

# COMPARAÇÃO DE MÉTODOS PARA DETERMINAÇÃO DE FLÚOR

RINALDO FERREIRA \*

HONÓRIO DOMINGOS BENEDET \*\*

Os métodos eletrométrico, espectrofotométrico e colorimétrico de alizarina, utilizados no Estado de Santa Catarina para determinação de flúor em água foram comparados. Apesar dos três métodos apresentarem diferenças significativas entre si, testes estatísticos mostraram que os mesmos podem ser utilizados indistintamente, em concentrações próximas a 0,60 ppm.

## 1 INTRODUÇÃO

O uso de flúor na água de abastecimento público é considerado, em saúde pública, a medida mais efetiva na redução da cárie dentária dos últimos quarenta anos. É um método de prevenção simples, econômico, seguro, eficaz e de grande alcance coletivo.

O Serviço de Saúde Pública dos Estados Unidos estima que, para cada dólar dispendido na fluoretação da água para o consumo humano, podem ser economizados 36 no tratamento da cárie dentária (1), sendo que esta economia pode chegar a 60 ou 70 dólares (7). A única maneira de prever e evitar o consumo excessivo de flúor envolve a determinação exata dos níveis de flúor em águas de abastecimento, bebidas, outros alimentos e em formulações comerciais. O método colorimétrico de alizarina baseia-se na reação de cor do zircônio-alizarina, que se combinam para formar cromogênio. Qualquer fluoreto presente forma um complexo com o zircônio e o remove da reação. Desta maneira, quando a amostra apresenta baixo conteúdo de flúor, a cor vermelha da laca é perfeitamente visível. Quando a amostra contém alta quantidade de flúor observa-se a cor amarela da alizarina, não complexada ao zircônio (3).

\* Professor, Universidade do Vale do Itajaí (UNIVALI), Itajaí, SC, Brasil.

\*\* Professor Titular, Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos, Centro de Ciências Agrárias, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC.

O método espectrofotométrico baseia-se em reação similar a da alizarina-zircônio, utilizando o reagente [sódio 2-(parassulfofeniato)-1,8-1111di-hidroxi-3,6-naftaleno dissulfonato] (SPADNS). As cores produzidas por esta reação envolvem os matizes do vermelho. Uma das principais vantagens do método SPADNS é que a reação é quase instantânea, enquanto que a da alizarina demora para ocorrer (2).

Os métodos colorimétrico da alizarina e o espectrofotométrico são particularmente sensíveis à substâncias interferentes como o alumínio, ferro, hexametáfosfatos, sulfatos e fosfatos (3).

O método eletrométrico utiliza eletrodo seletivo para medir a concentração de flúor, oferecendo resposta acurada numa grande faixa de concentração. É sensível para flúor na presença de muitos íons comumente encontrados em águas de abastecimento público e sistemas biológicos. O eletrodo é calibrado com soluções conhecidas de fluoreto de sódio ou de potássio (2, 3, 4, 5). 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  $1 \times 10^{-8}$  M, valor muito menor que o limite de detecção do método. Certos cátions bivalentes ou trivalentes formam fortes vínculos iônicos com o flúor. Assim sendo, é necessário adicionar às soluções um agente quelante apropriado, que permita remover ou complexar os cátions que interferem no método (8).

Com este estudo pretendeu-se comparar os métodos usados para análise de flúor, em água de consumo público no Estado de Santa Catarina, visando futura padronização.

## 2 METODOLOGIA

Foram preparadas três baterias de padrões de fluoreto de sódio em cinco concentrações diferentes (0,20; 0,40; 0,60; 0,80 e 1,00 ppm). A primeira para o método eletrométrico, a segunda para o método da alizarina e a terceira para o espectrofotométrico. Foram realizadas 5 repetições para cada concentração em cada método, perfazendo o total de 75 observações. Também foram preparados padrões nas concentrações 0,65; 0,70 e 0,75 ppm para serem analisados pelos métodos eletrométrico e de alizarina. No método eletrométrico utilizou-se eletrodo combinado seletivo para flúor (Orion 9609BN). O eletrodo foi calibrado com soluções de fluoreto de sódio em concentrações conhecidas. Para que as soluções padrões e as amostras apresentassem forças iônicas comparáveis,

adicionou-se tampão ajustador de força iônica com ácido ciclo-hexano diamino tetracético (CDTA) às soluções.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados da padronização dos métodos estão apresentados nas Quadros 1, 2 e 3. Os padrões com concentração 0,20; 0,40; 0,60; 0,80 e 1,00 ppm foram analisados pelos 3 métodos, enquanto que os com concentração 0,65; 0,70 e 0,75 ppm foram analisados pelos métodos eletrométrico e de alizarina.

O método da alizarina apresentou valores exatos para as concentrações 0,20; 0,40; 0,60; 0,80 e 1,00 ppm (Quadro 1). Isto só ocorreu quando os valores coincidiram com os padrões utilizados para montar a escala de comparação visual, tendo diferido nas concentrações 0,65; 0,70 e 0,75 ppm.

**QUADRO 1 - LEITURAS OBTIDAS PELOS MÉTODOS ELETROMÉTRICO (A), ALIZARINA (B) E ESPECTROFOTOMÉTRICO (C)**

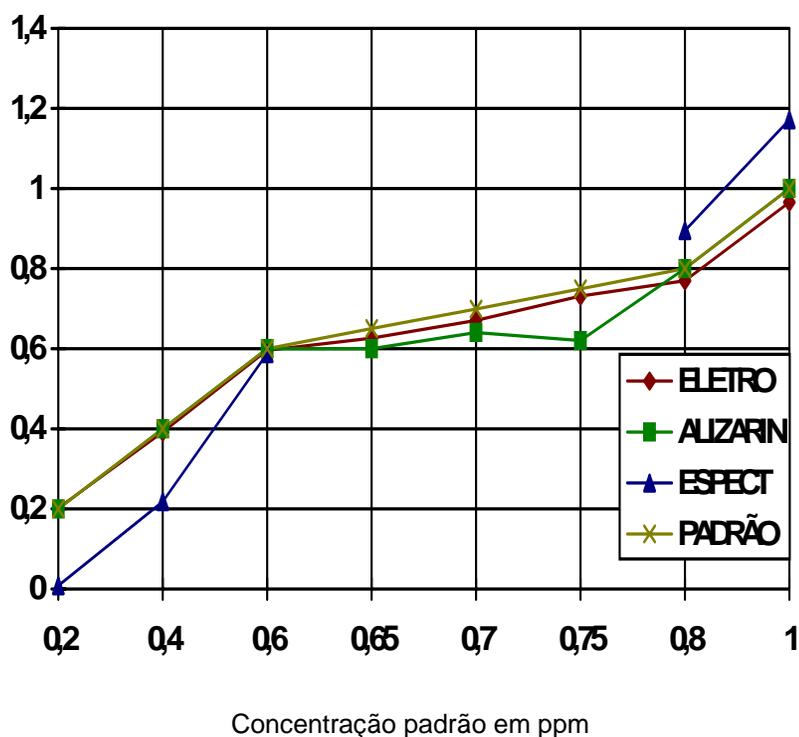
<b>Padrões (ppm)</b>	<b>(A) (Média) x</b>	<b>(A) (Desvio) <math>\delta</math></b>	<b>(B) (Média) x</b>	<b>(B) (Desvio) <math>\delta</math></b>	<b>(C) (Média) x</b>	<b>(C) (Desvio) <math>\delta</math></b>
0,20	0,203	0,003	0,20	0,000	0,008	0,018
0,40	0,392	0,007	0,40	0,000	0,218	0,013
0,60	0,596	0,006	0,60	0,000	0,588	0,081
0,65	0,627	0,010	0,60	0,000	-	-
0,70	0,671	0,004	0,64	0,055	-	-
0,75	0,732	0,013	0,62	0,045	-	-
0,80	0,769	0,011	0,80	0,000	0,894	0,029
1,00	0,966	0,008	1,00	0,000	1,172	0,013

Na Figura 1 foram plotados, no eixo horizontal do gráfico, as concentrações dos padrões e no eixo vertical suas leituras.

O método da alizarina apresentou desvio do padrão nas concentrações 0,65; 0,70 e 0,75 ppm, enquanto o método espectrofotométrico nas concentrações 0,20; 0,40; 0,80 e 1,00 ppm. Por sua vez o método eletrométrico apresentou desvio pouco evidente nas concentrações mais

altas, evidenciando maior confiabilidade. Tal afirmação está de acordo com estudos realizados pela ORGANIZACION MUNDIAL DE LA SALUD (9) e SCHNEIDER FILHO et al. (16).

**FIGURA 1 - PADRONIZAÇÃO DOS MÉTODOS ELETROMÉTRICO, ALIZARINA E ESPECTROFOTOMÉTRICO VERSUS CONCENTRAÇÕES PADRÕES**



Observa-se pelo Quadro 2, que os métodos são significativamente diferentes, em nível menor que 1%. As concentrações são significativamente diferentes (5 concentrações diferentes) e a interação método x concentração apresenta diferença significativa. A diferença observada entre os resultados para a mesma concentração justificou a realização do teste Duncan (Quadro 3).

Pode-se verificar, com significância de 5%, que nas concentrações 0,20 e 0,40 ppm, os métodos eletrométrico e de alizarina se equivalem, diferindo do espectrofotométrico. Na concentração 0,60 ppm os três métodos não apresentaram diferença significativa entre si, ao contrário das concentrações 0,80 e 1,00 ppm (com diferença significativa entre os três métodos). Portanto, o teste Duncan demonstra que os três métodos podem ser utilizados indistintamente, em concentrações próximas a 0,60 ppm.

**QUADRO 2 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA PARA OS TRÊS MÉTODOS NAS CONCENTRAÇÕES 0,20; 0,40; 0,60; 0,80; 1,00 ppm**

Fonte de Variação	Grau de Liberdade	Quadrado Médio	Valor F	Probabilidade F
Método	2	0,00367301	6,6476	0,002
Concentração	4	1,99011808	3601,8064	0,000
Método x Concentração	8	0,04847808	87,7378	0,000
Resíduo	60	0,00055253	-	-
Total	74	-	-	-

**QUADRO 3 - TESTE DE DUNCAN DOS RESULTADOS PARA INTERAÇÃO MÉTODO VERSUS CONCENTRAÇÃO**

Método	Eletrométrico	Alizarina	Espectrofotométrico
n	5	5	5
0,20 média	0,203	0,200	0,008
0,20 grupo	a	a	b
0,40 média	0,392	0,400	0,218
0,40 grupo	a	a	b
0,60 média	0,596	0,600	0,588
0,60 grupo	a	a	a
0,80 média	0,769	0,800	0,894
0,80 grupo	c	b	a
1,00 média	0,966	1,000	1,172
1,00 grupo	c	b	a

GL. = 60/qme = 0,001/alfa = 0,05/médias representadas pela mesma letra não são significativamente diferentes, n = significância.

#### 4 CONCLUSÃO

A análise de variância demonstrou que os métodos alizarina, espectrofotométrico e eletrométrico apresentam comportamento significativamente diferentes. O teste *Duncan*, com significância de 5%, sugere que os três métodos podem ser utilizados indistintamente em concentrações próximas a 0,60 ppm. Entretanto, o método eletrométrico apresentou maior confiabilidade na faixa de concentração testada.

## Abstract

The electrometric, spectrophotometric and alizarin methods utilized in Santa Catarina State, Brazil, to determine the concentration of fluoride in water were compared. Significant differences among the three methods were detected. Nevertheless, statistic analysis showed that the three methods could be undistinguishedly utilized in the concentration of approximately 0.60 ppm.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 BATALHA, B. L. Aspectos históricos e técnicos da fluoretação das águas. **Revista DAE**, v. 44, n. 136, mar. 1984.
- 2 FRANT, M., ROSS JR., JAMES, W. Electrode for sensing fluoride ion activity in solution. **Science**, v. 154, p. 1553-4, 1966.
- 3 ORGANIZACION MUNDIAL DE LA SALUD. **Procedimientos analíticos para la determinación de fluoruros**. Washington, 1976a. (Documento FDH/43).
- 4 ORGANIZACION MUNDIAL DE LA SALUD. **Uso del equipo Hach modelos 12320 y 12330 para determinaciones de pH/fluoruro**. Washington, 1976b. (Documento FDH/56).
- 5 ORGANIZACION MUNDIAL DE LA SALUD. **Uso del equipo Orion modelo 409 para determinaciones de fluoruro**. Washington, 1976c. (Documento FDH/57).
- 6 SCHNEIDER FILHO, D.A., PRADO, I.T., NARVAI, P.C., BARBOSA, S.R. **Fluoretação da água**: como fazer a vigilância sanitária. Rio de Janeiro : Rede CEDROS, 1992. (Cadernos de Saúde Bucal, v. 2).
- 7 STORINO, S. P. **Cariologia**: procedimentos preventivos. Rio de Janeiro : Revinter, 1993. [50] p.
- 8 WHITFORD, G. M. Control biológico de la sal fluorurada. In: REUNIÓN DE EXPERTOS SOBRE FLUORURACIÓN Y YODACIÓN DE LA SAL DE CONSUMO HUMANO, 1., Antigua Guatemala, nov. 1986. **Anais...** Antigua Guatemala, 1986. p. 133-177.