

UNIVERSIDADE SAGRADO CORAÇÃO

VITOR HUGO ALVES FERREIRA

**DETERMINAÇÃO POTENCIOMÉTRICA DE ÍONS
FLUORETO UTILIZANDO ELETRODO ÍON
SELETIVO**

BAURU
2014

VITOR HUGO ALVES FERREIRA

**DETERMINAÇÃO POTENCIOMÉTRICA DE ÍONS
FLUORETO UTILIZANDO ELETRODO ÍON
SELETIVO**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao Centro de Ciências
Exatas e Sociais Aplicadas como parte
dos requisitos para obtenção do título
de Bacharel em Química, sob
orientação da Prof.^a Ma. Bárbara de
Oliveira Tessarolli

**BAURU
2014**

Ferreira, Vitor Hugo Alves
F3837d

Determinação potenciométrica de íons fluoreto utilizando eletrodo íon seletivo / Vitor Hugo Alves Ferreira -- 2014.
40f. : il.

Orientadora: Profa. Me. Bárbara de Oliveira Tessarolli.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química) – Universidade do Sagrado Coração – Bauru – SP.

1. Flúor. 2. Dentífrício. 3. Potenciometria. 4. Eletrodo íon seletivo. I. Tessarolli, Bárbara de Oliveira. II. Título.

VITOR HUGO ALVES FERREIRA

**DETERMINAÇÃO POTENCIOMÉTRICA DE ÍONS FLUORETO
UTILIZANDO ELETRODO ÍON SELETIVO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Centro de Ciências Exatas e Sociais Aplicadas como parte dos requisitos para obtenção do título de Bacharel em Química, sob orientação da Prof.^a Ma. Barbara de Oliveira Tessarolli,

Banca examinadora:

Prof.^a Ma. Bárbara de Oliveira Tessarolli

Prof. Dr. Aroldo Geraldo Magdalena

Prof. Dr. Herbert Duchatsch Johansen

Bauru, 24 de Junho de 2014.

Dedico ao meu pai, exemplo de força e caráter, minha mãe por todo amor e dedicação, minha noiva pela paciência e compreensão e aos meus irmãos pelo companheirismo.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por estar sempre comigo, iluminando e guiando meus passos.

Aos meus pais Genivaldo e Ana Isabel, que são a base da minha vida, sempre me apoiando nos momentos difíceis, dando força, carinho, confiança e amor, e ajudando-me a alcançar meus objetivos. Por isso, sou muito grato a vocês, que me possibilitaram todo suporte emocional e financeiro, no decorrer de minha vida.

A minha noiva Natália pela convivência, paciência, carinho, dedicação e por toda parceria com que me acompanhou nessa jornada.

Aos meus irmãos Rodrigo e Danilo, agradeço pela companhia, e momentos de descontração vividos e pelo apoio de cada dia, que nos ajudaram a superar as diferenças e dificuldades.

A orientadora, Professora Bárbara de Oliveira Tessarolli, agradeço o dinamismo, paciência, dedicação, confiança e por acreditar em meu potencial, além de seus conhecimentos e incentivos, que foram fundamentais para a concretização deste trabalho.

Aos meus amigos e colegas de turma, por toda a troca de experiência vivida nesses quatro anos de universidade, pelas alegrias e tristezas compartilhadas.

Enfim, a todos que fizeram parte da minha vida e que contribuíram para o sucesso deste trabalho. Muito obrigado.

"O sucesso nasce do querer, da determinação e persistência em se chegar a um objetivo. Mesmo não atingindo o alvo, quem busca e vence obstáculos, no mínimo fará coisas admiráveis." (José Alencar)

RESUMO

Nas últimas décadas, pode-se observar um declínio da cárie dentária na população, e uma das causas desse declínio, foi à expansão do uso do flúor, seja no abastecimento de água pública ou no uso de dentifrício, sendo este o tema de análise deste trabalho. O dentifrício fluoretado é considerado o método mais simples e racional de uso do flúor, complementando as deficiências mecânicas da escovação e estabelecendo um controle físico-químico no desenvolvimento da cárie dentária. Entretanto, o requisito mínimo para que um dentifrício tenha potencial anticárie é apresentar em sua formulação o fluoreto solúvel e estável com concentração adequada. Diante disso, e considerando a introdução de novos dentifrícios no mercado, o presente estudo propôs uma análise da concentração de flúor em dentifrícios comercializados na cidade de Bauru. Levando-se em consideração o método analítico de potenciometria direta, utilizando um eletrodo específico para íon flúor. O método mostrou-se de grande desempenho em relação à reprodutibilidade.

Palavras-chave: flúor, dentifrício, potenciometria, eletrodo íon seletivo.

ABSTRACT

In recent decades, one can observe a decline in dental caries in the population, and one of the causes of this decline, is expanding the use of fluoride in the water supply is public or dentifrice, this last being the subject of analysis this work. Fluoride toothpaste is considered the simplest and most rational method of fluoride use, complementing the deficiencies of mechanical brushing and establishing a physical - chemical control in the development of dental caries. However, the minimum requirement for an anti-cavity toothpaste has potential is to have a formulation with fluoride in soluble and stable form with appropriate concentration. Given this, and considering the introduction of new toothpastes on the market, this study aimed to analyze the concentration of fluoride toothpastes sold in the city of Bauru. For the analysis, we took into consideration the analytical method of direct potentiometry using a fluoride ion specific electrode.

Keywords: fluoride, dentifrice, potentiometry, ion selective electrode.

Sumário

1	INTRODUÇÃO.....	11
2.	OBJETIVO	12
2.1	Objetivo geral	12
2.2	Objetivo específico	12
3.	REVISÃO GERAL DA LITERATURA.....	13
3.2	Quantificação Analítica	14
4.	DETERMINAÇÃO POTENCIOMÉTRICA	16
4.1	Eletrodos de referência	16
4.2	Eletrodo de Hidrogênio	17
4.3	Eletrodo de Calomelano	18
4.4	Eletrodo de prata/cloreto de prata	19
4.5	Eletrodos indicadores	20
4.6	Eletrodos seletivos de íons	22
4.7	Eletrodos de vidro	23
4.8	Eletrodo seletivo do íon fluoreto	23
5.	MÉTODOS DE ANÁLISE DO ÍON FLUORETO.....	25
5.1	Cromatografia Iônica	25
5.2	Métodos Potenciométricos	26
5.3	Métodos Diretos	27
5.4	Métodos Colorimétricos	28
5.5	Titulações Potenciométricas	29
6.	PARTE EXPERIMENTAL.....	31
6.1	Materiais e Reagentes	31
6.2	Delineamento experimental	32
6.4	Preparo das amostras	33
6.5	Determinação potenciométrica	34
8.	RESULTADOS e DISCUSSÕES	35
9.	CONCLUSÃO.....	38
10.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	39

1 INTRODUÇÃO

A preocupação em cuidar dos dentes remonta às mais antigas civilizações, e entre as práticas mais usadas para a conservação, o uso de dentifrício fluoretado ocupa um papel importante. Este desenvolvido comercialmente pela primeira vez em 1850, nos Estados Unidos, inicialmente na forma de um pó, foi posteriormente modificado para a forma de pasta, dando origem ao “Creme Dentifrício do Dr. Sheffield” (SILVA, R. R, *et al*).

O flúor é considerado o elemento mais eletronegativo em relação a todos os elementos da tabela periódica. É raramente encontrado livre na natureza, e devido a sua alta reatividade forma sais com a maioria dos elementos químicos, sendo assim encontrado na forma iônica de íon fluoreto, denominado fluoreto. Também é encontrado em diversas substâncias e espécies biológicas.

Do ponto de vista fisiológico, o fluoreto é o mais ativo de todos os íons elementares podendo, dependendo da quantidade, causar efeitos benéficos ou nocivos. Com isso, os fluoretos não são essenciais para o crescimento e o desenvolvimento humano, encontrando-se no corpo humano em pequenas concentrações (2,6 mg num adulto) essencialmente nos dentes e ossos (99%) (ALMEIDA, C. M. M, *et al*).

Todavia uma ingestão adequado de fluoretos é essencial, uma vez que previne a carie dentária, mas por outro lado, o consumo excessivo pode ter efeitos nocivos, como por exemplo, a fluorose, uma opacidade do esmalte do dente.

Por isso a necessidade de um controle rigoroso dos níveis de flúor no abastecimento de água potável, nos alimentos e nos produtos de higiene dental, principalmente, dentifrícios, enxaguatório bucal, gel e verniz. Portanto métodos analíticos são de suma importância para quantificação desse íon, uma vez que consegue quantificar de forma exata os níveis de flúor presentes em determinadas substancias.

Vários métodos têm sido desenvolvidos para análise de flúor na atualidade, variando de acordo com a natureza do material a ser analisado e, conseqüentemente, com os diversos íons que possam exercer interferência,

tais como o fosfato, sulfato, alumínio, ferro, zircônio, tório, lantânio, etc (PICCIN, E; FILHO, O. F, 2004).

Dentre os métodos para determinação da concentração de fluoreto, destaca-se a cromatografia iônica, colorimetria, titulação potenciométrica e a potenciometria direta com eletrodo de íon seletivo.

O presente trabalho traz um estudo da determinação de íons fluoreto utilizando a potenciometria direta. Esta consiste na utilização de um eletrodo íon seletivo para medir a concentração de flúor, oferecendo resposta rápida e precisa numa grande faixa de concentração. É sensível para flúor na presença de muitos íons. Nas determinações de fluoretos com eletrodo seletivo deve-se considerar a força iônica e o pH da solução, além da presença de cátions que podem se ligar ao flúor. Portanto, é necessário que a força iônica de todas as amostras e padrões sejam ajustadas, sendo recomendado pH entre 5,0 e 5,5. Nesta faixa, somente cerca de 1% do flúor na solução é ácido fluorídrico (HF) e a concentração de hidroxilas é menor que 1×10^{-8} M ou mol/L, valor muito menor que o limite de detecção do método.

2. OBJETIVO

2.1 Objetivo geral

Estudar o método analítico potenciométrico como ferramenta para análise de íons fluoreto em solução.

2.2 Objetivo específico

Determinar via potenciometria direta a concentração de íons fluoreto, utilizando eletrodo íon seletivo, a fim de quantificar e comparar os resultados com o descrito em embalagens de dentifrício comercializados na cidade de Bauru, São Paulo.

3. REVISÃO GERAL DA LITERATURA

O flúor é um dos elementos químicos que pertencem ao grupo dos halogêneos na Tabela Periódica. É o elemento não metal mais reativo e mais eletronegativo, por isso, é dificilmente encontrado na natureza no seu estado elementar, mas pode ser facilmente encontrado na forma de alguns sais, denominados fluoretos. (Fluorides, 2000 citado por Muteto, 2010)

O fluoreto de sódio é um dos fluoretos mais comuns, apresenta-se na forma de um pó branco ou de cristais incolores, é inodoro e apresenta uma solubilidade em água de 4(g/L) a 15°C. (Fluorides, 2000 citado por Muteto, 2010).

O fluoreto é um elemento encontrado naturalmente em concentrações variáveis na água de abastecimento e no solo. Seu uso apropriado traz benefícios para a integridade óssea e dentária, tendo um impacto relevante sobre a saúde bucal e geral, porém não são essenciais para o crescimento e desenvolvimento humano, mas traz benefícios quando ingerido em quantidade correta, principalmente na prevenção da cárie dentária, pois é capaz de reduzir a sensibilidade do esmalte e da dentina em meio ácido (Buzalaf. M. A. R, 2008).

Portanto, uma ingestão apropriada de fluoreto é benéfica (3 a 4 mg/dia para adultos), uma vez que previne a cárie dentária, contudo, um consumo excessivo pode ter efeitos adversos, como por exemplo, a fluorose, um efeito tóxico crônico, que causa anomalias ou imperfeições, provocando reumatismo permanente e osteoporose. Daí a importância do controle analítico do fluoreto em diversas áreas. (Katsuóka, 1996).

Katsuóka, 1996, os métodos utilizados para a determinação de fluoreto variam de acordo com a natureza do material a ser analisado e, conseqüentemente, com os diversos íons que possam exercer interferências, tais como o fosfato, sulfato, alumínio, ferro, zircônio, tório, lantânio entre outros.

O eletrodo seletivo do íon fluoreto é muitas vezes utilizado para quantificação desses fluoretos. Este eletrodo tem como membrana sensível um cristal de fluoreto de lantânio (LaF_3). Quando este está em contato com uma solução padrão ou amostra contendo íons fluoreto estabelece-se uma diferença de potencial através do cristal, a qual está relacionada com a respectiva

concentração do íon fluoreto. A medição é influenciada pela força iônica, pelo pH e por espécies catiônicas polivalentes. (Figueiredo, et al., 2005).

3.2 Quantificação Analítica

A cromatografia iônica é um método físico-químico de separação. Ela está fundamentada na migração diferencial dos componentes de uma mistura, que ocorre devido a diferentes interações, entre duas fases imiscíveis, a fase móvel e a fase estacionária. A grande variedade de combinações entre fases móveis e estacionárias a torna uma técnica extremamente versátil e de grande aplicação.

O método colorimétrico SPADNS é baseado na reação entre o fluoreto e o corante zircônio. O fluoreto com o corante, dissociando uma porção deste em um complexo aniônico sem cor. A quantidade de fluoreto é inversamente proporcional à cor produzida, ou seja, a cor se torna progressivamente mais clara quando a concentração de fluoreto aumenta.

Na titulação potenciométrica, a medida do potencial de um eletrodo indicador é usada para acompanhar a variação da concentração de uma espécie iônica envolvida na reação, e assim, detectar o ponto de equivalência. A técnica potenciométrica aproveita certas reações para as quais a técnica convencional é impraticável pela falta de indicadores apropriados. Permitindo ainda, determinar sucessivamente vários componentes.

Essa técnica é aplicável a titulações em meio não aquoso e finalmente, ela é facilmente adaptada para ser praticada com instrumental automático, elevando sua exatidão.

A quantificação de íons fluoretos pode ser descrita em algumas técnicas analíticas, dentre elas a potenciométrica.

De acordo com Fernandes e Kubota (2001), a potenciométrica é uma técnica bastante conhecida dos químicos, sendo os eletrodos íons-seletivos (ISE), somente uma pequena parte deste campo da eletroanalítica. A base da potenciométrica foi estabelecida por Nernst, em 1888, descrevendo a origem do potencial de eletrodo entre um metal e uma solução contendo íons deste metal, e o potencial redox entre um metal inerte e uma solução contendo um sistema redox.

Na visão de TROJANOWICZ et al., (1998), citado por Barbosa (2012), a potenciometria é o único método de detecção em química analítica, no qual o sinal analítico é uma função da atividade de uma espécie determinada de acordo com a equação de Nernst. Essa equação nos permite relacionar a ddp (diferença de potencial) gerada entre um eletrodo indicador e um eletrodo de referencia frente á atividade de uma espécie iônica desejada em solução. Essas medidas potenciométricas geralmente são realizadas com o chamado eletrodo de íon-seletivo (ISE).

Fernandes e Kubota (2001) destacam que apesar de a potenciometria ter surgido no fim do século XIX, a era de ouro dos ISE ocorreu a partir de 1957, com os trabalhos teóricos de Eisenman e Nikolski. A primeira grande revolução na construção dos ISE pode ser atribuída a Ross. Em 1966, trabalhando para empresa Orion, ele propôs um novo conceito de eletrodo para cálcio, o de membrana líquida, e posteriormente desenvolveu em conjunto com Frant, o que seria um dos ISE mais empregados mundialmente até hoje, depois do eletrodo de vidro, o eletrodo de fluoreto à base de cristal de LaF_3 .

Dentro deste contexto, Torres; Marzal e Kubota (2005) definem eletrodos íon seletivos (ISE) como sensores eletroquímicos que permitem a determinação potenciométrica da atividade de uma espécie iônica na presença de outros íons.

A Figura 1 abaixo representa, esquematicamente, as composições de um eletrodo de referência.

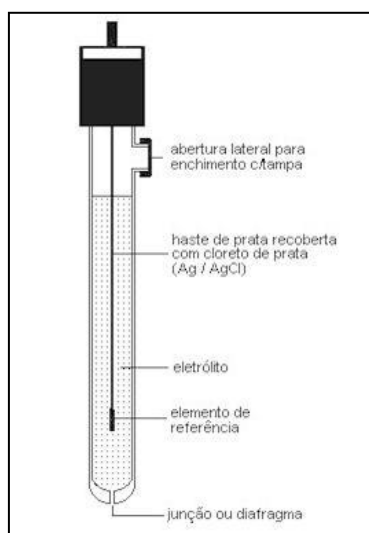


Figura 1: Eletrodo de Ag/ AgCl
Fonte: Filho, O. F, Piccin, E. (2004)

Durante muitos anos as aplicações dos ISE foram limitadas devido aos altos limites de detecção e à baixa seletividade. No entanto, este cenário mudou recentemente com a possibilidade de construir ISE com baixos limites de detecção, tornando-se desta forma viável em aplicações analíticas (Torres; Marzal e Kubota ,2005).

4. DETERMINAÇÃO POTENCIOMÉTRICA

4.1 Eletrodos de referência

A medida potenciométrica sempre é realizada com dois eletrodos, sendo que um deles deve manter um potencial constante e estável em função do tempo, independente das propriedades da solução na qual está imerso. Este eletrodo é denominado de referência, o qual será sempre o fator de comparação do eletrodo indicador (SKOOG *et al.*, 2010).

Um bom eletrodo de referência deve ser de fácil preparação, fornecer valores de potencial reprodutíveis e exatos, preferencialmente por longos períodos de tempo, permanecendo inalterável quando da passagem de corrente de pequena intensidade, os eletrodos mais utilizados como referência são o de Calomelanos saturado e o de Ag/ AgCl (GONÇALVES, 2001)

O eletrodo de Ag/AgCl apresenta algumas vantagens em relação ao de calomelano, como baixa histerese e pequeno coeficiente de temperatura. O eletrodo de calomelano saturado, assim como o de Ag/AgCl, responde à atividade do íon cloreto, porém o íon cloreto pode interferir em algumas medidas, nesse caso, uma ponte salina com uma solução que não apresente problemas de interferência pode ser usada ou um eletrodo de dupla junção (SKOOG *et al.*, 2010).

Embora tenham sido propostos e estudados muitos eletrodos de referência ainda não se conseguiram um que satisfaça todos os requisitos de reprodutibilidade, baixo custo e que permaneça inalterável, mais certamente os mais usados, são os de prata-cloreto de prata, cloreto de potássio e os de mercúrio-cloreto mercurioso (eletrodos de calomelanos).

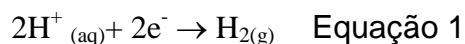
4.2 Eletrodo de Hidrogênio

Segundo Vogel, A. I (2012), todos potenciais de eletrodo são registrados em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio, e este eletrodo deve ser considerado como um eletrodo primário de referência. É um eletrodo de platina cercado por um tubo por onde circula hidrogênio, que entra por um orifício lateral e escapa pelo fundo através da solução. A preparação e o uso do eletrodo de hidrogênio podem ser descrita da seguinte maneira, os íons hidrogênio da solução entram em equilíbrio com o hidrogênio gasoso mediante ao negro de platina; ele absorve o hidrogênio e atua cataliticamente.

A superfície pode ser uma folha de papel de 1 cm quadrado de área total, mas um fio de platina com 1 cm de comprimento e 0,3 mm de diâmetro é quase sempre satisfatório (VOGEL, A. I, 2012).

Ao ser utilizado como eletrodo padrão, o eletrodo de hidrogênio opera numa solução com os íons hidrogênio proveniente do HCl numa atividade constante (unitária), e com o gás hidrogênio na pressão de 1 bar.

A equação 1 mostra a reação de meia célula para o eletrodo de Hidrogênio:



Embora o eletrodo primário de hidrogênio seja o eletrodo primário de referência, tem diversas desvantagens, que incluem a dificuldade de preparação e de operação satisfatória, sendo raramente usado porque o depósito de negro de platina é facilmente envenenado por substâncias como mercúrio e sulfeto de hidrogênio, íons cianeto e por muitas substâncias tensoativas, como as proteínas. Na prática, portanto, são preferidos eletrodos padrão subsidiários, que podem ficar permanentemente montados e que estão sempre disponíveis para o uso imediato, o mais comum entre estes eletrodos padrão são o eletrodo de calomelanos e o eletrodo de prata-cloreto de prata (VOGEL, A. I, 2012).

4.3 Eletrodo de Calomelanos

Destes eletrodos, o eletrodo de calomelano saturado é o mais usado, em grande parte pelo efeito supressor dos potenciais de junção líquida proporcionado pela solução saturada do cloreto de potássio. No entanto, sua desvantagem é que o potencial varia com a temperatura devido às diferenças de solubilidade do sal e o restabelecimento do potencial estável pode ser lento. São, porém os mais aplicados em Química Analítica e em todos os trabalhos onde não haja variações substanciais na temperatura durante o processo de medição, ou em que tal não tenha muito sentido (GONÇALVES, 2001).

Assim os potenciais dos eletrodos decimolar e molar são menos afetados pela modificação de temperatura, e estes dois eletrodos são os preferidos nos casos em que se precisa de valores exatos dos potenciais eletródicos (SKOOG *et al.*, 2010).

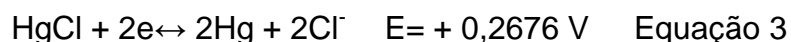
Para Denney e Thomas (2012), em virtude da facilidade de preparação e constância de seu potencial, o eletrodo de calomelano é um dos eletrodos de referência mais utilizados. Na meia-célula de calomelanos, mercúrio e calomelano (cloreto de mercúrio (I)) estão cobertos com cloreto de potássio em concentração conhecida. Os eletrodos são conhecidos como o eletrodo de calomelano decimolar, o eletrodo de calomelano molar e o eletrodo calomelano saturado e seus potenciais em relação ao eletrodo de hidrogênio são 0,3358 V, 0,2824 V e 0,2444 V, respectivamente.

A equação 2 mostra a reação de meia célula para o eletrodo de calomelano:



onde x representa a concentração de cloreto de potássio na solução.

A reação final para o eletrodo de calomelano é dada pela equação 3



O potencial deste elemento vem $E = E - 0,05915 \log (\text{Cl}^-)$ a 25°C pelo qual depende da concentração em íons cloreto, ou seja, da concentração da

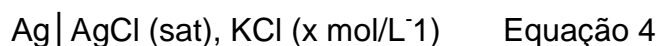
solução de cloreto de potássio, visto que o cloreto mercurioso tem um produto de solubilidade bastante baixo (GONÇALVES, 2001)

4.4 Eletrodo de prata/cloreto de prata

Tão importante como o eletrodo de hidrogênio e o de calomelano é o eletrodo de prata/ cloreto de prata.

É constituído por um fio de prata revestido de uma camada de cloreto de prata imerso numa solução de KCl de concentração conhecida e saturada com AgCl, isto é conseguido pela a adição de duas ou três gotas de nitrato de prata 0,1 M á solução, garantindo que o revestimento de AgCl não se dissolve uma vez que ele é apreciavelmente solúvel em KCl concentrado (SKOOG et al., 2010).

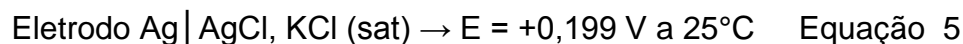
A reação do eletrodo de prata/ cloreto de prata pode ser representada pela equação 4.



A resposta do eletrodo é baseada na seguinte reação:



O potencial do eletrodo de prata/cloreto de prata depende da atividade do íon cloreto expressa na equação 5.



O eletrodo encontrado comercialmente é semelhante ao eletrodo de calomelano com substituição do eletrodo de mercúrio por prata e calomelano por cloreto de prata (VOGEL, A. I, 2012).

A tabela abaixo fornece os potenciais de alguns eletrodos mais comuns, juntamente com o efeito da temperatura sobre os eletrodos mais importantes.

Tabela 1: Potenciais de eletrodos de referências comuns

Eletrodo	Potencial vs SHE (V)			
	15°	20°	25°	30°
Calomelano				
KCl sat (SCE)	0,2512	0,2477	0,2444	0,2409
1,0 M KCl	0,2852	0,2838	0,2824	0,281
0,1 M KCl	0,3365	0,336	0,3358	0,3356
Sulfato de mercúrio (I)				
K ₂ SO ₄ sat			0,656	
0,05 M H ₂ O			0,68	
Prata-cloreto de prata				
KCl Sat	0,2091	0,204	0,1989	0,1939
1,0 M KCl			0,2272	
0,1 M KCl			0,2901	

Fonte: Skoog et al., 2010; p. 556
Adaptado pelo autor

4.5 Eletrodos indicadores

De um modo geral, a maioria dos métodos eletroquímicos utiliza um eletrodo indicador, cujo potencial é de interesse, e um eletrodo de referência cuja função é manter um potencial o mais constante possível (GONÇALVES, 2001).

Para (Skoog *et al.*, 2010) o eletrodo indicador geralmente interage com uma espécie de interesse na solução, desenvolvendo um potencial de interface, que reflete a sua concentração.

Em acordo com, Vogel, A. I (2012), afirma que o eletrodo indicador de uma célula é o eletrodo cujo potencial depende da atividade, da concentração, de uma espécie iônica em particular que se deseja quantificar.

Com a finalidade de selecionar um eletrodo indicador, podemos classificar as reações do eletrodo num dado numero de categorias, como os eletrodos metálicos e os eletrodos de íon-seletivo. Os eletrodos metálicos desenvolvem um potencial elétrico em resposta a uma reação redox que se passa na superfície do metal, já para os eletrodos de íon-seletivo, o potencial

elétrico é gerado devido à migração seletiva de determinados íons através da membrana do eletrodo (HARRIS, D. C, 2005).

É muito importante que a superfície do metal que mergulha na solução esteja livre de filmes de óxidos e outros produtos corrosivos, sendo assim, o eletrodo indicador metálico mais comum é o de platina, um metal relativamente inerte, que não participa da maioria das reações químicas, permitindo a passagem de elétrons para uma espécie em solução ou, então, a passagem da de elétrons provenientes da espécie em solução (VOGEL, A. I, 2012).

O potencial do eletrodo indicador é dependente da atividade ou concentração efetiva do íon de interesse na solução em estudo. A relação matemática entre a atividade do íon na solução e o potencial desenvolvido no eletrodo seletivo de íon (ESI) é definida pela equação de Nernst. Representada na equação 6. (Ribeiro 2006 citado por CHITACA 2012).

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \log Q \quad \text{Equação 6}$$

Onde temos: (expressão válida para qualquer temperatura)

E° = potencial nas condições padrão

Q = Quociente reacional das espécies envolvidas

T = Temperatura (em K)

n = Número de elétrons envolvidos nas semi-reações

R = Constante geral dos gases: 8,31 J/K.mol

F = Faraday: 9,65.10⁴ J/V.mol ou 23,09 Kcal/V

Substituindo os valores das constantes e considerando a temperatura de 25°C (298 K), e sabendo que $\ln K = 2,303 \log K$ a equação de Nernst pode ser reescrita, como:

$$E = E^{\circ} - \frac{0,0257}{n} \ln Q \text{ a } 25^{\circ}\text{C} \text{ ou } E = E^{\circ} - \frac{0,0592}{n} \log Q$$

$$E = E^{\circ} - \frac{0,059}{n} \log \frac{a_{\text{RED}}^b}{a_{\text{OX}}^a} \quad \text{Equação 7}$$

Segundo (Ribeiro, 2006) na potenciometria é desejável que o eletrodo indicador responda de maneira seletiva a uma determinada espécie de interesse na solução e que os outros compostos não interfiram na medida. Estes eletrodos são normalmente chamados de seletivos de íons. Na atualidade os mais diversos tipos de eletrodos podem ser encontrados para uma grande variedade de espécies, mas existem alguns que se destacam pelo seu grande emprego como os eletrodos de fluoreto, cálcio, potássio, de platina e de vidro.

4.6 Eletrodos seletivos de íons

Para Harris (2005), o termo eletrodo seletivo de íon é empregado para uma faixa de eletrodos de membrana que respondem seletivamente a uma ou mais espécies iônicas na presença de várias outras, eles são fundamentalmente diferentes dos eletrodos metálicos, pois os eletrodos de íon-seletivo não envolvem um processo redox, sua principal característica é a presença de uma fina membrana que, idealmente, se liga apenas ao íon de interesse.

Por membrana entende-se, neste caso, como uma camada fina de material condutor elétrico que separa duas soluções através da qual se desenvolve um potencial (Katsuóka 1996 citado por CHITACA 2012).

A membrana seletiva de íon é a parte mais importante no desenvolvimento desses eletrodos, tem capacidade de, quando postos em contato com uma solução eletrolítica contendo íons apropriados, produzir rapidamente uma mudança de equilíbrio, ou um processo de troca, através da junção de fases, estabelecendo uma preferência do sensor pelo analito de interesse na presença de vários outros íons, que são chamados de interferentes (CHITACA 2012).

Todos os eletrodos específicos, atualmente em uso, têm seu funcionamento baseado em termos de potenciais de membrana e o eletrodo de vidro utilizado para medidas de pH, foi considerado o primeiro eletrodo de vidro a usar membrana (Katsuóka 1996).

4.7 Eletrodos de vidro

Para Vogel, A. I (2012), O eletrodo de vidro trata-se de um eletrodo de membrana no qual entre a superfície de uma membrana de vidro e uma solução se desenvolve um potencial que é função linear do pH da solução e que pode, portanto ser usado para medir a concentração de íons hidrogênio na solução.

4.8 Eletrodo seletivo do íon fluoreto

O eletrodo de fluoreto é um sensor potenciométrico seletivo para este íon. O elemento chave para o eletrodo de fluoreto é o cristal de fluoreto de lantânio (LaF_3) (Muteto 2010 e Reto et al 2008 citado por CHITACA 2012).

O eletrodo íon-seletivo de fluoreto consiste de uma membrana sensível ao íon, selada por um tubo de plástico, que contem o eletrodo de referência e a solução interna (Katsuóka, 1996).

No eletrodo de fluoreto, a porção ativa da membrana (membrana condutora de íons) é constituída por um monocristal de fluoreto de lantânio, adicionado európio (II) que abaixa a sua resistência elétrica e facilita o transporte da carga iônica, é selado na parte inferior de um tubo de plástico, este tubo contém uma solução de cloreto de potássio e fluoreto de potássio e um fio de prata coberto com cloreto de prata na parte imersa da solução (VOGEL, A. I, 2012).

Para Godinho (2005) o funcionamento deste eletrodo baseia-se na adsorção seletiva do íon fluoreto à superfície da membrana. Esses íons são capazes de fazer o transporte de cargas elétricas através do cristal de fluoreto de lantânio. A condução elétrica através da membrana é devida exclusivamente á mobilidade do íon fluoreto. Este se move dentro da rede cristalina por migração, saltando de uma lacuna para outra: quando um íon F^- abandona uma posição na rede cristalina, deixa para trás um vazio para o qual outro íon F^- pode migrar como mostra a figura 2.

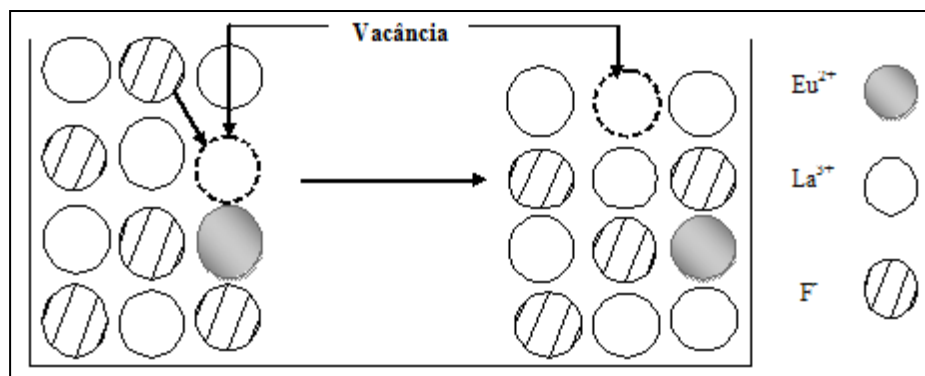


Figura 2: Migração do íon fluoreto através da rede de LaF_3 (dopado com EuF_3)
Fonte: Chitaca (2012).

O íon fluoreto migra através do cristal de fluoreto de lantânio conduzindo uma pequena carga elétrica. Assim o fluoreto de lantânio é dopado com fluoreto de európio, e são criadas lacunas aniônicas, espaços vazios, dentro do cristal (HARRIS, D. C, 2005).

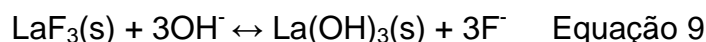
O cristal de LaF_3 fica em contato com uma solução interna de NaF 0,1M e de NaCl 0,1M e outra externa. A atividade do íon fluoreto controla o potencial da superfície interna do LaF_3 , e a do íon cloreto fixa o potencial do eletrodo interno de referência, de Ag/AgCl . Assim, quando o cristal entra em contato com uma solução que contém íons fluoreto, o equilíbrio também se estabelece na parte externa do cristal, em geral, as atividades dos íons fluoreto são diferentes nas duas faces do cristal, isto é, um potencial se estabelece e, como no interior do cristal as condições são constantes, ele é proporcional à atividade do íon fluoreto na solução de interesse (VOGEL, A. I, 2012).

A célula eletroquímica que incorpora o eletrodo de membrana de LaF_3 , pode ser representada por:

$\text{Ag}|\text{AgCl}, \text{Cl}^-(0,1\text{M}), \text{F}^-(0,1\text{M})|\text{cristal de } \text{LaF}_3||\text{Solução em análise} ||$
 Eletrodo de referência Equação 8

Segundo Gonçalves (2001), o único íon que interfere diretamente com o eletrodo de fluoretos é hidroxila, devido à semelhança entre a carga e o raio dos íons hidroxila e fluoreto. Este mecanismo ainda não é bem conhecido, mas acredita-se que este íon toma o lugar do íon fluoreto no cristal de fluoreto de

lantânio. Outro fator que também pode ter influência é o de se poder formar hidróxido de lantânio sólido, provocando assim um aumento no pH e na concentração de íon fluoreto na solução, segundo a reação.



Para trabalhar com a concentração é necessário ajustar a força iônica. O pH do meio e as espécies catiônicas polivalentes existentes na solução interferem nas determinações potenciométricas (RETO *et al.*, 2008 e MUTETO 2010 citado por CHITACA 2012). Os íons fluoreto formam complexos com os cátions polivalentes, como o cálcio (Ca^{2+}), magnésio (Mg^{2+}), alumínio (Al^{3+}) e ferro (Fe^{3+}) diminuindo a quantidade de íons fluoreto livres na solução, daí a necessidade de um agente complexante mais forte que o fluoreto, como o (CDTA) ácido trans 1,2-diaminociclo-hexano tetracético, contido na solução tampão, capaz de complexar os cátions interferentes e liberar os íons fluoreto em solução. Deste modo, a determinação de fluoretos é sempre efetuada após uma diluição em partes iguais com uma solução tampão de maneira que, o coeficiente de atividade do íon fluoreto seja constante em todas as soluções.

5. MÉTODOS DE ANÁLISE DO ÍON FLUORETO

5.1 Cromatografia Iônica

Cromatografia é o nome utilizado para designar um conjunto de técnicas separativas onde se utilizam duas fases, uma estacionária e outra móvel, através das quais se vão distribuindo os vários componentes da solução (WILSON, S. A., GENT, C.A, 1982 citado por MUTETO 2010).

O modo como a fase estacionária se encontra define o tipo de cromatografia, podendo ser classificadas em três tipos: cromatografia gasosa, cromatografia líquida e a supercrítica (CSC). A cromatografia líquida apresenta uma importante subdivisão: a líquida clássica (CLC) e a líquida de alta eficiência (CLAE). No caso de fases móveis gasosas, separações podem ser obtidas por cromatografia gasosa (CG) e por cromatografia gasosa de alta resolução (CGAR).

Dentro da cromatografia líquida de alta eficiência encontra-se a iônica ou de permuta iônica que permite separar e quantificar os componentes numa mistura líquida. A fase móvel (líquida) movimenta-se continuamente através da coluna contendo a fase estacionária (sólido). O soluto interage com a fase estacionária e móvel por adsorção, partição, exclusão molecular e troca iônica (GONÇALVES, M. L. S. S, 1996, GJERDE, D. T., FRITZ, J. S, 1987, citado por MUTETO 2010).

O sistema é formado por um líquido eluente, uma bomba de alta pressão, um injetor de amostras, uma coluna analítica e um detector de condutividade (HADDAD, 1997 citado por MUTETO 2010).

A cromatografia iônica pode analisar vários ânions de uma só vez e com uma ótima seletividade, porém essa técnica tem custos elevados de equipamentos e manutenção. Além de exigir uma separação prévia dos componentes da amostra quando neles se encontrar uma quantidade elevada de sais que podem causar interferência.

5.2 Métodos Potenciométricos

Os métodos potenciométricos são baseados na medição direta de um potencial de eletrodo, a partir da qual se pode calcular a atividade (ou concentração) de um íon ativo presente na solução em estudo. Em geral, as condições são convenientemente arranjadas para que a força eletromotriz da célula galvânica usada dependa, em cada caso, inteiramente da atividade de uma única espécie iônica, exatamente a espécie interessada (WILLEND, H., MERRITT, L., DEAN, J. citado por MUTETO 2010).

A análise potenciométrica compreende a potenciometria direta e a titulação potenciométrica.

Em potenciometria direta mede-se a diferença de potencial entre um eletrodo indicador e um eletrodo de referência, ambos mergulhados na solução a analisar. Ela deixa algo a desejar quanto à exatidão, mas a grande sensibilidade de muitos eletrodos indicadores permite estende-las às soluções muito diluídas, além disso, muitos eletrodos indicadores são altamente seletivos (OHLWEILER, 1998).

Na titulação potenciométrica, a medida da força eletromotriz da célula serve para localizar o ponto final, o potencial do eletrodo indicador sofre uma variação brusca no ponto de equivalência da titulação. A titulação potenciométrica requer equipamentos mais complexos do que a titulação com indicadores visuais, mas pode apresentar vantagens especiais, como permitir a construção de aparelhos para a condução automática das titulações (OHLWEILER, 1998).

5.3 Métodos Diretos

O método direto é como o próprio nome indica, a técnica mais direta e de escolha sempre que possível. Baseada na equação de Nernst é, experimentalmente, uma técnica muito simples (PEREIRA, 1987).

Na potenciometria direta, a concentração da espécie é determinada por interpolação através de uma curva analítica, onde o potencial medido para cada padrão é graficado em função do logaritmo na base 10 da concentração do padrão (CHITACA, 2012).

Neste método, a amostra é pré-tratada como requerido e o conjunto eletrodo íon-seletivo e eletrodo de referencia são mergulhados. O potencial de equilíbrio na célula é medido e relacionado á atividade ou concentração do determinando por meio de um gráfico de calibração (PEREIRA, 1987).

De acordo com Pereira, 1987, a potenciometria direta oferece uma serie de vantagens. As medidas da f.e.m (Força Eletromotriz) da célula experimental são rápidas, os tempos de respostas são frequentes de apenas centésimos de segundos e, mesmo em condições desfavoráveis, a leitura pode ser completa em um ou dois minutos.

Em sistemas de fluxo contínuo, cerca de cem amostras por hora podem ser analisadas. A exatidão da medida é aproximadamente mais ou menos 2% (mais ou menos 0,5% para determinandos monovalentes) para amostras a 25°C e concentrações maiores que o limite Nernstiano. Com grandes cuidados (temperatura controlada, velocidade constante de agitação e pré-tratamento da amostra) a exatidão pode chegar a mais ou menos 1%. O método direto é indicado para análise de todas as amostras em que o determinando está

presente na forma livre (não complexada) ou nas quais o determinando pode ser descomplexado por pré-tratamento adequado (PEREIRA, 1987).

Segundo Pereira, 1987, o eletrodo pode ser, também, adequado para análise de amostras em que apenas uma proporção do determinando encontra-se na forma livre, desde que se tome o cuidado de garantir a mesma proporção em todas as amostras e padrões. Nos últimos tempos, o número de eletrodos seletivos disponíveis aumentou consideravelmente e, conseqüentemente, se ampliou o campo de potenciometria direta.

5.4 Métodos Colorimétricos

Existem dois métodos principais para a determinação do íon fluoreto, o método colorimétrico SPADNS ((2-parasulfofenilazo)-1,8-dihidroxi-3,6-naftaleno dissulfonato de sódio) e o método complexométrico alizarina (MUTETO 2010).

O método colorimétrico SPADNS é baseado na reação entre o fluoreto e o corante zircônio. O fluoreto com o corante forma um complexo aniônico sem cor (ZrF_6^{2-}). A quantidade de fluoreto é inversamente proporcional à cor produzida, ou seja, a cor torna-se progressivamente mais clara quando a concentração de fluoreto aumenta.

A reação entre os íons fluoreto e zircônio é influenciada pela acidez do meio. Se a proporção de ácido no reagente é aumentada, a reação pode ocorrer quase que instantaneamente. Sob tais condições, a análise sofre o efeito de vários íons que diferem dos métodos alizarinos convencionais. Em geral a gama linear de quantificação do íon fluoreto por este método é de 0,1 a 1,4 mg/L (MUTETO 2010).

No método complexométrico alizarina os íons fluoreto presentes na amostra destilada reagem com o complexo lantânio-alizarina formando o complexo fluoro-lantânio-alizarina. A absorvência do complexo ternário azul resultante é medida a 620 nm. A reação é realizada a um pH igual a 4,5 e em acetona a 16% v/v para estabilizar a cor e aumentar a sensibilidade. Em geral a gama de quantificação do flúor por este método é linear de 0,1 a 1,5 mg/L (MUTETO 2010).

Ambos os métodos colorimétricos são simples, mas apresentam uma grande desvantagem relacionada com a sua baixa seletividade. A presença de

íons tais como o ferro, alumínio, silício, sulfato e fosfato interferem na análise. Com isso sempre que uma destas substâncias estiver presente em quantidade suficiente para produzir erro de $0,1\text{mg.L}^{-1}$ ou se houver dúvida, deve-se destilar a amostra; devem-se também destilar amostras coloridas ou turvas.

O método SPADNS tem vantagens sobre o método visual da alizarina porque a solução SPADNS é estável por um ano, se protegida da luz solar direta, e a reação é quase instantânea, enquanto que a da alizarina demora cerca de uma hora para ocorrer. Mais apresenta uma desvantagem, no tratamento da amostra para eliminar o cloro usa-se uma solução de arseniato de sódio (NaAsO_2) que é potencialmente tóxico (ALBANESE e CAMPOS, 1995).

5.5 Titulações Potenciométricas

Na titulação potenciométrica, a medida do potencial de um eletrodo indicador é usada para acompanhar a variação da concentração de uma espécie iônica envolvida na reação, e assim, detectar o ponto de equivalência. A técnica requer um eletrodo indicador adequado para o sistema em questão. Um eletrodo indicador e um eletrodo de referencia são convenientemente associados para construir uma célula galvânica, cuja f.e.m. (força eletromotriz) é, então, medida no curso da titulação. A titulação potenciométrica não requer a medida de valores absolutos da f.e.m. como meio para localizar o ponto final. Portanto, a rigor, o eletrodo de referencia não precisa ter um potencial exatamente conhecido e reproduzível (PEREIRA, 1987).

A titulação potenciométrica é, inerentemente, mais exata e mais precisa do que a potenciometria direta. Aquela se relaciona com a variação da f.e.m. da célula no ponto de equivalência, ao passo que a precisão na técnica direta é limitada pela inclinação da resposta Nernstiana do eletrodo indicador. Além disso, os potenciais de junção líquida e os coeficientes das atividades em pouco ou nada afetam a variação da f.e.m. na titulação potenciométrica. A exatidão nas titulações potenciométricas é, primeiramente, determinada pela magnitude do salto de potencial no ponto de equivalência, que, por sua vez, depende da constante de equilíbrio da reação envolvida.

A grande sensibilidade da técnica potenciométrica permite sua aplicação a solução muito diluída. As titulações potenciométricas de soluções coradas ou turvas não apresentam dificuldades

A técnica potenciométrica aproveita certas reações para as quais a técnica convencional é impraticável pela falta de indicadores apropriados. Permitindo ainda, determinar sucessivamente vários componentes.

Essa técnica é aplicável a titulações em meio não aquoso e finalmente, ela é facilmente adaptada para ser praticada com instrumental automático, elevando sua exatidão (OHLWEILER, 1998).

6. PARTE EXPERIMENTAL

O procedimento experimental constitui na determinação potenciométrica de íons fluoreto em diferentes amostras de dentifrícios utilizando um eletrodo de íon seletivo comercial, onde o sinal de mV (mili volt) é diretamente proporcional à concentração de íons em solução.

6.1 Materiais e Reagentes

- Ácido clorídrico (HCl) 2 mol/L;
- Agitador magnético;
- Água deionizada;
- Analisador de íons (ORION 720-A);
- Balança digital semi analítica (Denver Instrument Company - AA-200);
- Eletrodo específico para íon flúor (ORION 96-09);
- Frascos Becker 100 mL;
- Frascos J 10 para banho-maria;
- Hidróxido de sódio (NaOH) 0,25 mol/L;
- Micro pipetador de 1,0 mL, 5,0 mL e 10,0 mL;
- TISAB II (Total Ionic Strength Adjustor Buffer: tampão de ajuste de pH, força iônica e descomplexante);
- Solução padrão de Fluoreto de sódio (NaF) 100 ppm.

6.2 Delineamento experimental

O estudo experimental *in vitro* foi realizado segundo (ANVISA, 2008). Para tal, foram testados cinco dentífricos fluoretados adquiridos no comércio da cidade de Bauru, das seguintes marcas comerciais: Colgate Total 12®; Close up®; Sorriso®; Ice Fresh®; Freedent®. Foi adquirida uma bisnaga de cada marca dos dentífricos (Figura 3), cujas amostras foram feitas em triplicadas.



Figura 3: Amostras de dentífricos analisados.
Fonte: Elaborada pelo autor



Figura 4: Eletrodo específico para o íon flúor.
Fonte: Elaborada pelo autor



Figura 5: Analisador de íons

Fonte: Elaborada pelo autor

Esse potenciômetro fornece um valor de milivoltagem (tensão/ potencial) que corresponde à diferença de potencial entre o líquido contido no interior do eletrodo (solução de 10 ppm F^- em KCl como condutor da corrente elétrica) e a solução analisada.

6.4 Preparo das amostras

A fração inicial do dentífrício, equivalente a três centímetros, foi desprezada (Figura 6). Em seguida, foi pesado 50 mg dos dentífrícios estudados em um frasco de polietileno transparente com o auxílio de uma balança semi analítica. Após a pesagem adicionou-se 50 ml de água deionizada em cada um dos frascos das diferentes amostras. As amostras foram deixada em repouso por 24 horas e em seguida foi homogeneizadas com o auxílio de um agitador, por aproximadamente 30 segundos (Figura 7).



Figura 6: Desprezo da fração inicial do dentífrício.

Fonte: Elaborada pelo autor



Figura 7: Agitação da solução
Fonte: Elaborada pelo autor



Figura 8: Imersão em banho-maria a 45°C durante 1 hr.
Fonte: Elaborada pelo autor

A partir das amostras preparadas, transferiu-se 250 μL para um frasco plástico com tampa, em seguida adicionou-se 0,250 ml de HCl 2 mol/L. Após 1 hora em banho-maria à 45°C (Figura 8), as amostras foram deixada em repouso até que atingisse a temperatura ambiente e em seguida adicionou-se 500 μl de NaOH 0,25 mol/L e 1,00 mL de TISAB II (caracteriza a solução)

6.5 Determinação potenciométrica

A concentração de flúor nos dentífricos foi determinada utilizando um eletrodo específico para flúor, ORION 96-09 (Figura 4) acoplado a um analisador de íons, ORION 720-A (Figura 5), calibrados com padrões conhecidos em concentrações de 4,0; 8,0; 16,0 e 32,0 ppm (mg/ L) de Fluoreto

de sódio (NaF). As amostras foram analisadas via potenciometria direta, onde o sinal é inversamente proporcional a concentração dos íons fluoreto em solução.

Os resultados (obtidos em triplicatas) foram tabulados, calculadas suas respectivas médias e comparados com os valores nominais de cada dentífrico analisado.

8. RESULTADOS E DISCUSSÕES

O dentífrico fluoretado é considerado o principal método de prevenção da cárie dentária. A tabela 2 abaixo, nos fornece os resultados de flúor em solução encontrados nas respectivas marcas analisadas. Todas as amostras foram analisadas em triplicata.

Tabela 2. Média (Desvio-padrão) da concentração (ppm) de flúor total, encontradas nos dentífricos analisados.

Dentífrico	Flúor Total (FT) /ppm
Colgate Total 12®	1390 +/-1
Close up®	1198 +/- 1
Sorriso®	1307 +/- 1
Ice Fresh®	1217 +/- 1
Freedent®	1107 +/- 1

Para que o produto seja efetivo em termos de prevenção e controle da doença cárie, é necessário que o mesmo apresente flúor disponível na sua formulação, ou seja, flúor solúvel quer seja na forma iônica ou ionizável.

A tabela a seguir, faz uma comparação entre os resultados encontrados e os dados fornecidos pelo fabricante.

Tabela 3. Comparação entre médias da concentração (ppm) de flúor total e a concentração(ppm) relatada pelo fabricante nos dentifrícios analisados.

Dentifrício	Agente	Flúor Total (FT) /ppm	Nominal /ppm
Colgate Total 12®	NaF	1390 +/- 1	1450
Close up®	NaF	1198 +/- 1	1450
Sorriso®	NaF	1307 +/- 1	1450
Ice Fresh®	MFP	1217 +/- 1	1500
Freedent®	MFP	1107 +/- 1	1500

Pode-se notar uma variação na quantidade de flúor solúvel declarado pelo fabricante e a encontrada nas análises. Desta forma, é extremamente importante a continuidade de controlos analíticos, com vistas a subsidiar e contribuir para o adequado controle da qualidade industrial desses produtos, a fim de garantir a sua eficácia contra a cárie dentária.

A Figura 9 faz uma demonstração da quantidade de flúor solúvel esperada e a quantidade determinada nas análises.

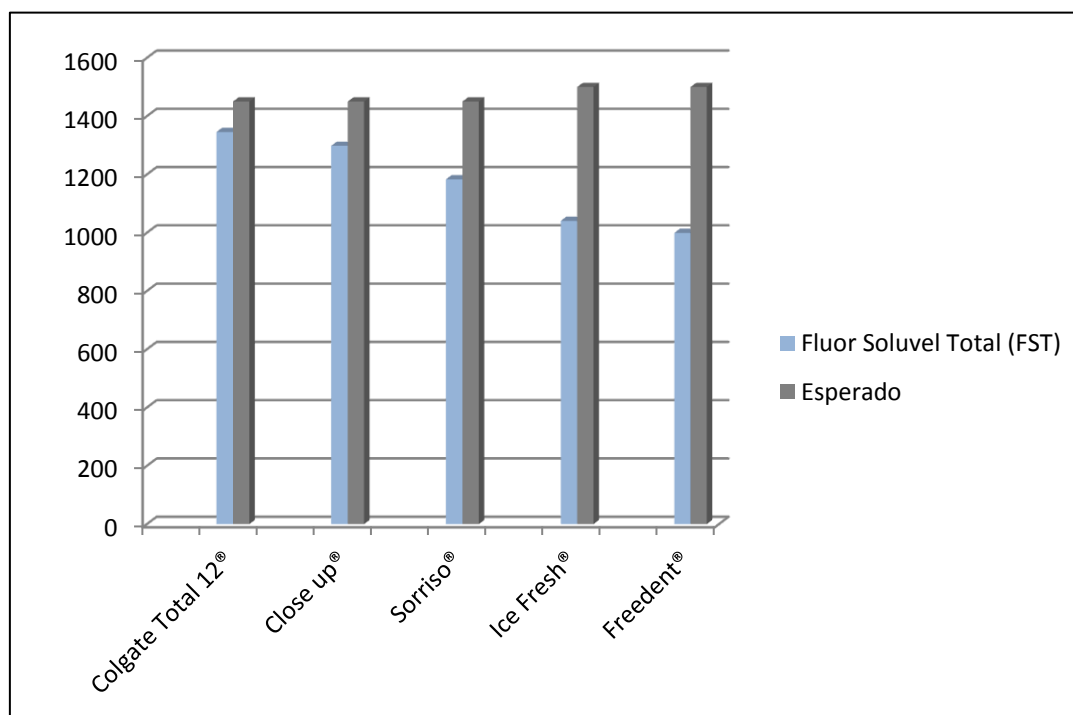


Figura 9: Ilustração gráfica das médias das concentrações de Flúor Total (FT) encontradas e do valor relatado pelo fabricante.

Fonte: Elaborada pelo auto

O método analítico utilizado para a execução deste trabalho é o método referencial (ANVISA, 2008). A reprodutibilidade do sinal é aceitável, tendo em vista o desvio padrão observado nas tabelas dois e três, todavia, os valores obtidos experimentalmente não são condizentes com os respectivos valores nominais, mostrando que, a necessidade de um controle rigoroso no processo de fabricação de dentifrício se faz de grande necessidade.

9. CONCLUSÃO

O presente trabalho avaliou o teor de flúor das seguintes marcas de dentifrícios: Close up®, Colgate Total 12®, Freedent®, Sorriso® e Ice Fresh®. Ao rótulo, observou-se variação quanto à formulação de flúor dos mesmos, fornecendo valores inferiores à concentração nominal, uma vez que esta concentração é capaz de interferir no desenvolvimento da cárie dentária. Diante disso, recomenda-se o controle de forma sistemática da concentração de flúor em dentifrícios, de forma a assegurar a eficácia do mesmo. Já em relação ao método utilizado para análise, eletrodo de íon seletivo, o mesmo mostrou-se uma forma rápida, segura e de grande reprodutibilidade para esse tipo de análise, fornecendo dados precisos e confiáveis.

10. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMEIDA, C. M. M. et al. Teor de fluoretos em infusões de chá verde; Quim. Nova, 2008, p. 317-320.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Guia de Controle de Qualidade de Produtos Cosméticos: Uma abordagem sobre os ensaios físicos e químicos. Brasília, DF: ANVISA, 2008.

BARBOSA, Elaine Maria de Oliveira. Desenvolvimento de um eletrodo quimicamente modificado baseado em materiais de sílica para a detecção de ácido fólico. 2012. 72 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Pernambuco /PE, Departamento de Ciências Moleculares, 2012.

CHITACA, Feniassé Ebicha. Desenvolvimento do método potenciométrico para determinação de fluoretos em amostras de banho electrolítico. 2012. 74 f. Dissertação (Trabalho de licenciatura) – Universidade Eduardo Mondlane, Faculdade de Ciências, Departamento de Química, 2012.

FERNANDES, J. C. B; KUBOTA. L. T. Eletrodos íons-seletivos: Histórico, mecanismo de resposta, seletividade e revisão dos Conceitos; Quim. Nova, 2001, p. 120-130.

FILHO, O. F, PICCIN, E. Eletrodo íon-seletivo para determinação potenciométrica de alumínio (III) em meio de fluoreto; Quím. Nova, 2004, p. 901-904.

G. H. Jeffery, J. Bassett, R. C. Denney. Análise química quantitativa. 5º ed. Rio de Janeiro: LTC, 1992.

GONÇALVES, M. L. S. S. Métodos instrumentais para análise de soluções, análise quantitativa. 4º ed. Local: Editora, 2001.

HARRIS, D. C. Análise química quantitativa. 6º ed. Local: LTC, 2005.

KATSUÓKA, Lídia. Agentes complexantes no controle analítico de traços de fluoreto por eletrodo Íon-seletivo. 1996. 164 f. Dissertação (Mestre em Ciências na Área de Reatores Nucleares de Potência e Tecnologia do Combustível Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Autarquia Associada à Universidade de São Paulo, 1996.

KUBOTA, L. T; MARZAL. P. C; TORRES, K. Y. C. Recentes avanços e novas perspectivas dos eletrodos íons-seletivos; Quim. Nova, 2006, p. 1094-1100.

MUTETO, P.V. Desenvolvimento de um Sensor de Massa para quantificar o íon Fluoreto. 2010. 59 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica e Controle de Qualidade) – Universidade de Aveiro, Departamento de Química, 2010.

NÓBREGA, A. W, SILVA, A. M., Monitoração contínua de efluentes líquidos industriais empregando eletrodos específicos, Química Nova, Abril, 1979, p. 45-67.

PEREIRA, R.C. Construção, avaliação e aplicação analítica de eletrodos seletivos sensíveis a salicilato. 1987. 90 f. Tese (Mestrado) – Universidade Estadual de Campinas /SP, Instituto de Química, 1987.

Possível falha em dosagem de flúor leva conselho a convocar RTs, Informativo CRQ- IV, Jan/ Fev 2014, p. 05.

RIBEIRO, P.J.F. Desenvolvimento de um sensor Potenciométrico para ibuprofeno. 2006. 58 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Campinas /SP, Instituto de Química, 2006.

SKOOG, et al. Fundamentos de química analítica [tradução Marco Grassi; revisão técnica Célio Paquini]. São Paulo: Cengage Learning, 2010.

SILVA, R. R, et al. A Química e a conservação dos dentes, Química Nova na Escola, nº 13, p. 3-8, 2001.

VOGEL, A. I. Análise química quantitativa. 6 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.