

## DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO ANALÍTICO PARA A DETERMINAÇÃO DE FLÚOR EM FOLHAS DE CHÁS *IN NATURA*

JENIFER H. CERQUEIRA<sup>1</sup>; FILIPE S. RONDAN<sup>2</sup>; LARISSA, C. A. COSTA<sup>3</sup>;  
ALINE L. SIMSEN<sup>4</sup>; DANIELA S. GARCIA<sup>5</sup>; MARCIA F. MESKO<sup>6</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal de Pelotas – jenyferheller@hotmail.com

<sup>2</sup>Universidade Federal de Pelotas – fsrondan@gmail.com

<sup>3</sup>Universidade Federal de Pelotas – cristine.andradec@gmail.com

<sup>4</sup>Universidade Federal de Pelotas – simsen.aline@gmail.com

<sup>5</sup>Universidade Federal de Pelotas – dani.garcia81@hotmail.com

<sup>6</sup>Universidade Federal de Pelotas – marciamesko@yahoo.com.br

### 1. INTRODUÇÃO

O chá é uma das bebidas mais consumidas no mundo, e está presente em lendas chinesas que relatam seu consumo desde o ano de 2737 a.C. (BRAIBANTE et al. 2014). O consumo de chás e produtos naturais é considerado uma prática tradicional visando à administração de diversos princípios ativos presentes em plantas medicinais e, conseqüentemente, o tratamento e prevenção de enfermidades (BRASILEIRO et al. 2008). Entretanto, vale ressaltar que o consumo de chás em excesso pode acarretar malefícios à saúde, devido à presença de compostos com potencial tóxico como, por exemplo, os compostos halogenados. Dentre os halogênios, o flúor (F) e suas espécies orgânicas, vêm sendo bastante estudados, uma vez que, compostos contendo esse elemento podem ser liberados no ar, nas águas subterrâneas e no solo por meio de erupção vulcânica ou como resultado da atividade industrial (em forma de fumaça e/ou poeira) entrando em contato com o corpo humano por meio de água e alimentos contaminados (MCILWAIN et al. 2021).

O flúor pode estar naturalmente presente nas plantas e pode permanecer durante o seu crescimento, processamento até o consumo final do produto, que ocorre geralmente, na forma de infusões de chás. O flúor é responsável pela conservação da saúde bucal, porém, quando ingerido em concentrações elevadas, este pode causar malefícios à saúde humana (EKAMBARM et al. 2011). O consumo excessivo de flúor pode inibir metaloenzimas e enzimas glicolíticas, ambas envolvidas em reações metabólicas importantes no nosso organismo (WAUGH, 2019). Esses mecanismos podem levar a efeitos deletérios, como fluorose dentária e esquelética, danos hepáticos e renais e anomalias do desenvolvimento neurológico dentre outros efeitos que devem ser investigados (ZHAO et al. 2019).

Dessa forma, devido ao grande consumo de chás, somado aos possíveis efeitos tóxicos, a determinação de flúor é necessária. Todavia, são necessários métodos adequados para a determinação da concentração deste elemento com exatidão e precisão aceitáveis. Assim, o objetivo do presente estudo foi o desenvolvimento de um método analítico para a determinação de flúor total em chás não processados (*in natura*). Para tanto, o método de combustão iniciada por micro-ondas (MIC) foi otimizado, avaliando a massa de amostra e solução absorvedora, e para a determinação de flúor, foram utilizados a cromatografia de íons (IC) e a potenciometria com eletrodo íon-seletivo (ISE).

## 2. METODOLOGIA

Para o desenvolvimento do método, uma amostra de chá preto e uma amostra de chá verde, *in natura* (~ 100 g), foram adquiridas no comércio local de Pelotas. As amostras foram moídas em moinho de facas e armazenadas em frascos de polipropileno até a sua utilização. Para o preparo das amostras por combustão iniciada por micro-ondas, um forno micro-ondas (Multiwave 3000, Anton Paar, Áustria), equipado com frascos de quartzo que suporta elevadas pressões e temperatura (80 bar e 280 °C, respectivamente) e suportes de quartzo, foi utilizado. A amostra de chá preto foi escolhida de forma aleatória para o desenvolvimento do método. Assim, para a introdução das amostras no sistema de preparo, estas foram preparadas na forma de comprimidos, utilizando uma prensa hidráulica (60 kN).

A fim de avaliar a maior massa de amostra que poderia ser decomposta no sistema, massas de 100 a 700 mg de amostra foram avaliadas. Para tanto, as amostras na forma de comprimidos foram dispostas na base de suportes de quartzo, contendo um disco de papel filtro previamente umedecido com 50 µL de nitrato de amônio (solução de ignição da combustão). Após, os suportes foram introduzidos nos frascos de quartzo previamente preenchidos com 6 mL de solução absorvedora. Os frascos foram fechados, fixados ao rotor, e submetidos a uma pressurização de 20 bar de oxigênio. Logo após, o rotor foi introduzido na cavidade do forno micro-ondas e submetido ao seguinte programa de irradiação: i) 50 s a 1400 W (combustão); ii) 3 min a 0 W (intervalo para que a amostra queime completamente); iii) 5 min a 1400 W (etapa de refluxo da solução absorvedora); iv) 20 min a 0 W (resfriamento).

Adicionalmente, foi avaliado a solução absorvedora mais adequada para a absorção de flúor durante o preparo das amostras por MIC. Assim, nesse estudo foram avaliadas água ultrapura e soluções de hidróxido de amônio (NH<sub>4</sub>OH) em diferentes concentrações (50, 100, 150 e 200 mmol L<sup>-1</sup>). Para esta avaliação, inicialmente a amostra foi decomposta utilizando cada uma das soluções avaliadas. As concentrações de flúor foram determinadas nas amostras e, a partir desses resultados, foram feitos ensaios de adição de analito. Para tanto, inicialmente, foi adicionada à amostra uma solução padrão, de concentração conhecida. Assim, cerca de 25 µL de solução foram adicionados à amostra em pó, previamente à compressão em prensa hidráulica. Cabe destacar que a concentração da solução padrão corresponde à aproximadamente 100% das concentrações (em massa) de flúor, obtidas previamente na amostra. Por fim, após o preparo das amostras, as soluções finais foram recolhidas em frascos de polipropileno, avolumadas a 25 mL, filtradas com filtros de seringa (0,22 µm) de politetrafluoretileno (PTFE) e analisadas por cromatografia de íons e potenciometria com eletrodo íon-seletivo.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Com o intuito de escolher a maior massa de amostra possível de ser decomposta utilizando o método desenvolvido, foram avaliadas massas de 100 a 700 mg, sendo escolhida como melhor condição a massa de 500 mg. Essa massa foi escolhida tendo em vista que a decomposição de massas superiores resultou em uma chama intensa durante o processo de combustão, o que poderia ocasionar o derretimento da tampa dos frascos, a qual é feita de material polimérico. Assim, após a escolha da massa de amostra, foi avaliada a solução absorvedora mais adequada para a absorção de flúor. Para isso, foram realizados testes de adição do analito. Dessa forma, após o preparo das amostras e análise das soluções

obtidas ao final do procedimento, foi possível obter os resultados de recuperação do analito, os quais são demonstrados na Figura 1.

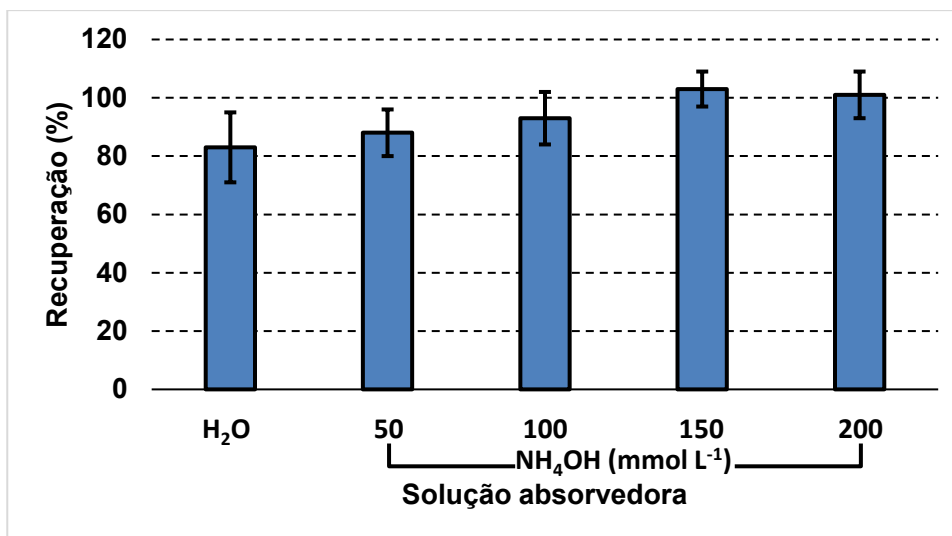


Figura 1. Recuperações obtidas após ensaios de adição de flúor utilizando diferentes soluções absorvedoras.

Diante do exposto, é possível observar que a água ultrapura e soluções diluídas de NH<sub>4</sub>OH (50 e 100 mmol L<sup>-1</sup>) apresentaram recuperações para flúor < 90%. Provavelmente a baixa recuperação obtida seja devido à presença de outros elementos, como outros halogênios e enxofre (COSTA, 2023) em elevadas concentrações, fazendo necessária a utilização de soluções mais concentradas para a absorção do flúor presente na amostra. As soluções alcalinas mais concentradas (150 e 200 mmol L<sup>-1</sup>) apresentaram recuperações de 103 e 101%, respectivamente. Dessa forma, a solução de NH<sub>4</sub>OH 150 mmol L<sup>-1</sup> foi escolhida como condição do método.

Após a escolha dos parâmetros do método, este foi aplicado à amostra de chá preto e, posteriormente as soluções foram analisadas pelas técnicas de determinação, IC e ISE. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Concentração de flúor na amostra de chá preto determinada por diferentes técnicas de determinação (média ± desvio padrão, n = 3).

Técnica de determinação	Concentração de F (mg kg <sup>-1</sup> )
IC	263 ± 17
ISE	245 ± 29

Como pode ser observado, as concentrações de flúor na amostra não apresentaram diferença estatística (Teste t de *Student*, 95% de confiança) utilizando os diferentes métodos. Dessa forma, tendo em vista que este trabalho avalia uma determinação monoelementar, considerando também o tempo de análise, bem como o custo do equipamento utilizado, foi definida como técnica para a aplicação do método a potenciometria com eletrodo íon-seletivo.

O método desenvolvido foi aplicado para determinar as concentrações de flúor em amostras de chá preto e chá verde *in natura* (não industrializadas). Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Concentração de flúor em chá preto e chá verde (média  $\pm$  desvio padrão,  $n = 3$ ).

Amostra	Concentração de F (mg kg <sup>-1</sup> )
Chá preto	245 $\pm$ 29
Chá verde	69,3 $\pm$ 5,3

Como pode ser observado, a concentração de flúor foi maior na amostra de chá preto. Esse resultado já era esperado, uma vez que na literatura é descrito a maior concentração desse elemento em chás preto (COSTA, 2023). Apesar de obtidos a partir da mesma espécie de planta, o chá preto apresenta um maior grau de maturação quando comparado com o chá verde.

Os resultados apresentam adequadas precisões, com desvios padrão relativos (RSDs) inferiores a 12%. Apesar dos resultados serem concordantes utilizando diferentes técnicas de determinação, o método desenvolvido ainda será avaliado com outras figuras de mérito analítico, a partir da avaliação de um material de referência certificado, a fim de verificar com veemência a exatidão do método, e posteriormente será aplicado para diferentes tipos de chás.

#### 4. CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos, pode-se concluir que o método desenvolvido foi eficiente para a determinação de flúor em chás. Os digeridos obtidos utilizando o método de MIC foram compatíveis com diferentes técnicas de determinação (ISE e IC), demonstrando a versatilidade deste método de preparo de amostra. Cabe destacar que o trabalho será continuado a fim de aplicar o método para outros tipos de chás, bem como otimizar os parâmetros da MIC para o preparo das infusões dos chás visando avaliar o quanto realmente é ingerido do elemento. Além disso, também será avaliado o resíduo remanescente após a infusão das plantas para a posterior determinação total de flúor.

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BRAIBANTE, M. E. F. et al. A química dos chás. **Química Nova na Escola**, v. 36, p. 168-175, 2014.
- BRASILEIRO, B. G. et al. Plantas medicinais utilizadas pela população atendida no “Programa de Saúde da Família”, Governador Valadares, MG, Brasil. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, v. 44, n. 4, p. 629-636, 2008.
- COSTA, L. C. A. **Desenvolvimento de método para determinação de halogênios e enxofre em chás em única análise**. 2023. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Pelotas.
- EKAMBARAM, M. et al. Ingestion of fluoride from dentifrices by young children and fluorosis of the teeth – A Literature Review, **Journal of Clinical Pediatric Dentistry**, v. 36, n. 2, p. 111-122, 2011.
- WAUGH, DT, 2019. Fluoride Exposure Induces Inhibition of Sodium-and Potassium-Activated Adenosine Triphosphatase (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>-ATPase) Enzyme Activity: Molecular Mechanisms and Implications for Public Health. **Int J Environ Res Public Health**, v.16, p. 1427, 2019.
- ZHAO, Q. et al. Roles of mitochondrial fission inhibition in developmental fluoride neurotoxicity: mechanisms of action in vitro and associations with cognition in rats and children. **Organ Toxicity and Mechanisms**. v. 93, p. 709–726, 2019.