

UTILIZAÇÃO DO MÉTODO COLORIMÉTRICO SPADNS PARA ANÁLISE DE FLUORETO EM ÁGUAS DE ABASTECIMENTO EM JUIZ DE FORA (MG)

► Resumo

A aplicação de flúor sistêmico em níveis adequados na água de abastecimento público é reconhecidamente efetiva na redução de cárie dentária, sendo necessário o seu controle sistemático. Este trabalho visou a implantação do método SPADNS – APHA 1995, adaptado para determinação de fluoreto em águas de abastecimento público. O método SPADNS foi escolhido pelos seguintes fatores: facilidade de eliminação de interferentes, possuir faixa analítica ideal para o fim proposto, ser rápido e proporcionar leitura na faixa do espectro visível e apresentar baixo custo. A concentração ideal de fluoreto na água de Juiz de Fora, calculada segundo a fórmula de Gallagan e Lanson e Gallagan e Vermillion, que considera o clima da região e, conseqüentemente, a ingestão diária de água, é de 0,8mg por litro. Os resultados apontaram para concentração média de 0,5mg por litro. Demonstrou-se inadequada fluoretação da água. Observou-se ainda, irregularidade no processo de fluoretação. Evidenciou-se a necessidade de sensibilização do poder público para reavaliação do processo. Recomendam-se a implantação do método no controle da qualidade de água e trabalhos de acompanhamento do problema que o relacionem à incidência de cárie dentária.

Palavras-chave: Flúor, fluoreto, água, SPADNS

► Summary

The constant application of adequate levels of fluorine in public drinking water is effective in tooth decay reduction, being necessary constant control. This work aimed to introduction of the modified SPADNS method – APHA 1995 – for fluoride determination in public drinking water, as described in this work. The SPADNS method has been chosen because of: easy elimination of interference, ideal analytic range for the work, for being fast and to provide visible specter reading and for being cheap. Ideal fluoride concentration of fluoride in Juiz de Fora's water, calculated according to the equation proposed by Gallagan and Lanson and Gallagan and Vermillion, which considers local climate and, consequently, daily intake of water, is 0,8mg per litre. The results pointed to medium concentration of 0,5mg per litre. Inadequate addition of fluoride to water has been demonstrated. Irregularity in the addition process has been observed. It was evidenced the need of informing the authorities about the importance of new valuation of the process. It is recommended the introduction of the method as routine in water's quality control and accompaniment works about the problem, which relate it to tooth decay levels.

Keywords: Fluor, fluoride, water, SPADNS

Thiago Bousquet Bandini^{1}
Miriam Aparecida Pinto Vilela²
Jorge Barros Macêdo³*

Universidade Federal de Juiz de Fora / BIC
Departamento de Bromatologia, Toxicologia e Controle

^{1*}Bolsista de iniciação científica
R. Joaquim Gomensoro, 55
Cep: 25655-447. Petrópolis. RJ
Fone: (24) 245-9750
E-mail: tbandini@uol.com.br

²⁻³Orientadores
Campus da Universidade Federal de Juiz de Fora
Faculdade de Farmácia e Bioquímica
Laboratório de Análises de Alimentos e Saneamento de Águas
Cep: 36036-360.
Juiz de Fora. MG
Fone: (32) 3229-3804

Colaboradores: Vaneida Maria Meurer (Farmacêutica) e Luís Carlos Franco (Técnico)

Introdução

O acúmulo de conhecimentos sobre a aplicação de flúoreto sistêmico para redução de cárie dentária remonta a quase 200 anos, sendo considerado um dos achados notáveis da ciência a impressionante capacidade das aplicações tópicas diárias de gel de fluoreto de sódio a 1% nos dentes para inibir a formação de cáries. Além de reduzir o crescimento de *Streptococcus mutans*, microrganismo considerado responsável pela iniciação da cárie, o flúor atua também no metabolismo da microflora da placa, reduz a solubilidade do esmalte e aumenta a remineralização na superfície do dente. Estes fatores justificam a aplicação tópica diária do flúor na prevenção da cárie, mesmo em presença contínua de uma placa com microflora altamente cariogênica (Menaker, 1984).

Trabalhos científicos publicados em 1930, demonstraram que existe uma correlação positiva entre a redução dos níveis de cáries dentárias em crianças e os índices naturais de flúor na água de abastecimento destas comunidades (Thylstrup, *et al.*, 1988).

Em estudos recentes, pode-se notar que o flúor, quando ingerido durante o período de formação dentária, passa a compor cerca de 20% dos minerais, o que por si só reduz em pequena quantidade a solubilidade do esmalte aos ácidos orgânicos. Esta quantidade constitui uma reserva protetora, uma vez que o mecanismo de ação do flúor consta na redução da desmineralização e aceleração da remineralização do esmalte. Porém, esta reserva tende a se esgotar com o passar do tempo. Então é necessário o uso de flúor sistêmico a fim de se manter uma concentração constante na saliva para manutenção da interferência nos processos de mineralização (Corrêa, 1998).

Estudos ainda mostram que a ingestão de flúor durante a formação dentária diminui a presença de carbonato na composição dentária. Esta informação é de alto valor, pois o carbonato aumenta a solubilidade do dente aos ácidos orgânicos, e este ainda se concentra justamente em áreas de maior facilidade para o acúmulo de placa bacteriana (terço gengival e base das fissuras) (Corrêa, 1998).

Ressalta-se que níveis que variam entre 1,0 a 1,2mg.L⁻¹ são considerados ideais para se alcançar um máximo de proteção contra a cárie, sem riscos de ocorrer uma fluorose, que é o excesso da concentração do íon fluoreto na água, responsável pelo desfiguramento do esmalte, causando manchas nos dentes (Newburn, 1998)

Este trabalho, em função da importância do flúor no controle da cárie dentária, visa implantar como rotina o método de determinação de fluoreto de SPADNS (AMERICAN... - APHA, 1995) e através deste método avaliar o teor de fluoreto na água de abastecimento público fornecida a esta população pela CESAMA – Companhia de Saneamento e Pesquisa do Meio Ambiente de Juiz de Fora.

Revisão Bibliográfica

O uso do flúor

Nenhum outro fator em Odontologia preventiva foi tão documentado como os benefícios cariostáticos obtidos pelo íon fluoreto. Já em 1956, autoridades americanas assumiam de maneira oficial que a prevenção da cárie em crianças, durante o tempo de desenvolvimento dos dentes, está vinculada à fluoração controlada de água de abastecimento público.

Como o consumo de água varia com a sede, e esta com a temperatura, reconhece-se que a concentração ótima de flúor na água deveria ser adequada à temperatura prevalente na comunidade.

No cálculo da ingestão diária de flúor, deve-se levar em consideração o nível de flúor proveniente dos alimentos, que, em média, corresponde a 0,56mg diários. Para um indivíduo que ingere 2L de água por dia, considerando-se que os níveis de flúor ótimos variam de 1 a 1,2mg.L⁻¹, o nível de flúor ingerido irá variar de 2,56 a 2,96mg diariamente (Quadro 1) (Trylstrup, *et al.*, 1988).

Quadro 1. cálculo da ingestão diária de fluoreto, considerando-se um volume per capita de 2L por dia

Níveis de fluoreto na água de abastecimento	Ingestão de flúor através dos alimentos	Ingestão de flúor através da água (2L/dia)	Total ingerido por dia
1,0mg.L ⁻¹	0,56mg/dia	2L/dia x 1,0mg.L ⁻¹ = 2mg/dia	2,56mg/dia
1,2mg.L ⁻¹	0,56mg/dia	2L/dia x 1,2mg.L ⁻¹ = 2,4mg/dia	2,96mg/dia

Fonte: Trylstrup, ET AL, 1998

A fim de determinar a concentração ótima de flúor na água, levando-se em conta a ingestão diária de água e, conseqüentemente o clima de determinada região, podemos usar a fórmula estudada e elaborada por Gallagan e Lanson e por Gallagan e Vermillion, citados por Buendia e Zaina (1997), que permite calcular exatamente o teor ideal de flúor que deve ser aplicado às águas, através da fórmula:

$$\text{Teor ideal de fluoreto} = \frac{22,2}{10,3 + 0,725 \times \text{temperatura média das máximas anuais}}$$

E o teor de flúor obtido na segunda casa decimal deve ser arredondado para mais e não para menos, pois não serão décimos de miligramas que irão provocar a fluorose dentária.

Dados indicam que o custo da fluoração dos suprimentos de água de abastecimento de uma cidade não são superiores a US\$0,15 por criança. Em comparação, a economia em tratamento odontológico de crianças que dele passam a prescindir, como resultado da redução de 60% das cáries, seria

da ordem de US\$75 por cada criança (média de sete anos) (Menaker, 1984; Trylstrup, *et. al*, 1988; Newbrun. 1988).

Esta economia aumenta ainda mais quando se passa a levar em consideração uma idade mais madura, particularmente para aquelas pessoas que requerem tratamentos de reconstrução dentária, como resultado da perda precoce dos dentes em decorrência das cáries.

Além da redução dos níveis de cáries, a fluoração das águas contribui para a maturação do esmalte, sendo que estes impactos são mais sensíveis nas populações de baixa renda (Menaker, 1984).

Métodos de avaliação de fluoreto

Dentre os diversos métodos para a determinação do íon fluoreto na água, destacam-se os métodos eletroanalítico e colorimétrico. Estes métodos estão sujeitos a erros devido à presença de íons interferentes na amostra de água (APHA, 1995).

A turbidez da amostra a ser analisada também interfere nos resultados. Para eliminação de íons interferentes e turbidez, indica-se que a amostra sofra um processo de destilação simples (APHA, 1995).

O método do eletrodo íon seletivo possui uma maior faixa analítica ($0,1$ a 10mg.L^{-1}) quando comparado com o método colorimétrico ou de SPADNS, cuja faixa analítica varia de 0 (zero) a $1,4\text{mg.L}^{-1}$. Mas, apesar da maior faixa analítica do método do eletrodo, a opção de executar este projeto pelo SPADNS se deu em função de:

- 1º)** O único interferente, além da turbidez, que o método considera como relevante é o residual de cloro. Este é facilmente eliminado tratando-se a amostra com um agente redutor, o arsenito de sódio.
- 2º)** A faixa de concentração considerada ideal para flúor em águas de abastecimento público é de $1,0$ a $1,2\text{mg.L}^{-1}$, que se enquadra dentro da faixa analítica do método (Trylstrup, *et al*, 1988).
- 3º)** O desenvolvimento de cor é instantâneo e na faixa visível permitindo leitura imediata.
- 4º)** O custo desta metodologia é considerado baixo (uma vez que o único equipamento necessário é um espectrofotômetro de faixa visível ou um colorímetro, equipamentos de rotina e de vasta utilização), o que justifica a sua implantação como análise de rotina.
- 5º)** Diferentemente do método do eletrodo íon seletivo, o equipamento usado (espectrofotômetro) é um equipamento de uso não específico, que já está presente na grande maioria dos laboratórios.

Objetivos

- 1.** Implantar o método colorimétrico SPANS para determinação de rotina de fluoreto em águas no Laboratório de Saneamento de Águas da FFB - UFJF.
- 2.** Determinar o teor de fluoreto nas águas de abastecimento público em 10 bairros de baixa renda na cidade de Juiz de Fora.
- 3.** Encaminhar resultados à Prefeitura de Juiz de Fora e a CESAMA – Companhia de Pesquisa de Saneamento e Meio Ambiente como forma de contribuir com o controle da qualidade da água de abastecimento público na cidade de Juiz de Fora.
- 4.** Encaminhar os resultados à Faculdade de odontologia da UFJF, para servir como referência em projetos de controle da cárie da dentária em Juiz de Fora.
- 5.** Conscientizar os profissionais da área de saúde e responsáveis técnicos pelo processo de produção de água fluoretada sobre a importância do flúor no controle da cárie dentária.

Material e Métodos

Métodos

- Delineamento experimental

Foram escolhidos 18 bairros residenciais considerados de baixa renda na cidade Juiz de Fora. Em cada bairro, foram escolhidos três pontos e em cada ponto de amostragem foram coletadas três amostras de água. Sempre um dos pontos foi uma creche municipal de Juiz de Fora.

O intervalo de coleta entre as amostras foi de oito a onze dias, de novembro a dezembro de 1998. As amostras foram analisadas no Laboratório de Análise de Águas e Alimentos do Departamento de Alimentos e Toxicologia da Faculdade de Farmácia e Bioquímica da Universidade Federal de Juiz de Fora.

- Determinação de Cloro residual Total (CRT)

Utilizaremos o processo colorimétrico (qualitativo) com a solução de ortotolidina, que na presença de residual de cloro na amostra assume com cor amarela de intensidade proporcional à concentração de cloro residual (Andrade e Macêdo, 1995).

Confirmada a presença de residual de cloro na amostra, iremos quantificar este residual pelo processo iodométrico, que baseia-se na oxidação do íon iodeto (I^-) a iodo molecular (I_2), e posterior titulação do iodo molecular com uma solução de tiosulfato de sódio ($Na_2S_2O_3$) (APHA, 1995).

- Método de determinação de fluoreto

O método colorimétrico SPADNS é baseado na reação entre o fluoreto e o corante zircônio. O fluoreto com o corante, dissociando uma porção deste em um complexo aniônico sem cor (ZrF_6^{2-}). A quantidade de fluoreto é inversamente proporcional à cor produzida, ou seja, a cor se torna progressivamente mais clara quando a concentração de fluoreto aumenta.

A reação entre os íons fluoreto e zircônio é influenciada pela acidez do meio. Se a proporção de ácido no reagente é aumentada, a reação pode ocorrer quase que instantaneamente. Sob tais condições, a análise sofre o efeito de vários íons que diferem dos métodos alizarinos convencionais

Os interferentes (Quadro 2) mais comuns são alcalinidade (na forma de $CaCO_3$), alumínio, cloreto, cloro residual livre, cor e turbidez, ferro, hexametáfosfato, fosfato e sulfato. Em função do efeito interferente não ser nem linear e nem algebricamente aditivo, a compensação matemática é impossível. Sempre que uma destas substâncias estiver presente em quantidade suficiente para produzir erro de $0,1mg.L^{-1}$ ou se houver dúvida, deve-se destilar a amostra; devem-se também destilar amostras coloridas ou turvas. Em algumas ocasiões pode ser usada diluição da amostra ou a adição de quantidades apropriadas de substâncias interferentes aos padrões para compensar o efeito de um outro interferente. Se a alcalinidade é o único interferente significativo neutralizar com ácido clorídrico ou nítrico. O cloro residual interfere e é necessária a sua remoção.

Quadro 2. Concentração de algumas substâncias causando erro de $0,1mg.L^{-1}$ em $1,0mg.L^{-1}$ no método

Substância	mg.L ⁻¹	Tipo de erro*
Alcalinidade ($CaCO_3$)	5000	-
Alumínio (Al^{3+})	0.1 **	-
Cloreto (Cl^-)	7000	+
Cloro residual		remover completamente com arsenito
Cor e Turbidez		remover ou compensar
Ferro	10	-
Hexametáfosfato ($[NaPO_3]_6$)	1.0	+
Fosfato (PO_4^{3-})	16	+
Sulfato (SO_4^{2-})	200	-

* + erro positivo - erro negativo

** Em leitura imediata. Tolerância aumenta com o tempo: após 2h é 3.0; após 4h é 30.

Fonte: APHA 1995

Medidas volumétricas da amostra e do reagente são extremamente importantes para precisão analítica. Usar amostra e padrões à mesma temperatura ou com variação máxima de 2°C. Manter a temperatura constante durante o período de desenvolvimento de cor. Preparar diferentes curvas de calibração para diferentes variações de temperaturas.

Aparelhagem

Equipamento colorimétrico: necessário um dos seguintes:

- Espectrofotômetro, para uso a 570nm, com uma passagem de luz de pelo menos 1cm.
- Fotocolorímetro de filtro com passagem de luz de pelo menos 1cm e equipado com filtro amarelo-esverdeado com transmitância máxima em 550 a 580nm.

Neste trabalho, foi utilizada a primeira opção.

Reagentes:

- Solução estoque de fluoreto: dissolver 221mg de fluoreto de sódio anidro, NaF, em água destilada e diluir para 1000mL: $1,00mL = 0,1mg$ de F.
- Solução padrão de fluoreto: diluir 100mL da solução estoque de fluoreto para 1000mL: $1.00mL = 0.01mg$ de F.
- Solução SPADNS: dissolver 958mg de SPADNS ("sodium 2-(parasulfophenylazo)-1,8-dihydroxy-3,6 naphthalene disulfonate, também chamado 4,5-dihydroxy-3-(para-sulfophenylazo)-2,7naphthalenedisulfonic acid trisodium salt"), em água destilada e diluir para 500mL. Esta solução é estável por um ano se protegida de luz solar direta.
- Reagente zircônio-ácido: dissolver 133mg de cloreto de zircônio octahidratado, $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ em cerca de 25mL de água destilada. Adicione 350mL de HCl concentrado e dilua para 500mL com água destilada. Execute esta diluição em banho de gelo, dentro de capela com exaustão de gases.
- Reagente ácido zircônico-SPADNS: misture volumes iguais da solução SPADNS e do reagente zircônio-ácido. O reagente combinado é estável por pelo menos dois anos.
- Solução referência: adicione 10mL de solução SPADNS a 100mL de água destilada. Dilua 7mL de HCl concentrado para 10mL e adicione à solução SPADNS diluída. A solução resultante, usada para ajustar o ponto de referência do aparelho (zero), é estável por pelo menos um ano. Alternativamente, usa-se um padrão preparado de $0mg F.L^{-1}$ como uma referência.
- Solução de arsenito de sódio: dissolver 5,0g de $NaAsO_2$ e diluir para 1000mL com água destilada.

Procedimento:

Preparação da curva-padrão: preparar padrões de fluoreto na faixa de 0 a 1.40mg F·L⁻¹ diluindo quantidades apropriadas da solução padrão de fluoreto para 10mL com água destilada (sugere-se a preparação de padrões com os valores de 0,0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 1,2; 1,4). Pipetar 1,00mL da solução SPADNS e do reagente zircônio-ácido ou 2,00mL da mistura ácido zircônico-SPADNS para cada padrão e misture bem. Evite contaminação. Ajuste o fotômetro para zero de absorvância com a solução referência e obtenha leituras de absorvância dos padrões. Trace a curva de relação entre miligramas de fluoreto e absorvância. Prepare uma nova curva sempre que um novo reagente é preparado ou quando se desejar uma nova temperatura padrão. Como uma alternativa para o uso de referência, ajuste o fotômetro para um ponto conveniente (0,300 ou 0,500 de absorvância) com o padrão de 0mg F·L⁻¹.

Pré-tratamento da amostra: se a amostra contém cloro residual, remova-o adicionando uma gota (0,05mL) de solução de arsenito de sódio para cada 0,1mg de cloro residual e misture bem (concentrações de 1300mg·L⁻¹ de arsenito de sódio produzem um erro de 0,1mg·L⁻¹ em 1,0mg F·L⁻¹).

Desenvolvimento de cor: use uma amostra de 10,0mL ou uma porção diluída para 10,0mL com água destilada. Ajuste a temperatura da amostra para aquela usada na curva-padrão. Adicione 1,00mL da solução SPADNS e do reagente zircônio ácido ou 2,00mL do reagente ácido zircônico-SPADNS; misture bem e leia a absorvância, ajustando primeiramente o ponto de referência do fotômetro como mencionado acima. Se a absorvância cair além da faixa da curva padrão, repetir usando a amostra diluída.

Cálculos:

$$\text{mg F}\cdot\text{L}^{-1} = \frac{A}{\text{mL de amostra}} \times \frac{B}{C}$$

Onde:

A = $\mu\text{g F}$ determinado pela curva traçada;

B = volume final da amostra diluída, mL;

C = volume da amostra diluída usada para o desenvolvimento da cor, mL.

Obs.: Se a curva é traçada em termos de mg F·L⁻¹ e a amostra não é diluída, a leitura é direta pela equação da reta, obtida pela linearização das leituras dos padrões.

Quando o padrão de 0mg F·L⁻¹ é usado para ajustar o fotômetro, temos o seguinte:

$$\text{mg F}\cdot\text{L} = \frac{A_0 - A_x}{A_0 - A_1}$$

Onde:

A₀ = absorvância para o padrão preparado de 0mg F·L⁻¹;

A₁ = absorvância para o padrão preparado de 1,0mg F·L⁻¹;

A_x = absorvância da amostra.

Resultados e Discussão

O cálculo da concentração ótima de fluoreto para o abastecimento de água de Juiz de Fora, de acordo com a fórmula de Gallagan e Lamson e Gallagan e Vermillion citados por Buendia e Zaina (1997) que leva em conta o consumo de água por habitante, de acordo com a temperatura média das máximas anuais do local, é o seguinte:

$$\text{Teor ideal de fluoreto} = \frac{22,2}{10,3 + 0,725 \times \text{temperatura média das máximas anuais}}$$

Segundo o Anuário Estatístico de Juiz de Fora de 1997, constata-se que a temperatura média das máximas anuais é 24,6°C. Logo, teor ideal de fluoreto para a cidade de Juiz de Fora é 0,8mg F·L⁻¹, pois:

$$\text{Teor ideal de fluoreto} = \frac{22,2}{10,3 + 0,725 \times 24,6} = 0,8\text{mg F}\cdot\text{L}^{-1}$$

Os dados experimentais encontrados apontam para concentrações de 0,5mg F·L⁻¹ (Figura 1). Logo, percebe-se uma inadequada fluoração da água de abastecimento público em Juiz de Fora.

O gráfico a seguir mostra também uma falta de regularidade no processo de fluoração, uma vez que é percebida discrepância nos diferentes resultados encontrados nas diferentes coletas de amostras de uma mesma área (Figura 2).

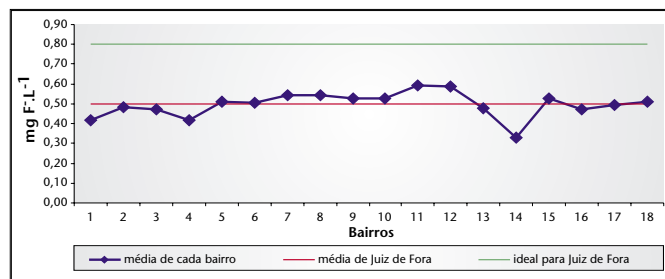


Figura 1. Teor de flúor em águas de abastecimento público em alguns bairros de Juiz de Fora, média de três repetições

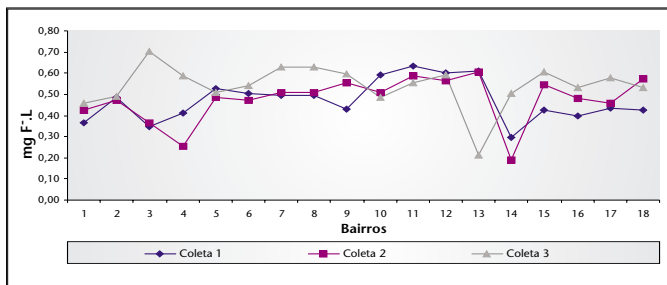


Figura 2. Variação do teor médio em três diferentes coletas de água de abastecimento público de alguns bairros de Juiz de Fora, três repetições

Conclusões

Os resultados encontrados demonstram a inadequação e inconstância do processo de fluoretação da água em Juiz de Fora com possíveis prejuízos sobre o efeito preventivo de cárie dentária. Evidencia-se dessa forma a necessidade de sensibilização do poder público para uma rápida reavaliação do processo de fluoretação da água de abastecimento público na cidade de Juiz de Fora.

Recomendam-se trabalhos de pesquisa que acompanhem a solução do problema e estabeleçam relação com a incidência de cárie dentária. Recomenda-se ainda a implantação do método como rotina no controle de qualidade da água de abastecimento público na estação de tratamento e nos pontos da rede de distribuição.

Referências

1. American Public Health Association-Apha. *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 19 ed. Washington, D.C.: 1995.
2. Andrade NJ, Macêdo JAB. *Higienização na Indústria de Alimentos*, Editora Varela, 1996, 182p.
3. Buendia CO, Zaina I. *Será o Flúor o vilão?*. *Revista Paulista de Odontologia*, Ano XIX- n.2 - 36 - 44 Março/Abril 1997
4. Centro de Pesquisas Sociais, Anuário Estatístico de Juiz de Fora 1997; Semograf Artes Gráficas e Editora, 1998.
5. Corrêa MSNP. *Odontopediatria na Primeira Infância*, 1ª edição; Livraria Santos Editora, 1998.
6. Menaker L. *Cáries Dentárias - Bases Biológicas*, Guanabara Koogan, 1984, 461p.
7. Newbrun E. *Cariologia*, Editora Santos, 1988, 326p.
8. Thylstrup A, Fejerskov O. *Tratado de Cariologia*, Cultura Médica, 1988, 388p.

ANALYTICA

Se você ainda não se cadastrou para o recebimento gratuito da revista Analytica, preencha o cupom disponível em nosso site ou o formulário anexo à revista.

www.revistaanalytica.com.br