

Estudo comparativo de soluções-tampão para determinação de fluoreto em águas para diálise

Comparative study of buffer solution for determination of fluoride in water used in dialysis

Valéria P. Silva FREITAS^{1*}
Berenice M. BRÍGIDO¹
Maria Irene C. BADOLATO¹
Elaine M. A. MAZON¹
Janete ALABURDA²

RIALA6/960

Freitas, V. P. S. et al. - Estudo comparativo de soluções-tampão para determinação de fluoreto em águas para diálise **Rev. Inst. Adolfo Lutz**, 62(3): 207 - 212, 2003.

RESUMO. As águas utilizadas para diluição de soluções de diálise devem ser praticamente isentas de contaminantes para garantir a segurança do paciente com insuficiência renal. O tratamento da água de abastecimento usada para esta finalidade deve, principalmente, eliminar a maior parte dos íons fluoretos. Estes íons podem causar aos pacientes doenças ósseas do tipo osteomalácia e osteoporose, hipercalemia, entre outras. O método do eletrodo íon seletivo é considerado o mais adequado para a determinação do íon fluoreto em águas de abastecimento, devido a sua alta seletividade, melhor linearidade e menor susceptibilidade a interferentes, quando comparado com o método espectrofotométrico. O presente trabalho teve como objetivo investigar a aplicação deste método para a determinação das concentrações de íons fluoretos em águas para diluição de soluções de diálise. Avaliou-se o uso de seis soluções tampão com composições diferentes para análise de soluções aquosas com concentrações de íons fluoretos de 0 a 2,5 mg/L. Verificou-se que as melhores condições experimentais para o método potenciométrico foram o emprego de solução tampão (TISAB 0), preparada com cloreto de sódio e ácido acético glacial com pH final 5,4 - 5,5 ajustado com hidróxido de sódio, utilizando adição de padrão.

PALAVRAS-CHAVE. fluoreto, determinação, águas diálise, método potenciométrico

¹Instituto Adolfo Lutz – Lab. I de Campinas

²Instituto Adolfo Lutz – Lab. Central – São Paulo

*Endereço para correspondência: Instituto Adolfo Lutz – Lab. I de Campinas – Rua São Carlos, 720

CEP: 13035-420 Campinas –SP Tel: (0XX19) 32727977 Fax: (0XX19) 32731698

E.mail: vpsfreitas@ial.sp.gov.br

INTRODUÇÃO

A água utilizada para diálise, quando inadequadamente tratada, coloca em risco a vida e a segurança do paciente com insuficiência renal. A magnitude dos problemas e riscos envolvidos com este tipo de água, pode ser estimada quando comparada com o padrão estabelecido para a ingestão média de água potável de 2 litros diários ou 14 litros por semana. Pacientes que fazem três sessões de diálise com 4 horas cada, estão expostos a aproximadamente 300 litros de água por semana, correspondendo a uma exposição vinte e cinco vezes maior do que a ingestão diária de água⁴.

Os contaminantes presentes na água de abastecimento podem ter acesso à corrente sanguínea se forem absorvidos pelo trato gastrointestinal. Quando presentes nas águas utilizadas para diluição de diálise, o sangue do paciente está diretamente exposto a estes contaminantes tóxicos, e os pacientes em diálise, por terem função renal diminuída, apresentam uma redução significativa na sua capacidade de excretar substâncias tóxicas através da urina⁴.

O íon fluoreto em concentrações elevadas pode causar ao paciente doenças ósseas do tipo osteomalácia e osteoporose¹⁵, como também hipercalemia¹³. Intoxicação crônica por flúor aumenta a ossificação, hipermineralização, calcificação dos ligamentos, além de induzir osteodistrofia renal. O flúor, através do sangue do paciente, também pode se acumular na cabeça, causando disfunções no sistema nervoso¹⁴.

O método utilizando o eletrodo de íon seletivo é considerado o mais adequado para a determinação do íon fluoreto em águas de abastecimento, devido a sua alta seletividade e melhor linearidade quando comparado com os métodos espectrofotométricos^{5,7,9,10,11}. Para manter a força iônica da solução, descomplexar os íons fluoreto e ajustar o pH da solução, várias formulações de TISAB (total ionic strength adjustment buffer/tampão de ajuste de força iônica total) têm sido propostas, sendo que a escolha depende da concentração de fluoreto e dos íons interferentes^{2,5,8,10,11,12}.

Os centros de diálise utilizam águas provenientes de sistemas de abastecimento público, as quais passam por um processo obrigatório de fluoretação, onde o íon fluoreto deve estar presente em concentrações de 0,6 a 0,8 mg/L¹⁸. Para o uso no tratamento dialítico, estas águas devem ser tratadas por sistemas adequados, restando os íons indesejáveis. A concentração máxima permitida de fluoreto em águas de diálise é de 0,2 mg/L³.

Atualmente, não se tem um método oficial nem um método recomendado para a determinação de íons fluoreto em águas destinadas à diluição de soluções de diálise.

O presente trabalho tem como objetivo realizar um estudo comparativo de soluções-tampão, de composição mais simples e de menor custo, porém com formulações características das soluções-tampão sugeridas para a análise potenciométrica de íons fluoreto em águas destinadas para o consumo humano^{1,7,11}. A partir dos resultados obtidos, pretende-se definir as melhores condições experimentais para o controle de fluoretos em águas

para soluções de diálise a ser implantado pela rede de Laboratórios de Saúde Pública do estado de São Paulo.

MATERIAIS E MÉTODOS

Equipamento

Potenciômetro para determinação de pH/íon seletivo, modelo 710A, marca Orion e eletrodo combinado de íon seletivo para fluoretos, modelo 96-09, marca Orion.

Soluções-padrão

Foram utilizadas amostras soluções-padrão de íon fluoreto em concentrações de 0 a 2,5 mg/L, preparadas a partir de diluições de uma solução estoque de fluoreto de sódio de concentração igual a 1000 mg/L^{1,12}. Todas as soluções foram preparadas com água destilada e desionizada.

Soluções-tampão

As soluções-tampão foram preparadas de acordo com as formulações abaixo, na proporção de 1:1 entre a solução-tampão e solução-problema, exceto para TISAB III-CDTA e EDTA, que foi de 1:10:

- TISAB 0¹¹ (q.s.p. 1 litro): 58g de cloreto de sódio, 57mL de ácido acético glacial, 500mL de água desionizada, 120mL de solução de hidróxido de sódio 5M.

Procedimento: Adicione cloreto de sódio e ácido acético glacial à água desionizada. Lentamente, adicione com agitação, solução de hidróxido de sódio 5M; agite até dissolução dos sais. Após esfriar, meça o pH da solução final, que deverá ser 5,4 - 5,5. Se necessário ajuste o pH com solução de hidróxido de sódio 5M. Complete o volume com água desionizada para 1000 mL.

- TISAB II – CDTA¹¹ (q.s.p. 1 litro): 58g de cloreto de sódio, 57 mL de ácido acético glacial, 500mL de água desionizada, 160mL de solução de hidróxido de sódio 5M, 4g de CDTA (1-1-ciclohexileno-dinitrilo-tetracético).

Procedimento: idem ao anterior, sendo que o CDTA é colocado junto com os sais iniciais, antes da solução de hidróxido de sódio 5M. O pH resultante deverá estar na faixa de 5,0 – 5,5.

- TISAB II – EDTA (q.s.p. 1 litro): 58g de cloreto de sódio, 57mL de ácido acético glacial, 500mL de água desionizada, 160mL de solução de hidróxido de sódio 5M, 4g de EDTA (ácido etileno-dinitro tetracético).

Procedimento: idem ao anterior, substituindo o CDTA pelo EDTA.

- TISAB III – CDTA⁷ (q.s.p. 1 litro): solução de hidróxido de sódio a 40% (m/v), 300g de citrato de sódio dihidratado, 58g de cloreto de sódio, 0,015g de vermelho de cresol, 500mL água desionizada e 18g de CDTA.

Procedimento: Adicione, gota a gota, até dissolução completa dos sais, solução de hidróxido de sódio a 40% (m/v) à água desionizada e CDTA. Acrescentar, sob agitação, citrato de sódio dihidratado, cloreto de sódio e vermelho de cresol. Após dissolução dos sais, completar o volume para 1000 mL com água desionizada. O pH resultante deverá estar na faixa de 6,5 – 7,0.

- TISAB III – EDTA (q.s.p. 1 litro): solução de hidróxido de sódio a 40% (m/v), 300g de citrato de sódio dihidratado, 58g de cloreto de sódio, 0,015g de vermelho de cresol, 300mL de água desionizada e 18g de EDTA.

Procedimento: idem ao interior, substituindo o CDTA pelo EDTA.

- Citrato 0,1M (q.s.p. 1 litro): 22g de ácido cítrico, 400mL de água desionizada, solução de hidróxido de sódio a 50% (m/v). Procedimento: Dissolver o sal com a água desionizada, sob agitação. Ajustar para pH 6,0, adicionando lentamente solução de hidróxido de sódio 50% (m/v). Completar o volume para 1000 mL com água desionizada. Esta solução é estável por apenas 1 semana, conservado em geladeira.

PROCEDIMENTO ANALÍTICO:

1. Curvas de calibração diárias para checagem do eletrodo

1.1. Método 1 – Leitura Direta (calibração interna)

Para obtenção da curva interna do equipamento foram preparadas duas séries de soluções – padrão: 0,03; 0,30; 3,00 mg [F⁻]/L (para o estudo de amostras com baixa concentração de íon fluoreto) e 0,1; 1,0; 10,0 mg[F⁻]/L (para concentrações acima de 0,5mg[F⁻]/L), utilizando-se os tampões estudados. Os procedimentos foram realizados em sala climatizada com ajuste manual da temperatura no equipamento a $25 \pm 1^\circ\text{C}$.

1.2. Método 2 – Determinação Indireta.

Após checagem da operação do eletrodo¹⁶, coeficiente angular no intervalo de -54 a -60 mV/década de concentração, foram preparadas curvas de calibração com dois intervalos distintos de concentração: 0,02 a 0,1 mg[F⁻]/L e 0,1 a 2,5 mg[F⁻]/L, para cada tampão estudado. As medidas foram obtidas em mV a partir da curva previamente construída (mV versus [F⁻]mg/L). Os procedimentos foram realizados em sala climatizada com ajuste manual da temperatura no equipamento a $25 \pm 1^\circ\text{C}$.

2. Testes de recuperação

O estudo de recuperação foi realizado em duplicata, com soluções-padrão de 0,035; 0,045; 0,075; 0,35; 0,65; 0,85 e 1,25 mg[F⁻]/L, utilizando-se separadamente todos os tampões. Foram procedidos 05 ensaios independentes a temperatura de 25°C .

3. Análise estatística

A planilha tutorial foi empregada para definição da faixa linear nas curvas de calibração^{6,17}.

Para o estudo do coeficiente angular foi delimitada a faixa de tolerância com intervalo de confiança de 95%. Para o estudo do coeficiente linear foi aplicado a análise dos resíduos¹⁷. Os dados foram analisados usando equação de regressão linear e foram realizados com auxílio do programa Excel.

As soluções de concentrações 0,5; 1,0 e 1,5 mg[F⁻]/L, preparadas a partir de padrão certificado de fluoreto 1000 mg/L, foram utilizadas para avaliar o desempenho das soluções-tampão TISAB 0, TISAB II-EDTA e TISAB II- CDTA para os dois métodos, quanto à precisão (“t” Student).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A medida de fluoreto sofre vários tipos de interferências. Os cátions polivalentes, em especial o alumínio e o ferro, formam complexos com este íon dependendo do pH e da razão entre as concentrações do cátion e do íon fluoreto; hexametáfosfato e ortofosfato também são interferentes. Para a eliminação desse problema, geralmente é indicado o uso de solução tampão contendo CDTA, um componente que complexa esses e outros cátions que possam estar presentes nas amostras⁹.

Para avaliar qual solução tampão seria a mais indicada para a determinação de íons fluoretos em soluções aquosas diluídas de concentrações em torno de 0,2 mg[F⁻]/L, fez-se medidas de soluções-padrão de íons fluoretos nas concentrações entre 0,035 a 1,25 mg[F⁻]/L utilizando-se, separadamente, cada uma das soluções-tampão em avaliação.

As medidas de concentração de íons fluoretos nas soluções-padrão foram realizadas de duas maneiras distintas. Inicialmente, calibrou-se o equipamento, obtendo-se um coeficiente angular em torno de -58 mV/década de concentração a 25°C . A seguir, determinou-se a concentração do íon fluoreto nas soluções-padrão previamente tamponadas (método 1 – determinação direta). O outro modo de medida, determinação indireta em mVolts, consistiu em fazer curvas-padrão (concentração em mg[F⁻]/L versus medidas em mV) utilizando-se diferentes padrões de íons fluoretos, cujo equipamento estava previamente calibrado¹⁶, coeficiente angular no intervalo de -54 a -60 mV/década de concentração. Destas curvas foram determinadas as concentrações de íons fluoretos nas soluções previamente tamponadas (método 2 – determinação indireta).

Estes dois modos diferentes de determinar o íon fluoreto nas soluções-padrão foram avaliados, pois ambos estão sendo usados nos laboratórios que realizam análises de íon fluoreto em águas para diluição de solução de diálise.

Os resultados da regressão linear e do coeficiente de correlação para cada uma das soluções-tampão obtidas através do método 2, estão apresentadas na Tabela 1.

Analisando-se os resultados de coeficiente de correlação, verifica-se que os melhores resultados foram obtidos para as soluções-tampão: TISAB 0, TISAB II- EDTA, TISAB III-CDTA e Citrato 0,1M.

Visto que o potencial do eletrodo e do eletrodo de referência são afetados por variações de temperatura, influenciando diretamente o equilíbrio da solubilidade e conseqüentemente o coeficiente angular, os procedimentos foram realizados sob as mesmas condições.

Os resultados de recuperação obtidos para cada um dos métodos citados (métodos 1 e 2) estão apresentados nas Figuras 1 e 2. Analisando-se ambas as figuras, verifica-se que as medidas realizadas por ambos os métodos apresentaram desvios ao redor de 100% de recuperação. Ainda, pode-se observar que ambos os métodos apresentaram variações de recuperação em torno da concentração 0,20 mg[F⁻]/L, valor máximo permissível de íons fluoreto em águas utilizadas em diálise³, sendo que esta

Tabela 1. Resultados da regressão linear e o coeficiente de correlação para cada uma das soluções-tampão em estudo, obtidos através do método 2 (determinação indireta).

Solução tampão	Regressão linear	Coefficiente de correlação (R ²)
TISAB 0	$E \text{ (mV)} = -24,845 \cdot \ln(\text{mg F/L}) + 111,81$	0,9996
TISAB II EDTA	$E \text{ (mV)} = -24,355 \cdot \ln(\text{mg F/L}) + 113,63$	0,9995
TISABII CDTA	$E \text{ (mV)} = -23,577 \cdot \ln(\text{mg F/L}) + 112,07$	0,9988
TISAB III EDTA	$E \text{ (mV)} = -24,741 \cdot \ln(\text{mg F/L}) + 91,615$	0,9989
TISABIII CDTA	$E \text{ (mV)} = -24,205 \cdot \ln(\text{mg F/L}) + 86,549$	0,9995
CITRATO 0,1M	$E \text{ (mV)} = -23,966 \cdot \ln(\text{mg F/L}) + 109,12$	0,9995

variação foi mais significativa para as medidas obtidas pelo método 1. Para a faixa de concentração de 0,035 a 2,5 mg[F⁻]/L, as curvas de calibração foram lineares a partir de 0,20 mg[F⁻]/L para o método 2 e para concentrações acima de 0,40 mg[F⁻]/L para o método 1. Deste modo, para a realização das determinações do respectivo íon nestas águas é indicado aplicar a técnica da adição de padrão, para obtenção de concentração final a partir de 0,5 mg[F⁻]/L (Tabela 2).

A partir dos gráficos representados nas Figuras 1 e 2, verifica-se que os melhores resultados de recuperação foram obtidos para os tampões TISAB II-CDTA, TISAB 0 e TISAB II-EDTA, sendo que para o método 1 o melhor de todos foi TISAB 0 e para o método 2, TISAB II EDTA e TISAB 0.

Na comparação entre as médias para os dois métodos de leitura (Tabela 2), pelo teste “t” Student, o valor de t calculado (0,031) é menor que o t tabelado (2,306), mostrando que não há variação estatisticamente significativa.

A utilização de soluções-tampão com formulações modificadas, como a substituição do CDTA pelo EDTA como

agente complexante, ou ausência deles (TISAB 0) mostrou ser mais apropriada para a determinação do fluoreto pelo método potenciométrico para água de diálise. Foi ainda observado que os procedimentos realizados na ausência de agentes complexantes demandaram menor tempo para estabilização e resposta do eletrodo.

Quanto à comparação entre os tampões estudados em ambos os métodos (Tabela 2), os valores de t calculados em todos os casos foram menores que os valores de t tabelados (“t” Student), mostrando que a diferença verificada entre as médias não foi significativa do ponto de vista estatístico (p >5%).

Fazendo-se uma avaliação conjunta dos resultados obtidos a partir das Figuras e Tabelas 1 e 2, pode-se sugerir que as soluções-tampão mais indicadas para análise de íons fluoreto em águas para a diálise seriam TISAB 0 e TISAB II EDTA, usando-se a técnica da adição de padrão. Convém salientar, que além do coeficiente de correlação para o TISAB II CDTA ser inferior a 0,999, esta solução-tampão utiliza reagentes mais caros que as demais soluções-tampão citadas.

Tabela 2. Concentrações médias de fluoretos e respectivos desvios padrões para soluções padrões deste íon.

[F ⁻] mg/L esperada	Concentração de íon fluoreto medida (mg/L)					
	Método 1 (leitura direta)			Método 2 (leitura indireta)		
	TISAB 0	TISAB II EDTA	TISAB II CDTA	TISAB 0	TISAB II EDTA	TISAB II CDTA
0,5	0,498 ± 0,005	0,502 ± 0,009	0,50 ± 0,01	0,496 ± 0,008	0,501 ± 0,005	0,498 ± 0,008
1,0	0,991 ± 0,006	0,986 ± 0,007	0,99 ± 0,02	0,998 ± 0,005	0,997 ± 0,007	1,00 ± 0,01
1,5	1,484 ± 0,005	1,48 ± 0,01	1,48 ± 0,02	1,498 ± 0,007	1,50 ± 0,01	1,50 ± 0,01

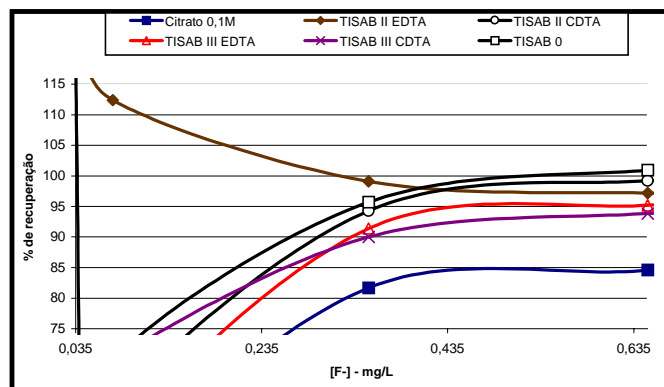


Figura 1. Distribuição da Porcentagem de recuperação em Padrões de concentração entre 0,035 e 0,65 mg(F-)/L em função de diferentes soluções tampão, medida pelo método 1.

CONCLUSÕES

Das soluções-tampão estudadas, as mais adequadas para a determinação de fluoreto em águas de diálise pelo método potenciométrico com eletrodo íon seletivo, foram respectivamente TISAB 0, TISAB II-EDTA e TISAB II-CDTA, as quais não apresentam diferenças estatísticas significativas.

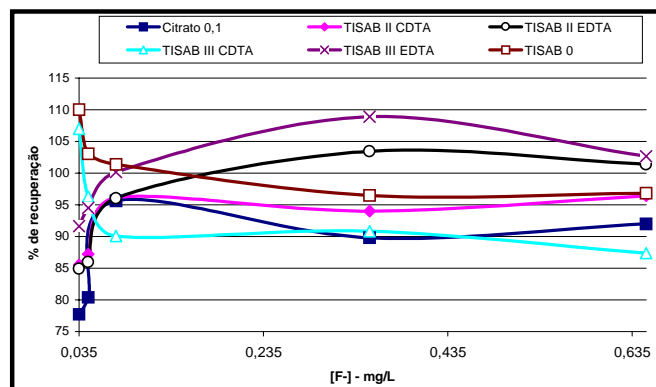


Figura 2. Distribuição da Porcentagem de Recuperação em Padrões de concentração entre 0,035 e 0,65mg(F-)/L em função de diferentes soluções-tampão, medidas pelo método 2

Tendo em vista avaliações de custo e rapidez de análise, a solução tampão TISAB 0 é a mais indicada, dada à baixa concentração de interferentes nesta matriz.

Com relação aos dois métodos de leitura, não existe diferença significativa entre o direto e o indireto; porém a praticidade do método de leitura direta, sugere a sua aplicação.

RIALA6/960

Freitas, V. P. S. et al. - Comparative study of buffer solution for determination of fluoride in water used in dialysis. **Rev. Inst. Adolfo Lutz**, 62(3): 207 - 212, 2003.

ABSTRACT. Water for dilution of the dialysis solution must be practically free of contaminants to guarantee the health security of dialysed patients. The treatment of the potable water for this use must be able to eliminate the majority of the fluoride ions. The use of water with high concentrations of these ions is related to the development of osteopathias such as osteoporosis and osteomalacia, The ion-selective electrode method is considered the best one for measuring the fluoride ion in potable waters, because it has high selectivity, good linearity and poor sensitivity to interferences, when compared to the spectrophotometric method. hiperkalemia, among others. The ion-selective electrode method is considered the best one for measuring the fluoride ion in potable waters, because it has high selectivity, good linearity and poor sensitivity to interferences, when compared to the spectrophotometric method. The main objective of this research was to test the application of this method to measure low concentrations of fluoride ions in waters used to dilute dialysis solutions. Six different compositions of buffer solutions were investigated, with and without the addition of standard solution, ranging from 0 to 2.5 mg/L of fluoride ion concentration. The best results were obtained using buffer solution prepared with sodium chloride and acetic acid with the final pH equal to 5.4-5.5, adjusted with sodium hydroxide, using standard addition solution.

KEY WORDS. fluoride ions; ion-selective electrode method; dialysis.

REFERÊNCIAS

1. American Public Health Association – **Standards methods for the examination of water and wastewater**. 19th ed, Washington, A.P.H.A, p. 4-61 – 62, 1995.
2. Baumann, E.W. Trace fluoride determination with specific ion electrode. **Analytical Chimica Acta**, p. 127-32, 1962.
3. Brasil. Leis, decretos, etc. Portaria nº 82 de 03 de janeiro de 2000. **Diário Oficial**, Brasília, 08 de fevereiro de 2000, seção I, pt I, p. 13-6. Estabelece o Regulamento Técnico para o funcionamento dos serviços de diálise e as normas par cadastramento destes junto ao Sistema Único de Saúde.
4. Centro de Vigilância Sanitária – Tratamento da Água para Hemodiálise. In. **Vigilância Sanitária de Serviço de Terapia Renal Substitutiva: Implantação do Roteiro de Inspeção em Unidade de Diálise**, São Paulo, 1997, p.55-67.
5. Crosby, N. T. et al. An evaluation of some methods for the determination of fluoride in potable waters and others aqueous solutions. **Analyst**, 93: 643-52, 1968.
6. Custódio, R; de Andrade, J.C.; Augusto, F. O ajuste de curvas de calibração aos dados experimentais. **Química Nova**, 20(2): 219-25, 1997.
7. Freitas, V.P.S. et al. Fluoreto em água: estudo de metodologia analítica e níveis encontrados na região de Campinas. **Revista do Instituto Adolfo Lutz**, 56(2): 29-36, 1996.
8. Kauranen, Pentti. The use of buffers in the determination of fluoride by an ion-selective electrode at low concentrations and in the presence of aluminum. **Analytical Letters**, 110(6): 451-65, 1977.
9. Kissa, E. Determination of fluoride at low concentrations with the ion-selective electrode. **Anal. Chem.**, 55: 1445-48, 1983.
10. Lichtig, J. et al. Determinação de íons fluoreto, através de medidas potenciométricas, com o uso de eletrodo seletivo e de íons citrato 0,1 M como eletrólito tamponante complexante. In : **17º Congresso da ABES** em Natal-RN, 1993.
11. Midgley, D.; Torrance, K. **Potentiometric Water Analysis**. 2º Edition, p. 416-34, 1991.
12. Nicholson, K.; Duff, E.J. Fluoride determination in water: an optimum buffer system for use with the fluoride-selective electrode. **Analytical Letters**, 14(A7): 493-517, 1981.
13. Nicolay, A. et al. Hyperkalemia risks in hemodialysed patients consuming fluoride-rich water. **Clinica Chimica Acta**, 281: 29-36, 1999.
14. Nicolay, A. et al. Investigation of fluoride elimination during a dialysis session. **Clinica Chimica Acta**, 275: 19-26, 1998.
15. Nicolay, A. et al. Long term follow up of ionic plasma fluoride level in patients receiving hemodialysis treatment. **Clinica Chimica Acta**, 263: 97-104, 1997.
16. Orion. Manual do eletrodo íon seletivo para fluoreto, mod 96-09, p. 5-6.
17. Pimentel, M.F.; Neto, B.B. Calibração: uma revisão para químicos analíticos. **Química Nova**, 19(3): 268-77, 1996.
18. São Paulo. Leis, decretos, etc. Resolução SS250 de 15 de agosto de 1995. **Diário Oficial do Estado de São Paulo**, seção 1, p.11. Define teores de concentração de íon fluoreto nas águas para consumo humano, fornecidos por sistemas públicos de abastecimento.

Recebido em 30/06/2003 ; Aprovado em 12/11/2003