

# Estudo comparativo entre os procedimentos potenciométrico com eletrodo íon-seletivo para determinação de fluoreto em águas de abastecimento público segundo os Métodos Físico-Químicos para Análise de Alimentos e com utilização minimizada de reagentes.

Maria do Rosário Vigeta LOPES, Cecília Cristina Marques dos SANTOS, Karina Marques RIGO.  
Instituto Adolfo Lutz, Laboratório I de São José do Rio Preto, SP.

A legislação brasileira, através da Portaria nº 518 de 25 de março de 2004 do Ministério da Saúde<sup>2</sup>, em consonância com as Normas Internacionais da Organização Mundial da Saúde, recomenda que o teor máximo tolerável de íons fluoreto presentes em águas para consumo humano seja de 1,5 mg/L. No Estado de São Paulo, a Resolução SS/250 de 15 de agosto de 1995<sup>6</sup> estabelece que sejam consideradas de acordo com os Padrões de Potabilidade as águas que apresentarem concentração de íons fluoreto na faixa de 0,6 a 0,8 mg/L. Estes limites foram estabelecidos considerando a variação da média de temperaturas máximas diárias do ar no estado de São Paulo.

Dentre os métodos analíticos sugeridos para a determinação do íon fluoreto em águas de abastecimento público, o potenciométrico com eletrodo íon-seletivo é o mais indicado e adequado para concentrações acima de 0,2 mg/L, devido à alta seletividade, melhor linearidade, menor susceptibilidade a interferentes, simplicidade e rapidez<sup>3</sup>.

Os íons fluoretos podem formar complexos com grande variedade de cátions polivalentes e a intensidade com que a complexação ocorre depende do pH da amostra, dos níveis relativos de fluoreto e das espécies complexantes. A presença do ácido 1,1 ciclo-hexileno-di-nitrilo-tetracético (CDTA) utilizado como componente de soluções tampão TISSAB, que complexa preferencialmente cátions, deixa livres os íons fluoreto, além de manter a força iônica e pH uniformes<sup>4</sup>.

Segundo a metodologia preconizada pelo Standard Methods for the Examination for Water and Wastewater (APHA)<sup>1</sup> o tampão recomendado é o TISSAB II, que obedece a relação entre os volumes de tampão e amostra de 1:1, com volume final de 20 a 50mL. Entretanto, segundo os Métodos Físico-Químicos para Análise de Alimentos<sup>3</sup>, para as condições de concentração e interferentes encontrados nas amostras de águas de abastecimento público, é recomendado o tampão TISSAB III, cuja relação entre os volumes de tampão e amostra é de 1:10, com volume final de 55mL.

Quanto ao eletrodo, é importante considerar a existência de diferentes marcas e modelos comercializados e que o eletrodo combinado de íon seletivo para íon fluoreto utilizado neste

estudo (Thermo Orion Íonplus) apresenta uma membrana plana (fluoreto de lantânio) na extremidade, que toca paralelamente a superfície do líquido. Neste caso, o uso de volumes maiores de solução de amostra-tampão torna-se dispensável, visto que uma película fina de líquido é suficiente para sua submersão.

Considerando o número de amostras analisadas para atender ao PROAGUA, o custo elevado dos reagentes envolvidos nesta determinação e, tendo em vista a possibilidade positiva de aplicação de um procedimento com consumo reduzido destes reagentes, junto à necessidade de se assegurar confiabilidade aos resultados, pretendeu-se com este estudo testar alguns parâmetros de validação tais como: linearidade, limite de detecção, recuperação, precisão e exatidão aplicadas ao procedimento modificado, com redução decimal de volume da amostra e do TISSAB III, mantendo-se a relação 1:10. Além disso, comparar os resultados obtidos pelo procedimento descrito nos Métodos Físico-Químicos para Análise de Alimentos<sup>3</sup> (PA) e pelo procedimento modificado (PB).

Foram analisadas 50 amostras coletadas por técnicos dos órgãos municipais de Vigilância Sanitária, provenientes de 25 municípios da região de São José do Rio Preto/SP, como parte das atividades do programa PROAGUA.

A linearidade dos métodos foi calculada a partir da equação da regressão linear, pelo método dos mínimos quadrados e observando-se o coeficiente de correlação linear ( $R^2$ ). Segundo as instruções do INMETRO<sup>5</sup>, um valor maior que 0,90 é, usualmente, requerido. As Figuras 1 e 2 apresentam os gráficos

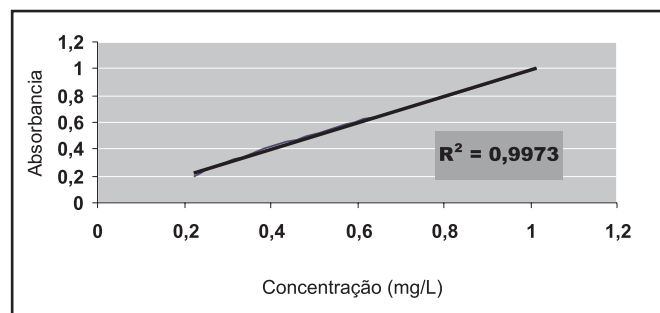
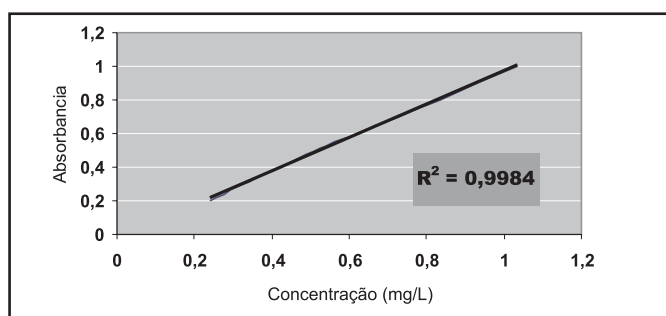
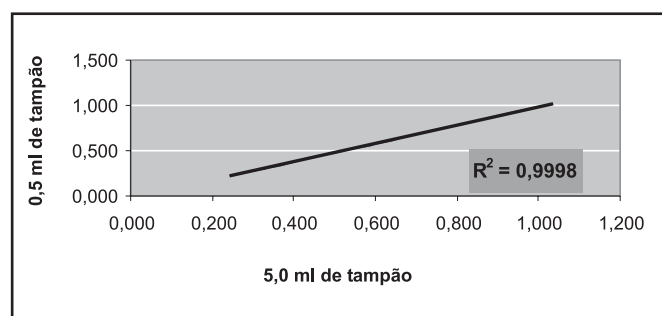


Figura 1. Curva de calibração para PA



**Figura 2.** Curva de calibração para PB



**Figura 3.** Curva de regressão ortogonal entre PA e PB

**Tabela 1.** Resultados relativos à porcentagem de recuperação.

Concentração (mg/L)	Recuperação (%) *
0,3	98,6
0,4	99,1
0,5	95,7

\* média de 6 replicatas

**Tabela 2.** Resultados relativos aos parâmetros de validação para precisão e exatidão.

Concentração (mg/L)	CV (%) *	Erro Relativo (%)
0,3	1,8	0,5
0,5	1,4	2,2
1,0	3,2	3,2

CV= coeficiente de variação

\*média de 6 replicatas

**Tabela 3.** Resultados das 50 amostras analisadas pelos procedimentos A e B para determinação de fluoreto em água de abastecimento público.

Procedimentos	Amostras em desacordo [F] < 0,6 mg/L	Amostras em desacordo [F] > 0,8 mg/L	Total de Amostras em desacordo	Total de Amostras de acordo
PA	26 (52,0%)	07 (14,0%)	33 (66,0%)	17 (34,0%)
PB	26 (52,0%)	06 (12,0%)	32 (64,0%)	18 (36,0%)

dos resultados dos ensaios das curvas de calibração para PA e PB, com respectivos  $R^2$ , para a faixa de concentração de 0,1 a 1,4 mg/L de íon fluoreto.

O limite de detecção (LD) para PB foi estudado no nível de 0,1 mg/L e apresentou coeficiente de variação de 8,9%.

A porcentagem de recuperação do íon flúor foi estimada pela análise de amostras com adição de quantidades conhecidas de padrão. Para tanto foram utilizadas 6 replicatas em 3 níveis de concentração: 0,3; 0,4 e 0,5mg/L (Tabela 1).

Foram utilizadas concentrações de 0,3; 0,4 e 0,5mg/L para testar a recuperação e 0,3; 0,5 e 1,0mg/L para determinar os parâmetros precisão e exatidão por representarem a faixa de maior linearidade e os pontos inferior, mediano e superior da curva de calibração, respectivamente.

A precisão foi determinada por meio da repetitividade, expressa como coeficiente de variação (CV) e a exatidão foi calculada em função do erro relativo, empregando-se soluções

padrão de concentrações conhecidas, testadas em 3 níveis com 6 repetições para cada nível (Tabela 2).

A Figura 3 apresenta a curva de regressão ortogonal entre os valores obtidos pelos procedimentos A e B que apresentou para  $R^2$  o valor de 0,9998. Para a construção da curva de regressão linear foram utilizadas as médias dos resultados obtidos nas diferentes concentrações de soluções padrão, testadas por ambos os procedimentos (de 0,2 a 1,0 mg/L).

Conforme a Tabela 3, das 50 amostras analisadas pelos PA e PB, 26 (52%) estavam em desacordo por apresentarem teor de fluoreto abaixo do limite estabelecido pela legislação (0,6mg/L) por ambos os procedimentos, enquanto 07 (14%) e 06 (12%) estavam em desacordo por apresentarem teor de fluoreto acima do limite estabelecido (0,8 mg/L) pelos procedimentos PA e PB, respectivamente; as 17 (34%) e 18 (36%) amostras restantes estavam de acordo pelos dois procedimentos, demonstrando similaridade entre os percentuais de aprovação. A mesma

---

similaridade foi observada quanto ao percentual de amostras em desacordo entre PA e PB.

Os valores encontrados para os parâmetros de validação demonstraram níveis aceitáveis de confiabilidade, tornando a utilização do procedimento com redução de volume (PB) aplicável para o modelo de eletrodo utilizado.

As 50 amostras foram analisadas, em duplicatas, por PA e PB, e os resultados submetidos ao teste estatístico de comparação de médias “t” de student. Os resultados revelaram que os procedimentos testados no contraste não diferiram entre si ao nível de significância de 1%.

Do ponto de vista sanitário, 65%, em média, das amostras analisadas foi considerada em desacordo com a legislação estadual vigente por ambos os procedimentos analíticos.

## REFERÊNCIAS

1. American Public Health Association (APHA). **Standard Methods for the Examination Of Water And Wastewater**. 19ª ed., Washington: 1995.
2. Brasil. Leis, decretos, etc. Portaria nº 518 de 25 de março de 2004 do Ministério da Saúde. Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativas ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade e dão outras providências. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 26 de mar 2004, Seção 1, p. 266-9.
3. Instituto Adolfo Lutz. **Métodos Físico-Químicos para Análise de Alimentos**. Brasília. 4ª ed., v. 1, p. 364, 2005.
4. Instituto Adolfo Lutz. Laboratório Central e Laboratório I de Campinas. CVS. SAMA. Curso de treinamento dos Laboratórios de Saúde Pública em análise de flúor nas águas de abastecimento público. São Paulo. 1996.
5. Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial [INMETRO]. Orientações sobre validação de métodos de ensaios químicos; 2003 p.31.
6. São Paulo. Leis, decretos, etc. Resolução SS-250 de 15 de agosto de 1995. Define teores de concentração do íon fluoreto nas águas para consumo humano, fornecidas por sistemas públicos de abastecimento. **Diário Oficial do Estado de São Paulo**, 26 ago1995, Seção 1, p. 11.