

FLUORFOSFAȚI ÎN MEDICINA DENTARĂ. II. MONOFLUORFOSFATUL DISODIC

Teodor DEHELEAN

Institutul de Chimie din Timișoara al Academiei Române

This work presents the original contribution obtained as a result of our research concerning the synthesis and characterization of some fluoridation agents in dentistry and their action upon dental tissues.

Introducere

Lucrarea prezintă rezultatele cercetărilor referitoare la sinteza, caracterizarea și aplicațiile unor compuși anticarie, folosiți ca aditivi în formularea pastelor de dinți. Sunt prezentate (în lucrările publicate anterior), aspecte referitoare la folosirea unor compuși fluorurați în rețete de înlocuitori de sânge, agenți de contrast și diagnoză, medicamente, emulgatori etc. [1,2]. Au fost publicate, de asemenea, structurile unor materiale dentare care conțin fluor și acțiunea lor asupra țesuturilor dentare [3,4,7,8]. Scopul acestei lucrări este de a face cunoscute rezultatele cercetărilor noastre privind obținerea în condiții optime a unor compuși fluorurați eficienți în protecția dentară. Fluorura de sodiu se folosește pentru tratamentul osteoporozei. Amine fluorurate se folosesc de asemenea în formulări de paste de dinți. Cercetările dentare au demonstrat de mai mulți ani că o cantitate minimă de fluor întărește dinții, ajută la prevenirea cariilor, în special la copii, când dinții sunt în formare [5]. Adăugarea fluorului, ca NaF, în pastele de dinți este o metodă eficientă de prevenire a cariilor. Dar NaF este toxică.

Teste autorizate au demonstrat că monofluorofosfatul disodic, $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$, este un aditiv excelent pentru formularea pastei de dinți, având și rol de agent de lustruire și ducând la prevenirea cariilor. S-a arătat, de asemenea, că atunci când în apa de băut se adaugă $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$, într-o cantitate de cca 40 ppm, se observă o reducere evidentă a cariei dentare. Ionul PO_3F^{2-} nu se hidrolizează apreciabil în corp, de aceea este mult mai puțin toxic decât NaF. Fluorul nu trebuie să fie prezent neapărat ca F^- pentru a fi inhibitor al cariilor dentare [5,6].

Partea experimentală

În cadrul lucrărilor experimentale s-a pus la punct, în fază de laborator, un proces tehnologic pentru obținerea monofluorofosfatului disodic prin pirosinteză conform reacției (1). S-a pornit de la NaF și NaPO_3 ca materii prime.



S-au determinat condițiile de reacție pentru sinteza produsului și influența diferiților parametri asupra randamentului. Raportul optim de reacție este cel stoichiometric. Reacția a avut loc în vase de reacție din platină. Randamente maxime s-au obținut la timpuri de reacție de peste 2 ore. Perioada de presintetizare a materiilor prime uscate a fost de 1-3 ore. Produsul de reacție este o pulbere albă cu punct de topire cca 625°C, este solubil în apă, având pH-ul soluției 1% în apă distilată aproximativ 7,3. Timpul optim de reacție este de 3 ore. Produsul de reacție a avut 6,5-9% NaF nereacționată. Prezența NaF nereacționată în produsul finit nu impune probleme deosebite de purificare, dacă produsul este destinat tratării apei sau ca aditiv în pastele de dinți, deoarece ceea ce s-a urmărit a fost obținerea unui produs mai puțin toxic. S-a reușit obținerea unui produs pentru care este caracteristică reducerea de circa 5 ori a conținutului în NaF cu același efect ca produs anticarie, sau ca aditiv în apa potabilă. Cel mai mic conținut în NaF a fost obținut la sinteze din reactanți uscați 2 ore la 150-200°C, care au fost supuși reacției de pirosinteză timp de 3 ore la 500-700°C. Răcirea produsului s-a făcut în cuptor până a doua zi.

În Figura 1 este prezentată derivatograma monofluorofosfatului disodic obținut. Derivatograma s-a realizat cu un aparat TGA/SDTA 851-LF 1100 Mettler, Balanța MT5, max. 5g, sensibilitate 1 μg , T 20-1100°C, viteza de încălzire de 10°C/min. sub pernă de azot în atmosferă dinamică cu un debit de 50 ml/min., în creuzet de platină.

S-au urmărit:

- variația temperaturii sistemului la încălzire cu viteză constantă (ATD);
- variația masei sistemului în timpul tratamentului termic (TG);
- efecte termice prin termogravimetrie diferențială (DTG).

În intervalul de temperatură urmărit, între 20 și 900°C, sistemul prezintă o modificare de fază, un proces de topire complet la cca 625°C, după care apare un domeniu de stabilitate termică corespunzător compusului $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$ definit din punct de vedere chimic. Derivatograma din Figura 1 redă efectul global al proceselor ce decurg paralel.

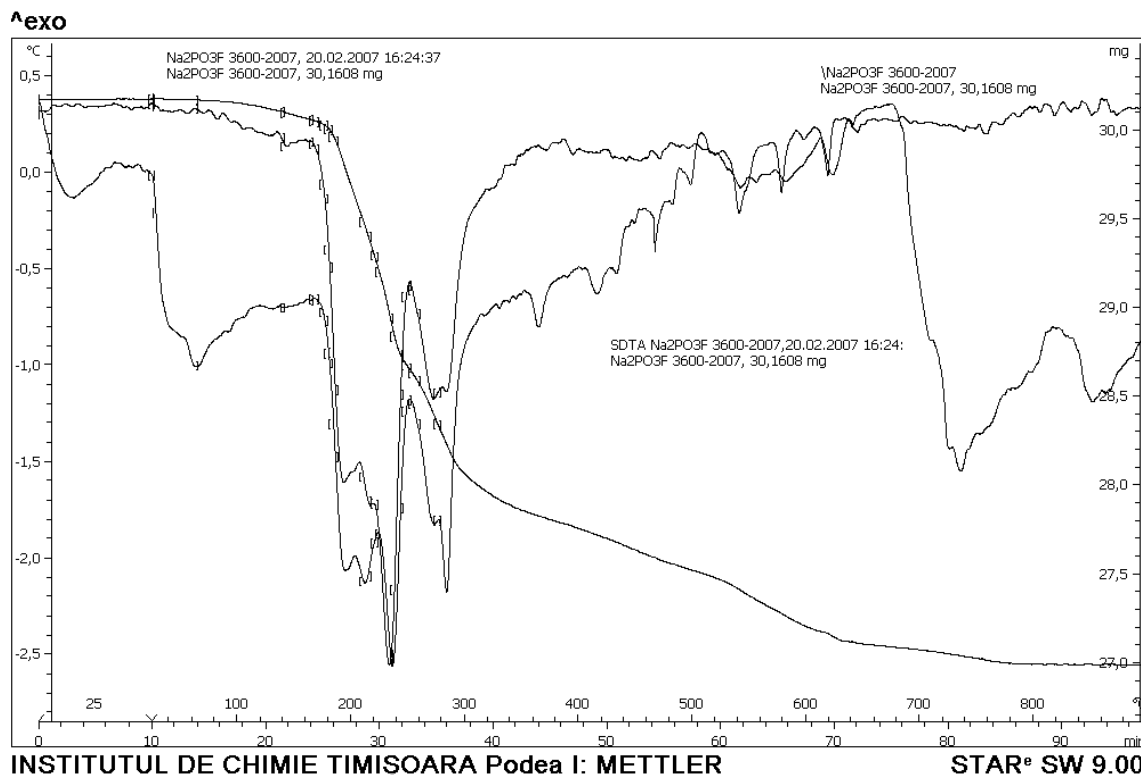


Fig.1. Derivatograma monofluorofosfatului disodic ($\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$).

Stabilitatea termică a produsului de reacție a fost studiată prin interpretarea curbelor TG, ATD și DTG pentru o probă supusă reacției timp de 3 ore la 600°C. Pe curbele ATD apar efecte slab endoterme la 70-100°C și mai intense la 200-300°C datorate transformărilor consecutive. Un alt efect endoterm semnificativ apare la 720°C și se poate atribui, probabil, formării legăturii P-F evidențiată în spectrul IR la 900 cm^{-1} .

Înregistrarea TG indică un proces de pierdere rapidă de masă între 200 și 300°C și mai lentă între 300 și 625°C, care atinge valoarea totală de 10,48%, datorită eliminării din sistem a produselor volatile formate, până la definitivarea fazei lichide omogene.

Efectul termic global este endoterm.

Rezultate și discuții

Rezultatele analizei termice pun în evidență limitele stabilității produsului de reacție și inutilitatea folosirii în sinteză a unei temperaturi mai mari de 800°C.

Pentru sinteza $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$ temperatura optimă este de 600-800°C. La această temperatură viteza de reacție are valoare ridicată și se obține un randament maxim în monofluorofosfat.

Produsul brut se poate purifica prin dizolvare în apă distilată și îndepărtarea fosfatului de sodiu prin precipitare cu $\text{Ag}_2\text{PO}_3\text{F}$.

Spectrele de absorbție în infraroșu (spectrele IR) oferă date calitative importante în ce privește, mai ales, starea sau modificările grupelor funcționale. Exprimat în numere de undă, domeniul cercetat a fost între 400 și 4000 cm^{-1} .

Intensitatea benzilor s-a apreciat calitativ și s-a notat astfel: foarte intense (fi), intense (i), medii (m), slabe (s), bandă largă (l).

Din analiza spectrului IR rezultă benzi caracteristice, care au fost atribuite astfel: OH (s) la 3400 cm^{-1} și 1600 cm^{-1} , PO_3 (i) la $1100\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$, respectiv (m) la $1000\text{-}1050\text{ cm}^{-1}$ și PF (m) la 900 cm^{-1} .

Spectrele IR s-au realizat cu aparatul SPECORD 75 IR în pastilă de KBr. Apariția unei benzi caracteristice legăturii P-F la 900 cm^{-1} confirmă desfășurarea sintezei conform reacției (1).

Randamentele în produs brut în condițiile de lucru au fost de 80-90%.

S-a folosit în sinteze NaF p.a. Merck, GM 41,99 cu min. 99% NaF, max. 0,02% apă; max. 0,5% HF, max. 0,5% NaOH, max. 0,2% pierderi la 150°C și metafosfat de sodiu, Na PO_3 p.a. Carlo Erba cu 67,5% P_2O_5 .

Concluzii

Scopul acestei lucrări a fost de a cerceta condițiile de reacție pentru obținerea pe cale uscată, prin pirosinteză, a monofluorofosfatului disodic, $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$, mai puțin toxic decât NaF, destinat formulării pastelor de dinți și tratării apei potabile.

S-a pus la punct un proces tehnologic de laborator, stabilind condițiile de lucru pentru evitarea coroziunii, realizarea unor randamente acceptabile, pentru obținerea în condiții optime a monofluorofosfatului disodic, pornind de la NaF și NaPO_3 ca materii prime. Raportul optim de reacție este cel stoechiometric.

Reacția a avut loc în vase de reacție din platină. Randamente maxime s-au obținut la timpuri de reacție de peste 2 ore, la temperaturi de $600\text{-}800^\circ\text{C}$, când se realizează fuziunea completă a reactanților.

Referințe:

1. Caslavsky V.B., Gron P., U.S. Patent 4,353,892 (1982).
2. Toy D.F.A. Inorganic Phosphorus Chemistry, Stauffer Chemical Company, Westport, Connecticut, 1973, p.534-536.
3. Toy D.F.A. Phosphorus Chemistry in Everyday Living, American Chemical Society, Washington D.C. 1976, p.36-62.
4. Caporiccio G. // *Swisschem*, 1987. - No5. - P.39.
5. Dehelean T. Înlocuitori de sânge. Compuși fluorurați în medicină. - Timișoara: Sudura, 1999, p.139-159.
6. Dehelean T. Fluorotenside. - Timișoara: Brumar, 2000, p.196.
7. Roșu M., Matei R., Dehelean T., Popescu V., Cărăban A. // *Analele Universității din Oradea, Fasc. Chimie*, X, 2003, p.89.
8. Chiculuță R., Roșu M., Matei L., Dehelean T. // *The second International Congress Oral Health and Dental Management in The Black Sea Area*, Constanța, 5-8 iunie 2003, p.45.

Prezentat la 04.12.2007