

# Metodologia analítica de controle de flúor em sistemas públicos de abastecimento de água (\*)

Eng. Armando Fonzari Pera (\*\*)

## RESUMO

A determinação do teor de flúor nas águas de abastecimento, sempre em quantidades baixíssimas, quer na pesquisa da concentração natural, quer no controle da operação da fluoretação, exige metodologia acurada que conduza a resultados confiáveis, quer para garantia da eficiência (quantidades mínimas) quer para economia do processo (quantidades máximas).

Os métodos ortodoxos da química analítica mineral, transpostos para a química sanitária, têm correspondido às necessidades desde que certas precauções sejam adotadas e outras dificuldades superadas.

No presente trabalho, a par de uma apresentação dos três métodos de análise comuns e já consagrados, é descrito um processo expedito desenvolvido exclusivamente para controle da operação em instalações carentes de equipamentos mais sofisticados (caso da maioria dos postos de fluoretação), processo que adotado localmente e contando com suporte analítico periódico de laboratórios regionais bem equipados propiciará condições para um perfeito acompanhamento da operação, segurança para os responsáveis e registro de dados para futuras aferições dos resultados e benefícios da prática da operação de fluoretação das águas de abastecimento.

## I — INTRODUÇÃO

A fluoretação da água consiste em uma simples operação de dosagem de uma exata quantidade de composto de flúor em um conhecido volume de água.

Assim considerada, o controle da operação poderia ser reduzido a uma conta aritmética, uma simples regra de três.

Entretanto, um sistema de dosagem possui diversas causas de erros que levam a variações no resultado final, o que recomenda o controle laborato-

rial do trabalho, por mais confiável que seja a instalação, mesmo porque o controle da qualidade final do produto constitui prática indispensável para defesa do consumidor e tranquilidade dos responsáveis pela produção.

Entre as causas de erro acima referidas podem ser enumeradas as seguintes:

a) variação da vazão da água a ser beneficiada, em função da produção das bombas, da alternância das mesmas, da oscilação dos níveis dinâmicos em poços profundos, da sazonalidade da produtividade dos mananciais etc.;

b) variação da concentração do flúor na matéria-prima. A grande maioria dos postos de fluoretação utiliza ácido fluorsilícico, ainda não normalizado, cuja concentração oscila entre 18% e 24%. Variação muito menor é encontrada no fluoreto de sódio e fluorsilicato de sódio;

c) imprecisão do equipamento de dosagem;

d) deficiência pessoal na operação e controle.

A incidência desses fatores na prática da fluoretação pode ser estimada segundo os valores abaixo:

Vazão da água .....	± 10%
Concentração do produto químico .....	± 20%
Equipamento de dosagem .....	± 5%
Deficiência pessoal .....	± 10%

A desconsideração desses erros poderá levar a um erro médio de 25%. Um controle laboratorial poderá reduzir esse mesmo erro médio a menos de 10%, o que pode significar um desvio máximo inferior a 0,1 mg/l de flúor, para as concentrações ótimas recomendadas.

## II — MÉTODOS MAIS UTILIZADOS PARA ANÁLISE DO FLÚOR

São três os métodos mais utilizados em laboratório para a análise do flúor em água, nas concentrações próximas dos teores ótimos recomendáveis.

## A — Método visual do Zircônio-Alizarina

Também chamado Scott-Sanchis, nome do seu introdutor na tecnologia, ou dos Tubos de Nessler, por causa da vidraria utilizada na comparação colorimétrica.

Baseia-se este método na propriedade que tem o flúor em decorar uma laca avermelhada produzida pela combinação de um sal de zircônio (nitrato ou cloreto) com o corante alizarina, em meio fortemente ácido.

A coloração vermelha, a 0,0 mg/l de flúor, gradativamente passa a amarela até o valor de 1,5 mg/l de flúor (limite da sensibilidade).

O desenvolvimento da coloração é demorado, o que motivou a fixação de um tempo de 60 min entre a adição do reagente e a medição da intensidade colorimétrica.

A comparação visual da coloração é feita em tubos de Nessler (tubos cilíndricos de forma alta e fundo plano) de 100 ml, segundo o eixo dos mesmos. (Fig. 1)

Em um tubo é colocada a amostra em análise e em uma série de cinco ou seis outros tubos são colocadas soluções com concentrações conhecidas de flúor e próximas do teor desejado. O reagente é colocado no mesmo instante em todos os tubos (amostras e padrões), que deverão ser mantidos à mesma temperatura até o momento da comparação.

O método do zircônio-alizarina, a par da vantagem de sua simplicidade e custo acessível, sofre interferência de algumas substâncias que podem estar presentes nas águas de abastecimento como sejam:

● cloro residual, que deve ser totalmente eliminado pela adição de arsenito de sódio em solução;

● alumínio (residual);

● alcalinidade;

● sulfatos;

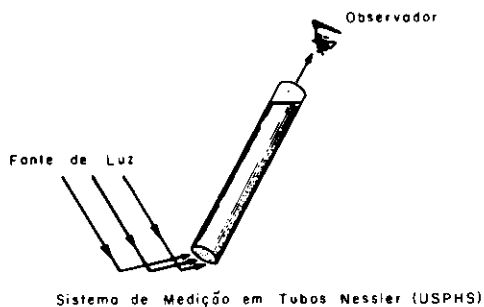
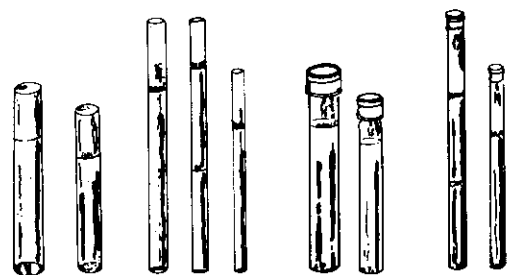
● fosfatos.

(ver Fig. 2)

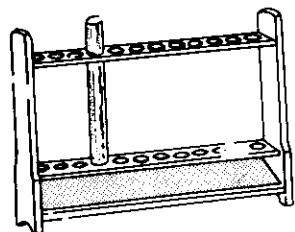
(\*) Palestra proferida no 1.º Congresso Brasileiro de Fluoretação de Águas (Guarujá, 24 a 27 de setembro de 84).

(\*\*) Coordenador de Projetos da DCP/SPD/DC — Sabesp

TIPOS DE TUBOS COMPARADORES (Nessler)



Sistema de Medição em Tubos Nessler (USPHS)



Estante para Comparação

Figura 1

Quando as substâncias interferentes estão presentes em teores excessivos ou quando há incerteza sobre a sua presença, o teor e a natureza das mesmas, o recurso reside num processo de destilação da amostra em mistura de ácido sulfúrico, que separa o flúor sob a forma de ácido fluorossilícico volatilizado, condensado e totalmente puro, isento dos interferentes.

Existem aparelhos comercializados que substituem os padrões líquidos, preparados a cada análise, por padrões permanentes, montados em discos ou régua, simplificando o trabalho, mas apresentando alguns dos inconvenientes abaixo apontados:

- necessidade de rígida observância das prescrições dos fabricantes no referente ao tempo e temperatura da reação para os quais os padrões foram calibrados.

- qualidade e idade do reagente restrita a certas especificações que, frequentemente, criam dependência a fornecedores estrangeiros.

- no caso de interferentes excessivos ou desconhecidos continua a necessidade da destilação prévia ao ensaio.

B — Método fotométrico do Zircônio-SPADNS (instrumental)

Este método é semelhante ao da alizarina, com a vantagem de ser de reação imediata, mas desenvolvendo colorações (avermelhadas) quase impossíveis de diferenciação visual, obrigando à utilização de colorímetro fotoelétrico ou espectrofotômetro, com luz monocromática, respectivamente, através de filtros ou de prismas.

Também é sensível a interferências, em menor escala, porém, que o método da alizarina, mas não foge da necessidade da eliminação do cloro residual e da destilação no caso de interferentes excessivos ou desconhecidos.

É muito prático para laboratórios regionais, bem equipados, onde um eletrocolorímetro ou espectrofotômetro tem múltiplas aplicações, não representando assim um investimento específico e vultoso só para a análise de flúor.

C — Método do eletrodo seletivo (instrumental)

A necessidade da destilação da amostra para eliminação de interferentes, constituindo um fator complicador e recomendada em todos os métodos químicos tradicionais, incentivou a procura de um método específico, procura esta que obteve sucesso no desenvolvimento de um eletrodo seletivo para flúor.

O método do eletrodo seletivo é baseado no uso de um eletrodo específico semelhante aos usados na determinação do pH, através do qual somente os íons de flúor podem transitar e que, quando imerso numa solução de sal desse elemento desenvolve um potencial elétrico expresso em milivolts, mensurável em poten-

ANÁLISE DO FLÚOR EM ÁGUAS				
Concentração de interferentes causando erro de 0,1 mg/l na concentração de 1,0 mg/l de flúor				
Substância	Método do Zircônio — Alizarina		Método do Zircônio — SPADNS	
	Conc. mg/l	Erro	Conc. mg/l	Erro
Alcalinidade	400	—	5.000	—
Alumínio	0,25	—	0,1	—
Cloretos	2.000	—	7.000	+
Ferro	2,0	+	10	—
Fosfatos	5,0	+	16	—
Sulfatos	300	+	200	—
Hexametáfosfatos	1,0	+	1,0	+
Cloro residual	Deve ser totalmente eliminado com reagente de arsenito.			

Figura 2

ciômetro para pH dotado de escala calibrada em milivolts ou mesmo em mg de flúor.

A adição de uma solução "buffer" específica, por precaução, elimina qualquer interferência potencial bem como assegura uma atividade dos íons de flúor na amostra.

O método é quase perfeito, mas a viabilidade de sua utilização está limitada a laboratório; regionais, da mesma forma que o método B, acima.

## COMPARAÇÃO DOS MÉTODOS

### 1 — MÉTODO DO ZIRCÔNIO-ALIZARINA (visual)

**Equipamento:** série de tubos de Nessler ou comparador com padrões permanentes.

**Precauções:**

- tempo e temperatura de reação rigorosamente fixados (geralmente 60 min  $\pm$  2 e 20°C);
- qualidade e idade do reagente de acordo com a calibragem dos padrões permanentes;
- sensível a interferências que só podem ser eliminadas pela destilação.

**Características:** equipamento simples e de baixo custo, se não for necessária a destilação.

### 2 — MÉTODO DO ZIRCÔNIO-SPADNS (instrumental)

**Equipamento:** eletrofotômetro de filtro; espectrofotômetro.

**Precauções:** sensível a interferências que só podem ser eliminadas pela destilação.

**Características:** muito simples mas utilizando equipamento de alto custo, próprio de laboratórios regionais onde têm usos múltiplos.

### 3 — MÉTODO DO ELETRODO SELETIVO (instrumental)

**Equipamento:** potenciômetro para pH com escala em milivolts ou direta em flúor.

**Precauções:** adição de uma solução "buffer" que elimina interferentes em potencial.

**Características:** as mesmas do método Zircônio-SPADNS.

## III — SUPERVISÃO E CONTROLE

A supervisão da fluoretação baseada em métodos analíticos é absolutamente necessária para o controle do processo. Aporta confiabilidade e economia para as autoridades e confere garantia para os consumidores.

A existência de registros da operação onde estejam consignados os

resultados das análises propiciará condições para a aferição da eficiência do processo e para desfazer dúvidas.

É de todo recomendável que o controle laboratorial seja efetuado em dois níveis: o local, a nível municipal ou de unidade operadora, no caso de companhias e o regional, a nível estadual de Departamentos de Saúde ou de unidades com laboratórios equipados pertencentes a entidades como Sabesp e Cetesb (no caso do Estado de São Paulo).

Em pequenas comunidades o controle local deve compreender, no mínimo, uma amostragem diária no reservatório de distribuição e em um ponto da rede.

No início da operação a amostragem deve ser mais frequente e em mais pontos, até estabilização da prática e aquisição de segurança por parte dos responsáveis.

Os laboratórios regionais, além da atividade de pesquisa e verificação dos teores naturais precedentes à implantação da fluoretação, devem assumir o papel de auditores amostrando mensalmente a água tratada e verificando a observância dos teores ótimos recomendados mediante análises precisas e possíveis de serem efetuadas com seu equipamento. Em função desse trabalho deverão ser emitidas aprovações ou recomendações, tanto relacionadas com a operação como com os procedimentos de controle analítico.

O grande desafio com que se deparam os entusiastas da fluoretação está na implantação do controle local.

Mais de 70% das sedes municipais do Brasil podem ser enquadradas dentro do conceito de pequenas comunidades, o que significa que quase três mil cidades que têm todo direito de aspirar a receber o benefício do flúor em sua água de abastecimento não possuem condições econômicas para a aquisição, manutenção e manuseio de um equipamento convencional.

Paralelamente, há uma rede de laboratórios regionais suficientemente equipados para a pesquisa inicial do flúor e para a auditoria em operações de controle periódico, mas não reunindo condições para rotineiramente assumir os controles locais, com toda complexidade do trabalho de colheita e transporte das amostras.

Urge encontrar uma solução prática e ao alcance dos recursos materiais e humanos disponíveis nessas pequenas comunidades, com o fim de se implantar um controle contínuo e frequente junto ao equipamento dosador, possibilitando os ajustes necessários logo após a constatação de desvios.

Com esse objetivo desenvolvemos um método simples de controle, **exclusivamente de controle**, que pensamos

construir uma modesta contribuição para reduzir causas de erros e facilitar a análise do flúor adicionado às águas.

## IV — MÉTODO SIMPLIFICADO PARA CONTROLE ANALÍTICO DA FLUORETAÇÃO

Dos três métodos inicialmente adotados e acima relacionados, o que mais se aproxima das possibilidades de uma pequena comunidade é o visual ou da reação com zircônio-alizarina.

Apresenta, entretanto, algumas exigências que devem ser contornadas, ou superadas normalmente no caso do uso de padrões permanentes, como sejam:

a) a qualidade dos componentes do reagente, principalmente do corante, deve corresponder à especificação do fabricante dos padrões;

b) a idade do reagente deve ser a menor possível já que sua deterioração, com o tempo, conduz a matizes em desacordo com os padrões fixos;

c) o tempo de reação, geralmente 60 min  $\pm$  2 deve ser rigorosamente observado;

d) a temperatura para a qual foram preparados os padrões (geralmente 20°C) deve ser mantida;

e) como os padrões, quer fixos quer em tubos Nessler, são preparados com ou para água destilada, a água sob controle deve ser isenta de interferentes, o que às vezes exige destilação da amostra.

Para superar essas exigências ou dificuldades sugerimos o seguinte procedimento que inclui uma pequena modificação do método padrão, modificação que limita o método ao controle local, mas que o torna bastante confiável.

Usam-se três tubos de Nessler de 100 ml, que chamaremos A, B e C.

No tubo A coloca-se amostra de água que recebeu a fluoretação e nos tubos B e C a mesma água antes da fluoretação.

Se a água for clorada, adiciona-se a cada amostra o reagente neutralizador do cloro (arsenito), na proporção de duas gotas para 1 mg/l (ppm) de cloro presente.

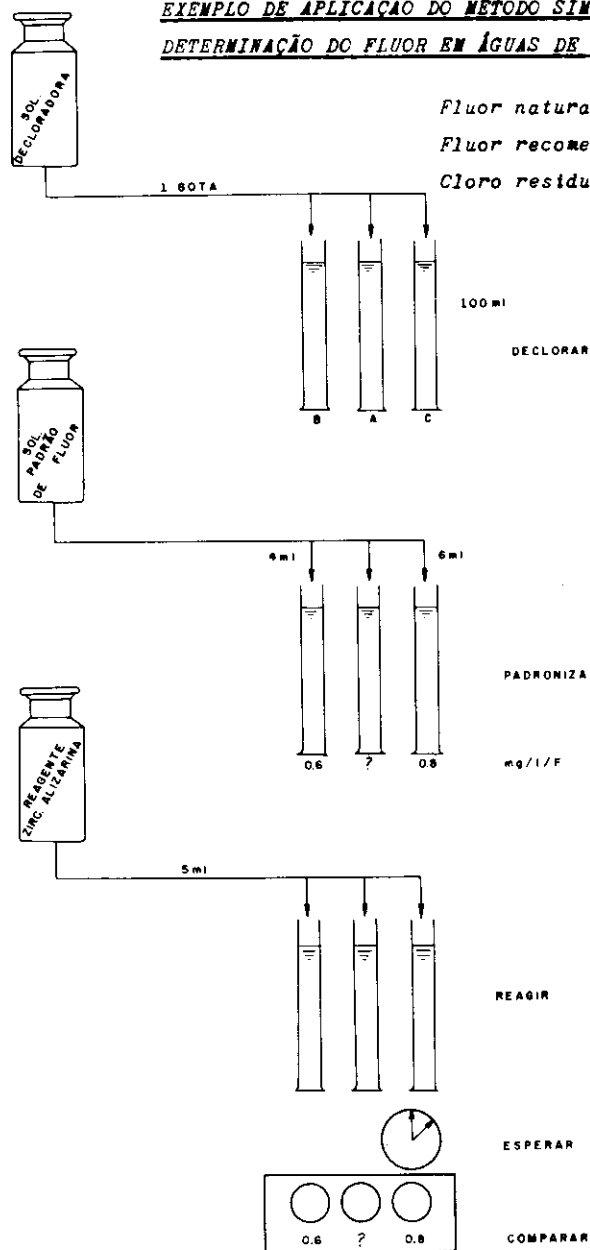
Nos tubos B e C adiciona-se solução padrão de fluoreto de sódio de forma a ter no tubo B, menos 0,1 mg/l e no tubo C, mais 0,1 mg/l de flúor do que o teor ótimo preconizado para a água em foco.

Isto é, se a água possui um teor natural de flúor, verificado durante a fase de pesquisa de 0,2 mg/l e se o preconizado for 0,7, ao tubo B deverão ser adicionados 0,4 e ao C, 0,6 mg/l.

A cada um dos três tubos (A, B e C) adiciona-se 5 ml do reativo de zircônio-alizarina.

**EXEMPLO DE APLICAÇÃO DO MÉTODO SIMPLIFICADO PARA DETERMINAÇÃO DO FLUOR EM ÁGUAS DE ABASTECIMENTO**

Fluor natural: 0,2 mg/l  
 Fluor recomendado: 0,7 mg/l  
 Cloro residual: 0,5 mg/l



Os tubos assim preparados são deixados em repouso por 40 a 80 min após o que se verifica se a coloração da água do tubo A (observada segundo o eixo dos tubos), está entre a dos tubos B e C.

Estando a coloração no tom intermediário a operação está bem conduzida. Mais amarela ou mais vermelha é indicio de excesso ou falta de flúor, sendo necessário ajuste no aparelho dosador.

Este método dispensa precaução com relação a interferentes porque tanto a amostra sob exame (A) como os padrões (B e C) têm a mesma composição química.

Não exige maior rigidez para com o tempo e temperatura da reação porque os três tubos permanecem o mesmo tempo sob a mesma temperatura, antes da comparação.

Também não apresenta variações de tonalidade em relação aos padrões, em função da qualidade do corante e da idade do reagente, porque o mesmo reagente adicionado à amostra em exame (A) é o usado para a preparação dos padrões (B e C).

Para os interessados em maiores detalhes é oferecido em anexo um formulário para preparação dos reagentes.

Esta é a colaboração que, modestamente, trouxemos a este conclave na esperança de mostrar aos responsáveis pela fluoretação das águas que uma operação responsável poderá ser conduzida com recursos modestos, sem sofisticação, dentro de um plano de integração dos diversos laboratórios de saúde pública no trabalho de complementação e aferição da operação e controle da fluoretação da água de comunidades carentes de maiores recursos técnicos para isoladamente assumirem a responsabilidade integral.

O controle analítico é indispensável, sob pena da fluoretação se tornar presa fácil de interessados em descobrir falhas que levem à desmoralização do processo.

Compete aos entusiastas, honestamente convencidos da eficácia da operação, trazer contribuições que cada vez tornem mais simples e mais fácil atender ao benefício da população.

É o que esperamos ter feito.

**REAGENTES USADOS NA DETERMINAÇÃO DO FLUOR EM ÁGUAS**

**1 — Solução de arsenito de sódio**

5,0 g de arsenito de sódio p. 1 ml de água destilada duas gotas em 100 ml de amostra neutralizam 1,0 ppm Cl<sub>2</sub>.

**2 — Solução padrão de flúor**

0,0221 g de fluoreto de sódio p.a. em 100 ml de água destilada.

1,0 ml desta solução = 0,01 mg F ou 1,0 ml desta solução em 100 ml de água equivale a 0,1 mg/l de F.

**3 — Reativo de zircônio-alizarina**

a) dissolver 0,30 g de oxiclreto de zircônio ou 0,25 g de oxinitrato de zircônio em 50 ml de água destilada.

b) dissolver 0,07 g de alizarina S (monossulfonato sódico de alizarina) em 50 ml de água destilada.

c) misturar as duas soluções acima, agitando para reação imediata.

d) diluir 112 ml de ácido clorídrico p.a. a 500 ml, com água destilada.

e) diluir 37 ml de ácido sulfúrico p.a. em água e elevar a 500 ml. Esfriar.

f) misturar d com e e adicionar a mistura ácida assim formada à solução de zircônio-alizarina preparada em c, elevando o volume a 1 mil ml.

Este reagente, guardado em lugar escuro e fresco, é estável por no mínimo dois meses.

Para a determinação do flúor e preparação dos padrões adicionar 5 ml de reagente a 100 ml de amostra ou padrão.