**Métodos Instrumentais – 2023 - diruno**

**POTENCIOMETRIA DIRETA**

**DETERMINAÇÃO DE FLUORETO EM ÁGUA DE CONSUMO**

***Profa Lúcia Campos***

**1. INTRODUÇÃO**

**1.1 Importância da fluoretação da água de consumo**

A hidroxiapatita (Ca10(PO4)6(OH)2 é um mineral que faz parte do esmalte dentário (revestimento externo do dente) e da dentina (tecido calcificado). Esse e outros minerais do dente são dissolvidos (desmineralizados) durante a fermentação de açúcares devido à ação de ácidos liberados pelas bactérias naturalmente existentes no meio bucal. O pH crítico para que ocorra a desmineralização do esmalte dentário é abaixo de 5,5, e no caso da dentina, abaixo de 6,7. O íon fosfato, originário de um ácido fraco, tem grande afinidade por H+, facilitando a dissolução do sal (equação 1).

Ca10(PO4)6(OH)2 + 14 H+ 10 Ca2+ + 6 H2PO4- + 2 H2O (1)

Com o tempo, após a ingestão de alimentos, o pH se eleva acima desses valores, e portanto, a saliva tende a repor os minerais dissolvidos, remineralizando-os.

Na presença de íons fluoreto no meio bucal, ocorre também a formação da fluorapatita (Ca10(PO4)6F2), que é depositada na estrutura dentária. A presença da fluorapatita na estrutura dentária é comprovadamente eficiente na diminuição da incidência de cárie, pois esse mineral é menos solúvel (Kps = 1,0 x 10-121) que a hidroxiapatita (Kps = 6,8 x 10-117). Devido ao seu baixo produto de solubilidade, a fluorapatita é depositada sobre o dente na mesma proporção em que a hidroxiapatita é desmineralizada. No entanto, para que esse mineral seja formado, faz-se necessário a presença constante de íons fluoreto no meio bucal, independente da sua fonte, que pode ser a água, produtos alimentícios, ou ainda produtos de higiene bucal, como creme dental e enxaguantes bucais.

A Organização Mundial da Saúde estabelece que a concentração mínima de fluoreto na água de consumo requerida para que haja um efeito na remineralização da fluorapatita é de 0,5 mg L-1 (26,3 µmol L-1). Além de estabelecer a concentração mínima, a Organização Mundial da Saúde e a Portaria 2.914 do Ministério da Saúde Brasileiro (2011), preconizam que a concentração máxima permitida de íons fluoreto presentes na água potável deve ser de 1,5 mg L-1 (79,0 µmol L-1).

Um excesso no consumo de íons fluoreto pode levar à fluorose dental, que se refere à formação de manchas nos dentes (opacidade), que podem ocorrer quando a concentração de fluoreto na água de abastecimento for acima de 1,0 mg L-1. No Estado de São Paulo, a Resolução SS-65 (2005) estabelece que os órgãos responsáveis pelo abastecimento de água ficam obrigados a manter a concentração de íons fluoreto no intervalo de 0,6 a 0,8 mg L-1.

**1.2 Aspectos teóricos da determinação de fluoreto**

O eletrodo íon-seletivo de fluoreto é um eletrodo de estado sólido, composto por LaF3 dopado com EuF2, com solução interna de fluoreto de sódio (NaF) 0,1 mol L-1 e cloreto de sódio (NaCl) 0,1 mol L-1. Uma vez que o eletrodo é mergulhado em uma solução contendo fluoreto, é gerada uma diferença de potencial, que é detectada por um potenciômetro.

Os íons hidroxila são interferentes que podem se tornar importante em pH acima de 8. No caso de pH abaixo de 5, há a formação de quantidades apreciáveis do ácido fluorídrico (HF; pKa = 3,17), que não é detectado pelo eletrodo. Portanto, o método propõe o uso de tampão acetato para manter o pH em 5,5. Os íons Al3+ e Fe3+ também são interferentes porque reagem com íon F- formando complexos que mascaram o sinal do íon livre. No entanto, esse problema pode ser eliminado pela adição de um agente complexante, como citrato de sódio ou ácido 1,2 – ciclohexanodiamino tretraacético (CTDA).Como Al3+ e Fe3+ reagem preferencialmente com o ligante orgânico, o íon fluoreto é mantido livre em solução, e sua atividade pode ser medida sem interferência.

 A atividade de um íon medida experimentalmente (*A*) é igual ao logaritmo da sua concentração ([F-]) multiplicado pelo seu coeficiente de atividade (*γ*), sendo que este último varia com a concentração do íon e sua carga (. Porém, o coeficiente de atividade do íon será o mesmo para todas as soluções iônicas de mesma força iônica. Sendo assim, se a força iônica do meio for mantida constante (daí a necessidade de ser ter um valor elevado) tanto para as amostras como para os padrões, a atividade do íon que é medida, se iguala à sua concentração. A adição de cloreto de sódio (0,1 mol L-1)à solução é responsável por ajustar a força iônica e mantê-la constante.

A resposta do eletrodo íon-seletivo de fluoreto pode ser expressa pela equação (2), considerando uma temperatura de 25 oC e porque se trata de apenas uma carga negativa. O sinal negativo se refere à carga do íon fluoreto, e relembrando, com o ajuste da força iônica, a atividade se iguala à concentração do íon.

 E = constante - 0,0592 log [F-] (2)

Temos a equação de uma reta onde E (Volt) é medido experimentalmente, a constante do eletrodo é obtida pelo coeficiente linear, e o coeficiente angular deve ser próximo de -59 mV. A resposta do eletrodo de fluoreto deve ser linear (Nerstiana) desde cerca de 1,0 x 10-6 até 1,0 mol L-1. O limite de detecção do método é de 0,53 x 10-6 mol L-1 (0,01 mg L-1) e o limite de quantificação de 2,63 x 10-6 mol L-1 (0,05 mg L-1).

**1.3 Curva analítica**

A faixa de concentração de uma curva analítica deve ser escolhida de acordo com a concentração do analito esperada nas amostras. No caso do fluoreto, a concentração ideal preconizada pela legislação é de 0,6 a 0,8 mg F- L-1, isto é, de 3,16 x 10-5 mol L-1 a 4,21 x 10-5 mol L-1, e portanto tomaremos essa faixa como base para construção da curva analítica.

A IUPAC sugere o uso da unidade molar para expressar concentração de uma solução, porém, como a legislação utiliza a notação em mg L-1, esta será mantida no texto, quando se tratar de expressar a concentração de fluoreto nas amostras.

Para construção da curva analítica o uso da concentração molar é obrigatório por causa da equação de Nerst. Um exemplo é dado na Tabela 1 e Figura 1.

Tabela 1: Concentração de fluoreto e respectivo potencial após equilíbrio para construção da curva analítica de calibração

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Padrão no  | [F-] (mol L-1) | log [F-] | E (mV) |
| 1 | 0,98 x 10 -5 | - 5,0092 | 168,0 |
| 2 | 1,96 x 10 -5 | - 4,7077 | 150,7 |
| 3 | 3,03 x 10 -5 | - 4,5186 | 139,6 |
| 4 | 4,00 x 10 -5 | - 4,3979 | 132,6 |
| 5 | 4,95 x 10 -5 | - 4,3054 | 127,2 |



Figura 1: Curva analítica para o íon fluoreto utilizando uma escala no eixo-x na proximidade dos pontos (A), e utilizando uma escala até o zero do eixo-x para ilustrar o prolongamento da reta e a intersecção com o eixo y (B). A equação da reta e coeficiente de correlação linear são dados no interior do gráfico B.

Vamos dar aqui um exemplo para você experimentar se consegue construir a curva de forma adequada. Uma amostra de água de torneira de uma casa de Ribeirão Preto foi diluída na proporção de 15,0 mL de amostra e 15,0 mL de tampão TISAB, gerando uma diferença de potencial de 149,5 mV. Utilizando a equação da reta temos um log [F-] de -4,689 e a concentração de fluoreto calculada foi de 2,05 x 10-5 mol L-1. Considerando a diluição realizada temos uma concentração de fluoreto na amostra de 0,78 mg L-1, isto é, dentro das especificações da legislação.

**1.4 Determinação de fluoreto pelo método da adição de padrão**

O método da adição de padrão é particularmente interessante para o caso de matrizes complexas, pois pode acontecer da composição das soluções padrões não ser próxima da amostra a ser analisada. Para determinação de fluoreto na amostra utilizando-se adição de padrão deve-se construir o gráfico de

VS no eixo x *versus* (V0 + VS)10E/S no eixo y

onde:

V0 = volume inicial da amostra + TISAB (mL)

VS = volume do padrão adicionado (mL)

E = potencial medido com o eletrodo íon-seletivo (mV)

S = coeficiente angular da reta de uma curva analítica anteriormente elaborada.

Por meio do gráfico obtém-se uma equação de reta no formato:

 (V0 + VS)10E/S = *b* + *a* VS

Quando y = zero tem-se que:

Vs =

onde:

a = coeficiente angular da equação da reta de adição de padrão

b = coeficiente linear da equação da reta de adição de padrão

Cx = concentração de fluoreto na alíquota analisada (mol L-1)

Cs = concentração do padrão fluoreto utilizado (mol L-1)

Como a amostra é diluída em 50% com a solução tampão TISAB, deve-se multiplicar o valor obtido de Cx por 2 para se chegar a concentração de fluoreto na amostra.

Para exemplificar, a concentração de fluoreto foi determinada na mesma amostra de água descrita acima, mas neste caso utilizando o método da adição de um padrão, sendo este de 3,0 mmol L-1 de fluoreto. Os resultados gerados estão inseridos na Tabela 2 e Figura 2. O coeficiente angular (S) utilizado foi aquele gerado pela curva analítica da Figura 1 (- 58,01 mV), o volume inicial (Vo) foi de 30,0 mL, e a equação da reta obtida foi: (Vo+Vs) 10E/S = 0,3715 Vs + 0,0777.

 Quando y é igual a zero, temos que a concentração de fluoreto na alíquota (Cx) é de 2,09 x 10-5 mol L-1, e portanto, na amostra a concentração de fluoreto é de 0,80 mg L-1. Note como os resultados pelos dois métodos utilizados são próximos.

Tabela 2: Potencial gerado na adição de padrão de fluoreto em alíquota de água de torneira da Rua ...... e respectivos parâmetros utilizados para o cálculo da concentração de fluoreto na amostra

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  Análise no | E (mV) | 10^E/S | Vs (mL) | Vo + Vs | (Vo+Vs)10^E/S |
| 1 | 149,9 | 0,002605 | 0,00 | 30,00 | 0,078 |
| 2 | 140,3 | 0,003814 | 0,10 | 30,10 | 0,115 |
| 3 | 133,4 | 0,005015 | 0,20 | 30,20 | 0,151 |
| 4 | 127,9 | 0,006239 | 0,30 | 30,30 | 0,189 |
| 5 | 123,4 | 0,007459 | 0,40 | 30,40 | 0,227 |
| 6 | 119,7 | 0,008639 | 0,50 | 30,50 | 0,263 |



Figura 2: Adição de padrão de íon fluoreto em um amotra de água de torneira. A equação da reta resultante e coeficiente de correlação linear são dados no interior do gráfico.

**2. PARTE EXPERIMENTAL**

A solução TISAB (*Total Ionic Strength Adjustment Buffer*) já foi preparada da seguinte forma. Em béquer de 1000 mL foi adicionado 500,0 mL de água desionizada, 57,0 mL de ácido acético glacial, 58,0 g de cloreto de sódio (NaCl) e 4,0 g de (CDTA). O pH foi ajustado entre 5,30 a 5,50 com aproximadamente 125,0 mL de solução hidróxido de sódio (NaOH) 6,0 mol L-1. Após o ajuste de pH a solução foi transferida quantitativamente para balão volumétrico de 1000 mL onde completou-se o volume com água desionizada.

* 1. **Construção da curva analítica**
1. A partir de uma solução estoque de NaF de 5,00 x 10-4 mol L-1 fornecida, prepare 50,0 mL de cada solução nas seguintes concentrações: 1,0 x 10-5 mol L-1; 2,0 x 10-5 mol L-1; 3,0 x 10-5 mol L-1; 4,0 x 10-5 mol L-1; 5,0 x 10-5 mol L-1.

Para tal: adicione primeiramente 25,0 mL de tampão TISAB no balão volumétrico de 50,0 mL. Adicione o volume calculado da solução estoque de NaF. Complete o volume com água desionizada.

2. Faça as medidas de diferença de potencial para cada solução padrão, iniciando pela solução mais diluída e depois para a mais concentrada.

**CUIDADOS**: Prepare primeiro a solução padrão mais diluída e já coloque para fazer a medida enquanto prepara as demais soluções. Espere o potencial estabilizar (quanto mais diluída a solução mais tempo demora). Antes de trocar a solução, lembre-se de enxaguar e secar o eletrodo íon seletivo antes de mergulhá-lo em nova solução.

**2.2 Determinação de fluoreto utilizando curva analítica**

1. Adicione em um béquer de 50 mL: 20,0 mL da solução de tampão TISAB e 20,0 mL da amostra (utilize pipeta volumétrica e cuidado para não misturar as pipetas).

2. Meça o potencial da alíquota (lembre-se de esperar até estabilizar).

3. Repita o procedimento para todas as suas amostras.

4. De acordo com tempo disponível, faça as medidas das amostras em duplicata, usando a curva analítica.

5. Durante o procedimento já calcule a concentração de fluoreto em cada alíquota.

 6. Utilize a Tabela 3 como modelo para anotar os resultados.

* 1. **Determinação de fluoreto utilizando o método da adição de padrão**

1. Usando uma amostra de água de consumo já analisada anteriormente faça adições de 100 μL de solução padrão de fluoreto 3,0 mmol L-1, e meça o potencial após o equilíbrio.

3. Utilize a Tabela 4 como modelo para anotar os resultados.

**Tabelas de resultados:**

Tabela 3: Concentração de fluoreto para cada uma das alíquotas de água de torneira analisadas, concentração média da amostra, desvio padrão (dp) e desvio padrão relativo (dpr)

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Local da amostra de água (aluno) | alíquota |  [F-] mol L-1 | [F-] mg L-1 | média ± dp (dpr)(mg L-1) |
| Rua Catão Roxo, 100 Monte Alegre- RP | 123 | 3,16 x 10-53,02 x 10-53,25 x 10-5 | 0,600,570,62 | 0,60 ± 0,025 (4,2%)  |
| Água mineral (marca) |  |  |  |  |
| ... |  |  |  |  |

Tabela 4: Potencial obtido durante a análise de amostras de água de beber antes e após a adição de padrão de fluoreto (3,0 mmol L-1)

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Local da amostra de água (aluno) | Número daanálise | volume de padrão (µL) | E (mV)Alíquota 1 | E (mV)Alíquota 2 |
| Rua Catão Roxo, 100 Monte Alegre - RP | 1 | 0 |  |  |
| 2 | 100 |  |  |
| 3 | 200 |  |  |
| ... | ... |  |  |
| Água mineral .... | 1 | 0 |  |  |
| 2 | 100 |  |  |
| 3 | 200 |  |  |
| ... | ... |  |  |

PS. É melhor priorizar a análise de mais de uma amostra do que as duplicatas.

**3. RELATÓRIO**

1. Qual a concentração molar de cloreto no soro fisiológico de 0,9%?

2. Construa uma tabela com os dados da curva analítica e faça o gráfico. Forneça a equação da reta, e o coeficiente de correlação linear (r). Note que não estou pedindo R2 e sim ‘r’.

3. Insira na tabela os resultados de potencial das amostras, identificando cada uma delas\*.

4. Calcule a concentração de fluoreto para cada uma delas.

\* A identificação correta das amostras é imprescindível. Descreva exatamente o local de coleta das amostras ou apenas o bairro. Se for água mineral, identifique a marca e o valor de fluoreto relatado no rótulo, se houver.

5. avalie se as concentrações de fluoreto nas amostras analisadas estão de acordo com a legislação.

6. Construa o gráfico da adição de padrão e determine a concentração de fluoreto nas amostras analisadas.

7. Compare a concentração de fluoreto obtida pelos dois métodos utilizados (curva analítica e adição de padrão). Lembre-se que estes resultados devem ser muito próximos, pois ambos os métodos são muito bem estabelecidos.

8. Discuta se seu eletrodo está tendo uma resposta Nerstiana. Considere um desvio de até 10% como sendo aceitável.

**4. DESTINO DOS RESÍDUOS**

 Ao término do experimento todas as amostras com tampão e as soluções padrões que você preparou podem ser descartadas diretamente na pia uma vez que seu pH está próximo de 5 e não contém nenhuma substância nociva ao meio ambiente nas concentrações utilizadas.

**5. REFERÊNCIAS**

Harris, D. C., Análise Química Quantitativa, LTC editora, 6ª edição, 2005.

Skoog, West, Holler, Crouch, Fundamentos de Química Analítica, Tradução da 8ª edição, 2006.