

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA JÚLIO DE MESQUITA FILHO

FACULDADE DE CIÊNCIAS

CURSO DE LICENCIATURA EM QUÍMICA

Bruno Monteiro Nardin

**Estudo comparativo de diferentes metodologias
analíticas para a determinação de fluoreto**



Bauru

Fev./2016

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA JÚLIO DE MESQUITA FILHO

FACULDADE DE CIÊNCIAS

CURSO DE LICENCIATURA EM QUÍMICA

Bruno Monteiro Nardin

**Estudo comparativo de diferentes metodologias
químicas para o ensaio de fluoretos**

Monografia de Conclusão de Curso
apresentado ao Departamento de
Química da Faculdade de Ciências
da Universidade Estadual Paulista
Júlio de Mesquita Filho, Campus de
Bauru, como requisito parcial à
obtenção do grau de Licenciado em
Química.

ORIENTADOR: Prof. Dr. João Roberto Fernandes

Bauru

Epígrafe

“O que prevemos raramente ocorre;
o que menos esperamos geralmente
acontece.”

Benjamin Disraeli

Agradecimentos

Agradeço a todas as pessoas, sejam elas familiares, amigos ou colegas, que contribuíram de alguma forma para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao meu orientador, Beto, pela compreensão e paciência neste estudo e por todo o exemplo de profissionalismo durante o curso.

A meu amor, Kátia, pelo incentivo, apoio e exemplo de perseverança.

A todo o time Sabesp, pelas dicas e colaborações.

A meus pais, pois são a minha principal fonte de caráter e educação.

Acima de tudo, a Deus.

RESUMO

O problema da cárie dentária no Brasil e no mundo tomou proporções consideravelmente grandes ao longo dos anos. Nas últimas décadas, com o advento da fluoretação, esse problema foi amenizado. Estudos demonstraram, entretanto, que a falta de controle da fluoretação acarreta em diversos problemas à saúde da população. O controle rigoroso dos níveis de fluoreto na água distribuída, portanto, é essencial. O objetivo deste trabalho é reunir informações sobre a situação da fluoretação em parte do Brasil e comparar diferentes metodologias para a quantificação desse analito.

Palavras-chave: fluoretação, fluoreto e água potável.

ABSTRACT

The problem of dental caries in Brazil and around the world took major considerably over the years. In recent decades, with the advent of fluoridation, this problem has been alleviated. Studies have shown, however, that the lack of control in fluoridation leads to several health of the population. The strict control of fluoride levels in the water distributed, therefore, is essential. The objective of this study is to gather information on the status of fluoridation in some area of Brazil and compare different methods for the quantification of that analyte.

Keywords: fluoride, water fluoridation, drinking water.

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Relação entre a média das temperaturas máximas diárias do ar e os limites recomendados para a concentração do íon fluoreto na água.. 7

Tabela 2 - Compostos recomendados pela Portaria nº 635 para a fluoretação da água para consumo humano 7

Tabela 3 - Precisão do método eletrométrico. 11

Tabela 4 - Precisão do método espectrofotométrico. 13

Tabela 5 - Resultados das análises de padrões com concentrações conhecidas pelos métodos Eletrométrico (A) e Espectrofotométrico (B) . 14

Tabela 6 - Resultados das análises de amostras durante uma semana pelos métodos Eletrométrico (A) e Espectrofotométrico (B) 15

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Fluxograma do procedimento analítico para o método eletrométrico.	10
Figura 2 – Fluxograma do procedimento analítico para o método espectrofotométrico.	12
Figura 3 - Equipamentos utilizados para os dois métodos.	14

SUMÁRIO

Introdução.....	1
Histórico da fluoretação	3
Legislação brasileira	5
Fluoretação	6
Metodologias	8
Método íon-seletivo.....	8
Método espectrofotométrico.....	11
Resultados e Discussões.....	14
Conclusões	17
Referências	18

Introdução

A aplicação do flúor na água distribuída ao consumo humano é considerada na saúde pública, uma das medidas de alcance coletivo mais importantes e funcionais para a diminuição dos índices de cárie dentária ¹. A principal característica dessa ação é a grande abrangência. O consumo da água, seja diretamente, ou seja, utilizada no preparo de alimentos, promove o benefício de grande parte da população, involuntariamente.

Associada ao importantíssimo passo inicial que foi a implantação da distribuição de água tratada, a fluoretação reduz a prevalência e a severidade da cárie dentária. Bastos (2005) avaliou que a severidade dos casos de cárie dentária no município de Bauru/SP reduziu em média, entre 50 e 60% ².

O estudo da fluoretação das águas de abastecimento público, bem como a sua realização, estão em cena desde as primeiras décadas do século XX e são largamente empregadas em saúde pública³. Questionamentos sobre a eficácia e efetividade, como em quaisquer processos de inovação, existem desde o começo dessa história e são constantemente consideradas questões de filosofia social e não científica, uma vez que estes resultados comprovam segurança e efetividade ⁴.

Em contrapartida aos constantes e convincentes elogios à fluoretação, diversos estudiosos alertam para a necessidade de se ter controle das concentrações de fluoreto presente na água distribuída, o que reforça a necessidade de haver um programa elaborado de sistemas de vigilância ⁵.

Por um lado a interrupção da distribuição de água fluoretada, seja ela temporária ou definitiva, gera a perda do benefício da população e, após cinco anos, um aumento de até 35% de prevalência das cáries ⁶. Em contrapartida, inúmeros estudos são divulgados sobre o efeito tóxico consequente do excesso de flúor, a fluorose dentária ⁷.

No Brasil, o primeiro município a instalar sistemas para fluoretação em águas para abastecimento foi Baixo Guandu, localizado no Estado do Espírito Santo, no dia 31 de outubro de 1953. O Serviço Especial de Saúde Pública (SESP) era o responsável. Três anos mais tarde, no Estado de São Paulo, foi a vez de Marília, no dia 12 de dezembro. A capital do Estado teve suas águas de abastecimento público com adição de flúor no dia 31 de outubro de 1985 ⁸.

Após a cidade de Marília, o quadro de Municípios no Estado de São Paulo cresceu consideravelmente. Em 2004, apenas 117 dos 645 municípios não realizavam a fluoretação ⁹. No período entre 2003 e 2007 foram

implantados 206 novos sistemas de fluoretação em oito Estados do Brasil, e a população beneficiada gira em torno de 2,4 milhões de pessoas ¹⁰.

Considerando esta tendência e a necessidade de garantir a eficiência dos níveis de fluoreto adicionado à água distribuída, é necessária a vigilância da fluoretação. Esta vigilância pode ocorrer por dois lados, unicamente pela própria companhia de abastecimento de água ou concomitantemente por instituições ligadas ao governo num mecanismo conhecido como heterocontrole ¹¹.

A grande variedade de instrumentos de medição disponíveis no mercado, amplamente certificados pela qualidade que detêm, possibilita a vigilância dos níveis de fluoreto por diversas metodologias. Frequentemente são debatidas as vantagens do uso da técnica eletrométrica em comparação com a espectrofotométrica, havendo ainda a comparação com uma técnica mais antiga, visual de alizarina ¹².

A Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo utiliza de duas técnicas na maioria dos sistemas de abastecimento de água. Em loco, sejam sistemas de água subterrânea ou superficial, é utilizada a metodologia espectrofotométrica. O heterocontrole, realizado nos laboratórios de controle sanitário centralizados, é por meio da técnica eletrométrica.

A intenção deste trabalho é comparar os resultados das concentrações de flúor obtidas pelas duas técnicas, avaliando estatisticamente a qualidade dos resultados.

Histórico da fluoretação

Três períodos bem definidos fazem parte do histórico da fluoretação: o primeiro período, entre 1803 e 1933; o segundo período, entre 1933 e 1945 e a partir de 1945 ¹³.

A primeira observação registrada foi em 1911, quando o dentista McKay observou que as crianças de Colorado Spring, nos EUA, tinham seus dentes manchados, diferentemente das crianças de cidades vizinhas. Essas manchas, conhecidas como “Manchas de Colorado”, foram observadas durante mais de dez anos, e nenhuma relação com fatores socioeconômicos e nutricionais da população local foi evidenciada. Foi estabelecida, entretanto, uma relação entre o defeito estrutural do esmalte e a presença de alguma substância na água de abastecimento público ¹⁴.

Em 1928, McKay propôs que a substância presente na água, responsável pela causa das manchas aos dentes, também seria capaz de reduzir a cárie dos dentes das crianças. Três anos mais tarde, Petrey descobriu, acidentalmente, que a água utilizada em Bauxite, uma das cidades americanas em que as falhas no esmalte tornaram-se endêmicas, possuía 13,7mg F/L ¹⁴.

Deste modo, foram reunidos os dados sobre a presença de flúor na água e foi tornando-se claro que o grau de severidade das manchas dentárias era proporcional à maior quantidade de flúor na água, e a afecção do esmalte passou a ser chamada de fluorose ¹⁴.

Na segunda etapa da história da fluoretação, muitos estudos foram realizados por Dean, e outros pesquisadores, entre 1933 a 1937. Em 1938, após estudos Dean divulgou que em cidades onde as águas continham um teor de flúor natural acima de 1ppm, o número de crianças isentas de cárie era mais de duas vezes maior que o das que residiam em cidades com teores abaixo de 0,6 ppm ¹⁴.

Surgiram, então, inúmeros trabalhos de pesquisas sobre água com flúor natural e sua relação com a cárie dentária e com a saúde geral. Estudos realizados por Arnold, McClure, Jay e principalmente, por Dean e Evolve, procuraram estabelecer a relação entre o limite mínimo de flúor natural existente na água que não provocasse fluorose dentária e produzisse eficiente resultado na prevenção de cárie dentária ¹⁴.

A terceira etapa dessa história teve início por volta de 1945, quando foi registrado o primeiro sistema de fluoretação da água distribuída à população. As cidades de Grand Rapids - EUA, seguida de Newburg - EUA, e Brantford – Canadá iniciaram esse trabalho. No ano de 1953 foram divulgados os estudos

de 8 (oito) anos de fluoretação. Os resultados, tanto para a saúde geral como para a saúde bucal foram ótimos. Todos os estudos comprovavam a eficiência e a eficácia da fluoretação de águas de abastecimento público na prevenção de cárie dentária ¹⁴.

A fluoretação das águas de abastecimento público teve início, no Brasil, em 31 de outubro de 1953, com a implantação deste método no Baixo Guandu, Espírito Santo, pelo Serviço Especial de Saúde Pública, hoje Fundação Nacional de Saúde - Funasa. A escolha desse Município não foi aleatória. Baixo Guandu acusava um elevado índice de cárie dentária na sua população. O composto utilizado foi o Fluossilicato de Sódio. Estudos, após 14 anos da implantação, demonstraram redução de 65,0% de cárie dentária em crianças de 6 a 12 anos ¹⁴.

A Organização Mundial da Saúde, em 1958, reconheceu a importância da fluoretação e instituiu um Comitê de Peritos, que em seu primeiro relatório deu parecer favorável à fluoretação, indicando-a como uma medida de saúde pública. ¹⁵ Em 1962, o Serviço de Saúde Pública dos EUA estabeleceu limites de concentrações de flúor na água distribuída nas diversas zonas climáticas da América do Norte. A definição da concentração aplicada de flúor em função da temperatura média anual é de grande importância. Essa definição também foi adotada na América Central e do Sul como base para determinar as concentrações de flúor aplicadas. A concentração ótima de flúor na água de abastecimento deve estar em um nível que ofereça o mínimo de risco de fluorose dentária e que melhore significativamente o controle da cárie, ou seja, proporcionar o maior benefício com o menor risco ¹⁶.

Em 1972, na cidade de Santiago do Chile, a III Reunião Especial de Ministros de Saúde das Américas, que recomendou também, como medida de prevenção da saúde bucal, a aplicação de flúor. Metas a serem cumpridas na década de 70 foram estabelecidas, como por exemplo: implantar sistemas de fluoretação nas cidades com mais de cinquenta mil habitantes; desenvolver sistemas de fluoretação para outras áreas; dar prioridade aos programas tendentes a proporcionar água potável fluoretada a pelo menos 40% da população; aplicar o flúor ao sal de cozinha nos países que têm sistema de distribuição centralizada de sal; etc ¹⁷.

A Federação Dentária Internacional (FDI), juntamente com a Fundação Kellogg (FK) e a Organização Mundial da Saúde (OMS) realizaram, no ano de 1982, a Conferência sobre Fluoretos, onde concluíram que a fluoretação da água de abastecimento público é uma medida ideal de saúde pública para o controle da cárie dentária em países onde existem serviços de tratamento de água. Considerando que a fluoretação é cientificamente comprovada como uma medida terapêutica, eficiente e segura, reafirmou-se que esta medida, além de implantada, deveria ser mantida ¹⁷.

Legislação brasileira

Um conjunto de regulamentos bem estruturados sobre a fluoretação garante o bom funcionamento dessa ação, isso ocorre em diversos países ao redor do planeta, e no Brasil não é diferente. O primeiro movimento nessa direção aconteceu no Rio Grande do Sul e resultou na aprovação da Lei Estadual nº 3125, datada de 18 de junho de 1957. Essa Lei obrigava a fluoretação das águas distribuídas em todas as cidades em que o tratamento de água era responsabilidade do Estado. A maior expansão ocorreu na década de 60, mas, na década de 70, por razões conjunturais, este programa pioneiro foi interrompido.

Em 24 de maio de 1974 o Congresso Nacional aprovou a Lei nº 6.050, sancionada pelo Presidente da República, General Ernesto Geisel, que determinava que os projetos destinados à construção de sistemas públicos de abastecimento de água, onde haveriam estações de tratamento, deveriam incluir previsões e planos relativos à fluoretação de água.

O mês de dezembro de 1975 foi importante, uma vez que no Decreto nº 76.872, da Presidência da República, a Lei 6.050 foi regulamentada. Dias depois a Portaria nº 635 foi publicada, e nela estão estabelecidas as normas e padrões para a fluoretação, a serem seguidos em todo o Brasil.

Fluoretação

Entende-se por *fluoretação* a adição controlada de um composto que contenha íons de flúor com o intuito de produzir uma solução com concentração conhecida. A finalidade desta medida, quando realizada em água de abastecimento público, é elevar a concentração de flúor a um teor predeterminado que, ao ser consumido, atua no controle da cárie dentária ¹⁸.

O método é econômico e apresenta um baixo custo “per capita”. O Serviço de Saúde Pública dos Estados Unidos estima que, para cada dólar investido nos sistemas de fluoretação da água, podem ser economizados 36 dólares no tratamento da cárie dentária ¹⁹. Em alguns casos a economia pode alcançar valores entre 60 e 70 dólares para cada dólar investido ²⁰. O benefício atinge toda a população sem distinção de ordem econômica, social ou educacional.

O microrganismo responsável pelo princípio da cárie dentária chama-se *Streptococcus mutans*, uma bactéria com capacidade acidogênica e acidúrica. A fluoretação atua no sentido de reduzir o crescimento desta bactéria, aumentando a remineralização dos dentes e reduzindo a solubilidade do esmalte. Este importante comportamento do flúor na cavidade bucal justifica sua aplicação na prevenção da cárie ²¹.

A concentração de flúor em águas de distribuição não são as mesmas em diferentes localidades. O Brasil é um país com um território bastante amplo, contendo regiões mais e menos quentes. Nas regiões com temperaturas médias mais altas são aplicadas as menores concentrações de íons fluoreto, isso, porque ocorre maior ingestão de água. Por outro lado, nas regiões com temperaturas médias mais baixas são aplicadas as maiores concentrações, pois é levado em conta que a ingestão de água é menor nessas regiões.

O Valor Máximo Permitido - VMP, destacado na Portaria MS nº 2.914/2011, a qual dispõe sobre as normas e padrão de potabilidade da água para consumo humano, relacionado com os fluoretos, é de 1,5mg/L. Esse valor também é recomendado pelos Guias de Controle da Qualidade da Água da Organização Pan-americana de Saúde – OPAS, edição de 1996.

A Portaria nº 635, de 26 de dezembro de 1975, recomenda que a concentração, em mg/L, de íon fluoreto nas águas de abastecimento público é obtida por intermédio da seguinte equação:

$$C_{\text{mg/L}} = \frac{22,2}{E}$$

onde:

$$E = 10,3 + 0,725 T$$

T = média de Temperaturas máximas diárias observadas durante um período mínimo de 1 ano (recomendado 5 anos) em graus Celcius.

Tabela 1 - Relação entre a média das temperaturas máximas diárias do ar e os limites recomendados para a concentração do íon fluoreto na água

Média das temperaturas máximas diárias do ar (°C)	Limites recomendados para a concentração do íon fluoreto (mg/L)		
	Mínimo	Máximo	Ótimo
10,0 – 12,1	0,9	1,7	1,2
12,2 – 14,6	0,8	1,5	1,1
14,7 – 17,7	0,8	1,3	1,0
17,8 – 21,4	0,7	1,2	0,9
21,5 – 26,3	0,7	1,0	0,8
26,4 – 32,5	0,6	0,8	0,6

Fonte: Portaria nº 635, de 26 de dezembro de 1975 – Quadro I

Os compostos químicos que contêm o elemento flúor e que são comumente utilizados nos sistemas de fluoretação são: Fluoreto de Cálcio ou Fluorita (CaF_2); Fluossilicato de Sódio (Na_2SiF_6); Fluoreto de sódio (NaF); Ácido Fluossilícico (H_2SiF_6). Na tabela 2 encontram-se os quatro compostos recomendados pela Portaria MS nº 635, com suas respectivas caracterizações.

Tabela 2 - Compostos recomendados pela Portaria nº 635 para a fluoretação da água para consumo humano

Características	Fluoreto de Cálcio ou Fluorita (CaF_2)	Fluossilicato de Sódio (Na_2SiF_6)	Fluoreto de sódio (NaF)	Ácido Fluossilícico (H_2SiF_6)
Forma	Pó	Pó ou cristais finos	Pó ou cristal	Líquido
Massa Molecular (g/mol)	78,08	188,05	42,0	144,08
Pureza comercial (%)	85 a 98	98 a 99	90 a 91	22 a 30
Solubilidade g/100g (25° C)	0,0016	0,762	4,05	-
pH da solução saturada	6,7	3,5	7,6	1,2 (solução 1%)
Íon fluoreto em % (100% puro)	48,8	60,7	42,25	79,2

Fonte: Portaria nº 635, de 26 de dezembro de 1975 – Quadro II

Metodologias

Tomando o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 22ª edição, 2012, livro utilizado como principal referência para os trabalhos realizados na Cia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo - Sabesp, diversas metodologias são possíveis para o ensaio de íon fluoreto. A determinação precisa e exata desse analito aumentou de importância paralelamente com o aumento da prática da fluoretação. A manutenção da concentração de flúor é fundamental para garantir o nível de fluoretação recomendada e regulamentada.

Diversas tecnologias vêm sendo estudadas, como é o caso do desenvolvimento de sondas moleculares colorimétricas e luminescentes, as quais permitem a quantificação de fluoreto de maneiras excepcionalmente rápidas. Entre os métodos sugeridos para quantificar os íons fluoreto (F^-), o eletrométrico e os colorimétricos são os mais tradicionais e simples²². Estes são os métodos mais utilizados na Sabesp, e alvos deste trabalho comparativo.

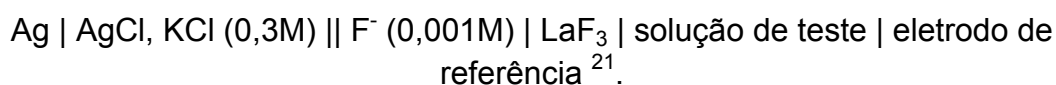
O método eletrométrico é utilizado nos laboratórios centralizados (chamados de Controles Sanitários) para o monitoramento dos ensaios de toda uma região (chamada de Superintendência). Nestes laboratórios a demanda de análises é consideravelmente grande, podendo chegar a 200 amostras/dia. É exigida a acreditação seguindo a Normatização ISO 17025 para laboratórios de ensaio e de calibração. O método colorimétrico é utilizado em cada uma das estações de tratamento de água, para o acompanhamento instantâneo da concentração de fluoretos da água tratada.

Método íon-seletivo

Baseia-se na quantificação de íons fluoreto em uma amostra utilizando-se um sensor de íon seletivo ao íon F^- . Este sensor possui uma membrana usada como uma fina divisão de material condutor elétrico, separando duas soluções (solução interna do sensor e amostra a ser analisada), através das quais se desenvolve uma diferença de potencial que é transmitida sob a forma de sinal elétrico a um equipamento (potenciômetro) que converte este sinal em medida de concentração.

Os eletrodos seletivos a íons (ISE) garantem seletividade de um dado graças ao tipo de cristal que dopa o eletrodo, no caso fluoreto de lantânio. Através do eletrodo é estabelecido um potencial elétrico, proporcional à concentração de fluoreto em solução. Ocorre uma comparação entre o sinal elétrico de um eletrodo de referência acoplado e o sinal elétrico proveniente da

amostra a ser analisada, o sinal elétrico resultante é convertido em concentração por um equipamento medidor. A célula eletroquímica pode ser representada da seguinte forma:



Um eletrodo de referência de calomelano (que consiste em uma haste de platina envolta por uma pasta de mercúrio e cloreto mercurioso) associado a um medidor de pH com escala de milivoltagem funciona para quantificar fluoretos. Por ser o mercúrio um metal muito tóxico, o eletrodo de referência de Ag / AgCl é preferido.

O eletrodo específico para íons fluoreto mede a atividade desses íons, e não diretamente a concentração. A força iônica e o pH da solução influenciam na atividade dos íons fluoreto, por esse motivo utiliza-se um tampão apropriado, conhecido por TISAB (“Total Ionic Strength Adjustment Buffer”) utilizando o ácido ciclohexilenodinitrilotetracético (CDTA), átomos de flúor podem formar complexos com diversos cátions polivalentes, principalmente alumínio e ferro, dependendo do pH da solução e de espécies complexantes presentes. O CDTA tem a função de complexar cátions interferentes e deixar íons fluoreto livres para serem mensurados.

Em soluções ácidas, fluoretos são complexados por prótons (H^+), mas, em pH ajustado acima de cinco, esse complexo não influencia no resultado da quantificação. Em soluções alcalinas as hidroxilas interferem no funcionamento da medição de fluoreto sempre que o nível de hidroxilas for maior do que um décimo do nível de fluoretos em solução²³.

Para realizar trabalhos pela metodologia de eletrodo de íon seletivo são necessários basicamente dois equipamentos principais: o potenciômetro, com escala expandida microprocessado e digital e o eletrodo específico para determinação de fluoreto. Como qualquer trabalho que utilize de medições volumétricas de amostras e reagentes, é muito importante que se tome os devidos cuidados para garantir a precisão e a exatidão das análises. Utilizar as amostras, padrões e vidrarias na mesma temperatura ou, pelo menos, dentro de uma faixa máxima de $\pm 2^\circ\text{C}$ ²³.

Os reagentes utilizados são dois: solução estoque de fluoreto e solução tampão. O preparo de ambas requer muito cuidado, uma vez que proporcionará bons resultados nas análises. A solução estoque de fluoreto pode ser adquirida de fornecedores (com certificados de análise rastreáveis, o que garante a qualidade do produto) ou ser preparada no próprio laboratório, utilizando-se do sal inorgânico fluoreto de sódio (NaF) de procedência confiável e com validade. Para preparar 1000mL de uma solução com concentração 100mg/L, por exemplo, deve-se primeiro solubilizar 221,0mg de fluoreto de

sódio em água destilada e posteriormente completar para 1000mL. A partir da solução estoque são preparados, por diluições, as soluções padrões, com as quais serão obtidas as curvas analíticas.

A solução tampão no ensaio de fluoreto tem a função de tamponar o meio do ensaio de fluoreto e fornecer uma força iônica uniforme, ajustar o pH e romper possíveis complexos contendo átomos de flúor que estejam em solução, com o intuito de quantificar a concentração de fluoreto o mais exatamente possível. Assim como as soluções estoque, o tampão pode ser adquirido de fornecedores ou preparado no laboratório utilizando-se reagentes de procedência. Para preparar 1000mL de solução tampão deve-se adicionar 57mL de ácido acético glacial, 58g de cloreto de sódio e 4g do ácido CDTA, já mencionado, a um béquer contendo cerca de 500mL de água. Antes de completar o volume da mistura, adiciona-se hidróxido de sódio 6M, com agitação constante, até que o pH esteja entre 5,0 e 5,5.

O fluxograma ilustra o procedimento analítico que deve ser realizado para garantir a qualidade dos resultados.

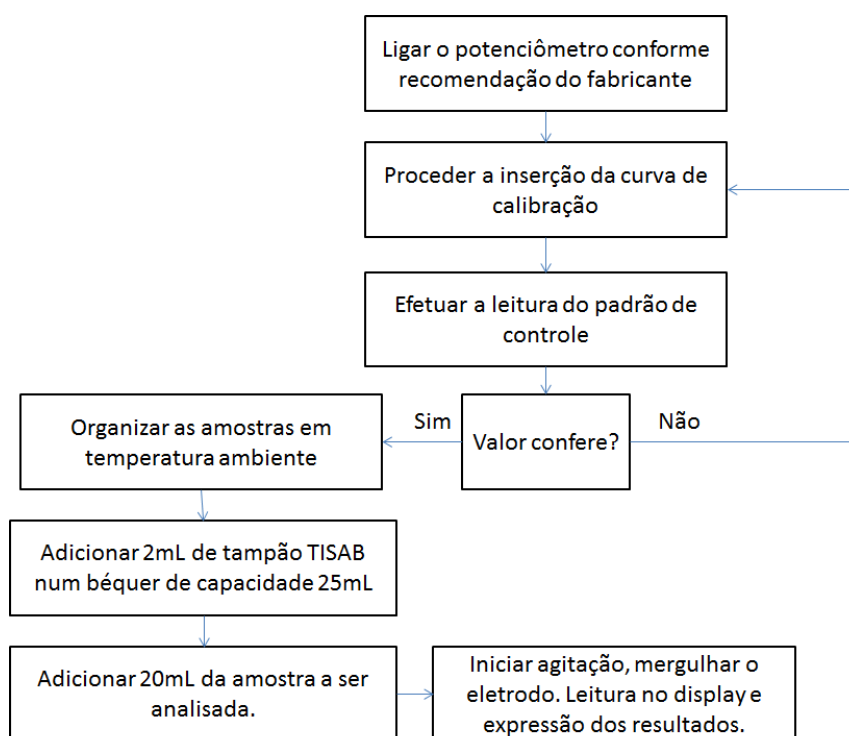


Figura 1 - Fluxograma do procedimento analítico para o método eletrométrico.

Utilizado para grandes quantidades de análises por dia, além da verificação com padrões, o conjunto potenciômetro-eletrodo é submetido a uma série de procedimentos de controle, com o intuito de garantir a sua estabilidade ao longo das horas em funcionamento. Com uma frequência definida são realizados controles de qualidade que avaliam essa estabilidade, como por exemplo, Carta de Controle, ensaios em replicata e adições de padrão.

Este método se aplica para ensaios com as amostras de água bruta, tratada e para consumo humano. Após a coleta de uma amostra, o prazo de estocagem máximo recomendado é de 28 dias ²³.

O SMAWW realizou algo parecido com ensaios de proficiência (interlaboratoriais), enviando amostras sintéticas a diferentes laboratórios para que realizassem o ensaio de fluoretos pelo método eletrométrico. Os resultados obtidos estão expressos na tabela abaixo:

Tabela 3 - Precisão do método eletrométrico.

	Quantidade de laboratórios	Desvio padrão relativo (%)	Erro relativo (%)
Amostra 1	111	3,6	0,7
Amostra 2	111	4,8	0,2
Amostra 3	13	2,9	4,9

Fonte: Standard methods for the examination of water and wastewater.

Necessário ressaltar a presença intencional de interferentes potenciais nas amostras 2 e 3. Enquanto a amostra 1 continha única e exclusivamente 0,850mg F⁻/L de água destilada, a amostra 2 continha 0,750 mg F⁻/L, 2,5mg (NaPO₃)₆/L e 300mg alcalinidade/L, adicionada como NaHCO₃. Já a amostra 3 continha 0,900mg F⁻/L, 0,500mg de Al/L e 200mg de SO₄²⁻/L ²³.

Método espectrofotométrico

Baseia-se na reação química entre íons fluoreto e o corante que contém átomos de zircônio para a formação de um composto complexo incolor [ZrF₆]²⁻. Esta reação é influenciada pela acidez da solução e a cor produzida é inversamente proporcional à concentração de fluoreto na amostra.

A reação é similar a que ocorre na metodologia da alizarina, entretanto o reagente utilizando é sódio 2-(parassulfofeniazó)-1,8-dihidroxi-3,6-naftaleno dissulfonato (SPADNS). As cores produzidas são muito próximas de tons de vermelho e uma das principais facilidades desse método a velocidade da reação, muito mais rápida do que no ultrapassado método comparativo qualitativo da alizarina ²⁴.

Para realizar os trabalhos por esta metodologia é necessário basicamente um espectrofotômetro com comprimento de onda ajustável a 570nm com percurso ótico de 10mm. Um fotômetro de filtro com o mesmo percurso ótico, mas transmitância máxima entre 550 e 580nm e equipado com filtro amarelo esverdeado também é capaz de mensurar fluoretos pelo método SPADNS.

Dos reagentes utilizados podemos considerar as mesmas orientações para o preparo dos padrões de fluoreto, já descritas para o método eletrométrico. Para o preparo da solução SPADNS, deve-se solubilizar 958,0mg de SPADNS em água destilada e completar o volume para 500mL. A validade desta solução é garantida dentro de um ano, considerando a proteção da luz direta solar. Para o preparo do reagente zircônio-ácido, deve-se solubilizar 133,0mg de cloreto de zircônio octahidratado, $ZrOCl_3 \cdot 8H_2O$, em seguida, adicionar 350mL de ácido clorídrico concentrado e completar o volume para 500mL de solução final. Para o preparo do reagente combinado zircônio-SPADNS, deve-se misturar volumes iguais destas duas soluções. A validade do reagente combinado é de pelo menos 2 anos.

Além daquelas medidas com relação aos equipamentos de medição de volumes utilizados no método eletrométrico, outras medidas são importantes no método espectrofotométrico, como por exemplo: manter temperatura constante durante todo o período de desenvolvimento da cor, preparar curvas de calibração diferentes para diferentes faixas de temperatura, zelar cuidado nos trabalhos com as sensíveis cubetas, etc.

O fluxograma ilustra o procedimento analítico que deve ser realizado para garantir a qualidade dos resultados.

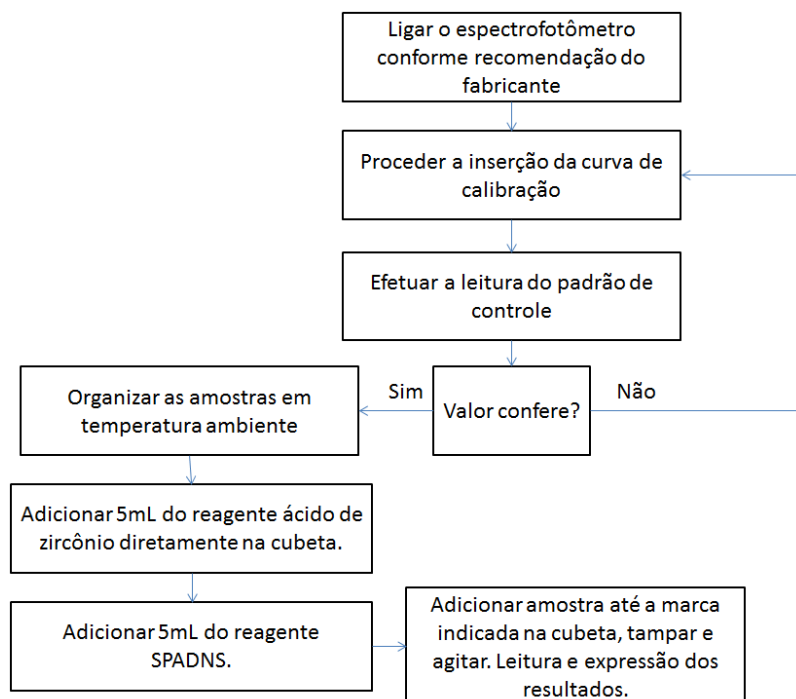


Figura 2 – Fluxograma do procedimento analítico para o método espectrofotométrico.

O SMAWW realizou novamente algo parecido com ensaios de proficiência, a fim de acurar a metodologia espectrofotométrica, enviando

amostras sintéticas a diferentes laboratórios. Os resultados estão expressos na Tabela abaixo:

Tabela 4 - Precisão do método espectrofotométrico.

	Quantidade de laboratórios	Desvio padrão relativo (%)	Erro relativo (%)
Amostra 1	53	8,0	1,2
Amostra 2	53	16,2	7,0
Amostra 3	53	2,8	5,9

Fonte: Standard methods for the examination of water and wastewater.

Necessário ressaltar a presença intencional de interferentes potenciais nas amostras 2 e 3. Enquanto a amostra 1 continha única e exclusivamente 0,830mg F⁻/L de água destilada, a amostra 2 continha 0,570 mg F⁻/L, 10mg de Al/L, 200mg de SO₄²⁻/L e 300mg alcalinidade/L. Já a amostra 3 continha 0,680mg F⁻/L, 2 mg de Al/L, 2,5mg (NaPO₃)₆/L e 200mg de SO₄²⁻/L²³.

Preparou-se 100mL de padrões com concentrações 0,250, 0,500, 0,750 e 1,00mg/L. Diferentemente dos padrões utilizados para realizar as calibrações dos equipamentos, preparados a partir do sal inorgânico NaF, estes padrões foram preparados a partir de um padrão de referência certificado (MRC). Cada padrão foi analisado 5 vezes pelos dois métodos em questão, portanto 40 ensaios foram realizados nesta primeira etapa.

A partir desses resultados é possível calcular a exatidão e a repetitividade dos dois métodos, que podem ser interpretados para a comparação da eficiência de cada método.

Na segunda etapa utilizou-se de resultados de amostras reais, analisadas paralelamente. O método eletrométrico é utilizado para heterocontrole no laboratório de controle sanitário, enquanto o método espectrofotométrico é utilizado nas estações de tratamento de água. A cada dia, durante o intervalo de tempo de uma semana, amostras da água tratada, pronta para distribuição, da ETA de Botucatu foram analisadas em replicata pelos dois métodos. No momento da coleta pelo método espectrofotométrico e cerca de meia hora depois (tempo do deslocamento até o laboratório) pelo método eletrométrico.

Realizou-se, em seguida, ensaios de adição de padrão, comumente chamados de *spike*, para verificar a porcentagem de recuperação desses padrões e, conseqüentemente, a eficácia de cada um dos métodos.

Os equipamentos utilizados na Sabesp de Botucatu foram, em sua maioria, das marcas HACH e Thermo Scientific. No método eletrométrico utilizou-se um potenciômetro ISE da Thermo, modelo Versa Star, última

geração. Com eletrodo da mesma marca, modelo Orion 9609BN. No método espectrofotométrico utilizou-se um colorímetro da HACH, modelo Pocket II.

Ambos os equipamentos permitiram a inserção de curvas analíticas de maneira rápida e prática, sendo que no potenciômetro foi possível até mesmo visualizar os gráficos detalhados (contendo mV dos padrões, slope/inclinação da curva, etc.) das últimas calibrações salvas.



Figura 3 - Equipamentos utilizados para os dois métodos.

Resultados e Discussões

Os resultados da primeira etapa de testes (análises de padrões com concentrações conhecidas) estão apresentados na tabela 5, abaixo:

Tabela 5 - Resultados das análises de padrões com concentrações conhecidas pelos métodos Eletrométrico (A) e Espectrofotométrico (B)

Concentrações (mg/L)	(A) Média	(A) Desvio padrão	(A) Repetitividade (%)
0,250	0,2482	0,003564	1,435939
0,500	0,505	0,005612	1,111287
0,750	0,7504	0,00695	0,9261727
1,00	0,9874	0,00503	0,5094187

Concentrações (mg/L)	(B) Média	(B) Desvio padrão	(B) Repetitividade (%)
0,250	0,254	0,011402	4,488976

0,500	0,504	0,016733	3,32004
0,750	0,742	0,020494	2,761995
1,00	1,012	0,049699	4,910968

Interpretando os resultados das análises em padrões é possível caracterizar os dois métodos em um aspecto que é passível de comparação: a exatidão, que relaciona a média e o valor real de cada padrão.

Para o método eletrométrico, as exatidões nas concentrações de 0,250; 0,500; 0,750 e 1,00mg/L são, respectivamente: 99,28%; 101%; 100,7% e 98,74%.

Para o método espectrofotométrico, as exatidões nas mesmas concentrações são respectivamente: 101,6%, 100,8%, 98,93% e 101,2%.

Interpretando os desvios padrões para cada método, pode-se afirmar que o método eletrométrico apresentou desvios consideravelmente menores do que o método espectrofotométrico. Importante ressaltar que o método eletrométrico expressa resultados com três casas decimais, enquanto que no método espectrofotométrico os resultados são expressos com duas casas decimais.

Os resultados da segunda etapa de testes (análises em replicata de amostras com concentrações desconhecidas) estão apresentados na tabela 6, abaixo:

Tabela 6 - Resultados das análises de amostras durante uma semana pelos métodos Eletrométrico (A) e Espectrofotométrico (B)

	(A) em mg/L	(A) Réplica	(B) em mg/L	(B) Réplica
02/11/2015	0,672	0,678	0,68	0,68
03/11/2015	0,703	0,701	0,69	0,69
04/11/2015	0,709	0,704	0,70	0,71
05/11/2015	0,683	0,691	0,67	0,68
06/11/2015	0,653	0,660	0,64	0,64
07/11/2015	0,774	0,778	0,76	0,77
08/11/2015	0,784	0,780	0,79	0,78

Realizou-se, no dia 05/11/2015, intermediário do período monitorado, os testes de adição de padrão (*spike*). Adicionou-se 0,50mg/L de F⁻ na amostra:

Para o método eletrométrico, cujo resultado da amostra pura foi 0,683mg/L, o resultado do *spike* foi 1,163mg/L, ou seja, obteve-se uma recuperação de 96%.

Para o método espectrofotométrico, cujo resultado da amostra pura foi 0,67mg/L, o resultado do spike foi 1,19mg/L, ou seja, obteve-se uma recuperação de 104%.

Conclusões

Ambos os métodos avaliados mostraram-se eficientes. As exatidões muito próximas do ideal aconteceram em ambas as metodologias. A repetitividade e o desvio padrão foram menores no método eletrométrico, o que lhe confere pequena eficiência sobre o método espectrofotométrico, pois seus resultados não se mostraram ruins. O método de íon seletivo, que foi avaliado em um equipamento de última geração com três casas decimais, não esteve muito melhor do que o SPADNS.

O método eletrométrico possui uma maior capacidade analítica, pois mensura até 10,0mg/L (dependendo dos padrões de calibração), em comparação ao espectrofotométrico, que alcança até 1,4mg/L, sem diluições. Para a finalidade em questão, em que, nas regiões mais frias do Brasil a concentração ótima é 1,2mg/L, o método espectrofotométrico é suficiente.

Outros fatores positivos ao SPADNS são os interferentes, uma vez que o único interferente potencial é o cloro residual, facilmente eliminado com tiosulfato de sódio e o custo, consideravelmente menor do que o eletrométrico.

O SMEWW considera que, em comparações realizadas com mais laboratórios, o método espectrofotométrico apresenta maiores desvios padrões e erros relativos do que o método eletrométrico (tabelas 3 e 4). Aliada a essa informação, em termos de praticidade, o método de eletrodo de íon seletivo é mais eficiente. A análise por esta metodologia é mais aconselhável quando há a necessidade de se mensurar fluoretos em quantidade de amostras superiores a cem diárias e é exigida a certificação dos órgãos regulamentadores. O tempo médio de cada análise é consideravelmente menor do que no método espectrofotométrico, o que resulta em ganho de tempo ao analista.

Referências

BRASIL. Decreto nº 76.872, de 22 de dezembro de 1975. Regulamenta a Lei nº 6.050, de 24 de maio de 1974, que dispõe sobre a fluoretação da água em sistemas públicos de abastecimento.

BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria nº 635, de 26 de dezembro de 1975. Aprova normas e padrões sobre fluoretação da água dos sistemas públicos de abastecimento, destinada ao consumo humano.

BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria nº 2.914, de 12 de dezembro de 2011. Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, e dá outras providências. Ministério da Saúde.

BRASIL. Lei nº 6.050, de 24 de maio de 1974. Dispõe sobre a fluoretação da água em sistema de abastecimento quando existir estação de tratamento.

1. Kozlowski FC, Pereira AC. Métodos de utilização de flúor sistêmico. In: Pereira AC, organizador. Odontologia em saúde coletiva. Porto Alegre: Editora Artmed; 2003. p. 265-74
2. Bastos RS, Olympio KPK, Bijella VT, Buzalaf MAR, Bastos JRM. Trends in dental caries prevalence in 12-year-old schoolchildren between 1876 and 2001 in Bauru, Brasil. Public Health 2005; 199: 269-75.
3. Narvai PC. Cárie dentária e flúor: uma relação do século XX. Ciência Saúde Coletiva 2000; 5:381-92.
4. Burt BA, Fejerskov O. Water fluoridation. In: Fejerskov O, Ekstrand J, Burt BA, editors. Fluoride in dentistry. Copenhagen: Munksgaard; 1996. p. 275-90
5. Freitas VPS, Brígido BM, Alge ME, Silva CL, Zenebon O, Antunes JLF. Fluoreto em água: estudo de metodologia analítica e níveis encontrados na região de Campinas. Revista do Instituto Adolfo Lutz. 1996; 56(2): 29-36.
6. Viegas AR, Viegas I, Castellanos RA, Rosa AGF. Fluoretação da água de abastecimento público. Rev Assoc Paul Cirurg Dent 1987; 41(4):202-4

7. BROTHWELL, D. J. & LIMEBACK, A., 1999. Fluorosis risk in grade 2 students residing in a rural area with widely varying natural fluoride. *Community Dentistry and Oral Epidemiology*, 26:130-136
8. Narvai PC. Cárie dentária e flúor: uma relação do século XX. *Ciênc Saúde Coletiva* 2000; 5:381-92
9. Secretaria de Estado da Saúde de São Paulo. Projeto promoção e qualidade de vida – fluoretação das águas de abastecimento. São Paulo: Secretaria de Estado da Saúde de São Paulo; 2004
10. Associação Brasileira de Odontologia. Flúor: água benta. *Revista ABO Nacional*. 2006; 14: 134-144.
11. Narvai PC. Fluoretação da água: heterocontrole no Município de São Paulo no período 1990–1999. *Rev Bras Odontol Saude. Colet.* 2000;2(2):50–6.
12. Schneider Filho DA, Prado IT, Narvai PC, Barbosa SE. Fluoretação da água. Como fazer a vigilância sanitária? *Cad Saude Bucal*. 1992; 1:1–23
13. BUZALAF, M.A.R. Fatores de risco para fluorose dentária e biomarcadores de exposição ao flúor. Bauru, 2002b. Dissertação (Livre-Docente) - Faculdade de Odontologia de Bauru, Universidade de São Paulo.
14. BUENDIA, Osvaldo Carro. Fluoretação de águas: manual de orientação prática. São Paulo: American Med, 1996.
15. CASTELO BRANCO, Z. Cone de saturação para fluoretação da água. *Revista da Fundação Sesp*, Rio de Janeiro, 1989
16. MURRAY, J. J. O uso correto de fluoretos na saúde pública. São Paulo: Santos, 1992.
17. VIEGAS, A. R.; VIEGAS, I.; CASTELLANOS, R. A. Fluoretação da água de abastecimento público. *Revista da Associação Paulista de Cirurgiões Dentistas*, São Paulo, v. 41, n. 4, p. 2002-2004.
18. Brasil. Ministério da Saúde. Portaria nº 685/Bsb, de 25 de dezembro de 1975. Aprova as normas e padrões sobre a fluoretação da água dos sistemas públicos de abastecimento, destinada ao consumo humano. *Diário Oficial da União* 1975b

19. BATALHA, BL. Aspectos históricos e técnicos da fluoretação da águas. **Revista DAE**, v. 44, n. 136, mar. 1984.
20. STORINO, S. P. Cariologia: procedimentos preventivos. Rio de Janeiro : Revinter, 1993. [50] p.
21. MENAKER, L. Cáries Dentárias - Bases Biológicas. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1984, 461p.
22. Butler, Stephen J. "Quantitative determination of fluoride in pure water using luminescent europium complexes." *Chemical Communications* 51.54 (2015): 10879-10882.
23. AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION – APHA. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 22 ed. Washington, D.C.: 2012.
24. FRANT, M., ROSS JR., JAMES, W. Electrode for sensing fluoride ion activity in solution. **Science**, v. 154, p. 1553-4, 1966