

UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA  
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**Taimara Polidoro Ferreira**

**Determinação simultânea de níquel e cobalto em amostras de bráquetes de aparelhos ortodônticos fixos e saliva comercial utilizando eletrodo de filme de bismuto por voltametria de redissolução adsortiva**

**Juiz de Fora**

**2021**

**Taimara Polidoro Ferreira**

**Determinação simultânea de níquel e cobalto em amostras de bráquetes de aparelhos ortodônticos fixos e saliva comercial utilizando eletrodo de filme de bismuto por voltametria de redissolução adsortiva**

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química, da Universidade Federal de Juiz de Fora como requisito parcial à obtenção do grau de Doutora em Química.  
Área de concentração: Química Analítica

Orientadora: Prof<sup>ª</sup> Dr<sup>ª</sup> Denise Lowinsohn

Co-orientador: Prof. Dr. Rafael Arromba de Sousa

**Juiz de Fora**

**2021**

Ficha catalográfica elaborada através do programa de geração automática da Biblioteca Universitária da UFJF, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Ferreira, Taimara Polidoro.

Determinação simultânea de níquel e cobalto em amostras de bráquetes de aparelhos ortodônticos fixos e saliva comercial utilizando eletrodo de filme de bismuto por voltametria de redissolução adsortiva / Taimara Polidoro Ferreira. -- 2021. 117 f.

Orientadora: Denise Lowinsohn

Coorientador: Rafael Arromba de Sousa

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Juiz de Fora, Instituto de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química, 2021.

1. Níquel. 2. Cobalto. 3. Voltametria de redissolução adsortiva. 4. Bráquetes. 5. Saliva comercial. I. Lowinsohn, Denise, orient. II. Sousa, Rafael Arromba de, coorient. III. Título.

**Taimara Polidoro Ferreira**

**DETERMINAÇÃO SIMULTÂNEA DE NÍQUEL E COBALTO EM AMOSTRAS DE  
BRÁQUETES DE APARELHOS ORTODÔNTICOS FIXOS E SALIVA COMERCIAL  
UTILIZANDO ELETRODO DE FILME DE BISMUTO POR VOLTAMETRIA DE  
REDISSOLUÇÃO ADSORTIVA**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Juiz de Fora como requisito parcial à obtenção do título de Doutora em Química.

Aprovada em 19 de março de 2021.

**BANCA EXAMINADORA**



---

Profª. Dra. Denise Lowinsohn - Orientadora

Universidade Federal de Juiz de Fora



---

Prof. Dr. Rafael Arromba de Sousa - Coorientador

Universidade Federal de Juiz de Fora



---

Prof. Dr. Rafael Machado Dornellas

Universidade Federal Fluminense



---

Profª. Dra. Maiara Oliveira Salles

Universidade Federal do Rio de Janeiro



---

Prof. Dr. Julio César José da Silva

Universidade Federal de Juiz de Fora



---

Prof. Dr. Antônio Carlos Sant'Ana

Universidade Federal de Juiz de Fora

Dedico à minha família,  
especialmente minha mãe Neuza,  
meu pai Expedito, ao meu marido Jean Pitter e a minha  
cãopanheirinha Luna

## AGRADECIMENTOS

Gratidão é a palavra que me define nesse momento, não foi fácil chegar até aqui, mas com a ajuda de Deus e das pessoas queridas consegui finalizar mais essa etapa.

Agradeço aos meus pais Expedito e Neuza, por sempre me apoiarem, por acreditarem em mim, se cheguei até aqui tenham certeza que foi graças à vocês, muito obrigada, à minha irmã Tamires pela amizade fraterna, nossa ligação é de outras vidas, muito obrigada pelos momentos de descontrações. Agradeço também às minhas avós Noeme e Terezinha pelo carinho e por toda a força de vida que vocês têm e que me inspiram sempre, ao meu vovô Chico que não pôde presenciar esse momento em vida mas que tenho certeza que de onde estiver está torcendo por mim, o mesmo para a tia Irene que foi embora de forma tão precoce mas que tem um espaço especial no meu coração, aos meus padrinhos Valéria e tio Nem por todo o apoio e carinho.

Ao meu marido Jean, por ser o meu maior incentivador, por me acalmar nos momentos de desespero e por sempre dizer palavras sábias, aprendo muito com você, obrigada por ser meu melhor amigo e minha alma gêmea, te amo demais.

Aos professores Denise e Rafael pela orientação e pela amizade criada nesses muitos anos de parceria. Ao professor Renato pelas sugestões dadas na qualificação e a professora Dora pela amizade.

Aos amigos que o laboratório me deu Rafaela, Raiane, Ana Luiza e Bruno vocês são mais que especiais, sem vocês teria sido impossível concluir mais esta etapa, muito obrigada pela amizade, vocês são mais que amigos são verdadeiros irmãos.

Aos amigos da graduação e da vida, Felipe, Fernanda, Giselle, Juliana, Kamila e William, nossa amizade é eterna.

Às amigas da segunda graduação Nathália, Ju, Rafaela e Jéssica, muito bom ter encontrado vocês nessa segunda jornada, muito obrigada por estarem comigo em todos os apertos e por transformarem esses momentos mais agradáveis.

À FAPEMIG, CNPQ e CAPES pelo apoio financeiro.

## RESUMO

O níquel e o cobalto são metais presentes em ligas de aços inoxidáveis que são utilizados para a fabricação de peças de aparelhos ortodônticos fixos e móveis, portanto, a utilização desses aparelhos pode colocar os pacientes em contato com esses metais, levando ao aparecimento de reações alérgicas, como as dermatites de contato. A análise de metais já é algo bem descrito na literatura utilizando a espectrometria de absorção atômica e a espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado, que são as técnicas mais usuais para este tipo de análise. Diferente das técnicas tradicionais, as metodologias eletroanalíticas são mais rápidas, apresentam baixos limites de detecção, permitem a determinação simultânea e são de baixo custo se comparada aos métodos espectrométricos. Neste contexto, o objetivo do trabalho foi analisar níquel e cobalto em amostras de bráquetes de aparelhos ortodônticos fixos e em amostras de saliva comercial por voltametria de redissolução adsortiva (AdSV) utilizando um eletrodo de filme de bismuto. Dois tipos de digestão para as amostras foram realizados em chapa de aquecimento para a saliva e em um equipamento de micro-ondas para os bráquetes, e após as digestões, as amostras foram analisadas. A digestão por micro-ondas dos bráquetes apresentou boa exatidão, que foi avaliada através de estudos de adição e recuperação, com resultados entre 99 a 110% para o níquel e 99 a 105% para o cobalto. A digestão da saliva por chapa de aquecimento também apresentou boa exatidão, com resultados entre 93 a 98 % para o níquel e cobalto. As amostras de bráquetes analisadas pela AdSV e digeridas por micro-ondas continham de 0,26 a 216,9 mg L<sup>-1</sup> de níquel e de 0,010 a 3,10 mg L<sup>-1</sup> de cobalto. Os limites de detecção foram 1,31 µg L<sup>-1</sup> para o níquel, e de 0,3 µg L<sup>-1</sup> para o cobalto.

Palavras-chave: Níquel. Cobalto. Voltametria de redissolução adsortiva. Bráquetes. Saliva comercial

## ABSTRACT

Nickel and cobalt are metals present in stainless steel alloys that are used for the manufacture of fixed and movable orthodontic appliance parts, so use of these appliances can put patients in contact with these metals after exposure to allergies, like contact dermatitis. Metal analysis is already well described in the literature using atomic absorption spectrometry and inductively coupled plasma mass spectrometry, which are the most commonly used techniques for this type of analysis. Unlike traditional techniques, as electroanalytical methodologies are faster, show lower detection limits, simultaneous detection rates, and low-cost ones are compared to spectrometric methods. In this context, the aim of this work was to analyze nickel and cobalt in bracket samples of fixed orthodontic appliances and in commercial saliva samples by adsorptive stripping voltammetry (AdSV) using a bismuth film electrode. Two types of digestion were performed on a hotplate for saliva and in a microwave equipment for brackets, and after digestion, the samples were analyzed. Microwave digestion of brackets showed good accuracy, which was evaluated by addition and recovery studies, with results ranging from 99 to 110% for nickel and 99 to 105% for cobalt. Saliva digestion by heating plate also showed good accuracy, with results ranging from 93 to 98% for nickel and cobalt. Microwave-digested bracket samples analyzed by AdSV contained 0.26 to 216.9 mg L<sup>-1</sup> nickel and 0.010 to 3.10 mg L<sup>-1</sup> cobalt. Detection limits were 1.31 µg L<sup>-1</sup> for nickel and 0.3 µg L<sup>-1</sup> for cobalt.

Keywords: Nickel. Cobalt. Adsorptive stripping voltammetry. Brackets. Commercial Saliva



## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 - Exemplo de bráquete ortodôntico convencional de aço inoxidável.....25
- Figura 2- Representação dos eletrodos de trabalho (ao centro), referência (à direita) e auxiliar (à esquerda) utilizados em técnicas voltamétricas.....39
- Figura 3 - Esquema do procedimento adsorptivo que ocorre na AdSV.....41
- Figura 4 - Exemplos de algumas amostras de bráquetes.....46
- Figura 5 - Voltamogramas cíclicos obtidos para o níquel utilizando eletrodos de trabalho limpo e modificado com filme de bismuto. Eletrodo limpo: solução de tampão amônio  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  pH 9,7, contendo  $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  de dimetilglioxima e  $0,020 \text{ mg L}^{-1}$  de níquel. Eletrodo modificado: solução de tampão amônio  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  pH 9,7, contendo  $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  de dimetilglioxima e  $10 \text{ mg L}^{-1}$  de Bi (III) em  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  de tartarato de sódio e potássio na presença de  $0,020 \text{ mg L}^{-1}$  de níquel. Parâmetros instrumentais: potencial inicial e final  $-0,2 \text{ V}$ , velocidade de varredura  $100 \text{ mv s}^{-1}$ .....54
- Figura 6 - Voltamogramas de onda quadrada e gráfico para a redução de  $0,0095 \text{ mg L}^{-1}$  de Ni (II) e Co (II), em meio de  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de solução tampão amônio, em diferentes valores de pH. Composição da célula:  $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  de dimetilglioxima, e  $10 \text{ mg L}^{-1}$  de Bi (III) em  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  de tartarato de sódio e potássio. Parâmetros instrumentais: potencial de deposição de  $-0,8 \text{ V}$  por 120 segundos, com  $f= 25 \text{ Hz}$ ,  $\Delta E_s= 5 \text{ mV}$  e  $a= 50 \text{ mV}$ .....56
- Figura 7 - Efeito da concentração do Bi (III) no sinal de corrente de pico de Ni (II) e Co (II) em uma concentração de  $0,0095 \text{ mg L}^{-1}$ . O eletrodo foi modificado in situ a partir da solução contendo Bi (III) em concentrações de 5, 15, 25 e  $30 \text{ mg L}^{-1}$ . Composição da célula:  $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  de dimetilglioxima, tampão amônio  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  pH 9,7. Parâmetros instrumentais: potencial de deposição de  $-0,8 \text{ V}$  por 120 segundos, com  $f= 25 \text{ Hz}$ ,  $\Delta E_s= 5 \text{ mV}$  e  $a= 50 \text{ mV}$ .....58
- Figura 8 - Voltamogramas cíclicos obtidos para o níquel utilizando eletrodos de trabalho modificado com filme de bismuto na presença e ausência do ligante dimetilglioxima. Composição da célula na ausência de DMG: Tampão amônio  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $25 \text{ mg L}^{-1}$  de Bi (III) em  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  de tartarato de sódio e potássio e  $0,020 \text{ mg L}^{-1}$  de Ni. Composição da célula na presença de DMG: Tampão amônio  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $25 \text{ mg L}^{-1}$  de Bi (III) em  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  de tartarato de sódio e potássio,  $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  de dimetilglioxima e  $0,020 \text{ mg L}^{-1}$  de Ni Parâmetros

instrumentais: potencial inicial e final -0,2 V, velocidade de varredura 100  $\text{mV s}^{-1}$  .....60

Figura 9 - Efeito da concentração de DMG no sinal de corrente de pico de Ni (II) e Co (II) em uma concentração de 0,0095  $\text{mg L}^{-1}$ . A concentração de DMG foi avaliada na faixa de  $1 \times 10^{-5}$   $\text{mol L}^{-1}$  a  $3 \times 10^{-5}$   $\text{mol L}^{-1}$ . Composição da célula: 25  $\text{mg L}^{-1}$  de Bi (III) em tartarato de sódio e potássio 0,01  $\text{mol L}^{-1}$ , tampão amônio 0,1  $\text{mol L}^{-1}$  pH 9,7. Parâmetros instrumentais: potencial de deposição de -0,8 V por 120 segundos, com  $f = 25$  Hz,  $\Delta E_s = 5$  mV e  $a = 50$  mV.....62

Figura 10 - Efeito do tempo de acumulação no sinal de corrente de pico de Ni (II) e Co (II) em uma concentração de 0,0095  $\text{mg L}^{-1}$ . O tempo de acumulação foi avaliado na faixa de 30 a 300 s. Composição da célula: 25  $\text{mg L}^{-1}$  de Bi (III) em tartarato de sódio e potássio 0,01  $\text{mol L}^{-1}$ ,  $2 \times 10^{-5}$   $\text{mol L}^{-1}$  de DMG, tampão amônio 0,1  $\text{mol L}^{-1}$  pH 9,7. Parâmetros instrumentais: potencial de deposição de -0,8 V por 120 segundos, com  $f = 25$  Hz,  $\Delta E_s = 5$  mV e  $a = 50$  mV.....63

Figura 11- Otimização da amplitude de pulso na voltametria de redissolução adsortiva na faixa de 10 a 100 mV. Composição da célula: tampão amônio 0,1  $\text{mol L}^{-1}$  pH 9,7,  $2 \times 10^{-5}$   $\text{mol L}^{-1}$  de DMG, 25  $\text{mg L}^{-1}$  de Bi (III) em tartarato de sódio e potássio 0,01  $\text{mol L}^{-1}$ , com adição de 10  $\mu\text{g L}^{-1}$  de Ni e 5  $\mu\text{g L}^{-1}$  Co. Parâmetros instrumentais: potencial de deposição de -0,8 V por 200 segundos, com  $f = 25$  Hz,  $\Delta E_s = 5$  mV.....64

Figura 12 - Otimização do incremento de potencial na voltametria de redissolução adsortiva na faixa de 1 a 10 mV. Composição da célula: tampão amônio 0,1  $\text{mol L}^{-1}$  pH 9,7,  $2 \times 10^{-5}$   $\text{mol L}^{-1}$  de DMG, 25  $\text{mg L}^{-1}$  de Bi (III) em tartarato de sódio e potássio 0,01  $\text{mol L}^{-1}$ , com adição de 10  $\mu\text{g L}^{-1}$  de Ni e 5  $\mu\text{g L}^{-1}$  Co. Parâmetros instrumentais: potencial de deposição de -0,8 V por 200 segundos, com  $f = 25$  Hz,  $a = 50$  mV.....65

Figura 13 - Otimização da frequência dos pulsos na voltametria de redissolução adsortiva na faixa de 20 a 60 Hz. Composição da célula: tampão amônio 0,1  $\text{mol L}^{-1}$  pH 9,7,  $2 \times 10^{-5}$   $\text{mol L}^{-1}$  de DMG, 25  $\text{mg L}^{-1}$  de Bi (III) em tartarato de sódio e potássio 0,01  $\text{mol L}^{-1}$ , com adição de 10  $\mu\text{g L}^{-1}$  de Ni e 5  $\mu\text{g L}^{-1}$  Co. Parâmetros instrumentais: potencial de deposição de -0,8 V por 200 segundos,  $a = 50$  mV,  $\Delta E_s = 4$  mV.....66

Figura 14- A-Voltamograma nas condições otimizadas na voltametria de redissolução adsortiva para Ni e Co. B- Curva de adição de padrão. Composição da célula:

tampão amônio  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  pH 9,7,  $2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  de DMG,  $25 \text{ mg L}^{-1}$  de Bi (III) em tartarato de sódio e potássio  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ , com adição de  $10 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  de Ni e  $5 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  Co. Parâmetros instrumentais: potencial de deposição de  $-0,8 \text{ V}$  por 200 segundos,  $a= 50 \text{ mV}$ ,  $\Delta E_s= 4 \text{ mV}$ ,  $f= 30 \text{ Hz}$ .....68

Figura 15 - Curvas preparadas em meio de HCl e HNO<sub>3</sub> para análise dos metais A- Cr, Cd e Ni e B- Co e Pb por ICP- MS.....69

Figura 16 - Efeito da concentração do Bi (III) em meio de saliva comercial no sinal de corrente de pico de Ni (II) e Co (II) em uma concentração de  $0,0095 \text{ mg L}^{-1}$ . O eletrodo foi modificado in situ a partir da solução contendo Bi (III) em concentrações de 5, 10, 15, 20, 25 e  $30 \text{ mg L}^{-1}$ . Composição da célula:  $2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  de dimetilglioxima, tampão amônio  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  pH 9,7. Parâmetros instrumentais: potencial de deposição de  $-0,8 \text{ V}$  por 200 segundos, com  $f= 30 \text{ Hz}$ ,  $\Delta E_s= 4 \text{ mV}$  e  $a= 50 \text{ mV}$ .....71

Figura 17 - Efeito da concentração de DMG em meio de saliva comercial no sinal de corrente de pico de Ni (II) e Co (II) em uma concentração de  $0,0095 \text{ mg L}^{-1}$ . A concentração de DMG foi avaliada na faixa de  $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  a  $8 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ . Composição da célula:  $10 \text{ mg L}^{-1}$  de Bi (III) em tartarato de sódio e potássio  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ , tampão amônio  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  pH 9,7. Parâmetros instrumentais: potencial de deposição de  $-0,8 \text{ V}$  por 200 segundos, com  $f= 30 \text{ Hz}$ ,  $\Delta E_s= 4 \text{ mV}$  e  $a= 50 \text{ mV}$ .....72

Figura 18 - Efeito do tempo de acumulação no sinal de corrente de pico de Ni (II) e Co (II) em meio de saliva comercial em uma concentração de  $0,0095 \text{ mg L}^{-1}$ . O tempo de acumulação foi avaliado na faixa de 30 a 240 s. Composição da célula:  $10 \text{ mg L}^{-1}$  de Bi (III) em tartarato de sódio e potássio  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $7 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  de DMG, tampão amônio  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  pH 9,7. Parâmetros instrumentais: potencial de deposição de  $-0,8 \text{ V}$ , com  $f= 30 \text{ Hz}$ ,  $\Delta E_s= 4 \text{ mV}$  e  $a= 50 \text{ mV}$ .....73

Figura 19 - Otimização da amplitude de pulso na voltametria de redissolução adsorptiva na faixa de 10 a 80 mV em meio de saliva comercial. Composição da célula: tampão amônio  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  pH 9,7,  $7 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  de DMG,  $10 \text{ mg L}^{-1}$  de Bi (III) em tartarato de sódio e potássio  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ , com adição de  $10 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  de Ni e  $5 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  Co. Parâmetros instrumentais: potencial de deposição de  $-0,8 \text{ V}$  por 150 segundos, com  $f= 30 \text{ Hz}$ ,  $\Delta E_s= 4 \text{ mV}$ .....74

- Figura 20 - Otimização da frequência dos pulsos na voltametria de redissolução adsortiva na faixa de 20 a 90 Hz. Composição da célula: tampão amônio 0,1 mol L<sup>-1</sup> pH 9,7, 7x10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup> de DMG, 10 mg L<sup>-1</sup> de Bi (III) em tartarato de sódio e potássio 0,01 mol L<sup>-1</sup>, com adição de 10 µg L<sup>-1</sup> de Ni e 5 µg L<sup>-1</sup> Co. Parâmetros instrumentais: potencial de deposição de -0,8 V por 150 segundos,  $a= 10$  mV,  $\Delta E_s= 4$  mV.....75
- Figura 21 - Otimização do incremento de potencial na voltametria de redissolução adsortiva na faixa de 5 a 10 mV em meio de saliva comercial. Composição da célula: tampão amônio 0,1 mol L<sup>-1</sup> pH 9,7, 7x10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup> de DMG, 10 mg L<sup>-1</sup> de Bi (III) em tartarato de sódio e potássio 0,01 mol L<sup>-1</sup>, com adição de 10 µg L<sup>-1</sup> de Ni e 5 µg L<sup>-1</sup> Co. Parâmetros instrumentais: potencial de deposição de -0,8 V por 150 segundos, com  $f= 20$  Hz,  $a= 10$  mV.....76
- Figura 22 - Voltamogramas e curvas de adição de padrão das amostras de bráquetes. Composição da célula: tampão amônio 0,1 mol L<sup>-1</sup> pH 9,7, 2x10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup> de DMG, 25 mg L<sup>-1</sup> de Bi (III) em tartarato de sódio e potássio 0,01 mol L<sup>-1</sup>, com adições de a-10 µg L<sup>-1</sup> de Ni e 5 µg L<sup>-1</sup> Co, b-20 µg L<sup>-1</sup> de Ni e 10 µg L<sup>-1</sup> Co, c-30 µg L<sup>-1</sup> de Ni e 15 µg L<sup>-1</sup> Co e d-40 µg L<sup>-1</sup> de Ni e 20 µg L<sup>-1</sup> Co. Deposição de Bi em -1.1 V por 60 s seguido de acumulação em -0,8 V por 200 s. Parâmetros da voltametria: Frequência 30 Hz, amplitude 50 mV e incremento de potencial 4 mV.....82
- Figura 23 - Voltamogramas e curvas de adição de padrão da solução de saliva comercial após lixiviação de 1 dia. Composição da célula: tampão amônio 0,1 mol L<sup>-1</sup> pH 9,7, 7x10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup> de DMG, 10 mg L<sup>-1</sup> de Bi (III) em tartarato de sódio e potássio 0,01 mol L<sup>-1</sup>, com adições de a-7 µg L<sup>-1</sup> de Ni e Co, b-14 µg L<sup>-1</sup> de Ni e Co, c-21 µg L<sup>-1</sup> de Ni e Co e d-28 µg L<sup>-1</sup> de Ni e Co. Deposição de Bi em -1.1 V por 60 s seguido de acumulação em -0,8 V por 150 s. Parâmetros da voltametria: Frequência 20 Hz, amplitude 10 mV e incremento de potencial 8 mV.....84
- Figura 24 - Teste t-student para a comparação dos resultados de Ni e Co entre as técnicas de voltametria de redissolução adsortiva e ICP-MS para as amostras de bráquetes e saliva comercial.....90
- Figura 25 - Gráficos das lixiviações de Ni e Co na saliva comercial em períodos de 1, 7, 15, 30 dias para efeito de comparação com os teores totais das amostras de bráquetes.....91

Figura 26 - Valores de lixiviação de uma amostra usada por 2 anos por um paciente odontológico em comparação com a mesma amostra lixiviada em saliva comercial.....	94
Figura 27 - Curvas preparadas em meio de HCl e HNO <sub>3</sub> para análise do A-Cr e Cd B- Pb por ICP- MS.....	105
Figura 28 - Gráficos das lixiviações de Cr, Cd e Pb na saliva comercial em períodos de 1, 7, 15, 30 dias para efeito de comparação com os teores totais das amostras de bráquetes.....	112
Figura 29 - Valores de lixiviação de Cr, Cd e Pb para uma amostra usada por um período de 2 anos por um paciente odontológico em comparação com a mesma amostra lixiviada em saliva comercial.....	114

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Parâmetros otimizados utilizados para a análise por voltametria de redissolução adsorptiva.....	48
Tabela 2 - Comparação da composição da saliva comercial com a saliva natural.....	49
Tabela 3 - Programa de aquecimento utilizado para a digestão no micro-ondas.....	50
Tabela 4 - Parâmetros instrumentais do ICP-MS.....	52
Tabela 5 - Parâmetros instrumentais otimizados na voltametria de redissolução adsorptiva para a análise dos bráquetes.....	67
Tabela 6 - Parâmetros instrumentais otimizados na voltametria de redissolução adsorptiva em meio de saliva comercial.....	77
Tabela 7 - Limites de detecção e quantificação para Ni e Co na voltametria e no ICP-MS em meio aquoso e em meio de saliva sintética.....	78
Tabela 8 - Resultados da recuperação dos analitos nos processos de digestão por micro-ondas. Digestão em meio de HCl e HNO <sub>3</sub> contendo 0,1 g das amostras.....	79
Tabela 9 - Resultados da recuperação dos analitos após o procedimento de lixiviação da saliva comercial em banho ultrassônico e digestão por chapa de aquecimento. Digestão em meio de água régia contendo 0,1 g de solução de saliva comercial.....	80
Tabela 10 - Monitoramento das massas em gramas dos bráquetes antes e após os períodos de lixiviação.....	81
Tabela 11 - Resultados de Ni e Co nas amostras de bráquetes de aparelhos ortodônticos fixos por voltametria de redissolução adsorptiva e ICP-MS.....	86
Tabela 12 - Resultados de Ni e Co, por voltametria de redissolução anódica e ICP-MS, após o processo de lixiviação em saliva comercial das seis amostras de bráquetes em diferentes períodos.....	87
Tabela 13 - Limites de detecção e quantificação para Cr, Cd e Pb no ICP-MS.....	106
Tabela 14- Resultados da recuperação dos analitos Cr, Cd e Pb nos processos de digestão por micro-ondas. Digestão em meio de HCl e HNO <sub>3</sub> contendo 0,1 g das amostras e 10 mg L <sup>-1</sup> de Cr, Cd e Pb.....	107
Tabela 15- Resultados da recuperação dos analitos após o procedimento de lixiviação da saliva comercial em banho ultrassônico e digestão por chapa de aquecimento.	

Digestão em meio de água régia contendo 0,1 g de solução de saliva comercial e 0,5 mg L <sup>-1</sup> de Cr, Cd e Pb.....	108
Tabela 16- Resultados para Cr, Cd e Pb nas amostras de bráquetes de aparelhos ortodônticos fixos por ICP-MS.....	108
Tabela 17 - Resultados de Cr, Cd e Pb após o processo de lixiviação em saliva comercial das seis amostras de bráquetes em diferentes períodos por ICP-MS.....	109

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

$\mu\text{g g}^{-1}$	Micrograma por grama
$\mu\text{g L}^{-1}$	Micrograma por litro
$\mu\text{L}$	Microlitros
<i>a</i>	amplitude
AAS	Espectrometria de Absorção Atômica (Atomic Absorption Spectrometry)
AdSV	Voltametria de redissolução adsortiva ( Adsorptive Stripping Voltammetry)
Ag AgCl Prata	Cloreto de prata
ASV	Voltametria de redissolução anódica (Anodic Stripping Voltammetry)
BiFe	Eletrodo de filme de bismuto (Bismuth Film Electrode)
Co-DMG	Complexo de Co com dimetilglioxima
DCA	Dermatites de contato alérgicas
DMG	Dimetilglioxima
$E_{ac}$	Potencial de acumulação
EDTA	Ácido etilenodiamino tetra-acético
EFSA Authority)	Autoridade Europeia para a Segurança dos Alimentos (European Food Safety Authority)
$E_p$	Potencial de pico
EQM	Eletrodo quimicamente modificado
ESS	Eletrodo de estado sólido
<i>f</i>	Frequência
<i>g</i>	Gramas
He	Hélio
Hz	Hertz
$I(\mu\text{A})$	Corrente em microampère
IARC Agency)	Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (International Cancer Research Agency)
ICP-MS	Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado
ICPOES	Espectrometria de Emissão Óptica em Plasma Indutivamente Acoplado
$\text{KCl}_{sat}$	Cloreto de Potássio saturado
LD	Limite de Detecção
LQ	Limite de Quantificação
MFEs	Eletrodo de filme de mercúrio (Mercury Film Electrode)



GCE	Eletrodo de carbono vítreo (Glass Carbon Electrode)
mg L <sup>-1</sup>	Miligrama por litro
MHz	Megahertz
min	Minutos
mL	Mililitro
mV	Milivolt
MW	Micro-ondas (Microwave)
Ni-DMG	Complexo de Ni com dimetilglioxima
°C	Grau Celsius
pH	Potencial Hidrogeniônico
s	Segundos
t <sub>ac</sub>	Tempo de acumulação
US	Ultrassom
V	Volt
W	Watt

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>19</b>
1.1	EXPOSIÇÃO AO NÍQUEL E OS PROBLEMAS À SAÚDE .....	20
1.2	EXPOSIÇÃO AO COBALTO E OS PROBLEMAS À SAÚDE .....	21
1.3	AS LIGAS METÁLICAS E A UTILIZAÇÃO DE NÍQUEL E COBALTO EM SUA COMPOSIÇÃO.....	22
1.4	O APARELHO ORTODÔNTICO FIXO.....	24
<b>1.4.1</b>	<b>O bráquete ortodôntico .....</b>	<b>24</b>
<b>1.4.2</b>	<b>As bandas ortodônticas .....</b>	<b>25</b>
<b>1.4.3</b>	<b>Os fios ou arcos ortodônticos.....</b>	<b>26</b>
1.5	A BIOCOMPATIBILIDADE DAS LIGAS METÁLICAS USADAS NA ODONTOLOGIA.....	26
1.6	A NATUREZA DA SALIVA HUMANA.....	27
<b>1.6.1</b>	<b>A composição da saliva artificial comercial .....</b>	<b>28</b>
<b>1.6.2</b>	<b>Principais diferenças e semelhanças entre a saliva natural e a saliva artificial comercial .....</b>	<b>28</b>
1.7	O AMBIENTE ORAL E A CORROSÃO DOS MATERIAIS ODONTOLÓGICOS .....	29
<b>1.7.1</b>	<b>Ataque uniforme .....</b>	<b>30</b>
<b>1.7.2</b>	<b>Corrosão por pite.....</b>	<b>30</b>
<b>1.7.3</b>	<b>Corrosão por Crévice .....</b>	<b>31</b>
<b>1.7.4</b>	<b>Corrosão galvânica .....</b>	<b>31</b>
<b>1.7.5</b>	<b>Corrosão intergranular .....</b>	<b>31</b>
<b>1.7.6</b>	<b>Corrosão por atrito.....</b>	<b>32</b>
<b>1.7.7</b>	<b>Corrosão influenciada microbiologicamente .....</b>	<b>32</b>
<b>1.7.8</b>	<b>Corrosão por tensão.....</b>	<b>32</b>
<b>1.7.9</b>	<b>Corrosão por fadiga.....</b>	<b>33</b>
1.8	O PREPARO DA AMOSTRA PARA LIGAS METÁLICAS E O FUNCIONA MENTO DA DIGESTÃO ASSISTIDA POR RADIAÇÃO MICRO-ONDAS.....	34
1.9	TÉCNICAS ANALÍTICAS EMPREGADAS PARA A DETERMINAÇÃO DE METAIS.....	36
<b>1.9.1</b>	<b>A voltametria .....</b>	<b>37</b>
<b>1.9.2</b>	<b>Voltametria de redissolução e voltametria de redissolução adsortiva (AdSV)...</b>	<b>39</b>

1.9.3	<b>Eletrodos quimicamente modificados</b> .....	42
2	<b>OBJETIVOS</b> .....	44
2.1	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	44
3	<b>PARTE EXPERIMENTAL</b> .....	45
3.1	REAGENTES.....	45
3.2	INSTRUMENTAÇÃO PARA A ANÁLISE.....	45
3.3	AS AMOSTRAS DE BRÁQUETES.....	46
4	<b>PROCEDIMENTOS</b> .....	47
4.1	ESTUDO DO ELETRODO DE TRABALHO.....	47
4.2	OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS DE ANÁLISE.....	47
4.3	OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS DA VOLTAMETRIA DE REDISSOLUÇÃO ADSORTIVA.....	47
4.4	LIXIVIAÇÃO DAS AMOSTRAS DE BRÁQUETES COM SALIVA COMERCIAL EM BANHO DE ULTRASSOM.....	48
4.5	DIGESTÃO DAS AMOSTRAS.....	49
4.5.1	<b>Digestão das amostras de bráquetes por radiação micro-ondas</b> .....	49
4.5.2	<b>Digestão das amostras de saliva comercial por chapa de aquecimento após a lixiviação dos bráquetes</b> .....	50
4.6	ANÁLISES.....	51
4.6.1	<b>Voltametria de redissolução adsortiva</b> .....	51
4.6.2	<b>Análise por Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado ( ICP-MS )</b> .....	51
5	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	53
5.1	ESTUDO DO ELETRODO DE TRABALHO.....	53
5.2	ESTUDO DO pH DO ELETRÓLITO SUPORTE.....	55
5.3	ESTUDO DA CONCENTRAÇÃO DE BISMUTO PARA A FORMAÇÃO DO FILME E CONDIÇÕES DE RENOVAÇÃO DA SUPERFÍCIE DO ELETRODO DE TRABALHO.....	58
5.4	EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DO LIGANTE DIMETILGLIOXIMA NA FORMAÇÃO DOS COMPLEXOS DE Ni (II) E Co (II).....	59
5.5	INFLUÊNCIA DO TEMPO DE ACUMULAÇÃO DOS COMPLEXOS Ni-DMG E Co-DMG NA SUPERFÍCIE DO ELETRODO DE TRABALHO.....	63
5.6	OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS EXPERIMENTAIS DA VOLTAMETRIA DE REDISSOLUÇÃO ADSORTIVA.....	64

5.7	ANÁLISES.....	67
5.7.1	<b>Análises por Voltametria de redissolução adsortiva .....</b>	<b>67</b>
5.7.2	<b>Análises por Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS) .....</b>	<b>68</b>
5.8	DIGESTÃO DA SALIVA COMERCIAL EM CHAPA DE AQUECIMENTO.....	69
5.9	INVESTIGAÇÃO DOS PARÂMETROS DA CÉLULA ELETROQUÍMICA EM MEIO DE SALIVA COMERCIAL.....	70
5.9.1	<b>Estudo da concentração de bismuto para a formação do filme e condições de renovação da superfície do eletrodo de trabalho em meio de saliva comercial. .</b>	<b>70</b>
5.9.2	<b>Efeito da concentração do ligante dimetilglioxima na formação dos complexos de Ni (II) e Co (II) em meio de saliva comercial. ....</b>	<b>71</b>
5.9.3	<b>Influência do tempo de acumulação dos complexos Ni-DMG e Co-DMG em meio de saliva comercial na superfície do eletrodo de trabalho.....</b>	<b>73</b>
5.9.4	<b>Otimização dos parâmetros experimentais da voltametria de redissolução adsortiva em meio de saliva comercial .....</b>	<b>74</b>
5.10	LIMITES DE DETECÇÃO (LD) E QUANTIFICAÇÃO (LQ).....	77
5.11	AVALIAÇÃO DA EXATIDÃO DO MÉTODO.....	78
5.12	MONITORAMENTO DAS MASSAS DOS BRÁQUETES EM DIFERENTES PERÍODOS DE LIXIVIAÇÃO.....	80
5.13	APLICAÇÃO DOS MÉTODOS DESENVOLVIDOS NAS AMOSTRAS DE BRÁQUETES DE APARELHOS ORTODÔNTICOS FIXOS E NA SALIVA COMERCIAL.....	82
5.14	TESTE t-STUDENT PARA A COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS DE Ni E Co ENTRE AS TÉCNICAS DE VOLTAMETRIA DE REDISSOLUÇÃO ADSORTIVA E ICP-MS.....	89
5.15	COMPARAÇÃO DAS QUANTIDADES DE Ni E Co LIXIVIADOS NA SALIVA COMERCIAL EM RELAÇÃO AOS CONTEÚDOS TOTAIS NAS AMOSTRAS DE BRÁQUETES.....	91
5.16	COMPARAÇÃO DAS QUANTIDADES DE Ni E Co DOS BRÁQUETES NOVOS LIXIVIADOS NA SALIVA COMERCIAL EM RELAÇÃO AOS BRÁQUETS USADOS POR UM PACIENTE ODONTOLÓGICO NO PERÍODO DE 2 ANOS.....	93
6	<b>CONCLUSÃO.....</b>	<b>96</b>
6.1	PERSPECTIVAS.....	97

<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>98</b>
<b>APÊNDICE A- Determinação de Cr, Cd e Pb por ICP-MS em amostras de bráquetes de aparelhos e saliva comercial .....</b>	<b>105</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Os metais são diferentes de outras substâncias tóxicas pois não são criados nem destruídos por seres humanos. No entanto, sua utilização por humanos influencia nos potenciais efeitos à saúde em pelo menos duas principais formas: primeiro, por contribuições antropogênicas ao ar, água, solo e alimentos e, segundo, alterando a especiação ou a forma bioquímica do elemento (GOYER; CLARKSON, 1996).

Vários metais são causadores de reações em humanos conhecidas como dermatites de contato alérgicas (DCA). Os principais metais envolvidos nessa patologia são níquel, cobalto e cromo, sozinhos ou em associações, que geralmente causam alergias devido a liberação dos íons desses metais de materiais que entram em contato diariamente com a pele, como, piercing, joias, botões, pulseiras, relógios e etc. (BOCCA; FORTE; PETRUCCI; CRISTAUDO, 2007).

Outros materiais que possuem metais potencialmente alergênicos em suas estruturas, são os aparelhos ortodônticos e os implantes dentários. Há uma preocupação crescente sobre a biocompatibilidade de materiais dentários e, por isso, este tema tem sido amplamente investigado nos últimos anos.

Na ortodontia, é muito comum as reações de hipersensibilidade apresentarem manifestações locais, podendo causar desordens que afetam todo o corpo. A preocupação em relação à saúde geral do paciente e a sua segurança tem sido relevante, uma vez que os aparelhos e dispositivos utilizados, possuem como componentes elementos químicos relacionados a alterações do sistema imune (DE MENEZES; FREITAS; GONÇALVES, 2009). Os metais que são liberados a partir de biomateriais em vários locais do corpo humano têm atraído o interesse de muitos pesquisadores, pois acredita-se que os produtos de degradação podem provocar uma reação de corpo estranho ou induzir processos patológicos (DE MENEZES; QUINTÃO, 2010).

O tratamento ortodôntico para os diferentes tipos de má oclusão incorpora o uso de vários aparelhos removíveis ou fixos, dependendo do caso (MIKULEWICZ; CHOJNACKA; ZIELIŃSKA; MICHALAK, 2011). Os aparelhos fixos intraorais incluem bráquetes, fios, e arcos que são feitos de ligas com níquel (Ni), cromo (Cr), manganês (Mn), ferro (Fe), cobre (Cu) e cobalto (Co) (IIJIMA; ENDO; YUASA; OHNO *et al.*, 2006; MARTÍN-CAMEÁN; MOLINA-VILLALBA; JOS; IGLESIAS-LINARES *et al.*, 2014).

Os diferentes tipos de aparelhos ortodônticos podem conter cerca de 15-54% de níquel, 20-30% de cromo e 40-60% de cobalto (FACCIONI; FRANCESCHETTI; CERPELLONI;

FRACASSO, 2003; MARTÍN-CAMEÁN; MOLINA-VILLALBA; JOS; IGLESIAS-LINARES *et al.*, 2014; SPALJ; ZRINSKI; SPALJ; BULJAN, 2012).

Como a terapia ortodôntica dura cerca de um ano e meio a dois anos, surge uma importante questão quanto a potencial acumulação de metais e a influência de produtos corrosivos no organismo (MIKULEWICZ; CHOJNACKA; ZIELIŃSKA; MICHALAK, 2011).

### 1.1 EXPOSIÇÃO AO NÍQUEL E OS PROBLEMAS À SAÚDE

O níquel é um metal branco-prateado, que forma a primeira série de transição da Tabela Periódica. Esse metal possui propriedades térmicas relativamente altas, condutividade elétrica e propriedades ferromagnéticas, além disso, suas propriedades siderofílicas facilitam a formação de ligas de ferro e níquel (BARCELOUX; BARCELOUX, 1999b)

A maior parte da produção do níquel é destinado a fabricação de aços inoxidáveis, ligas de níquel e níquel fundido com ferro, que são utilizados na manufatura de moedas, ferramentas, máquinas, eletrodomésticos e utensílios domésticos (BARCELOUX; BARCELOUX, 1999b).

O níquel é o metal sensibilizante mais comum, ele é responsável por cerca de 20 % no sexo feminino e 1 % no sexo masculino das dermatites de contato (BOCCA; FORTE; PETRUCCI; CRISTAUDO, 2007). Um estudo realizado em 2005, sobre o comportamento da sensibilização a metais na população brasileira, relatou que em cerca de 1208 pacientes avaliados, cerca de 33,5 % apresentaram testes positivos a um ou mais metais, desses, 60 % eram sensíveis somente ao níquel (DUARTE; AMORIM; PERÁZZIO; JUNIOR, 2005).

Com relação a toxicologia, a inalação, seguida do contato cutâneo, constituem as mais importantes vias de exposição ao níquel. A absorção dos compostos insolúveis, como por exemplo, óxidos de níquel, ocorre lentamente dos pulmões para a corrente sanguínea, resultando numa acumulação a nível pulmonar (RUPPENTHAL, 2013).

Outros efeitos adversos à saúde gerados pelo níquel além das dermatites, seriam a toxicidade sistêmica de órgãos e a carcinogênese, essa última é a que tem gerado maior preocupação. O níquel já era conhecido por causar dermatites de contato desde 1930, na mesma época elevadas incidências de câncer de pulmão foram relatadas na Alemanha e em 1958 vários relatos de câncer nasal ocorreram em trabalhadores expostos ao níquel nos Estados Unidos (BARCELOUX; BARCELOUX, 1999b).

Por conta de todos os efeitos nocivos à saúde, a União Europeia através da diretiva (94/27/EC) proibiu o uso do níquel em produtos que possam entrar em contato com a pele, como brincos, colares, relógios de pulso, pulseiras, botões e zíperes se a liberação de níquel for maior que  $0,5 \mu\text{g}/\text{cm}^3$  por semana após dois anos de uso normal (BURROWS, 1997).

Com relação aos produtos odontológicos, não existe lei que regulamenta os níveis de níquel em seus materiais, porém, na literatura não há relatos de surgimento de cânceres decorrentes da utilização de ligas dentárias a base de níquel, muito provavelmente devido aos baixos níveis de níquel liberados em ambiente bucal (WATAHA, 2000).

Apesar dos problemas que o níquel pode causar, ele é considerado um oligoelemento ou micronutriente, e desempenha um papel importante na saúde geral do corpo. A ingestão média de níquel na dieta é de 100 - 300  $\mu\text{g}/\text{dia}$ , e ajuda na absorção de ferro, bem como no metabolismo da adrenalina e da glicose, também ajuda na melhoria da força óssea e pode desempenhar um papel na produção de glóbulos vermelhos (DWIVEDI; TIKKU; KHANNA; MAURYA *et al.*, 2015).

## 1.2 EXPOSIÇÃO AO COBALTO E OS PROBLEMAS À SAÚDE

O cobalto é um metal relativamente raro, cinza, dúctil, quebradiço e elemento magnético. Este metal é relativamente não reativo e não oxida no ar seco ou úmido em condições de temperaturas ambientais normais. Os dois estados de valência são cobalto (II) e cobalto (III) (BARCELOUX; BARCELOUX, 1999a).

A principal utilização industrial do cobalto é na produção de ligas metálicas. As categorias de ligas de cobalto são: superligas resistentes à corrosão e de alta temperatura (alumínio, cromo, níquel, tântalo, titânio, tungstênio, zircônio), ligas magnéticas (alumínio, cobre, níquel, titânio), aços de alta resistência, ligas eletro-depositadas e ligas com propriedades especiais (BARCELOUX; BARCELOUX, 1999a).

O cobalto é um dos três metais mais comuns de ser fonte de dermatite de contato junto com níquel e cromo (BARCELOUX; BARCELOUX, 1999a). Diversas reações dérmicas já foram observadas em trabalhadores que produzem sais e óxidos de Co. Estas reações são semelhantes a dermatite alérgica de contato caracterizada pela formação de pápulas eritematosas, que se parecem muito com às provocadas pelo níquel (ALVES; DELLA ROSA, 2003).



A ocorrência de sensibilização ao cobalto está relacionada a presença desse metal em materiais que possuam também cromo e níquel em sua composição, por isso a sensibilização ao cobalto geralmente é mais comum associada aos outros metais (DUARTE; AMORIM; PERÁZZIO; JUNIOR, 2005).

De acordo com a Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (IARC), o cobalto e os compostos de cobalto são classificados como potencialmente carcinógenos ao homem (grupo 2B), pois em estudos realizados em animais mostraram fortes evidências de carcinogenicidade. Apesar dos estudos realizados existentes na literatura, evidências epidemiológicas de câncer em humanos após a exposição ao cobalto é muito pequena e ainda inconclusiva (BARCELOUX; BARCELOUX, 1999a).

Com relação ao ambiente bucal, ainda não é bem entendido a biocompatibilidade das ligas odontológicas (WATAHA, 2000). Porém já é conhecido que cobalto, níquel e cromo podem provocar hipersensibilidade, dermatite, asma e citotoxicidade (ELIADES; PRATSINIS; KLETSAS; ELIADES *et al.*, 2004; NOBLE; AHING; KARAIKOS; WILTSHIRE, 2008; PAZZINI; JÚNIOR; MARQUES; PEREIRA *et al.*, 2009), além disso, possuem um potencial carcinogênico e mutagênico significativo (de Souza; de Menezes, 2008) e em concentrações não tóxicas, são capazes de induzir alterações de DNA (FACCIONI; FRANCESCHETTI; CERPELLONI; FRACASSO, 2003).

Apesar dos malefícios causados pelo cobalto, sua presença na forma de cobalamina, é importante por ser um componente essencial da vitamina B<sub>12</sub> necessário para a produção de glóbulos vermelhos e prevenção de anemia perniciosa (GOYER; CLARKSON, 1996).

Na população em geral, a dieta é a principal fonte de exposição ao Co. Não existe recomendação oficial em relação a ingestão diária de Co, exceto no que se refere à vitamina B<sub>12</sub>, que varia de 1,7 a 100 µg/dia. (ALVES; DELLA ROSA, 2003).

### 1.3 AS LIGAS METÁLICAS E A UTILIZAÇÃO DE NÍQUEL E COBALTO EM SUA COMPOSIÇÃO

A preocupação com a beleza é algo que vem aumentando atualmente, e isto é comum para a maioria dos indivíduos, a estética não está relacionada apenas a ter um belo corpo, um belo cabelo e uma bela pele, mas também a ter um belo sorriso.

Devido ao desenvolvimento tecnológico crescente no setor da ortodontia e a conhecida “indústria da beleza”, acabam por promover um estímulo na população na busca por diversos

tipos de tratamentos odontológicos, que visam corrigir vários tipos de má formação da arcada dentária. Essa procura pelos tratamentos odontológicos desperta o interesse na investigação dos constituintes dos aparelhos, que são normalmente utilizados nesses procedimentos.

Nos últimos anos, muito tem-se preocupado com a biocompatibilidade dos materiais utilizados no corpo humano, na área odontológica, a preocupação está relacionada aos tipos de ligas empregadas para a fabricação das peças que constituem os aparelhos (SOUZA, 2011).

Atualmente, os aparelhos são constituídos de ligas de aço inoxidável (DE MENEZES; FREITAS; GONÇALVES, 2009). O aço inoxidável é uma liga metálica composta de uma mistura de ferro com pelo menos 10,5 % de cromo, tornando-o superior ao aço comum em alguns quesitos como resistência ao impacto, calor e à corrosão (CARBÓ, 2008).

A medida em que outros elementos como o silício, carbono e o níquel, são adicionados à liga do aço inox, ela ganha mais propriedades e aplicações. Esta diversificação possibilita criar vários tipos de aço inox, que podem ser classificados em diferentes famílias (CARBÓ, 2008).

A família dos aços austeníticos, é composta basicamente por uma mistura de ferro, cromo e níquel, têm como características principais a resistência à corrosão, boa resposta aos trabalhos a baixas temperaturas, ótimas propriedades mecânicas e facilidade em operações de soldagem (DE SOUZA, 2006).

Na odontologia, o aço inox austenítico mais usado é o tipo 304 (AMINI; BORZABADI FARAHANI; JAFARI; RABBANI, 2008), que possui alta resistência à oxidação e à corrosão, esta liga é muito utilizada na fabricação de equipamentos para hospitais, indústrias farmacêuticas, químicas e petroquímicas, entre outras, sua função é evitar a ferrugem, cujas partículas podem alterar a composição dos produtos na hora da produção (DE SOUZA, 2006).

Os aços do tipo 304, possuem em sua composição cerca de 18 % de cromo, 8 % de níquel e 0,2 % de cobalto (CARBÓ, 2008). O níquel é adicionado para estabilizar a fase austenítica, melhorar as propriedades anticorrosivas da liga, e diminuir a ductilidade. O cobalto tem a função de ser resistente à oxidação, enquanto, o cromo é adicionado para facilitar a formação de um filme anticorrosivo (SAHOO; KAILASAM; PADMANABHAN; CHITHARANJAN, 2011).

O filme anticorrosivo formado pelo cromo, é responsável por proteger as ligas de ataques contínuos. O fenômeno de passividade acontece quando o metal ou a liga deixam de ser corroídos, quando termodinamicamente o contrário deveria ocorrer (CARBÓ, 2008).

A formação dos filmes é favorecida pela presença de meios oxidantes. Nos aços inoxidáveis, a formação do filme passivo ocorre através da reação entre a água e o metal base, e é constituído por um oxihidróxido dos metais Cr e Fe, geralmente ele é muito fino e se adere, se forma e se conserva em diferentes meios, fato que é explicado pela elevada resistência à corrosão destes materiais e inúmeras alternativas que existem para a utilização dos mesmos (CARBÓ, 2008).

Na estrutura de um aparelho ortodôntico fixo existem várias peças, o conhecimento da importância de cada uma é necessário para compreender o funcionamento do aparelho como um todo.

#### 1.4 O APARELHO ORTODÔNTICO FIXO

O aparelho ortodôntico fixo é constituído por diversas peças metálicas, como as bandas, compostas por anéis metálicos que são cimentados em volta do dente, fios ortodônticos ou arco e os bráquetes que são dispositivos que deverão ser soldados nas bandas ou colados diretamente nos dentes e possuem uma canaleta por onde passa um fio (arco) que produz a força para movimentar os dentes.

##### 1.4.1 O bráquete ortodôntico

O bráquete ortodôntico geralmente é de aço inoxidável convencional, mas existem os que são constituídos de ligas de titânio. Basicamente ele é dividido em três grandes partes: aletas que se destinam a fixação do arco no bráquete, de aço inoxidável, uma camada de solda e uma base (Figura 1). A camada de solda é composta por uma combinação de prata, ouro e metais não preciosos tais como cobre, ferro e níquel. Quando ocorre a exposição das aletas e a ranhura de aço inoxidável na saliva, a liberação de íons na cavidade bucal, decorrentes do processo de corrosão acontecem. Esse processo pode conduzir a falha na união da base do bráquete durante o tratamento ou até mesmo a sua remoção.(FERREIRA, 2005).

Figura 1 - Exemplo de bráquete ortodôntico convencional de aço inoxidável



Fonte: (adaptada de (FERREIRA, 2005))

Com o objetivo de fornecer melhor higiene, e melhorar a estética, atualmente os fabricantes têm reduzido o tamanho destes acessórios. Para que a redução seja bem sucedida a adição de metais pesados (níquel e cromo) é necessária, para fornecer maior resistência à corrosão a este acessório, porém com essa adição dos metais, ocorre um aumento na probabilidade de liberação dos mesmos na cavidade bucal, caso a corrosão venha ocorrer (FERREIRA, 2005).

#### 1.4.2 As bandas ortodônticas

As bandas molares utilizadas nos tratamentos odontológicos possuem uma estrutura mais complexa, pois tem como função receber acessórios de aço inoxidável que são soldados por brasagem ou unidos por solda a ponto (FERREIRA, 2005).

As bandas ortodônticas servem de ancoragem que está relacionada com a estabilidade das forças que serão aplicadas em cada dente. É frequentemente utilizada nos tratamentos ortodônticos convencionais. Atualmente já existe a possibilidade de substituição por implantes específicos para a ortodontia ou mesmo por acessórios que podem ser colados diretamente no dente e que geralmente são de aço inoxidável (FERREIRA, 2005).

### 1.4.3 Os fios ou arcos ortodônticos

Existem várias funções para os fios ortodônticos, dentre as principais estão, movimentar os dentes (em várias direções) e são utilizados como uma espécie de ‘trilho’, onde os estímulos são feitos com o objetivo de movimentar os dentes na direção desejada. Além disso, o fio é capaz de expandir o arco dentário, nivelar e alinhar os dentes (GRAVINA; MOTTA; ALMEIDA; QUINTÃO, 2004).

Essa parte do aparelho é atada a todos os bráquetes e é responsável por criar a força necessária para movimentar os dentes para o seu correto alinhamento. Normalmente, o tratamento se inicia com fios redondos e mais leves, evoluindo depois para fios mais espessos e retangulares (GRAVINA; MOTTA; ALMEIDA; QUINTÃO, 2004).

Atualmente, os fios ortodônticos são compostos de aço inoxidável assim como outras peças do aparelho fixo, com o objetivo de serem resistentes à corrosão em uma variedade de ambientes (FERREIRA, 2005).

## 1.5 A BIOCAMPATIBILIDADE DAS LIGAS METÁLICAS USADAS NA ODONTOLOGIA

O termo biocompatibilidade significa que, quando tecidos do corpo entram em contato com determinados materiais não deve acontecer qualquer tipo de experiência tóxica, irritante, inflamatória, alérgica ou de fundo mutagênico ou carcinogênico (KAO; DING; MIN; HSU *et al.*, 2007).

Para a biocompatibilidade de um determinado material ocorrer é necessária uma resposta apropriada do hospedeiro. Em odontologia isso significa que reações adversas não devem ocorrer, ou se ocorrerem, devam ser toleráveis pelo organismo frente ao material (MENEZES; FREITAS; GONÇALVES, 2009; SCHMALZ; BROWNE, 1995).

Os biomateriais, são materiais sintéticos que são utilizados para substituir ou restaurar a função do tecido corporal e está continuamente em contato com os fluidos corporais (BALAMURUGAN; RAJESWARI; BALOSSIER; REBELO *et al.*, 2008; SOUZA, 2011).

São necessárias algumas especificações para os biomateriais, pois eles não devem causar qualquer tipo de malefícios ou incômodos para o paciente como inflamações crônicas,

prejuízo às funções celulares e também não devem ser tóxicos ou carcinogênicos (SOUZA, 2011).

As ligas metálicas utilizadas na odontologia são classificadas em ligas nobres, constituídas basicamente de ouro e paládio, ou ligas de metais base, constituídas principalmente de níquel e cobalto. Atualmente, as ligas de metal base contendo níquel estão sendo largamente aplicadas na odontologia (FERREIRA, 2005).

As ligas de metal base consideradas não nobres são utilizadas como biomateriais pois possuem características passivantes, ou seja, ocorre a formação de um filme de óxido em sua superfície fazendo com que a ocorrência de corrosão seja impedida (SOUZA, 2011).

Geralmente os filmes de óxidos formados apresentam um comportamento de dissolução e re-precipitação. Porém quando ocorre a falha ou destruição do filme, pode ocorrer a liberação de íons para o organismo (SOUZA, 2011).

As interações entre uma liga metálica e os tecidos do corpo podem acontecer de diversas formas. No ambiente bucal a ocorrência de efeitos biológicos adversos tem sido relatado, como alergias e inflamações relacionados a liberação iônica provenientes de aparelhos ortodônticos, além de um provável aumento na concentração dos íons no corpo acima da concentração de ingestão ou exposição aos metais pelo meio ambiente (DE MENEZES; FREITAS; GONÇALVES, 2009).

## 1.6 A NATUREZA DA SALIVA HUMANA

A saliva humana é uma secreção exócrina mista (muco-serosa), aquosa, possui aparência transparente e é ligeiramente ácida. É uma mistura complexa de fluídos das glândulas salivares e do fluído crevicular gengival, que pode conter bactérias orais, assim como, restos de alimentos (HUMPHREY; WILLIAMSON, 2001). É composta principalmente de água (99%), matéria orgânica e inorgânica. As várias funções da saliva estão relacionadas com sua composição e característica fluida (DA SILVA JÚNIOR; SETTE; DE FARIAS BELÉM; JANEIRO *et al.*, 2009).

A saliva natural possui em sua composição vários eletrólitos, como por exemplo, sódio, potássio, cálcio, magnésio, bicarbonato e fosfatos, responsáveis por manter a integridade da mucosa. Na saliva também está presente várias proteínas, tais como, mucinas, imunoglobulinas, enzimas e também produtos nitrogenados, como ureia e amônia (CABRAL, 2012).

Entre as principais funções da saliva, pode-se destacar: a digestão de carboidratos; a lubrificação de toda a mucosa oral, a reparação e manutenção da integridade dos tecidos duros e moles da cavidade bucal; a diluição e remoção das substâncias introduzidas na boca; a capacidade de neutralização e tamponamento dos ácidos presentes nos alimentos ou produzidos pela placa dental bacteriana; a saturação em relação aos constituintes do dente, possibilitando na interferência do processo de desmineralização e remineralização (DA SILVA JÚNIOR; SETTE; DE FARIAS BELÉM; JANEIRO *et al.*, 2009)

### **1.6.1 A composição da saliva artificial comercial**

As salivas artificiais comerciais são constituídas de uma solução aquosa de sais minerais idênticos aos encontrados na saliva humana, como o fosfato e o cálcio, por exemplo, que participam em processos fundamentais para a cavidade oral, como, a regulação do pH e do equilíbrio entre os processos relacionados a mineralização dentária (CABRAL, 2012).

Com o intuito de aumentar a viscosidade para se assemelhar mais à saliva natural, as salivas artificiais comerciais possuem em sua composição mucinas de origem animal ou derivados de carbometilcelulose, e para possuírem capacidade antimicrobiana, geralmente são adicionados nesses produtos enzimas, como lactoferrinas, lisozimas e lactoperoxidasas, sendo as últimas geralmente acompanhadas dos seus substratos (tiocianato e peróxido de hidrogênio) na mistura (CABRAL, 2012; TENOVUO, 2002).

O uso das salivas artificiais comerciais ocorre devido a existência de uma doença conhecida como xerostomia. Clinicamente a xerostomia causa uma sensação subjetiva de boca seca, esse sintoma pode ocorrer devido a diminuição ou não da função das glândulas salivares, com alterações na quantidade (hipossalivação) ou na qualidade da saliva produzida. A xerostomia pode acontecer devido a três fatores básicos, os que afetam o centro salivar, os que alteram a estimulação autonômica e as alterações da função das próprias glândulas salivares. O diagnóstico da doença é fundamentalmente clínico (CABRAL, 2012).

### **1.6.2 Principais diferenças e semelhanças entre a saliva natural e a saliva artificial comercial**

A saliva artificial comercial é semelhante a humana (CABRAL, 2012) devido as suas funções, como por exemplo, limpeza física de detritos, digestão do bolo alimentar, lubrificação,

manutenção da integridade da mucosa, neutralização dos ácidos, remineralização dos dentes, modulação da adesão dos microrganismos aos dentes e outras superfícies e ação antimicrobiana, e a extrema importância da saliva natural no ambiente bucal.

A saliva artificial comercial ideal deveria apresentar algumas características como, longa durabilidade, capacidade de lubrificação suficiente para manter os tecidos orais úmidos e protegidos de algumas agressões químico-mecânica, bem como prevenir a colonização de bactérias cariogênicas (DIAZ-ARNOLD; MAREK, 2002).

Porém até o presente momento, segundo a literatura não existe saliva comercial que seja capaz de possuir todas as características ideais (DIAZ-ARNOLD; MAREK, 2002). Porém elas tentam se aproximar ao máximo para serem mais eficazes.

As principais semelhanças entre a saliva natural e as salivas comerciais seriam com relação a presença de sais minerais como o fosfato e o cálcio e presença de mucinas (TENOVUO, 2002).

Com relação às diferenças, a saliva artificial comercial apresenta um curto período de ação, ou seja, a presença na cavidade oral é conservada por apenas poucas horas, necessitando de aplicações frequentes para assegurar o efeito pretendido, além de apresentarem enzimas de origem animal em sua composição, mas que são bem próximas das enzimas encontradas na saliva humana (CABRAL, 2012).

## 1.7 O AMBIENTE ORAL E A CORROSÃO DOS MATERIAIS ODONTOLÓGICOS

O ambiente oral é particularmente ideal para o lixiviamento de metais por causa de suas propriedades iônicas, térmicas, microbiológicas e enzimáticas (MARTÍN-CAMEÁN; MOLINA-VILLALBA; JOS; IGLESIAS-LINARES *et al.*, 2014). Ligas ortodônticas emitem correntes eletrolíticas usando a saliva como meio, o que leva a uma liberação de íons metálicos sobre a mucosa bucal (HWANG; SHIN; CHA, 2001).

Ligas à base de níquel são submetidas à considerável corrosão e liberação de íons quando permanecem num meio ácido (FERNÁNDEZ-MIÑANO; ORTIZ; VICENTE; CALVO *et al.*, 2011; ORTIZ; FERNÁNDEZ; VICENTE; CALVO *et al.*, 2011; WATAHA; KHAJOTIA, 1998). A ingestão de refrigerantes, cuja acidez, em conjunto com cloretos na dieta, acelera a corrosão, dissolvendo a camada de superfície de óxido de cromo em aparelhos de aço inoxidável, o cromo é utilizado para supostamente oferecer resistência à corrosão do aço (HOUSE; SERNETZ; DYMOCK; SANDY *et al.*, 2008).



A corrosão das ligas ortodônticas ocorre em um ambiente intraoral, independentemente da estrutura metalúrgica das mesmas, a presença de defeitos de fabricação pode acelerar o processo de corrosão.

Existem várias formas diferentes de corrosão que podem afetar ligas ortodônticas, pode-se citar: ataque uniforme, corrosão por pite, corrosão por crévice, corrosão intergranular, corrosão por fadiga, corrosão por atrito, corrosão microbiológica, corrosão sob tensão e corrosão galvânica.

### **1.7.1 Ataque uniforme**

O ataque uniforme é o tipo mais comum de corrosão, ocorre com todos os metais em taxas diferentes. O processo surge da interação dos metais com o meio ambiente e a formação subsequente de hidróxidos ou compostos organometálicos. O Ataque uniforme pode não ser detectado antes que grandes quantidades de metais sejam dissolvidas (ELIADES; ATHANASIOU, 2002).

### **1.7.2 Corrosão por pite**

Um pite é um poro com uma profundidade igual a sua largura e ocorre na superfície do metal, após o mesmo ter sido passivado. A corrosão por pite ocorre em pontos ou em pequenas áreas sendo, portanto, extremamente localizado. O início do processo pode ocorrer curiosamente antes da colocação intraoral, pois peças novas já podem conter superfícies porosas (ELIADES; ATHANASIOU, 2002). Apesar de afetar somente pequenas partes da superfície metálica, é um tipo muito sério de dano corrosivo, pois pode causar perda localizada de espessura do material metálico, originando perfurações e pontos de concentração de tensões, levando assim a uma redução da resistência mecânica e a consequente possibilidade de fratura (FERREIRA, 2005).

A incidência de ataque por pites é essencialmente influenciada pela composição química do meio corrosivo ou do material metálico. A presença de cloreto no meio corrosivo é responsável por acelerar a formação de pites no aço inoxidável, a presença de inclusões de sulfeto também são responsáveis pelo início do ataque por pite em aço carbono e aço inoxidável, desde que estes sejam previamente passivados (FERREIRA, 2005).

### **1.7.3 Corrosão por Crévice**

Esse tipo de corrosão ocorre em locais onde a superfície do metal está menos exposta ao ambiente. O ataque pode ser atribuído à falta de oxigênio associado à formação de placas e subprodutos da flora microbiana, que diminui o oxigênio responsável pela regeneração da camada passiva de óxidos de cromo (ELIADES; ATHANASIOU, 2002).

No interior de um crévice, a condição eletroquímica está relacionada pela alta concentração de íons cloreto, baixa concentração de oxigênio e baixo valor de pH (FERREIRA, 2005). A profundidade da fenda pode atingir 2–5 mm, perfurando a base dos suportes em uma peça, e a quantidade de metal dissolvido pode atingir níveis altos (ELIADES; ATHANASIOU, 2002).

### **1.7.4 Corrosão galvânica**

A corrosão galvânica acontece quando dois materiais metálicos, que possuem diferentes potenciais, estão em contato em meio de um eletrólito comum, ocorrendo então uma diferença de potencial entre eles e a consequente transferência de elétrons, onde o metal menos nobre torna-se o anodo e o outro metal o catodo (FERREIRA, 2005).

O metal menos nobre é oxidado e se torna anódico e, como alguns de seus átomos liberam elétrons, os íons resultantes se dissolvem e se tornam íons solúveis. O metal mais nobre se torna catódico e mais resistente à corrosão em relação ao metal menos nobre. O aço inoxidável é caracterizado por um comportamento passivo-ativo dependendo das condições ambientais em que a camada protetora de óxido de cromo pode ser eliminada (forma ativa) ou regenerada (forma passiva) (ELIADES; ATHANASIOU, 2002).

A corrosão galvânica é caracterizada por apresentar corrosão localizada próximo à região da união, e ocasiona perfurações profundas no material metálico que funciona como um anodo. No entanto, esse tipo de corrosão é mais comum nas aplicações de materiais dentais (ELIADES; ATHANASIOU, 2002).

### **1.7.5 Corrosão intergranular**

Suportes de aço inoxidável sujeitos a uma gama de temperaturas, conhecidas como temperaturas de sensibilização, sofrem uma alteração de sua microestrutura. O fenômeno se

deve a uma precipitação de carboneto de cromo nos limites dos grãos. É um tipo de corrosão que pode acontecer ao redor do cordão de solda em aços inoxidáveis não estabilizados ou com teores de carbono acima de 0,03% (ELIADES; ATHANASIOU, 2002).

#### **1.7.6 Corrosão por atrito**

Corrosão por atrito refere-se ao processo envolvendo corrosão e movimentação relativa entre duas superfícies que estão em contato. Ocorre o desgaste e corrosão, e as partículas removidas da superfície são responsáveis por formarem óxidos que são abrasivos e aumentam a taxa de desgaste. Nesse sentido, as reações químicas que ocorrem, acabam por desempenhar um papel maior na deterioração do metal. O atrito destrói o filme de passivação que confere maior resistência à corrosão para o metal. Este tipo de corrosão normalmente ocorre em bráquetes e/ou fios ortodônticos (FERREIRA, 2005).

#### **1.7.7 Corrosão influenciada microbiologicamente**

Na corrosão microbiológica, ocorre a destruição devido a proliferação de formas de vida de microrganismos na superfície do metal e envolve a formação de metabólitos ácidos, nesse tipo de processo a taxa de corrosão pode ser acelerada pela ação de bactérias, por exemplo. A corrosão nesse caso acontece devido a distribuição dos organismos e dos produtos do metabolismo, e pode ser localizada ou generalizada. Nos tratamentos odontológicos possibilidade de ocorrer corrosão microbiológica está relacionada à formação de células de aeração diferencial. A ocorrência destes fenômenos em bráquetes pode resultar na formação de crateras em suas bases, levando a um conseqüente descolamento da peça (FERREIRA, 2005).

#### **1.7.8 Corrosão por tensão**

Quando os arcos estão engatados em suportes colados aos dentes, o status de reatividade da liga aumenta. O aumento da reatividade resulta da geração de tração e tensões de compressão desenvolvidas localmente por causa da carga tridimensional e multiaxial do fio. Portanto, ocorre uma diferença de potencial eletroquímico com locais atuando como anodos e outras superfícies atuando como catodos (ELIADES; ATHANASIOU, 2002).

Na superfície do metal ocorre pouco ataque, porém fendas localizadas se propagam através da seção do metal. As tensões responsáveis por esse tipo de corrosão podem ser residuais ou aplicadas. Nas tensões residuais podem se originar devido a processos de conformação e de soldagem, a transformações de fase durante o tratamento térmico (FERREIRA, 2005).

### **1.7.9 Corrosão por fadiga**

Um processo altamente importante para o envelhecimento das ligas ortodônticas é a tendência de um metal se fraturar sob repetidos ciclos de estresse. Esse processo (fadiga) é acelerado pela redução da resistência à fadiga induzida pela exposição a um meio corrosivo, como a saliva (fadiga por corrosão) (ELIADES; ATHANASIOU, 2002). O ambiente corrosivo contribui para o ataque local que acaba por acentuar o aparecimento de várias imperfeições. A influência do ataque corrosivo está relacionada com o tipo de solução, seu pH, conteúdo de oxigênio e temperatura (FERREIRA, 2005).

O processo ocorre com frequência em fios deixados no ambiente intraoral por longos períodos de tempo sob carga, é caracterizada pela suavidade das áreas fraturadas, que também incluem um local de aumento da rugosidade e aparência cristalina (ELIADES; ATHANASIOU, 2002).

Assim, vários fatores como variações na temperatura, estresse mecânico induzido por mastigação ou trituração, alterações de pH, acúmulo bacteriano, estresse psicológico determinam o grau de liberação de íons na cavidade bucal. Como consequência da lixiviação de íons metálicos, suspeita-se que os aparelhos induzam vários efeitos colaterais (GÖLZ; KNICKENBERG; KEILIG; REIMANN *et al.*, 2016).

Metais não são biodegradáveis, e o seu lixiviamento contínuo pode produzir efeitos tóxicos irreversíveis em razão da sua acumulação nos tecidos (HAFEZ; SELIM; EID; TAWFIK *et al.*, 2011). Vários estudos têm avaliado a liberação de íons metálicos de aparelhos ortodônticos em fluidos biológicos, e concluíram pela ausência de concentrações tóxicas no organismo dos pacientes. No entanto, não se pode excluir que mesmo concentrações não tóxicas, podem ser suficientes para produzir alterações biológicas na mucosa oral (NATARAJAN; PADMANABHAN; CHITHARANJAN; NARASIMHAN, 2011).

Devido a isto, o monitoramento de íons metálicos em aparelhos ortodônticos é de grande interesse para a comunidade científica e a sociedade em geral.

## 1.8 O PREPARO DA AMOSTRA PARA LIGAS METÁLICAS E O FUNCIONAMENTO DA DIGESTÃO ASSISTIDA POR RADIAÇÃO MICRO-ONDAS

O procedimento de preparo da amostra é uma etapa muito importante durante a análise química e, por vezes, é responsável pelo erro no resultado obtido. Essa etapa ocorre mais comumente em amostras sólidas, ou seja, solo, sedimento e ligas metálicas (CHARLETON; BUFFIE; GOLTZ, 2007; SAFAROVA; SHAIDULLINA; MIKHEEVA; KUDASHEVA *et al.*, 2011; SILVA; SOUZA; GERVASIO, 2000). Isso ocorre porque nessas amostras pode haver heterogeneidade das espécies de interesse, o que precisa ser “corrigido” nas etapas de amostragem e preparo, além do fato de que a maioria dos equipamentos utilizados nas análises estão configurados para trabalhar com amostras líquidas ou na forma de suspensão.

Para que um procedimento de digestão seja ideal, é necessário que ele apresente algumas características como, ter simplicidade, rapidez, utilizar pequenos volumes de ácidos e produzir resultados precisos e exatos. Não somente amostras sólidas necessitam de um preparo, amostras líquidas também podem passar por esse procedimento. Na etapa de preparo da amostra pode ocorrer uma transformação da espécie química de interesse em uma forma adequada para a utilização no método de determinação escolhido (ARRUDA; SANTELLI, 1997).

A mineralização ácida é necessária quando se pretende quantificar o teor total de um elemento químico, geralmente nesta etapa ocorre a decomposição completa das substâncias orgânicas por aquecimento de uma porção da amostra (ARRUDA; SANTELLI, 1997).

O preparo da amostra geralmente ocorre na presença de agentes oxidantes fortes (ácido nítrico  $\text{HNO}_3$ , ácido perclórico  $\text{HClO}_4$  e peróxido de hidrogênio  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) utilizados quando a amostra contém compostos orgânicos, ou ácidos complexantes ácido clorídrico ( $\text{HCl}$ ) ou ainda suas misturas (ácidos oxidantes e complexantes) no caso de amostras mais complexas. Quando uma mistura de ácidos é utilizada, uma alta taxa de decomposição de amostras pode ser alcançada. As misturas geralmente são escolhidas com base de que um ácido é eficiente como agente de decomposição, e o outro forma sais de complexos solúveis em água com determinados elementos (CHARLETON; BUFFIE; GOLTZ, 2007; SAFAROVA; SHAIDULLINA; MIKHEEVA; KUDASHEVA *et al.*, 2011).

Os sistemas de digestão podem ser abertos (por chapas de aquecimento e blocos digestores), ou fechados (utilizando as bombas de alta pressão, como aquelas empregadas nos fornos de micro-ondas para preparação de amostras). Os sistemas abertos, são os mais amplamente conhecidos e utilizados em determinação de metais pesados, pois possuem

algumas vantagens, como por exemplo, a possibilidade de se trabalhar com quantidades maiores de amostra e o baixo custo, porém as desvantagens como, a possível perda de elementos voláteis e alto consumo de reagentes ainda são observados (SAFAROVA; SHAIDULLINA; MIKHEEVA; KUDASHEVA *et al.*, 2011). A etapa do preparo da amostra corresponde a cerca de 70 a 95 % do tempo total do processo analítico, além disso podem ocorrer perdas do analito e/ou contaminações, e podem possuir um alto custo quando ácidos ultra puros são empregados (ARRUDA; SANTELLI, 1997).

Devido aos problemas existentes nos sistemas abertos é que o emprego de radiação micro-ondas como fonte de energia para a mineralização de amostras passou a ser uma alternativa aos procedimentos convencionais. Esses procedimentos de digestão assistida por radiação micro-ondas são métodos de aquecimento das amostras com solução de digestão (mistura aquosa de ácidos) num recipiente fechado à alta pressão. A utilização das micro-ondas permite tempos de reações mais curtos, redução de várias etapas para o preparo da amostra, incluindo menor consumo de reagentes, maior homogeneidade da solução de amostra após a digestão, aumento da eficiência e melhor precisão entre réplicas autênticas (YANG; LI; MA; YAN, 2013).

Basicamente a interação que ocorre entre a radiação micro-ondas com os componentes da amostra e com os reagentes utilizados para a digestão, é a interação entre matéria e energia. O tipo específico de radiação restringe os efeitos da mesma energia sobre a amostra e sobre os reagentes presentes durante a ação das micro-ondas no sistema (NOGUEIRA; KNAPP; KRUG; NOBREGA, 2001).

As micro-ondas são definidas na faixa do espectro eletromagnético que compreende comprimentos de onda entre 0,1 a 100 cm. Segundo (NOGUEIRA; KNAPP; KRUG; NOBREGA, 2001), quando ocorre a absorção das micro-ondas por um material não transparente a essa radiação, pode acontecer um aumento importante na temperatura do mesmo, isto está relacionado principalmente devido à interação da radiação eletromagnética com os íons dissolvidos da amostra e com o solvente, provocando migração iônica e rotação de dipolos. Quando esses dois processos acontecem, ocorre um movimento molecular no material, que também é responsável pelo aquecimento do mesmo. Geralmente esses processos são observados quando as micro-ondas interagem com a solução do ácido (ou mistura de ácidos) usado para a digestão da amostra.

As micro-ondas possuem frequências que podem variar na faixa de 300 a 300.000 MHz (ARRUDA; SANTELLI, 1997), porém, a energia das micro-ondas sozinha não é satisfatória

para a quebra das ligações químicas. A conversão de energia *in situ* é muito interessante do ponto de vista químico, pois sua intensidade é dependente das propriedades das moléculas, o que acaba por permitir um melhor controle das propriedades dos materiais e na seletividade das reações. Diferentemente dos sistemas de aquecimento condutivo, como chapas de aquecimento, por exemplo, o aquecimento por radiação micro-ondas envolve absorção direta de energia pelo material que está sendo aquecido (NOGUEIRA; KNAPP; KRUG; NOBREGA, 2001).

Quando um material qualquer é irradiado com micro-ondas, existem três possibilidades em relação à penetração da onda eletromagnética. A primeira delas seria a reflexão, que é quando o material reflete as micro-ondas sem sofrer qualquer mudança, a segunda seria a transparência, que ocorre quando as micro-ondas atravessam o material sem provocar nenhuma modificação no mesmo, e a terceira é a absorção, que é quando ocorre a absorção total ou parcial das micro-ondas pelo material. Nos processos de digestões assistidas por radiação micro-ondas, em regra ocorre a absorção por parte da mistura amostra/reagentes. Dessa forma, a energia eletromagnética das micro-ondas que é absorvida pela mistura é transformada em energia térmica (calor), e ocorre o aquecimento do meio reacional. Nesse sentido é importante o conhecimento do fator de dissipação de energia na amostra, uma vez que os materiais possuem diferenças na capacidade de conversão da energia eletromagnética das micro-ondas em calor. O fator de dissipação de energia representa a capacidade que cada material possui em absorver energia de micro-ondas, sendo que a absorção está diretamente relacionada com o grau de penetração da radiação no material. Nos materiais no qual ocorre a reflexão das micro-ondas, a penetração é nula, como os metais, e apresenta penetração infinita nos meios transparentes como ,quartzo e Teflon que são praticamente transparentes (NOGUEIRA; KNAPP; KRUG; NOBREGA, 2001).

## 1.9 TÉCNICAS ANALÍTICAS EMPREGADAS PARA A DETERMINAÇÃO DE METAIS

Os trabalhos realizados até o momento investigaram apenas amostras biológicas, como, sangue, saliva, urina e cabelos de pacientes que utilizam aparelhos ortodônticos (DWIVEDI; TIKKU; KHANNA; MAURYA *et al.*, 2015; GÖLZ; KNICKENBERG; KEILIG; REIMANN *et al.*, 2016; MARTÍN-CAMEÁN; MOLINA-VILLALBA; JOS; IGLESIAS-LINARES *et al.*, 2014). Nenhum trabalho foi relatado na literatura analisando as peças dos aparelhos fixos e nem a lixiviação das peças por saliva comercial. Mesmo assim, as técnicas mais descritas na literatura para a determinação de metais são a Espectrometria de Emissão Óptica e

Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES e ICP-MS) e a Espectrometria de Absorção Atômica (AAS).

Por outro lado, as técnicas eletroanalíticas também têm sido amplamente empregadas na determinação de vestígios de metais. Tais técnicas possuem algumas características vantajosas intrínsecas: por exemplo, maior sensibilidade devido a etapa de pré-concentração associada ao processo de medida em alguns métodos, elevada seletividade, instrumentação barata e portátil e a capacidade de realizar medições em tempo real (HUTTON; OGOREVC; HOČEVAR; SMYTH, 2006).

Dentre as técnicas eletroquímicas, a voltametria tem recebido bastante atenção no campo de análise para metais traço.

### 1.9.1 A voltametria

A técnica voltamétrica se fundamenta nos fenômenos que acontecem na interface entre a superfície do eletrodo de trabalho e a camada da solução próxima a essa superfície. Logo, nessa técnica, a obtenção de informações do analito ocorrem através da medida da intensidade de corrente que é gerada entre o eletrodo de trabalho e um eletrodo auxiliar, também chamado de contra-eletrodo, ao se aplicar uma diferença de potencial entre um eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência (PACHECO; SEMAAN; DE ALMEIDA; RITTA *et al.*, 2013). A aplicação do potencial entre os dois eletrodos acontece em forma de varredura, ou seja, ocorre a variação do potencial a uma velocidade constante em função do tempo, e o potencial e a corrente resultante são registrados ao mesmo tempo. O gráfico gerado da corrente versus o potencial é conhecido como voltamograma (ALEIXO, 2003).

Existe uma diferença de área entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência, principalmente quando o eletrodo de trabalho é um microeletrodo, logo o eletrodo de trabalho se polarizará assumindo o potencial aplicado a ele. Já o eletrodo de referência, por possuir uma área maior, não se polarizará, e seu potencial se manterá constante. O eletrodo de trabalho, também conhecido como eletrodo de estado sólido (EES), é geralmente composto por um material inerte, como por exemplo, ouro, platina e carbono vítreo (ALEIXO, 2003).

As células eletroquímicas empregadas em voltametria podem variar quanto a quantidade de eletrodos, podendo ter dois, três ou mesmo quatro eletrodos. O sistema de três eletrodos tem sido o mais utilizado por permitir sanar algumas limitações que ocorrem em sistema com dois eletrodos, como por exemplo, impedir a passagem da corrente resultante da varredura pelo



eletrodo de referência, e a outra limitação é a resistência da célula, quando ocorre um aumento na resistência, como no caso de meio não aquoso, a corrente que passa através dos eletrodos também aumenta, o que acaba por provocar distorções nos voltamogramas, inviabilizando portanto, a utilização da técnica nessas condições (PACHECO; SEMAAN; DE ALMEIDA; RITTA *et al.*, 2013).

O terceiro componente da célula é o eletrodo auxiliar ou contra-eletrodo, este pode ser de platina, ouro, entre outros. Esse eletrodo tem como função garantir uma situação potencioestática, nesse modelo, os eletrodos são conectados a um amplificador operacional, que irá atuar no momento em que for aplicada uma diferença de potencial entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência, dessa forma, a resistência do eletrodo de referência irá aumentar, e a do eletrodo auxiliar irá diminuir. Logo, a corrente passará entre o eletrodo de trabalho e o auxiliar, impedindo a ocorrência de distúrbios no eletrodo de referência. O uso da célula de três eletrodos apresenta algumas vantagens, sendo elas, é mais apropriada para soluções diluídas, possibilita a utilização em soluções de alta resistência e pode ser usada com eletrólitos de suporte mais diluídos (Figura 2) (PACHECO; SEMAAN; DE ALMEIDA; RITTA *et al.*, 2013).

Figura 2 - Representação dos eletrodos de trabalho (ao centro), referência (à direita) e auxiliar (à esquerda) utilizados em técnicas voltamétricas



Fonte: Elaborado pelo autor (2021)

Dentre as técnicas voltamétricas, a voltametria adsorptiva (AdSV) foi estabelecida como uma técnica de análise para metais-traços, confiável e aplicável para diferentes amostras (MORFOBOS; ECONOMOU; VOULGAROPOULOS, 2004).

### 1.9.2 Voltametria de redissolução e voltametria de redissolução adsorptiva (AdSV)

Devido a necessidade de monitoramento a nível traço em uma variedade de matrizes, as técnicas voltamétricas precisaram ser aperfeiçoadas. Para que as técnicas de pulso diferencial e onda quadrada se tornassem mais sensíveis, foram aliadas aos métodos de redissolução (MARQUES, 2017).

Na voltametria de redissolução, ocorre uma reação eletroquímica forçada entre a espécie eletroativa e o eletrodo de trabalho, esse processo ocorre antes da varredura do potencial para a obtenção de corrente. Esta etapa ocorre através da aplicação de um potencial fixo, durante um período determinado e com transporte de massa convectivo (controlado e reproduzível). Em seguida, ocorre a pré-concentração do analito na superfície do eletrodo de trabalho na etapa de deposição (acumulação) para então ser redissolvido para a solução no momento da varredura de sinal (AUCÉLIO, 2014).

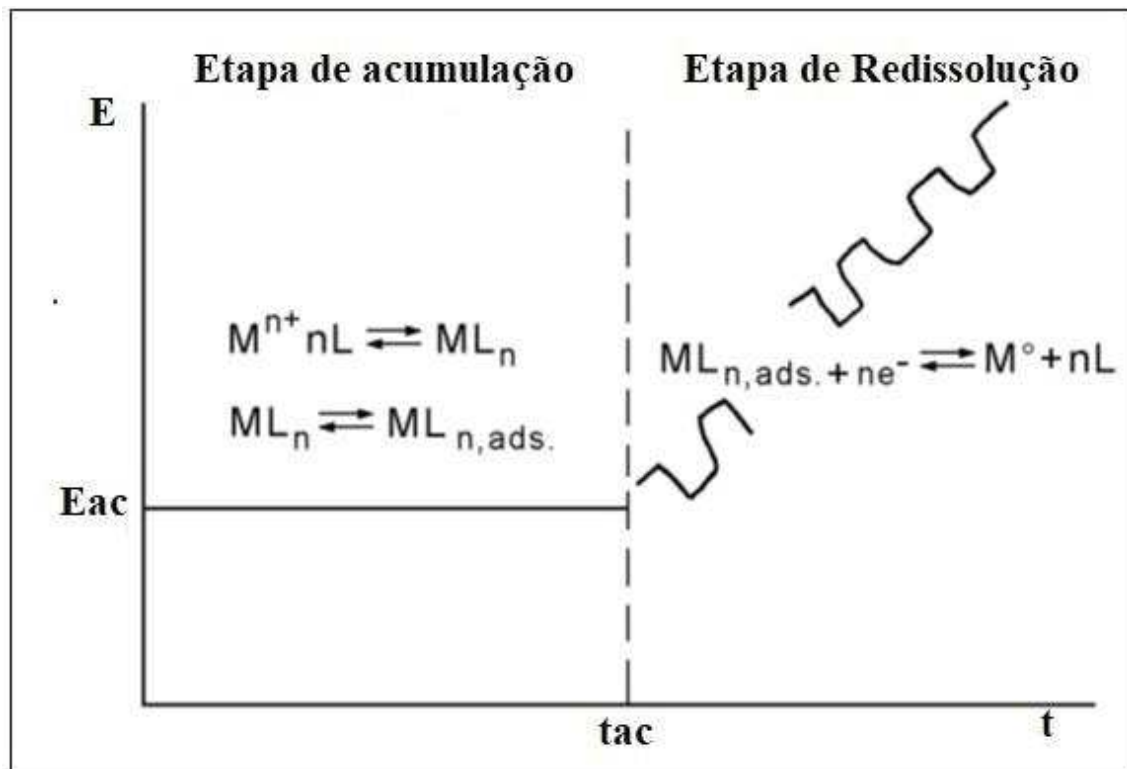
Existem dois tipos de voltametria de redissolução, a anódica e a catódica, a primeira é mais utilizada para a determinação de metais pesados, mas também pode ser utilizada para algumas substâncias orgânicas e a segunda para a determinação de diversos compostos orgânicos e inorgânicos (MARQUES, 2017).

Ambas as voltametrias de redissolução anódica e catódica consistem de uma eletrodeposição a potencial constante e controlado da espécie eletroativa sobre um eletrodo estacionário. Posteriormente ocorre a etapa de repouso e uma etapa de determinação, sendo que nesta última ocorre a redissolução de volta à solução da espécie que foi eletrodepositada anteriormente (ALEIXO, 2003). O que diferencia uma da outra é que na voltametria de redissolução anódica um potencial mais negativo é aplicado na etapa de pré-concentração, reduzindo a espécie eletroativa na superfície do eletrodo de trabalho e em seguida o potencial é varrido no sentido anódico oxidando a espécie para a solução. Já na voltametria de redissolução catódica ocorre a aplicação de um potencial anódico na etapa de pré-concentração, oxidando a espécie eletroativa na superfície do eletrodo e então o potencial é varrido no sentido catódico reduzindo a espécie para a solução (AUCÉLIO, 2014).

Uma outra voltametria de redissolução bastante importante é a voltametria de redissolução adsorptiva, essa técnica é muito utilizada quando não acontece uma reação eletroquímica entre o analito e a superfície do eletrodo de trabalho, ela é fundamentada na capacidade que alguns compostos (orgânicos e inorgânicos) possuem de adsorverem na superfície do material de eletrodo. Nesta técnica, a etapa de pré-concentração ocorre pela adsorção da espécie eletroativa na superfície do eletrodo, através de ligações covalentes. No caso dos metais, isto é feito através de seus íons complexos, em que é adicionado à solução contendo o íon metálico um agente complexante apropriado e o complexo formado (metal-ligante) é que será então acumulado na superfície do eletrodo (MARQUES, 2017).

A etapa de pré-concentração na voltametria de redissolução adsorptiva é análogo ao da voltametria de redissolução convencional. Na Figura 3 está apresentado um esquema de como ocorre as etapas na AdSV.

Figura 3 - Esquema do procedimento adsortivo que ocorre na AdSV



Fonte: Adaptado de (ALEIXO, 2003)

No esquema é possível observar a etapa de acumulação onde um potencial de acumulação  $E_{ac}$  é aplicado e um tempo de acumulação  $t_{ac}$  é cronometrado, durante o qual a espécie de interesse será adsorvida sobre a superfície do eletrodo (ALEIXO, 2003).

Na etapa de redissolução, ocorre a varredura no sentido catódico usando-se a técnica voltamétrica adequada. Como na AdSV o metal se acumula na superfície do eletrodo através da adsorção, ocorrerá a redução assim que o potencial atingir o valor do potencial de decomposição. (ALEIXO, 2003).

Quando se trabalha com complexos na voltametria por redissolução adsortiva, pode ocorrer do ligante também sofrer redução ou oxidação na etapa de redissolução, isso acontece caso o ligante seja uma espécie eletroativa. Logo, o sinal do mesmo também pode ser usado para a determinação do metal (ALEIXO, 2003).

Na AdSV os processos que ocorrem na superfície do eletrodo na etapa de acumulação, não são faradaicos, portanto o analito se liga ao eletrodo de outras formas, através de ligações covalentes, troca iônica e outras interações eletrostáticas. Além disso, a quantidade de analito que se acumula na superfície do eletrodo é dependente de vários fatores, como solvente,

material do eletrodo, força iônica, pH, transporte de massa, potencial ou temperatura (PACHECO; SEMAAN; DE ALMEIDA; RITTA *et al.*, 2013).

### 1.9.3 Eletrodos quimicamente modificados

Os materiais constituintes dos eletrodos de trabalho têm sido frequentemente considerados como sendo de extrema importância em eletroquímica. Uma grande variedade de materiais diferentes, tem sido sugerido e explorado para produzir eletrodos de trabalho úteis, como de mercúrio, de metais nobres (por exemplo, Ag, Au e Pt), e de outros metais (como Cu, Ni e Pb). Infelizmente, todos os eletrodos de estado sólido (ESS) são caracterizados por baixa repetibilidade e reprodutibilidade da superfície e curtos períodos de estabilidade dos parâmetros de análise. Por isso, muitos procedimentos mecânicos e eletroquímicos diferentes de renovação/ativação de ESS são recomendados na literatura (BAŚ; WEŹGIEL; JEDLIŃSKA, 2015).

Os eletrodos quimicamente modificados (EQM) são eletrodos que possuem espécies quimicamente ativas, que foram devidamente imobilizadas em suas superfícies, com o objetivo de pré-estabelecer e controlar a natureza físico-química da interface eletrodo/solução. A modificação da superfície do eletrodo, é uma forma de impor e controlar características físico-químicas como reatividade e/ou seletividade, possibilitando, assim o desenvolvimento de eletrodos com características adequadas para vários tipos de aplicações (BERNARDELLI, 2009).

Historicamente, devido às suas excelentes propriedades eletroquímicas, eletrodos de mercúrio são os mais comumente empregados em voltametria de redissolução anódica (ASV) para numerosos metais traço (CLARKSON; MAGOS; MYERS, 2003; HUTTON; OGOREVC; SMYTH, 2004), incluindo níquel e cobalto (HUTTON; HOČEVAR; OGOREVC, 2005). No entanto a utilização de eletrodos de mercúrio e eletrodos de filme de mercúrio (MFEs), apresentam desvantagens relacionadas à extrema toxicidade do mercúrio e dos sais de mercúrio que são utilizados para a preparação dos MFEs (ECONOMOU, 2005).

Portanto alternativas para a substituição dos eletrodos de mercúrio e filme de mercúrio tem sido exploradas. Desde a sua criação em 2000, o eletrodo de filme de bismuto (Bife) (WANG; LU; HOCEVAR; FARIAS *et al.*, 2000) vem atraindo cada vez mais atenção no campo eletroquímico de análise, como uma alternativa e possível substituto para o eletrodo de filme de mercúrio (MFE), com as suas aplicações, incluindo redissolução anódica (KEFALA, 2003;

WANG; LU; HOČEVAR; OGOREVC, 2001) de alguns metais tóxicos. Além disso, a voltametria de redissolução adsortiva (AdSV), muito utilizada para análises de níquel e cobalto tem sido empregada com sucesso em Bife (HUTTON; HOČEVAR; OGOREVC, 2005). O desempenho do Bife tem sido comprovado para comparar favoravelmente ou até mesmo superar o de eletrodos de mercúrio, que têm sido comumente utilizados na análise de extração (HUTTON; HOČEVAR; OGOREVC, 2005).

As propriedades atraentes do Bife incluem simples preparação, alta sensibilidade, sinais bem definidos, excelente resolução de pico, faixa de potenciais negativos relativamente grandes e insensibilidade ao oxigênio dissolvido (em contraste com o que ocorre nos eletrodos de mercúrio). Além disso, a baixa toxicidade de bismuto está em contraste gritante com a de mercúrio (HUTTON; HOČEVAR; OGOREVC, 2005), cuja utilização como um material de eletrodo já é restringida. O filme de bismuto pode ser eletroliticamente formado no modo *in situ*, em que o filme é revestido simultaneamente com os íons do metal durante a etapa de pré-concentração em ASV. Isso ocorre a partir de uma solução de medida contendo íons Bi (III), que é então dissolvida eletroquimicamente, no potencial de -0.2 V versus Ag|AgCl (HUTTON; HOČEVAR; OGOREVC, 2005).

## 2 OBJETIVOS

Desenvolver um método de análise eletroquímica para níquel e cobalto em amostras de bráquetes de aparelhos ortodônticos fixos e saliva utilizando eletrodo de filme de bismuto.

### 2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Desenvolvimento do método de análise pela técnica eletroquímica e comparação com a técnica usual de ICP-MS;
- b) Aplicação e validação do método otimizado para avaliação das concentrações de níquel e cobalto presentes nas amostras;
- c) Validação do método de digestão das amostras visando determinar os metais níquel e cobalto presentes nos bráquetes de aparelhos fixos e na saliva comercial;
- d) Avaliação da lixiviação dos metais níquel e cobalto presentes nos bráquetes, através de uma simulação do ambiente bucal, empregando saliva comercial.

### 3 PARTE EXPERIMENTAL

Nesta seção, todos os reagentes e instrumentos utilizados no desenvolvimento do trabalho serão apresentados com suas especificações bem como as amostras utilizadas no desenvolvimento do trabalho.

#### 3.1 REAGENTES

Foram utilizados ácidos concentrados, tais como ácido clorídrico (HCl) PA (36,5 - 38,0% v/v), ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) PA (65% v/v), para a digestão das amostras, todos adquiridos da Vetec (Brasil). Os padrões dos analitos de interesse foram adquiridos pela SpecSol (Brasil), sendo eles o de cobalto, níquel e bismuto na concentração de 1000 mg L<sup>-1</sup>. O tampão amônia/cloreto de amônio foi preparado a partir de reagentes analíticos Sigma-Aldrich (Missouri, EUA). Soluções de tartarato de sódio e potássio e dimetilglioxima (DMG) foram preparados a partir dos reagentes obtidos pela Sigma-Aldrich (Missouri, EUA). Uma suspensão de alumina em pó  $\leq 10 \mu\text{m}$  Sigma- Aldrich (Missouri, EUA) foi utilizada para auxiliar no polimento da superfície do eletrodo de trabalho. Solução de saliva comercial (BioXtra) foi utilizada para a lixiviação dos bráquetes. No preparo das soluções foi utilizada água deionizada ultrapura (Milli- Q – Quantum Ex). Todo o material utilizado no trabalho foi previamente descontaminado em banho de ácido nítrico 10% v/v por 24 h.

#### 3.2 INSTRUMENTAÇÃO PARA A ANÁLISE

Para as medidas eletroquímicas foi utilizado um potenciostato  $\mu\text{Autolab}$  (EcoChemie, Utrecht, Holanda), conectado a um microcomputador, utilizando o software GPES 4.9. Uma célula composta por um sistema de três eletrodos foi utilizada: carbono vítreo, ouro e platina com e sem modificação com filme de bismuto (trabalho), Ag|AgCl (KCl Sat) (referência) e platina (auxiliar). Um agitador magnético sem aquecimento Quimis®, modelo Q221M foi utilizado para o controle da velocidade de agitação da solução de análise com barras magnéticas de 5 mm.

Os ajustes de pH foram feitos usando-se um potenciômetro (Digimed DM 20®, Brasil) com eletrodo combinado de vidro.



Análises por ICP-MS foram realizadas no equipamento Agilent Technologies® 7700, (Hachioji, Japão) series operando no modo sem gás.

A digestão das amostras foi realizada em um equipamento de micro-ondas (Berghof speedwave four, Alemanha) equipado com recipientes fechados de politetraflúoretileno (com capacidade para 60 mL e 40 bar de pressão) e sensores de temperatura e controle de pressão.

Para os experimentos de lixiviação das amostras, um banho de ultrassom Unique Ultrasonic Cleaner® foi utilizado apenas para o controle de temperatura (36 ° C).

Para a digestão das amostras de saliva comercial, uma chapa de aquecimento, Microquímica® modelo MQAMA 301 foi utilizada.

### 3.3 AS AMOSTRAS DE BRÁQUETES

As amostras de bráquetes e de saliva comercial foram adquiridas no comércio da cidade de Juiz de Fora -MG em lojas especializadas em instrumentação odontológica. Seis marcas diferentes de bráquetes foram utilizadas no estudo e uma amostra da mesma marca da amostra 1 foi usada por um paciente odontológico pelo período de 2 anos. Exemplos das mesmas podem ser observados na Figura 4.

Figura 4 - Exemplos de algumas amostras de bráquetes



Fonte: Elaborado pelo autor (2021)

## 4 PROCEDIMENTOS

Nesse item, a otimização do método eletroquímico bem como a escolha do eletrodo de trabalho, os procedimentos de lixiviação e digestão das amostras e as análises realizadas serão apresentados.

### 4.1 ESTUDO DO ELETRODO DE TRABALHO

Os sinais eletroquímicos dos analitos níquel e cobalto frente aos eletrodos de carbono vítreo, platina e ouro limpo e modificados com filme de bismuto, foram avaliados. Inicialmente o procedimento foi realizado de acordo com a literatura (MARDEGAN; DAL BORGIO; SCOPECE; MORETTO *et al.*, 2013), com a intenção de verificar a sensibilidade do eletrodo perante os analitos em questão. Os testes foram feitos utilizando a técnica de voltametria cíclica. O eletrodo de trabalho limpo ou modificado, que se mostrou mais adequado foi o utilizado para a otimização dos parâmetros.

### 4.2 OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS DE ANÁLISE

Após escolhido o eletrodo de trabalho apropriado, os parâmetros de análise foram avaliados. A concentração de bismuto necessária para a modificação do eletrodo de trabalho, a concentração do complexante dimetilglioxima, o tempo de adsorção dos complexos na superfície do eletrodo e o pH do eletrólito suporte foram estudados.

Em todos os experimentos, foi avaliado o perfil voltamétrico para redução de Ni (II) e Co (II) considerando-se o potencial, a intensidade do sinal analítico e a largura do sinal voltamétrico, pois estes são parâmetros para definição de sensibilidade e seletividade da metodologia.

### 4.3 OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS DA VOLTAMETRIA DE REDISSOLUÇÃO ADSORTIVA

Os parâmetros instrumentais foram otimizados de forma univariada, ou seja, cada parâmetro foi avaliado individualmente e fixado para em seguida avaliar o outro.

Os parâmetros avaliados foram a frequência, a amplitude e o incremento de potencial. A frequência foi avaliada de 20 a 100 Hz, a amplitude foi avaliada de 10 a 100 mV, e o incremento de potencial de 1 a 10 mV. Além deles, os parâmetros, potencial de deposição do bismuto, duração da deposição do bismuto, potencial inicial e final foram variados, mas apresentaram resultados idênticos aos utilizados por (MARDEGAN; DAL BORGIO; SCOPECE; MORETTO *et al.*, 2013). Os experimentos foram realizados em meio aquoso e em meio de saliva comercial

Tabela 1 - Parâmetros otimizados utilizados para a análise por voltametria de redissolução adsortiva

Pré-tratamento	Meio aquoso	Meio de saliva	Potenciais	Meio aquoso	Meio de saliva
Potencial de deposição do bismuto	-1,1 V	-1,1 V	Potencial inicial	-0,8 V	-0,8 V
Duração	60 s	60 s	Potencial Final	-1,3 V	-1,1V
Potencial de acumulação dos complexos	-0,8 V	-0,8 V	Frequência	30 Hz	20 Hz
Duração	200 s	150 s	Incremento de potencial	4 mV	8 mV
Tempo de equilíbrio	15 s	15 s	Amplitude	50 mV	10 mV

Fonte: Elaborado pelo autor (2021)

#### 4.4 LIXIVIAÇÃO DAS AMOSTRAS DE BRÁQUETES COM SALIVA COMERCIAL EM BANHO DE ULTRASSOM

Os bráquetes das diferentes marcas passaram pelo processo de lixiviação em um banho de ultrassom. Para isto 2 mL da saliva comercial, cuja composição é apresentada na Tabela 2, foi adicionada a um tubo falcon de 15 mL onde já estavam os bráquetes previamente pesados com massa em torno de 0,1 g. As amostras foram submetidas a intervalos diferentes de 1, 7, 15 e 30 dias no banho, com temperatura controlada de 36 ° C. Após, as amostras foram digeridas

e analisadas por voltametria de redissolução adsortiva e por ICP-MS para confirmar os resultados. Todo o procedimento foi realizado em duplicata

Tabela 2 - Comparação da composição da saliva comercial com a saliva natural

Composição da saliva comercial		Composição da saliva natural (CABRAL, 2012)
Água	Aroma (d-limoneno, linalol)	Água
Propileno glicol	Lisozima	Imunoglobulinas
Xilitol	Lactoperoxidase	Enzimas como lisozima e lactoperoxidase
Poloxamer 407	Lactoferrina	Proteínas como lactoferrina
Benzoato de sódio	Hidroxilthilcelulose	Mucinas
Monofluorofosfato de sódio	C142090	Sódio, potássio, cálcio, magnésio, bicarbonatos e fosfatos
Soro de leite de colostro	EDTA	Produtos nitrogenados como uréia e amônia
Aloe Barbadensis		

Fonte: Elaborado pelo autor (2021)

#### 4.5 DIGESTÃO DAS AMOSTRAS

As digestões das amostras de bráquetes foram realizadas em sistemas fechados utilizando um equipamento de micro-ondas, já as amostras de saliva comercial foram digeridas em sistema aberto usando a chapa de aquecimento.

##### 4.5.1 Digestão das amostras de bráquetes por radiação micro-ondas

A digestão das amostras foi realizada em um equipamento micro-ondas, utilizando uma mistura de ácidos concentrados de acordo com um procedimento estabelecido previamente para

ligas metálicas (FERREIRA; DE SOUSA; LOWINSOHN, 2016). Todo o procedimento foi feito em frascos fechados e com controle de temperatura e pressão dos recipientes.

Para as digestões assistidas por radiação micro-ondas o procedimento realizado pode ser visto na Tabela 3, o tipo de frasco utilizado para as digestões foi o Dap 60, que suporta até 40 bar de pressão.

Tabela 3 - Programa de aquecimento utilizado para a digestão de bráquetes assistida por radiação micro-ondas

Temperatura (°C)	Pressão máxima permitida (bar)	Rampa de aquecimento (min)	Tempo (min)	*Potência (%)
140	40	2	5	60
160	40	2	5	80
200	40	2	20	90
50	25	1	0	0
50	0	0	0	0

\*Potência total do magnetron 1500 W

Fonte: Elaborado pelo autor (2021)

Para este programa de aquecimento, a amostra de bráquete foi pesada em torno de 100 mg e foram adicionados 5,0 mL de HCl concentrado e 1,0 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado. Todas as digestões foram feitas em duplicata.

Após as digestões, as amostras foram diluídas em balões volumétricos de 50 mL com água deionizada e armazenadas em frascos de polietileno de 50 mL.

#### **4.5.2 Digestão das amostras de saliva comercial por chapa de aquecimento após a lixiviação dos bráquetes**

As soluções de saliva comercial, após passarem pelo processo descrito no item 4.4, foram coletadas e cerca de 100 µL de cada amostra correspondente aos intervalos de tempo, foram digeridas em chapa de aquecimento com temperatura de 95 °C, com 3 adições de 1 mL de água régia. Para cada adição a amostra foi levada até a quase secura e as adições só terminaram até que não se desprendessem mais vapores nitrosos das amostras. Após o

procedimento de digestão, as amostras foram diluídas para 1 mL com água deionizada em tubos eppendorf calibrados.

## 4.6 ANÁLISES

As análises das amostras de bráquetes previamente digeridas e saliva sintética utilizada para lixiviar as amostras de bráquetes foram realizadas por voltametria de redissolução adsortiva, e comparadas com a Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado ICP-MS, para isso, as amostras foram diluídas de forma apropriada com água deionizada.

### 4.6.1 Voltametria de redissolução adsortiva

Para a análise dos bráquetes, utilizou-se 2,0 mL do eletrólito suporte de tampão amônia/cloreto de amônia  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  pH (9,7),  $25 \text{ mg L}^{-1}$  de uma solução padrão de bismuto  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  na forma de seu complexo com tartarato de sódio e potássio,  $41 \text{ }\mu\text{L}$  de solução do complexante dimetilglioxima  $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , em seguida  $100 \text{ }\mu\text{L}$  da amostra digerida era adicionada e três adições de padrão com  $20 \text{ }\mu\text{L}$  do padrão de níquel e  $10 \text{ }\mu\text{L}$  do padrão de cobalto na concentração de  $1000 \text{ }\mu\text{g L}^{-1}$ .

Para a análise da saliva comercial foram adicionados em 2,0 mL do eletrólito suporte de tampão amônio  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  pH (9,7),  $10 \text{ mg L}^{-1}$  de uma solução padrão de bismuto  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  na forma de seu complexo com tartarato de sódio e potássio,  $162 \text{ }\mu\text{L}$  de solução do complexante dimetilglioxima  $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $500 \text{ }\mu\text{L}$  da amostra e três adições de padrão com  $20 \text{ }\mu\text{L}$  do padrão de níquel e  $10 \text{ }\mu\text{L}$  do padrão de cobalto na concentração de  $1000 \text{ }\mu\text{g L}^{-1}$ . Todos esses parâmetros foram otimizados a partir do procedimento do item 4.2.

Os três eletrodos citados no item 3.2 foram mergulhados na célula eletroquímica, onde continha as soluções de análise descritas acima. O eletrodo de trabalho foi polido em uma flanela com alumina por 80 vezes antes do início das análises.

### 4.6.2 Análise por Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS)

As análises por ICP-MS foram realizadas na Fundação Jorge Duprat Figueiredo de Segurança do Trabalho (FUNDACENTRO-SP). Essas análises foram realizadas com o intuito

de validar a técnica eletroquímica e também avaliar a presença de outros metais de interesse nas amostras. As curvas analíticas foram construídas em meio de HCl e HNO<sub>3</sub> 2% e a faixa linear utilizada foi de 0,1 a 100 µg L<sup>-1</sup>, os parâmetros instrumentais podem ser vistos na Tabela 4.

Tabela 4 - Parâmetros instrumentais do ICP-MS

<b>Parâmetros</b>	<b>Especificações</b>
Software	Mass Hunter Workstation
Tipo de Curva	Linear Simples
Fluxo de gás auxiliar (Ar)	1,00 L min <sup>-1</sup>
Fluxo de gás nebulizador (Ar)	1,05 L min <sup>-1</sup>
Fluxo de gás refrigerante (Ar)	15,0 L min <sup>-1</sup>
Fluxo de gás na célula de colisão (He)	5 mL min <sup>-1</sup>
Potência de radiofrequência	1550 w
Bico injetor	Quartz
Nebulizador	Meinhard®
Interface	Cones e Skimmer de Níquel
Leitura interna de amostra	3 réplicas

Fonte: Elaborado pelo autor (2021)

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

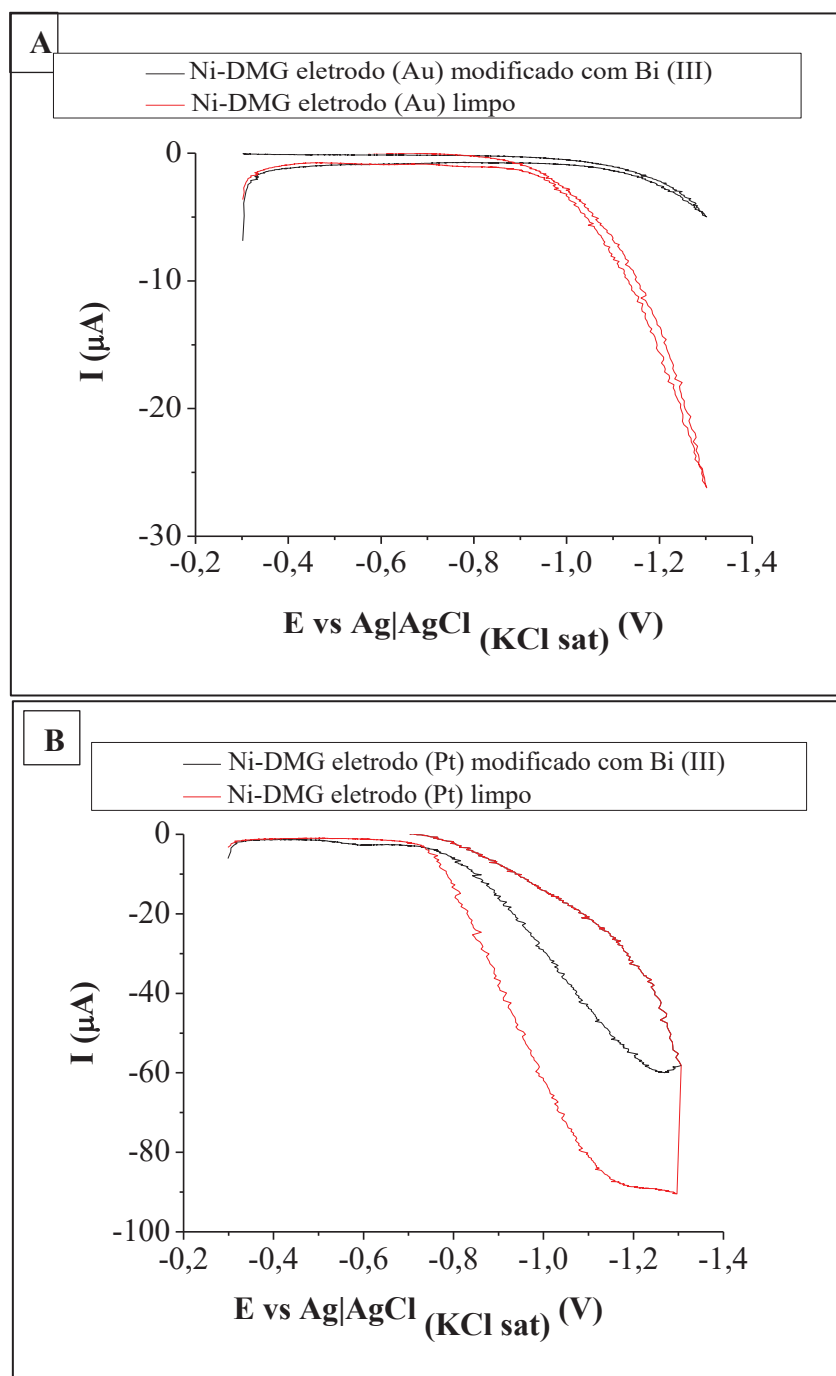
Todos os resultados encontrados com relação a escolha do eletrodo de trabalho, das otimizações da célula eletroquímica bem como dos parâmetros instrumentais tanto para as amostras de bráquetes como para as amostras de saliva comercial serão detalhadamente discutidos nesse item.

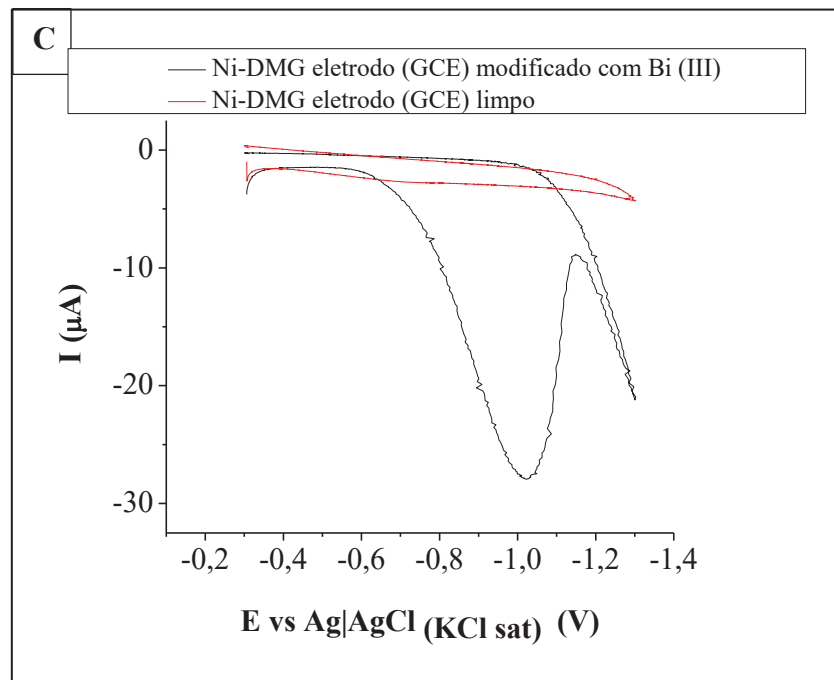
### 5.1 ESTUDO DO ELETRODO DE TRABALHO

Os eletrodos de trabalho utilizados como substrato, foram o de carbono vítreo, de ouro e platina, que foram avaliados limpos e modificados, a intenção era fazer a análise simultaneamente com ambos os analitos níquel e cobalto, porém o analito cobalto não apresentou sinal nesse estudo com os parâmetros utilizados. Os voltamogramas cíclicos obtidos na presença do analito níquel frente aos eletrodos de trabalho avaliados, podem ser observados na Figura 5.



Figura 5 - Voltamogramas cíclicos obtidos para o níquel utilizando eletrodos de trabalho limpos e modificados com filme de bismuto A- Ouro (Au) B- Platina (Pt) e C- Carbono vítreo (GCE) Eletrodo limpo: solução de tampão amônio 0,1 mol L<sup>-1</sup> pH 9,7, contendo 1x10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup> de dimetilglioxima e 0,020 mg L<sup>-1</sup> de níquel. Eletrodo modificado: solução de tampão amônio 0,1 mol L<sup>-1</sup> pH 9,7, contendo 1x10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup> de dimetilglioxima e 10 mg L<sup>-1</sup> de Bi (III) em 0,01 mol L<sup>-1</sup> de tartarato de sódio e potássio na presença de 0,020 mg L<sup>-1</sup> de níquel. Parâmetros instrumentais: potencial inicial e final -0,2 V, velocidade de varredura 100 mv s<sup>-1</sup>





Fonte: Elaborado pelo autor (2021)

Como pode ser observado na Figura 5A e 5B, o complexo de níquel não foi eletroativo nas superfícies dos eletrodos de ouro (Au) e platina (Pt). Enquanto na superfície do eletrodo de carbono vítreo modificada com bismuto (linha preta Figura 5C) houve a redução do níquel em um potencial próximo a -1,0 V. O resultado apresentado está de acordo com outras abordagens na literatura (HUTTON; HOČEVAR; OGOREVC, 2005), que indicam a redução do analito no potencial observado, portanto, o mesmo foi o escolhido para o desenvolvimento das etapas posteriores do trabalho. O eletrodo de carbono vítreo como substrato apresenta algumas vantagens, como por exemplo, ter alta condutividade elétrica, boa estabilidade mecânica, baixo custo e produz baixa corrente de fundo.

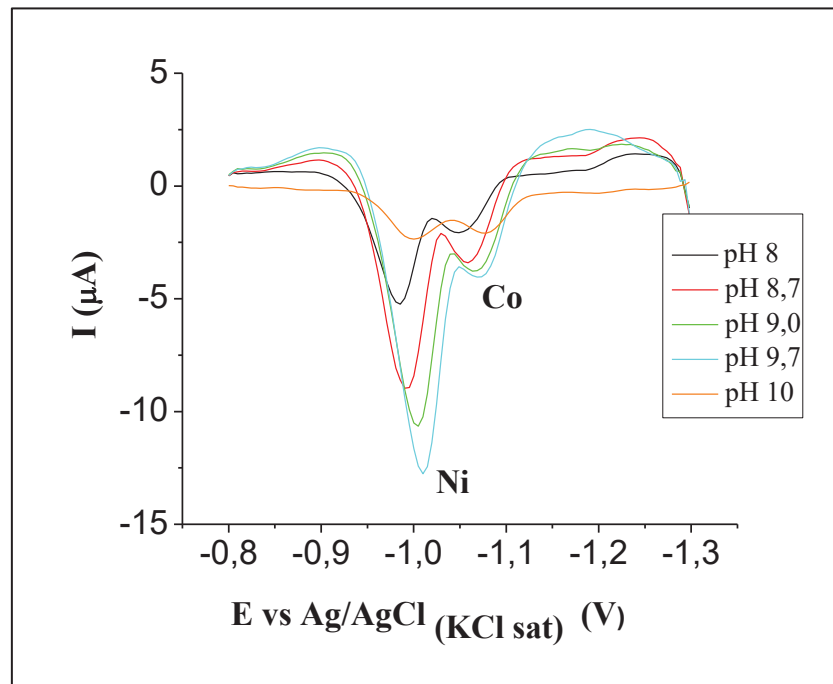
Após a escolha do eletrodo de trabalho, a etapa seguinte foi o estudo do pH do eletrólito suporte, outro parâmetro de análise importante para a determinação dos metais em estudo.

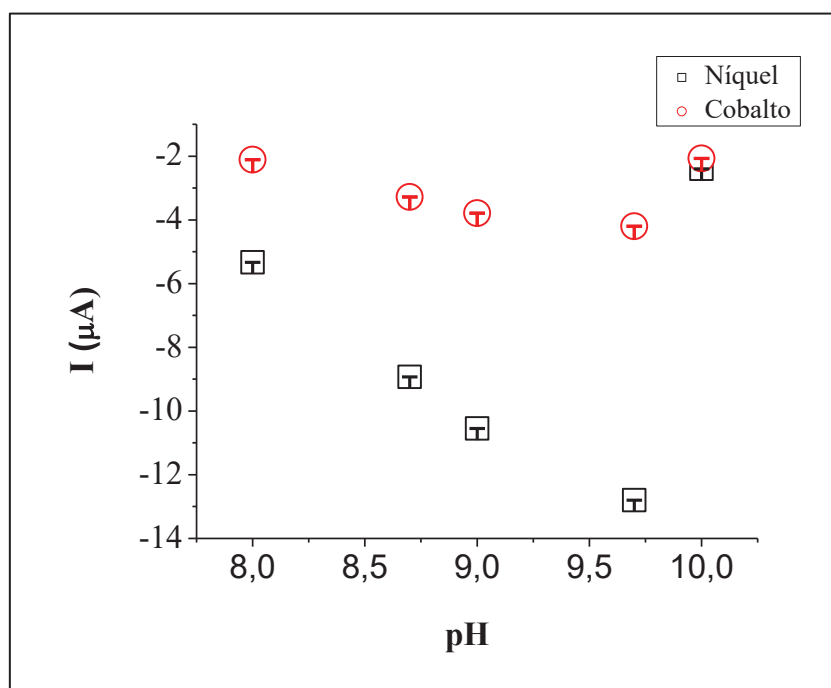
## 5.2 ESTUDO DO pH DO ELETRÓLITO SUPORTE

O eletrólito suporte utilizado para as análises, foi o tampão amônio  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , a escolha desse tampão está de acordo com as abordagens para a análise de níquel e cobalto encontrados na literatura (HUTTON; HOČEVAR; OGOREVC, 2005), portanto os estudos se concentraram apenas na faixa de pH deste tampão. A avaliação do pH é importante, pois permite melhorar o

sinal analítico com relação a corrente de pico (sensibilidade) e variação da largura do pico (seletividade). O pH foi avaliado na faixa de 8 a 10, como pode ser observado na Figura 6, utilizando a voltametria de redissolução adsortiva, visto que na voltametria cíclica devido a sensibilidade não foi possível avaliar a presença dos dois metais em estudo.

Figura 6 - Voltamogramas de redissolução adsortiva e gráfico de corrente x pH para a redução de  $0,0095 \text{ mg L}^{-1}$  de Ni (II) e Co (II), em meio de  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de solução tampão amônio, em diferentes valores de pH. Composição da célula:  $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  de dimetilgloxima, e  $10 \text{ mg L}^{-1}$  de Bi (III) em  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  de tartarato de sódio e potássio. Parâmetros instrumentais: potencial de deposição de  $-0,8 \text{ V}$  por 120 segundos, com  $f = 25 \text{ Hz}$ ,  $\Delta E_s = 5 \text{ mV}$  e  $a = 50 \text{ mV}$ .





Fonte: Elaborado pelo autor (2021)

Em solução alcalina, no entanto o níquel e cobalto formam um complexo estável com dimetilglioxima e o complexo é ligeiramente solúvel em um tampão alcalino aquoso.

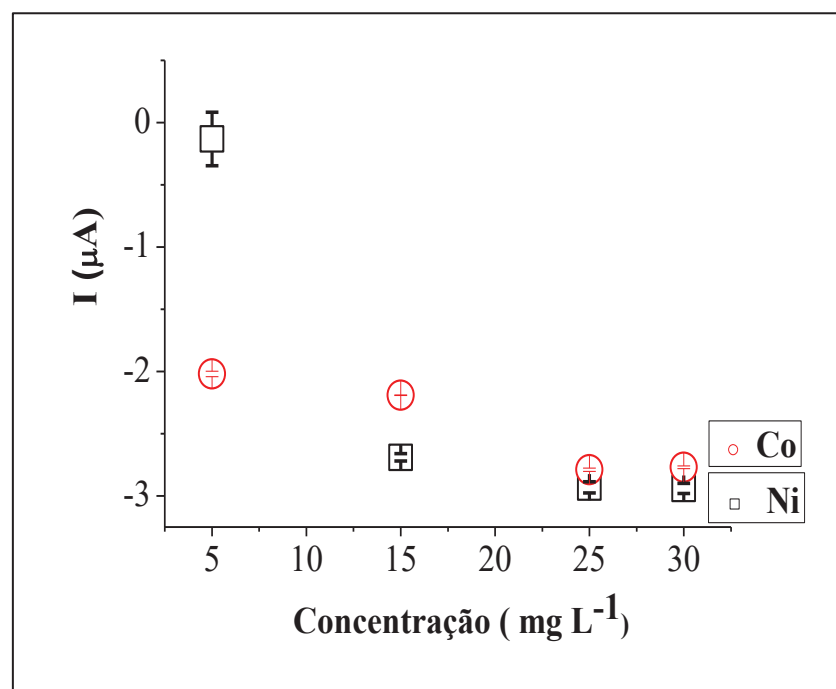
Como observado na Figura 6, os pHs 8 e 10 foram os que apresentaram as menores intensidades de corrente para ambos os analitos, o que pode ser explicado de acordo com a faixa de estabilidade dos complexos de Ni e Co, que está entre 8,9 a 9,7 e em valores de pH mais altos ou mais baixos a corrente se torna baixa devido a competição com íons amônio com o ligante dimetilglioxima e instabilidade do complexo, respectivamente (VUKOMANOVIC; PAGE; VANLOON, 1996). Os pHs 9 e 9,7 foram os que apresentaram maiores intensidades de corrente, -10 e -12 µA, respectivamente, e resoluções melhores, além disso o deslocamento de potencial de pico para regiões mais negativas de ambos os analitos foi observado. Quanto mais alto o valor de pH, mais negativo é o potencial redox, esse comportamento é observado pois, a variação do pH e da força iônica tendem a influenciar no potencial redox das espécies envolvidas. Além disso, a formação do complexo do metal com o ligante é favorecida em meios mais alcalinos, uma vez formado o complexo, o deslocamento de potencial também tende a ocorrer para regiões mais negativas. Assim, optou-se por trabalhar com o pH 9,7. A faixa de pH escolhida para a otimização foi alcalina, pois a formação dos complexos de níquel e cobalto em meio ácido é dificultada devido a protonação do ligante.

### 5.3 ESTUDO DA CONCENTRAÇÃO DE BISMUTO PARA A FORMAÇÃO DO FILME E CONDIÇÕES DE RENOVAÇÃO DA SUPERFÍCIE DO ELETRODO DE TRABALHO

Como foi observado no item 5.1, a presença do bismuto na superfície do eletrodo de trabalho é essencial para a obtenção de sinal dos analitos de interesse, portanto um eletrodo de filme de bismuto foi utilizado durante todo o trabalho. Uma etapa de aplicação de potencial antes da acumulação dos complexos iniciar foi realizada em um potencial de -1,1 V por 60 s, este passo foi importante, pois em voltametria de redissolução adsortiva o potencial de acumulação geralmente não é suficientemente negativo para a redução quantitativa de Bi (III) na formação do filme *in situ* (ALVES; MAGALHÃES; SOARES, 2013).

A concentração de bismuto foi avaliada na faixa de 5 a 30 mg L<sup>-1</sup> e sua influência nos sinais de redução de níquel e cobalto foram estudadas, como pode ser observado na Figura 7.

Figura 7 - Efeito da concentração do Bi (III) no sinal de corrente de pico de Ni (II) e Co (II) em uma concentração de 0,0095 mg L<sup>-1</sup>. O eletrodo foi modificado *in situ* a partir da solução contendo Bi (III) em concentrações de 5, 15, 25 e 30 mg L<sup>-1</sup>. Composição da célula: 1x10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup> de dimetilgloxima, tampão amônio 0,1 mol L<sup>-1</sup> pH 9,7. Parâmetros instrumentais: potencial de deposição de -0,8 V por 120 segundos, com  $f=25$  Hz,  $\Delta E_s=5$  mV e  $a=50$  mV.



Fonte: Elaborado pelo autor (2021)

Foi observado que a intensidade do sinal do Ni (II), aumenta com o aumento da concentração de Bi (III) e depois é estável a partir de  $25 \text{ mg L}^{-1}$ , isto está provavelmente associado ao aumento da área de superfície de bismuto acessível para adsorção dos complexos de Ni com dimetilglioxima (KOROLCZUK; RUTYNA; TYSZCZUK, 2010). Para o Co (II) um aumento na concentração de Bi (III) não demonstrou um aumento significativo na corrente de redução, sendo esta constante em praticamente toda a faixa. Portanto, a concentração de Bi (III) de  $25 \text{ mg L}^{-1}$  foi escolhida para o restante do trabalho, ressaltando que o bismuto era sempre adicionado na forma de seu complexo com tartarato de sódio e potássio. A adição desse reagente foi necessária para complexar o bismuto e impedir sua precipitação na forma de seu hidróxido devido ao pH do meio, além de impedir a complexação com a dimetilglioxima e dessa forma evitar a competição com os outros metais pelo complexante.

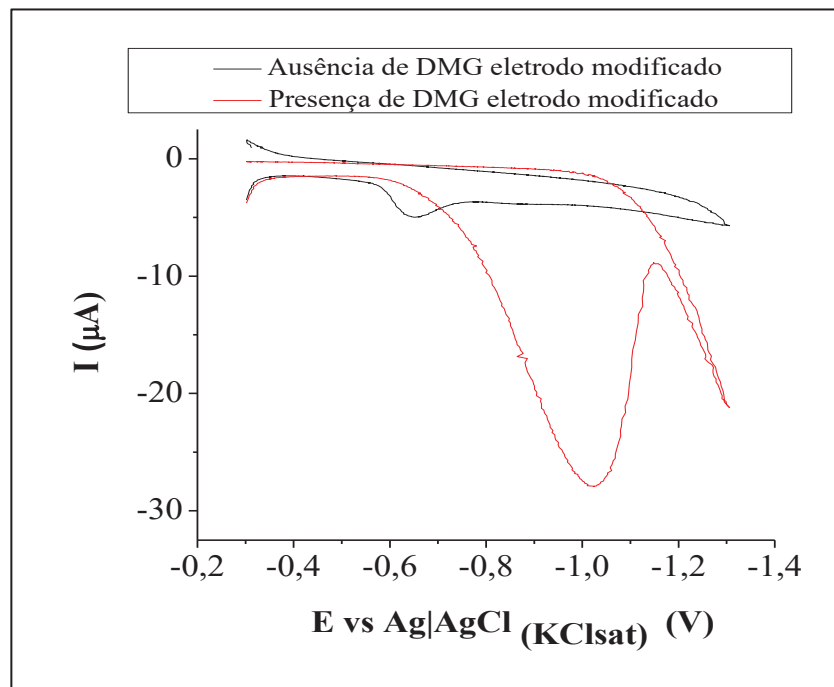
Para evitar efeitos de memória, a superfície do eletrodo de trabalho foi reativada após cada pré-concentração. Para a remoção do eletrodo de filme de bismuto um potencial de  $+0,3 \text{ V}$  por  $60 \text{ s}$  foi aplicado em uma solução agitada, nesse potencial o Bi metálico é oxidado para Bi (III). Para uma próxima medida o filme de bismuto era novamente depositado em um potencial de  $-1,1 \text{ V}$  por  $60 \text{ s}$ .

#### 5.4 EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DO LIGANTE DIMETILGLIOXIMA NA FORMAÇÃO DOS COMPLEXOS DE Ni (II) E Co (II)

Devido a importância do ligante nos processos adsorptivos, a etapa de otimização da concentração de dimetilglioxima foi bastante cuidadosa, pois envolvia vários aspectos importantes de serem avaliados, como a formação do complexo e sua consequente adsorção na superfície do eletrodo de trabalho.

A presença do ligante e sua importância foi avaliada, como pode ser visto na Figura 8.

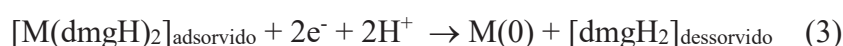
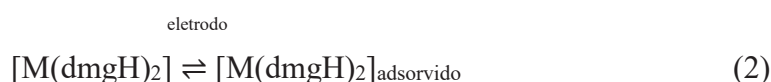
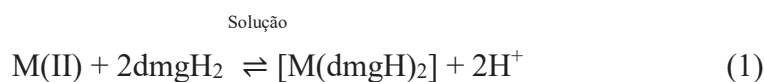
Figura 8 - Voltamogramas cíclicos obtidos para o níquel utilizando eletrodos de trabalho modificado com filme de bismuto na presença e ausência do ligante dimetilglioxima .  
 Composição da célula na ausência de DMG: Tampão amônio  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $25 \text{ mg L}^{-1}$  de Bi (III) em  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  de tartarato de sódio e potássio e  $0,020 \text{ mg L}^{-1}$  de Ni. Composição da célula na presença de DMG: Tampão amônio  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $25 \text{ mg L}^{-1}$  de Bi (III) em  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  de tartarato de sódio e potássio,  $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  de dimetilglioxima e  $0,020 \text{ mg L}^{-1}$  de Ni. Parâmetros instrumentais: potencial inicial e final  $-0,2 \text{ V}$ , velocidade de varredura  $100 \text{ mv s}^{-1}$



Fonte: Elaborado pelo autor (2021)

Como observado na Figura 8, a ausência de dimetilglioxima (linha preta) resultou na presença de um sinal na região de  $-0,65 \text{ V}$  indicando a redução do  $\text{Ni}^{2+}$ . Quando o ligante foi adicionado foi observado um sinal na região de  $-1,0 \text{ V}$  (linha vermelha) com uma intensidade de corrente bem superior ao anterior e com o deslocamento para regiões mais catódicas, com potenciais mais negativos. A presença desse sinal indica que a redução do complexo Ni-DMG envolveu maior número de elétrons que a redução somente do íon metálico livre. Isso ocorre pois, tanto o metal quanto o ligante são eletroquimicamente ativos e a corrente faradaica nesse caso será a soma da redução do metal livre e do ligante, que é portanto bem maior do que no caso da redução apenas do metal livre (BOBROWSKI; ZAREBSKI, 2000).

Diversos autores explicaram o mecanismo de reação da redução que ocorre entre o metal e o complexante. Segundo (BAXTER; BOBROWSKI; BOND; HEATH *et al.*, 1998), para um mecanismo exclusivamente adsortivo, a reação pode se dar da seguinte forma:



De acordo com as reações acima, depois do eletrodo de trabalho atingir o potencial necessário, o complexo de cobalto ou níquel com dimetilglioxima seria reduzido e o  $\text{dmgH}_2$  seria liberado após a redução do complexo adsorvido.

A diferença entre os potenciais de redução dos complexos de Ni (II) e Co (II) com dimetilglioxima é de 0,11 V, portanto é razoável acreditar que o passo inicial é a redução do íon central, seguido pela redução de cada ligante glioximato (Equação 3) (MA; JAGNER; RENMAN, 1997).

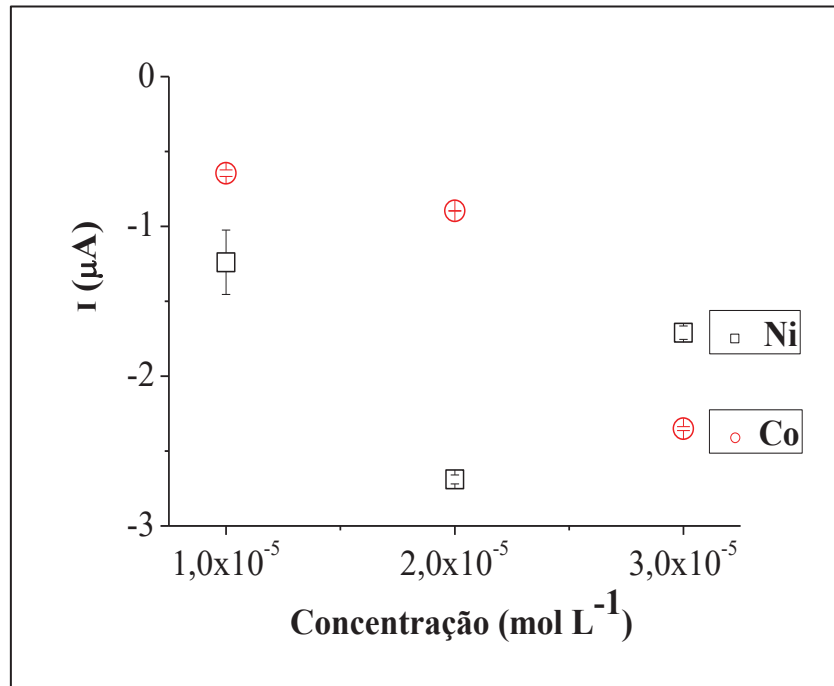
A redução eletroquímica completa do DMG, resulta na formação do 2,3- diaminobutano (DHAB). Em meio alcalino a redução de DMG produz corrente controlada por difusão que é aproximadamente metade da obtida sob condições ácidas, isto é, ocorre uma reação envolvendo 4 e<sup>-</sup>, conseqüentemente, a redução do complexo M(II)-DMG<sub>2</sub> requer 10 e<sup>-</sup>, 2 para o íon central (Equação 3) e 4 para cada um dos ligantes (Equação 4).



Outro fator importante de ser avaliado quando se trabalha com complexos e se pretende analisar dois metais de forma simultânea, seriam as constantes de estabilidade dos complexos em questão. Segundo (SAITO; MOFFETT, 2001), as constantes de estabilidade dos complexos de níquel e cobalto com dimetilglioxima seriam,  $K(\text{CoII}) = 6,3 \times 10^{12}$  e  $K(\text{Ni}) = 1,7 \times 10^{17}$ . A constante de formação do Ni-DMG é maior que a constante de formação de Co-DMG, sugerindo portanto uma preferência do ligante pelo metal Ni, portanto um estudo das concentrações de dimetilglioxima foi necessário, para encontrar a concentração adequada para a análise de ambos os analitos, como pode ser observado na Figura 9.



Figura 9 - Efeito da concentração de DMG no sinal de corrente de pico de Ni (II) e Co (II) em uma concentração de 0,0095 mg L<sup>-1</sup>. A concentração de DMG foi avaliada na faixa de 1x10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup> a 3 x 10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup>. Composição da célula: 25 mg L<sup>-1</sup> de Bi (III) em tartarato de sódio e potássio 0,01 mol L<sup>-1</sup>, tampão amônio 0,1 mol L<sup>-1</sup> pH 9,7. Parâmetros instrumentais: potencial de deposição de -0,8 V por 120 segundos, com  $f= 25$  Hz,  $\Delta E_s= 5$  mV e  $a= 50$  mV.



Fonte: Elaborado pelo autor (2021)

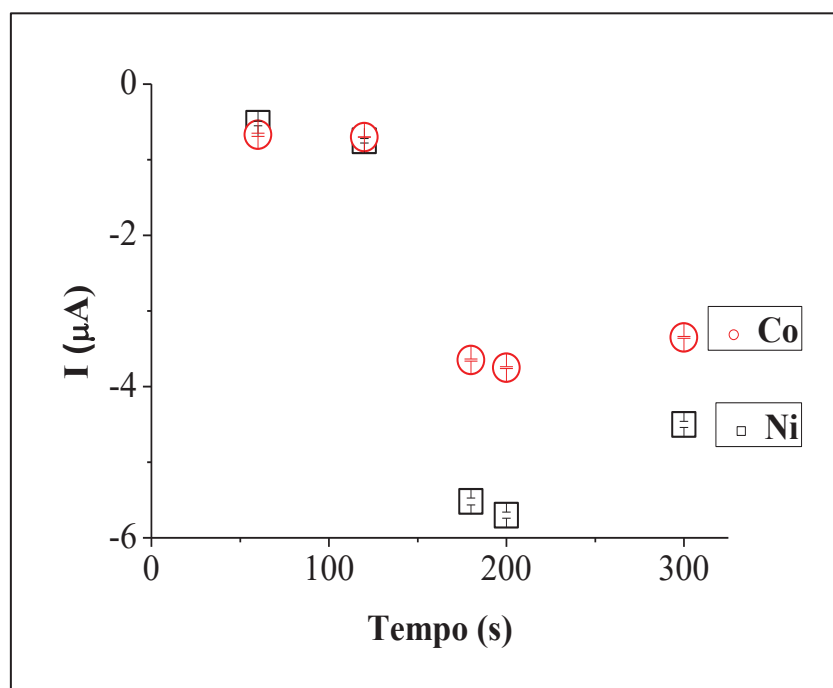
Como pode ser observado, a concentração de dimetilglioxima que apresentou uma resposta mais significativa para o Ni foi em 2 x 10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup>, nessa concentração a análise simultânea dos metais foi possível, com a presença dos dois sinais de redução. Na concentração mais baixa de 1 x 10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup>, apesar de no primeiro momento ser identificada a presença de ambos os metais, a adição de padrão dos analitos mostrou somente a presença do Ni, uma vez que sua constante de formação é maior e logo o ligante tem preferência em se complexar com o Ni suprimindo assim o sinal do Co. Já em concentrações superiores, o excesso de ligante fez o sinal de redução do Co se sobrepôr ao sinal de redução do Ni impedindo, portanto, a análise simultânea dos metais. Deste modo, a concentração de 2 x 10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup> de dimetilglioxima foi a utilizada nas etapas posteriores.

## 5.5 INFLUÊNCIA DO TEMPO DE ACUMULAÇÃO DOS COMPLEXOS Ni-DMG E Co-DMG NA SUPERFÍCIE DO ELETRODO DE TRABALHO

Em metodologias que envolvem a redissolução de metais o tempo de pré-concentração exerce grande influência em seus perfis voltamétricos e conseqüentemente na sensibilidade e seletividade analítica.

Portanto o tempo de acumulação do complexo foi avaliado na faixa de 30 a 300 s como pode ser visto na Figura 10.

Figura 10 - Efeito do tempo de acumulação no sinal de corrente de pico de Ni (II) e Co (II) em uma concentração de  $0,0095 \text{ mg L}^{-1}$ . O tempo de acumulação foi avaliado na faixa de 30 a 300 s. Composição da célula:  $25 \text{ mg L}^{-1}$  de Bi (III) em tartarato de sódio e potássio  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  de DMG, tampão amônio  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  pH 9,7. Parâmetros instrumentais: potencial de deposição de  $-0,8 \text{ V}$  por 120 segundos, com  $f = 25 \text{ Hz}$ ,  $\Delta E_s = 5 \text{ mV}$  e  $a = 50 \text{ mV}$ .



Fonte: Elaborado pelo autor (2021)

A intensidade da corrente de pico para Ni e Co em concentrações de  $0,0095 \text{ mg L}^{-1}$  foi baixa nos intervalos de tempos menores, indicando que tempos de acumulações maiores seriam necessários para a adsorção eficiente dos complexos na superfície do eletrodo. Em tempos de

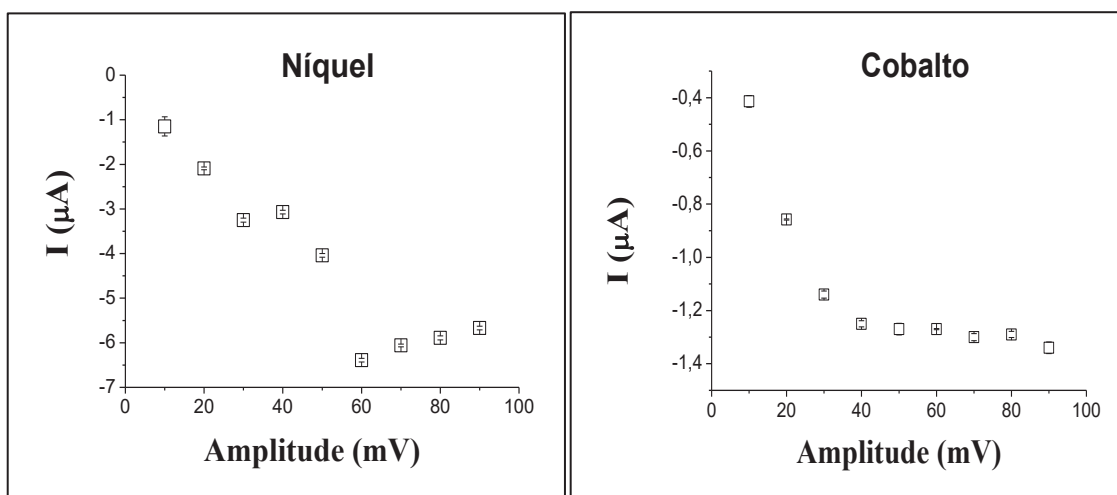
acumulação de 180 s a intensidade da corrente aumentou significativamente para Ni e Co atingindo seu máximo em 200 s. Para tempos maiores a intensidade das correntes de ambos os metais diminuiu significativamente, indicando uma possível saturação do eletrodo de trabalho, bloqueando sua superfície e causando a diminuição das correntes de pico. Para as análises seguintes o tempo de 200 s de tempo de acumulação foi utilizado.

## 5.6 OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS EXPERIMENTAIS DA VOLTAMETRIA DE REDISSOLUÇÃO ADSORTIVA

Após a otimização dos parâmetros da célula eletroquímica, os próximos parâmetros otimizados foram os instrumentais, para estes foi aplicada uma otimização univariada, ou seja, cada parâmetro foi avaliado individualmente, com os outros fixados, a otimização também foi feita com níquel e cobalto simultaneamente.

Os parâmetros avaliados foram a amplitude de pulso, o incremento de potencial e a frequência dos pulsos aplicados, afim de permitir maiores respostas analíticas, o primeiro parâmetro avaliado foi a amplitude dos pulsos como pode ser visto na Figura 11.

Figura 11 - Otimização da amplitude de pulso na voltametria de redissolução adsortiva na faixa de 10 a 100 mV. Composição da célula: tampão amônio  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  pH 9,7,  $2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  de DMG,  $25 \text{ mg L}^{-1}$  de Bi (III) em tartarato de sódio e potássio  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ , com adição de  $10 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  de Ni e  $5 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  Co. Parâmetros instrumentais: potencial de deposição de  $-0,8 \text{ V}$  por 200 segundos, com  $f = 25 \text{ Hz}$ ,  $\Delta E_s = 5 \text{ mV}$ .

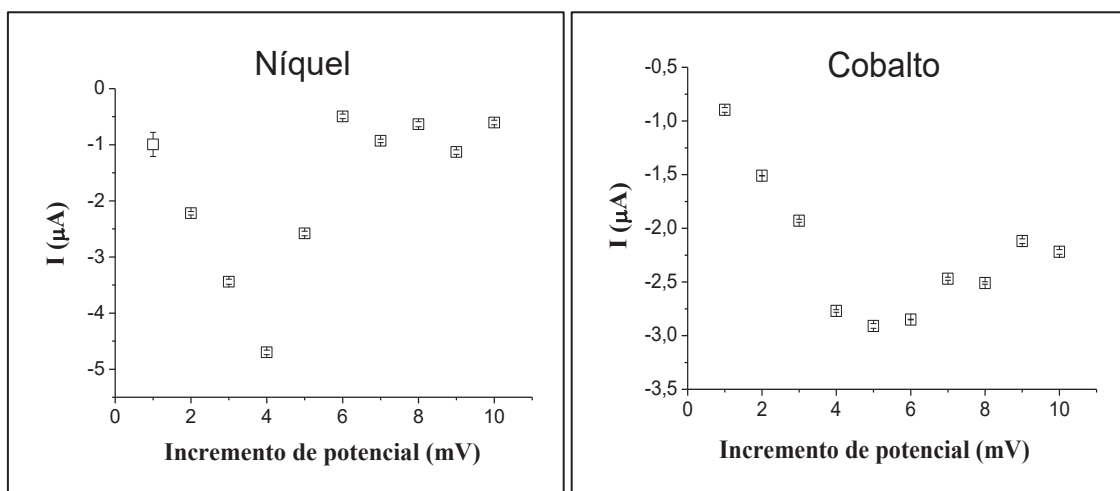


Fonte: Elaborado pelo autor (2021)

Para a amplitude foi possível observar que o níquel apresentou uma maior intensidade de corrente quando a amplitude foi de 60 mV se tornando constante após isso, já para o cobalto a intensidade de corrente se torna constante a partir da amplitude em 40 mV, logo poderia se escolher a amplitude de 60 mV para a análise simultânea. Porém, na amplitude de 60 mV houve um alargamento do pico do níquel, diminuindo, portanto, a sua resolução. A amplitude é responsável pela resolução dos picos, pois quando se aumenta a amplitude aumenta-se o valor da corrente tendo, portanto, uma maior sensibilidade, porém quando há um aumento na amplitude também ocorre um alargamento do pico, reduzindo a resolução, logo a escolha da amplitude precisa ser um compromisso entre o aumento de sensibilidade e a perda de resolução. Portanto a amplitude escolhida foi a de 50 mV.

O segundo parâmetro avaliado foi o incremento de potencial, esse parâmetro influencia diretamente na velocidade de varredura, sendo essa um produto de  $f$  por  $\Delta E_s$ , o gráfico construído pode ser visto na Figura 12.

Figura 12 - Otimização do incremento de potencial na voltametria de redissolução adsorptiva na faixa de 1 a 10 mV. Composição da célula: tampão amônio  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  pH 9,7,  $2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  de DMG,  $25 \text{ mg L}^{-1}$  de Bi (III) em tartarato de sódio e potássio  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ , com adição de  $10 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  de Ni e  $5 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  Co. Parâmetros instrumentais: potencial de deposição de  $-0,8 \text{ V}$  por 200 segundos, com  $f = 25 \text{ Hz}$ ,  $a = 50 \text{ mV}$ .



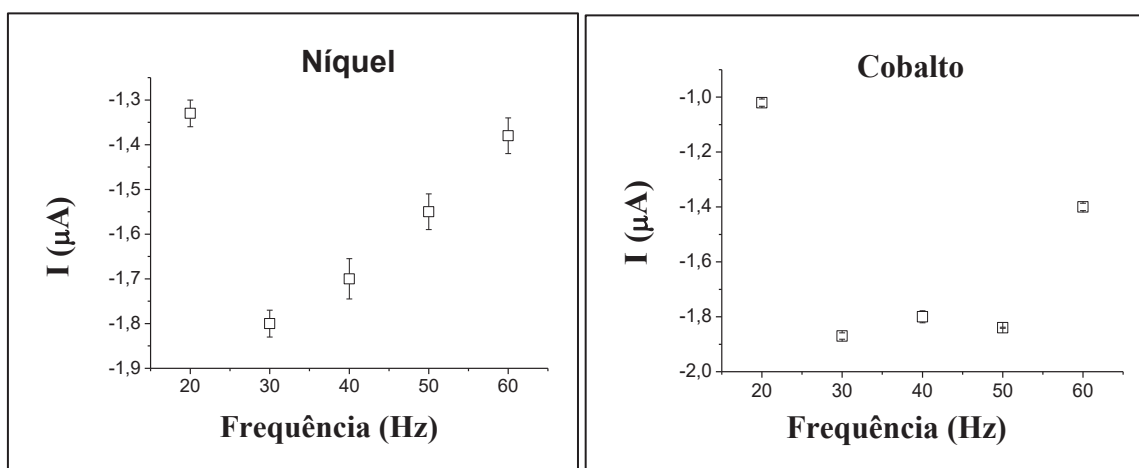
Fonte: Elaborado pelo autor (2021)

Para o incremento de potencial, observou-se que o valor de 4 mV foi o que apresentou a maior intensidade de corrente para o níquel, sendo que após esse valor a corrente diminuiu bastante se tornando constante a partir de 6 mV. O cobalto apresentou uma maior intensidade

de corrente quando o incremento de potencial foi de 5 mV, decaindo e se tornando constante após 6 mV, logo o incremento de potencial escolhido foi o de 4 mV pois foi aquele que apresentou melhor intensidade de corrente para o níquel e que apesar de não ser o que apresentou melhor resultado para o cobalto, não afetaria de forma negativa a análise deste.

O último parâmetro avaliado foi a frequência de aplicação dos pulsos, que pode ser observado na Figura 13.

Figura 13 - Otimização da frequência dos pulsos na voltametria de redissolução adsorptiva na faixa de 20 a 60 Hz. Composição da célula: tampão amônio  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  pH 9,7,  $2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  de DMG,  $25 \text{ mg L}^{-1}$  de Bi (III) em tartarato de sódio e potássio  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ , com adição de  $10 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  de Ni e  $5 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  Co. Parâmetros instrumentais: potencial de deposição de  $-0,8 \text{ V}$  por 200 segundos,  $a = 50 \text{ mV}$ ,  $\Delta E_s = 4 \text{ mV}$



Fonte: Elaborado pelo autor (2021)

Para o parâmetro da frequência, observou-se que a maior intensidade de corrente para ambos os metais ocorreu quando a frequência utilizada foi de 30 Hz, sendo que para o níquel houve uma redução significativa da corrente a partir de 30 Hz e para o cobalto a corrente se tornou constante a partir de 30 Hz e decaiu a partir de 60 Hz, portanto a frequência escolhida foi a de 30 Hz para a análise simultânea de níquel e cobalto.

Os parâmetros otimizados para a voltametria de redissolução adsorptiva estão apresentados na Tabela 5

Tabela 5 - Parâmetros instrumentais otimizados na voltametria de redissolução adsortiva para a análise dos bráquetes

Pré-tratamento		Potenciais	
Potencial de deposição do bismuto	-1,1 V	Potencial inicial	-0,8 V
Duração	60 s	Potencial Final	-1,3 V
Potencial de acumulação dos complexos	-0,8 V	Frequência	30 Hz
Duração	200 s	Incremento de potencial	4 mV
Tempo de equilíbrio	15 s	Amplitude	50 mV

Fonte: Elaborado pelo autor (2021)

## 5.7 ANÁLISES

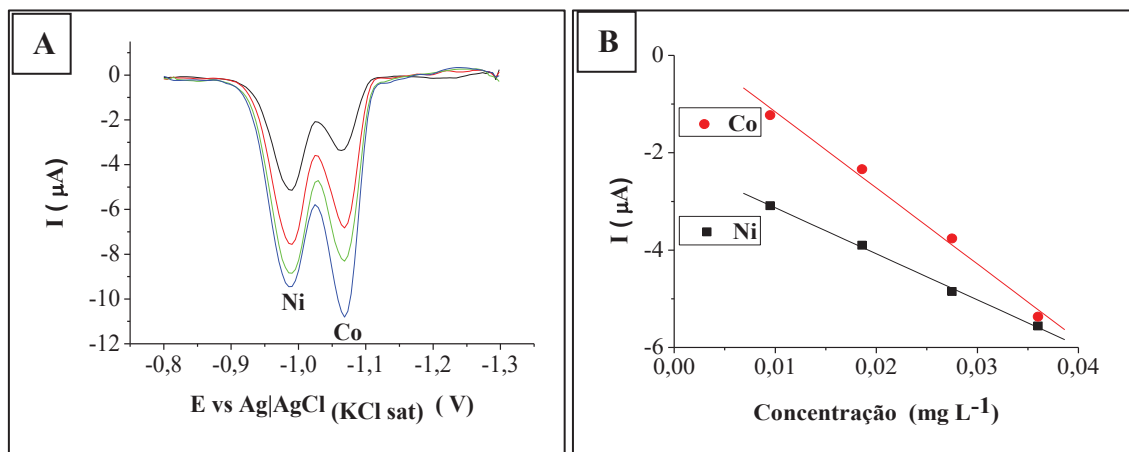
Os resultados preliminares das análises realizadas no trabalho pela voltametria de redissolução adsortiva e as curvas obtidas por ICP-MS serão apresentados nesta seção.

### 5.7.1 Análises por Voltametria de redissolução adsortiva

Com os parâmetros da célula eletroquímica e os parâmetros instrumentais otimizados, uma análise teste por voltametria de redissolução adsortiva foi realizada, com a intenção de verificar se os parâmetros otimizados aprimorariam a determinação do cobalto e do níquel simultaneamente.

O voltamograma obtido pode ser observado na Figura 14.

Figura 14 - A- Voltamogramas de redissolução adsortiva para Ni e Co nas condições otimizadas. B- Curva de adição de padrão. Composição da célula: tampão amônio  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  pH 9,7,  $2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  de DMG,  $25 \text{ mg L}^{-1}$  de Bi (III) em tartarato de sódio e potássio  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ , com adição de  $10 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  de Ni e  $5 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  Co. Parâmetros instrumentais: potencial de deposição de  $-0,8 \text{ V}$  por 200 segundos,  $a = 50 \text{ mV}$ ,  $\Delta E_s = 4 \text{ mV}$ ,  $f = 30 \text{ Hz}$ .



Fonte: Elaborado pelo autor (2021)

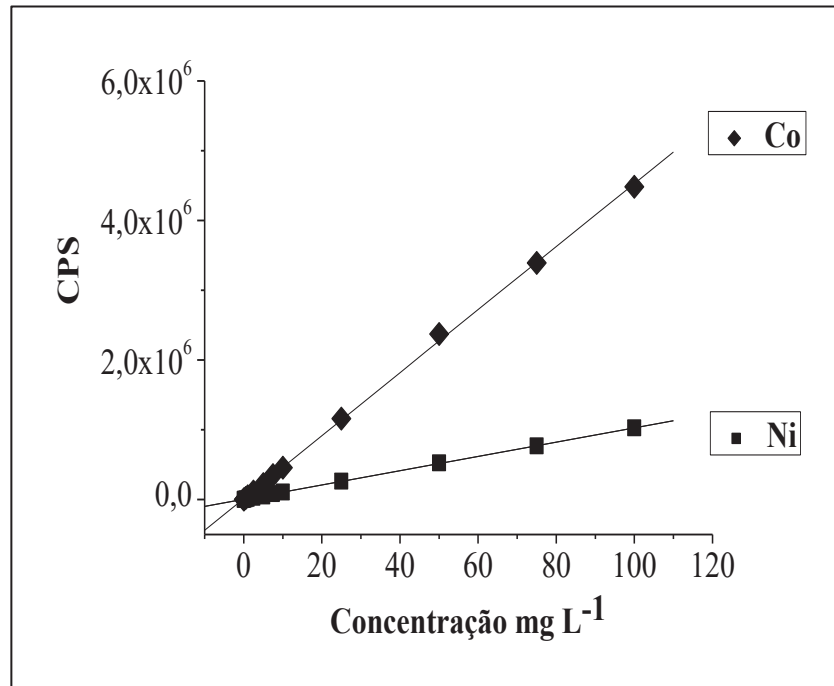
Com o voltamograma da Figura 14A, é possível observar a presença dos dois sinais de redução dos analitos, um em aproximadamente  $-1,0 \text{ V}$  correspondente ao Ni e outro em aproximadamente  $-1,1 \text{ V}$  correspondente ao Co, que foram confirmados com a adição de padrão dos metais, indicando a possibilidade de determinação simultânea. A intensidade de corrente foi diretamente e linearmente proporcional a concentração de Ni e Co (Figura 14B). A curva analítica para o Ni:  $I = -9,46 \times 10^{-5} [\text{Ni}] - 2,18 \times 10^{-6}$  apresentou uma resposta linear  $R^2 = -0,999$ , assim como a curva analítica para o Co:  $I = -1,56 \times 10^{-4} [\text{Co}] - 4,05 \times 10^{-7}$ , também apresentou uma boa resposta linear  $R^2 = -0,995$ .

### 5.7.2 Análises por Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS)

As análises por ICP-MS foram realizadas nas amostras de bráquetes e na saliva comercial com o intuito de validar a metodologia adotada utilizando a voltametria de redissolução adsortiva.

Curvas analíticas multielementares foram construídas em meio de HCl e HNO<sub>3</sub> 2% e a faixa linear utilizada foi de 0,1 a 100 µg L<sup>-1</sup> para todos os metais avaliados, como pode ser visto na Figura 15.

Figura 15 - Curvas preparadas em meio de HCl e HNO<sub>3</sub> para análise de Ni e Co por ICP- MS.



Fonte: Elaborado pelo autor (2021)

As curvas apresentaram bons coeficientes de correlação sendo  $R^2 = 0,999$  para Ni e Co.

A partir das curvas foi possível quantificar os analitos de interesse tanto nas amostras de bráquetes como também na saliva comercial (Tabelas 11 e 12).

## 5.8 DIGESTÃO DA SALIVA COMERCIAL EM CHAPA DE AQUECIMENTO

Para as análises da saliva comercial por voltametria de redissolução adsorptiva, uma digestão por chapa de aquecimento foi necessária, pois sem uma prévia digestão não era possível obter sinais dos picos de redução do Ni e Co, logo não era possível otimizar nenhuma condição pela técnica utilizada.

A saliva comercial utilizada possuía características muito próximas à saliva natural, sua composição em comparação à saliva natural é apresentada na Tabela 2.



O procedimento do item 4.5.2 foi então realizado, com o objetivo de degradar a matéria orgânica e “quebrar” qualquer composto de Ni e Co com proteínas que poderia ser formado (PETOUMENOU; ARNDT; KEILIG; REIMANN *et al.*, 2009), o que provavelmente estaria impedindo a visualização dos sinais de ambos os analitos.

## 5.9 INVESTIGAÇÃO DOS PARÂMETROS DA CÉLULA ELETROQUÍMICA EM MEIO DE SALIVA COMERCIAL

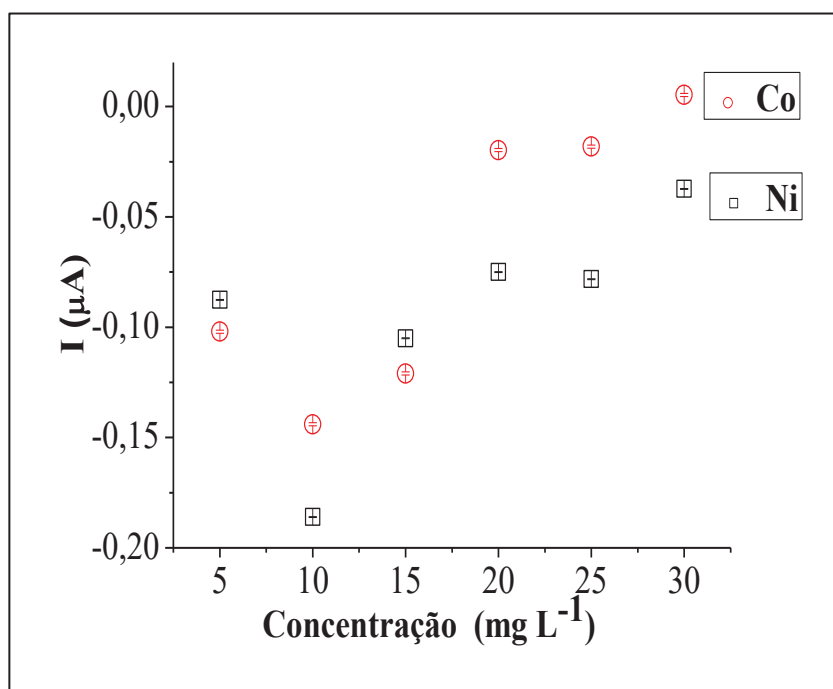
Após todas as otimizações terem sido realizadas em meio aquoso para as análises das amostras de bráquetes de aparelhos ortodônticos fixos, o mesmo foi realizado em meio de saliva comercial, com a intenção de posteriormente aplicar o método nas soluções de saliva após o processo de lixiviação dos bráquetes.

O eletrodo de trabalho utilizado, assim como o eletrólito de suporte e seu pH, foram os mesmos da etapa anterior, os parâmetros aqui avaliados foram a concentração de bismuto, a concentração de dimetilglioxima e o tempo de acumulação dos complexos na superfície do eletrodo de trabalho.

### **5.9.1 Estudo da concentração de bismuto para a formação do filme e condições de renovação da superfície do eletrodo de trabalho em meio de saliva comercial.**

A concentração de bismuto foi avaliada na faixa de 5 a 30 mg L<sup>-1</sup>, e os resultados podem ser observados na Figura 16.

Figura 16 - Efeito da concentração do Bi (III) em meio de saliva comercial no sinal de corrente de pico de Ni (II) e Co (II) em uma concentração de  $0,0095 \text{ mg L}^{-1}$ . O eletrodo foi modificado in situ a partir da solução contendo Bi (III) em concentrações de 5, 10, 15, 20, 25 e  $30 \text{ mg L}^{-1}$ . Composição da célula:  $2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  de dimetilglioxima, tampão amônio  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  pH 9,7. Parâmetros instrumentais: potencial de deposição de  $-0,8 \text{ V}$  por 200 segundos, com  $f = 30 \text{ Hz}$ ,  $\Delta E_s = 4 \text{ mV}$  e  $a = 50 \text{ mV}$ .



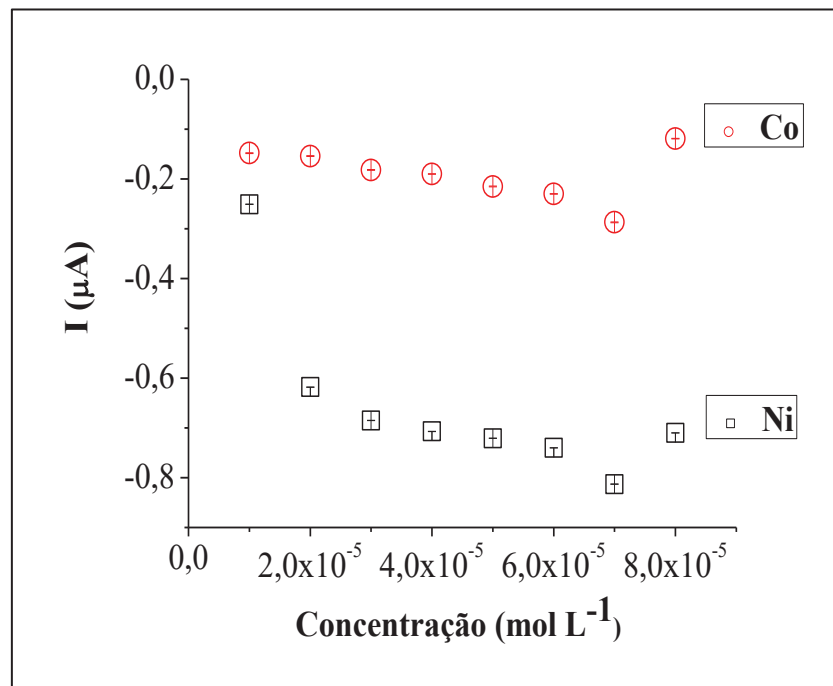
Fonte: Elaborado pelo autor (2021)

A intensidade de corrente de Ni e Co em meio de saliva comercial, foi maior quando a concentração de Bi foi de  $10 \text{ mg L}^{-1}$ , e a partir dessa concentração a intensidade de corrente de ambos os analitos foi diminuindo até  $30 \text{ mg L}^{-1}$ . A concentração de Bi em meio de saliva comercial foi diferente da concentração em meio aquoso que foi de  $25 \text{ mg L}^{-1}$  (item 5.3), portanto a concentração de  $10 \text{ mg L}^{-1}$  de Bi foi utilizada nas análises posteriores.

### 5.9.2 Efeito da concentração do ligante dimetilglioxima na formação dos complexos de Ni (II) e Co (II) em meio de saliva comercial.

A concentração de dimetilglioxima também foi avaliada em meio de saliva comercial na faixa de  $1$  a  $8 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ , o resultado pode ser visto na Figura 17.

Figura 17 - Efeito da concentração de DMG em meio de saliva comercial no sinal de corrente de pico de Ni (II) e Co (II) em uma concentração de 0,0095 mg L<sup>-1</sup>. A concentração de DMG foi avaliada na faixa de 1 x 10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup> a 8 x 10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup>. Composição da célula: 10 mg L<sup>-1</sup> de Bi (III) em tartarato de sódio e potássio 0,01 mol L<sup>-1</sup>, tampão amônio 0,1 mol L<sup>-1</sup> pH 9,7. Parâmetros instrumentais: potencial de deposição de -0,8 V por 200 segundos, com  $f=30$  Hz,  $\Delta E_s=4$  mV e  $a=50$  mV.



Fonte: Elaborado pelo autor (2021)

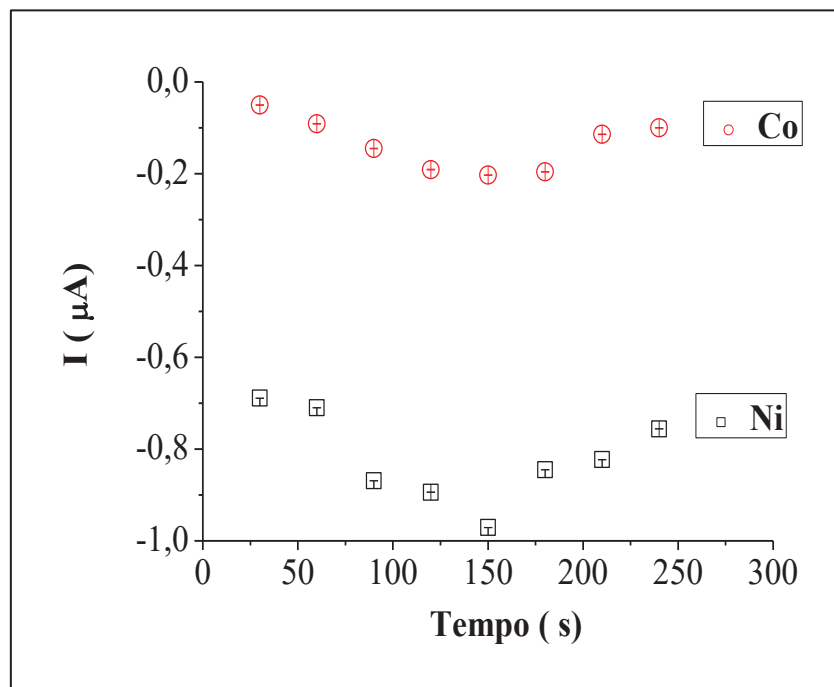
Em meio de saliva comercial, a intensidade de corrente de Ni e Co foi maior quando a concentração de DMG foi de 7 x 10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup>, em concentrações menores e maiores a intensidade de corrente era inferior para ambos os analitos, portanto a concentração de 7 x 10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup> foi a escolhida para as análises futuras.

Importante observar que a concentração de DMG utilizada em meio de saliva comercial foi superior a utilizada em meio aquoso que era 2 x 10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup>, uma possível explicação poderia estar relacionada com a complexidade da saliva comercial que muito se aproxima da saliva natural e possui constituintes como, enzimas, proteínas e sais minerais, que podem ser os responsáveis por dificultar a complexação dos metais pela dimetilglioxima mesmo após a digestão da saliva.

### 5.9.3 Influência do tempo de acumulação dos complexos Ni-DMG e Co-DMG em meio de saliva comercial na superfície do eletrodo de trabalho

O tempo de acumulação dos complexos na superfície do eletrodo de trabalho foi avaliado quando a saliva comercial estava presente e o resultado pode ser visto na Figura 18.

Figura 18 - Efeito do tempo de acumulação no sinal de corrente de pico de Ni (II) e Co (II) em meio de saliva comercial em uma concentração de  $0,0095 \text{ mg L}^{-1}$ . O tempo de acumulação foi avaliado na faixa de 30 a 240 s. Composição da célula:  $10 \text{ mg L}^{-1}$  de Bi (III) em tartarato de sódio e potássio  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $7 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  de DMG, tampão amônio  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  pH 9,7. Parâmetros instrumentais: potencial de deposição de  $-0,8 \text{ V}$ , com  $f = 30 \text{ Hz}$ ,  $\Delta E_s = 4 \text{ mV}$  e  $\alpha = 50 \text{ mV}$ .



Fonte: Elaborado pelo autor (2021)

A intensidade do sinal analítico aumenta até 150 s de tempo de acumulação dos complexos e diminui após esse valor, indicando uma possível saturação da superfície do eletrodo de trabalho.

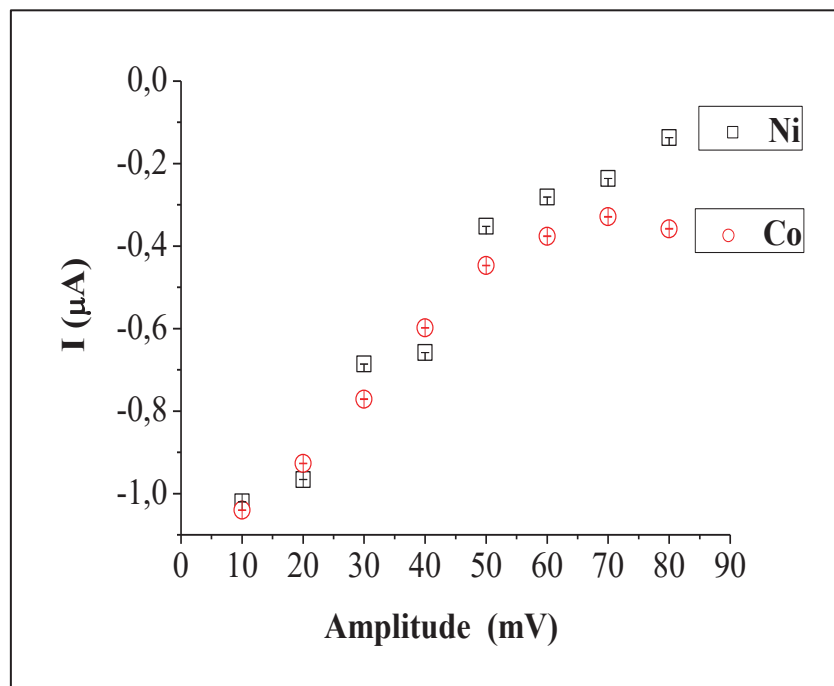
A saturação do eletrodo ocorreu em tempo menor em meio de saliva (150s) do que em meio aquoso (200s), mostrando que a superfície do eletrodo ficou mais saturada devido a

chegada de muitas espécies, impedindo, portanto, o aumento de intensidade de corrente dos analitos. Deste modo o tempo de 150 s foi utilizado nas etapas posteriores.

#### 5.9.4 Otimização dos parâmetros experimentais da voltametria de redissolução adsortiva em meio de saliva comercial

Os parâmetros instrumentais, amplitude dos pulsos, frequência de aplicação dos pulsos e incremento de potencial, também foram avaliados em meio de saliva comercial. O primeiro parâmetro avaliado foi a amplitude dos pulsos e pode ser observado na Figura 19.

Figura 19 - Otimização da amplitude de pulso na voltametria de redissolução adsortiva na faixa de 10 a 80 mV em meio de saliva comercial. Composição da célula: tampão amônio  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  pH 9,7,  $7 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  de DMG,  $10 \text{ mg L}^{-1}$  de Bi (III) em tartarato de sódio e potássio  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ , com adição de  $10 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  de Ni e  $5 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  Co. Parâmetros instrumentais: potencial de deposição de  $-0,8 \text{ V}$  por 150 segundos, com  $f = 30 \text{ Hz}$ ,  $\Delta E_s = 4 \text{ mV}$ .



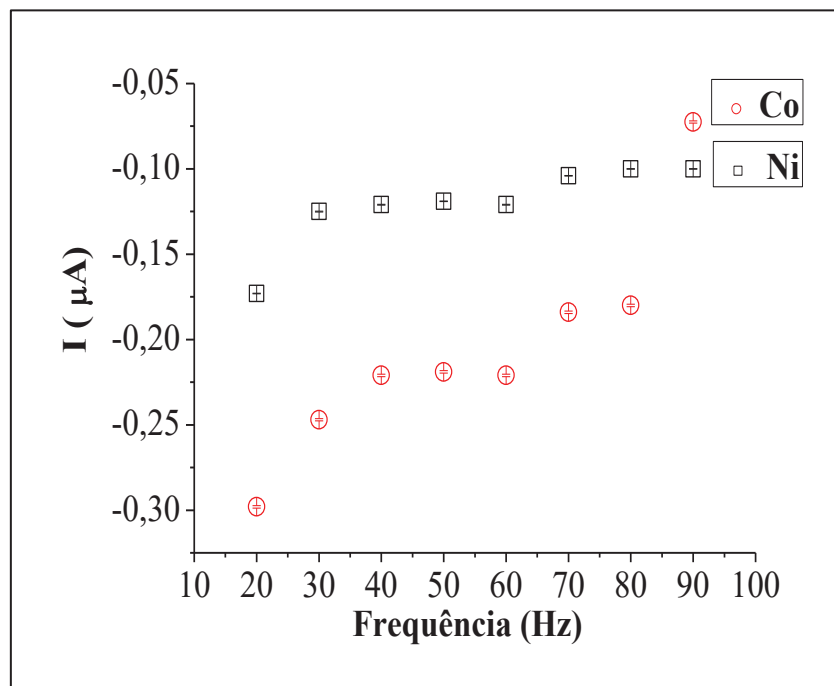
Fonte: Elaborado pelo autor (2021)

Para amplitude dos pulsos, uma maior intensidade de corrente para Ni e Co foi observada em 10 mV, à medida que a amplitude foi aumentando foi possível observar que a intensidade de corrente foi diminuindo para ambos os analitos. A amplitude de corrente em

meio aquoso (50 mV) foi bem superior a intensidade de corrente em meio de saliva comercial, muito provavelmente devido ao meio mais complexo da saliva comercial, quanto maior a amplitude mais dificuldade em ocorrer um aumento na corrente foi observado. Portanto a amplitude de 10 mV foi utilizada nas etapas futuras.

O segundo parâmetro avaliado foi a frequência de aplicação dos pulsos e pode ser observado na Figura 20.

Figura 20 - Otimização da frequência dos pulsos na voltametria de redissolução adsorptiva na faixa de 20 a 90 Hz. Composição da célula: tampão amônio  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  pH 9,7,  $7 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  de DMG,  $10 \text{ mg L}^{-1}$  de Bi (III) em tartarato de sódio e potássio  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ , com adição de  $10 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  de Ni e  $5 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  Co. Parâmetros instrumentais: potencial de deposição de  $-0,8 \text{ V}$  por 150 segundos,  $a = 10 \text{ mV}$ ,  $\Delta E_s = 4 \text{ mV}$



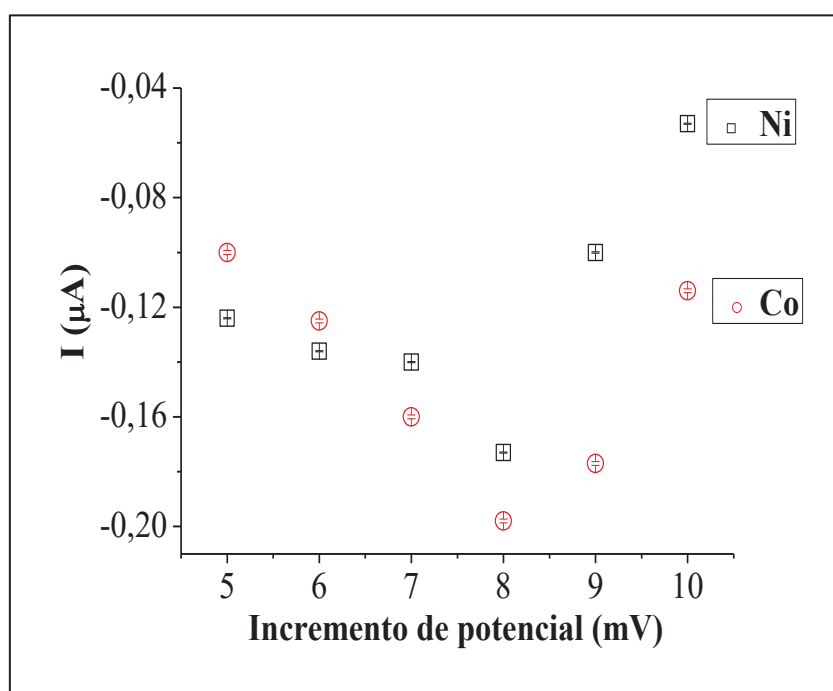
Fonte: Elaborado pelo autor (2021)

Para a frequência, uma maior intensidade de corrente para Ni e Co foi observado em 20 Hz, em frequências maiores a intensidade de corrente para o Ni diminui em 30 Hz e após permanece constante até 90 Hz e para o Co a intensidade de corrente tende a ir diminuindo até 90 Hz sendo esta última bem significativa.

Com relação ao meio aquoso a frequência de aplicação dos pulsos foi praticamente a mesma, sendo no primeiro caso de 30 Hz, mostrando que para esse parâmetro o meio de saliva comercial não apresentou nenhum efeito significativo. Portanto a frequência de 20 Hz foi utilizada no restante do trabalho.

O último parâmetro avaliado foi o incremento de potencial, que está diretamente ligado a velocidade de varredura e pode ser observado na Figura 21.

Figura 21 - Otimização do incremento de potencial na voltametria de redissolução adsortiva na faixa de 5 a 10 mV em meio de saliva comercial. Composição da célula: tampão amônio  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  pH 9,7,  $7 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  de DMG,  $10 \text{ mg L}^{-1}$  de Bi (III) em tartarato de sódio e potássio  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ , com adição de  $10 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  de Ni e  $5 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  Co. Parâmetros instrumentais: potencial de deposição de  $-0,8 \text{ V}$  por 150 segundos, com  $f = 20 \text{ Hz}$ ,  $a = 10 \text{ mV}$ .



Fonte: Elaborado pelo autor (2021)

A intensidade de corrente para Ni e Co foi maior quando o incremento de potencial foi 8 mV. Como pode ser observado na Figura 21, o comportamento de ambos os analitos foi similar. Como o incremento de potencial está diretamente relacionado à velocidade de varredura, esses resultados indicam que as respostas dos analitos foram maiores à medida que a velocidade de varredura foi aumentando até um valor máximo de  $160 \text{ mVs}^{-1}$ , e a partir desse

valor a intensidade de corrente diminuiu consideravelmente, demonstrando que em velocidades de varreduras maiores ocorre provavelmente uma saturação na superfície do eletrodo de trabalho, impossibilitando o aumento da intensidade da corrente.

Em relação ao meio aquoso, tanto o incremento de potencial quanto a velocidade de varredura foram maiores provavelmente devido à complexidade do meio. Portanto o incremento de potencial de 8 mV foi o escolhido para análises futuras.

Na Tabela 6 é possível observar os valores otimizados para a voltametria de redissolução adsorptiva em meio de saliva comercial.

Tabela 6 - Parâmetros instrumentais otimizados na voltametria de redissolução adsorptiva em meio de saliva comercial

Pré-tratamento		Potenciais	
Potencial de deposição do bismuto	-1,1 V	Potencial inicial	-0,8 V
Duração	60 s	Potencial Final	-1,1 V
Potencial de acumulação dos complexos	-0,8 V	Frequência	20 Hz
Duração	150 s	Incremento de potencial	8 mV
Tempo de equilíbrio	15 s	Amplitude	10 mV

Fonte: Elaborado pelo autor (2021)

Portanto, houve diferenças significativas nas condições otimizadas para os dois meios aquoso e saliva, demonstrando que a presença de outros constituintes como enzimas e mucinas afetam consideravelmente a análise eletroquímica.

#### 5.10 LIMITES DE DETECÇÃO (LD) E QUANTIFICAÇÃO (LQ)

Os limites de detecção e quantificação foram calculados para os analitos para as técnicas de ICP MS e voltametria. Os limites foram calculados a partir das fórmulas:

$$LD = \frac{3 \times S}{a} \quad (5)$$

$$LQ = \frac{10 \times S}{a} \quad (6)$$



Onde S é o desvio padrão do coeficiente linear e a é o coeficiente angular da reta, no caso do ICP-MS, S indica o desvio padrão da média de 10 brancos de análise. Na Tabela 7 estão apresentados os resultados para a voltametria e ICP-MS. Na técnica de ICP-MS mais metais foram avaliados além de Ni e Co e os resultados de seus limites de detecção e quantificação também foram apresentados no apêndice A.

Tabela 7 - Limites de detecção e quantificação para Ni e Co na voltametria e no ICP-MS em meio aquoso e em meio de saliva sintética

	Voltametria		ICP-MS	
	Ni	Co	Ni	Co
LD	1,31 $\mu\text{g L}^{-1}$	0,3 $\mu\text{g L}^{-1}$	0,015 $\mu\text{g L}^{-1}$	0,014 $\mu\text{g L}^{-1}$
LQ	4,38 $\mu\text{g L}^{-1}$	1,02 $\mu\text{g L}^{-1}$	0,28 $\mu\text{g L}^{-1}$	0,016 $\mu\text{g L}^{-1}$

Fonte: Elaborado pelo autor (2021)

Como pode ser observado os valores de LD e LQ instrumentais para níquel e cobalto foram menores na técnica de ICP-MS do que por voltametria. Isso já era esperado, pois a técnica de ICP-MS apresenta alta sensibilidade, porém os valores encontrados por voltametria apresentaram sensibilidades adequadas para a análise em baixas quantidades desses analitos nas amostras em estudo, condizente com outras abordagens na literatura (ALVES; MAGALHÃES; SOARES, 2013).

Apesar da inexistência de valores fornecidos pelos fabricantes das amostras de bráquetes, a quantidade dos analitos encontrados nas amostras foram superiores aos limites instrumentais encontrados pela técnica de voltametria, o que viabiliza o uso da metodologia, além disso, a voltametria possui a vantagem de ser simples e de possuir um baixo custo quando comparada ao ICP-MS.

### 5.11 AVALIAÇÃO DA EXATIDÃO DO MÉTODO

A recuperação dos compostos foi realizada com o intuito de validar os métodos de preparo de amostra, uma vez que, não existem métodos oficiais para amostras de bráquetes e saliva comercial.

As recuperações foram realizadas para as amostras 2 e 3 de bráquetes. O objetivo da recuperação foi avaliar o processo da digestão dos bráquetes bem como o método desenvolvido

para a análise voltamétrica, portanto quantidades conhecidas dos padrões foram adicionadas antes da etapa de digestão das amostras e em seguida foram analisados pelas duas técnicas de voltametria e ICP- MS. Os resultados encontram-se na Tabela 8.

Tabela 8 - Resultados da recuperação dos analitos nos processos de digestão por micro-ondas. Digestão em meio de HCl e HNO<sub>3</sub> contendo 0,1 g das amostras.

recuperação				
MW	ICP-MS		Voltametria	
	Ni	Co	Ni	Co
2	109 %	103 %	110 %	105 %
3	109 %	104 %	99 %	99 %

Fonte: Elaborado pelo autor (2021)

Como pode ser visto na Tabela 8, as porcentagens de recuperação para o níquel e o cobalto foram satisfatórias nas duas técnicas, mostrando que a digestão por micro-ondas minimiza de forma significativa a perda dos analitos, uma vez que é realizada em sistema fechado.

Já para o procedimento de lixiviação dos bráquetes em saliva comercial, para cada intervalo, um procedimento de recuperação foi realizado adicionando quantidades conhecidas de Ni e Co na matriz de saliva. Cada procedimento de recuperação foi deixado no banho ultrassônico pelos mesmos períodos de lixiviação dos bráquetes e na mesma temperatura de 36 °C, logo em seguida passaram pelo processo de digestão em chapa de aquecimento, que foi utilizada devido sua simplicidade e devido ao volume de amostra que era inadequado para a digestão por micro-ondas, e então foram analisados nas duas técnicas. Os resultados estão apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 - Resultados da recuperação dos analitos após o procedimento de lixiviação da saliva comercial em banho ultrassônico e digestão por chapa de aquecimento. Digestão em meio de água régia contendo 0,1 g de solução de saliva comercial.

recuperação em chapa de aquecimento				
Períodos	ICP-MS		Voltametria	
	Ni	Co	Ni	Co
1	118 %	107 %	98 %	97 %
7	115 %	99 %	95 %	98 %
15	113 %	93 %	93 %	93 %
30	118 %	107 %	98 %	97 %

Fonte: Elaborado pelo autor (2021)

Como pode ser observado, as recuperações em meio de saliva comercial variaram de 113 a 118 % no ICP-MS e de 93 a 98 % na voltametria para o Ni e de 93 a 107 % no ICP-MS e de 93 a 98 % na voltametria para o Co, indicando boas recuperações para ambas as técnicas e boa exatidão do método proposto.

## 5.12 MONITORAMENTO DAS MASSAS DOS BRÁQUETES EM DIFERENTES PERÍODOS DE LIXIVIAÇÃO

Todos os bráquetes avaliados no trabalho tiveram suas massas monitoradas como uma prova da ocorrência de corrosão. Para isto, foram pesados antes do início da lixiviação e, depois, no final de cada período de lixiviação. Após os experimentos, os bráquetes foram lavados com água deionizada, secos em papel de seda e pesados para verificar se suas massas haviam mudado. Os resultados são mostrados na Tabela 10.

Tabela 10 - Monitoramento das massas em gramas dos bráquetes antes e após os períodos de lixiviação

Períodos (dias)	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 4	Amostra 5	Amostra 6
0	0,0916	0,1075	0,1086	0,1083	0,1060	0,1356
1	0,0914	0,1073	0,1084	0,1082	0,1057	0,1352
7	0,0914	0,1069	0,1081	0,1082	0,1055	0,1350
15	0,0909	0,1069	0,1079	0,1082	0,1055	0,1350
30	0,0909	0,1069	0,1079	0,1082	0,1055	0,1350

Fonte: Elaborado pelo autor (2021)

Foi observado que todas as marcas utilizadas apresentaram perda de massa ao longo dos períodos de lixiviação. No período de 1 dia houve perda de massa de aproximadamente 0,20 % nas amostras 1, 2 e 3 e de aproximadamente 0,30 % nas amostras 5 e 6; somente a amostra 4 apresentou perdas de massa de 0,09 % que permaneceram constantes até o final do processo de lixiviação.

Os períodos que apresentaram as maiores perdas de massa foram os de 1 e 7 dias e nos períodos posteriores esses valores permaneceram constantes, chegando ao final do processo com perdas de 0,76 % do valor total, ou seja, menos de 1% m/m.

Embora os valores pareçam baixos, o efeito contínuo da corrosão pode causar problemas de resistência ao atrito e afetar o progresso do tratamento ortodôntico (ELIADES; ATHANASIOU, 2002), e o período avaliado foi curto comparado ao tempo total que o aparelho permanece no ambiente bucal. Portanto essa perda de massa pode ser mais expressiva, implicando na lixiviação de elementos metálicos para a saliva.

Quando a corrosão é muito expressiva ela pode ser vista a olho nu, mas quando não é possível essa verificação, como observado na Tabela 10, ela pode ser observada pela liberação de íons na saliva associada a perdas de massa dos materiais (DE MENEZES; QUINTÃO, 2010).

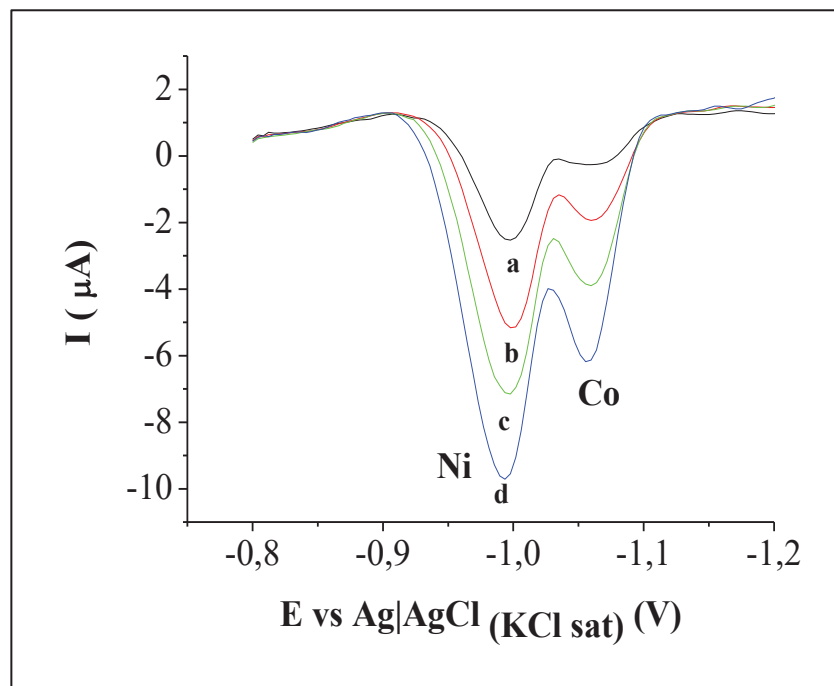
Então, a etapa seguinte foi aplicar os métodos desenvolvidos nas amostras de bráquetes e também nas amostras de saliva, com o intuito de observar se a ocorrência da liberação dos íons dos metais Ni e Co ocorreram.

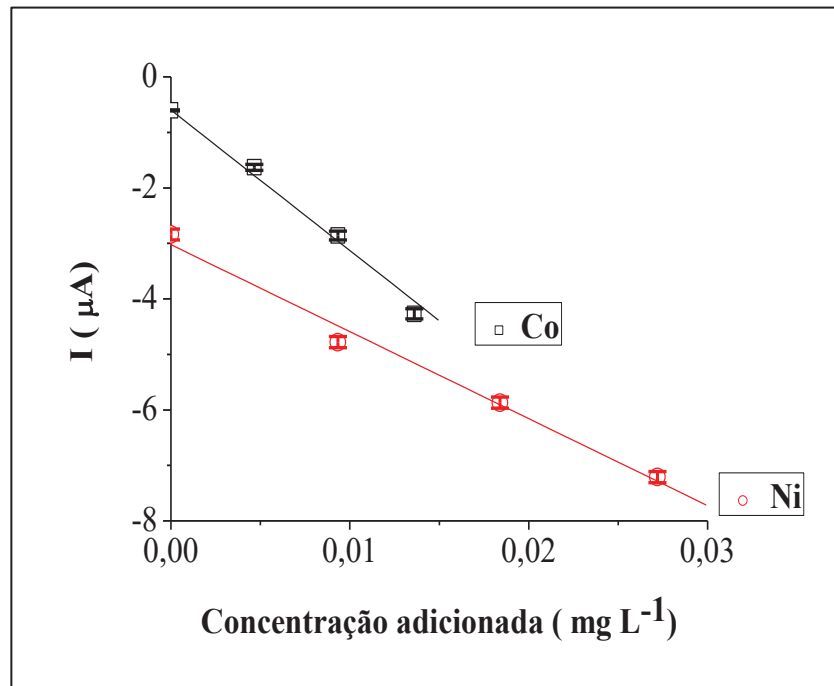
### 5.13 APLICAÇÃO DOS MÉTODOS DESENVOLVIDOS NAS AMOSTRAS DE BRÁQUETES DE APARELHOS ORTODÔNTICOS FIXOS E NA SALIVA COMERCIAL

Após todas as otimizações terem sido realizadas, partiu-se para as análises das amostras de bráquetes, e das soluções de saliva comercial após o processo de lixiviação e digestão. Um total de seis marcas diferentes de bráquetes foram analisadas e as mesmas seis amostras passaram pelos processos de lixiviação em diferentes períodos.

As análises foram feitas em triplicata e os voltamogramas das amostras de bráquetes e suas respectivas curvas de adição de padrão podem ser vistos na Figura 22.

Figura 22 - Voltamogramas e curvas de adição de padrão das amostras de bráquetes. Composição da célula: tampão amônio  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  pH 9,7,  $2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  de DMG,  $25 \text{ mg L}^{-1}$  de Bi (III) em tartarato de sódio e potássio  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ , com adições de a- $10 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  de Ni e  $5 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  Co, b- $20 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  de Ni e  $10 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  Co, c- $30 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  de Ni e  $15 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  Co e d- $40 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  de Ni e  $20 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  Co. Deposição de Bi em  $-1,1 \text{ V}$  por 60 s seguido de acumulação em  $-0,8 \text{ V}$  por 200 s. Parâmetros da voltametria: Frequência 30 Hz, amplitude 50 mV e incremento de potencial 4 mV



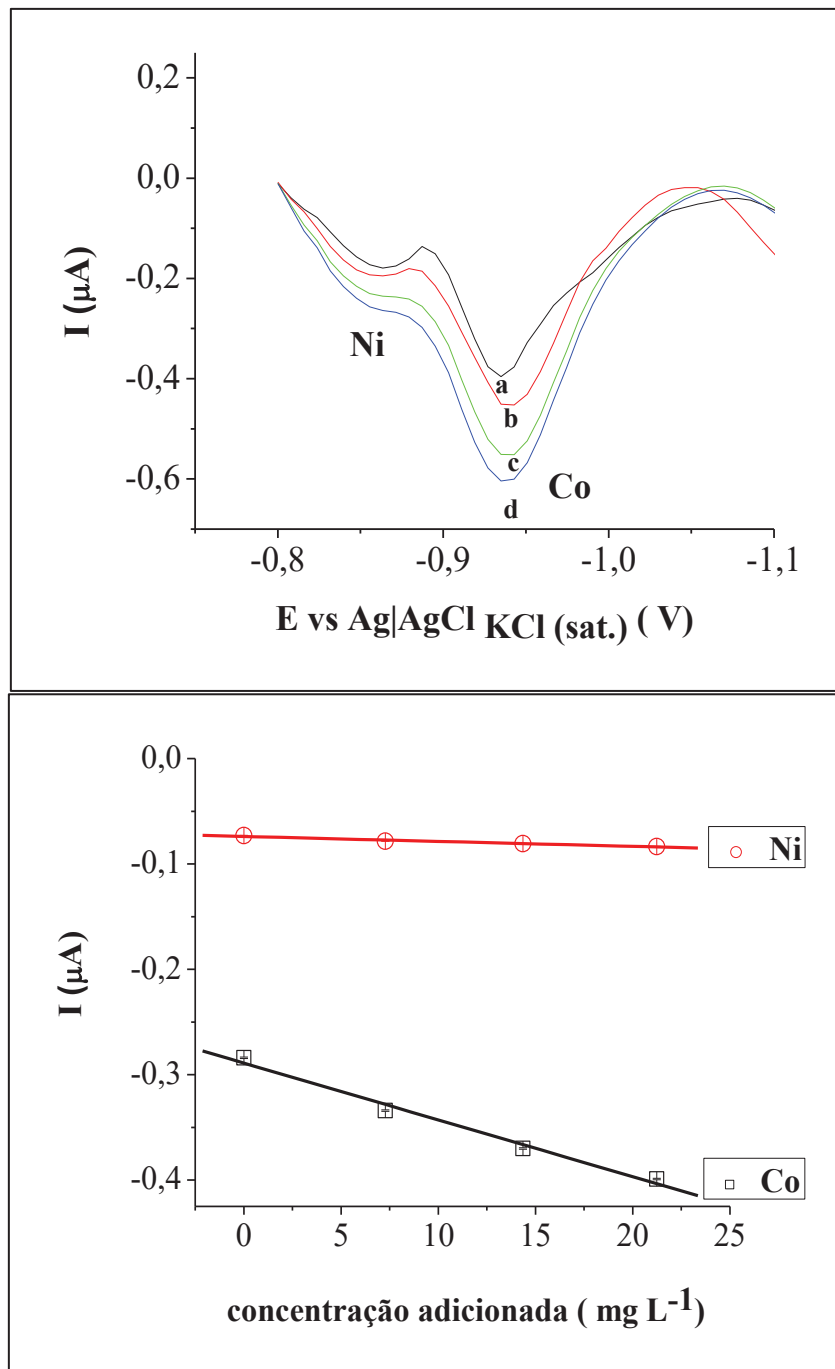


Fonte: Elaborado pelo autor (2021)

A curva de adição de padrão encontrada para Ni  $I = -1,60 \times 10^{-4} [\text{Ni}] - 3,02 \times 10^{-6}$  apresentou bom coeficiente de correlação de  $R^2 = -0,996$ , e a curva para o cobalto  $I = -2,59 \times 10^{-4} [\text{Co}] - 5,85 \times 10^{-7}$ , também apresentou bom coeficiente de correlação  $R^2 = -0,995$ .

Para as soluções de saliva comercial, o método desenvolvido foi aplicado e o voltamograma bem como as curvas de adição de padrão podem ser observados na Figura 23.

Figura 23 - Voltamogramas e curvas de adição de padrão da solução de saliva comercial após lixiviação de 1 dia. Composição da célula: tampão amônio  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  pH 9,7,  $7 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  de DMG,  $10 \text{ mg L}^{-1}$  de Bi (III) em tartarato de sódio e potássio  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ , com adições de a- $7 \mu\text{g L}^{-1}$  de Ni e Co, b- $14 \mu\text{g L}^{-1}$  de Ni e Co, c- $21 \mu\text{g L}^{-1}$  de Ni e Co e d- $28 \mu\text{g L}^{-1}$  de Ni e Co. Deposição de Bi em  $-1,1 \text{ V}$  por  $60 \text{ s}$  seguido de acumulação em  $-0,8 \text{ V}$  por  $150 \text{ s}$ . Parâmetros da voltametria: Frequência  $20 \text{ Hz}$ , amplitude  $10 \text{ mV}$  e incremento de potencial  $8 \text{ mV}$



Para as soluções de saliva comercial, o perfil do voltamograma apresentou uma resolução diferente (menos definição) que o perfil em meio aquoso. Os sinais de redução de Ni e Co nas soluções de saliva foram observados em -0,95 V e -0,85 V, respectivamente, diferente dos observados para as amostras de bráquetes que foram próximos de -1,0 e -1,1 V, respectivamente. A intensidade da corrente de redução dos analitos foi bem menor na amostra de saliva, não ultrapassando -0,3  $\mu\text{A}$  para o Ni e -0,7  $\mu\text{A}$  para o Co, ao contrário do observado nas amostras de bráquetes, que chegaram a -10  $\mu\text{A}$  e -6  $\mu\text{A}$  para Ni e Co, respectivamente. Novamente o meio mais complexo de saliva comercial pode ter influenciado no deslocamento de potencial para regiões menos negativas, além da perda de resolução e intensidade dos sinais. As curvas de adição de padrão para Ni  $I = -4,72 \times 10^{-10} [\text{Ni}] - 7,38 \times 10^{-8}$  e para Co  $I = -5,38 \times 10^{-7} [\text{Co}] - 2,89 \times 10^{-9}$  apresentaram bons coeficientes de correlação  $R^2 = -0,984$  e  $R^2 = -0,994$ , respectivamente.

Após todas as análises terem sido realizadas, foi possível construir as Tabelas 11 e 12, com os resultados dos conteúdos totais de Ni e Co nas amostras de bráquetes de aparelhos ortodônticos fixos e dos valores encontrados na saliva comercial após os processos de lixiviação em diferentes períodos.



Tabela 11 - Resultados de Ni e Co nas amostras de bráquetes de aparelhos ortodônticos fixos por voltametria de redissolução adsortiva e ICP-MS

Amostras	Ni		Co	
	Voltametria ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	ICP- MS ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Voltametria ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	ICP- MS ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )
*Controle	< LD	< LD	< LD	< LD
1	141,15 $\pm$ 0,01	159,77 $\pm$ 0,02	5,43 $\pm$ 0,01	4,88 $\pm$ 0,01
2	30250 $\pm$ 2	23773 $\pm$ 2	190,90 $\pm$ 0,02	173,9 $\pm$ 1,6
3	23918 $\pm$ 3	27554 $\pm$ 2	261,56 $\pm$ 0,02	218,8 $\pm$ 3,5
4	74690 $\pm$ 2	68885 $\pm$ 4	1067,5 $\pm$ 0,3	1029,7 $\pm$ 0,1
5	32395 $\pm$ 4	34406 $\pm$ 7	223,41 $\pm$ 0,03	240,2 $\pm$ 1,6
6	57025 $\pm$ 1	56821 $\pm$ 1	1077,3 $\pm$ 0,5	908,5 $\pm$ 4,1

\* Controle: Solução de HCl e HNO<sub>3</sub> sem a presença dos braquetes

Fonte: Elaborado pelo autor (2021)

Tabela 12 - Resultados de Ni e Co, por voltametria de redissolução anódica e ICP-MS, após o processo de lixiviação em saliva comercial das seis amostras de bráquetes em diferentes períodos.

Amostras	Ni		Co	
1 dia	Voltametria ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	ICP- MS ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Voltametria ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	ICP- MS ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )
*Controle	< LD	< LD	< LD	< LD
1	42,73 $\pm$ 0,37	41,82 $\pm$ 0,16	0,885 $\pm$ 0,074	0,887 $\pm$ 0,003
2	844,58 $\pm$ 0,21	842,76 $\pm$ 1,41	0,970 $\pm$ 0,004	0,966 $\pm$ 0,003
3	7,28 $\pm$ 0,20	7,82 $\pm$ 0,14	1,06 $\pm$ 0,01	0,867 $\pm$ 0,003
4	9,72 $\pm$ 0,04	8,22 $\pm$ 0,19	< LD	< LD
5	1,61 $\pm$ 0,01	1,47 $\pm$ 0,17	1,11 $\pm$ 0,04	1,017 $\pm$ 0,003
6	193,46 $\pm$ 0,09	178,90 $\pm$ 0,91	1,53 $\pm$ 0,01	1,58 $\pm$ 0,04
Amostras	Ni		Co	
7 dias	Voltametria	ICP- MS	Voltametria	ICP- MS
*Controle	< LD	< LD	< LD	< LD
1	< LD	< LD	< LD	< LD
2	453,56 $\pm$ 1,71	462,69 $\pm$ 0,72	0,279 $\pm$ 0,001	0,292 $\pm$ 0,004
3	< LD	< LD	< LD	< LD
4	< LD	< LD	< LD	0,18 $\pm$ 0,01
5	< LD	< LD	0,515 $\pm$ 0,007	0,487 $\pm$ 0,004
6	276,01 $\pm$ 0,34	259,27 $\pm$ 0,77	0,911 $\pm$ 0,001	0,872 $\pm$ 0,004
Amostras	Ni		Co	

15 dias	Voltametria	ICP- MS	Voltametria	ICP- MS
*Controle	< LD	< LD	< LD	< LD
1	< LD	< LD	< LD	<LD
2	362,61 ± 1,57	355,80 ± 0,96	0,224 ± 0,01	0,227 ± 0,01
3	< LD	<LD	< LD	<LD
4	< LD	< LD	< LD	< LD
5	< LD	< LD	0,32 ± 0,01	0,32 ± 0,01
6	145,52 ± 0,45	148,69 ± 0,16	0,443 ± 0,001	0,407 ± 0,004
Amostras	Ni		Co	
30 dias	Voltametria	ICP- MS	Voltametria	ICP- MS
*Controle	< LD	< LD	< LD	< LD
1	< LD	< LD	< LD	< LD
2	186,07 ± 0,09	228,92 ± 0,13	< LD	< LD
3	< LD	< LD	< LD	< LD
4	< LD	< LD	< LD	< LD
5	< LD	< LD	< LD	< LD
6	< LD	< LD	< LD	< LD

\* Controle: Solução de saliva sem a presença dos braquetes

Fonte: Elaborado pelo autor (2021)

Na Tabela 11 observa-se que foi possível quantificar os analitos de interesse pela técnica de voltametria de onda quadrada após o desenvolvimento do método de análise proposto e pela técnica de ICP-MS. As concentrações de Ni obtidos por voltametria variaram entre 141,2 a 74690  $\mu\text{g g}^{-1}$  e as de Co variaram entre 5,4 a 1077  $\mu\text{g g}^{-1}$ , indicando que as ligas utilizadas na fabricação dos braquetes continham maiores teores de Ni.

Na Tabela 12 foi possível avaliar o processo de lixiviação dos metais em meio de uma saliva comercial com características muito semelhantes à saliva natural, em diferentes períodos. Como o Ni e Co estão naturalmente presentes nas ligas de aço inoxidável, a presença desses metais na saliva seria esperado. O período de 1 dia foi o que apresentou a maior concentração de ambos os metais lixiviados para todas as amostras. Nos períodos seguintes foi observado a diminuição da concentração de ambos os analitos, até que em 30 dias praticamente não foi possível detectar mais a presença de Ni e Co com as técnicas utilizadas, para a maioria das amostras. Somente a amostra 2 ainda apresentou concentrações consideráveis de Ni na saliva comercial, ao final do período avaliado. A presença do metal na saliva comercial após o período de 30 dias indica que o processo de corrosão na superfície da amostra 2 ocorreu de forma mais lenta, necessitando assim, de um período mais prolongado para estabilizar o processo de lixiviação, ao contrário das outras amostras que tiveram uma lixiviação mais evidente ao primeiro contato com a saliva comercial.

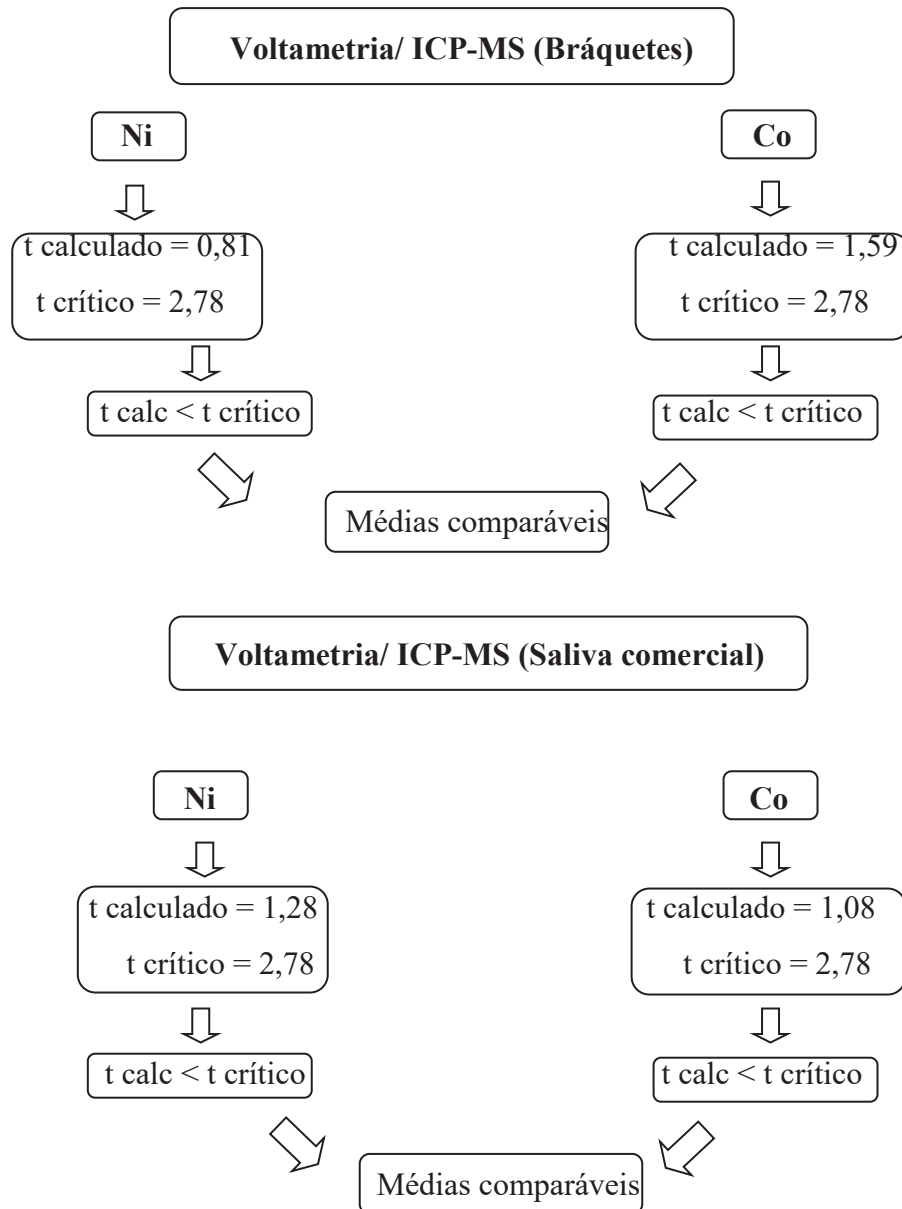
Mesmo tendo sido observados teores dos metais em diferentes períodos de lixiviação, em geral, esses valores não ultrapassaram os limites máximos permitidos de ingestão diária de Ni (100 a 300  $\mu\text{g}$ ) (DWIVEDI; TIKKU; KHANNA; MAURYA *et al.*, 2015) e Co (até 100  $\mu\text{g}$ ) (ALVES; DELLA ROSA, 2003) na dieta. Somente a amostra 2, apresentou quantidades maiores que o permitido no período de 1 dia de lixiviação para o Ni, com quantidades de 844,58  $\mu\text{g}$  em um litro de saliva, como a produção de saliva em um adulto saudável é em torno de 1 litro por dia (DE LIMA; FACUNDO; DE CARVALHO; DA SILVA *et al.*, 2017), pode-se observar que o valor encontrado de Ni seria correspondente a ingestão em um dia.

#### 5.14 TESTE t-STUDENT PARA A COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS DE Ni E Co ENTRE AS TÉCNICAS DE VOLTAMETRIA DE REDISSOLUÇÃO ADSORTIVA E ICP-MS

Para efeito de confirmação dos resultados as amostras foram analisadas pelas técnicas de voltametria de redissolução adsortiva e ICP-MS, com a intenção de comparar os resultados das amostras analisadas pelas duas técnicas, o teste estatístico t-student foi aplicado.

Os valores das análises para níquel e cobalto para as duas técnicas foram bem próximos em valores absolutos (Tabelas 11 e 12). O teste t pareado (Figura 24) foi utilizado para efeito estatístico de comparação a um nível de 95 % de confiabilidade entre os valores obtidos por voltametria e ICP-MS tanto em meio aquoso quanto em meio de saliva comercial.

Figura 24 - Teste t-student para a comparação dos resultados de Ni e Co entre as técnicas de voltametria de redissolução adsortiva e ICP-MS para as amostras de bráquetes e saliva comercial



Fonte: Elaborado pelo autor (2021)

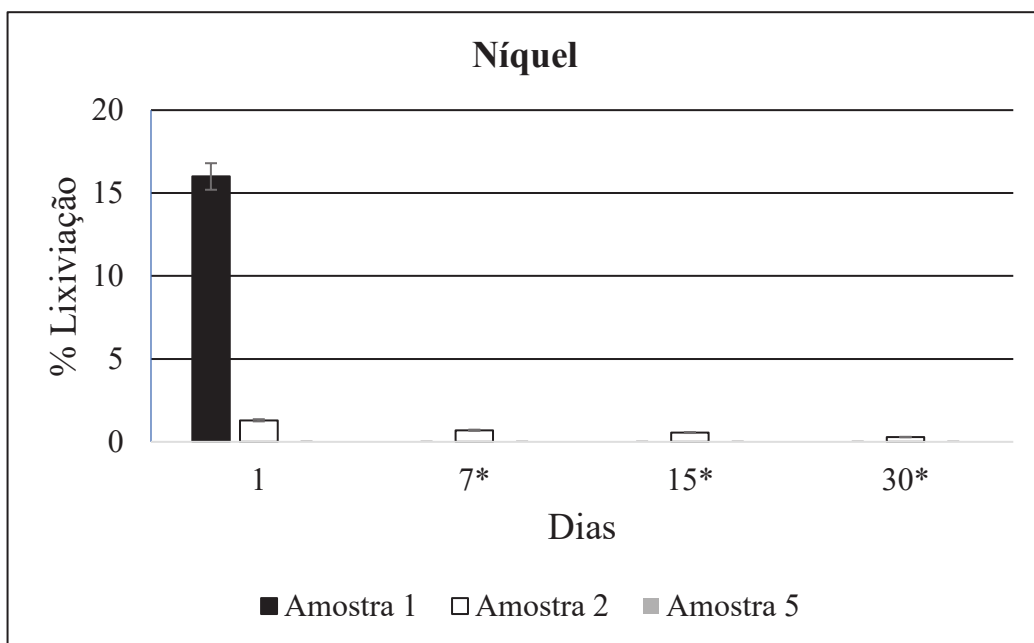
De acordo com o teste estatístico realizado, não há evidências a 95 % de confiabilidade que as médias sejam diferentes, ou seja, tanto os resultados encontrados por ICP-MS quanto os resultados encontrados por voltametria, são comparáveis. É importante ressaltar que o teste t utilizado foi o bilateral que está de acordo com a hipótese nula  $H_0: \mu_1 = \mu_2$   $H_1: \mu_1 \neq \mu_2$ .

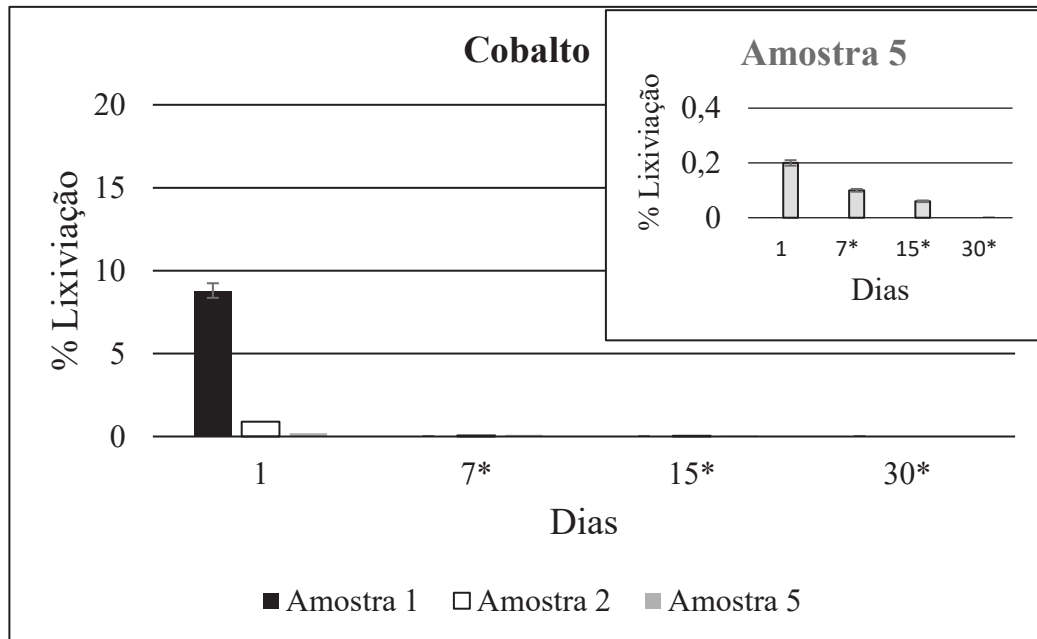
### 5.15 COMPARAÇÃO DAS QUANTIDADES DE Ni E Co LIXIVIADOS NA SALIVA COMERCIAL EM RELAÇÃO AOS CONTEÚDOS TOTAIS NAS AMOSTRAS DE BRÁQUETES

Os teores de Ni e Co lixiviados na saliva comercial foram comparados aos conteúdos totais dos metais encontrados nas amostras de bráquetes, com o intuito de verificar quanto do total dos metais presentes nas ligas dos bráquetes poderiam ser transferidos para a saliva, no processo de lixiviação.

Na Figura 25 estão apresentados alguns gráficos de comparação de três amostras avaliadas para Ni e Co, que foram as que mais apresentaram teores desses metais.

Figura 25 - Gráficos das lixiviações de Ni e Co na saliva comercial em períodos de 1, 7, 15, 30 dias para efeito de comparação com os teores totais das amostras de bráquetes.





\*Um ou ambos os metais não foram detectados

Fonte: Elaborado pelo autor (2021)

Nos gráficos podemos observar que o período de 1 dia, é o que mais apresenta teores lixiviados de ambos os metais, tendo depois desse período um decaimento de lixiviação para todas as amostras. Essa foi uma característica semelhante apresentada pelas amostras estudadas. Esse comportamento já era esperado de acordo com outras abordagens da literatura (DOLCI; MENEZES; SOUZA; DEDAVID, 2008), que demonstram que aos primeiros contatos do material com o ambiente bucal ocorre a maior taxa de lixiviação, em períodos maiores a intensidade da lixiviação tende a diminuir até atingir uma estabilidade, esses fatores podem estar relacionados ao fato de que os metais na superfície do aço inoxidável sofrem corrosão rapidamente nos primeiros dias e após esse período pode ocorrer a formação de outros produtos de corrosão sobre a superfície do material, dificultando a liberação dos metais nos períodos posteriores. A amostra 1 apresentou uma porcentagem de lixiviação de Ni e Co bem significativa no primeiro dia de exposição à saliva, chegando à aproximadamente 20 e 10 %, respectivamente, porém nos períodos subsequentes nenhum teor foi evidenciado. Na amostra 2 os teores de Ni e Co foram observados em praticamente todos os períodos avaliados com reduções de período para período como já comentado, sendo que no último período de 30 dias somente o Ni foi detectado.

Na amostra 5 o Co foi mais lixiviado que o Ni, sendo verificado com a liberação na saliva comercial em diferentes períodos, chegando a 0,2 % do valor total em um dia de lixiviação, como pode ser visto na ampliação do gráfico.

Isso sugere que existem diferenças entre as diversas marcas encontradas no mercado com relação ao tipo de liga utilizada para a confecção das peças dos aparelhos e ao comportamento dessas peças em ambiente bucal.

Importante ressaltar que esses testes foram realizados em condições controladas, enquanto no ambiente bucal as variações de temperatura e pH, atividade de enzimas e condições na dieta (DWIVEDI; TIKKU; KHANNA; MAURYA *et al.*, 2015) podem afetar mais ou menos na corrosão dos materiais odontológicos, causando problemas aos pacientes que apresentam sensibilidades a Ni e Co.

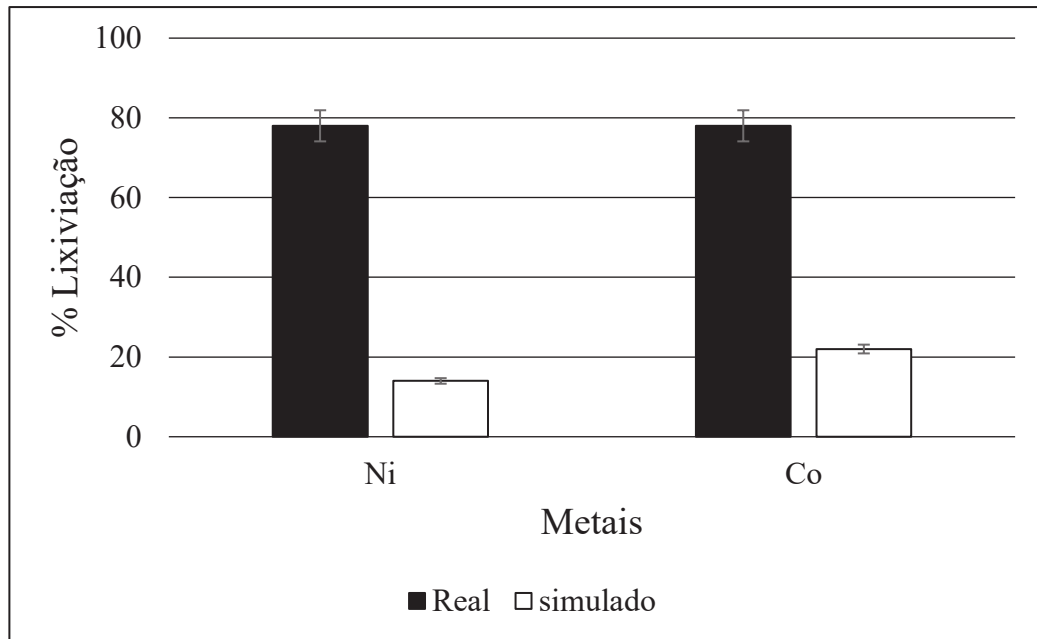
#### 5.16 COMPARAÇÃO DAS QUANTIDADES DE Ni E Co DOS BRÁQUETES NOVOS LIXIVIADOS NA SALIVA COMERCIAL EM RELAÇÃO AOS BRÁQUETS USADOS POR UM PACIENTE ODONTOLÓGICO NO PERÍODO DE 2 ANOS

Para fazer uma comparação mais fidedigna com o que ocorre em ambiente bucal real, bráquetes utilizados por um paciente odontológico no período de 2 anos foram digeridos e analisados por voltametria e os resultados também foram comparados com ICP-MS, essas amostras eram da mesma marca da amostra 1 que foi lixiviada na saliva comercial, tornando possível a comparação.

Os resultados podem ser vistos na Figura 26, apresentada abaixo.



Figura 26 - Valores de lixiviação de uma amostra usada por 2 anos por um paciente odontológico em comparação com a mesma amostra lixiviada em saliva comercial por um período de 30 dias



Fonte: Elaborado pelo autor (2021)

Na Figura 26, é observado que os metais tiveram taxas de lixiviação maiores em ambiente oral real do que em ambiente simulado, o que já era esperado devido a diferença de tempo de permanência das peças em contato com a saliva real e sintética. Ni e Co apresentaram porcentagens de lixiviação de 78 % no ambiente oral real e apenas 14 % para Ni e 22 % para Co no ambiente simulado, o que sugere que a lixiviação em ambiente simulado ocorre de maneira bem mais branda e que possivelmente excede o período avaliado no estudo para esses metais. A presença de outros fatores no ambiente bucal, como temperatura, pH, flora bacteriana, atividade enzimática e presença de cloretos na dieta, podem contribuir para uma maior lixiviação dos metais analisados (HOUSE; SERNETZ; DYMOCK; SANDY *et al.*, 2008; MENEZES; FREITAS; GONÇALVES, 2009).

Apesar da taxa de lixiviação apresentada em ambiente bucal ter sido próxima a 80 %, não foi possível detectar exatamente em que período essa porcentagem foi alcançada. Como o ambiente oral apresenta vários fatores diferentes do ambiente simulado utilizado no estudo, como dito anteriormente, espera-se que a taxa de lixiviação tenha acontecido de forma mais expressiva no início do tratamento e tenha diminuído com o passar do tempo, até não ocorrer mais.

Mesmo o ambiente simulado tendo apresentado taxas de lixiviação mais baixas que em ambiente oral, pode-se observar que mesmo em condições mais simples, a lixiviação ocorre e os valores encontrados podem ser suficientes para causar reações alérgicas em pacientes sensíveis aos metais.

## 6 CONCLUSÃO

A redução eletroquímica dos metais Ni e Co na voltametria de redissolução adsortiva foram apresentados tanto em meio aquoso quanto em meio de saliva comercial. O método de voltametria de redissolução adsortiva desenvolvido para a determinação de Ni e Co utilizando um eletrodo de filme de bismuto foram precisos com coeficiente de variação  $< 5\%$  e com boas exatidões.

As digestões em sistema fechado, assistidas por radiação micro-ondas, para as amostras de bráquetes de aparelhos ortodônticos fixos e a digestão em sistema aberto em chapa de aquecimento para as soluções de saliva comercial, foram apropriadas.

Os limites de detecção (LD) e limites de quantificação (LQ) instrumentais foram adequados para os teores encontrados nas amostras de bráquetes e nas soluções de saliva comercial, tanto empregando a técnica eletroquímica quanto a de ICP-MS.

Os teores de Ni e Co encontrados nas amostras de bráquetes mostram claramente a presença de ambos os metais nas ligas que são utilizadas para a fabricação dos bráquetes dos aparelhos ortodônticos fixos. O Ni está em grande quantidade na maioria das peças, o que sugere a necessidade de uma maior atenção dos pacientes odontológicos que possam ser sensíveis a esse metal.

A comparação dos processos ocorridos na lixiviação com saliva sintética e em ambiente oral real, foram feitos com as peças (utilizada por um paciente odontológico no período de 2 anos). Mesmo assim, a presença dos metais avaliados nas soluções de saliva após a etapa de lixiviação sugere que em ambiente bucal existe grande probabilidade de corrosão desses materiais e a liberação dos mesmos no organismo dos pacientes, o que pode ocasionar reações indesejáveis.

As informações coletadas no estudo da saliva comercial podem ser úteis aos profissionais do setor da ortodontia, pois dessa forma podem informar aos pacientes sobre a presença de metais alergênicos nos materiais utilizados e as possíveis reações que podem causar em pessoas sensíveis.

## 6.1 PERSPECTIVAS

- a) Os procedimentos de análise e lixiviação estabelecidos podem ser aplicados para outras partes dos aparelhos, como fios, contenções e bandas.
- b) Análises de outros metais como Cr, Cd e Pb também poderiam ser monitorados nas peças dos aparelhos após otimização das condições instrumentais e verificação da adequação dos métodos de digestão.
- c) Análises para a especiação do cromo poderiam ser realizadas afim de verificar qual espécie de cromo está presente na saliva.
- d) Utilizar a voltametria para a comparação dos resultados obtidos por ICP-MS para Cd e Pb.
- e) Utilização de materiais de referência para validar a presença de Cd e Pb nas amostras de bráquetes.

## REFERÊNCIAS

- ALEIXO, L. M. Voltametria: conceitos e técnicas. **Revista Chemkeys**, n. 3, p. 1-21, 2003.
- ALVES, A. N. L.; DELLA ROSA, H. V. Exposição ocupacional ao cobalto: aspectos toxicológicos. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, 39, n. 2, p. 129-139, 2003.
- ALVES, G. M.; MAGALHÃES, J. M.; SOARES, H. M. Simultaneous determination of nickel and cobalt using a solid bismuth vibrating electrode by adsorptive cathodic stripping voltammetry. **Electroanalysis**, 25, n. 5, p. 1247-1255, 2013.
- AMINI, F.; BORZABADI FARAHANI, A.; JAFARI, A.; RABBANI, M. In vivo study of metal content of oral mucosa cells in patients with and without fixed orthodontic appliances. **Orthodontics & craniofacial research**, 11, n. 1, p. 51-56, 2008.
- ARRUDA, M. A. Z.; SANTELLI, R. E. Mecanização no preparo de amostras por microondas: o estado da arte. **Química Nova**, 20, n. 6, p. 638-643, 1997.
- AUCÉLIO, Ricardo Queiroz. **Desenvolvimento de métodos eletroanalíticos para a determinação de fungicidas da classe das estrobilurinas utilizando eletrodos de filme de bismuto e de diamante dopado com boro**. 2014. Tese (Doutorado em Química) PUC-Rio. Rio de Janeiro, 2014.
- BALAMURUGAN, A.; RAJESWARI, S.; BALOSSIER, G.; REBELO, A. *et al.* Corrosion aspects of metallic implants—An overview. **Materials and Corrosion**, 59, n. 11, p. 855-869, 2008.
- BARCELOUX, D. G.; BARCELOUX, D. Cobalt. **Journal of Toxicology: Clinical Toxicology**, 37, n. 2, p. 201-216, 1999a.
- BARCELOUX, D. G.; BARCELOUX, D. Nickel. **Journal of Toxicology: Clinical Toxicology**, 37, n. 2, p. 239-258, 1999b.
- BAŚ, B.; WĘGIEL, K.; JEDLIŃSKA, K. The renewable bismuth bulk annular band working electrode: fabrication and application in the adsorptive stripping voltammetric determination of nickel (II) and cobalt (II). **Analytica chimica acta**, 881, p. 44-53, 2015.
- BAXTER, L. A.; BOBROWSKI, A.; BOND, A. M.; HEATH, G. A. *et al.* Electrochemical and spectroscopic investigation of the reduction of dimethylglyoxime at mercury electrodes in the presence of cobalt and nickel. **Analytical chemistry**, 70, n. 7, p. 1312-1323, 1998.
- BERNARDELLI, Jossy Karla Brasil. **Preparo e caracterização de eletrodos compósitos a base de carbono, bismuto e poliuretano para determinação de metais**. 2009. -, Dissertação de Mestrado, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Paraná. 2009
- BOBROWSKI, A.; ZARĘBSKI, J. Catalytic systems in adsorptive stripping voltammetry. **Electroanalysis: An International Journal Devoted to Fundamental and Practical Aspects of Electroanalysis**, 12, n. 15, p. 1177-1186, 2000.

BOCCA, B.; FORTE, G.; PETRUCCI, F.; CRISTAUDO, A. Levels of nickel and other potentially allergenic metals in Ni-tested commercial body creams. **Journal of pharmaceutical and biomedical analysis**, 44, n. 5, p. 1197-1202, 2007.

BURROWS, D. Contact allergens--what's new? Metals. **Clinics in dermatology**, 15, n. 4, p. 505, 1997.

CABRAL, Serena. **Saliva natural vs saliva artificial: Composição bioquímica**. 2012 Monografia. Faculdade de Medicina Dentária, Universidade do Porto, 2012.

CARBÓ, H. M. Aços Inoxidáveis: aplicações e especificações. **São Paulo: ArcelorMittal Inox Brasil**, 2008.

CHARLETON, K.; BUFFIE, T.; GOLTZ, D. M. Low power electrocorrosion for sample preparation: Identification of metals in alloys. **Talanta**, 74, n. 1, p. 7-13, 2007.

CLARKSON, T. W.; MAGOS, L.; MYERS, G. J. The toxicology of mercury—current exposures and clinical manifestations. **New England Journal of Medicine**, 349, n. 18, p. 1731-1737, 2003.

DA SILVA JÚNIOR, E. D.; SETTE, I. M. F.; DE FARIAS BELÉM, L.; JANEIRO, D. I. *et al.* Isotretinoína no tratamento da acne: riscos x benefícios. **Revista Brasileira de Farmácia**, 90, p. 3, 2009.

DE LIMA, E. D. A.; FACUNDO, A. G. L.; DE CARVALHO, A. C. L.; DA SILVA, E. B. *et al.* Saliva e Hidratação: Importância da quantidade e da qualidade da saliva para manutenção da condição bucal satisfatória em pacientes com paralisia cerebral. **Revista Campo do Saber**, 3, n. 1, 2017.

DE MENEZES, L. M.; FREITAS, M. P. M.; GONÇALVES, T. S. Biocompatibilidade dos materiais em Ortodontia: mito ou realidade. **Revista Dental Press de Ortodontia e Ortopedia Facial**, 14, n. 2, 2009.

DE MENEZES, L. M.; QUINTÃO, C. C. A. The release of ions from metallic orthodontic appliances. **Seminars in Orthodontics**, 16, n. 4, p. 282-292, 2010.

DE SOUZA, Sérgio Augusto. **Composição química dos aços**. Edgard Blücher, 2006.

DIAZ-ARNOLD, A. M.; MAREK, C. A. The impact of saliva on patient care: A literature review. **The Journal of prosthetic dentistry**, 88, n. 3, p. 337-343, 2002.

DOLCI, G. S.; MENEZES, L. M. d.; SOUZA, R. M. d.; DEDAVID, B. A. Biodegradation of orthodontic brackets: in vitro ion release. **Revista Dental Press de Ortodontia e Ortopedia Facial**, 13, n. 3, p. 77-84, 2008.

DUARTE, I.; AMORIM, J. R.; PERÁZZIO, E. F.; JUNIOR, R. S. Dermatite de contato por metais: prevalência de sensibilização ao níquel, cobalto e cromo [Metal contact dermatitis:

prevalence of sensitization to nickel, cobalt and chromium]. **Anais Brasileiros de Dermatologia**, 80, n. 2, p. 137-142, 2005.

DWIVEDI, A.; TIKKU, T.; KHANNA, R.; MAURYA, R. P. *et al.* Release of nickel and chromium ions in the saliva of patients with fixed orthodontic appliance: An in-vivo study. **National journal of maxillofacial surgery**, 6, n. 1, p. 62, 2015.

ECONOMOU, A. Bismuth-film electrodes: recent developments and potentialities for electroanalysis. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, 24, n. 4, p. 334-340, 2005.

ELIADES, T.; ATHANASIOU, A. E. In vivo aging of orthodontic alloys: implications for corrosion potential, nickel release, and biocompatibility. **The Angle Orthodontist**, 72, n. 3, p. 222-237, 2002.

ELIADES, T.; PRATSINIS, H.; KLETSAS, D.; ELIADES, G. *et al.* Characterization and cytotoxicity of ions released from stainless steel and nickel-titanium orthodontic alloys. **American Journal of Orthodontics and Dentofacial Orthopedics**, 125, n. 1, p. 24-29, 2004.

FACCIONI, F.; FRANCESCHETTI, P.; CERPELLONI, M.; FRACASSO, M. E. In vivo study on metal release from fixed orthodontic appliances and DNA damage in oral mucosa cells. **American Journal of Orthodontics and Dentofacial Orthopedics**, 124, n. 6, p. 687-693, 2003.

FERNÁNDEZ-MIÑANO, E.; ORTIZ, C.; VICENTE, A.; CALVO, J. L. *et al.* Metallic ion content and damage to the DNA in oral mucosa cells of children with fixed orthodontic appliances. **Biometals**, 24, n. 5, p. 935, 2011.

FERREIRA, José Tarcísio Lima. **Avaliação da resistência à corrosão de materiais metálicos utilizados em aparelhos ortodônticos fixos**. 2005. Tese (Doutorado em ciências)-Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.

FERREIRA, T. P.; DE SOUSA, R. A.; LOWINSOHN, D. Simultaneous determination of Pb and Cd in low-cost jewelry using differential pulse voltammetry. **Analytical Methods**, 8, n. 45, p. 8028-8032, 2016.

GÖLZ, L.; KNICKENBERG, A. C.; KEILIG, L.; REIMANN, S. *et al.* Nickel ion concentrations in the saliva of patients treated with self-ligating fixed appliances: a prospective cohort study. **Journal of Orofacial Orthopedics/Fortschritte der Kieferorthopädie**, 77, n. 2, p. 85-93, 2016.

GOYER, R. A.; CLARKSON, T. W. **Toxic effects of metals**. Casarett & Doull's Toxicology. The Basic Science of Poisons, Fifth Edition, Klaassen, CD [Ed]. McGraw-Hill Health Professions Division, 1996.

GRAVINA, M. A.; MOTTA, A. T. S. d.; ALMEIDA, M. A. d. O.; QUINTÃO, C. C. A. Fios ortodônticos: propriedades mecânicas relevantes e aplicação clínica. **Revista Dental Press de Ortodontia e Ortopedia Facial**, 9, n. 1, p. 113-128, 2004.

GUTIÉRREZ, A. J.; LOZANO, G.; RUBIO, C.; MARTÍN, V. *et al.* Heavy Metals in Black Crabs in the Atlantic Coast (Tenerife, Spain)—Human Risk Assessment. **CLEAN—Soil, Air, Water**, 45, n. 1, 2017.

HAFEZ, H. S.; SELIM, E. M. N.; EID, F. H. K.; TAWFIK, W. A. *et al.* Cytotoxicity, genotoxicity, and metal release in patients with fixed orthodontic appliances: a longitudinal in-vivo study. **American Journal of Orthodontics and Dentofacial Orthopedics**, 140, n. 3, p. 298-308, 2011.

HOUSE, K.; SERNETZ, F.; DYMOCK, D.; SANDY, J. R. *et al.* Corrosion of orthodontic appliances—should we care? **American journal of orthodontics and dentofacial orthopedics**, 133, n. 4, p. 584-592, 2008.

HUMPHREY, S. P.; WILLIAMSON, R. T. A review of saliva: normal composition, flow, and function. **The Journal of prosthetic dentistry**, 85, n. 2, p. 162-169, 2001.

HUTTON, E. A.; HOČEVAR, S. B.; OGOREVC, B. Ex situ preparation of bismuth film microelectrode for use in electrochemical stripping microanalysis. **Analytica chimica acta**, 537, n. 1-2, p. 285-292, 2005.

HUTTON, E. A.; OGOREVC, B.; HOČEVAR, S. B.; SMYTH, M. R. Bismuth film microelectrode for direct voltammetric measurement of trace cobalt and nickel in some simulated and real body fluid samples. **Analytica chimica acta**, 557, n. 1-2, p. 57-63, 2006.

HUTTON, E. A.; OGOREVC, B.; SMYTH, M. R. Cathodic electrochemical detection of nitrophenols at a bismuth film electrode for use in flow analysis. **Electroanalysis: An International Journal Devoted to Fundamental and Practical Aspects of Electroanalysis**, 16, n. 19, p. 1616-1621, 2004.

HWANG, C.-J.; SHIN, J.-S.; CHA, J.-Y. Metal release from simulated fixed orthodontic appliances. **American Journal of Orthodontics and Dentofacial Orthopedics**, 120, n. 4, p. 383-391, 2001.

IJIMA, M.; ENDO, K.; YUASA, T.; OHNO, H. *et al.* Galvanic corrosion behavior of orthodontic archwire alloys coupled to bracket alloys. **The Angle Orthodontist**, 76, n. 4, p. 705-711, 2006.

KAO, C.-T.; DING, S.-J.; MIN, Y.; HSU, T. C. *et al.* The cytotoxicity of orthodontic metal bracket immersion media. **The European Journal of Orthodontics**, 29, n. 2, p. 198-203, 2007.

KEFALA, G. Economou. A.; Voulgaropoulos, A.; Sofoniou, M. A study of bismuth-film electrodes for the detection of trace metals by anodic stripping voltammetry and their application to the determination of Pb and Zn in tapwater and human hair. **Talanta**, 61, p. 603-610, 2003.

KOROLCZUK, M.; RUTYNA, I.; TYSZCZUK, K. Adsorptive stripping voltammetry of nickel at an in situ plated bismuth film electrode. **Electroanalysis**, 22, n. 13, p. 1494-1498, 2010.



MA, F.; JAGNER, D.; RENMAN, L. Mechanism for the electrochemical stripping reduction of the nickel and cobalt dimethylglyoxime complexes. **Analytical chemistry**, 69, n. 9, p. 1782-1784, 1997.

MARDEGAN, A.; DAL BORGO, S.; SCOPECE, P.; MORETTO, L. *et al.* Simultaneous Adsorptive Cathodic Stripping Voltammetric Determination of Nickel (II) and Cobalt (II) at an In Situ Bismuth-Modified Gold Electrode. **Electroanalysis**, 25, n. 11, p. 2471-2479, 2013.

MARQUES, Cyntia de Oliveira. **OTIMIZAÇÃO DE METODOLOGIA VOLTAMÉTRICA PARA DETERMINAÇÃO DE ALUMÍNIO EM ÁGUAS**. 2017. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Viçosa, 2017.

MARTÍN-CAMEÁN, A.; MOLINA-VILLALBA, I.; JOS, A.; IGLESIAS-LINARES, A. *et al.* Biomonitorization of chromium, copper, iron, manganese and nickel in scalp hair from orthodontic patients by atomic absorption spectrometry. **Environmental toxicology and pharmacology**, 37, n. 2, p. 759-771, 2014.

MENEZES, L. M. d.; FREITAS, M. P. M.; GONÇALVES, T. S. Biocompatibilidade dos materiais em Ortodontia: mito ou realidade? **Revista Dental Press de Ortodontia e Ortopedia Facial**, 14, n. 2, p. 144-157, 2009.

MIKULEWICZ, M.; CHOJNACKA, K.; ZIELIŃSKA, A.; MICHALAK, I. Exposure to metals from orthodontic appliances by hair mineral analysis. **Environmental toxicology and pharmacology**, 32, n. 1, p. 10-16, 2011.

MORFOBOS, M.; ECONOMOU, A.; VOULGAROPOULOS, A. Simultaneous determination of nickel (II) and cobalt (II) by square wave adsorptive stripping voltammetry on a rotating-disc bismuth-film electrode. **Analytica chimica acta**, 519, n. 1, p. 57-64, 2004.

NATARAJAN, M.; PADMANABHAN, S.; CHITHARANJAN, A.; NARASIMHAN, M. Evaluation of the genotoxic effects of fixed appliances on oral mucosal cells and the relationship to nickel and chromium concentrations: an in-vivo study. **American Journal of Orthodontics and Dentofacial Orthopedics**, 140, n. 3, p. 383-388, 2011.

NOBLE, J.; AHING, S.; KARAIKOS, N.; WILTSHIRE, W. Nickel allergy and orthodontics, a review and report of two cases. **British Dental Journal**, 204, n. 6, p. 297, 2008.

NOGUEIRA, A.; KNAPP, G.; KRUG, F.; NOBREGA, J. d. A., 2001, **Digestão de amostra assistida por microondas**. In: CURSO EM ANÁLISE QUÍMICA. Plasmas em química analítica e preparo de ....

ORTIZ, A. J.; FERNÁNDEZ, E.; VICENTE, A.; CALVO, J. L. *et al.* Metallic ions released from stainless steel, nickel-free, and titanium orthodontic alloys: toxicity and DNA damage. **American Journal of Orthodontics and Dentofacial Orthopedics**, 140, n. 3, p. e115-e122, 2011.

- PACHECO, W. F.; SEMAAN, F. S.; DE ALMEIDA, V. G.; RITTA, A. G. S. *et al.* Voltametrias: Uma breve revisão sobre os conceitos. **Revista Virtual de Química**, 5, n. 4, p. 516-537, 2013.
- PAZZINI, C. A.; JÚNIOR, G. O.; MARQUES, L. S.; PEREIRA, C. V. *et al.* Prevalence of nickel allergy and longitudinal evaluation of periodontal abnormalities in orthodontic allergic patients. **The Angle Orthodontist**, 79, n. 5, p. 922-927, 2009.
- PETOUMENOU, E.; ARNDT, M.; KEILIG, L.; REIMANN, S. *et al.* Nickel concentration in the saliva of patients with nickel-titanium orthodontic appliances. **American Journal of Orthodontics and Dentofacial Orthopedics**, 135, n. 1, p. 59-65, 2009.
- RUPPENTHAL, J. E. **Toxicologia**. Santa Mariars: Universidade Federal de Santa Maria, Colégio Técnico Industrial de Santa Maria; Rede Etec Brasil, 128, 2013.
- SAFAROVA, V.; SHAIDULLINA, G.; MIKHEEVA, T.; KUDASHEVA, F. K. *et al.* Methods of sample preparation of soil, bottom sediments, and solid wastes for atomic absorption determination of heavy metals. **Inorganic Materials**, 47, n. 14, p. 1512-1517, 2011.
- SAHOO, N.; KAILASAM, V.; PADMANABHAN, S.; CHITHARANJAN, A. B. In-vivo evaluation of salivary nickel and chromium levels in conventional and self-ligating brackets. **American Journal of Orthodontics and Dentofacial Orthopedics**, 140, n. 3, p. 340-345, 2011.
- SAITO, M. A.; MOFFETT, J. W. Complexation of cobalt by natural organic ligands in the Sargasso Sea as determined by a new high-sensitivity electrochemical cobalt speciation method suitable for open ocean work. **Marine chemistry**, 75, n. 1-2, p. 49-68, 2001.
- SCHMALZ, G.; BROWNE, R. The biological evaluation of medical devices used in dentistry. The influence of the European Union on the preclinical screening of dental materials. **International dental journal**, 45, n. 4, p. 275-278, 1995.
- SILVA, J. B. B. d.; SOUZA, I. G. d.; GERVASIO, A. P. G. Anodic electrodisolution in flow injection system: a fast and efficient alternative for alloys dissolution. **Química Nova**, 23, n. 2, p. 244-250, 2000.
- SOUZA, Klester dos Santos. **Estudo eletroquímico de ligas à base de cobalto-cromo e níquel-cromo**. 2011. Dissertação de mestrado, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.
- SPALJ, S.; ZRINSKI, M. M.; SPALJ, V. T.; BULJAN, Z. I. In-vitro assessment of oxidative stress generated by orthodontic archwires. **American journal of orthodontics and dentofacial orthopedics**, 141, n. 5, p. 583-589, 2012.
- TENOVUO, J. Clinical applications of antimicrobial host proteins lactoperoxidase, lysozyme and lactoferrin in xerostomia: efficacy and safety. **Oral diseases**, 8, n. 1, p. 23-29, 2002.
- VUKOMANOVIC, D. V.; PAGE, J. A.; VANLOON, G. W. Voltammetric reduction of nickel and cobalt dimethylglyoximate. **Analytical chemistry**, 68, n. 5, p. 829-833, 1996.

WANG, J.; LU, J.; HOCEVAR, S. B.; FARIAS, P. A. *et al.* Bismuth-coated carbon electrodes for anodic stripping voltammetry. **Analytical chemistry**, 72, n. 14, p. 3218-3222, 2000.

WANG, J.; LU, J.; HOCEVAR, S. B.; OGOREVC, B. Bismuth-coated screen-printed electrodes for stripping voltammetric measurements of trace lead. **Electroanalysis: An International Journal Devoted to Fundamental and Practical Aspects of Electroanalysis**, 13, n. 1, p. 13-16, 2001.

WATAHA, J. C. Biocompatibility of dental casting alloys: a review. **The Journal of prosthetic dentistry**, 83, n. 2, p. 223-234, 2000.

WATAHA, J. C.; KHAJOTIA, S. S. Effect of pH on element release from dental casting alloys. **The Journal of prosthetic dentistry**, 80, n. 6, p. 691-698, 1998.

YANG, L.; LI, Y.; MA, X.; YAN, Q. Comparison of dry ashing, wet ashing and microwave digestion for determination of trace elements in periostracum serpentis and periostracum cicadae by ICP-AES. **Journal of the Chilean Chemical Society**, 58, n. 3, p. 1876-1879, 2013.

## APÊNDICE A- Determinação de Cr, Cd e Pb por ICP-MS em amostras de bráquetes de aparelhos e saliva comercial

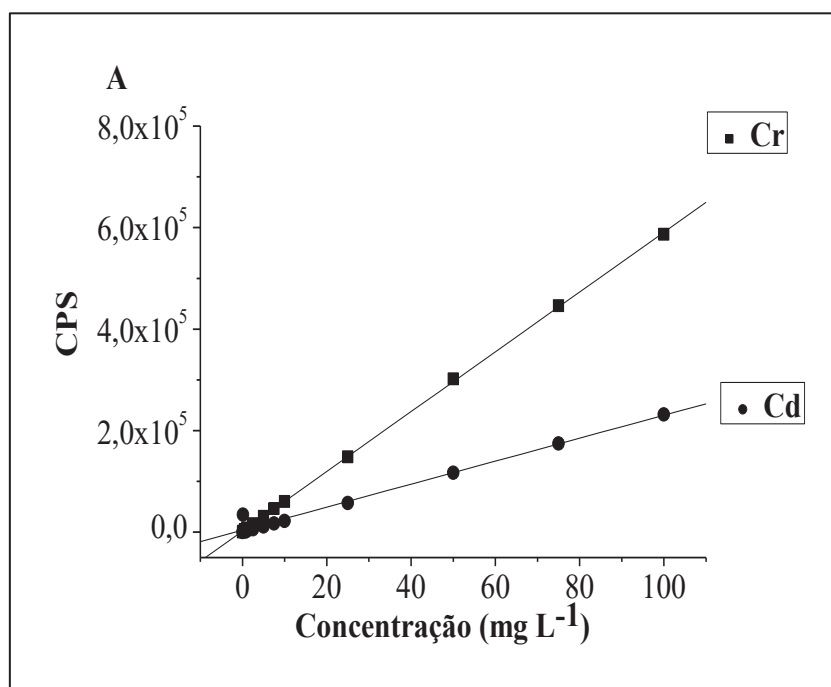
Além dos analitos relatados nesse trabalho, uma avaliação de outros possíveis metais presentes nas peças de bráquetes de aparelhos ortodônticos fixos foi realizada.

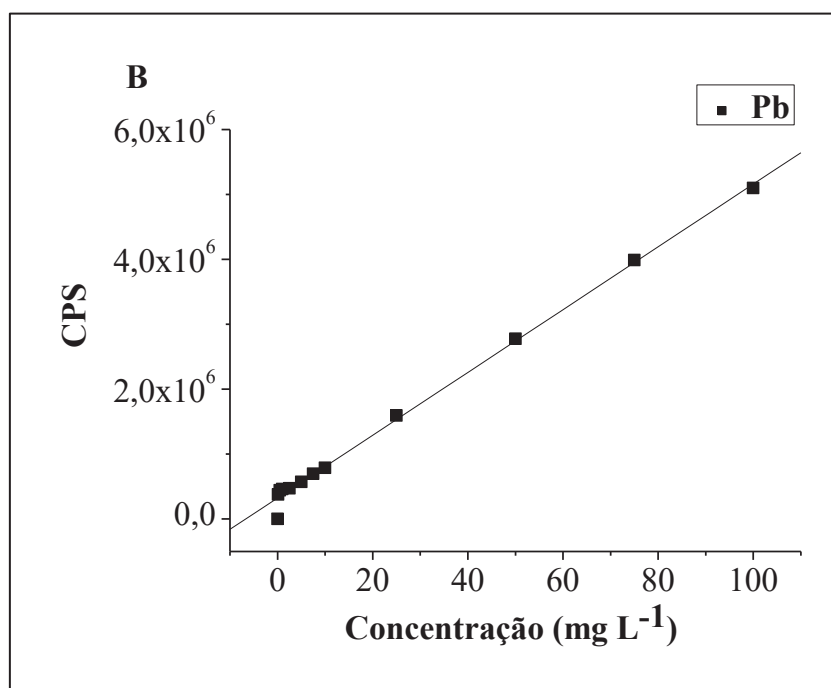
Para isso uma análise por Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS) foi utilizada para a determinação de cromo (Cr), cádmio (Cd) e chumbo (Pb) nas peças e também na saliva comercial após a lixiviação dos bráquetes nas mesmas, de acordo com o item 4.4.

As amostras de bráquetes foram digeridas em micro-ondas de acordo com o item 4.5.1 e a saliva comercial foi tratada de acordo com o procedimento do item 4.5.2.

As curvas analíticas foram construídas em meio de HCl e HNO<sub>3</sub> na faixa de 0,1 a 100 µg L<sup>-1</sup> e podem ser observadas na Figura 27.

Figura 27 - Curvas preparadas em meio de HCl e HNO<sub>3</sub> para análise do A-Cr e Cd B- Pb por ICP- MS.





Fonte: Elaborado pelo autor (2021)

Os limites de detecção e quantificação foram calculados para todos os analitos de acordo com as equações 5 e 6 e podem ser observados na Tabela 13.

Tabela 13 - Limites de detecção e quantificação para Cr, Cd e Pb no ICP-MS

ICP-MS		
	LD	LQ
Cr	$3,60 \times 10^{-5} \text{ mg L}^{-1}$	$2,0 \times 10^{-4} \text{ mg L}^{-1}$
Cd	$3,80 \times 10^{-5} \text{ mg L}^{-1}$	$5,0 \times 10^{-5} \text{ mg L}^{-1}$
Pb	$1,80 \times 10^{-4} \text{ mg L}^{-1}$	$7,12 \times 10^{-4} \text{ mg L}^{-1}$

Fonte: Elaborado pelo autor (2021)

Os valores encontrados para Cr, Cd e Pb foram apropriados para a investigação desses analitos nos bráquetes e na saliva.

Testes de recuperação dos analitos Cr, Cd e Pb nas amostras de bráquetes digeridas por micro-ondas e na saliva comercial digerida por chapa de aquecimento também foram realizados.

Os analitos avaliados nas amostras na técnica de ICP-MS apresentaram boas taxas de recuperação apresentadas na Tabela 14.

Tabela 14 - Resultados da recuperação dos analitos Cr, Cd e Pb nos processos de digestão por micro-ondas. Digestão em meio de HCl e HNO<sub>3</sub> contendo 0,1 g das amostras e 10 mg L<sup>-1</sup> de Cr, Cd e Pb

% de recuperação			
	Cr	Cd	Pb
2	98 %	99 %	99 %
3	99 %	99 %	100 %

Fonte: Elaborado pelo autor (2021)

Para as recuperações em meio de saliva comercial, foi realizada a lixiviação dos bráquetes. Para cada intervalo, um procedimento de recuperação foi realizado adicionando 0,5 mg L<sup>-1</sup> dos metais Cr, Cd e Pb na matriz de saliva e cada procedimento de recuperação foi deixado no banho ultrassônico pelos mesmos períodos de lixiviação dos bráquetes e na mesma temperatura de 36 °C, logo em seguida passaram pelo processo de digestão em chapa de aquecimento, a análise foi realizada por ICP-MS, e os resultados estão apresentados na Tabela 15.

Tabela 15 - Resultados da recuperação dos analitos após o procedimento de lixiviação da saliva comercial em banho ultrassônico e digestão por chapa de aquecimento. Digestão em meio de água régia contendo 0,1 g de solução de saliva comercial e 0,5 mg L<sup>-1</sup> de Cr, Cd e Pb

recuperação após digestão em chapa de aquecimento			
Períodos (dia)	ICP-MS		
	Cr	Cd	Pb
1	98 %	97 %	99 %
7	105 %	99 %	99 %
15	103 %	99 %	100 %
30	98 %	97 %	102 %

Fonte: Elaborado pelo autor (2021)

Os valores de recuperação obtidos para Cr, Cd e Pb foram adequados indicando boa exatidão do método proposto para a análise da saliva comercial.

Os resultados de Cr, Cd e Pb nas amostras de bráquetes e na saliva comercial encontrados para as análises no ICP-MS para Cr, Cd e Pb nas amostras de braquetes e na saliva comercial podem ser vistos nas Tabelas 16 e 17.

Tabela 16 - Resultados para Cr, Cd e Pb nas amostras de bráquetes de aparelhos ortodônticos fixos por ICP-MS

Amostras	Cromo ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Cadmio ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Chumbo ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )
*Controle	< LD	< LD	< LD
1	187084 $\pm$ 25	2,99 $\pm$ 0,01	16,1 $\pm$ 0,2
2	128356 $\pm$ 6	< LD	8,9 $\pm$ 0,3
3	138520 $\pm$ 12	11,2 $\pm$ 0,2	9,9 $\pm$ 0,2
4	165105 $\pm$ 5	< LD	15,3 $\pm$ 0,2
5	150681 $\pm$ 9	< LD	13,3 $\pm$ 0,1
6	132912 $\pm$ 11	< LD	9,7 $\pm$ 0,1

\* Controle: Solução de HCl e HNO<sub>3</sub> sem a presença dos braquetes

Fonte: Elaborado pelo autor (2021)

Como pode-se observar, as ligas de todas as amostras de bráquetes apresentam altos teores de cromo, indicando que as peças são de fato de aço inoxidáveis, que possuem altas quantidades desse metal em suas estruturas (MENEZES; FREITAS; GONÇALVES, 2009). Por outro lado, as concentrações encontradas de cádmio e chumbo são bem inferiores se comparadas ao cromo, uma vez que esses metais não deveriam estar presentes nas ligas dessas peças por se tratarem de metais altamente tóxicos e cumulativos no organismo.

Os resultados dos teores de Cr, Cd e Pb na saliva comercial podem ser vistos na Tabela 17, onde os diferentes períodos de lixiviação são apresentados.

Tabela 17 - Resultados de Cr, Cd e Pb após o processo de lixiviação em saliva comercial das seis amostras de bráquetes em diferentes períodos por ICP-MS

Amostras	Cr ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Cd ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Pb ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )
1 dia			
*Controle	< LD	< LD	< LD
1	73,80 $\pm$ 0,01	1,70 $\pm$ 0,02	23,90 $\pm$ 0,01
2	< LD	< LD	5,40 $\pm$ 0,01
3	36,50 $\pm$ 0,01	1,20 $\pm$ 0,01	9,50 $\pm$ 0,01
4	< LD	< LD	1,90 $\pm$ 0,07
5	< LD	< LD	12,30 $\pm$ 0,01
6	206,10 $\pm$ 0,02	< LD	< LD
7 dias			
*Controle	< LD	< LD	< LD
1	< LD	1,30 $\pm$ 0,01	1,90 $\pm$ 0,01
2	< LD	< LD	4,90 $\pm$ 0,07



3	< LD	0,45 ± 0,01	6,70 ± 0,01
4	< LD	< LD	< LD
5	< LD	< LD	< LD
6	< LD	< LD	< LD
15 dias	Cr (µg L <sup>-1</sup> )	Cd (µg L <sup>-1</sup> )	Pb (µg L <sup>-1</sup> )
*Controle	< LD	< LD	< LD
1	< LD	< LD	< LD
2	< LD	< LD	3,90 ± 0,02
3	< LD	0,07 ± 0,01	4,50 ± 0,01
4	< LD	< LD	< LD
5	< LD	< LD	< LD
6	< LD	< LD	< LD
30 dias	Cr (µg L <sup>-1</sup> )	Cd (µg L <sup>-1</sup> )	Pb (µg L <sup>-1</sup> )
*Controle	< LD	< LD	< LD
1	< LD	< LD	< LD
2	< LD	< LD	< LD
3	< LD	< LD	< LD
4	< LD	< LD	< LD
5	< LD	< LD	< LD
6	< LD	< LD	< LD

\* Controle: Solução de saliva sem a presença dos braquetes

Fonte: Elaborado pelo autor (2021)

Algumas amostras apresentaram valores não detectados para os metais estudados (< LD), principalmente para períodos de lixiviação maiores. Os valores encontrados para a maioria das amostras não excedem os valores diários recomendados na dieta de 50 a 200  $\mu\text{g}$  / dia para o cromo (DWIVEDI; TIKKU; KHANNA; MAURYA *et al.*, 2015). No entanto, a amostra 6 apresentou valores ligeiramente mais altos (206,10  $\mu\text{g}$  / dia por um dia de lixiviação) de ingestão de cromo do que o permitido, o que pode ser preocupante se o indivíduo tiver uma dieta rica nesse elemento e o valor encontrado representar um excesso no corpo. Nos demais períodos de lixiviação, foi observada uma diminuição nas concentrações para todas as amostras.

A ingestão semanal tolerável de cádmio e chumbo no organismo, de acordo com a Autoridade Europeia para a Segurança dos Alimentos (EFSA), é de 2,5  $\mu\text{g}$   $\text{Kg}^{-1}$  de peso corporal por semana e 25  $\mu\text{g}$   $\text{Kg}^{-1}$  de peso corporal por semana, respectivamente (GUTIÉRREZ; LOZANO; RUBIO; MARTÍN *et al.*, 2017). Considerando um adulto de 70 kg, os valores toleráveis de ingestão diária de cádmio e chumbo seriam de 25  $\mu\text{g}$  / dia e 250  $\mu\text{g}$  / dia, respectivamente. Portanto, os valores encontrados na saliva que lixiviam os braquetes ortodônticos não excederam os valores diários toleráveis, cujos valores máximos encontrados foram 1,70  $\mu\text{g}$  para cádmio e 23,90  $\mu\text{g}$  para chumbo. Esses valores representam 6,8 e 9,6% da quantidade total aceitável para esses elementos, respectivamente.

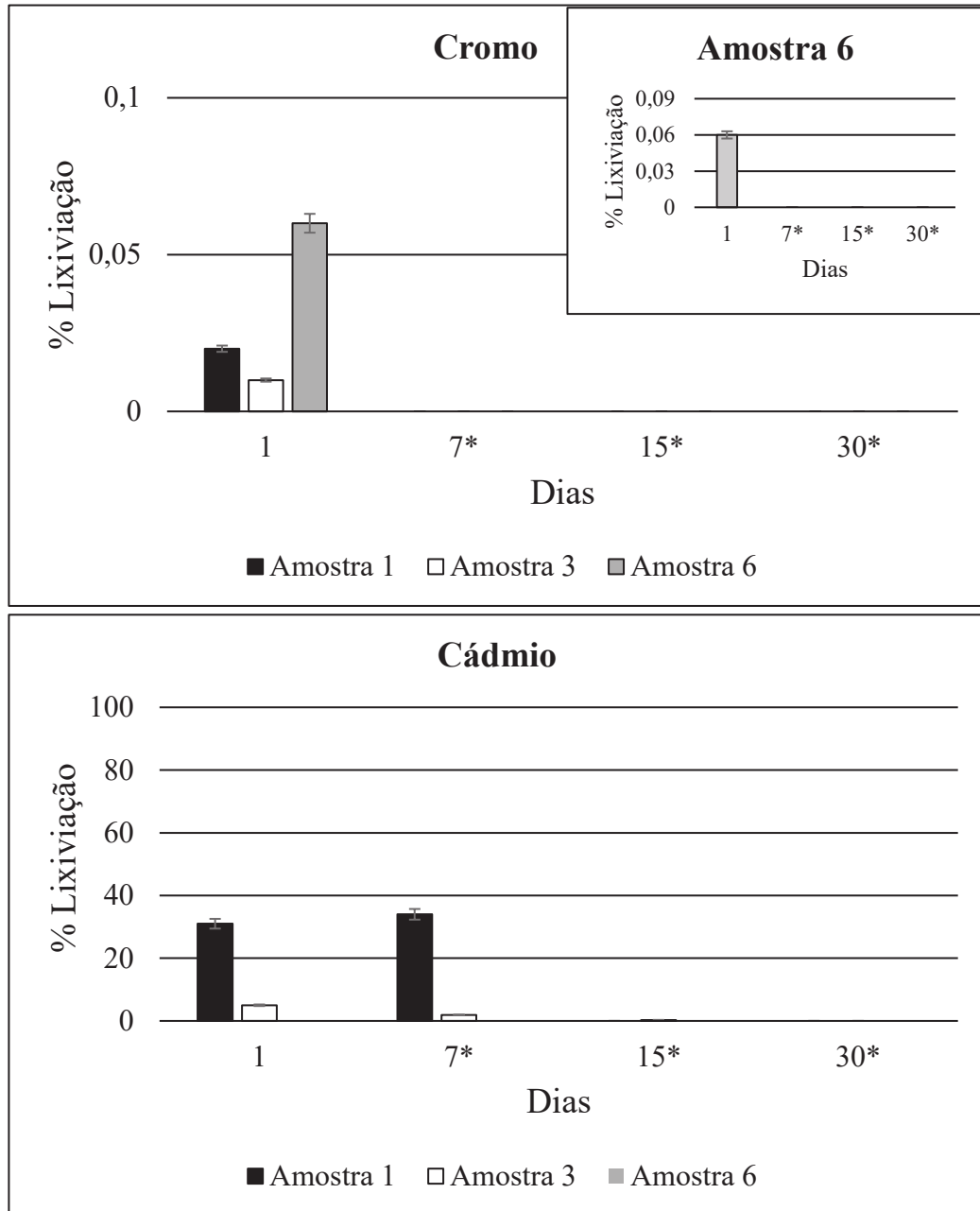
Avaliando todos os resultados foi possível perceber que os metais mais lixiviados para a saliva comercial foram Cd e Pb.

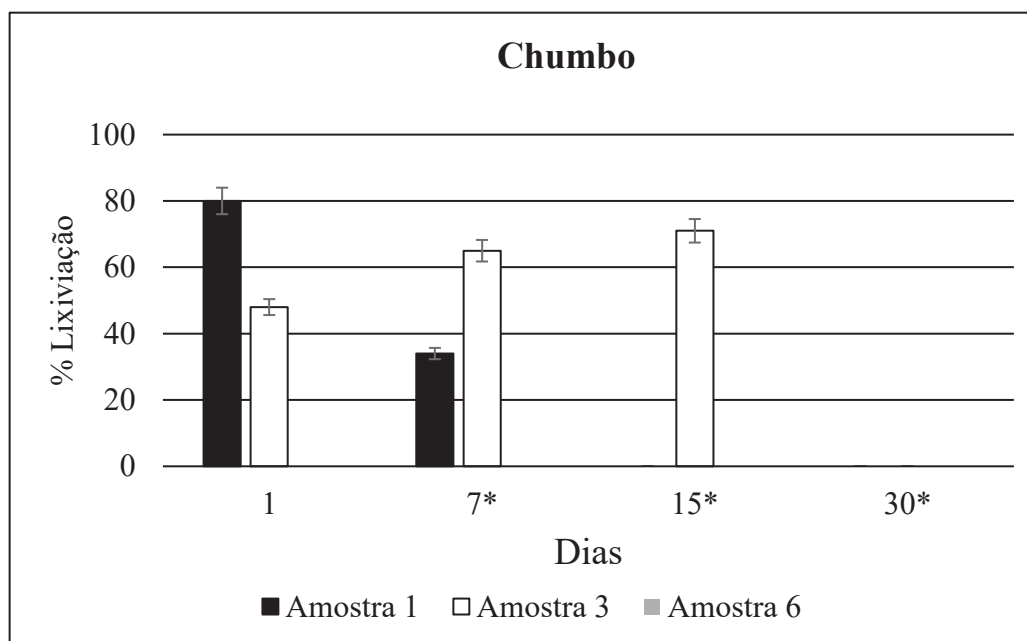
Cádmio e chumbo não são metais que deveriam estar presentes nesse tipo de material portanto a presença na saliva deve ser avaliada com cuidado, principalmente por se tratar de metais bastante tóxicos para o ser humano.

A comparação das quantidades de Cr, Cd e Pb lixiviados na saliva comercial em relação aos conteúdos totais nas amostras de braquetes foi realizada.

Assim, para esses metais as amostras 1, 3 e 6 foram as avaliadas por apresentarem maiores conteúdo desses metais, os gráficos de comparação com o teor total podem ser observados na Figura 28.

Figura 28 - Gráficos das lixiviações de Cr, Cd e Pb na saliva comercial em períodos de 1, 7, 15, 30 dias para efeito de comparação com os teores totais das amostras de bráquetes.





\*Um ou ambos os metais não foram detectados

Fonte: Elaborado pelo autor (2021)

Apesar dos teores de cromo encontrados na saliva comercial em valores absolutos terem sido maiores que os de cádmio e chumbo, quando se compara em relação aos valores totais dos metais nos braquetes dos aparelhos ortodônticos fixos, percebe-se que a lixiviação foi muito mais acentuada para os últimos metais e, por isso, a quantidade deles deve ser o menor possível nesse tipo de material.

A amostra 1 apresentou valores de lixiviação de Cd e Pb em 1 dia de 31 e 80 % do valor total, respectivamente. Em 7 dias esse valor aumentou para 34 % para o cádmio e para o chumbo diminuiu para 34 %, sendo em 15 e 30 dias não mais detectados.

Para a amostra 3, a lixiviação do cádmio na saliva comercial foi equivalente a 5 % do valor total em 1 dia, diminuindo para 2 % em 7 dias e para 0,3 % em 15 dias não sendo mais detectado em 30 dias. Já para o chumbo esse valor foi de 48 % em 1 dia aumentando para 65 % em 7 dias e depois para 71 % em 15 dias, não sendo mais detectado em 30 dias.

Isso demonstra que a lixiviação de Cd e Pb foi bastante significativa nas amostras 1 e 3, sendo que a amostra 1 apresentou cerca de 80 % de lixiviação de chumbo no primeiro dia e a amostra 3 apresentou taxas crescentes de lixiviação de chumbo até o período de 15 dias. Somente em 30 dias que nenhum teor dos metais estudados foi observado em todas as amostras. Apesar dos valores obtidos não ultrapassarem os valores permitidos pelas agências reguladoras (GUTIÉRREZ; LOZANO; RUBIO; MARTÍN et al., 2017), a presença desses metais nas peças

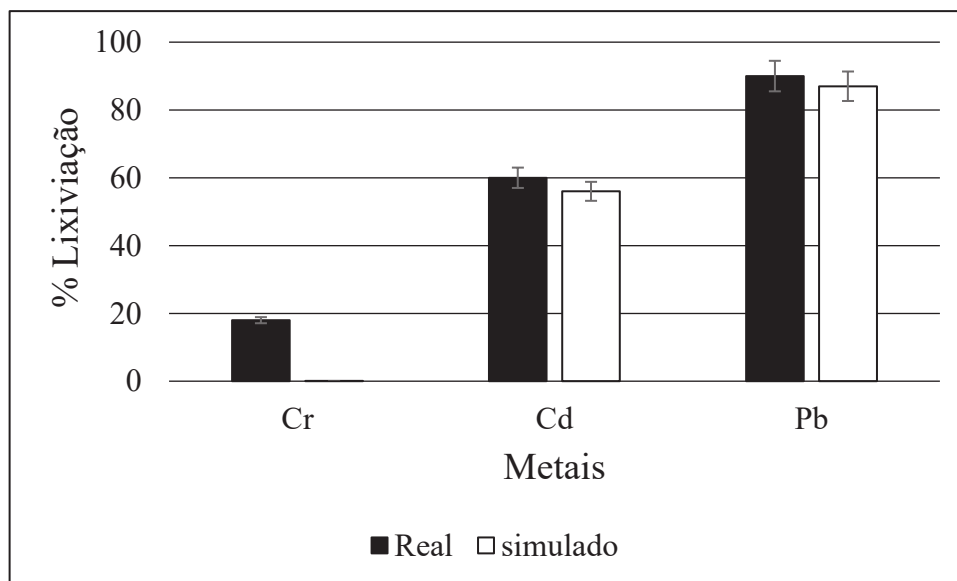
de aparelhos fixos é preocupante, pois são metais com grandes potenciais nocivos à saúde humana.

A amostra 6 foi avaliada com intuito de mostrar os teores de Cr lixiviados na saliva comercial, sendo encontrados cerca de 0,06 % de lixiviação em 1 dia, valor este que foi superior ao máximo de ingestão diária permitida para este metal, que é de 50 a 200  $\mu\text{g}$  / dia (DWIVEDI; TIKKU; KHANNA; MAURYA et al., 2015). Para Cd e Pb nenhum teor foi encontrado nos períodos avaliados para essa amostra.

Como os testes foram realizados em condições simuladas, é importante observar que em ambiente real a corrosão dos materiais pode ser mais ou menos afetada devido à presença de outros fatores como as variações de temperatura e pH, condições salivares, entre outros (DWIVEDI; TIKKU; KHANNA; MAURYA et al., 2015). Logo, dependendo do caso, a lixiviação poderia causar, problemas aos pacientes decorrentes da intoxicação por cádmio e chumbo.

Uma avaliação entre uma amostra real utilizada por um paciente odontológico no período de 2 anos também foi realizada em comparação com a mesma amostra lixiviada em saliva comercial, os resultados são apresentados na Figura 29.

Figura 29 - Valores de lixiviação de Cr, Cd e Pb para uma amostra usada por um período de 2 anos por um paciente odontológico em comparação com a mesma amostra lixiviada em saliva comercial.



Fonte: Elaborado pelo autor (2021)

Na figura 32, é observado que todos os metais tiveram taxas de lixiviação maiores em ambiente oral real que em ambiente simulado, porém para os metais Cd e Pb os valores encontrados em ambiente oral real foram muito próximos aos encontrados em ambiente simulado com valores próximos a 60 % para Cd e 90 % para Pb. Esses valores sugerem que a lixiviação na saliva comercial ocorreu de forma semelhante à saliva natural, porém não é possível especificar em que período a lixiviação ocorreu no ambiente oral real, pois na boca há a contribuição da mastigação e dos alimentos, muitos deles contendo ácidos. Portanto, se a lixiviação ocorrer mais rapidamente *in vivo*, o valor da exposição diária pode ser maior do que o considerado seguro.

Cr apresentou porcentagem de lixiviação de 18 % no ambiente oral real e apenas 0,02 % no ambiente simulado, o que sugere que a lixiviação para esse metal ocorre de forma mais lenta e necessita de períodos mais extensos que o avaliado no estudo.

Esses resultados sugerem que a maior preocupação deve ser direcionada para a lixiviação de Cd e Pb, por se tratarem de metais com maior toxicidade para o organismo, e que teoricamente não deveriam estar presentes em ligas de materiais biocompatíveis. Porém não só estão presentes como seu conteúdo é quase que totalmente liberado para o ambiente oral em um prazo relativamente curto de exposição aos bráquetes, levando a possíveis acúmulos no organismo de pacientes odontológicos.

Logo pode-se concluir que os metais Cd, Pb e Cr foram observados nas peças e lixiviados na saliva sintética, o Cr foi encontrado em grandes quantidades nas peças por ser um metal presente nas ligas de aço inoxidável, porém na saliva pouca quantidade foi lixiviada. Cd e Pb foram encontradas em concentrações baixas nas peças e na saliva sintética, porém o que chamou atenção foi o fato de praticamente todo o conteúdo encontrado nas peças ter sido lixiviado pela saliva sintética em um período inferior a 30 dias, o que sugere que a saliva tem grande influência nos processos de corrosão da peça e lixiviação desses metais.

A comparação dos processos ocorridos na lixiviação com saliva sintética e em ambiente oral real, foram feitos com uma peça utilizada por um paciente odontológico no período de 2 anos e os valores encontrados para Cd e Pb foram muito semelhantes, somente Cr apresentou uma diferença entre os valores. As semelhanças para Cd e Pb indicam que os processos ocorridos na lixiviação dos metais em saliva sintética são bem próximos dos processos ocorridos em ambiente oral real.

Com base nesses resultados pode-se concluir que a presença de metais tais como Cd e Pb deve ser monitorada e avaliada de forma cautelosa nesse tipo de material. E para isso os

métodos de preparo de amostra e análise estabelecidos e propostos nesta tese podem ser utilizados.