, 2012.
- YESILYURT, C. et al. The effect of a new calcium-based agent, Pro-Argin, on the microhardness of bleached enamel surface. **The Australian Dental Association**, v. 58, n. 2, p. 207-212, 2013.
- YOUCEF, L. D.; BELAROU, L. S.; LÓPEZ-GALINDO, A. Adsorption of a cationic methylene blue dye on an Algerian palygorskite. **Applied Clay Science**, v. 179, 2019.