

DETERMINAÇÃO DE FLÚOR EM CIMENTO ODONTOLÓGICO ATRAVÉS DA VOLATILIZAÇÃO POR COMBUSTÃO INICIADA POR MICRO-ONDAS

THAIS MAZZETTI; CARLA DE ANDRADE HARTWIG, FILIPE SOARES RONDAN, RODRIGO MENDES PEREIRA, VANIZE CALDEIRA DA COSTA, MÁRCIA FOSTER MESKO

*Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos, Universidade Federal de Pelotas –
thmazzetti@gmail.com; marciamesko@yahoo.com.br*

1. INTRODUÇÃO

No início do século XX a cárie transformou-se em um problema de saúde pública, principalmente devido a implementação do açúcar na dieta. Muitos estudos visando à redução dessa doença surgiram, no entanto nenhum foi tão importante quanto a descoberta do efeito anticariogênico do flúor, de forma que este elemento passou a ser adicionado na água potável e na composição de diversos produtos de higiene bucal. Além disso, também têm sido desenvolvidos materiais adequados para o preenchimento das cavidades dentárias acometidas (NARVAI, 2000).

Nessa perspectiva, diversos materiais cimentícios foram estudados para o tratamento da cárie, destacando-se os cimentos de ionômeros de vidro (CIV), os quais agregaram propriedades físicas e biológicas favoráveis, que não eram obtidas com outros materiais (MOUNT, 1998). Esse material apresenta algumas características importantes, a qual destaca-se a liberação de íons flúor, que contribui para a prevenção da cárie dentária e remineralização do esmalte. Em consequência destas características o CIV torna-se adequado tanto para a aplicação preventiva, quanto para os tratamentos curativos mais usuais, como restaurações e forramentos de cavidades, difundindo-se amplamente pela odontologia (VIEIRA et al., 2006).

Em geral, a concentração total de flúor nos CIV pode variar de 5 a 16% e a sua liberação pode estar diretamente relacionada com essa concentração (KOMATSU et al., 1992). Apesar do elevado teor de flúor e de sua grande variação dependendo da marca e/ou tipo, ainda não existe um consenso na literatura com relação à concentração ideal de flúor nesses materiais. Entretanto, diversos estudos apontam que quanto maior a concentração de F no material, maior será sua liberação. Adicionalmente, cabe salientar que a liberação de flúor também está diretamente relacionada com o pH do meio, ocorrendo maior liberação em meios ácidos, propícios ao desenvolvimento da cárie (BAPNA et al., 1994).

Existem poucos trabalhos que avaliam a concentração total de flúor em cimentos ionômero de vidro, o que pode ser devido ao fato de serem amostras de difícil decomposição. Além disso, geralmente, as técnicas mais usuais para a determinação de flúor, como a cromatografia de íons (IC) e o eletrodo íon seletivo (ISE), necessitam que a amostra seja convertida em uma solução e que os íons estejam livres em solução para serem quantificados. Cabe ressaltar que NOGUCHI et al. (2009) determinaram a concentração de flúor com sucesso em amostras de cimento Portland após o preparo da amostra utilizando sistema de pirólise. No entanto, tal método de preparo de amostra apresenta como desvantagem baixa frequência analítica, por permitir o preparo de apenas uma amostra por vez e, conseqüentemente, elevados desvios padrão relativos (RSDs). Em outro trabalho, a concentração de flúor foi determinada em CIV por espectroscopia de emissão óptica com plasma induzida por laser (LIBS) e os autores obtiveram concentrações na faixa de 10 a 13% de F (KRATROCHVÍL et al., 2013). Apesar disso, esse método

apresenta algumas desvantagens que podem comprometer a análise, como, por exemplo, a carência de padrões sólidos para a calibração do equipamento.

Neste contexto, destaca-se o método de volatilização por Combustão Iniciada por Micro-ondas (MIC), que foi recentemente proposto por PEREIRA (2014) para a determinação de Cl e F em amostras de cimento Portland e determinação por cromatografia de íons. Portanto, este trabalho teve como objetivo a avaliação da adequabilidade do método desenvolvido por PEREIRA (2014) para este tipo de cimento, bem como aplicação deste método para avaliar as concentrações de flúor em amostras de cimento ionômero de vidro.

2. METODOLOGIA

Foram adquiridas quatro amostras de diferentes marcas de cimentos ionômeros de vidro. Todas as amostras foram adquiridas em comércio local (Pelotas/RS) e posteriormente secas em estufa (DeLeo, 400/2ND) a 70 °C por 3 h.

Para o procedimento de preparo de amostras por MIC foram pesadas massas de 100 mg de cimento dentário e 350 mg de celulose microcristalina em filmes de polietileno, formando invólucros. Estes invólucros foram colocados em suportes de quartzo, contendo papéis filtro previamente umedecidos com 50 µl de nitrato de amônio (NH_4NO_3) 6 mol l⁻¹. Os suportes contendo as amostras foram colocados em frascos de quartzo, contendo água ultrapura como solução absorvedora (6 ml), os quais foram pressurizados com 20 bar de O₂. O programa de irradiação em forno de micro-ondas (Multiwave 3000, Anton Paar, Áustria) foi constituído das seguintes etapas: *i*) 1400 W/50 s; *ii*) 0 W/ 1 min; *iii*) 1400 W/5 min; *iv*) 0 W/20 min. Em seguida, as amostras foram avolumadas a 50 ml.

Para fins comparativos, devido à ausência de métodos oficiais para determinação de flúor em cimentos odontológicos, fez-se a adaptação de um método da Agência Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) para determinação de cloro em cimento Portland. Inicialmente, alíquotas (1 g) de uma das amostras, selecionada arbitrariamente, foram colocadas em béqueres sendo adicionadas de 20 ml de água quente, agitadas magneticamente por 10 min e, posteriormente, filtradas e avolumadas em vidraria volumétrica à 50 ml.

Um outro procedimento de preparo de amostras avaliado foi a extração assistida radiação por micro-ondas (MW-AE). Este decorreu da pesagem de 1 g de amostra, a qual foi colocada em um frasco de politetrafluoretileno (teflon) onde foram adicionados 8 ml de água ultrapura. Os frascos foram fechados, colocados no rotor e submetidos ao seguinte programa de irradiação em forno de micro-ondas (Multiwave 3000, Anton Paar, Áustria): *i*) 600 W/45 min; *ii*) 0 W/ 20 s. Posteriormente à extração, as amostras foram filtradas, com auxílio de papéis filtro, e avolumadas à 50 ml.

As determinações das soluções resultantes de todos os procedimentos de preparo de amostras foram feitas por IC (Metrohm, 861 Advanced Compact IC, Suíça).

A exatidão do método empregando preparo da amostra por MIC foi avaliada por meio de ensaios de recuperação, mediante a fortificação da amostra pela adição de solução padrão de F, ou material orgânico contendo concentração conhecida deste elemento.

Posteriormente, as demais amostras foram submetidas à decomposição por MIC com subsequente determinação de F por IC, como forma de conhecer as possíveis variações na concentração deste elemento.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente foi observado que o processo de volatilização ocorreu de maneira semelhante ao relatado por PEREIRA (2014) em seus estudos. Assim, o método foi aplicado para diferentes marcas de CIV e os resultados obtidos para as determinações de F por IC estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Concentrações de F em cimentos odontológicos, determinadas por IC após volatilização por MIC ($\mu\text{g g}^{-1}$; n=3).

| Cimento | F |
|---------|--------------------|
| CO-1* | 136206 \pm 10683 |
| CO-2 | 86659 \pm 1717 |
| CO-3 | 56572 \pm 4508 |
| CO-4 | 29798 \pm 1100 |

*Amostra utilizada nos estudos dos procedimentos de preparo de amostras.

Com base na Tabela 1, pode-se observar que os resultados obtidos abrangeram uma ampla faixa de concentração, possivelmente relacionada à diferenças de composição e marca do cimento avaliada.

Quando a amostra selecionada para os estudos dos procedimentos de preparo de amostras foi submetida ao procedimento de extração do analito com aquecimento convencional e aquecimento por micro-ondas, os valores não foram concordantes entre si, além de apresentarem resultados significativamente menores do que os obtidos com a utilização do método proposto. Isto provavelmente seja devido a extrações não quantitativas do analito quando estes procedimentos foram utilizados.

Diante dos resultados obtidos, é importante mencionar que para a determinação de F o método que envolve a volatilização por MIC apresentou resultados com uma boa precisão (RSDs < 8%) além de ter como vantagem o fato de permitir a absorção dos analitos em água ultrapura, o que propicia soluções livres de interferentes e adequadas para a determinação por IC.

Com relação aos ensaios de recuperação realizados com o intuito de verificar a exatidão do método utilizando preparo de amostras por MIC, foram obtidas recuperações inferiores a 40% quando as amostras foram fortificadas com solução padrão de F. Este resultado, considerado insatisfatório, possivelmente está relacionado à interação do analito livre em solução com a matriz da amostra, o que pode dificultar sua volatilização durante a combustão. No entanto, quando realizou-se adição do analito na forma sólida por meio de um material orgânico com concentração conhecida de F, foram obtidas recuperações satisfatórias na faixa de 95-105%. Isso pode estar atrelado ao fato do F não estar livre para interagir com a amostra, encontrando-se de maneira estável na matriz do material.

Avaliando-se os resultados obtidos para F nos diferentes cimentos investigados, a presença de significantes quantidades de F, como verificado na amostra CO-1, pode ser considerada um vantagem para o período de presa, ou seja, nas primeiras 24 h após a realização do procedimento odontológico, onde ocorrerá maior liberação de F, apresentando, portanto, maior ação anticariogênica. Em contrapartida, apesar desta vantagem observada, elevadas adições de flúor ao cimento podem comprometer suas propriedades físico-químicas (FORSTEN, 1998).

4. CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos, é possível concluir que o método proposto (volatilização por MIC com subsequente determinação por IC) é adequado para a determinação de F em cimento ionômero de vidro, podendo ser aplicado às amostras que contenham este elemento em uma ampla faixa de concentração.

O uso da MIC no preparo das amostras permitiu a absorção do analito em água, o que é interessante do ponto de vista da química verde, a qual preconiza a minimização da geração de resíduos.

É importante ressaltar que este trabalho deve ser continuado, visando a determinação de F em outras amostras semelhantes.

Os autores agradecem a CAPES, CNPq e FAPERGS pelas bolsas de estudo e apoio financeiro na execução do projeto.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BAPNA, M. S.; MUELLER, H. J. Leaching from glass ionomer cements. **Journal of Oral Rehabilitation**, v. 21, n. 5, p. 577-583, 1994.

FORSTEN, L. Fluoride release and uptake by glass-ionomers and related materials and its clinical effect. **Biomaterials**, v. 19, p. 503-508, 1998.

KOMATSU, H.; COLE, J. S.; NAKAJIMA, H.; OICABE, T. Fluoride Release from Various Types of Glass Ionomers. **Journal of Dental Research**, v. 71, p. 135, 1992.

KRATOCHVÍL T., POUZAR M., NOVOTNÝ K., HAVRÁNEK V., ČERNOHORSKÝ T., ZVOLSKÁ M. The use of laser-induced breakdown spectroscopy for the determination of fluorine concentration in glass ionomer cement. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 88, p. 26-31, 2013.

MOUNT, G. J. Glass-Ionomer Cements: Past, Present and Future. **Operative Dentistry**, v. 19, n. 3, p. 82-90, 1994.

NARVAI, P. C. Cárie dentária e flúor: uma relação do século XX. **Ciência & Saúde Coletiva**, v. 5, n.2, p. 381-391, 2000.

NOGUCHI, Y.; ZHANG, L.; MARUTA, T.; YAMANE, T.; KIBA, N. Simultaneous determination of fluorine, chlorine and bromine in cement with ion chromatography after pyrolysis. **Analytica Chimica Acta**, v. 640, p. 106-109, 2009.

PEREIRA R. M., **Combustão iniciada por micro-ondas: um novo método para a volatilização de cloro e flúor em cimento**. 2014. 86 f. Dissertação (Mestrado em Química, Área: Química Analítica) – Programa de Pós Graduação em Química, Universidade Federal de Pelotas.

VIEIRA, I. M.; LOURO, R. L.; ATTA, M. T.; NAVARRO, M. F. L.; FRANCISCONI, P. A. S. O cimento de ionômero de vidro na odontologia. **Revista Saúde.com**, v. 2, n. 1, p. 75-84, 2006.