

## ESTUDO COMPARATIVO DE MÉTODOS USUAIS NA DETERMINAÇÃO DE TEOR DE FLÚOR EM ÁGUAS DE FONTES NATURAIS \*

Odaís ZENEBO \*\*  
Helena Y. YABIKU \*\*  
Nilva A. RESSINETTI \*\*  
Walkyria H. LARA \*\*

RIALA6/487

ZENEBO, O.; YABIKU, H. Y.; RESSINETTI, N. A. & LARA, W. H. — Estudo comparativo de métodos usuais na determinação de teor de flúor em águas de fontes naturais. *Rev. Inst. Adolfo Lutz*, 39(2):161-164, 1979.

**RESUMO:** Com a finalidade de selecionar o melhor método de determinação de flúor em águas, foi feito um estudo comparativo do método utilizado no Instituto Adolfo Lutz com outros métodos. Foram testados o método colorimétrico que utiliza o reagente SPADNS (sal trissódico do ácido 4,5-dihidroxi-3 (para-sulfofenilazo)-2,7-naftalenodissulfônico), o titulométrico com nitrato de tório, e o potenciométrico com eletrodo específico de flúor. Os dois primeiros foram executados diretamente com a amostra de água e também após destilação prévia para eliminar interferentes. Concluiu-se pelos resultados obtidos que não houve discordância apreciável de valores para os teores de flúor pelos três métodos, quando testados diretamente.

**DESCRITORES:** flúor em água, determinação; água de fontes naturais, determinação de flúor.

### INTRODUÇÃO

Amplamente distribuído na natureza, o flúor tem sido detectado nas mais variadas substâncias. Em relação ao ser humano é um dos elementos essenciais à vida. O grande interesse na sua determinação em produtos que constituem a dieta usual está relacionado aos níveis que podem provocar efeitos nocivos à saúde.

Pela faculdade de se fixar no tecido ósseo, formando depósitos insolúveis, o flúor causa o mal conhecido como fluorose<sup>3</sup>. Por outro lado, a ingestão adequada de flúor confere proteção considerável aos dentes contra cárie. Essa ação protetora é explicada a partir da alteração química que ocorre na apatita do esmalte e dentina<sup>1</sup>. Uma maneira de se fornecer flúor para este fim é através da água.

Normalmente a quantidade de flúor em águas potáveis é pequena, daí ser freqüente o procedimento de fluoretação das mesmas, para abastecimento da população.

Diversas investigações<sup>5,6,9</sup> foram efetuadas com relação à determinação do teor de flúor em águas que abastecem várias cidades do Estado de São Paulo, concluindo que as mesmas apresentavam um teor muito baixo deste elemento, não oferecendo condições de proteção contra cárie dentária.

Na atual legislação brasileira o limite máximo de flúor em águas potáveis é de 1 ppm<sup>11</sup>. Geralmente, as águas superficiais apresentam um conteúdo de flúor relativamente baixo, inferior a 1 ppm. As águas subterrâneas ou profundas têm probabilidade de maior conteúdo desse halogênio, devido a possíveis contactos com minerais<sup>3</sup>.

\* Realizado na Seção de Aditivos e na Seção de Águas da Divisão de Bromatologia e Química do Instituto Adolfo Lutz, São Paulo, SP.

\*\* Do Instituto Adolfo Lutz.

Os métodos utilizados para a determinação de flúor variam de acordo com os diversos íons que possam exercer interferências, tais como o fosfato, sulfato, alumínio, ferro etc. A maioria dos métodos colorimétricos depende da ação branqueadora do flúor sobre um particular complexo organometálico.

CROSBY *et alii*<sup>7</sup> fizeram uma avaliação de alguns métodos para determinação de flúor em águas potáveis e em outras soluções aquosas. Foram estudados e discutidos vários procedimentos espectrofotométricos e comparados com o método potenciométrico de eletrodo específico com relação à reprodutibilidade, sensibilidade e estabilidade.

Devido ao alto teor de flúor encontrado em algumas análises de rotina em águas de fontes naturais do Estado de São Paulo, foi feito um estudo comparativo do método utilizado no Instituto Adolfo Lutz, que é o método colorimétrico que utiliza o reagente SPADNS\*, o potenciométrico com eletrodo específico de flúor, e o titulométrico com nitrato de tório<sup>12</sup>.

## MATERIAL E MÉTODOS

### Material

Foram analisadas dez amostras de águas de diferentes fontes naturais, comercializadas, do Estado de São Paulo.

### Métodos

#### 1. Método colorimétrico

*Fundamento:* baseia-se no descoramento do complexo SPADNS-oxiclureto de zirconila de cor vermelha por íons de flúor<sup>2</sup>.

##### Reagentes

Solução SPADNS ....	958 mg/500 ml
Solução de oxiclureto de zirconila .....	133 mg/500 ml

Misturar volumes iguais de cada uma das soluções.

##### Solução-padrão de flúor

Dissolver 221 mg de fluoreto de sódio anidro em 1 litro de água destilada (1 ml desta solução equivale a 0,01 mg de flúor). A partir de alíquotas apropriadas, preparar soluções contendo de 0 a 1,4 mg/l de flúor.

*Aparelho:* Espectrofotômetro \*\*

##### Procedimento

a) *Direto:* a 50 ml da amostra adicionar 10 ml do reagente SPADNS-oxiclureto de

zirconila. Misturar bem e proceder à leitura da absorbância imediatamente, no comprimento de onda de 570 nm, utilizando célula de 1 cm. e calcular o flúor equivalente utilizando uma curva-padrão previamente estabelecida<sup>4</sup>.

b) *Após destilação:* a 400 ml de água destilada adicionar cuidadosamente 200 ml de ácido sulfúrico concentrado e transferir para um balão de destilação. Destilar, tendo o cuidado de não ultrapassar a temperatura de 180°C, durante o processo. Desprezar o destilado. Esfriar. Adicionar, no balão, 300 ml da amostra e homogeneizar. Destilar e recolher 300 ml do destilado. Retirar uma alíquota de 50 ml e proceder como em a.

#### 2. Método titulométrico

*Fundamento:* baseia-se na complexação do flúor com nitrato de tório e o ponto final da reação é detectado pela solução indicadora.

##### Reagentes

Solução de nitrato de tório .. 0,0133 N

##### Solução reguladora

Ácido monocloroacético ....	9,45 g
Hidróxido de sódio .....	2,00 g
Água q.s.p. ....	100 ml

##### Solução indicadora

Sal dissódico do ácido alizarinsulfônico ..... 0,1% |

##### Procedimento

a) *Direto:* a 50 ml da amostra adicionar 12 gotas da solução indicadora e ácido clorídrico 0,1 N até desaparecimento da cor rosada. Depois, acrescentar 2,5 ml da solução reguladora e titular com solução de nitrato de tório até a volta da cor rosada (1 ml de nitrato de tório 0,133 N equivale a 0,2533 mg de flúor).

b) *Após destilação:* proceder como em 1.a para destilar e utilizar 50 ml do destilado, repetindo o procedimento descrito em 2.a.

#### 3. Método potenciométrico

*Fundamento:* baseia-se na medida potenciométrica direta de íons de flúor livres, com um eletrodo específico para flúor.

\* SPADNS (*sodium phenylazo dihydroxy naphthalene sulfonate*) — sal trissódico do ácido 4,5-dihidroxi-3 (para-sulfofenilazo)-2,7-naftaleno dissulfônico.

\*\* Hitachi Perkin-Elmer Coleman 139.

*Reagentes*

Solução TISAB\*

Cloreto de sódio . . . .	58 g
Ácido acético glacial	57 ml
EDTA-IV** . . . . .	4 g
Água q.s.p. . . . . .	1000 ml

*Procedimento*

A 50 ml da amostra adicionar 50 ml da solução TISAB<sup>10</sup>. Misturar bem e proceder à medida potenciométrica, utilizando o eletrodo para flúor<sup>9</sup>.

O pH desta solução foi ajustado a 5 — 5,5 com solução de hidróxido de sódio 5 M.

*Aparelho:* Analisador de íon digital e microprocessador\*\*\*; eletrodo de referência\*\*\*\*; eletrodo de flúor\*\*\*\*\*.

**RESULTADOS**

Os teores de flúor determinados em dez amostras de águas de fontes naturais do Estado de São Paulo pelos três métodos já enumerados estão expostos na tabela abaixo:

*Teor de flúor em águas de fontes naturais*

Amostras	Flúor ppm				
	Método colorimétrico		Método titulométrico		Método potenciométrico com eletrodo específico
	Direto	Após destilação	Direto	Após destilação	
1	34,40	27,00	31,66	21,23	32,90
2	0,63	0,60	1,01	0,50	0,49
3	0,00	0,00	0,51	0,00	0,00
4	14,75	12,20	19,00	11,37	19,20
5	9,75	8,60	10,64	10,36	8,61
6	18,50	16,00	17,48	17,44	16,70
7	0,47	0,25	0,76	0,00	0,30
8	8,20	5,70	13,42	6,32	7,65
9	9,00	7,60	12,41	9,60	9,45
10	10,35	9,20	11,90	9,60	10,80

**DISCUSSÃO E CONCLUSÃO**

Escolhemos o método de eletrodo de íon específico como referência por ser menos susceptível a interferências que os outros métodos estudados. Ele é direto e específico para a determinação de flúor, eliminando dessa maneira erros causados pelo analista na determinação colorimétrica e titulométrica.

As possíveis interferências foram eliminadas pelo simples tratamento da amostra com solução tampão e complexantes adequados e o teste de recuperação, com adição conhecida

de flúor, mostrou ser bastante satisfatório e reprodutível.

Pela observação dos resultados dos teores de flúor pelos três métodos testados diretamente com amostra, nota-se que não há discordância apreciável de valores.

De modo geral, os teores de flúor obtidos pelos métodos colométrico e titulométrico, após destilação da amostra, são menores que os obtidos pelo método potenciométrico realizado diretamente, indicando perda de flúor durante aquele tratamento prévio.

\* TISAB (*total ionic strength adjuster background*) — solução ajustadora de força iônica total.

\*\* EDTA (*ethylenediamine tetracetate*) — tetracetato de etilenodiamina.

\*\*\* Mod. 901, Orion Research Incorporation, Cambridge, Ma., E.U.A.

\*\*\*\* Mod. 90-01, Orion Research.

\*\*\*\*\* Mod. 94-09, Orion Research.

RIALA6/487

ZENEBO, O.; YABIKU, H. Y.; RESSINETTI, N. A. & LARA, W. H. — Comparative study of the usual methods for determination of fluorine in water from natural fountains. *Rev. Inst. Adolfo Lutz*, 39(2):161-164, 1979.

SUMMARY: A comparison was made of three procedures for determination of the fluorine content of 10 samples of drinking water obtained from natural fountains. A colorimetric procedure using the SPADNS 4,5-dihydroxy-3-(parasulfophenylazo)-2,7-naphthalenedisulfonic acid trisodium salt) reagent, a titulometric method with thorium nitrate and a potentiometric procedure using a special fluoride electrode were tested. The first two methods were also tested after previous distillation of the sample for elimination of interfering substances. No appreciable difference among the methods was found.

DESCRIPTORS: fluorine in water, determination; water from natural fountains, fluorine determination.

#### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ADLER, P. — Fluoruros y higiene dental. In: ORGANIZATION MUNDIAL DE LA SALUD — *Fluoruros y salud*. Ginebra, OMS, 1972. p. 335-69. (Sér. monogr. n.º 59)
2. AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION — *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 14th ed. Washington, DC., APHA, c1976. p. 393-4.
3. BELL, M. E.; LARGENT, E. J.; LUDWIG, T. G.; MUHLER, J. C. & STOOKEY, G. K. — El aporte de flúor al hombre. In: ORGANIZATION MUNDIAL DE LA SALUD — *Fluoruros y salud*. Ginebra, OMS, 1972. p. 17-32. (Sér. monogr. n.º 59)
4. BELLACK, E. — Simplified fluoride distillation method. *J. Am. Wat. Wks Ass.*, 50: 530, 1958.
5. CAMPOS, M. A. P. — Águas de abastecimento da cidade de São Paulo e seu teor de flúor. *Anais Fac. Farm. Odont. Univ. S. Paulo*, 7:209-27, 1948/49.
6. CARVALHO, A. C. — Teores de flúor em águas da cidade de Bauru. *Rev. Inst. Adolfo Lutz*, 22/23:69-72, 1962/63.
7. CROSBY, N. T.; DENNIS, A. L. & STEVENS, J. G. — An evaluation of some methods for the determination of fluoride in potable waters and other aqueous solutions. *Analyst*, Lond., 93:643-52, 1968.
8. GABOVICH, R. D. & OVRUTSKIY, G. D. — *Fluorine in stomatology and hygiene*. Translated from the Russian by the National Institute of Dental Research. Bethesda, Ma., DHEW, 1977, 1028 p. (DHEW Publ. no. (NIH) 78-785)
9. GANDRA, Y. R. — Contribuição para o conhecimento de teor de flúor de águas do Estado de São Paulo — Significação sanitária do problema. *Archos Fac. Hig. Saúde publ. Univ. S. Paulo*, 4:135-83, 1950.
10. ORION RESEARCH INCORPORATED — *Analytical methods guide*. 7th ed. Cambridge, Ma., 1975. p. 29.
11. SÃO PAULO. Leis, decretos, etc. — Decreto n.º 12.486 de 20 de outubro de 1978. *Diário Oficial*, São Paulo, 21 out. 1978. p. 29. (NTA 60). Aprova Normas técnicas especiais relativas a alimentos e bebidas.
12. VOGEL, A. I. — *Química analítica cuantitativa*. Versión castellana de Miguel Catalano e Elsiades Catalano, de la 2a ed. inglesa. Buenos Aires, Kapelus, 1960. v. 1, p. 545-7.

Recebido para publicação em 23 de março de 1979.