

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC**  
**CENTRO DE CIENCIAS NATURAIS E HUMANAS**

Pedro Mario Franco de Camargo Filho

**Desenvolvimento de Método Analítico para a Determinação de Ferro, Cromo,  
Níquel e Zinco em Enxaguante Bucal por ICP OES – Avaliação de uma Possível  
migração destes metais de Aço Cirúrgico em Contato com Enxaguante Bucal**

Trabalho de Conclusão de Curso

Santo André – SP

2018

*Pedro Camargo Eilke*

Pedro Mario Franco de Camargo Filho

**Desenvolvimento de Método Analítico para a Determinação de Ferro, Cromo, Níquel e Zinco em Enxaguante Bucal por ICP OES – Avaliação de uma Possível migração destes metais de Aço Cirúrgico em Contato com Enxaguante Bucal**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Graduação em Química da Universidade Federal do ABC, junto a Disciplina NHT4046-15 Trabalho de Conclusão de Curso em Química, como requisito para obtenção do grau de Bacharel em Química.

Orientadora: Prof. Dra. *Paula* Vanise Gaubeur

Co-orientador: Doutorando Jhonny Frank Souza Joca

*JHONNY FRANK*

Santo André – SP

2018

Camargo Filho, Pedro M. F.

**Desenvolvimento de Método Analítico para a Determinação de Ferro, Cromo, Níquel e Zinco em Enxaguante Bucal por ICP OES – Avaliação de uma Possível migração destes metais de Aço Cirúrgico em Contato com Enxaguante Bucal**

Pedro Mario Franco de Camargo Filho. – Santo André: UFABC, 2018

27 f.

## RESUMO

Neste trabalho estudou-se a degradação química de aço inoxidável 316L, utilizado em aparelhos ortodônticos, causada por enxaguantes bucais. Foram avaliadas duas formulações, contendo ou não lactato de zinco. Para a realização deste estudo, desenvolveu-se um método de análise de ferro, cromo, níquel e zinco em enxaguantes bucais por ICP OES, foi avaliada a influência da matriz e estimar-se a linearidade, limites de detecção e quantificação. Um total de 24 amostras do aço inoxidável foram submetidas a períodos de 1 até 7 dias de exposição aos enxaguantes bucais, sendo 12 amostras para cada tipo de enxaguante. A concentração dos íons metálicos nas amostras foi determinada por ICP OES. Observou-se que a maior migração dos metais do aço inoxidável ocorreu nos primeiros períodos de exposição, não havendo migração significativa ao longo dos outros dias. Este resultado se deve, provavelmente, a formação de uma camada de oxidação passivadora de óxido de cromo na superfície do material, o que é característico do aço inoxidável 316L. Observou-se também que o lactato de zinco não influenciou de forma significativa na corrosão do metal.

**Palavras-chave:** ICP OES, Enxaguante Bucal, Aço Inoxidável 316L

## ABSTRACT

In this work it was studied the chemical degradation of stainless steel 316L, used in orthodontics devices, caused by commercial mouthwash. It was studied two different mouthwash formulations, with and without zinc lactate. An analytical method to analyse iron, chromium, nickel and zinc on mouthwash samples on ICP OES was developed, where the matrix effect, the linearity, the detection limits and the quantification limits were verified. A total of 24 samples of the stainless steel were exposed to mouthwash solutions for periods from 1 to 7 days, being 12 samples for each type of mouthwash. The concentrations of the metallic ions were determined by ICP OES. It was observed that most of the migration happens at the beginning of the exposition, not being observed significant metal release on the following days. This result is probably due to the production of a passivation layer of chromium oxide on the surface of the material, what is characteristic of stainless steel. It was also observed that zinc lactate does not significantly affect the corrosion of the material.

**Key-words:** ICP OES, Mouthwash, Stainless Steel 316L

## SUMÁRIO

1. Introdução.....	1
1.1. Enxaguante bucal: Importância e características .....	2
1.2. Aparelho ortodôntico: A evolução ao longo do tempo.....	3
1.3. ICP OES: Aspectos importantes do método.....	5
2. Objetivos.....	7
3. Materiais e Métodos.....	7
3.1. Equipamentos.....	7
3.2. Amostras.....	8
3.2.1. Enxaguante bucal.....	8
3.2.2. Aparelho ortodôntico.....	8
3.3. Detecção de ferro, cromo e níquel.....	9
3.4. Preparo de amostras para o estudo de corrosão.....	9
3.5. Preparo de amostras para análise.....	10
3.6. Obtenção das curvas de calibração.....	11
3.6.1. Estudo da influência de matriz.....	11
3.6.2. Construção da curva de calibração .....	12
4. Resultados e Discussão.....	13
4.1. Detecção de ferro, cromo e níquel.....	13
4.2. Estudo da influência de matriz.....	14
4.3. Estudo de corrosão.....	15
4.3.1. Determinação de ferro, cromo e níquel.....	15
4.3.2. Determinação de zinco.....	17
5. Conclusão.....	19
6. Referências Bibliográficas.....	19

## 1. INTRODUÇÃO

A demanda por aparelhos ortodônticos tem aumentado significativamente nos últimos anos, e como consequência, a busca por materiais adequados para esta aplicação. Os materiais adequados devem combinar propriedades mecânicas com biocompatibilidade<sup>1</sup>. Neste caso, a biocompatibilidade adequada implica no material ser inerte nas condições de uso, não ocorrendo a degradação química do material, o que poderia liberar substâncias químicas tóxicas no organismo. A escolha de materiais resistentes à degradação química evita o desgaste do dispositivo, aumentando o tempo de vida útil do dispositivo, e diminui os riscos à saúde do paciente.

Aparelhos ortodônticos modernos podem ser constituídos de diversos tipos de materiais, como aço inoxidável, titânio, policarbonato, óxido de alumínio ou zircônia [1, 2] A maioria dos aparelhos ortodônticos modernos são fabricados com aços inoxidáveis do tipo 316L, um tipo de aço bastante resistente a corrosão, além de possuir custo relativamente baixo e propriedades mecânicas adequadas para esta aplicação, como elevada ductilidade e resistência a fratura. A composição química do aço inoxidável 316L normalmente consiste em 16% de cromo, o que confere a resistência a corrosão, 12 a 14% de níquel, o que confere ductilidade, 0,03% de carbono e 67% de ferro. No entanto, como este tipo de material possui elevadas concentrações de cromo e níquel, existe o risco de ocorrer a liberação de íons cromo (III) e níquel (II), o que poderia causar danos à saúde do usuário. [2]

Foi reportado que o próprio meio bucal seria suficiente para a corrosão dos aços inoxidáveis utilizados nos aparelhos ortodônticos. Apesar do pH da saliva ser normalmente neutro, entre 6,5 e 7,0, a atividade biológica dos microrganismos pode torna-lo ácido, próximo de 4,5, após a ingestão dos alimentos. A presença de íons cloreto e fluoreto também podem aumentar a corrosividade do meio, uma vez que estes íons atacam o aço inoxidável de maneira mais agressiva. Além do mais, o uso

---

<sup>1</sup> Biocompatibilidade: Capacidade de um material em promover reações químicas e físicas adequadas no organismo, ao mesmo tempo que não causa reações nocivas ou indesejadas. [1]

de enxaguantes bucais, recomendável aos usuários deste tipo de dispositivo, poderia aumentar a possibilidade de corrosão dos aparelhos ortodônticos. [2,3]

Os efeitos nocivos dos íons de cromo (II) e níquel (II) nos tecidos humanos são bastante conhecidos pelos profissionais da saúde, podendo ter efeitos carcinogênicos, citotóxicos e alergênicos. Por este motivo, maior ênfase tem sido dada a liberação destes metais durante os tratamentos com aparelhos ortodônticos.

[1]

Apesar da crescente preocupação com a liberação de cromo e níquel provenientes da corrosão dos aparelhos ortodônticos, poucos estudos que investigam a magnitude da liberação destes metais durante este processo [2, 3, 4] foram encontrados na busca realizada pelos autores. Portanto, tem-se a necessidade de quantificar a liberação desses íons metálicos para o meio quando o material é exposto a enxaguantes bucais. [4,5]

### **1.1. ENXAGUANTE BUCAL: Importância e Características**

A possibilidade de higienização oral por meio de uma solução enxaguatória tem sido pesquisada por muitos anos. A praticidade de uma solução que pudesse controlar o crescimento de placa bacteriana, o desenvolvimento de cáries e o mau hábito sempre gerou grande interesse no desenvolvimento deste tipo de produto.

O desenvolvimento de enxaguantes bucais passou a ser mais significativo a partir da década de 50, com o conhecimento da atividade biológica de algumas substâncias químicas, como o flúor e alguns sais metálicos. [5,6]

O flúor, mais especificamente o fluoreto, demonstrou ser bastante eficiente no combate ao desenvolvimento de cáries. O efeito do flúor se deve a formação de fluorapatita na superfície dos dentes, o que promove maior resistência ao processo de desmineralização causado pelas bactérias e substratos presentes na boca. No entanto, foi observado que este processo seria eficiente apenas se houvesse exposição contínua ao fluoreto em pequenas quantidades. [7]

Atualmente é recomendável o consumo de 0,05 mgKg<sup>-1</sup>dia<sup>-1</sup> de fluoreto, aproximadamente. Esta quantidade seria suficiente para minimizar os riscos de

desenvolvimento de cáries sem causar fluorose dentária<sup>2</sup>. Esta quantidade pode ser consumida por diversos meios, como água fluoretada e uso diário de cremes e enxaguantes bucais contendo flúor. O uso diário de enxaguantes bucais contendo 0,05% de fluoreto pode gerar uma diminuição das cáries de 20% a 40%. [5]

Enxaguantes bucais contendo sais de zinco (II), como citrato, acetato e lactato, demonstraram ser eficientes no combate ao mal hálito. Os íons de zinco (II) oxidam os grupos tiol nos precursores dos compostos VSC (Compostos de Enxofre Voláteis), responsáveis pelo mau hálito, transformando-os em compostos insolúveis. Apesar de outros íons metálicos também apresentarem esta ação, como o estanho (II) e magnésio (II), o zinco (II) é preferível por ter menor toxicidade, e por não manchar os dentes. [6,8]

## **1.2. APARELHO ORTODÔNTICO: A evolução ao longo do tempo**

Dentes mal alinhados devido ao crescimento anormal podem resultar em problemas na fala e na mastigação, assim como, na perda prematura dos dentes. Indivíduos que possuem este tipo de problema podem apresentar dificuldades de socialização e perda da autoestima. Uma das formas de tratamento mais adotadas pelos dentistas para corrigir, ou minimizar, este tipo de problema é o uso de aparelhos ortodônticos. Estes dispositivos aplicam pressão constante sobre os dentes deslocando-os até a posição correta. A pressão aplicada deve ser pequena, porém constante, com os tratamentos ortodônticos durando de 2 a 3 anos, dependendo do caso. [9]

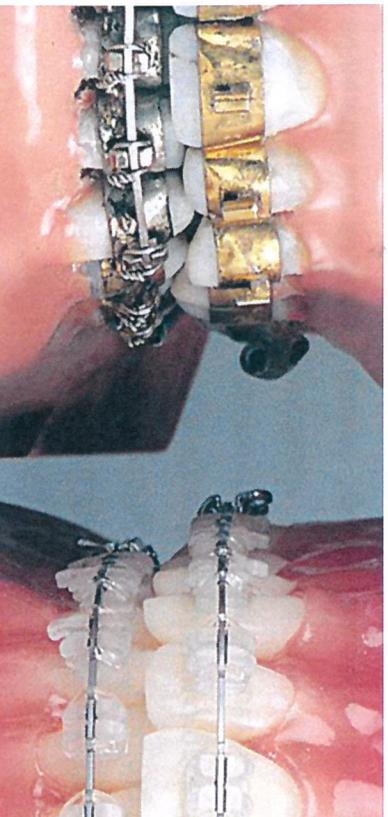
Apesar de haver registros sobre o uso de aparelhos ortodônticos que datam do Egito antigo, este tipo de dispositivo passou a ser mais comum apenas no século 18, quando o dentista francês Pierre Fauchard publicou o livro "O cirurgião Dentista", que tratava de métodos para corrigir o crescimento anormal dos dentes e da face. Nesta época, e durante muitos anos que se seguiram, não haviam especificações sobre os

---

<sup>2</sup> Fluorose dentária são manchas nos dentes causada pela exposição excessiva ao fluoreto presente na água, ou produtos de higiene bucal, como cremes e enxaguantes bucais. [7]

materiais que poderiam ser utilizados nos aparelhos ortodônticos, pois dependiam da preferência do dentista, disponibilidade comercial e da classe social do paciente. O ouro era preferível pelos dentistas devido a facilidade de se trabalhar com este material, porém o alto custo inviabilizava o seu uso para a maioria dos pacientes. Portanto, os materiais mais utilizados eram: madeira, marfim, cobre, zinco e prata. Aparelhos ortodônticos modernos podem ser constituídos de diversos tipos de materiais, como aço inoxidável, titânio, policarbonato, óxido de alumínio ou zircônia. [2, 9] A figura 1 a seguir ilustra um exemplo de aparelho ortodôntico de cobre e prata dos anos 1970, comparado com um aparelho moderno de policarbonato e aço inoxidável.

**Figura 1:** Aparelho ortodôntico dos anos 1970 de cobre e prata (Esquerda), e aparelho ortodôntico moderno de policarbonato e aço inoxidável (Direita).



**Referência:** Wilkinson Orthodontics. [10]

O uso de aço inoxidável para a confecção de aparelhos ortodônticos começou a ser significativo apenas na década de 1970. Este tipo de material se tornou um dos preferidos pelos dentistas e pacientes devido ao seu baixo custo, flexibilidade e facilidade de manipulação. O aço inoxidável se tornou um dos materiais mais utilizados para a confecção de aparelhos ortodônticos. [9]

A introdução do policarbonato nos aparelhos ortodônticos, assim como os aços inoxidáveis, ocorreu na década de 1970, mas por razões estéticas. Componentes fabricados com policarbonato são mais discretos que os metálicos, sendo preferível pelos pacientes. Alternativas ao policarbonato são a safira e alumina, que apesar de serem ainda mais discretas, são significativamente mais caras e, portanto, pouco

utilizadas. No entanto, devido à resistência mecânica insuficiente para a aplicação, o policarbonato não poderia ser utilizado sozinho, sendo necessário um reforço estrutural, muitas vezes de aço inoxidável. Os aparelhos ortodônticos mais comuns hoje são uma combinação de policarbonato e aço inoxidável, como no lado direito da figura 1. [11]

A corrosão do aço inoxidável utilizado nos aparelhos ortodônticos tem recebido cada vez mais atenção, uma vez que este processo pode comprometer a eficácia do dispositivo, podendo gerar danos à saúde do paciente. O próprio meio bucal, mesmo em condições normais, seria suficiente para a oxidação dos aços inoxidáveis. A atividade bacteriana, fragmento de alimentos, meio ácido (Entre 4,5 e 6,5) e íons cloroeto proveniente dos alimentos e saliva são os principais causadores da corrosão. [2]

A corrosão dos aços inoxidáveis, quando utilizados em aparelhos ortodônticos, pode ser galvânica, por pite ou intragranular. A corrosão galvânica ocorre em aparelhos que utilizam metais com propriedades químicas diferentes. A corrosão por pite ocorre quando o material é exposto a um ambiente químico agressivo contendo íons cloroeto, brometo, iodeto ou fluoreto. A corrosão intragranular ocorre devido a falhas no processo de fabricação do material. [2]

### **1.3. ICP OES: Aspectos importantes do método**

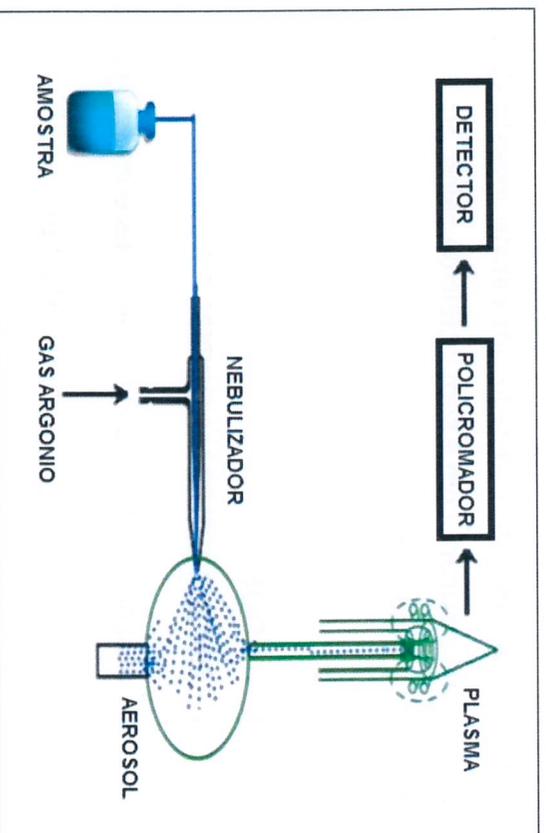
Para a análise quantitativa de metais em enxaguante bucal, tem-se utilizado métodos de análise elementar como espectroscopia de absorção atômica com forno de grafite (GF AAS) [1, 13] e espectroscopia de massas por plasma indutivamente acoplado (ICP-MS). [3, 4] Neste trabalho optou-se pelo método da espectroscopia de emissão ótica por plasma indutivamente acoplado (ICP OES) devido as sua característica multielementar, elevada detectabilidade e ampla faixa linear dinâmica.

O ICP OES é bastante utilizado para análises elementares, principalmente quando se pretende determinar diversos elementos em uma mesma amostra. Por ser multielementar, pode analisar diversos elementos num curto período, tornando-o um método bastante versátil e eficiente. Outras características interessantes são sua elevada sensibilidade e ampla faixa linear dinâmica da curva de calibração.

Considerando todas estas características, este método tem sido bastante utilizado para amostras de solo e água, produtos alimentícios, cosméticos e farmacêuticos. [13, 14]

Em um sistema ICP OES típico, a amostra é introduzida no sistema por uma bomba peristáltica até um nebulizador, que produz um aerossol, inserindo-a num plasma de argônio. Sob a alta temperatura do plasma, na ordem de 10000 K, a amostra passa pelas etapas de dessolvatação, atomização e ionização. Na etapa de ionização os elétrons são excitados para estados mais energéticos, e após um curto período, os elétrons decaem para os estados iniciais emitindo luz em diversos comprimentos de onda, característicos de cada elemento. A luz emitida pelos elementos passa por um policromador, que a separa a luz em diversos comprimentos de onda de interesse, chegando a um detector de sinal, que mede a intensidade da luz emitida. A intensidade da luz emitida pode ser correlacionada com a concentração do respectivo elemento na amostra. [15] A figura 2 ilustra um esquema simplificado do sistema ICP OES.

Figura 2: Esquema simplificado de um ICP OES.



Referência: Mao H., 1989 [14]

O ICP OES é sujeito a interferências espectrais que ocorrem quando há uma separação insuficiente da radiação emitida pelas amostras, resultando na sobreposição das linhas de interesse a luz emitida por outros analitos, ou outras

espécies na amostra. Este tipo de interferência pode ser minimizado com um policromador de maior resolução, ou selecionando linhas de emissão menos sujeitas a interferência. Outra fonte de interferência espectral é a radiação de fundo, que não pode ser eliminada, mas pode ser minimizada ajustando os parâmetros do equipamento para uma tocha mais estável, e realizando análises de amostras branco. [12, 13]

O método também é suscetível a interferências instrumentais que dependem de características físicas da amostra, como viscosidade, tensão superficial e densidade. Este tipo de interferência pode ser minimizada com estratégias de calibração ou preparo da amostra. A matriz também pode interferir no plasma, alterando a intensidade de radiação emitida pela amostra. A combinação correta dos parâmetros instrumentais pode tornar o plasma mais estável, minimizando este efeito. [12, 13]

## **2. OBJETIVO**

O presente trabalho teve como objetivo desenvolver um método analítico para a determinação de íons de ferro, cromo, níquel e zinco em amostras de enxaguante bucal por ICP OES. Também foi realizado um estudo investigativo sobre o efeito corrosivo de enxaguantes bucais, com e sem lactato de zinco, em aço inoxidável 316L utilizado em aparelhos ortodônticos típicos.

## **3. MATERIAIS E MÉTODOS**

### **3.1. REAGENTES E EQUIPAMENTOS**

Neste trabalho utilizou-se os seguintes reagentes e equipamentos:

- Pipetas volumétricas de 100 µL, 200 µL e 1000 µL;
- Tubos Falcon® de 15 mL;
- Ácido nítrico (65%, Sigma-Aldrich);
- Padrão de Ferro (II), Cromo (III), Níquel (II) e Zinco (II) 1000 ppm (Specsol);
- Água deionizada produzida pelo sistema de água ultrapura (Milli-Q Plus system, Millipore, Bedford, MA, EUA);

- Balança analítica (Mettler Toledo, ME 204);
- ICP OES Varian 710-ES. Os parâmetros instrumentais do equipamento durante a análise estão descritos na tabela 1.

**Tabela 1: Parâmetros instrumentais do ICP OES.**

	Argônio (White Martins, 99,999%)
Gás do Plasma	
Potência do Plasma	1000 W
Vazão do gás do Plasma	15,0 L min <sup>-1</sup>
Vazão do gás Auxiliar	1,5 L min <sup>-1</sup>
Pressão Nebulizador	200 K Pa
Câmara de Nebulização	Ciclônica
Nebulizador	Varian, Meinhard
Velocidade da Bomba	5 rpm
Modo de Leitura	Axial
Tempo de Leitura	5 s
Replicatas	3
Linhas de emissão* (nm)	Fe (I), 238,204; Cr (I), 267,716; Ni (I), 231,604 e Zn (I), 213,857.

\*As linhas de emissão atômica selecionadas são as mais intensas de cada elemento.

## 3.2. AMOSTRAS

### 3.2.1. ENXAGUATE BUCAL

Para o estudo do efeito corrosivo de enxaguantes bucais em aparelhos ortodônticos utilizou-se dois enxaguantes bucais da mesma marca e formulações similares, diferenciando-se apenas pela presença de Lactato de Zinco em um deles à 0,24%. Outros componentes importantes em ambas formulações são fluoreto de sódio (0,05%), cloreto de cetilpiridínio (0,075%) e água (> 90%).

### **3.2.2. APARELHO ORTODÔNTICO**

Considerando que a maioria dos aparelhos ortodônticos são constituídos por aço inoxidável 316L, utilizou-se amostras doadas deste tipo de material para o estudo. A especificação técnica das amostras informava a composição química como sendo 67% de ferro, 16% de cromo, 14% de níquel, e 0,03% de carbono. Um bloco deste material foi especialmente usinado com o fim de se produzir fitas contínuas do aço com aproximadamente 1 mm de espessura e 5 mm de largura.

A fim de se remover o óleo lubrificante utilizado no processo de usinagem, as fitas foram imersas em hexano por 5 minutos sob agitação. Posteriormente, as amostras foram lavadas com água e detergente, seguido de repetidos enxágues com água deionizada. As amostras foram então lavadas com etanol p.a., e deixadas sob a bancada para secar à temperatura ambiente.

### **3.3. DETECÇÃO DE FERRO, CROMO E NÍQUEL**

Num primeiro momento, realizou-se a verificação da presença de ferro, cromo e níquel nos dois tipos de enxaguante bucal, com e sem lactato de zinco. A detecção destes metais foi realizada por ICP OES nas condições descritas na tabela 1.

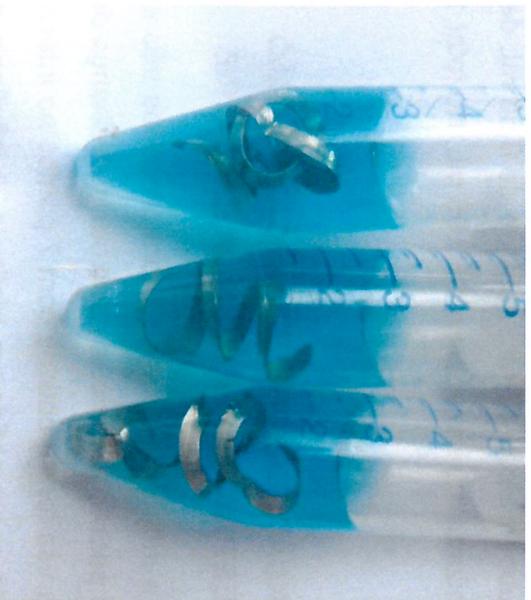
A detecção dos analitos nas amostras de enxaguante foi realizada em triplicata, e seus resultados comparados com um branco, também analisado em triplicata. O preparo das amostras consistiu na adição de 1,00 mL de enxaguante num tubo Falcon de 15 mL, seguido de 0,50 mL de ácido nítrico 20% e adição de água deionizada até um volume de 5,00 mL. O branco foi preparado com adição de 0,50 mL de ácido nítrico 20% em tubo Falcon de 15 mL, e adição de água deionizada até um volume de 5,00 mL. Os resultados foram comparados pelo método estatístico de t de Student.

### **3.4. PREPARO DE AMOSTRAS PARA O ESTUDO DE CORROSÃO**

Para o estudo de corrosão as fitas de aço inoxidável 316L foram cortadas em segmentos menores e adicionadas em tubo Falcon de 15 mL. Os segmentos foram adicionados aos tubos até se obter aproximadamente 0,350 g em cada tubo.

Adicionou-se aos tubos 3,00 mL de enxaguante bucal, sendo o suficiente para cobrir totalmente o material metálico. A figura 3 ilustra as amostras preparadas.

**Figura 3:** Amostras de aço inoxidável 316L imersas em enxaguante bucal em tubo Falcon para estudo de corrosão.



No total, foram preparadas 24 amostras, sendo 12 com enxaguante bucal sem lactato de zinco, e 12 com lactato de zinco. As amostras foram mantidas sob a bancada a temperatura ambiente, e submetidas à 5 minutos de agitação vigorosa a cada 12 horas.

Após o período de 1 dia retirou-se uma alíquota de 3,00 mL de 3 amostras de cada tipo de enxaguante. As alíquotas foram transferidas para tubos Eppendorf de 1,50 mL e armazenadas sob refrigeração na geladeira. Este procedimento se repetiu após os períodos de 3 dias, 5 dias e 7 dias.

### **3.5. PREPARO DE AMOSTRAS PARA ANÁLISE**

A quantificação dos íons ferro (III), cromo (III) e níquel (II) nas amostras submetidas aos diferentes períodos de exposição consistiu na transferência de 1,00 mL das amostras armazenadas no Eppendorf para os tubos Falcon de 15 mL, seguido da adição de 0,50 mL de ácido nítrico 20% e adição de água deionizada até um

volume de 5,00 mL. Este procedimento foi realizado em todas as amostras, com e sem lactato de zinco, totalizando 24 amostras.

A quantificação de zinco foi realizada apenas nas amostras contendo lactato de zinco, e seu preparo consistiu-se na transferência de 20 µL da amostra armazenada no Eppendorf para tubos Falcon 15 mL, seguido de 0,50 mL de ácido nítrico 20% e adição de água deionizada até um volume de 5,00 mL. No total, foram preparadas 12 amostras.

### **3.6. OBTENÇÃO DAS CURVAS DE CALIBRAÇÃO**

#### **3.6.1. ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA MATRIZ**

Afim de verificar a influência da matriz foram obtidas três curvas de calibração, uma pelo método de padrão externo, e duas por semelhança de matriz, diluídas em 5 e 250 vezes. As curvas foram obtidas com 7 pontos no intervalo entre 0,03 ppm e 9,00 ppm, sendo cada ponto obtido em triplicata. A influência da matriz foi avaliada comparando-se os coeficientes angulares das curvas de calibração obtidas.

A curva de calibração externa foi obtida com soluções estoque contendo uma mistura de íons ferro (III), cromo (III), níquel (II) e zinco (II). As soluções foram preparados em tubos Falcon de 15 mL contendo 0,50 mL de ácido nítrico 20% e adição de água deionizada até um volume de 5,00 mL.

A curva de calibração por semelhança de matriz diluída 5 vezes foi obtida com soluções estoque preparadas em tubos Falcon de 15 mL. Adicionou-se aos tubos Falcon 1,00 mL de enxaguante bucal com Lactato de Zinco, 0,50 mL de ácido nítrico 20% e adição de água deionizada até um volume de 5,00 mL. A curva de calibração por semelhança de matriz diluída 250 vezes foi obtida de forma semelhante, mas adicionando 1,00 mL de enxaguante com Lactato de Zinco diluído em 50 vezes.

A influência da matriz foi avaliada comparando-se o coeficiente angular da curva de calibração externa com os coeficientes angulares das curvas por semelhança de matriz diluídas 5 e 250 vezes. A comparação foi feita aplicando-se o método estatístico de t de Student.

### 3.6.2. CONSTRUÇÃO DA CURVA DE CALIBRAÇÃO

Considerando o estudo da influência de matriz, para a análise das amostras de migração, decidiu-se obter duas curvas de calibração. A primeira, semelhança de matriz diluída 5 vezes, foi utilizada para a quantificação de ferro, cromo e níquel. A segunda, calibração externa, para a quantificação de zinco. As curvas de calibração foram construídas como descrito na seção 3.6.1.

Afim de garantir a confiabilidade da curva de calibração utilizada na análise, obtiveram-se algumas figuras de mérito, como linearidade, limite de detecção e limite de quantificação, baseando-se nos critérios estabelecidos pela ANVISA. [16]

A linearidade foi determinada pelo coeficiente de correlação de Pearson ( $r$ ). Os limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ) foram determinados pelas equações 1 e 2, respectivamente:

$$LOD = \frac{3 \times S_B}{m} \quad (\text{Equação 1})$$

$$LOQ = \frac{10 \times S_B}{m} \quad (\text{Equação 2})$$

Onde: **LOD**: Limite de detecção; **LOQ**: Limite de detecção; **S<sub>B</sub>**: Desvio padrão calculado para 6 análises consecutivas do branco, m: Coeficiente angular da curva de calibração.

Foram consideradas aceitáveis apenas as curvas de calibração quem obtiveram coeficiente de correlação de Pearson ( $r$ ) superior a 0,990 [16]. Da mesma forma, foram considerados aceitáveis apenas os resultados de valor superior aos limites de quantificação.

#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

##### 4.1. DETECÇÃO DE FERRO, CROMO E NÍQUEL

As tabelas 2 e 3 mostram as intensidades do sinal analítico obtido na análise das amostras iniciais de enxaguante bucal diluído 5 vezes, sem Lactato de Zinco e com Lactato de Zinco, respectivamente. A tabela também mostra o t de Student calculado na comparação com o branco. As análises foram feitas em triplicata, e os resultados apresentados são a média e desvio padrão calculados.

**Tabela 2:** Sinal analítico e comparação estatística das amostras de enxaguante bucal sem lactato de zinco e o branco.

Análito	Branco	Amostra	t de Student
	(Sinal Analítico)	(Sinal Analítico)	Calculado (95%)
Ferro	46,1 ± 8,4	54,1 ± 6,4	1,312
Cromo	20,7 ± 7,5	16,6 ± 1,5	0,928
Níquel	9,2 ± 1,6	8,4 ± 1,1	0,714
Zinco	25,6 ± 5,2	41,3 ± 5,2	3,698

Observa-se que o t de Student calculado para todos os analitos é menor que o tabelado,  $t_{tab} = 4,604$ . Portanto, não há diferença significativa entre as intensidades dos sinais analíticos obtidos para os analitos na amostra sem Lactato de Zinco e no branco. Conclui-se que a amostras de enxaguante não contém quantidades significativas de ferro, cromo, níquel ou zinco.

**Tabela 3:** Sinal analítico e comparação estatística das amostras de enxaguante bucal com lactato de zinco e o branco.

Análito	Branco	Amostra	t de Student
	(Sinal Analítico)	(Sinal Analítico)	Calculado (95%)
Ferro	46,1 ± 8,4	63,2 ± 5,6	2,934
Cromo	20,7 ± 7,5	13,7 ± 6,5	1,222
Níquel	9,2 ± 1,6	8,1 ± 1,1	0,981

Os valores de t de Student calculados foram menores que o valor tabelado,  $t_{tab}=4,604$ . Portanto, não há diferença significativa entre as intensidades dos sinais analíticos obtidos para os analitos na amostra de enxaguante bucal com lactato de zinco e no branco. Conclui-se que a amostra de enxaguante bucal com Lactato de Zinco não contém quantidades significativas de ferro, cromo ou níquel.

#### 4.2. ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA MATRIZ

A tabela 4 apresenta os coeficientes angulares obtidos na calibração externa e na calibração por semelhança de matriz, diluída 250 vezes. Assim como, o t de Student calculado para 95% de confiança.

**Tabela 4:** Comparação entre calibração externa e semelhança de matriz diluído 250x.

Análito	Coefficiente Angular Calibração Externa	Coefficiente Angular Semelhança de Matriz	t de Student Calculado (95%)
Ferro	$(1192 \pm 11) \times 10$	$(1190 \pm 29) \times 10$	0,112
Cromo	$(1193 \pm 12) \times 10$	$(1212 \pm 12) \times 10$	1,939
Níquel	$1786 \pm 25$	$1823 \pm 20$	2,002
Zinco	$6613 \pm 93$	$(677 \pm 14) \times 10$	1,618

Considerando que os valores de t de Student calculados foram todos menores que o valor tabelado,  $t_{tab} = 4,604$ , não há diferença significativa entre os coeficientes angulares da curva de calibração externa e por semelhança de matriz, diluída 250 vezes. Assim seria possível utilizar a curva de calibração com padrão externo para a determinação dos metais Fe, Cr, Ni e Zn em amostras de enxaguantes bucais diluídas em 250 vezes

A tabela 5 apresenta os coeficientes angulares obtidos na calibração externa e na calibração por semelhança de matriz, diluída 5 vezes. Assim como, o t de Student calculado para 95% de confiança.

**Tabela 5:** Comparação entre calibração externa e semelhança de matriz diluído 5x

Analito	Coefficiente Angular	Coefficiente Angular	t de Student
	Calibração Externa	Semelhança de Matriz	Calculado (95%)
Ferro	9894 ± 92	9221 ± 81	9,510
Cromo	(1003 ± 11) x10	9619 ± 90	5,001
Níquel	1478 ± 15	1356 ± 15	9,961
Zinco	6901 ± 61	6107 ± 50	17,436

O t de Student calculado em cada analito é maior que o tabelado,  $t_{tab} = 4,604$ . Portanto, há diferença significativa entre os coeficientes angulares das curvas de calibração externa e por semelhança de matriz, diluída 5 vezes. Portanto, uma curva de calibração externa não seria adequada para a determinação desses metais restando como alternativas a curva calibração por semelhança de matriz ou a curva de adição de padrão.

### 4.3. ESTUDO DE CORROSÃO

#### 4.3.1. DETERMINAÇÃO DE FERRO, CROMO E NÍQUEL

A tabela 6 mostra os parâmetros da curva de calibração por semelhança de matriz diluída em 5 vezes. Esta curva foi utilizada para a quantificação de ferro, cromo e níquel, tanto nas amostras com lactato de zinco, quanto sem lactato de zinco.

**Tabela 6:** Parâmetros da curva de calibração por semelhança de matriz diluída em 5 vezes.

Analito	Coefficiente Angular	Coefficiente Linear	R	Limite de detecção (ppm)	Limite de Quantificação (ppm)
Ferro	1390 ± 30	425 ± 17	0,9993	0,023	0,076
Cromo	1915 ± 35	314 ± 16	0,9992	0,016	0,078
Níquel	365 ± 12	117 ± 33	0,9996	0,005	0,029

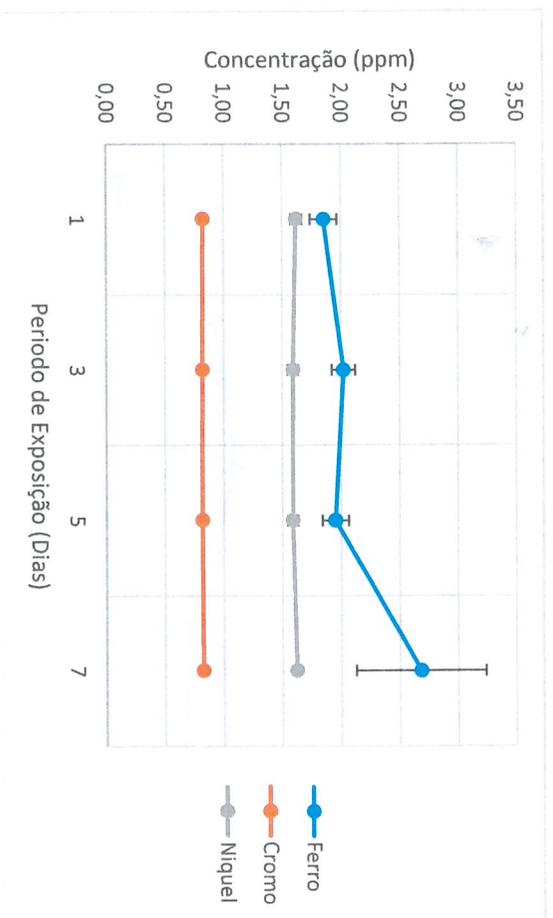
Observa-se que os valores obtidos para os coeficientes de correlação de Pearson são superiores a 0,990 e, portanto, a curva de calibração foi considerada aceitável. [16] Da mesma forma, apenas os resultados com valores acima dos limites de quantificação foram considerados na análise dos resultados.

A tabela 7 e a figura 4 mostram as concentrações de ferro, cromo e níquel nas amostras sem lactato de zinco após os períodos de migração.

**Tabela 7:** Concentração de ferro, cromo e níquel nas amostras sem lactato de zinco após os períodos de migração (n=3).

Análito	1 dia (ppm)	3 dias (ppm)	5 dias (ppm)	7 dias (ppm)
Ferro	1,85 ± 0,12	2,02 ± 0,10	1,95 ± 0,11	2,68 ± 0,56
Cromo	0,82 ± 0,03	0,82 ± 0,02	0,82 ± 0,01	0,82 ± 0,02
Níquel	1,62 ± 0,05	1,59 ± 0,05	1,59 ± 0,05	1,62 ± 0,02

**Figura 4:** Concentração de ferro, cromo e níquel nas amostras sem lactato de zinco após os períodos de migração.



Observa-se que a maior parte da migração ocorreu logo no primeiro dia, não havendo variação significativa ao longo do tempo para os íons de cromo e níquel. Este resultado pode ser explicado pela possível formação de uma camada de oxidação passivadora na superfície do aço inoxidável, que protege o material da solução, impedindo, ou minimizando o processo de corrosão. [17, 18]

Observa-se também que os íons de ferro e níquel migraram de forma mais significativa que o cromo. Este resultado corrobora com a formação da camada passivadora, que no caso do aço inoxidável 316L é formada por óxido de cromo ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ). Ou seja, o cromo oxidado pela solução não teria migrado para a solução, permanecendo na superfície do material. [17, 18]

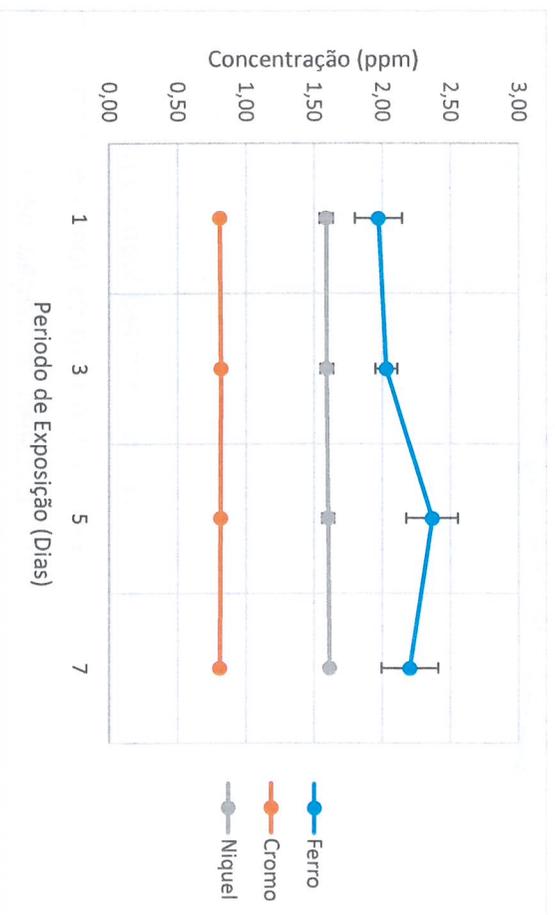
Nota-se um desvio padrão mais significativo para a determinação de ferro nas amostras do dia 7. Este desvio mais significativo pode ser explicado por uma possível contaminação por ferro durante o preparo das amostras.

A tabela 8, e a figura 5 mostram as concentrações de ferro, cromo e níquel nas amostras com lactato de zinco após os períodos de migração.

**Tabela 8:** Concentração de ferro, cromo e níquel nas amostras com lactato de zinco após os períodos de migração (n=3).

Análito	1 dia (ppm)	3 dias (ppm)	5 dias (ppm)	7 dias (ppm)
Ferro	1,97 ± 0,17	2,03 ± 0,08	2,37 ± 0,19	2,20 ± 0,21
Cromo	0,81 ± 0,01	0,82 ± 0,02	0,82 ± 0,02	0,81 ± 0,01
Níquel	1,59 ± 0,05	1,56 ± 0,04	1,60 ± 0,03	1,62 ± 0,04

**Figura 5:** Concentração de ferro, cromo e níquel nas amostras com lactato de zinco após os períodos de migração.



Observa-se que as amostras contendo lactato de zinco obtiveram resultados similares às sem lactato de zinco, ou seja, a maior parte da migração ocorreu nos primeiros momentos da exposição. Conclui-se que a presença de lactato de zinco não influenciou de forma significativa na corrosão do material.

#### 4.3.2. DETERMINAÇÃO DE ZINCO

A tabela 9 mostra os parâmetros da curva de calibração com padrão externo utilizada para a quantificação de zinco nas amostras com lactato de zinco.

Tabela 9: Parâmetros da curva de calibração externa.

Análito	Coefficiente Angular	Coefficiente Linear	R	Limite de detecção (ppm)	Limite de Quantificação (ppm)
Zinco	$1207 \pm 20$	$338 \pm 19$	0,9996	0,007	0,064

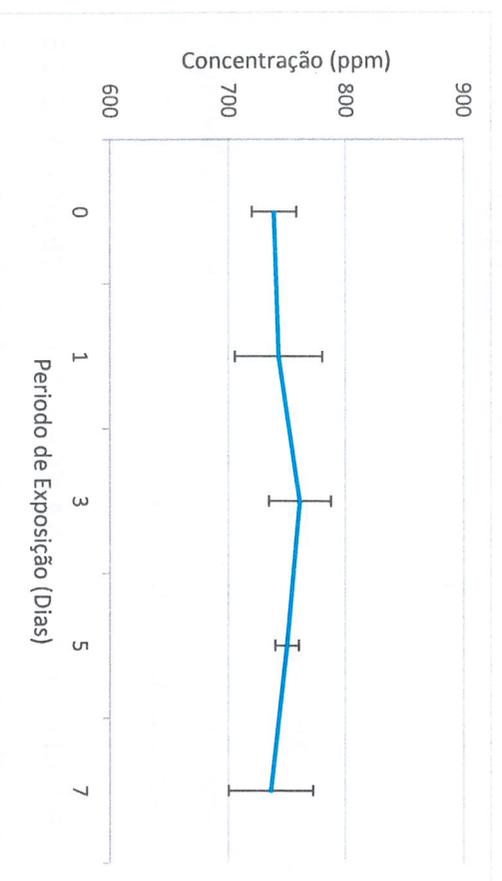
Observa-se que o coeficiente de correlação R é superior a 0,990 e, portanto, a curva de calibração foi considerada aceitável. [16] Da mesma forma, apenas os resultados com valores acima dos limites de quantificação foram considerados na análise dos resultados.

A tabela 10 e a figura 6 mostram as concentrações de zinco nas amostras com lactato de zinco antes e após os períodos de migração.

Tabela 10: Concentração de zinco nas amostras com lactato de zinco durante exposição.

Análito	Inicial (ppm)	1 dia (ppm)	3 dias (ppm)	5 dias (ppm)	7 dias (ppm)
Zinco	$739 \pm 19$	$743 \pm 38$	$761 \pm 27$	$750 \pm 11$	$736 \pm 36$

Figura 6: Concentração de zinco nas amostras com lactato de zinco após os períodos de migração (n=3).



Observa-se que não houve variação significativa de zinco ao longo do período de migração, indicando que o zinco não teve influência significativa no processo de migração. Este resultado corrobora com os obtidos para os outros analitos.

## **5. CONCLUSÃO**

A proposta deste trabalho foi avaliar a influência da matriz de enxaguante bucal na determinação de metais por ICP OES. Observou-se que em amostras diluídas 5 vezes, ocorre influência significativa da matriz, sendo necessário a obtenção de curvas de calibração por semelhança de matriz. Para amostras diluídas 250 vezes, a matriz não influencia de forma significativa, podendo ser utilizado a calibração com padrão externo.

Com os principais parâmetros das curvas de calibração, LOD e LOQ, também foi avaliado o efeito corrosivo dos enxaguante bucais em aço inoxidável 316L, usado em aparelhos ortodônticos. Observou-se a ocorrência de corrosão inicial no material, liberando pequenas quantidades dos metais analisados (Ferro, cromo e níquel), não havendo liberação significativa dos metais ao longo dos outros dias de exposição. Observou-se também que a magnitude da corrosão foi similar para as duas formulações estudadas, com e sem lactato de zinco.

O aço inoxidável 316L possui elevada resistência a corrosão por formar uma possível camada de oxidação passivadora de óxido de cromo que protege o material da solução de enxaguante minimizando a corrosão. Estudos envolvendo o desgaste mecânico do material, e o controle da temperatura, seriam necessários para entender melhor a corrosão deste material sob condições de uso.

## **6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- 1- Dolci. G. S. Biodegradação de braquetes ortodônticos: Avaliação da liberação iônica in vitro. *R Dental Press Ortodon Ortop Facial*, v. 13, n. 3, p. 77-84, 2008
- 2- Pinheiro, E. C. **MATERIAIS EMPREGADOS NA FABRICAÇÃO DE BRAQUETES ORTODÔNTICOS**, XIII Encontro Latino Americano de Iniciação Científica e IX

Encontro Latino Americano de Pós-Graduação – Universidade do Vale do Paraíba, 2011

3- Mikulewicz, M. Release of Metal Ions from Orthodontic Appliances: An In Vitro Study, **Biol Trace Elem Res**, v. 146, n. 2. p. 272-280, 2012

4- Erdogan, A. T. Metal ion release from silver soldering and laser welding caused by different types of mouthwash, **Angle Orthodontist**, v. 85, n. 4, 2015

5- Aminabadi, N. A. The Effect of 0.2% Sodium Fluoride Mouthwash in Prevention of Dental Caries According to the DMFT Index. **JODDD**, v. 1, n. 2, 2007

6- Addy, M. Effects of a Zinc Citrate MouthWash on Dental Plaque and Salivary Bacteria. **Journal of Clinical Periodontology**, v. 7, n. 4. p. 309-315, 1980

7- Garbin, C. A. S. Fluoretação da água de abastecimento público: abordagem bioética, legal e política. **Rev. Bioét**, v. 25. n. 2. p. 328 – 337, 2017

8- Cortelli, J. R. Halitosis: a review of associated factors and therapeutic approach. **Braz Oral Res**. v. 22. p. 44 – 54, 2008

9- Green, Jenny. **Interesting Facts From The History Of Orthodontics**. Disponível em: <<https://www.colgate.com/en-us/oral-health/cosmetic-dentistry/earlyorthodontics/interesting-facts-from-the-history-of-orthodontics-1014>> Acesso em: 10 de Junho de 2018

10 - Wilkinson Orthodontics. Disponível em: <<https://wilkinsonorthodontics.com.au/blog/the-history-of-orthodontic-braces>> Acesso em: 28 de Outubro de 2018

- 11 – Ali, O.; Makou, M.; Papadopoulos, T.; Eliades, G. Laboratory evaluation of modern plastic brackets. *European Journal of Orthodontics*. v. 34, n. 5. p. 595 - 602, 2012
- 12 – Kerosuo, H.; Moe, G.; Kleven, E. In vitro release o nickel and chromium from different types of simulated orthodontics appicances. *The Angle Orthodontist*. v. 65. n. 2. p. 111-116,1995
- 13 – SKOOG, Douglas. **Principles of Instrumental Analysis**. 6 ed. Canda: Thomson, 2007
- 14 - Mao, H., Hietfle, G. Simultaneous measurement of spatially resolved electron temperatures, electron number densities and gas temperatures by laser light scattering from the ICP. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, v. 44. n. 4. p 739-749. 1989
- 15 – Agilent Technologies. *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy (ICP-OES) Application eHandbook*. 2017
- 16 – Brasil. Agência de Vigilância Sanitária (ANVISA). RESOLUÇÃO DA DIRETORIA COLEGIADA - RDC Nº 166, DE 24 DE JULHO DE 2017
- 17 – Jin, Z.H.; Ge, H.H.; Lin, W.W.; Zong, Y.W.; Liu,S. J.; Shi, S. J. Corrosion behaviour of 316L stainless steel and anti-corrosion materials in a high acidified chloride solution. *Applied Surface Science*, v. 322. p. 47-56, 2014
- 18 – Ztatkalikova, V.; Markovikova, L.; Oravkova, M. The effects of fluoride on corrosion behaviour of austenitic stainless steel. **XIII International Congress “Machines Technologies Materials”**. 2016