



UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

ANDERSON DE JESUS DIAS LIMA

**EMPREGO DE MULTICOMUTAÇÃO NA AUTOMATIZAÇÃO DO MÉTODO
SPADNS PARA DETERMINAÇÃO DE FLUORETO EM ÁGUAS**

SÃO LUÍS

2014

ANDERSON DE JESUS DIAS LIMA

**EMPREGO DE MULTICOMUTAÇÃO NA AUTOMATIZAÇÃO DO MÉTODO
SPADNS PARA DETERMINAÇÃO DE FLUORETO EM ÁGUAS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Maranhão como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química Analítica.

Orientador: Prof. Dr. Ridvan Nunes Fernandes

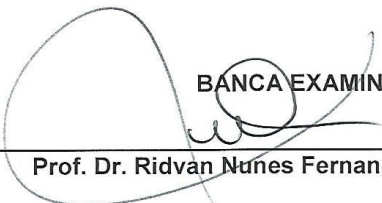
SÃO LUÍS

2014

Título: "EMPREGO DE MULTICOMUTAÇÃO NA AUTOMATIZAÇÃO DO MÉTODO SPADNS PARA DETERMINAÇÃO DE FLUORETO EM ÁGUAS".

ANDERSON DE JESUS DIAS LIMA
Aprovado em 18 de dezembro de 2013

BANCA EXAMINADORA:



Prof. Dr. Ridvan Nunes Fernandes (Orientador UFMA)



Prof. Dr. Ana Paula Silveira Paim (UFPE)



Prof. Dr. Cícero Wellington Brito Bezerra (UFMA)

DEDICO ESTE TRABALHO

Aos meus pais, Valterlino Santos Lima e Maria José Dias Lima, exemplos de força e perseverança; pelos ensinamentos, amor e carinho.

À minha querida irmã, Késia Maria Dias Lima pelo apoio e motivação para a realização deste trabalho.

À Milaine Daiane pelo apoio, companheirismo, estímulo e compreensão na conquista de mais uma etapa profissional.

A todos meus familiares que sempre me apoiam e estão ao meu lado.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Ridvan, pelos ensinamentos dados, pela motivação em momentos críticos e pela oportunidade de trabalhar no Laboratório de Pesquisa em Automação Analítica (LPAA), permitindo a realização deste trabalho e a conhecer uma nova área de pesquisa.

À Universidade Federal do Maranhão.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Química Analítica da Universidade Federal do Maranhão.

Ao Laboratório de Pesquisa em Automação Analítica (LPAA).

À Central Analítica pela disponibilização do espaço e utilização de equipamentos e instrumentos, onde parte das análises foram realizadas.

Aos colegas da Central Analítica, Maria de Lourdes e Geyse e aos técnicos dos laboratórios de aulas experimentais, Rita, Rivelino e Paulo pelas ajudas prestadas.

Ao Prof. Dr. Nestor Everton Mendes Filho, pelas informações compartilhadas e ajuda para a realização deste trabalho.

Aos colegas do Laboratório de Pesquisa em Automação Analítica (LPAA): Kayni, Manoel, Helson, Paulo e Marcos.

Enfim, agradeço a todos que direta ou indiretamente contribuíram para finalização desta etapa.

“Vivam no sereno ambiente dos laboratórios e das bibliotecas. No fim da vida, que vocês possam dizer: Fiz o que pude”.

Louis Pasteur, no discurso de seu Jubileu.

APRESENTAÇÃO

Este trabalho apresenta a proposta de um método automático em fluxo para determinação de fluoreto em águas, empregando válvulas solenóides para a inserção de soluções e detecção por espectrofotometria de absorção na região do visível.

A dissertação foi ordenada por assuntos e dividida em seções e subseções. A introdução informa sobre a importância e ocorrência do fluoreto em diferentes matrizes, como água de abastecimento público para consumo humano e águas naturais, além da necessidade da determinação deste analito. Em seguida, na revisão de literatura, o flúor é caracterizado no que tange a sua ocorrência nas diferentes esferas do meio ambiente, suas ações positivas e negativas ao ser humano e a importância da fluoretação da água para consumo. São relatadas também as principais técnicas de análise de fluoreto, além dos principais conceitos envolvidos nos sistemas de análise por injeção em fluxo.

Na metodologia foi especificada a amostragem, formas de coleta e armazenamento de amostras. Em seguida, um módulo de análise foi proposto para determinação de fluoreto indicando seus componentes e arquitetura, enfatizando a utilização de um programa computacional escrito em *Quick Basic 4.5* para controle dos dispositivos de inserção de soluções.

Por fim, foram realizadas as otimizações do método proposto; uso de estatística descritiva para validação analítica; determinação de fluoreto em amostras de águas, além da comparação de métodos.

RESUMO

Os benefícios que o flúor proporciona ao ser humano, principalmente na redução da solubilidade e aumento da remineralização do esmalte dos dentes, sobretudo quando usado na água para consumo humano promovendo grande abrangência coletiva, e também sua importância no processo de floculação em águas naturais, justificam a necessidade da sua quantificação, somada à tendência atual de técnicas de determinação com baixa geração de resíduos. Neste trabalho, foi desenvolvido um sistema automatizado em fluxo utilizando o conceito de multicomutação para determinação de fluoreto em águas. O sistema proposto permitiu que várias etapas do procedimento analítico fossem realizadas sem a intervenção do operador. O módulo de análise foi desenvolvido levando-se em consideração as características da reação química envolvida na análise de fluoreto em águas pelo método *SPADNS*. Para a otimização do sistema proposto foram feitos estudos do tempo de abertura das válvulas solenóides, comprimento do reator, vazão, número de ciclos, concentração de *SPADNS*, concentração de $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ e efeito da concentração de NaAsO_2 no sinal analítico que, respectivamente, apresentaram valores considerados ótimos de 0,1 s para a válvula de inserção da mistura indicadora e 0,5 s para a válvula de inserção da amostra, 75 cm, $2,8 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 8 ciclos, $3,36 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ e $1,66 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, além de não apresentar diferença significativa no sinal analítico quando do uso de NaAsO_2 para a eliminação de cloro residual. O sistema proporcionou uma faixa de resposta linear mais ampla (0,4 a $1,6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de fluoreto) quando foi utilizado sal de zircônio na concentração de $1,66 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ para uma equação da curva de calibração $y = 0,004 + 0,13675 x$, $r = 0,999$, limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) estimados em $0,019 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ e $0,066 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, respectivamente, ao nível de confiança de 99,7%, para $n = 4$ e desvio padrão 0,00107, apresentando-se, portanto, repetitivo e preciso, além de apresentar baixo consumo de reagentes (37 μL da mistura indicadora incluídos em 2,3 mL de resíduo total por réplica) e frequência analítica de 68 determinações por hora. Na comparação de métodos, o teste t de Student não apresentou diferença significativa, uma vez que o $t_{\text{cal}} = 1,840$ para amostras de águas de abastecimento e $t_{\text{cal}} = 1,017$ para amostras de águas minerais foram menores que $t_{\text{tab}} = 2,776$ ao nível de confiança de 95%. O teste de recuperação, de modo geral, comprovou a boa adaptação do método proposto.

Palavras-chave: Fluoreto. Multicomutação. *SPADNS*. Águas.

ABSTRACT

The benefits the fluorine offers to the humans, mostly in reduction of solubility and remineralization of tooth covering, especially, when it is used in the water for consumption, bringing out a large extension, and also its significance in the flocculation process on natural water, ensures the necessity of its quantification, aggregates to the current trend of wastes low production determination techniques. In this investigation, it was developed an computerized system based on flow injection system analysis, utilizing the conception of multicommutation for determination of fluoride in water, that permitted several steps of the analytical procedure where they were done without the operator intervention. The analysis module was developed taking into account the chemical reaction characteristics involved in the analysis of fluorides in water by the *SPADNS* method. For optimization of the system purposed, studies of opening time of solenoid valves, reactor length, flow rate, cycle numbers, *SPADNS* concentration, $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ and effect of NaAsO_2 were done in the analytical signal, which, respectively, presented values considered great of 0.1 s insertion valve in the indicator mixture and 0.5 s sample insertion valve, 75 cm, $2.8 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 8 cycles, $3.36 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ and $1.66 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, did does not present relevant difference in the analytical signal when the use of NaAsO_2 for the disposal of residual chlorine. The system has provided a wider zone of linear answer (0.4 to $1.6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ fluoride) when salt of zircon had been utilized in a concentration $1.66 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ for curve of calibration $y = 0.004 + 0.13675 x$, $r = 0.999$, detection limit (LD) and quantification limit (LQ) estimated in $0.019 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ and $0.066 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, respectively, to the assurance level of 99.7%, for $n = 4$ and standard deviation 0.00107, showing, therefore, repetitive and precise, despite it presents low consumption of reagent (37 μL of indicator mixture include in 2.3 mL of total remainder per replica) and good analytical frequency of 68 determination per hour. In a comparison of methods, the test t of Student has not presented relevant difference, once the $t_{\text{cal.}} = 1.840$ for samples of supplying water and $t_{\text{cal.}} = 1.017$ for samples of mineral water were smaller than $t_{\text{tab.}} = 2.776$ for $n = 5$ ($n - 1 = 4$ freedom degrees) in an assurance level of 95%. The recovery test, overall, has verified a good fit to the method proposed.

Key-words: Fluoride. Multicommutation. *SPADNS*. Water.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Fórmula estrutural do SPADNS.....	30
Figura 2. Perfil do sinal transiente característico em FIA	32
Figura 3. Modelo de sinal analítico e de curva de calibração gerada a partir dos sinais transientes (fiagramas) típicos de sistemas FIA.....	33
Figura 4. Mecanismos de dispersão física da amostra no fluido carregador.....	34
Figura 5. Arranjo de um sistema de análise em fluxo por multicomutação com válvulas solenóides de três vias. V_1 , V_2 e V_3 - válvulas solenóides de inserção de carregador (C), amostra (A) e reagente (R), respectivamente. B - bobina, D - detector, W - descarte e AB - amostragem binária.....	40
Figura 6. a) Módulo de análise proposto por aspiração com três válvulas solenóides, b) zona da amostra e c) diagrama de tempo. CA - carregador; A - amostra; I - indicador (SPADNS + $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$); V_1 , V_2 e V_3 - válvulas solenóides de três vias; x - confluência; R - reator; DET - detector espectrofotométrico UV-VIS (570 nm); B - bomba peristáltica; W - descarte; AB - amostragem binária de oito ciclos; T_1 , T_2 e T_3 - tempos de acionamento das válvulas V_1 , V_2 e V_3 , respectivamente.....	46
Figura 7. Efeito do tempo de abertura da válvula (V_3) de inserção da solução indicadora (SPADNS + $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$) na magnitude do sinal analítico. Tempo de abertura da válvula (V_2) de inserção da solução padrão de fluoreto (amostra) 0,5 s. Faixa de concentração de fluoreto estudada de 0,4 a 1,6 mg.L ⁻¹	50

Figura 8. Efeito do tempo de abertura da válvula (V_2) de inserção da solução padrão de fluoreto (amostra) na magnitude do sinal analítico. Tempo de abertura da válvula (V_3) de inserção da solução indicadora (<i>SPADNS</i> + $ZrClO_2 \cdot 8H_2O$) 0,1 s. Faixa de concentração de fluoreto de 0,4 a 1,6 $mg.L^{-1}$	51
Figura 9. Efeito do comprimento do reator na magnitude do sinal analítico na faixa de concentração de fluoreto de 0,4 a 1,6 $mg.L^{-1}$	53
Figura 10. Efeito da vazão na magnitude do sinal analítico na faixa de concentração de fluoreto de 0,4 a 1,6 $mg.L^{-1}$	54
Figura 11. Efeito do número de ciclos na magnitude do sinal analítico na faixa de concentração de fluoreto de 0,4 a 1,6 $mg.L^{-1}$	56
Figura 12. Efeito da concentração do <i>SPADNS</i> (em $mol.L^{-1}$) na magnitude do sinal analítico na faixa de concentração de fluoreto de 0,4 a 1,6 $mg.L^{-1}$	57
Figura 13. Efeito da concentração de $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (em $mol.L^{-1}$) na magnitude do sinal analítico na faixa de concentração de fluoreto de 0,4 a 2,0 $mg.L^{-1}$	59
Figura 14. Curvas analíticas, ΔAbs x Concentração de fluoreto para concentrações de $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ com variações de $3,90 \times 10^{-4}$, $5,52 \times 10^{-4}$, $8,30 \times 10^{-4}$ e $1,66 \times 10^{-3} mol.L^{-1}$	60
Figura 15. Efeito do reagente $NaAsO_2$, eliminador de cloro residual, na magnitude do sinal analítico, na faixa de concentração de fluoreto de 0,4 a 1,6 $mg.L^{-1}$	62

Figura 16. Diagramas obtidos para o teste de repetibilidade na determinação de fluoreto nas soluções-padrão de concentrações 0,4 e 1,2 mg.L ⁻¹	63
Figura 17. Gráfico de comparação de curvas com perda de linearidade a partir de 1,2 mg.L ⁻¹ de fluoreto (com 8,30 x 10 ⁻⁴ mol.L ⁻¹ de sal de zircônio) e com perda de linearidade a partir de 1,6 mg.L ⁻¹ (com 1,66 x 10 ⁻³ mol.L ⁻¹ de sal de zircônio).....	65
Figura 18. Curva analítica para determinação de fluoreto em amostras de águas.....	66
Figura 19. Curva analítica para determinação de fluoreto pelo método SPADNS tradicional (Apêndice).	

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Relação entre a média das temperaturas máximas diárias do ar e os limites recomendados para concentração de íon fluoreto na água.....	24
Tabela 2. Relação dos compostos recomendados para fluoretação e algumas características.....	25
Tabela 3. Concentração de algumas substâncias causando erro de 0,1 mg.L ⁻¹ em 1 mg.L ⁻¹ de fluoreto no método SPADNS.....	28
Tabela 4. Dados estatísticos referentes à precisão analítica do método proposto nas concentrações de 0,4 e 1,2 mg.L ⁻¹ de fluoreto.....	64
Tabela 5. Coeficientes de correlação e desvios-padrão em várias faixas de concentração de fluoreto.....	67
Tabela 6. Faixa estudada dos parâmetros, condições otimizadas e características analíticas do método proposto para determinação de fluoreto.....	68
Tabela 7. Resultados da determinação de fluoreto pelo método proposto em águas de abastecimento público.....	70
Tabela 8. Resultados da determinação de fluoreto pelo método proposto em águas minerais.....	71
Tabela 9. Resultados do teste de recuperação na determinação de fluoreto nas amostras de águas de abastecimento e minerais, dopadas com 1,2 mg.L ⁻¹ de F ⁻	72

Tabela 10. Resultados das determinações de fluoreto nas amostras de águas de abastecimento e minerais pelo método proposto e de referência e comparação de resultados através do teste t de Student.....	74
---	----

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	18
2 OBJETIVOS.....	20
2.1 OBJETIVO GERAL.....	20
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	20
3 REVISÃO DE LITERATURA.....	21
3.1 FLÚOR.....	21
3.1.1 Considerações gerais.....	21
3.1.2 Metabolismo.....	22
3.1.3 Toxicidade.....	22
3.2 FLUORETAÇÃO DA ÁGUA PARA CONSUMO.....	23
3.2.1 Considerações gerais.....	23
3.2.2 Requisitos básicos para implantação da fluoretação.....	26
3.3 MÉTODOS DE ANÁLISE DE FLUORETO.....	27
3.3.1 Método visual de alizarina.....	27
3.3.2 Método <i>SPADNS</i>	27
3.3.3 Método eletroanalítico.....	29
3.3.4 Complexo <i>SPADNS</i> - Zr.....	30
3.4 ANÁLISE POR INJEÇÃO EM FLUXO.....	31
3.4.1 Considerações Gerais.....	31
3.4.2 Análise em fluxo por multicomutação.....	38
3.4.3 Determinação de fluoreto por FIA.....	41
4 METODOLOGIA.....	43
4.1 COLETA E AMARZENAMENTO DA AMOSTRA.....	43
4.2 REAGENTES E SOLUÇÕES.....	43
4.3 EQUIPAMENTOS E ACESSÓRIOS.....	44
5 MÓDULO DE ANÁLISE.....	45
6 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	48
6.1 OTIMIZAÇÃO DO SISTEMA DE ANÁLISE EM FLUXO MULTICOMUTADO.....	48
6.1.1 Estudo do tempo de abertura das válvulas solenóides.....	49
6.1.2 Estudo do reator.....	52

6.1.3 Estudo da vazão.....	54
6.1.4 Estudo do número de ciclos.....	55
6.1.5 Estudo da concentração do reagente SPADNS.....	57
6.1.6 Estudo da concentração do reagente $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$.....	58
6.1.7 Efeito do reagente $NaAsO_2$ para eliminar o cloro residual.....	61
6.2 REPETIBILIDADE DO SISTEMA PROPOSTO.....	63
6.3 OBTENÇÃO DA FAIXA DE RESPOSTA E DA CURVA ANALÍTICA....	65
6.4 DETERMINAÇÃO DE FLUORETO EM AMOSTRAS DE ÁGUAS.....	70
6.4.1 Amostras de águas de abastecimento.....	70
6.4.2 Amostras de águas minerais.....	71
6.5 TESTE DE RECUPERAÇÃO.....	72
6.6 COMPARAÇÃO DE MÉTODOS DE ANÁLISE.....	73
7 CONCLUSÕES.....	75
REFERÊNCIAS.....	77
APÊNDICE	

1 INTRODUÇÃO

A aplicação de fluoreto em águas, a fluoretação, sobretudo em águas de abastecimento público é de grande importância, uma vez que, faz parte de uma das etapas de tratamento de água para consumo, havendo, portanto, necessidade de determinação deste analito em análise de rotina. A fluoretação da água de abastecimento representa uma das principais e mais importantes medidas de saúde pública, podendo ser considerada como o método de controle de cárie dentária mais efetivo quando da abrangência coletiva. ^[1]

Os benefícios que o fluoreto proporciona ao ser humano quando encontrado em níveis adequados estão associados, principalmente, na atuação da redução da solubilidade do esmalte e aumento da remineralização na superfície dos dentes. ^[2] Uma vez que os efeitos preventivos do íon fluoreto, amplamente reconhecidos, são maiores quando a água é empregada como **veículo**, e considerando sua efetividade, custo e frequência de consumo, a fluoretação das águas de abastecimento tem sido apontada como o melhor método de exposição sistêmica ao flúor. ^[1] Em termos quantitativos, a concentração de fluoreto em águas potáveis deve ser ao redor de 1 mg.L^{-1} , uma vez que o **excesso** deste pode causar manchas e danos no esmalte dos dentes ^[3-7], além de causar outros efeitos nocivos à saúde que incluem fratura de ossos, complicações em sistemas renais, reprodutivos, gastrintestinais, efeitos de genotoxicidade e carcinogênicos. ^[8]

Por outro lado, em estudos de ambientes aquáticos, dependendo do pH, o alumínio pode se complexar aos íons fluoreto, devido à similaridade do tamanho com os íons hidroxila, que rapidamente podem ser substituídos por estes complexos. A concentração dos complexos AlF_2^+ e AlF^{2+} , nestas condições, é limitada pela concentração total de íons fluoreto. Deste modo, na avaliação do processo de floculação natural em ambientes cujas condições químicas são favoráveis ^[9] torna-se necessária a quantificação desta espécie química. ^[10-18]

Do ponto de vista analítico, de uma maneira geral, os procedimentos para determinação de fluoreto incluem a espectrometria de absorção atômica ^[19], espectrometria de emissão ótica com plasma acoplado indutivamente ^[20], espectrometria de emissão molecular ^[21], espectrofotometria UV-Visível ^[22-24], fluorimetria ^[25], cromatografia ^[26], e métodos eletroquímicos ^[27,28]. Dentre os métodos espectrofotométricos, aquele que faz uso do reagente 2-(parassulfofeniaz)-1,8-

dihidroxi-3,6-naftaleno dissulfonato de sódio (*SPADNS*) é utilizado por apresentar a vantagem de promover uma reação instantânea com o fluoreto, apresentar poucos interferentes, baixo custo, entre outras vantagens. ^[29] Este método é baseado na reação do íon fluoreto com o corante vermelho de zircônio, formando um complexo aniônico incolor $[\text{ZrF}_6]^{2-}$. A quantidade de fluoreto é inversamente proporcional à cor produzida. A faixa analítica varia de 0,05 a 1,4 mg.L^{-1} de F^- que abrange a faixa de concentração considerada ideal em águas de abastecimento público (1 a 1,2 mg.L^{-1}). ^[30] Além de uma boa resolução este método tem resposta rápida em face do desenvolvimento da cor ser imediato e por utilizar equipamento de detecção de uso não específico, presente na grande maioria dos laboratórios.

Deste modo, o presente trabalho tem como objetivo principal utilizar o método *SPADNS* no desenvolvimento de um sistema automatizado em fluxo utilizando o conceito de multicomutação ^[31], para a determinação de fluoreto em águas naturais, minerais e/ou de abastecimento.

Esta estratégia se justifica por tratar-se de um método analítico que se encontra em concordância com as tendências atuais no que tange aspectos econômicos e analíticos, além de menor impacto ambiental, baixo consumo de amostras e reagentes, baixas gerações de resíduos associado à alta frequência de amostragem, baixo custo e simples operação, possibilitando a automatização do mesmo. ^[32]

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolver um sistema automatizado em fluxo utilizando o conceito de multicomutação, para a determinação de fluoreto em águas através do método *SPADNS*.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Realizar a montagem de um sistema de análise em fluxo utilizando válvulas solenóides de três vias;
- Dimensionar o sistema de análise para a determinação de fluoreto;
- Realizar a determinação de fluoreto em amostras de água;
- Validar a técnica de análise em fluxo por multicomutação com detecção UV-Vis, para determinação de fluoreto.

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 FLÚOR

3.1.1 Considerações Gerais

O flúor é o 13º elemento mais abundante no solo e o 15º no mar. Apresenta grande afinidade pelos metais bi e trivalentes, como o manganês, ferro, alumínio e cálcio, característica que favorece sua fixação nos organismos vivos. É o elemento quimicamente mais reativo de todos os íons carregados negativamente. Como consequência, nunca é encontrado na natureza em forma pura, mas sim em compostos: os fluoretos. Isolado, o flúor é um gás que possui odor irritante.

Os fluoretos são compostos químicos formados pela combinação com outros elementos, encontrados em toda parte: solo, ar, água, plantas e na vida animal. Isto explica porque muitos alimentos contêm flúor. Ainda assim, o que ingerimos não passa em média de 0,3 mg de flúor por dia. O conteúdo de flúor na superfície terrestre varia de 20-500 mg.L⁻¹, aumentando nas camadas mais profundas podendo chegar até 8.300 mg.L⁻¹, conferindo uma maior concentração de flúor às águas subterrâneas.

Sua importância no solo se dá devido ao fato da incorporação deste elemento aos alimentos, principalmente nas folhas de chá, inhame e mandioca. Os fertilizantes contendo flúor, na faixa de 0,58 – 2,43%, aparentemente não influenciam na concentração deste elemento nos vegetais cultivados em solos fertilizados.

No ar, a concentração de fluoretos se dá pela presença de "aerossóis" (pó de solos) ricos em flúor, resíduos industriais gasosos, combustão de carvão e gases emitidos em zonas de atividades vulcânicas, podendo variar de 0,05 - 1,90 mg de flúor/m³. Níveis de até 1,4 mg de flúor/m³ foram registrados dentro de fábricas e de 0,2 mg de flúor/m³ nas imediações.

Na ingestão, o sal de flúor é rapidamente veiculado através da corrente sanguínea, ocorrendo uma deposição de íons fluoretos nos tecidos mineralizados: ossos e dentes, não havendo deposição nos tecidos moles. A parcela não absorvida, 90%, é eliminada normalmente pelas vias urinárias, ocorrendo também por meio das fezes, suor e fluidos gengivais.

A efetividade do flúor sistêmico se deve à combinação de três fatores: o fortalecimento do esmalte pela redução da sua solubilidade perante o ataque ácido, inibindo a desmineralização; o favorecimento da remineralização; e a mudança na ecologia bucal pela diminuição do número e do potencial cariogênico dos microrganismos. [33]

3.1.2 Metabolismo

Os compostos de flúor solúveis na água e alimentos quando ingeridos sofrem dissociação iônica em função do ácido clorídrico produzido no estômago. O íon fluoreto é absorvido, em sua maior parte, pela mucosa estomacal. Por intermédio do plasma sanguíneo o flúor circula por todo o organismo. Após três horas 70% é eliminado pela urina, 15% pelas fezes e 5% pelo suor. Apenas 10% do flúor ingerido é assimilado pelo organismo. Essa pequena parte circula nos fluídos intra e extracelulares fixando-se nos tecidos duros: ossos e dentes em formação. O flúor não se fixa em tecidos moles. [34]

3.1.3 Toxicidade

Embora haja consenso da relação existente entre o uso do flúor e a redução de cárie dentária, pode-se afirmar que o flúor é uma substância tóxica quando ingerido em altas doses. Os efeitos desencadeiam distúrbios gástricos reversíveis e redução temporária da capacidade urinária, fluorose dentária ou esquelética e, eventualmente, até mesmo a morte, uma vez que, estão diretamente relacionados à dose, tempo de ingestão e idade. [35]

A quantidade de ingestão diária de flúor, normalmente aceita como ideal para o controle da cárie e segura para a prevenção de fluorose, é de 0,05 a 0,07 mg de F^- /Kg massa corporal, [35-37] embora ainda sejam necessários mais estudos para se determinar precisamente essa dose.

A concentração de fluoreto no sangue de uma pessoa em jejum que faz ingestão de água fluoretada é cerca de $0,019 \text{ mg.L}^{-1}$. Em regiões com altas concentrações de fluoreto na água de abastecimento, são observadas importantes variações na concentração plasmática desta espécie nos habitantes. Em concentração até $1,2 \text{ mg.L}^{-1}$ as flutuações não são muito evidentes. [38] A

concentração de fluoreto no plasma e nos fluidos intersticiais deve ser similar e varia entre 0,01 a 0,05 mg.L⁻¹, embora outros valores intermediários já tenham sido relatados. [35-37]

3.2 FLUORETAÇÃO DA ÁGUA PARA CONSUMO

3.2.1 Considerações Gerais

A fluoretação da água para consumo humano é uma medida preventiva de comprovada eficácia, que reduz a prevalência de cárie dental entre 50% e 65% em populações sob exposição contínua desde o nascimento, por um período de, aproximadamente, dez anos de ingestão da dose ótima. É um processo seguro, econômico e adequado.

O método é econômico e apresenta um baixo custo "*per capita*". O serviço de saúde pública dos Estados Unidos calcula que, para cada dólar despendido na fluoretação da água, 36 dólares são economizados no tratamento da cárie. O benefício atinge toda população sem distinção de ordem econômica, social ou educacional. Durante toda a vida do indivíduo, os fluoretos provocam efeitos benéficos à saúde e protegem os dentes contra a cárie.

A concentração, em mg.L⁻¹, recomendada de íon fluoreto nas águas de abastecimento público é obtida por intermédio da seguinte equação: [39]

$$C \text{ (mg.L}^{-1}\text{)} = 22,2/E$$

Onde:

$$E = 10,3 + 0,725 T$$

T = Média das temperaturas máximas diárias observadas durante um período mínimo de um ano (recomendado cinco anos) em graus centígrados.

Nas regiões de temperaturas altas são empregadas as menores concentrações de íons fluoretos, enquanto que as maiores concentrações são para as regiões de temperaturas baixas, como indica a Tabela 1. Isso, porque a maior

ingestão de água dar-se-á nas regiões mais quentes e o inverso nas regiões mais frias.

Enfatiza-se que o Valor Máximo Permitido - VMP, destacado na Portaria MS nº 2.914/2011, que dispõe sobre as normas e padrão de potabilidade da água para consumo humano, relacionado com os fluoretos, é de $1,5 \text{ mg.L}^{-1}$. Esse valor também é recomendado pelos Guias de Controle da Qualidade da Água da Organização Pan-americana de Saúde – OPAS, edição de 1996.

Tabela 1. Relação entre a média das temperaturas máximas diárias do ar e os limites recomendados para concentração de íon fluoreto na água. ^[39]

Média das temperaturas máximas diárias do ar (°C)	Limites recomendados para concentração do íon fluoreto (mg.L^{-1})		
	Mínimo	Máximo	Ótimo
10,0 - 12,1	0,9	1,7	1,2
12,2 - 14,6	0,8	1,5	1,1
14,7 - 17,7	0,8	1,3	1,0
17,8 - 21,4	0,7	1,2	0,9
21,5 - 26,3	0,7	1,0	0,8
26,4 - 32,5	0,6	0,8	0,6

Os compostos de flúor comumente utilizados são: fluoreto de cálcio ou fluorita (CaF_2); fluossilicato de sódio (Na_2SiF_6); fluoreto de sódio (NaF); ácido fluossilícico (H_2SiF_6).

A Tabela 2 apresenta os quatro compostos recomendados pela Portaria MS nº 635/Bsb, com suas respectivas caracterizações.

Tabela 2. Relação dos compostos recomendados para fluoretação e algumas características. ^[39]

Características	CaF₂	Na₂SiF₆	NaF	H₂SiF₆
Forma	Pó	Pó ou cristais finos	Pó ou cristal	Líquido
Peso molecular	78,08	188,05	42,0	144,08
Pureza comercial (%)	85 a 98	98 a 99	90 a 91	22 a 30
Solubilidade g/100 g (25 °C)	0,0016	0,762	4,05	
pH da solução saturada	6,7	3,5	7,6	1,2 (solução 1%)
Íon fluoreto (%)	48,8	60,7	42,25	79,2

3.2.2 Requisitos básicos para implantação da fluoretação

Para que se possa implantar a fluoretação das águas de um sistema de abastecimento, os seguintes fatores devem ser observados de acordo com o que estabelece a Portaria nº 635/Bsb. de 26 de dezembro de 1975 e Lei nº 6050 de 24 de maio de 1974.

- a) Levantamento do índice de CPO-D (C = Cariados; P = Perdidos; O = Obturados; D = Dentes)
- b) Informações técnicas do sistema de abastecimento de água
 - Tipo de manancial;
 - Vazão do sistema de abastecimento de água;
 - População abastecida;
 - Número de ligações;
 - Tempo de funcionamento;
 - Tipo de tratamento;
 - Formas de reservação;
 - Teor natural de íon fluoreto.
- c) Teor ideal de fluoreto
- d) Escolha do produto de flúor
- e) Escolha de equipamentos dosadores de flúor
- f) Definição do ponto de aplicação
- g) Definição do método de análise de íons fluoretos e frequência de controle
- h) Controle e frequência definidos pela Portaria MS nº 2914/2011, que compõem o plano mínimo de amostragem para o controle da qualidade da água distribuída.

3.3 MÉTODOS DE ANÁLISE DE FLUORETO

Entre os diversos métodos para determinação do íon fluoreto na água, os eletroanalíticos e os espectroanalíticos são atualmente considerados os mais satisfatórios.

3.3.1 Método visual de alizarina

É um método de comparação visual, portanto não necessita de equipamentos de laboratório, necessita somente de vidraria simples. O método é aplicável para concentrações de fluoreto na faixa de 0,05 a 1,4 mg.L⁻¹, e a sensibilidade é limitada pela percepção de mudança de cor do analista. Como qualquer outro método colorimétrico, o método visual de alizarina está sujeito a interferência de substâncias que geralmente são encontradas na água.

Como o desenvolvimento de cor é lento, a comparação da cor das amostras com as soluções de referência somente podem ser realizadas 1h após a adição do reagente. O método é satisfatório para análises de rotina. ^[40]

3.3.2 Método *SPADNS*

O método *SPADNS* tem a mesma faixa de limitação de concentração do método visual de alizarina e está sujeito aos mesmos interferentes, mas tem a vantagem do desenvolvimento da cor ser praticamente instantâneo, sem necessidade de espera antes da medida da concentração de fluoreto. As determinações da cor podem ser feitas usando um fotômetro ou um espectrofotômetro. Uma curva analítica deve ser usada para determinação da concentração de fluoreto nas amostras. ^[40]

Os equipamentos colorimétricos que podem ser utilizados são: espectrofotômetro a 570 nm, com uma passagem de luz de pelo menos 1 cm ou fotocolorímetro de filtro com passagem de luz de pelo menos 1 cm e equipado com filtro amarelo-esverdeado com transmitância máxima em 550 a 580 nm.

Os métodos colorimétricos são baseados na reação entre o fluoreto e a laca de zircônio. O fluoreto forma um ânion complexo $[\text{ZrF}_6]^{2-}$, incolor. À proporção que a quantidade de íons fluoretos cresce, a coloração da laca decresce ou modifica seu

matiz. Ambos os métodos colorimétricos são aplicáveis a amostras contendo teores de fluoreto na faixa 0,05 a 1,4 mg.L⁻¹. Em geral os métodos colorimétricos estão sujeitos aos mesmos interferentes, variando apenas os graus. A Tabela 3 indica as substâncias que comumente interferem nos dois métodos (Visual de alizarina e SPADNS), mas em diferentes graus. Estas interferências não são aditivas. A amostra deverá ser previamente destilada quando qualquer substância presente cause interferência, cujo erro seja de 0,1 mg.L⁻¹, ou quando houver dúvida no efeito. A destilação também é recomendada para as amostras coloridas ou turvas. Algumas vezes pode-se diluir a amostra ou neutralizá-la, quando for o caso, para diminuir os efeitos interferentes. O cloro interfere em todos os métodos colorimétricos e deverá ser removido com adição de arsenito de sódio. Nos métodos colorimétricos volumes e temperaturas são críticos e devem ser medidos com precisão, pois deles dependem os resultados. [33]

Tabela 3. Concentração de algumas substâncias causando erro de 0,1 mg.L⁻¹ em 1 mg.L⁻¹ de fluoreto no método SPADNS.

Substância	Conc. (mg.L ⁻¹)	Tipo de erro*
Alcalinidade (CaCO ₃)	5000	-
Alumínio (Al ³⁺)	0,1**	-
Cloreto (Cl ⁻)	7000	+
Cloro residual		Remover completamente
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 mg.L⁻¹; após 4h é 30 mg.L⁻¹.

Fonte: APHA 1995

3.3.3 Método eletroanalítico

Por meio de eletrodo íon seletivo que pode ser acoplado a um potenciômetro com escala expandida em milivolts, o elemento cristal de fluoreto estabelecerá um potencial pela presença de íons fluoretos. Essa medição serve para determinar atividade ou concentração de fluoreto, em amostra de água, mediante uma curva analítica apropriada. O método é aplicável para concentrações de fluoreto que variam de 0,1 a 10 mg.L⁻¹. [33,40]

Cátions polivalentes tais como Al³⁺, Fe³⁺ e Si³⁺, são interferentes, uma vez que formam complexos com o íon fluoreto. A formação dos complexos depende do pH da solução e dos níveis de relação entre o fluoreto e os tipos de complexos em presença de concentrações de alumínio acima de 2 mg.L⁻¹. Em soluções ácidas, o íon hidrogênio forma complexo com o íon fluoreto, mas o complexo é desprezível se o pH for ajustado acima de cinco. Em soluções alcalinas o íon hidroxila interfere com a resposta do eletrodo em função do íon fluoreto, sempre que o nível de hidroxila for maior do que um décimo do nível de íon fluoreto presente. Entretanto, a um pH igual ou menor que oito, a concentração de hidroxila é igual ou menor que 10⁻⁶ mol.L⁻¹ e nesse caso não haverá interferência para qualquer concentração de fluoretos debitáveis. [33]

A adição de um tampão de citrato previne o método eletroanalítico de interferentes, tais como íons de alumínio, hexametáfosfato, ferro e ortofosfato, que nos métodos colorimétricos são eliminados por destilação preliminar. [39]

Os equipamentos necessários são: potenciômetro com escala expandida microprocessado digital, eletrodo íon seletivo para determinação de íon fluoreto e agitador magnético.

3.3.4 Complexo *SPADNS* - Zr

O composto 2-(parassulfofeniaz)-1,8-dihidroxi-3,6-naftaleno dissulfonato de sódio (*SPADNS*), ilustrado na Figura 1 é um reagente colorimétrico, orgânico, capaz de formar complexos estáveis com íons metálicos, tais como o Fe^{3+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} entre outros. Esses complexos apresentam altas constantes de formação, altas absorvidades molares e seletividade. A formação do quelato se deve aos grupos oxigenados e pelo grupo azo. ^[41]

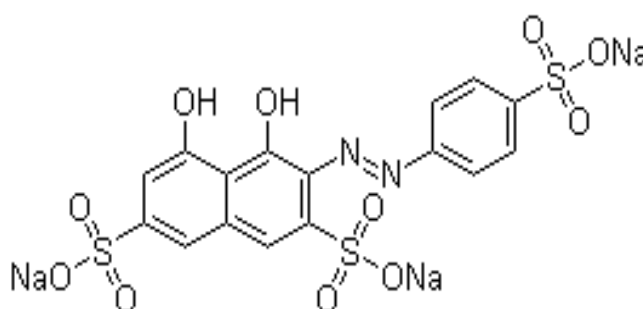
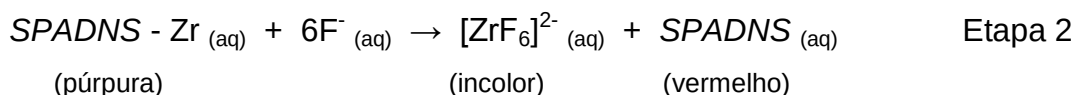
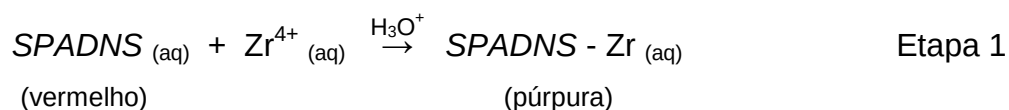


Figura 1. Fórmula estrutural do *SPADNS*.

Na análise de fluoreto a primeira etapa é a formação do complexo *SPADNS* - Zr em meio bastante ácido, a partir da combinação do corante orgânico com o $\text{ZrClO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (cloreto de zirconila octahidratado). O quelato tem uma cor diferente daquela do *SPADNS* livre e absorve no comprimento de onda de 570 nm. ^[40,41] A segunda etapa consiste na reação entre os íons F^- da amostra e os íons Zr^{4+} provenientes do complexo *SPADNS* - Zr, formando o complexo $[\text{ZrF}_6]^{2-}$ mais estável e incolor, liberando o reagente *SPADNS*. O fluoreto medido é proporcional à diminuição da intensidade de cor do complexo *SPADNS* - Zr. As equações químicas abaixo mostram as duas etapas reacionais. ^[42]



3.4 ANÁLISE POR INJEÇÃO EM FLUXO

3.4.1 Considerações Gerais

A partir dos anos 70, a crescente demanda por métodos rápidos e com baixo risco de contaminação em diversas áreas propiciou a investigação e o desenvolvimento de vários tipos de equipamentos automatizados para aumentar a precisão e exatidão nas análises. ^[43] Nesse contexto, partindo de conceitos anteriores de análise em fluxo contínuo ^[44], foi proposto um novo conceito para esse método, o qual foi denominado *Flow Injection Analysis* (FIA), ou em português: Análise por Injeção em Fluxo. ^[45]

Esse processo de análise química pode ser definido como a mecanização/automação de procedimentos analíticos, no qual a amostra em solução é introduzida em fluido carregador que a transporta em direção a um detector, possibilitando a implantação de praticamente todas as etapas envolvidas no processo de análise química (amostragem, separação, diluições, pré-concentrações, adição de reagente etc), garantindo vantagens em relação à simplicidade, reprodutibilidade, versatilidade e alta velocidade analítica (frequência de amostragem). ^[46]

O processo de análise por injeção em fluxo contínuo pode ser dividido em quatro partes: propulsão dos fluidos, injeção da amostra, mistura/reação e detecção do sinal. ^[47] Dentre estas etapas, a inserção das alíquotas de solução é uma das principais, inicialmente ocorrida por meio de uma seringa hipodérmica, contudo nos últimos 20 anos, outros dispositivos foram propostos como: injetor proporcional, válvula rotatória, válvulas de 3, 6 e 8 vias e, mais recentemente as microbombas, que exercem o duplo papel de propulsão e inserção, além de outros dispositivos. ^[48]

Em síntese na zona da amostra, as soluções transportadora, de amostra e de reagentes se misturam antes de serem conduzidas para o sistema de detecção, gerando um sinal transiente (Figura 2) registrado por um dispositivo de aquisição de dados. ^[45]

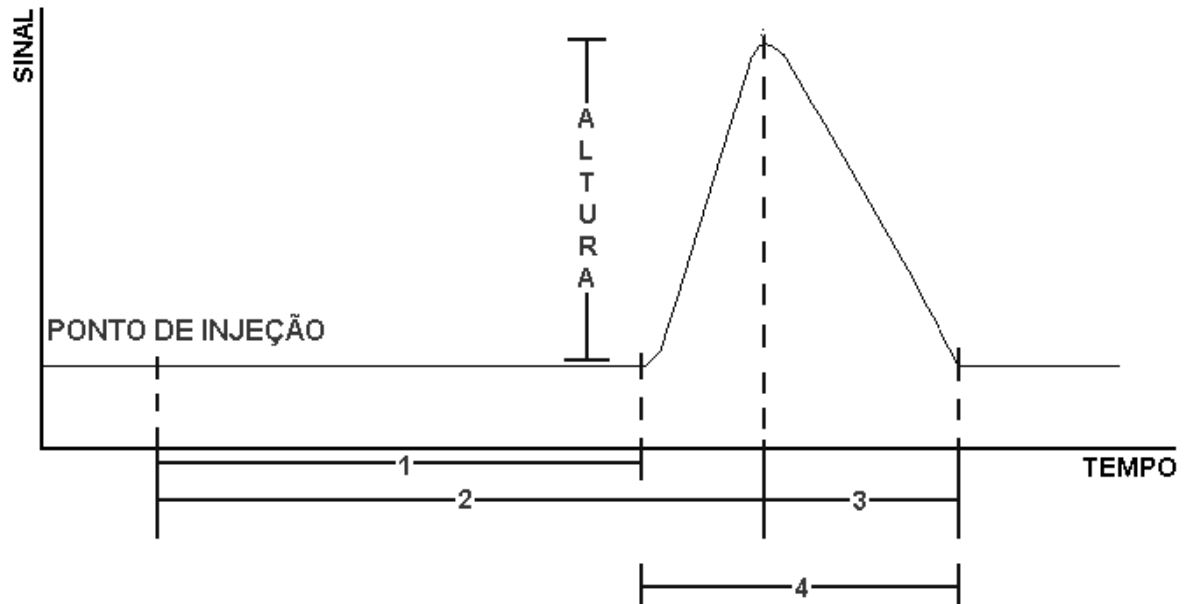


Figura 2. Perfil do sinal transiente característico em FIA .

Onde:

- 1 = tempo de aparição (arranque)
- 2 = tempo de residência
- 3 = tempo de retorno
- 4 = tempo de banda.

A concentração do analito é determinada usando curvas analíticas (Figura 3) que relacionam a **área**, a **largura** ou a **altura do pico** (mais usado) com a concentração de soluções-padrão (P = padrão e A = amostra).

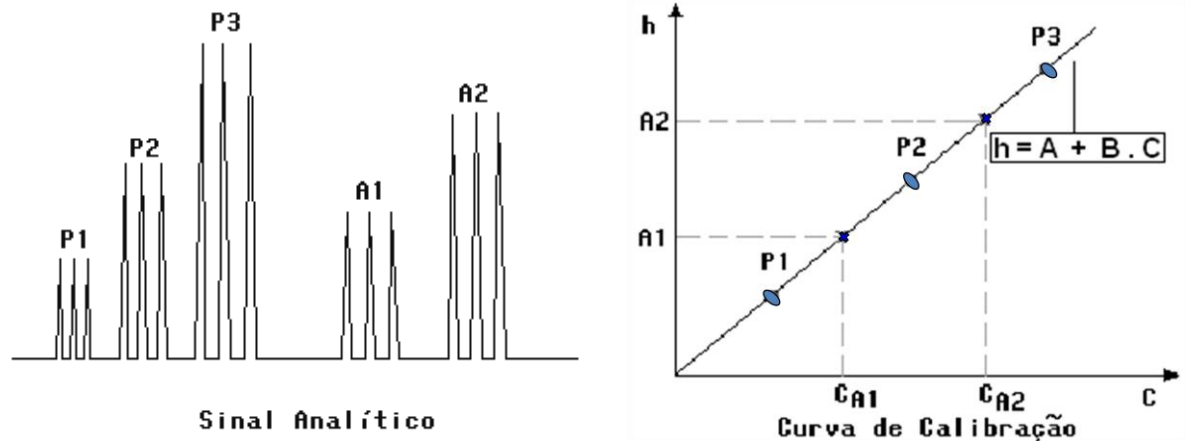


Figura 3. Modelo de sinal analítico e de curva de calibração gerada a partir dos sinais transientes (fiagramas) típicos de sistemas FIA.

No entanto, durante o transporte das soluções, ocorre uma dispersão da amostra no fluido transportador, podendo interferir na magnitude do sinal. Existem dois tipos de regime de escoamento de fluidos: laminar e turbulento que são diferenciados por um parâmetro chamado n° de Reynolds (Re) dado pela equação abaixo. Quando $Re < 200$ observa-se que o escoamento é laminar.

$$Re = 2 r V / \nu$$

Onde:

r = raio do tubo

V = velocidade média das camadas do fluido

ν = viscosidade cinemática.

No regime de escoamento laminar, dois mecanismos contribuem para a dispersão física da amostra no fluido carregador; o transporte por convecção e o transporte por difusão (Figura 4). O transporte por convecção está relacionado à diferença das velocidades das moléculas da amostra em pontos distintos da zona, no meio e nas extremidades. Nas extremidades ocorre maior atrito com as paredes internas do tubo, dando um formato característico ao fluido. O transporte por difusão está relacionado a gradientes horizontais (difusão axial) e perpendiculares à direção do fluxo (difusão radial).

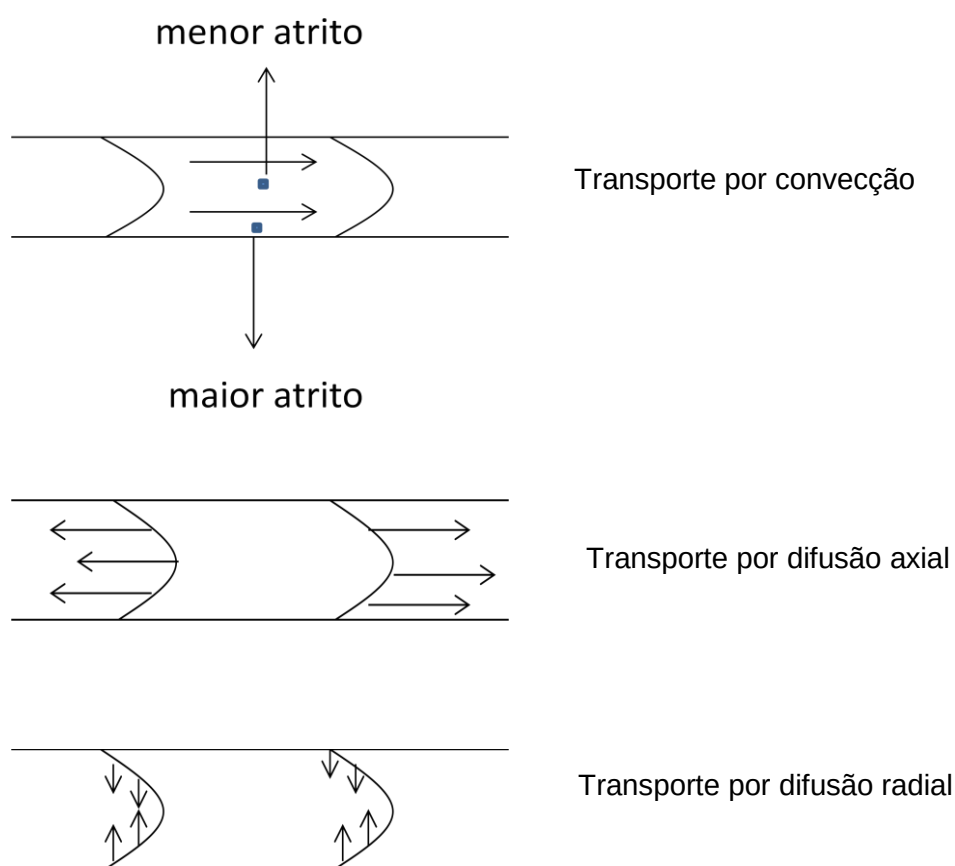


Figura 4. Mecanismos de dispersão física da amostra no fluido carregador.

A dispersão pode ser avaliada comparando a concentração do analito (ou sinal analítico) não diluído, estimada na ausência de dispersão (C^0), com a concentração do analito diluído, ou seja, com dispersão (C). O coeficiente de dispersão (D) é a medida da extensão ou intensidade da diluição sofrida por uma

amostra injetada desde o momento da sua injeção até sua leitura pelo detector. É dado pela relação $D = C^0 / C$. [49,50]

A dispersão global de um sistema FIA é a soma das dispersões produzidas nas partes mais importantes do sistema, onde:

$$D_{\text{global}} = D_{\text{injetor}} + D_{\text{reator (mais significativa)}} + D_{\text{detector}}$$

Os fatores físicos e o fator químico afetam fundamentalmente a dispersão da amostra em sistemas FIA.

Fatores físicos:

- Volume da amostra
- Vazão de transporte
- Diâmetro e comprimento do percurso analítico

Fator químico:

- Cinética

Assim, a dispersão controlada constitui a base do dimensionamento dos sistemas de análise em fluxo.

Os componentes básicos de um sistema FIA são:

a) **Sistema de propulsão de fluidos:** a propulsão dos fluidos pode ser realizada através de bomba peristáltica, bomba pistão, propulsor a gás, fluxo eletro-osmótico ou à pressão constante, podendo ser empregados dispositivos de ação gravitacional. [47,48]

b) **Sistema de injeção:** a injeção pode ser simultânea, sequencial, com divisão de amostra, múltipla, hidrodinâmica, dentre outros. É o dispositivo fundamental do sistema que, além de introduzir as amostras e os reagentes, pode ser empregado para selecionar diferentes vazões, introduzir componentes e redirecionar o fluxo

aumentando a versatilidade do processo. Entre os injetores mais comuns tem-se: injetor proporcional e válvulas de 3 e 6 vias. ^[47,51,52]

c) **Percurso analítico ou reator:** é considerado todo espaço pelo qual o fluido transportador conduz a zona da amostra desde o injetor até o sistema de detecção. É onde ocorrem as reações químicas necessárias à detecção do analito. Seu dimensionamento é importante, pois deve levar em consideração a cinética da reação química e consequentemente o tempo de residência da zona da amostra, definido também em função das vazões do transportador e dos reagentes. O aumento do percurso analítico implica em diminuição da absorbância, devido ao processo de dispersão. Já numa reação química em desenvolvimento, o ganho de sinal à medida que a reação progride pode ser maior que a perda por dispersão. O tempo de residência da amostra aumenta com o percurso, o que resulta na diminuição da velocidade analítica, algumas vezes necessário para o desenvolvimento de uma reação química de cinética lenta. ^[47,51]

d) **Sistema de detecção:** Podem ser empregados praticamente todos os detectores usuais em química analítica, tais como: espectrofotômetro UV-VIS, espectrofotômetros de absorção atômica, potenciômetros, condutivímetros, espectrômetros de emissão com plasma etc. ^[47]

Com a utilização adequada destes componentes e características peculiares, os sistemas em fluxo permitem condições de análise altamente reproduzíveis, pois o tempo de trânsito entre o injetor e o sistema de detecção é o mesmo para amostras e soluções de referência. Devido a esse fato, nessa metodologia analítica, as medidas podem ser realizadas sem que as reações se completem e são menos susceptíveis à contaminação, uma vez que utilizam bombas, injetores e tubos apropriados (sistema fechado) minimizando o contato do analista com as soluções. ^[47,48]

Além de variáveis hidrodinâmicas importantes, isto é, volume de amostra, dimensões do percurso analítico e vazão das soluções nos sistemas FIA, são avaliados também os efeitos de variáveis químicas como: pH, composição da solução transportadora, concentração dos reagentes. Geralmente estes parâmetros

são testados buscando evitar que ocorram variações no meio de modo a resultar no efeito Schlieren. [32,51]

De um modo geral, o efeito Schlieren ocorre durante o transporte das soluções, tendo como consequência a dispersão da amostra e gradiente de concentração, que dificulta a medida dos sinais analíticos. Dependendo do detector utilizado, a medida dos sinais transientes poderá ser perturbada, caso os gradientes da zona de amostra sejam muito intensos. Com isso medidas eletroquímicas e por espectrofotometria de absorção molecular podem ser afetadas devido à força iônica e índice de refração. [52]

Esse fato pode influenciar de duas formas o resultado obtido em sistemas FIA. Nos casos em que um reagente com composição muito distinta daquela do transportador é introduzido por confluência, problemas de oscilação de linha de base surgem quando as condições de mistura são inadequadas. Quando a mistura entre reagente e transportador é irregular, esta se torna uma das principais fontes de ruído nesses sistemas, sendo criticamente afetada pela propulsão da bomba peristáltica. Outra forma de desenvolvimento do efeito Schlieren, acontece quando as soluções das amostras apresentam características físico-químicas distintas daquelas da solução transportadora, modificando a forma e altura dos sinais transientes obtidos. Esses sinais também podem ser afetados pela diferença de índice de refração, causada por este efeito, comprometendo a precisão, exatidão, limite de detecção e estes quando presentes na construção da curva analítica podem causar desvios da lei de Beer, uma vez que os valores de absorbância não refletem somente a absorção de radiação pelo analito. [52]

No entanto, tendo em vista a versatilidade, baixo custo e reprodutibilidade dos sistemas FIA, muitos pesquisadores foram aperfeiçoando esses sistemas e outros métodos em fluxo com diferentes tipos de inserção, tais como:

- 1) Sistemas de **análise em fluxo por confluência**, que tem como objetivo a inserção separada de amostra e reagente aumentando a eficiência da mistura entre ambos na bobina.
- 2) **Análise por injeção sequencial**, realizada em linha única e que incorpora uma válvula multi-portas que ao ser ativada em sincronia com uma bomba pistão possibilita a formação de uma zona de amostra em uma bobina coletora, pela

aspiração de alíquotas de amostras e reagentes. A zona da amostra é encaminhada ao detector e a mistura ocorre por dispersão nas interfaces. É uma análise versátil, onde se pode implementar vários procedimentos sem alteração da estrutura física, além da economia de amostras e reagentes. Contudo, possui baixa frequência de amostragem comparado ao sistema FIA. [32,48]

3) Na **análise em fluxo segmentado (MSFA)**, a zona da amostra é introduzida entre duas bolhas de ar para minimizar a dispersão longitudinal e trabalhar com reações lentas diminuindo o efeito Schlieren na zona da amostra. [32]

3.4.2 Análise em fluxo por multicomutação

Proposta por Reis e colaboradores, em 1994, com o nome “Multicommutation in flow analysis – MCFA”, [53] a multicomutação advém da consolidação dos processos FIA e foi proposta com intuito de dar maior grau de automatização aos processos analíticos em fluxo. Trata-se de uma estratégia onde a manipulação das soluções de amostra e reagentes é controlada pelo microcomputador. [53] Sua utilização se faz necessária, principalmente em procedimentos onde o controle exato do tempo é fundamental para garantir boa repetibilidade das medidas, além da economia de reagentes, uma vez que se pode programar sua introdução de modo que ocorra somente quando for preciso, evitando desperdícios.

Um sistema de multicomutação pode ser considerado como uma rede de comunicação analítica que envolve a atuação de n dispositivos ativos em uma simples amostra permitindo o estabelecimento de até 2^n estados com parâmetros de entrada e saída frequentemente independentes. Os passos analíticos requeridos para o processo de amostragem podem ser definidos por um programa que pode ser escrito em linguagem *Quik Basic 4.5*, e que permite eventuais modificações em tempo real. [54-56]

O dispositivo principal que caracteriza um sistema de análise por multicomutação são as válvulas solenóides de três vias (comutadores discretos) que permitem realizar a inserção de amostra e reagentes de forma sequencial em amostragem binária. Este tipo de amostragem garante vantagens em relação à dispersão da amostra, pois forma uma zona intercalada de amostra e reagentes

ocorrendo, ao longo do percurso, interpenetração deles e favorecendo uma melhor mistura. Cada válvula atua como um comutador de cada fluido e os volumes inseridos são definidos pelo tempo de abertura e vazão da bomba peristáltica (Equação 1). O tempo de abertura mínimo recomendado para as válvulas solenóides é de 0,1 s; tempos menores comprometem a repetibilidade.

$$V_s = \varphi \cdot t_i \quad \text{Equação 1}$$

Onde:

V_s = Volume de inserção das soluções (μL)

φ = Vazão ($\mu\text{L} \cdot \text{s}^{-1}$)

t_i = Tempo de acionamento das válvulas (s)

Em geral, a inserção de cada solução no sistema em fluxo com multicomutação é gerenciado por um dispositivo diferente (válvula solenóide). A introdução das soluções no percurso analítico pode ocorrer por aspiração ou bombeamento, de modo que, dependendo do arranjo, com as válvulas desativadas, só a solução transportadora percorre o sistema, que quando ativada (comutada), simultaneamente com outra válvula que gerencia outra solução, uma alíquota desta é introduzida no sistema enquanto o fluxo da solução transportadora é interrompido. Desta forma podem-se inserir alternadamente diversas soluções ativando a válvula correspondente e aquela que controla a solução transportadora. ^[57] A Figura 5 representa um arranjo simplificado de um sistema multicomutado e a zona da amostra ampliada.

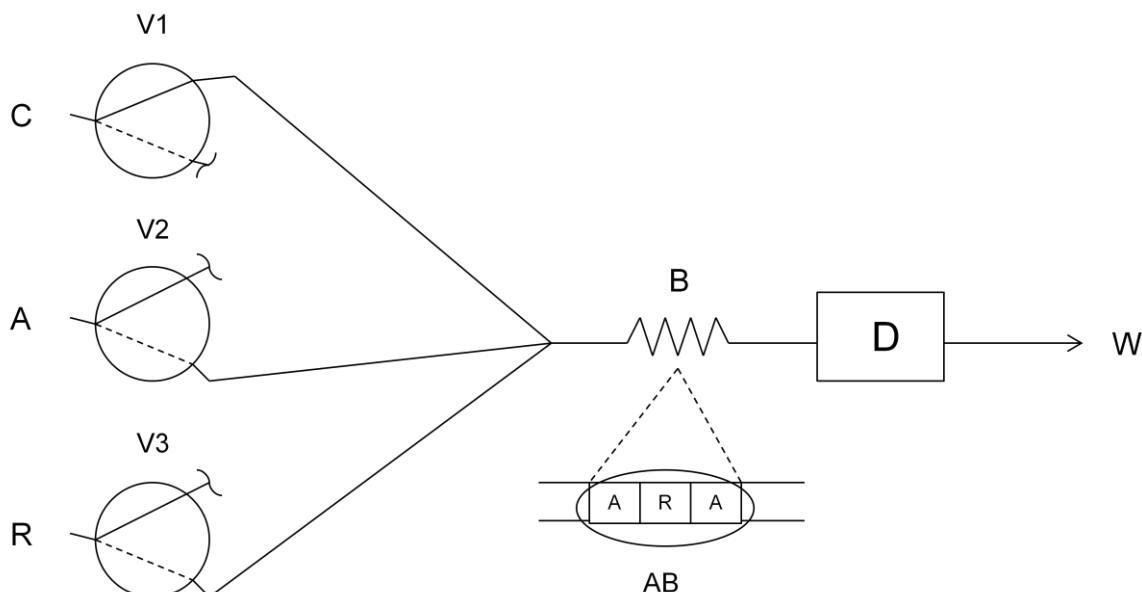


Figura 5. Arranjo de um sistema de análise em fluxo por multicomutação com válvulas solenóides de três vias. V₁, V₂ e V₃ - válvulas solenóides de inserção de carregador (C), amostra (A) e reagente (R), respectivamente. B - bobina, D - detector, W - descarte e AB - amostragem binária.

A análise em fluxo por multicomutação permite tornar versátil muitos métodos de análise, assumindo desta forma várias aplicações analíticas sem modificar a estrutura física do módulo de análise. ^[56]

A partir da introdução do conceito de multicomutação ^[53], vários procedimentos analíticos foram implementados utilizando esta ferramenta, envolvendo diferentes matrizes e espécies químicas.

Molina-Garcia *et al* ^[58], propuseram duas metodologias de análise automática: injeção em fluxo multicomultada e análise por injeção sequencial. Ambas foram aplicadas à análise das quinolonas em formulações farmacêuticas, fazendo uso do efeito de extinção causado pelos QDs (partículas cristalinas de tamanho nanométrico), CdTe-quânticos determinados por fluorescência.

Um procedimento analítico foi proposto por Vieira *et al* ^[59], para determinação fotométrica de amônio na água da chuva utilizando uma abordagem de análise em fluxo por multicomutação e detecção por um fotômetro de LED caseiro acoplado a uma célula de fluxo, além de utilizar um percurso analítico de 100 mm para melhorar a sensibilidade.

Santos Andrade *et al* ^[60], desenvolveram um método baseado em um sistema por multicomutação em fluxo interrompido para determinar simultaneamente sulfametoxazol (SMX) e trimetopim (TMP), em formulações farmacêuticas por voltametria de pulso diferencial (DPV).

Um sistema em fluxo com válvulas solenóides foi proposto por Infante *et al* ^[61], para a determinação de cianetos dissociáveis por ácidos fracos, com base na reação com o-ftalaldeído (OPA) e glicina originando um derivado altamente fluorescente seguido de detecção espectrofotométrica.

3.4.3 Determinação de fluoreto por FIA

Alguns sistemas de análise em fluxo foram desenvolvidos para determinação de fluoreto em águas, como alternativa mais rápida, precisa e com menor geração de resíduos. Os sistemas de análise propostos, de modo geral, diferenciam-se pelo módulo de análise, pelos dispositivos de inserção de soluções e métodos de detecção.

Cardwell *et al* ^[62], desenvolveram um sistema por injeção em fluxo para determinação espectrofotométrica de fluoreto usando o complexo zircônio vermelho de alizarina. O método se baseia na reação do íon fluoreto com esse complexo, formando um complexo incolor e mais estável $[\text{ZrF}_6]^{2-}$. O sistema utiliza propulsão por bombeamento e a inserção das soluções de referência ou amostras se faz por meio de injetor proporcional. O estudo se fez com um módulo de análise que consistia em duas configurações diferentes por confluência. Para uma primeira configuração era inserida a solução indicadora (mistura do sulfonato de alizarina e do cloreto de zirconila), utilizando um único reator, e na outra configuração a solução de sulfonato de alizarina e a do cloreto de zirconila eram inseridas separadamente ao sistema, misturando-se em um primeiro reator formando o indicador para depois entrar em contato por confluência com a amostra.

Lopes da Conceição *et al* ^[63], determinaram íons fluoretos em amostras de águas usando um gradiente de titulação em fluxo. Um eletrodo padrão comercial combinado foi usado numa configuração de células, que combina a câmara, o gradiente e o eletrodo numa única unidade. O módulo de análise utilizou válvula rotatória para a inserção das soluções e a detecção foi feita por medidas potenciométricas.

Juan *et al* ^[64], estudaram a interferência do íon sulfato no método baseado na laca de zircônio para determinação de fluoreto em águas subterrâneas, utilizando análise por injeção em fluxo com parciais de calibração por mínimos quadrados.

Marques e Coelho propuseram um sistema de determinação espectrofotométrica de fluoreto em águas naturais. É um sistema em fluxo multicomultado, que se baseia no método *SPADNS*. O módulo de análise proposto utiliza propulsão por bombeamento para os fluidos; três válvulas solenóides para inserção do fluido transportador, inserção de solução indicadora e para inserção de amostra ou padrão, além de utilizar dois reatores, um para dispersar inicialmente a solução indicadora que depois, por confluência, se mistura com a amostra ou o padrão, passando então essa mistura pelo segundo reator para promover a reação entre o fluoreto e o complexo *SPADNS*-Zr. ^[65]

4 METODOLOGIA

4.1 COLETA E ARMAZENAMENTO DA AMOSTRA

Uma amostragem simples foi realizada para duas matrizes, águas de abastecimento e águas minerais. Cinco amostras de águas de abastecimento público foram coletadas em residências de cinco bairros da cidade de São Luís de forma aleatória, sendo que para cada local de coleta foi tomada uma amostra de maneira simples e manual em ponto de saída de água antes de ingressar no reservatório (caixa d'água). Essas amostras foram coletadas em frascos de polietileno previamente lavados com ácido nítrico 10% (v/v), conservadas em caixa térmica durante o transporte até o laboratório e posteriormente armazenadas em refrigerador para futuras análises.

Para as amostras de águas minerais, foram adquiridos também cinco exemplares de marcas distintas em estabelecimento comercial comum da cidade de São Luís, conservadas e armazenadas da mesma forma anteriormente citada.

4.2 REAGENTES E SOLUÇÕES

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico. Água desionizada foi utilizada para o preparo das soluções e como fluido transportador no módulo de análise. A vidraria laboratorial usada foi previamente mantida por um período de 24h sob uma solução a 10% (v/v) de ácido nítrico. Após esse período a vidaria foi lavada com água destilada e com água desionizada para as análises. Os reagentes utilizados foram:

- Fluoreto de sódio (NaF) - para a preparação da solução estoque 100 mg.L⁻¹ de F⁻ e a partir desta foram feitas soluções-padrão de concentrações que variaram de 0,4 a 3,2 mg.L⁻¹ de F⁻.
- 2-(parassulfofeniazó)-1,8-dihidroxi-3,6-naftalenodissulfonato de sódio (*SPADNS*) - para a preparação do reagente zircônio-*SPADNS*.
- Cloreto de zirconila octahidratado (ZrOCl₂ . 8H₂O) - para a preparação do reagente zircônio-*SPADNS*.

- Ácido clorídrico (HCl) - 37% - para a preparação do reagente zircônio-*SPADNS* em meio 70% ácido.
- Ortotolidina - 0,05% (v/v) - para análise qualitativa de cloro residual.
- Arsenito de sódio (NaAsO₂) - 0,5% (m/V) - para eliminação de cloro residual.

No preparo da solução indicadora (zircônio-*SPADNS*), e conforme indica a literatura específica ^[40], primeiramente foi preparada a solução de zircônio de concentração $8,30 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ em meio 70% ácido com ácido clorídrico. Separadamente, foi preparada a solução de *SPADNS* $3,36 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Em seguida, volumes iguais dessas duas soluções foram misturadas de modo a constituir a solução indicadora.

4.3 EQUIPAMENTOS E ACESSÓRIOS

Para o módulo de análise proposto foram utilizados os seguintes componentes:

- Tubos de polietileno de 0,8 mm de diâmetro interno para o percurso analítico e para as vias de entrada e saída das soluções;
- Confluência de acrílico de quatro vias (três entradas e uma saída) para intersecção de amostras, reagentes e transportador;
- Válvulas solenóides de três vias (Nresearch 161T031) para inserção de amostras, reagentes e transportador;
- Bomba peristáltica Ismatec IPC-8 equipada com tubos de tygon para a propulsão dos fluidos;
- Um microcomputador Pentium II, acoplado a uma interface eletrônica para acionamento das válvulas solenóides via entrada LPT 1 e ao espectrofotômetro (Femto, modelo 700 Plus) via entrada digital RS 232 C.

Para verificar o comprimento de onda de máxima absorção do complexo colorido (*SPADNS*-Zr), utilizou-se um espectrofotômetro com duplo cromador (SHIMADZU UV-2550). Para validação analítica foi utilizado o espectrofotômetro Femto, modelo 700 Plus.

5 MÓDULO DE ANÁLISE

O módulo de análise foi desenvolvido levando-se em consideração as características da reação química envolvida na análise de fluoreto em águas pelo método *SPADNS*. É um sistema de análise em fluxo com multicomutação que utiliza 1) **válvulas solenóides** de três vias, 2) **bomba peristáltica** equipada com tubo de tygon e interface para controle externo de rotação por loop de corrente, 3) **interfaces eletrônicas** para controle de velocidade da bomba peristáltica, sincronização da amostragem com a pulsação da bomba e acionamento das válvulas solenóides, 4) **detector espectrofotométrico** equipado com cela de fluxo e 5) **microcomputador** equipado com interface PCL para aquisição de dados.

O sistema de propulsão utilizado foi por aspiração, simplificando o módulo de análise, onde se utiliza apenas uma linha de fluxo permitindo obter uma única vazão para todas as soluções.

Três válvulas solenóides foram utilizadas para inserção do fluido carregador, amostras e reagentes. Essas válvulas funcionam como comutadores independentes controlados pelo programa computacional *Quick Basic 4.5*, sendo acionadas de acordo com lógica exigida de modo a controlar a inserção das soluções através de uma rede de tubos interconectados de polietileno de 0,8 mm de diâmetro interno.

Inicialmente, com todas as válvulas desligadas o fluido carregador passa continuamente pelo percurso analítico e segue para o descarte. A válvula do fluido carregador funciona de maneira inversa às outras válvulas, ou seja, quando ligada seu fluxo é interrompido. O ciclo de análise inicia-se quando o microcomputador aciona todas as válvulas V_1 , V_2 e V_3 de modo sequencial e sincronizado realizando uma amostragem binária. A sequência de acionamento das válvulas é: V_1 e V_2 quando ligadas insere solução da amostra/padrão; V_1 e V_3 quando ligadas insere solução de indicador (*SPADNS* + $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$). Essas soluções são misturadas na bobina de reação e seguem para o detector onde são obtidos os sinais transientes. A Figura 6 mostra a ilustração do módulo de análise desenvolvido, juntamente com a zona da amostra em amostragem binária e o diagrama de tempo de acionamento das válvulas.

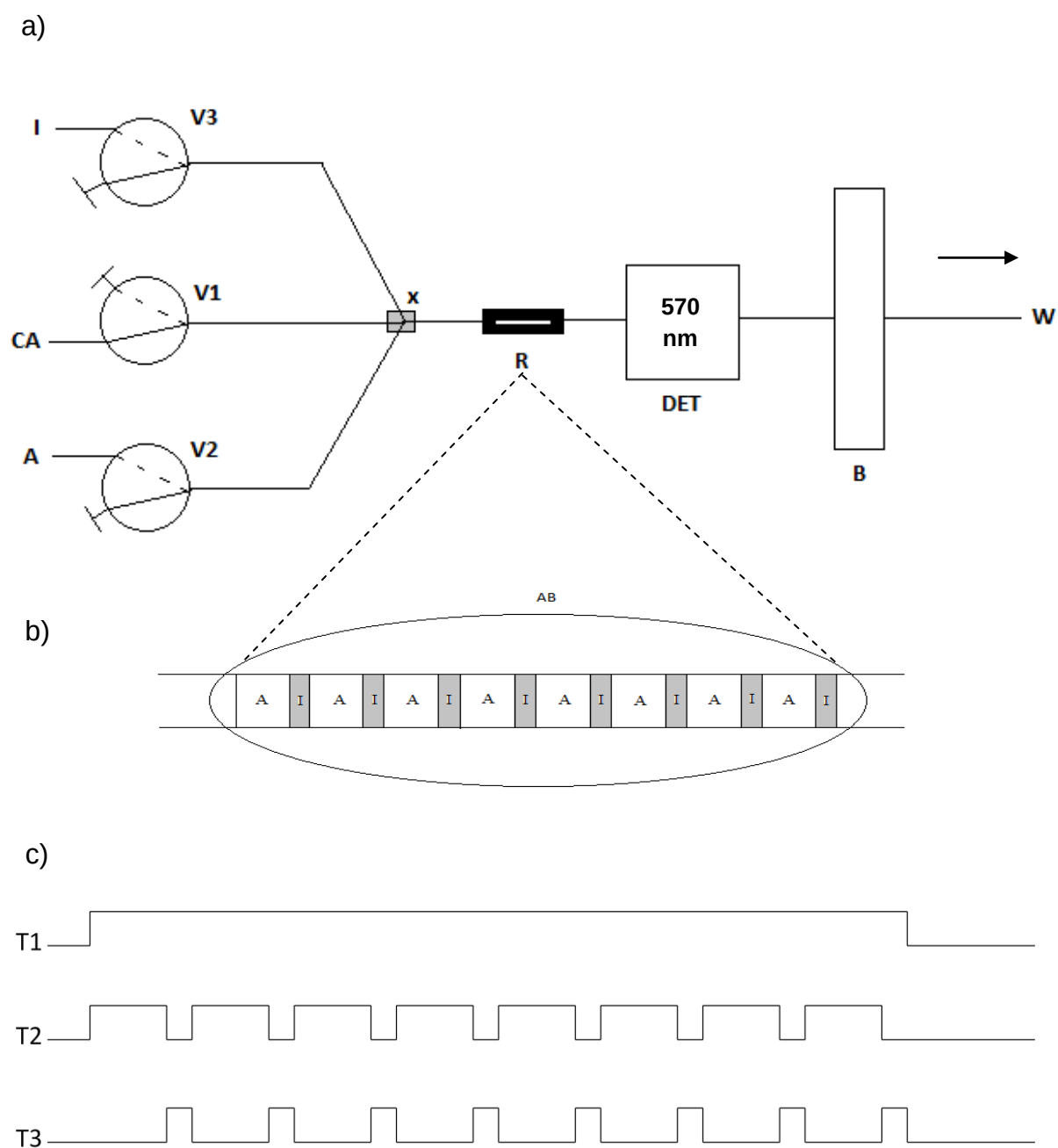


Figura 6. a) Módulo de análise proposto por aspiração com três válvulas solenóides, b) zona da amostra e c) diagrama de tempo. CA - carregador; A - amostra; I - indicador (*SPADNS* + $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$); V_1 , V_2 e V_3 - válvulas solenóides de três vias; x - confluência; R - reator; DET - detector espectrofotométrico UV-VIS (570 nm); B - bomba peristáltica; W - descarte; AB - amostragem binária de oito ciclos; T_1 , T_2 e T_3 - tempos de acionamento das válvulas V_1 , V_2 e V_3 , respectivamente.

O diagrama de tempo indica que quando V_1 está ligada (fluxo interrompido), V_2 e V_3 também estão ligadas, nesta ordem, comutando entre si para realizar uma amostragem binária de oito ciclos. O tempo de acionamento de V_2 é maior que o tempo de acionamento de V_3 , indicando visualmente a proporção de amostra e reagentes utilizada.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 OTIMIZAÇÃO DO SISTEMA DE ANÁLISE EM FLUXO MULTICOMUTADO

Para a otimização do sistema de análise proposto foi empregado o módulo de análise da Figura 6 e utilizadas soluções de fluoreto nas concentrações 0,4, 0,8, 1,2 e 1,6 mg.L⁻¹. Em algumas situações de estudo de otimização, concentrações maiores de soluções-padrão de fluoreto (2,0, 2,4, 2,8 e 3,2 mg.L⁻¹) foram utilizadas com o intuito de verificar a resposta do sistema do ponto de vista analítico, como a linearidade e a discriminação de sinais.

A otimização do sistema foi baseada no **método univariado**, que consiste em variar um dos parâmetros em estudo e manter os demais constantes. A resposta considerada aceitável para o parâmetro em estudo é aquela que garante um maior ganho e maior discriminação de sinal. Os parâmetros do módulo de análise inicialmente estudados foram: (i) tempo de abertura das válvulas solenóides, (ii) comprimento da bobina de reação (reator) ou percurso analítico, (iii) vazão dos fluidos e (iv) número de ciclos. Os outros parâmetros complementares estudados, que caracterizam o desenvolvimento da reação para a determinação de fluoreto, foram: (v) concentração do reagente *SPADNS*, (vi) concentração do reagente $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (cloreto de zirconila octaidratado) e (vii) efeito do reagente NaAsO_2 (arsenito de sódio), utilizado como eliminador de cloro residual.

Para o estudo dos parâmetros foram utilizadas soluções de reagentes em concentrações definidas de acordo com a literatura específica para determinação de fluoreto pelo método *SPADNS* tradicional ^[40].

6.1.1 Estudo do tempo de abertura das válvulas solenóides

Geralmente, o estudo deste parâmetro tem como finalidade avaliar o "fatiamento" da zona da amostra que mais se adéqua à proporção reagente/amostra no desenvolvimento da reação e que indique o melhor processo de mistura entre ambos, refletindo em maior sinal de um mesmo padrão de fluoreto e maior discriminação entre sinais de cada padrão. Para o estudo em questão, inicialmente, o tempo de abertura da válvula (V_3) de inserção da solução indicadora ($SPADNS + ZrClO_2 \cdot 8H_2O$) variou de 0,1, 0,2 e 0,3 s, mantendo constante o tempo de abertura da válvula (V_2) de inserção da solução padrão de fluoreto (amostra) em 0,5 s, garantindo uma proporção reagente/amostra de 1:5, 2:5 e 3:5, respectivamente, em 10 ciclos de amostragem como definição da zona da amostra. As concentrações de fluoreto avaliadas variaram de 0,4 a 1,6 mg.L⁻¹.

A Figura 7 mostra os resultados obtidos, cuja apresentação foi em **ΔAbs** (leitura da absorbância do branco menos a leitura da absorbância da amostra) em função dos tempos de abertura da válvula V_3 . Estes, por sua vez, indicam que houve resposta à variação de concentração de fluoreto para ambos os estudos, no entanto, a proporção 1:5 de reagente/amostra foi a que apresentou melhor comportamento no ganho de sinal e na discriminação entre eles, garantindo a escolha do tempo de abertura da válvula de inserção da solução indicadora (V_3) em 0,1 s.

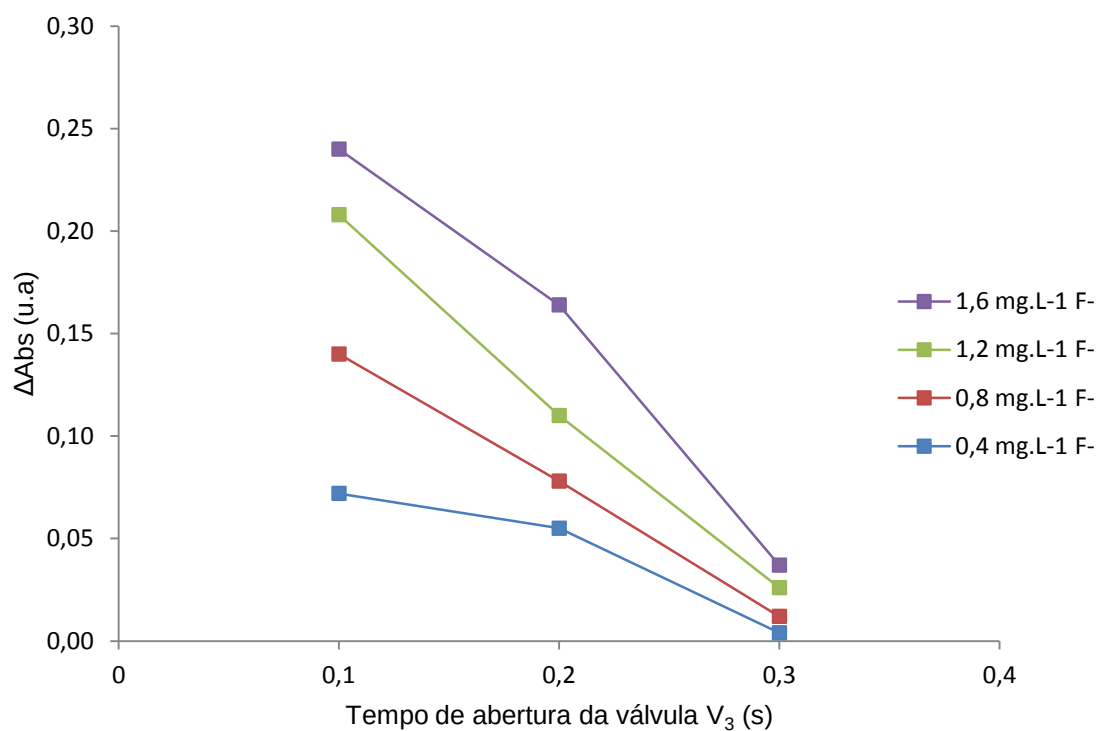


Figura 7. Efeito do tempo de abertura da válvula (V₃) de inserção da solução indicadora (SPADNS + ZrClO₂.8H₂O) na magnitude do sinal analítico. Tempo de abertura da válvula (V₂) de inserção da solução padrão de fluoreto (amostra) 0,5 s. Faixa de concentração de fluoreto estudada de 0,4 a 1,6 mg.L⁻¹.

Após fixar o tempo de abertura da válvula V_3 em 0,1 s, foi avaliado o tempo de abertura da válvula (V_2) de inserção da solução padrão de fluoreto (amostra). Variou-se os tempos em 0,3, 0,4 e 0,5 s, em uma proporção reagente/amostra de 1:3, 1:4 e 1:5, respectivamente, em 10 ciclos de amostragem, com concentrações de fluoreto que variaram de 0,4 a 1,6 mg.L⁻¹.

A Figura 8 indica que o maior pronunciamento de ganho de sinal e discriminação entre eles ocorre numa proporção reagente/amostra 1:5, o que reflete na escolha do tempo de abertura da válvula V_2 em 0,5 s, reforçando o que foi indicado no estudo anterior e em concordância com estudos em batelada descritos na literatura.

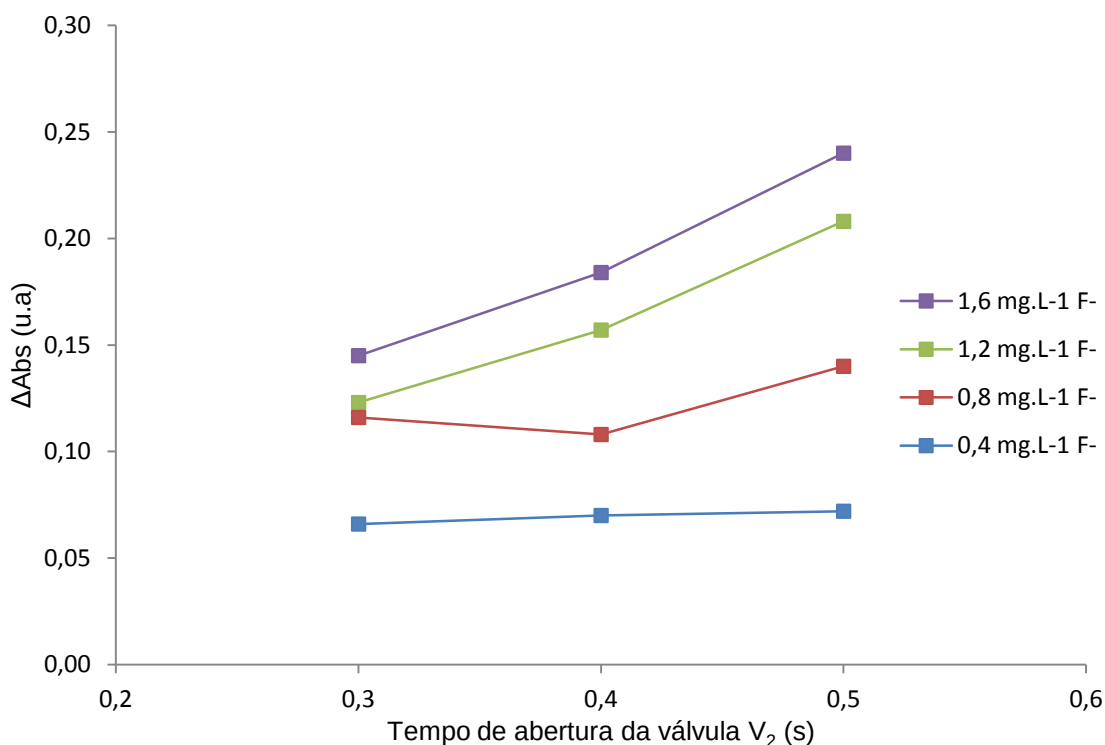


Figura 8. Efeito do tempo de abertura da válvula (V_2) de inserção da solução padrão de fluoreto (amostra) na magnitude do sinal analítico. Tempo de abertura da válvula (V_3) de inserção da solução indicadora (SPADNS + $ZrClO_2 \cdot 8H_2O$) 0,1 s. Faixa de concentração de fluoreto de 0,4 a 1,6 mg.L⁻¹.

6.1.2 Estudo do reator

O percurso analítico, que se inicia no momento em que as soluções do carregador, amostra e reagentes entram em contato, a partir da confluência, constitui o ambiente onde ocorrem as reações químicas necessárias ao desenvolvimento do sinal analítico. O seu dimensionamento guarda relação com a cinética da reação empregada, que define o tempo de residência da zona da amostra e está associado às vazões dos fluidos do carregador, amostra e reagentes.

No estudo em questão foi utilizada a proporção de inserção reagente/amostra definida anteriormente para avaliar o comprimento do reator com a finalidade de adequar a acomodação da zona da amostra em harmonia com o grau de dispersão e o tempo de reação. Neste estudo foram avaliados os comprimentos de reator de 50, 75, 100 e 125 cm, utilizando a proporção de reagente/amostra de 1:5 (tempo de abertura de válvulas de 0,1 s / 0,5 s), em 10 ciclos de amostragem e com concentrações de fluoreto que variaram de 0,4 a 1,6 mg.L⁻¹. Os resultados, também apresentados em **ΔAbs** (leitura da absorbância do branco menos a leitura da absorbância da amostra), são mostrados na Figura 9. Os dados mostram que não houve uma diferença significativa no caso dos reatores de 75 e 100 cm de comprimento. Já os reatores de 50 e 125 cm apresentaram uma queda de sinal analítico. Este fato pode estar associado, no primeiro caso, à perda de zona da amostra antes da leitura do sinal, e o segundo, por efeito de dispersão. Deste modo, foi escolhido o reator de 75 cm de comprimento.

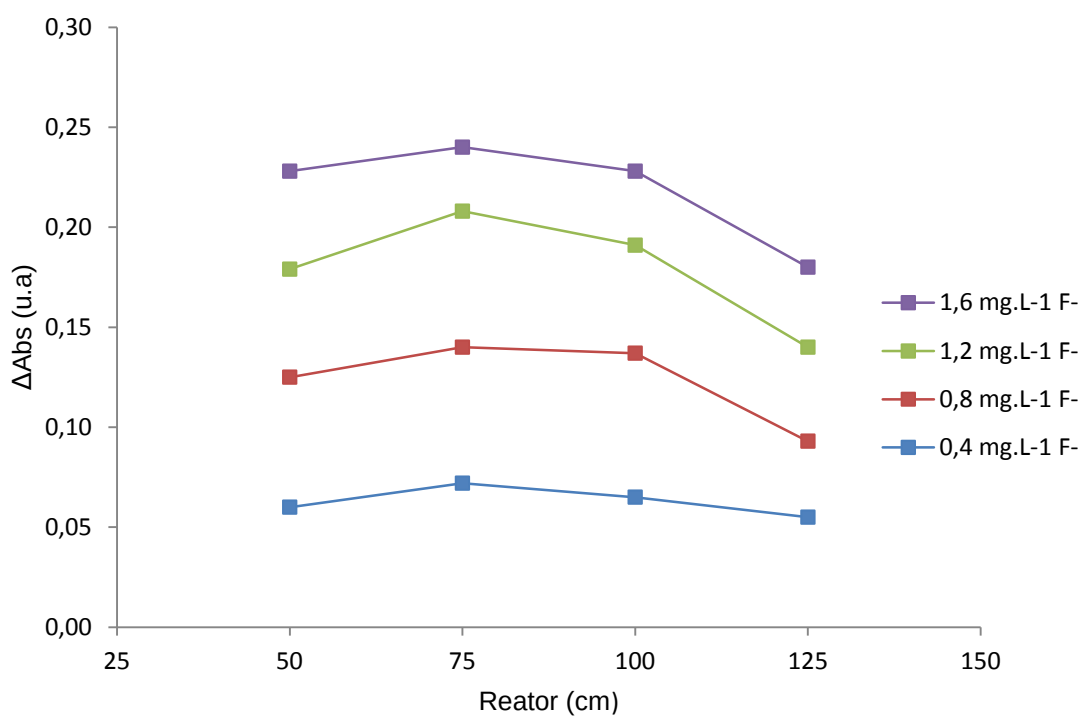


Figura 9. Efeito do comprimento do reator na magnitude do sinal analítico na faixa de concentração de fluoreto de 0,4 a 1,6 mg.L⁻¹.

6.1.3 Estudo da vazão

Em sistemas de análise em fluxo o estudo da vazão visa conciliar um grau de dispersão aceitável e uma boa frequência analítica (número de amostras determinadas por hora). Em casos em que a propulsão das soluções ocorre por bombeamento, existe uma linha de fluxo para cada solução e a vazão é o resultado da soma das vazões de cada linha de fluxo. No presente trabalho, como a propulsão ocorre por aspiração, o que simplifica o módulo de análise com linha única de fluxo, a vazão das soluções de carregador, amostra e reagentes é determinada por apenas uma linha de fluxo.

Fazendo uso das condições definidas nos estudos anteriores foram avaliadas as vazões 1,0, 1,8, 2,8 e 3,8 mL.min⁻¹. Os resultados mostrados na Figura 10 sugerem que a vazão 2,8 mL.min⁻¹ foi a que apresentou o melhor desempenho em termos de sinal analítico. Os valores abaixo de 2,8 mL.min⁻¹ apresentaram desempenho inferior, possivelmente por efeito de dispersão, e nos valores acima, a queda de desempenho pode estar associada à perda de zona da amostra antes da leitura do sinal.

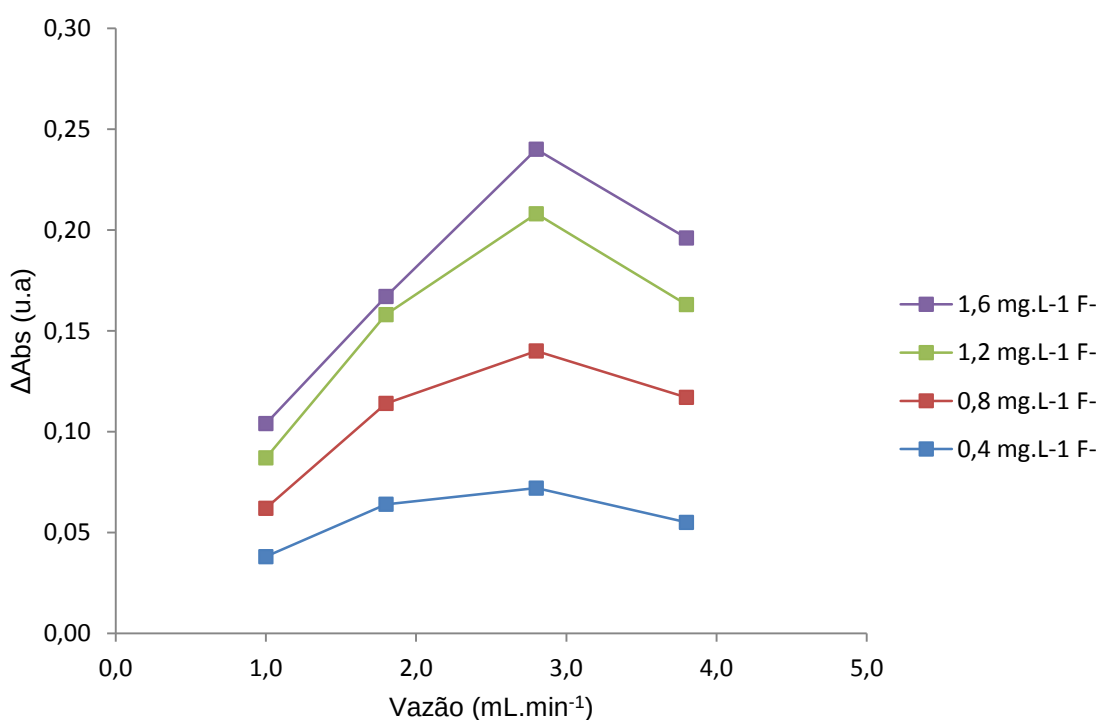


Figura 10. Efeito da vazão na magnitude do sinal analítico na faixa de concentração de fluoreto de 0,4 a 1,6 mg.L⁻¹.

6.1.4 Estudo do número de ciclos

Com o objetivo de atribuir melhor performance analítica ao sistema de análise, foi avaliado o número de ciclos que melhor se ajustasse a esta condição, uma vez que este define o tamanho da zona de amostra, além de ser determinante para o processo de mistura entre reagentes e, portanto, deve estar em harmonia com o tempo de abertura das válvulas, comprimento do reator e vazão. Para isso, foram avaliados, nas condições já definidas e utilizando padrões de fluoreto de 0,4 a 1,6 mg.L⁻¹, os seguintes números de ciclos: 8, 10, 12 e 14 ciclos.

Os resultados apresentados na Figura 11 indicam que 8 ciclos são o suficiente para a obtenção de um desempenho analítico satisfatório em associação com os outros parâmetros definidos nas etapas anteriores do estudo, associado ainda ao menor consumo de amostra e reagentes. A queda de desempenho para os outros números de ciclos estudados pode ser atribuída à perda de zona da amostra em função do tamanho do reator. Além do que ciclos acima de 10 mostraram sinais mal resolvidos quando comparado com os outros experimentos, oscilando bastante ao chegar às absorbâncias máximas, que por sua vez aproximavam-se ou até passavam de 1 devido à maior quantidade de solução indicadora (colorida) inserida.

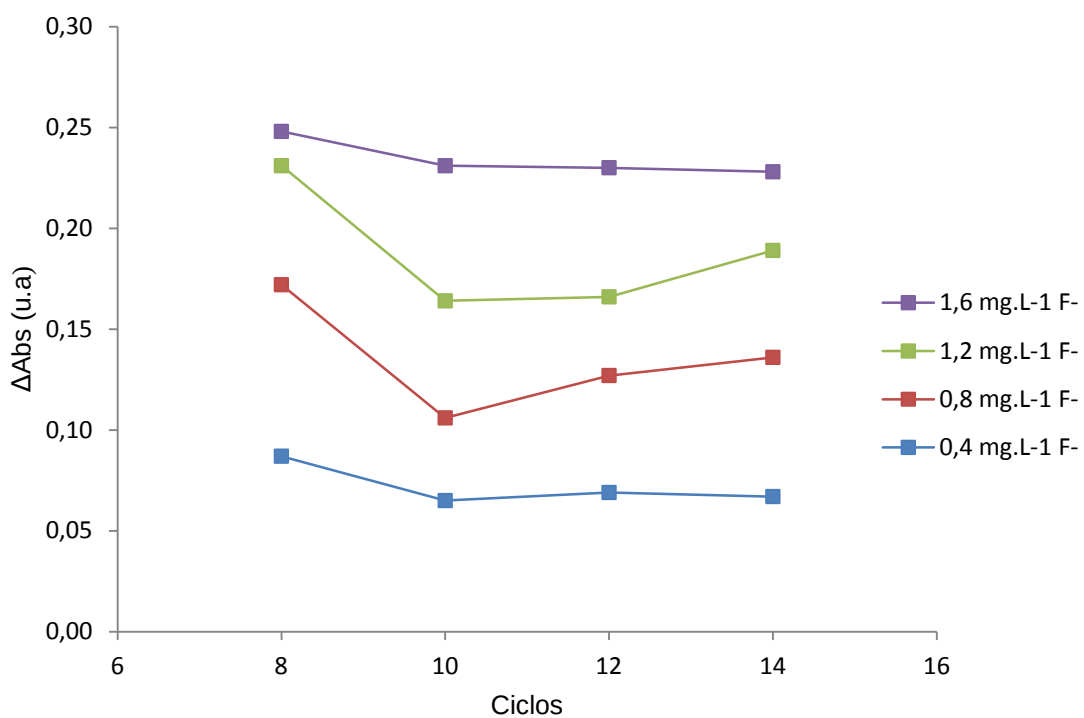


Figura 11. Efeito do número de ciclos na magnitude do sinal analítico na faixa de concentração de fluoreto de 0,4 a 1,6 mg.L⁻¹.

6.1.5 Estudo da concentração do reagente SPADNS

Não obstante às informações em estudos realizados em batelada indicando uma concentração adequada do reagente cromôforo SPADNS, o efeito da concentração deste foi avaliado no presente trabalho. Para tanto o estudo foi organizado de modo a estabelecer uma variação de concentração de $1,68 \times 10^{-3}$, $2,52 \times 10^{-3}$ e $3,36 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, mantendo constante a concentração do $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ em $8,3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, o qual forma com o SPADNS a mistura indicadora. As concentrações de $3,36 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ do composto orgânico e $8,3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ do sal de zircônio, utilizadas também no estudo dos parâmetros anteriores foram estabelecidas de acordo com a literatura de referência. [40]

O gráfico apresentado na Figura 12 demonstra um ganho de sinal significativo e também boa discriminação na concentração de $3,36 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Nas concentrações inferiores a perda de sinal analítico pode ser explicada por uma proporção estequiométrica inadequada entre os reagentes da mistura indicadora.

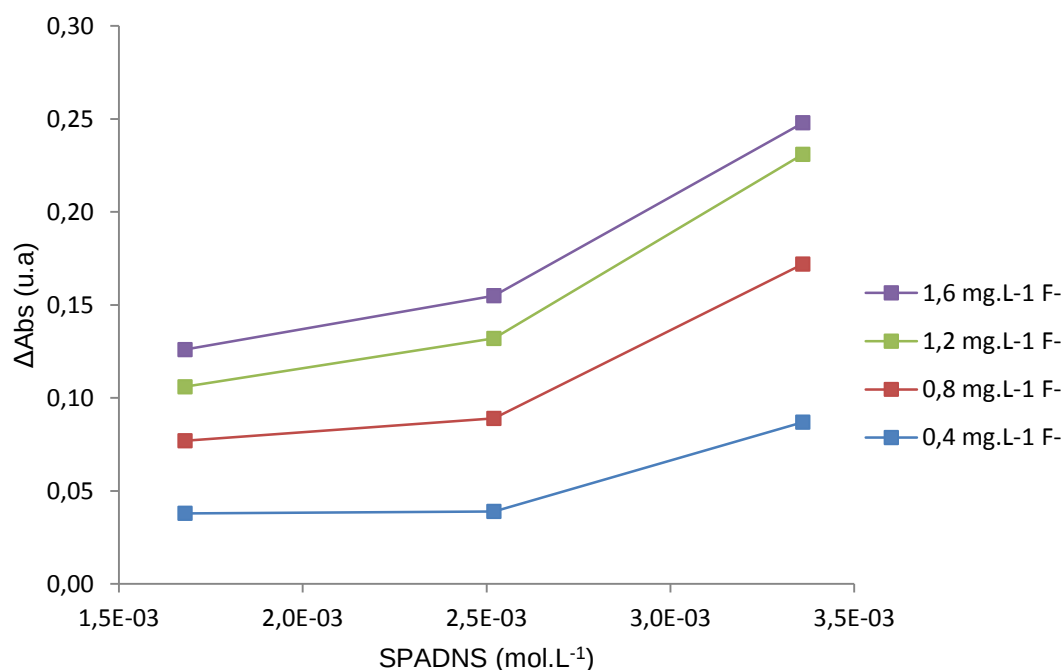


Figura 12. Efeito da concentração do SPADNS (em mol.L^{-1}) na magnitude do sinal analítico na faixa de concentração de fluoreto de 0,4 a 1,6 mg.L^{-1} .

Não foram utilizadas concentrações de *SPADNS* acima de $3,36 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, pois este reagente possui uma coloração muito intensa que se intensifica ainda mais quando misturado ao sal de zircônio, podendo, portanto, acarretar absorbâncias para o branco acima de uma unidade. Levando em conta esses fatores a concentração de *SPADNS* escolhida foi de $3,36 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$.

6.1.6 Estudo da concentração do reagente $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

Uma vez que os íons Zr^{4+} , provenientes do $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (cloreto de zirconila octahidratado), são fundamentais para a determinação de F^- devido à formação de complexo estável $[\text{ZrF}_6]^{2-}$ e com o objetivo de se obter uma faixa linear de trabalho mais ampla para o método, estudou-se variações da sua concentração.

As concentrações de trabalho foram de $3,90 \times 10^{-4}$, $5,52 \times 10^{-4}$, $8,30 \times 10^{-4}$ (concentração usada na literatura) e $1,66 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

Utilizando os parâmetros já definidos (tempo de abertura de válvulas de reagente/amostra de 0,1 s / 0,5 s, reator de 75 cm, vazão de $2,8 \text{ mL.min}^{-1}$, 8 ciclos de amostragem) e mantendo a concentração de *SPADNS* em $3,36 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, além de se trabalhar com concentrações de fluoreto numa faixa mais ampla de 0,4 a $2,0 \text{ mg.L}^{-1}$. Observou-se a partir da Figura 13, um crescente ganho de sinal analítico nas faixas de $3,90 \times 10^{-4}$ a $8,30 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, sobretudo com as soluções de referência de fluoreto de 1,2 a $2,0 \text{ mg.L}^{-1}$ e um crescimento menos pronunciado acima de $8,30 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, tendendo a uma estabilidade no sinal a partir de $1,66 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Pouca variação na intensidade do sinal foi observada em toda a faixa de concentração do reagente de zircônio para a concentração de 0,4 a $0,8 \text{ mg.L}^{-1}$ de fluoreto, no entanto, observa-se uma boa discriminação entre seus sinais.

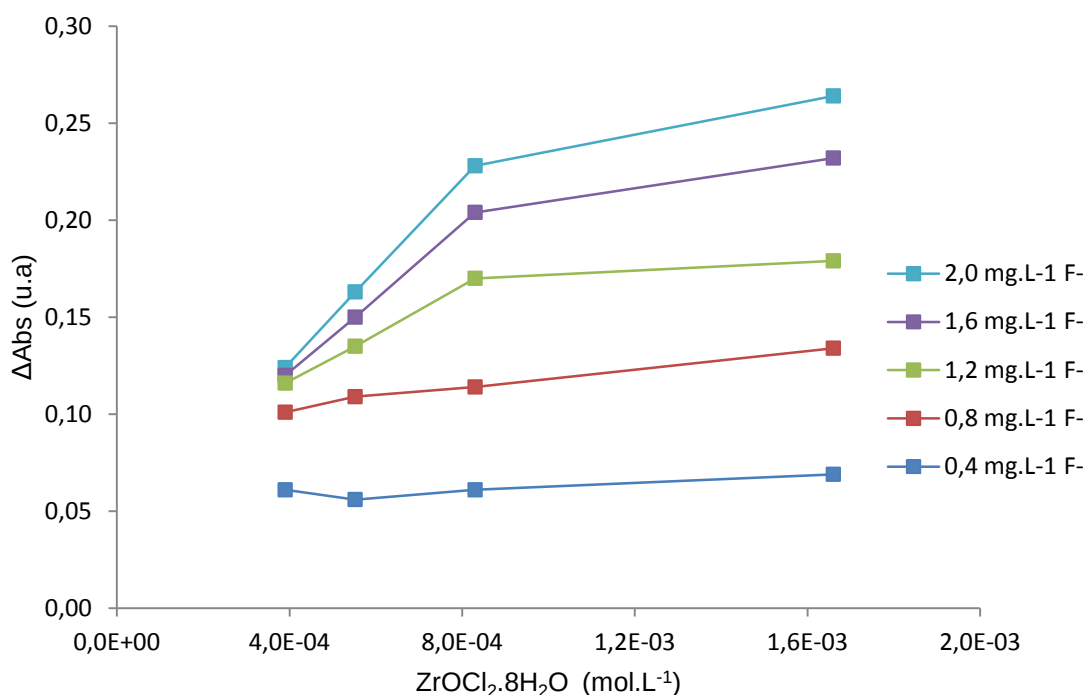


Figura 13. Efeito da concentração de $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (em mol.L^{-1}) na magnitude do sinal analítico na faixa de concentração de fluoreto de 0,4 a 2,0 mg.L^{-1} .

Em relação à linearidade das curvas analíticas de fluoreto (Figura 14), que na Figura 13 é observada pelo distanciamento regular dos pontos dos padrões de fluoreto para cada concentração de sal de zircônio, notou-se que com a concentração de $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ de $8,30 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ a linearidade diminui a partir do padrão de 1,2 mg.L^{-1} . Essa perda pode estar associada à dispersão que ocorre em métodos de análise por injeção em fluxo. Já com concentrações de $1,66 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ a linearidade diminui a partir de 1,6 mg.L^{-1} de fluoreto, garantindo uma maior faixa linear de trabalho.

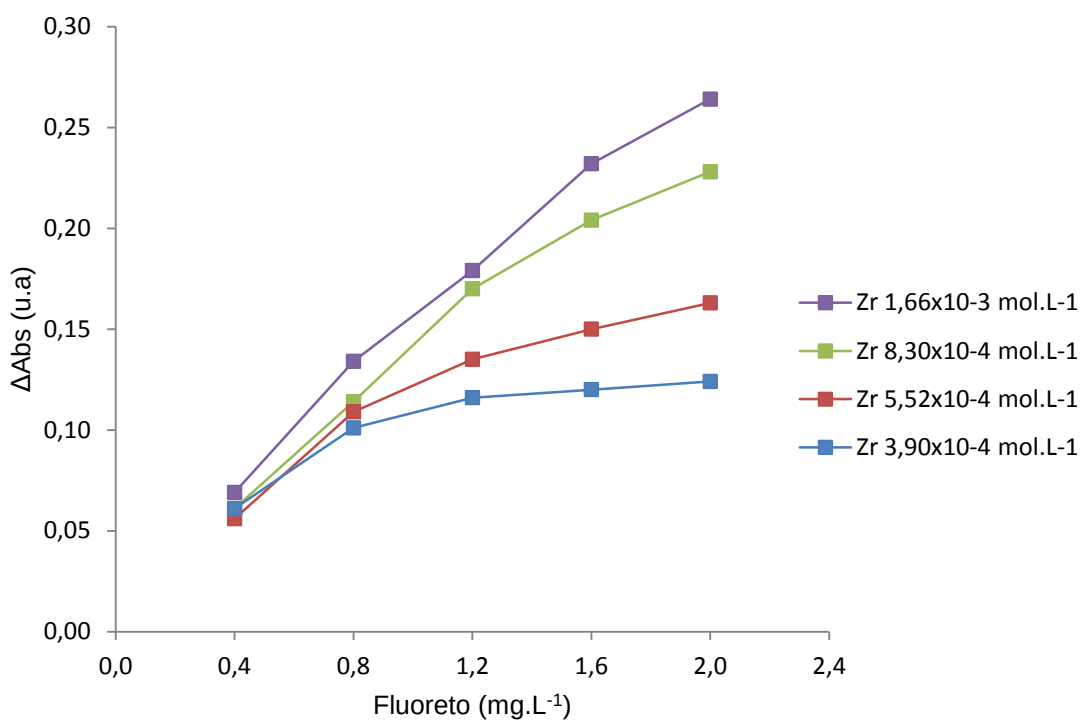


Figura 14. Curvas analíticas, ΔAbs x Concentração de fluoreto para concentrações de $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ com variações de $3,90 \times 10^{-4}$, $5,52 \times 10^{-4}$, $8,30 \times 10^{-4}$ e $1,66 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

Dessa forma foi escolhida a concentração de $1,66 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ do $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

6.1.7 Efeito do reagente NaAsO_2 para eliminar o cloro residual

No pré-tratamento de amostras para determinação de fluoreto, o cloro residual, uma das substâncias interferentes, deve ser eliminado ^[66]. A substância utilizada para esse fim é o NaAsO_2 (arsenito de sódio).

O estudo do efeito do reagente sobre o sinal analítico na determinação de fluoreto foi motivado, uma vez que o método se aplica a águas de abastecimento. Segundo a Portaria N° 518 de 2004, que estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade ^[66], o teor máximo de cloro residual livre, em qualquer ponto do sistema de abastecimento, é de **2 mg.L⁻¹**.

Para avaliar o efeito da adição do arsenito de sódio no sinal analítico em soluções-padrão de fluoreto que variaram de 0,4 a 1,6 mg.L⁻¹, foi adicionado quantidade de solução de NaAsO_2 - 0,5 % (m/V) de modo que a concentração final deste fosse suficiente para eliminar 2 mg.L⁻¹ de cloro residual livre. A avaliação foi feita comparando os sinais analíticos obtidos nestas condições com aqueles obtidos com soluções de fluoreto sem o eliminador de cloro.

A Figura 15 mostra o gráfico de **ΔAbs** em função da concentração de fluoreto (em mg.L⁻¹).

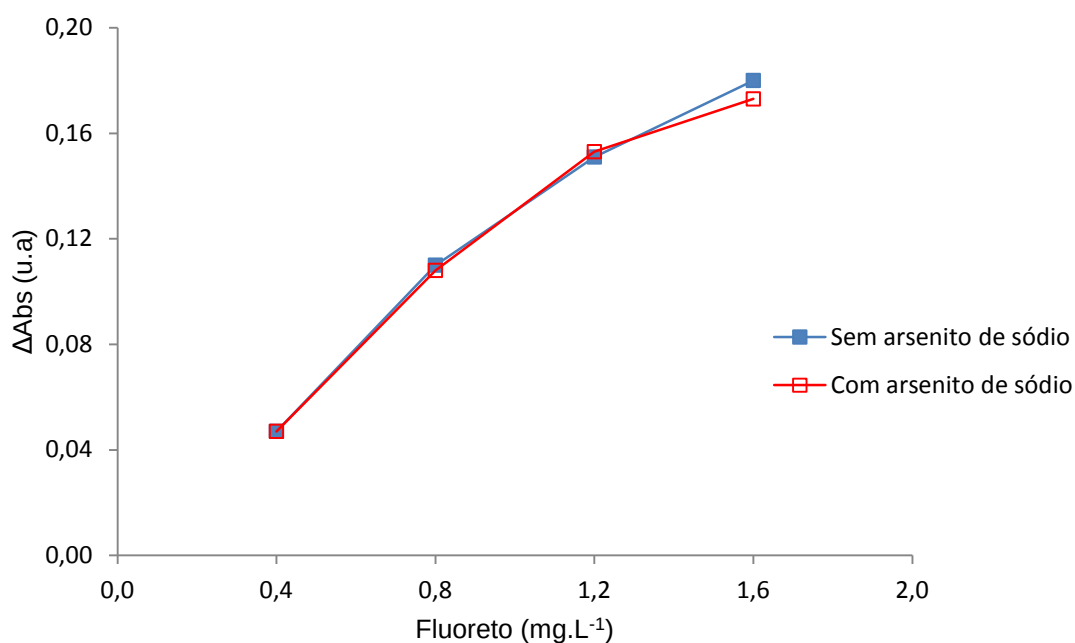


Figura 15. Efeito do reagente NaAsO_2 , eliminador de cloro residual, na magnitude do sinal analítico, na faixa de concentração de fluoreto de 0,4 a 1,6 mg.L^{-1} .

Os dados revelaram não haver diferença nos valores de ΔAbs para concentrações de fluoreto de 0,4 a 1,2 mg.L^{-1} , e pequena diferença ocorreu para a concentração de 1,6 mg.L^{-1} . Os resultados sugerem que a aplicação de NaAsO_2 para eliminar cloro, nas condições especificadas anteriormente, se torna viável na determinação de fluoreto em sistema em fluxo. Este fato indica ser possível inserir uma quarta válvula ao módulo de análise garantindo assim um pré-tratamento da amostra em linha objetivando a eliminação do interferente em questão.

6.2 REPETIBILIDADE DO SISTEMA PROPOSTO

Objetivando-se verificar a precisão das medidas realizadas, assim como a estabilidade dos sinais transientes e da linha de base, aplicou-se a estatística descritiva para a leitura de dois padrões de fluoreto, um de concentração $0,4 \text{ mg.L}^{-1}$ e outro de $1,2 \text{ mg.L}^{-1}$. Utilizando os parâmetros de dimensionamento definidos nos itens anteriores, as determinações foram realizadas em 15 repetições (replicatas) e os sinais são mostrados na Figura 16, que relaciona a absorbância absoluta (Abs) em função do tempo de leitura em segundos.

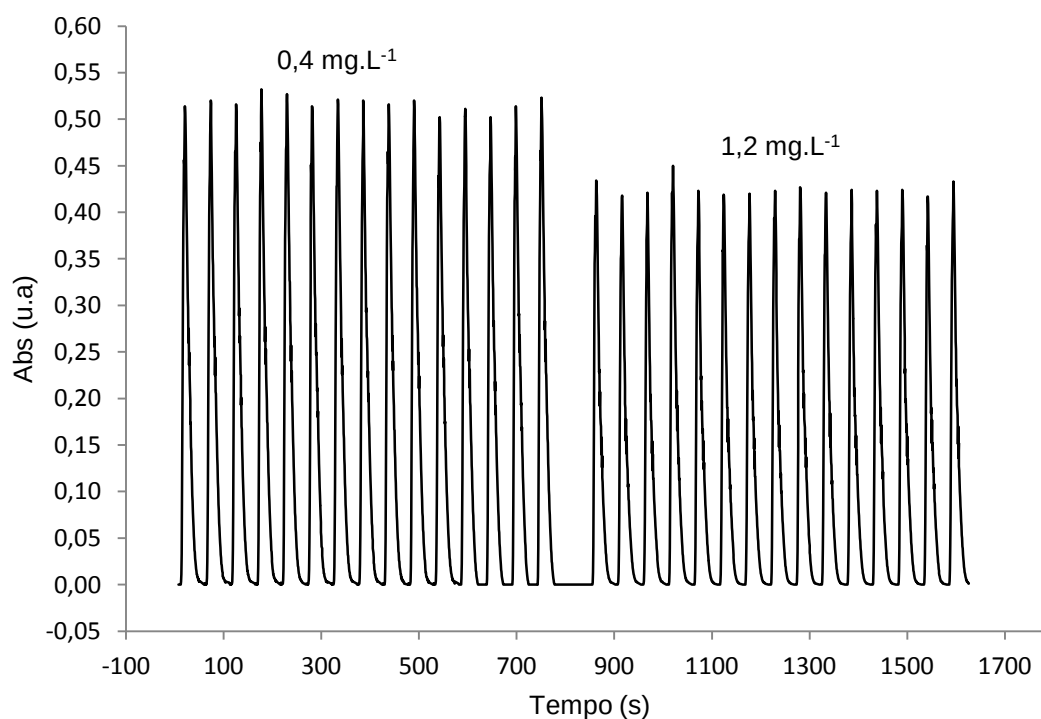


Figura 16. Diagramas obtidos para o teste de repetibilidade na determinação de fluoreto nas soluções-padrão de concentrações $0,4$ e $1,2 \text{ mg.L}^{-1}$.

A Tabela 4 dispõe os dados relativos à precisão analítica do método proposto para os dois padrões de fluoreto escolhidos.

Tabela 4. Dados estatísticos referentes à precisão analítica do método proposto nas concentrações de 0,4 e 1,2 mg.L⁻¹ de fluoreto.

Fluoreto (mg.L ⁻¹)	Grandezas estatísticas			
	X	S	S _R (%)	S ²
0,4	0,517	± 0,008	1,57	0,0001
1,2	0,425	± 0,008	1,98	0,0001

X = Média aritmética

S = Desvio padrão

S_R (%) = Desvio padrão relativo

S² = Variância

Os diagramas da Figura 16 e os dados da Tabela 4 indicam uma boa repetibilidade associada à boa precisão para as 15 replicatas nas duas concentrações de fluoreto escolhidas, devido a um baixo desvio padrão relativo (1,57 e 1,98 %). Confirma-se a estabilidade dos sinais, que também apresentam uma boa sensibilidade, próxima a do método convencional, no que se refere à faixa de concentração desejada para determinação de fluoreto. Além disso, os dados possibilitaram efetuar uma estimativa de frequência analítica de 68 determinações por hora o que reforça a utilização do método proposto em análises de rotina.

Outro fato a observar nos sinais da Figura 16 é a estabilidade da linha de base que está ligada ao retorno do sinal (zero de absorbância) após alcançado a absorbância máxima. Esta estabilidade normalmente é influenciada pela natureza do fluido carregador utilizado. No caso em estudo não houve necessidade de se utilizar um carregador ácido ou corrigir o pH das soluções-padrão de fluoreto, utilizando-se somente água como fluido transportador, somando, portanto, vantagens aos custos com reagentes e geração de resíduos tóxicos.

6.3 OBTENÇÃO DA FAIXA DE RESPOSTA E DA CURVA ANALÍTICA

Em relação à linearidade obtida pelo sistema proposto, e como comentado anteriormente no item 6.1.6, foi observado que quando se utiliza a solução de sal de zircônio na concentração de $8,30 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, com os outros parâmetros já definidos, a faixa linear se restringe até $1,2 \text{ mg.L}^{-1}$ de fluoreto. Da mesma forma, com a utilização da solução de sal de zircônio na concentração de $1,66 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ há uma abrangência linear até $1,6 \text{ mg.L}^{-1}$, como mostra a Figura 17.

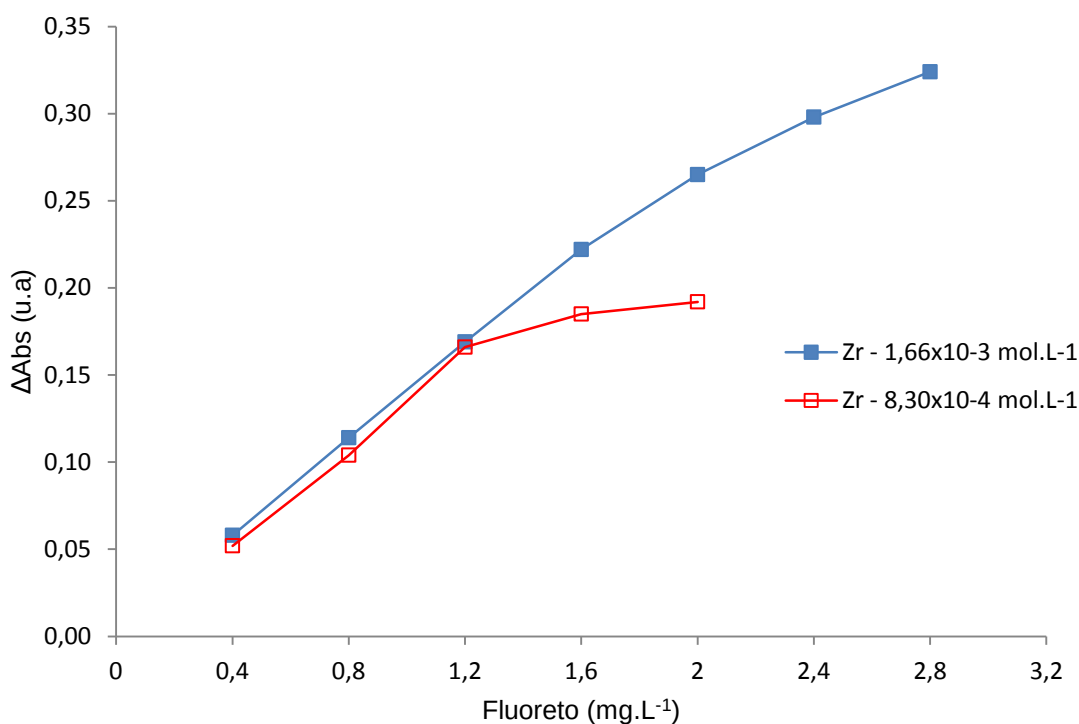


Figura 17. Gráfico de comparação de curvas com perda de linearidade a partir de $1,2 \text{ mg.L}^{-1}$ de fluoreto (com $8,30 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ de sal de zircônio) e com perda de linearidade a partir de $1,6 \text{ mg.L}^{-1}$ (com $1,66 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ de sal de zircônio).

Em razão disso a curva analítica foi feita utilizando $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ na concentração de $1,66 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, obtendo uma linearidade mais precisa na faixa de concentração de fluoreto de 0,4 a $1,6 \text{ mg.L}^{-1}$, como descrito pela equação $y = 0,004 + 0,13675 x$, $r = 0,999$ e limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) estimados em $0,019 \text{ mg.L}^{-1}$ e $0,066 \text{ mg.L}^{-1}$, respectivamente, ao nível de confiança de 99,7%, para $n = 4$.

A curva de calibração é mostrada na Figura 18 e na Tabela 5 são mostrados os coeficientes de correlação e desvios-padrão nas várias faixas de concentração de fluoreto.

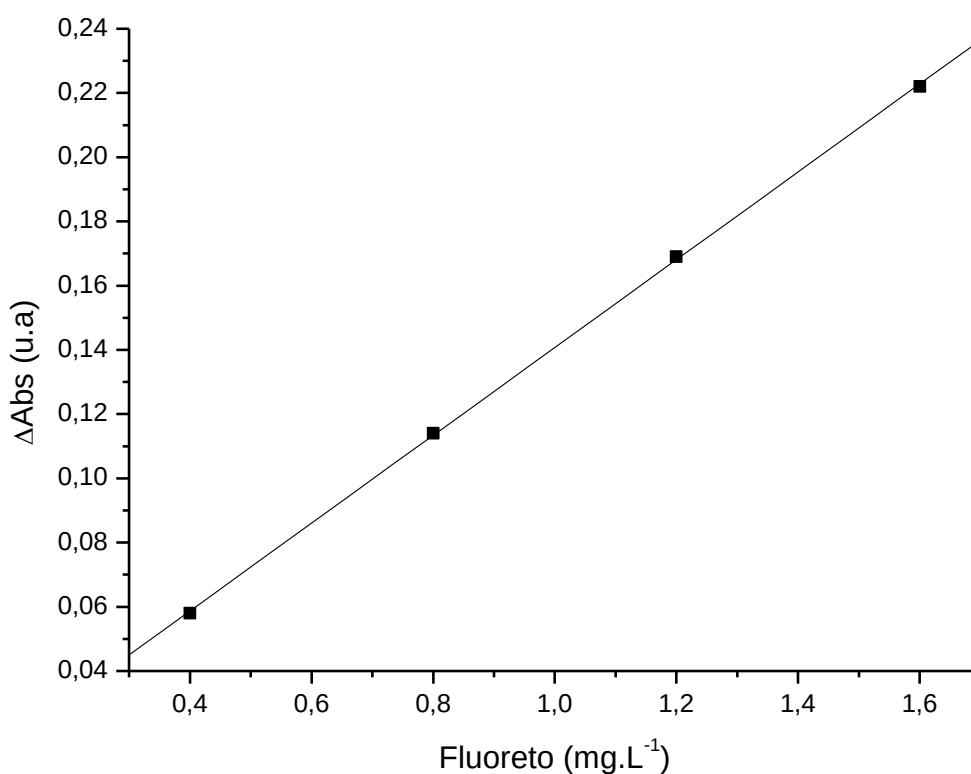


Figura 18. Curva analítica para determinação de fluoreto em amostras de águas.

Tabela 5. Coeficientes de correlação e desvios-padrão em várias faixas de concentração de fluoreto.

Faixa de Fluoreto (mg.L⁻¹)	N	R	S
0,4 - 2,8	7	0,991	± 0,013
0,4 - 2,4	6	0,995	± 0,009
0,4 - 2,0	5	0,998	± 0,004
0,4 - 1,6	4	0,999	± 0,001

N = Número de padrões de fluoreto

R = Coeficiente de correlação

S = Desvio-padrão

Desta forma, quanto à otimização do sistema proposto, os resultados obtidos de forma geral são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6. Faixa estudada dos parâmetros, condições otimizadas e características analíticas do método proposto para determinação de fluoreto.

Parâmetros	Faixa estudada	Selecionado
Tempo de abertura de V_2 (s)	0,3 - 0,5	0,5
Tempo de abertura de V_3 (s)	0,1 - 0,3	0,1
Comprimento do reator (cm)	50 - 125	75
Vazão ($\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$)*	1,0 - 3,8	2,8
Número de ciclos	8 - 14	8
Concentração de SPADNS ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	$1,68 \times 10^{-3}$ - $3,36 \times 10^{-3}$	$3,36 \times 10^{-3}$
Concentração de $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	$3,90 \times 10^{-4}$ - $1,66 \times 10^{-3}$	$1,66 \times 10^{-3}$
Características analíticas		
Volume de amostra (μL)**	187	
Volume de indicador (μL)**	37	
Volume de resíduo (mL)***	2,3	
Frequência analítica (h^{-1})****	68	
Limite de detecção ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	0,019	
Limite de quantificação ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	0,066	

* Vazão de todas as soluções determinadas por uma linha de fluxo

** Volume gasto por réplica

*** Volume total por réplica incluindo o volume da solução transportadora no tempo de leitura

**** Número de determinações por hora

Os volumes de inserção de V_2 de 187 μL e de V_3 de 37 μL , que guardam relação na mesma proporção (5 : 1) do estudo feito para o tempo de abertura das válvulas no item 6.1.1, além de 2,3 mL de resíduo total descartado, para cada réplica, corroboram com a já conhecida vantagem dos métodos em fluxo que apresentam diminuição do consumo de amostra, de geração de resíduos e custos com reagentes. No estudo em questão, a vantagem reside no fato da solução transportadora ser água o que reduz a geração total efetiva de resíduo químico para 224 μL .

Já os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) foram obtidos pelas equações 2 e 3, respectivamente, confirmando a boa sensibilidade do método proposto que, por sua vez, se aproxima da sensibilidade do método em batelada. Essa proximidade pode ser observada pelos coeficientes angulares das curvas de calibração do método FIA de 0,136 e do método tradicional de 0,190 (Apêndice).

$$\text{LD} = 3.S / b \quad \text{Equação 2}$$

$$\text{LQ} = 10.S / b \quad \text{Equação 3}$$

Onde:

S = Desvio padrão

b = coeficiente angular

De uma maneira geral, os resultados apresentados demonstram uma boa adaptação do método proposto para a determinação de fluoreto em águas, com boa sensibilidade comparada com o método tradicional, garantida pelo processo de multicomutação.

6.4 DETERMINAÇÃO DE FLUORETO EM AMOSTRAS DE ÁGUAS

O sistema de análise em fluxo por multicomutação desenvolvido foi aplicado a amostras de águas de abastecimento público e águas minerais.

6.4.1 Amostras de águas de abastecimento

Para a determinação de fluoreto em amostras de águas de abastecimento público, foram escolhidos, de forma aleatória, cinco bairros da cidade de São Luís e coletada uma amostra para cada bairro. As amostras foram denominadas com os códigos UF, A1, A2, A3 e A4. A coleta e armazenamento das amostras foram feitos de acordo com a descrição do item 4.1. Os resultados das análises são apresentados na Tabela 7, onde os valores das concentrações de fluoreto foram obtidos da média de seis réplicas.

Tabela 7. Resultados da determinação de fluoreto pelo método proposto em águas de abastecimento público.

Águas de abastecimento		
Amostra	Fluoreto (mg.L ⁻¹)	S
UF	0,329	± 0,02
A1	0,344	± 0,01
A2	0,168	± 0,02
A3	0,351	± 0,03
A4	0,249	± 0,01

S = Desvio padrão

6.4.2 Amostras de águas minerais

Para a determinação de fluoreto em amostras de águas minerais, também de modo aleatório, foram escolhidas cinco marcas populares. As amostras foram designadas com os códigos M1, M2, M3, M4 e M5. Duas dessas amostras (M3 e M5) tinham em seu rótulo a informação de água fluoretada, juntamente com sua concentração de flúor. Os resultados das análises estão dispostos na Tabela 8 e os valores da concentração de fluoreto são oriundos da média de cinco réplicas.

Tabela 8. Resultados da determinação de fluoreto pelo método proposto em águas minerais.

Água mineral			
Amostra	Fluoreto (mg.L ⁻¹)	S	Fluoreto rotulado (mg.L ⁻¹)
M1	0,127	± 0,01	-
M2	0,066	± 0,01	-
M3	0,183	± 0,02	0,03
M4	0,059	± 0,01	-
M5	0,146	± 0,005	0,11

S = Desvio padrão

6.5 TESTE DE RECUPERAÇÃO

A recuperação consiste na fortificação de amostras, ou seja, na adição de quantidades conhecidas de um dado analito em diferentes níveis, seguida da determinação da concentração do composto em questão, calculando-se a quantidade percentual que foi recuperada. ^[67-70] É especialmente apropriada quando a composição da amostra é desconhecida ou complexa e afeta o sinal analítico, devido a possíveis interferentes. ^[71]

Portanto, no presente trabalho, esse teste foi realizado utilizando quantidades determinadas de padrão de fluoreto de modo que a concentração final do padrão adicionado consistisse em 1,2 mg.L⁻¹.

O teste foi realizado nas amostras de águas de abastecimento e minerais e os resultados dos percentuais de recuperação estão dispostos na Tabela 9.

Tabela 9. Resultados do teste de recuperação na determinação de fluoreto nas amostras de águas de abastecimento e minerais, dopadas com 1,2 mg.L⁻¹ de F⁻.

	% Recuperação	
	Amostra	1,2 mg.L ⁻¹ F ⁻
Águas de abastecimento	UF	80
	A1	79
	A2	88
	A3	77
	A4	83
Águas minerais	M1	87
	M2	93
	M3	82
	M4	94
	M5	85

Em todas as amostras com adição de padrão de fluoreto de concentração 1,2 mg.L⁻¹, as recuperações obtidas foram acima de 75%.

De modo geral o teste de recuperação realizado indica uma boa adequação do método proposto para análises de águas nestas duas matrizes.

6.6 COMPARAÇÃO DE MÉTODOS DE ANÁLISE

Os métodos oficiais para determinação de fluoreto em águas, descritos no Standard Methods e citados no item 3.3, são: (a) Método visual de alizarina, (b) Método *SPADNS* e (c) Método eletrométrico. Ambos os métodos colorimétricos (Visual de alizarina e *SPADNS*) são aplicáveis a amostras contendo teores de fluoreto na faixa 0,05 a 1,4 mg.L⁻¹, enquanto que o método eletrométrico é aplicável para teores de 0,1 a 10 mg.L⁻¹. [39,40] O método visual é de custo mais baixo, no entanto, tem a desvantagem da sua cinética química, o que não ocorre com os outros dois que são de leitura imediata.

Após análises das amostras pelo método multicomutado proposto, foi feita a comparação com o método *SPADNS* tradicional (batelada) aplicando-se o teste t de Student para os valores obtidos. Embora o recomendado fosse a utilização de uma técnica analítica diferente da utilizada no método em fluxo proposto, por razões infraestruturais não foi possível fazer a comparação com o método eletroanalítico.

Os valores apresentados na Tabela 10 são oriundos da média de seis determinações para cada amostra das águas de abastecimento e cinco réplicas de cada amostra das águas minerais.

Tabela 10. Resultados das determinações de fluoreto nas amostras de águas de abastecimento e minerais pelo método proposto e de referência e comparação de resultados através do teste t de Student.

Amostra	Método MCFA	Método batelada*	$t_{cal.}^{**}$	$t_{tab.}^{***}$ (95%)
	Fluoreto (mg.L ⁻¹)	Fluoreto (mg.L ⁻¹)		
UF	0,329 ($\pm$ 0,02)	0,353 ($\pm$ 0,01)	1,840	2,776
A1	0,344 ($\pm$ 0,01)	0,319 ($\pm$ 0,02)		
A2	0,168 ($\pm$ 0,02)	0,125 ($\pm$ 0,02)		
A3	0,351 ($\pm$ 0,03)	0,323 ($\pm$ 0,01)		
A4	0,249 ($\pm$ 0,01)	0,211 ($\pm$ 0,02)		
M1	0,127 ($\pm$ 0,01)	0,102 ($\pm$ 0,01)	1,017	2,776
M2	0,066 ($\pm$ 0,01)	0,092 ($\pm$ 0,01)		
M3	0,183 ($\pm$ 0,02)	0,098 ($\pm$ 0,01)		
M4	0,059 ($\pm$ 0,01)	0,081 ($\pm$ 0,01)		
M5	0,146 ($\pm$ 0,005)	0,102 ($\pm$ 0,01)		

* Método SPADNS tradicional

** t de Student calculado

*** t de Student tabelado

De acordo com os dados da Tabela 10 não houve diferença significativa para os dados em todas as amostras analisadas, uma vez que o valor de t_{cal} (1,840) para águas de abastecimento e t_{cal} (1,017) para águas minerais, para $n = 5$ ($n - 1 = 4$ graus de liberdade) foi menor que t_{tab} (2,776) ao nível de confiança de 95%.

7 CONCLUSÕES

Os resultados possibilitaram apresentar as seguintes conclusões:

1. Com o emprego do conceito de multicomutação em fluxo foi possível a automação do método *SPADNS* para a determinação de fluoreto em águas. A utilização desse sistema multicomutado com válvulas solenóides trouxe vantagem em relação à dispersão da zona da amostra, sobretudo quando se compara ao método *SPADNS* tradicional que já se insere com baixa sensibilidade. A comprovada eficácia pode ser observada pelos coeficientes angulares das curvas de calibração do método proposto e do método de comparação.

2. De modo geral não houve diferença significativa no efeito do arsenito de sódio (eliminador de cloro residual) na magnitude dos sinais, possibilitando, portanto, como sugestão, implementar uma quarta válvula solenóide para este reagente e assim realizar um tratamento preliminar em linha em águas que contenham cloro residual numa concentração até 2 mg.L^{-1} .

3. A repetibilidade indicou grande precisão e estabilidade aos sinais. Mesmo utilizando um indicador (*SPADNS*-Zr) bastante ácido (70%), soluções aquosas de padrões de fluoreto (amostras) sem nenhuma correção ácida e água como carregador, evidenciando composição muito distinta entre a solução do reagente cromóforo e as demais soluções, podendo gerar problemas como o efeito Schlieren (aumento e/ou oscilação da linha de base), este, no entanto, não ocorreu. Isso se deve à proporção correta de inserção de amostra e reagentes comandada pela abertura das válvulas solenóides e também pela mistura adequada deles.

4. O sistema em fluxo desenvolvido apresentou excelente desempenho para determinar fluoreto em águas na faixa de concentração de 0,4 a $1,6 \text{ mg.L}^{-1}$. A faixa linear foi ampliada devido a utilização de concentração maior de $1,66 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ do sal de zircônio. O que se mostra coerente, uma vez que os íons Zr^{4+} se tornam mais disponíveis para complexar com os íons fluoretos, capturando-os em quantidades maiores, diminuindo prejuízos devido à dispersão comum que ocorre em métodos FIA.

5. O desempenho analítico do sistema desenvolvido apresentou um limite de detecção de $0,019 \text{ mg.L}^{-1}$, limite quantificação de $0,066 \text{ mg.L}^{-1}$, um desvio padrão de 0,00107, um consumo de reagentes e solução da amostra de $224 \mu\text{L}$ e uma

freqüência analítica de 68 amostras por hora. Assim esses resultados demonstram a viabilidade do procedimento automatizado para aplicação em amostras contendo fluoreto, sobretudo em análises de rotina, promovido ainda pelo baixo custo em relação a sua implementação e ao consumo de reagentes, além de favorecer a química verde, uma vez que há pouca geração de resíduos descartados ao meio ambiente.

6. A validação do método, assim como o teste de recuperação, comprovaram a eficiência do sistema analítico proposto.

REFERÊNCIAS

1. RAMIRES, Irene; BUZALAF, M. A. R. A fluoretação da água de abastecimento público e seus benefícios no controle da cárie dentária – cinquenta anos no Brasil. *Ciência e Saúde Coletiva*, julho-agosto, ano/vol. 12, número 4. Associação Brasileira de Pós-Graduação em Saúde Coletiva. Rio de Janeiro, Brasil, pp 1057-1065.
2. MENAKER L. Cáries Dentárias - Bases Biológicas, Guanabara Koogan, 1984, 461p.
3. BONIFÁCIO V. G. Desenvolvimento de procedimentos em fluxo envolvendo espectrofotometria e espectrofotometria com longo caminho óptico para análise de ânions em águas. Universidade Federal de São Carlos (UFSCAR). Tese de Doutorado, 2008.
4. BURT BA, Fejerskov O Water fluoridation. In: Fejerskov O, Ekstrand J, Burt BA, editors. *Fluoride in dentistry*. Copenhagen: Munksgaard; 1996. p. 275-90.
5. KOZLOWSKI FC, Pereira AC. Métodos de utilização de flúor sistêmico. In: Pereira AC, organizador. *Odontologia em saúde coletiva*. Porto Alegre: Editora Art-med; 2003. p. 265-74.
6. BURT BA. The changing pattern of systemic fluoride intake. *J Dental Res* 1992; 71(5):1228-37.
7. THYLSTRUP A. Clinical evidence of the role of pre-eruptive fluoride in caries prevention. *J Dent Res* 1990; 69:742-50.
8. SUBCOMMITTEE ON HEALTH EFFECTS OF INGESTED FLUORIDE. Health effects of ingested fluoride. Washington: National Research Council, 1993. 206 p.
9. COSTA NETO, J. P.; CAVALCANTE, P. R. S.; BARBIERI, R.; Tecnologias alternativas para o tratamento da acidez de solo e água de viveiros de piscicultura no município de Pinheiro – MA. Relatório Técnico, São Luis: UFMA, 2008.
10. COURTIJN E, VANDECASTEELE C, YU ZQ, NAGELS M, DAMS R (1987). Determination and speciation of aluminium in acidified surface waters. In: WITTERS H; VANDERBORGHT O, ed. *Ecophysiology of acid stress in aquatic organisms*. *Proceedings of an International Symposium*, Antwerp, p. 13-16, 1987.
11. PARANHOS, R. Alguns métodos para análise de água. Rio de Janeiro: UFRJ. p.200, 1996.
12. CARMOUZE, Jean-Pierre. O metabolismo dos ecossistemas aquáticos: fundamentos teóricos, métodos de estudo e análises químicas. São Paulo: Edgard Blucher; FAPESP, 1994.
13. ESTEVES, F. A. Fundamentos de limnologia. Rio de Janeiro: Interciência, 2 ed, 602 p, 1998.

14. GOENAGA X, BRYANT R, WILLIAMS D.J.A. Influence of scorpion processes on aluminium determinations in acidic waters. *Anal. Chem.* n.59, p. 2673-2678, 1987.
15. SALAS, H.J. & MARTINO, P. Metodologias simplificadas para la evaluacion de eutrofication en lagos calidos tropicais. Centro Panamericano de Ingenieria Sanitaria y Ciencias del Ambiente-CEPIS, Organizacion Mundial de la Salud. p.51, 1990.
16. GOENAGA X WILLIAMS D.J.A. Aluminium especiation in surface waters from a Welsh upland area. *Environ Pollut* n.52, p. 131-149, 1988.
17. SMAYDA, T. The influence of lime and biological activity on sediment pH, redox and phosphorus dynamics. *Hidrobiologia*, n.192, p. 191-203, 1990.
18. RADIC, N., BRALIC, M., Aluminium fluoride complexation and its ecological importance in the aquatic evironment. *The Science of the Total Evironment*, v. 172, p. 237-243, 1995.
19. GUTSCHE, B.; RUEDIGER, K. Fluorine-specific detector for gas chromatography by means of candoluminescence. *Zeitschrift fur Analytische Chemie*, 1979, **297** (2-3), 117-120.
20. GEHLHAUSEN, J. M. & CARNHNAN, J. W. Determination of aqueous fluoride with a helium microwave-induced plasma and flow-injection analysis. *Analytical Chemistry*, 1989, **61** (7), 674-677.
21. BURGUERA, M.; TOWNSHEND, A.; BOGDANSKI, S. L. Molecular-emission-cavity analysis. XVII. Indirect determination of fluoride by volatilization of silicon tetrafluoride. *Analytica Chimica Acta*, 1980, **117**, 247-255.
22. LEON-GONZALES, M. E.; SANTOS-DELGADO, M. J.; POLO-DIEZ, L. M. Flow-injection spectrophotometric determination of fluoride based on alizarin fluorine blue [alizarin complexan] in the presence of sodium dodecyl sulphate. *Analytica Chimica Acta*, 1989, **219** (2), 329-333.
23. LEON-GONZALES, M. E.; SANTOS-DELGADO, M. J.; POLO-DIEZ, L. M. Improved method for the spectrophotometric determination of fluoride by addition of sodium dodecyl sulphate to the fluoride - lanthanum(III) - alizarin fluorine blue [alizarin complexan] system. *Analytica Chimica Acta*, 1985, **178** (2), 331-335.
24. SANDULESCU, R.; FLOREAN, E.; ROMAN, L.; MIREL, S.; OPREAN, R.; SUCIU, P. J.J. Spectrophotometric determination of fluoride in dosage forms and dental preparations. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 1996, **14** (8-10), 951-958.
25. CHEN, D.; CASTRO, M. D. L.; VALCAREL, M. Off- and on-line determination of fluoride with unsegmented flow configurations. *Analytica Chimica Acta*, 1990, **230** (1), 137-143.

26. JONES, P. Development of a high-sensitivity ion chromatography method for the determination of trace fluoride in water utilizing the formation of the ALF^{2+} species. *Analytica Chimica Acta*, Amsterdam, V. 258, p. 123-127, 1992.
27. VILLA, A. E. Rapid method for determining very low fluoride concentrations using an ion-selective electrode. *The Analyst*, 1988, 113 (8), 1299-1303.
28. LIAWRUANGRATH, S.; OUNGPIPAT, W.; WATANESK, S.; LIAWRUANGRATH, B.; DONGDUEN, C.; PURACHAT, P. Asparagus-based amperometric sensor for fluoride determination. *Analytica Chimica Acta*, 2001, **448** (1-2), 37-46.
29. GARRIDO, JMPJ ; DELERUE-MATOS, C. ; BORGES, F. ; MACEDO, TRA , OLIVEIRA-BRETT, AM. Flow injection electrochemical determination of apomorphine. *Analytica Chimica Acta*, 2003, **36** (10) 2199-2210.
30. THYLSTRUP A, FEJERSKOV O. Tratado de Cariologia, Cultura Médica, 1988, 388p.
31. BOAVENTURA, F. R.; GINÉ M. F.; ZAGATTO E. A. G.; LIMA, J. L. F. C.; LAPA, R. A. S. Multicommutation in flow analysis. Part 1. Binary sampling: concepts, instrumentation and spectrophotometric determination of iron in plant digests. *Analytica Chimica Acta*, 1994, **293** (1-2), 129-138.
32. CORDOVA, C. M. I. Desenvolvimento de sistemas de análise em fluxo por multicomutação para determinação de poluentes ambientais. Universidade de São Paulo/USP, São Paulo, 2008. (Tese de Doutorado).
33. BRASIL. Fundação Nacional de Saúde. Manual de fluoretação da água para consumo humano / Fundação Nacional de Saúde. – Brasília : Funasa, 2012. p.72.
34. BUENDIA, Osvaldo Carro. Fluoretação de águas: manual de orientação prática. São Paulo: American Med, 1996.
35. WHITFORD, G. M. The metabolism and toxicity of fluoride. 2. ed. Basel: Karger, 1996.
36. BUZALAF, M.A.R. Fatores de risco para fluorose dentária e biomarcadores de exposição ao flúor. Bauru, 2002b. Dissertação (Livre-Docente) - Faculdade de Odontologia de Bauru, Universidade de São Paulo. CASTELO BRANCO, Z. Cone de saturação para fluoretação da água. *Revista da Fundação Sesp*, Rio de Janeiro, 1989.
37. RAMIRES, I.; BUZALAF, M. Manual: flúor e fluoretação da água de abastecimento público. Bauru: [s.n.], 2005. 155 p.
38. EKSTRAND, J. Fluoride metabolism. In: FEJERSKOV, Ekstrand. Fluoride in dentistry. 2nd ed. Copenhagen: Munksgaard, 1996. p. 55-68.

39. MINISTÉRIO DA SAÚDE. Portaria nº 635, de 26 de dezembro de 1975. Aprova normas e padrões sobre fluoretação da água dos sistemas públicos de abastecimento, destinada ao consumo humano. Diário Oficial da União, Brasília, Poder Executivo, DF, 26 dez. 1975b.
40. STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER - American public health association 16th.ed, 1985.
41. BACCAN, Nivaldo; ANDRADE, João Carlos de; GODINHO, Oswaldo E. S; BARONE, José Salvador. Química Analítica Quantitativa Elementar, 3º ed. rev. ampl. e reestr. São Paulo: Edgard Blucher e Instituto Mauá de Tecnologia, 2001.
42. MUELLER, Haymo; SOUZA, Darcy de. Química analítica qualitativa clássica. - Blumenau: Edifurb, 2010.
43. MIRANDA, C. E. S. Desenvolvimento de um sistema automatizado de análise em fluxo baseado em multicomutação para pré-concentração de Cd, Ni e Pb em resina de troca iônica com determinação por ICP-AES. Universidade Estadual de Campinas/UNICAMP, São Paulo, 1998. (Tese de Doutorado).
44. SKEGGS, L. T. An automatic method for colorimetric analysis. Am. J. Clin. Pathol., n. 28, p. 311, 1957.
45. RUZICKA, J.; HANSEN, E., Flow Injection Analysis: Part I. A new concept of fast continuous flow analysis. Anal. Chim. Acta. v.78, n.1, p.145, 1975.
46. REIS, B. F. Análise química por injeção em fluxo: vinte anos de desenvolvimento. Quím. Nova. Piracicaba, v.19, n.1, p. 51-58, 1996.
47. REIS, B.F., GINÉ, M.F.; KRONKA, A. M. A análise química por injeção em fluxo contínuo. Centro de Energia Nuclear na Agricultura. Quím. Nova - USP - Piracicaba, v.12, n.1, p. 82-91, 1989.
48. REIS, B. F., KRONKA H. A. M., KORN, M., BERGAMIN, H. F., Multicomutation in flow analysis. Part 5. Binary sampling for sequential espectrophotometric determination of ammonium and phosphate in plant digests. Anal. Chim. Acta, v.334, n.3, p. 287-293, 1996.
49. RUZICKA, J.; HANSEN, E., Flow injection analysis, 2ª edição, Jhon Wiley an Sons, New York, 1988.
50. CHRISTIAN, G. D. Analytical chemistry. 5 ed. Washington: John Wiley and Sons, p 812, 1994.
51. SANCHEZ, M. A. Desenvolvimento de procedimentos analíticos em sistemas de análise em fluxo empregando quimiluminescência em guia de ondas. Universidade de São Paulo/USP, São Paulo, 2007. (Dissertação de Mestrado).
52. ROCHA, F. R. P.; NÓBREGA, J. A., Efeito schlieren em sistemas de análise por injeção em fluxo. Quím. Nova, n.19, p. 636-640, 1996.

53. REIS, B. F.; GINÉ, M. F.; ZAGATTO, E. A. G.; LIMA, J. L. F. C.; LAPA, R. A. Multicommution in flow analysis. Part 1. Binary sampling: concepts, instrumentation and spectrophotometric determination of iron plant digest, *Anal. Chim. Acta*, 293 (1994) 129.
54. FERNANDES, R. N., REIS, B. F., Flow system exploiting multicommultation to increase sample residence time for improved sensitivity. Simultaneous determination of ammonium and ortho-phosphate in natural water. *Talanta*, v.58, p. 729-737. 2002.
55. FERNANDES, E. N. Desenvolvimento de procedimentos automáticos para determinação de etanol, glicerol e ácido tartárico em vinho empregando multicomutação em fluxo. Universidade Federal de São Carlos, São Paulo, 2004. (Tese de Doutorado)
56. ROCHA, F. R. P.; REIS, B.F.; LIMA, J.L .F. C.; ZAGATTO, E. A. G., LAPA, R. A. S.; SANTOS, J. L. M.; Multicommution in flow analysis: concepts, applications and trends., *Anal. Chim. Acta*, São Paulo. v.468, n.1, p. 119-131, 2002.
57. NETO, J. J. G. C. Especificação das frações de alumínio por análise em fluxo para o entendimento do processo de coagulação natural do Rio Pericumã, Pinheiro - MA. (Dissertação de Mestrado).
58. MOLINA-GARCIA, L.; LLORENT-MARTINEZ, E. J.; FERNANDEZ-DE CORDOVA, M. L.; SANTOS, J. L. M.; RODRIGUES, S. S. M.; RUIZ-MEDINA, A. Study of the quenching effect of quinolones over CdTe-quantum dots using sequential injection analysis and multicommution. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 2013, **80** (1), 147-154.
59. VIEIRA, G. P.; CRISPINO, C. C.; PERDIGAO, S. R. W.; Reis, B. F. An environmentally friendly photometric procedure for ammonium determination in rainwater employing a multicommution approach. *Analytical Methods*, 2013, 5 (2), 489-495.
60. SANTOS ANDRADE, L.; CARDOZO ROCHA-FILHO, R.; BEZERRA CASS, Q.; FATIBELLO-FILHO, O. A novel multicommution stopped-flow system for the simultaneous determination of sulfamethoxazole and trimethoprim by differential pulse voltammetry on a boron-doped diamond electrode. *Analytical Methods*, 2010, 2 (4), 402-407.
61. INFANTE, C. M. C.; MASINI, J. C.; ROCHA, F. R. P. A green flow-based procedure for fluorimetric determination of acid-dissociable cyanide in natural waters exploiting multicommution. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2008, **391** (8), 2931-2936.
62. CARDWELL, T.J.; CATTRALL, R.W.; MITRI M. Flow-injection spectrophotometric determination of fluoride by using the zirconium /alizarin red s complex. *Analytica Chimica Acta*, 214 (1988) 433-438.

63. LOPES DA CONCEIÇÃO A.C.; CORREIA DOS SANTOS M.M.; SIMÕES GONÇALVES M.L.S; SANTOS J.V. Gradient flow titration for the determination of fluoride ion in natural waters. *Talanta* 50 (2000) 1245–1252.
64. JUAN A.; ALEJANDRO C.; BEATRIZ S. Fast spectrophotometric determination of fluoride in ground waters by flow injection using partial least-squares calibration. *Analytica Chimica Acta* 512 (2004) 157–163.
65. MARQUES, Tiago L.; COELHO, Nívia M.M. Proposed flow system for spectrophotometric determination of fluoride in natural waters. *Talanta* 105 (2013) 69–74.
66. MACEDO, Jorge Antônio Barros de. Métodos laboratoriais de análises físico-químicas e microbiológicas. 3ª. ed. - Belo Horizonte-MG, 2005.
67. POLESE, L. Determinação de hexaclorobenzeno e pentaclorofenol em solo: metodologia e aplicação, 136f. Tese de Doutorado em Química Orgânica - Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2000.
68. SANTOS, Tereza Cristina Rodrigues dos. Validação de métodos analíticos: uma breve revisão. *Cad. Pesq. São Luís*, v.12, n. 1/2, p. 116-131. jan./dez. 2001.
69. POLESELLO, S. How to present an analytical method. *Food Chem.*, [S.l.], v.58, n. 1-2, p. 145-147, 1997.
70. THE EUROPEAN AGENCY FOR THE EVALUATION OF MEDICINAL PRODUCTS. Human Medicines Evaluation Unit. Validation of Analytical Methods: definitions and terminology. Londres: The European agency for the Evaluation of Medicinal Products, 1994. 5p.
71. HARRIS, Daniel C. Análise química quantitativa; 6ª ed. 2003.

APÊNDICE

APÊNDICE

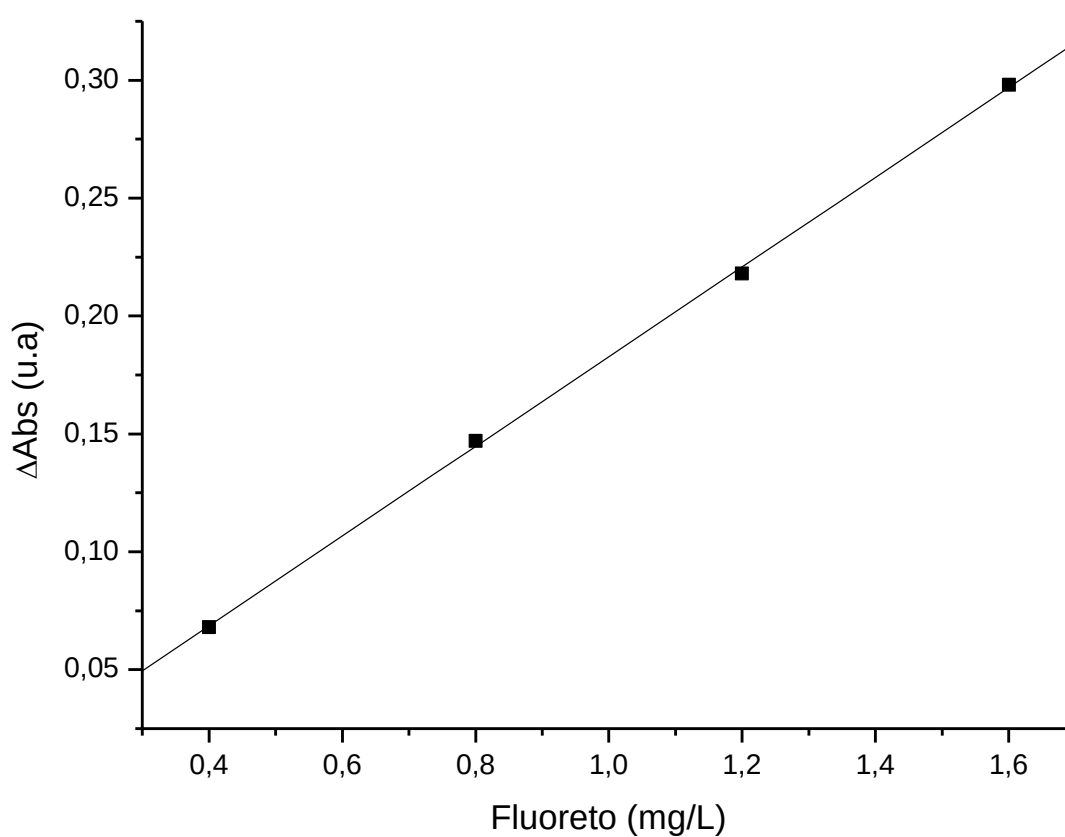


Figura 19. Curva analítica para determinação de fluoreto pelo método *SPADNS* tradicional.

Onde:

$$y = -0,0075 + 0,19025 x$$

$$r = 0,99975$$

$$S = 0,00271$$

$$n = 4$$

