



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA E FÍSICO-QUÍMICA
CURSO DE QUÍMICA BACHARELADO

MARILIA MOTA ALMEIDA

DETERMINAÇÃO DE FLUORETO EM ÁGUA PARA CONSUMO HUMANO POR
CROMATOGRAFIA IÔNICA

FORTALEZA

2022

MARILIA MOTA ALMEIDA

DETERMINAÇÃO DE FLUORETO EM ÁGUA PARA CONSUMO HUMANO POR
CROMATOGRÁFIA IÔNICA

Monografia apresentada ao Curso de Química Bacharelado da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Química com habilitação em Química Industrial.

Orientadora Pedagógica: Prof.^a. Dra. Ruth Maria Bonfim Vidal

Orientadora Profissional: Dra. Paula Luciana Rodrigues de Sousa

FORTALEZA

2022

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- A449d Almeida, Marília Mota.
Determinação de fluoreto em água para consumo humano por cromatografia iônica / Marília Mota Almeida. – 2022.
31 f. : il. color.
- Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Curso de Química, Fortaleza, 2022.
Orientação: Profa. Dra. Ruth Maria Bonfim Vidal.
Coorientação: Profa. Dra. Paula Luciana Rodrigues de Sousa.
1. Fluoretação. 2. Saúde bucal. 3. Cromatografia iônica. I. Título.

CDD 540

MARILIA MOTA ALMEIDA

DETERMINAÇÃO DE FLUORETO EM ÁGUA PARA CONSUMO HUMANO POR
CROMATOGRÁFIA IÔNICA

Monografia apresentada ao Programa de Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Química com habilitação em Química Industrial.

Aprovada em: ___/___/____.

BANCA EXAMINADORA

Prof.^a. Dra. Ruth Maria Bonfim Vidal (Orientadora Pedagógica)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Dra. Paula Luciana Rodrigues de Sousa (Orientadora Profissional)
Núcleo de Tecnologia e Qualidade Industrial do Ceará (NUTEC)

Dra. Geísa Vieira Vasconcelos
Núcleo de Tecnologia e Qualidade Industrial do Ceará (NUTEC)

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Iranilce e Paulo, e ao meu irmão, Gabriel, por sempre apoiarem e acreditarem em mim.

Ao meu companheiro de vida, Matheus Victor, por toda compreensão, apoio, e amor e por não me deixar desistir.

Aos meus amigos, Maria Daiane, Jessica Quinto, Rebeca Felipe e Vitor Costa que estiveram comigo durante a graduação. Obrigada pela amizade, apoio e incentivo de vocês.

À Dra. Paula Luciana, pela oportunidade de realizar o trabalho de conclusão de curso no NUTEC, pela paciência, pelos ensinamentos compartilhados.

À Professora Ruth Maria pelo carinho, conselhos e incentivos transmitidos.

Obrigada a todos que de alguma forma contribuíram direta ou indiretamente ao longo dessa jornada.

RESUMO

A concentração ideal de flúor em águas para consumo humano é crucial para prevenção de patologias. Avaliou-se o teor de flúor em 30 amostras de acordo com a legislação vigente, para verificar se a taxa de fluoreto se encontra adequada tanto para o consumo humano – faixa abaixo da máxima permitida, quanto para benefícios à saúde bucal da população – faixa acima do mínimo após fluoretação. Empregou-se o método de cromatografia iônica que respondeu adequadamente à pesquisa proposta, em excelente taxa de tempo, boa reprodutibilidade, alta resolução, eficiência e confiabilidade. Das 30 amostras analisadas, aproximadamente 56,7% das amostras de água encontram-se com o teor de íon fluoreto abaixo do intervalo recomendado para que haja benefícios à saúde. Dentre as amostras com nível inferior a $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$, 29,4% foram coletadas após o tratamento de fluoretação da água, evidenciando falhas no processo da rede de abastecimento público que devem ser sanadas para que esta água disponha de potencial apropriado para o controle de cárie dentária da população, destacando que se faz necessária a supervisão dos índices de fluoreto. Teores em níveis superiores ao recomendado pela legislação não foram observados, apresentando-se em 43,3% valores de fluoreto na faixa de um valor ideal.

Palavras-chave: fluoretação; saúde bucal; cromatografia iônica.

ABSTRACT

The ideal concentration of fluoride in water for human consumption is crucial for the prevention of pathologies. Fluoride content was evaluated in water samples that undergoing fluoridation treatment or not, according to current legislation to verify that the ion rate is suitable for both the consumption of below the maximum allowed, as for oral health benefits of the population range above the minimum after fluoridation. The ionic chromatography method was used that responded adequately to the proposed research, at excellent time rate, good reproducibility high resolution, efficiency and reliability. Of the 30 samples analyzed, approximately 56.7% of the water samples are with the fluoride ion content below recommended range for health benefits. Among the samples with a level below 0.5 mg.L^{-1} , 29.4% were collected after the water fluoridation treatment highlighting flaws in the public supply network process that must be correct so that this water has appropriate potential for the control of dental caries of the population, stressing that it is necessary to supervise fluoride indices. Levels higher than recommended by legislation were not observed, presenting in 43.3% fluoride values in the range of an ideal value.

Keywords: fluoridation; oral health; ionic chromatography.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	– Região hidrográfica do Atlântico Nordeste Oriental	13
Figura 2	– Mapa dos domicílios com abastecimento adequado – 2010	18
Figura 3	– Esquema de injeção automática	19
Figura 4	– Regiões de coleta das amostras nos 9 municípios do estado do Ceará	20
Figura 5	– Regiões de coleta das amostras em Fortaleza – CE	21
Figura 6	– Sistema cromatográfico utilizado para determinação de fluoreto	23
Figura 7	– Curva de calibração para a determinação de fluoreto	25
Figura 8	– Amostras fluoretadas em bairros de Fortaleza	28
Figura 9	– Amostras não-fluoretadas em bairros de Fortaleza	28
Figura 10	– Amostras fluoretadas em municípios do Ceará	29
Figura 11	– Amostras não-fluoretadas em municípios do Ceará	29

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Amostras coletadas em municípios do estado do Ceará – Exceção Fortaleza.	21
Tabela 2 – Amostras coletadas em Fortaleza – CE	22
Tabela 3 – Condições cromatográficas utilizadas na determinação de fluoreto	23
Tabela 4 – Dados da curva de calibração	24
Tabela 5 – Amostras fluoretadas	27
Tabela 6 – Amostras não fluoretadas	27

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANA	Agência Nacional de Águas
Cagece	Companhia de Água e Esgoto do Ceará
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
ETA	Estações de Tratamento
EUA	Estados Unidos da América
FINSOCIAL	Fundo de Investimento Social
FUNASA	Fundação Nacional de Saúde
GM/MS	Gabinete do Ministro/ Ministério da Saúde
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IC	Cromatografia Iônica
INAN	Instituto Nacional de Alimentação e Nutrição
IPECE	Instituto de Pesquisa e Estratégia Econômica do Ceará
PA	Padrão Analítico
SB Brasil	Saúde Bucal Brasil
SESP	Secretaria de Estado de Segurança Pública

LISTA DE SÍMBOLOS

® Marca Registrada

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
2	OBJETIVOS	14
2.1	Objetivo Geral	14
2.2	Objetivos Específicos	14
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
3.1	O Flúor	14
<i>3.1.1</i>	<i>Aspectos Gerais</i>	14
<i>3.1.2</i>	<i>Toxicidade</i>	15
3.2	Flúor em água para consumo	16
<i>3.2.1</i>	<i>Breve histórico da fluoretação</i>	16
<i>3.2.2</i>	<i>Fluoretação no Ceará</i>	17
3.3	Cromatografia de íons	18
4	MATERIAIS E MÉTODOS	20
4.1	Materiais e reagentes	20
4.2	Equipamento	23
4.3	Condições experimentais	23
<i>4.3.1</i>	<i>Preparo da solução supressora</i>	24
<i>4.3.2</i>	<i>Preparo da fase móvel</i>	24
4.4	Preparo da curva de calibração	24
4.5	Preparo das amostras	25
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	25
5.1	Curva de calibração	25
5.2	Teor de Flúor	26
6	CONCLUSÃO	28
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	29

1 INTRODUÇÃO

A água é o principal meio de exposição ao flúor, pois em todos os seus tipos, esse constituinte é um de seus elementos naturais presentes, apresentando diferentes concentrações. Em determinadas regiões do leste da África, por exemplo, chega a apresentar 2800 mg.L^{-1} (APAMBIRE, BOYLE, MICHEL, 1997). Na água para consumo humano, a fluoretação é utilizada para a redução de cáries dentárias, mas suas concentrações ideais dependem da temperatura média local. A fluorose dentária pode ocorrer quando o flúor excede os níveis recomendados para o consumo humano, visto que, sua ingestão crônica pode gerar alterações permanentes nos ossos, denominada de fluorose esquelética (SOUZA, 2007).

Em 1945 os Estados Unidos da América (EUA) foi o primeiro país a fazer o uso da fluoretação da água, seguido da Suécia e Alemanha em 1952. Em 31 de outubro de 1953, a cidade de Baixo Guandu, no Espírito Santo, foi o primeiro município brasileiro a adotar a fluoretação da água de abastecimento público. Entretanto, somente na década de 70, o Congresso Nacional aprovou a Lei nº 6050, regulamentada pelo Decreto nº 76870 de 22 de dezembro de 1975, estabelecendo que estações de tratamento (ETA) devem utilizar os métodos e processos de fluoretação de acordo com os padrões e normas do Ministério da Saúde (FUNASA, 2012).

No Brasil 15,6% dos domicílios utilizam exclusivamente água subterrânea, 77,8% a rede de abastecimento público de água e 6,6% outras formas de abastecimento (IBGE, 2002). Uma parte da população, que possui a rede de abastecimento de água, utiliza a água subterrânea como uso complementar dos mananciais superficiais (CONEJO, COSTA, ZOBY, 2007).

O Ceará possui 184 municípios, totalizando em 91% de sua área inserido na região hidrográfica chamada de Atlântico Nordeste Oriental, sendo esta região caracterizada por seis estados, os quais possuem rios que deságuam no Oceano Atlântico, representados na Figura 1.

Apresenta 118 reservatórios de regularização de recursos hídricos superficiais, que são banhados pelas bacias do alto médio do Jaguaribe e principalmente pelos açudes Castanhão, Orós e Banabuiú, sendo que as águas subterrâneas abastecem 35% do total de municípios do Estado (ANA, 2010).

Figura 1: Região hidrográfica do Atlântico Nordeste Oriental.



Fonte: ANA, 2015. Adaptado.

O Nordeste brasileiro é abastecido tanto por reservatórios artificiais quanto por reservatórios subterrâneos. Este último contabiliza grande disponibilidade em função de diversos fatores relacionados intrinsecamente ao seu clima semiárido, que fazem com que as águas superficiais evaporem com mais facilidade e que ocorra menos precipitações e apesar do elevado potencial hídrico de seus aquíferos subterrâneos, o monitoramento qualitativo e quantitativo de suas águas está sujeito a inúmeras variáveis, dificultando o levantamento de dados fundamentais para o seu uso adequado (ANA, 2019).

O ministério da saúde, através da Portaria GM/MS 888 de 4 de maio de 2021 que altera o anexo XX da Portaria de Consolidação PRC nº 5 de 28 de setembro de 2017, estabelece que a qualidade da água para consumo humano deve seguir determinados padrões de potabilidade, um deles é que a concentração de íons fluoretos seja de no máximo $1,5 \text{ mg.L}^{-1}$ na água.

Diante disso, o presente trabalho tem como objetivo determinar a concentração de íons fluoreto em fontes hídricas subterrâneas coletadas em diferentes regiões do estado do Ceará utilizando a cromatografia iônica para a sua quantificação.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Determinar o teor de fluoreto das águas utilizadas para consumo humano no estado do Ceará a partir da determinação do íon fluoreto através da técnica de cromatografia de íons.

2.2 Objetivos Específicos

- Obtenção de uma curva de calibração do íon fluoreto no cromatógrafo de íons;
- Analisar 30 amostras de água utilizadas para consumo humano no estado do Ceará;
- Verificar a influência do tratamento da água no teor de fluoreto obtido nas amostras.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 O Flúor

3.1.1 Aspectos gerais

O flúor é o 13º elemento mais abundante no solo e o 15º no mar. Possui baixa energia de dissociação e alta afinidade eletrônica, fazendo com que tenha grande atração por metais bi e tri valentes, como o manganês, ferro e cálcio, o que favorece sua fixação nos organismos vivos. Por ser o elemento mais reativo dos íons carregados negativamente, dificilmente é encontrado em sua forma pura na natureza, mas sim em compostos fluoretados (FUNASA, 2012).

O flúor puro não é obtido facilmente, ele é produzido pela eletrólise de uma mistura anidra fundida de fluoreto de potássio e fluoreto de hidrogênio a 75 °C, com um anodo de carbono. Nessa forma molecular, apresenta-se como um gás quase incolor e muito reativo. Na crosta terrestre é encontrado em muitos minerais, como a fluorita (CaF_2), criolita (Na_3AlF_6) e a fluorapatita ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$) (ATKINS, JONES, LAVERMAN, 2018).

Os fluoretos são amplamente distribuídos na atmosfera através das poeiras de solos fluoretados e de gases emitidos devido a atividades vulcânicas. Na superfície terrestre, sua concentração varia entre 20 à 500 mg.L^{-1} e aumenta nas camadas mais profundas, chegando a

8500 mg.L⁻¹, conferindo uma maior concentração às águas subterrâneas (MAGALHÃES, 2018).

3.1.2 Toxicidade

O flúor é um constituinte comum de águas subterrâneas, sua ingestão excessiva ou sua ausência deve ser acompanhada por órgãos públicos como estratégia de saúde pública. Quantidades adequadas deste mineral são indispensáveis prevenção de doenças.

Seu uso resulta em efeitos favoráveis quando é associado a baixas concentrações, todavia, em concentrações elevadas em água potável ou oriunda de outras fontes, pode acarretar a diversos efeitos adversos relacionados com o nível de absorção e o período no qual houve exposição (FAWELL, 2006). Estima-se que em torno de 200 milhões de pessoas em todo o mundo bebem água com concentração de flúor maior que 1,5 mg.L⁻¹ todos os dias (MUDZIELWANA, GITARI, 2021).

Uma elevada fração de pessoas com problemas de saúde decorridos da toxicidade de flúor pelo uso de águas subterrâneas vem crescendo consideravelmente em muitos países em desenvolvimento, como Argélia, Argentina, Bangladesh, Brasil, Chile, China, Etiópia, entre outros (BHATTACHARYA, 2020).

Níveis muito baixos de flúor, cerca de 0,1 mg, geralmente é associado a altos níveis de cárie dentária, enquanto níveis muito elevados, até 10 mg, frequentemente é associada à fluorose dentária observada em adultos que, quando crianças, foram submetidos a elevadas concentrações de flúor, levando hipomineralização do esmalte dentário (FAWELL, 2006). Na Índia, estudos estimaram que crianças tiveram uma ingestão diária de flúor entre 20 mg a 120 mg por 10 a 15 anos, o que resultou na fluorese dentária (CHAKRABORTI, 2016).

Outra condição relacionada ao acúmulo de flúor no organismo é chamada de fluorose esquelética, a qual afeta os ossos, deixando-os frágeis, podendo ainda apresentar disfunções nas articulações. A manifestação dessa disfunção só é observada na fase adulta (CHAKRABORTI, 2016).

Estudos laboratoriais evidenciam que o flúor pode acumular-se nos tecidos cerebrais, lesando o sistema nervoso central, prejudicando o desenvolvimento neurológico em crianças (DOS SANTOS DOMINGOS, 2018).

A quantidade de flúor ingerida na água possui maior concentração se comparada com a outras fontes, como vegetais ou camarões e sua toxicidade é observada de acordo com a absorção que ocorre via trato gastrointestinal (DOS SANTOS DOMINGOS, 2018).

A alta concentração de flúor em águas subterrâneas decorre de inúmeras razões, as quais podem ser de origem natural, como provindas do intemperismo de rochas de atividade vulcânica (RAJMOHAN, 2017), devido à lixiviação de vários minerais, como a fluorita ou grupos de micas (CHAKRABORTI, 2016), podem derivar de atividades industriais, como o uso de fertilizantes fosfatados no solo durante a atividade agrícola, levando à toxicidade dos lençóis freáticos (RAJMOHAN, 2017).

As principais áreas com concentrações elevadas de flúor estão localizadas em regiões áridas e semiáridas as quais possuem uma decomposição acelerada de materiais geológicos (intemperismo químico) (RANGO, 2014).

3.2 Flúor em água para consumo

3.2.1 Breve histórico da fluoretação

Em 1911, o cirurgião dentista McKay, residente de Colorado Spring, EUA, observou que as crianças que moravam na região apresentavam dentes com manchas esbranquiçadas ou marrons, conhecida como fluorose, e que as de cidades vizinhas não apresentavam essas manchas. Intrigado com isso, ele comparou alguns aspectos entre essas diferentes regiões, como condições climáticas e hábitos alimentares, e percebeu que a única diferença era a água ingerida. Em 1928, McKay sugeriu que alguma substância presente na água seria a responsável não só por causar as manchas nos dentes, como também era capaz de reduzir essas cáries (FUNASA, 2012).

Churchill, em 1931, acidentalmente descobriu, analisando a água de Bauxite, uma cidade com alto índice de fluorose dentária, que a concentração de flúor presente nela era de 13,7 mg.L⁻¹. Então, McKay e Churchill começaram a trabalhar em conjunto para tentar estabelecer uma concentração de flúor ideal na prevenção de cáries e fluorose dentária. Sete anos depois, um outro pesquisador, Dean, ao comparar os dados de 21 cidades de vários estados, sugeriu a concentração de 1 mg.L⁻¹ de flúor, com pequenas variações devido as diferenças climáticas de cada região (SANTOS, 2017).

Após isso, a fluoretação das águas de abastecimento público foi iniciada por volta de 1945 nos EUA e Canadá, nas cidades de Grand Rapids, em Michigan e Newburgh, no Estado de Nova York e em Brantford, província de Ontário. No Brasil, iniciou em Baixo Guandu, Espírito Santo, em 1953, seguido de Marília, município de São Paulo, e de Taquara, Rio Grande do Sul, em 1956 e 1957, respectivamente (MÁRIO JÚNIOR, NARVAI, 2011).

Por meio da Lei Federal nº 6050, regulamentada pelo Decreto Federal nº 76872 de 22 de dezembro de 1975, a fluoretação no Brasil passou a ser obrigatória onde existia estação de tratamento de água. O financiamento partiu da Fundação SESP, que elaborou o projeto de Fluoretação das Águas de Abastecimento Público em convênio com o Instituto Nacional de Alimentação e Nutrição (INAN), neste mesmo ano. Na década seguinte, o FINSOCIAL do Banco Nacional de Habitação, foi quem deu continuidade ao incentivo do projeto (ROSSI, MOREIRA, BARROS, 2020).

Com isso, durante as décadas de 70 e 80, a cobertura da água fluoretada nacional passou de 3,3 para 62 milhões de habitantes. Na década de 1990 o crescimento foi muito baixo, isso se deu devido à ausência de políticas de financiamento à fluoretação. Já entre 2000 e 2008 houve a retomada da expansão da fluoretação, onde a taxa de cobertura foi para 76,36%, ficando entre uma das mais altas entre os países mais populosos. Essa retomada só ocorreu devido ao apoio e reivindicação de todas as entidades odontológicas, da área de saneamento e de saúde pública do Brasil (ROSSI, MOREIRA, BARROS, 2020).

Nos anos de 2003 e 2010, foram feitos dois levantamentos nacionais sobre saúde bucal, o Projeto SB Brasil 2003 e Projeto SB Brasil 2010. Os resultados obtidos ajudaram na elaboração de um banco de dados, no qual revelaram uma melhora na saúde bucal da população brasileira, tanto em crianças como em adultos, somente a de idosos que permaneceram a mesma nesse período. No ano de 2020 haveria o Projeto SB Brasil 2020, que daria continuidade a esses levantamentos, no entanto, devido a pandemia de COVID-19, foram suspensas temporariamente (BRASIL, 2019).

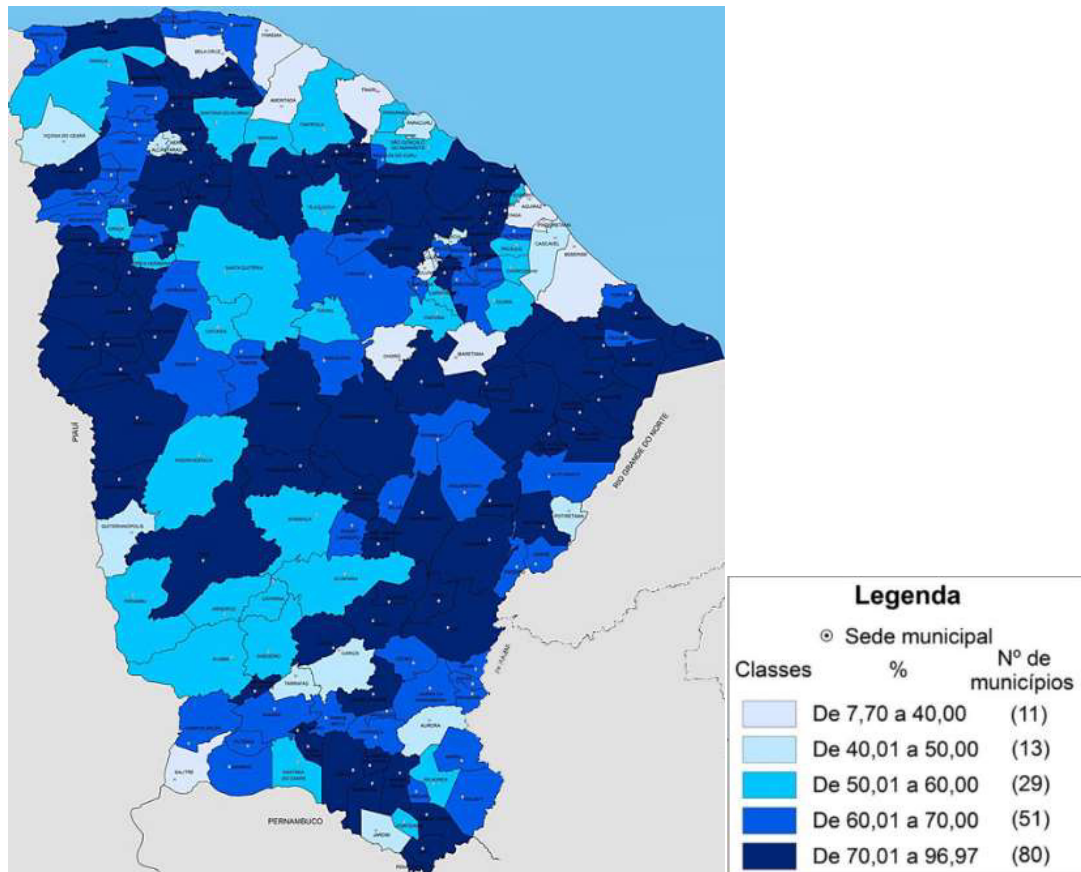
3.2.2 Fluoretação no Ceará

O Ceará, segundo o IBGE (2020), tem uma população estimada de 9.187.103 habitantes em uma área territorial de 148.894.442 km², com o clima predominantemente semiárido, onde as temperaturas variam entre 26 e 30 °C. Segundo a Cagece, dos 184 municípios do estado, 152 deles possuem cobertura de abastecimento de água adequado, atingindo 98% de lares e de instituições públicas e privadas (CAGECE, 2022).

A fluoretação da água no Ceará foi iniciada pela Fundação Sesp, atual Funasa, nos municípios de Sobral e Quixeramobim. Na capital, a adição de flúor na água só começou entre os anos de 1983 e 1986, em convênio da Companhia Estadual de Saneamento com o governo federal, entretanto, em 1986 a fluoretação foi interrompida e só voltou a funcionar no em 1989,

com o apoio do Programa Nacional de Prevenção à Cárie Dental, promovida pelo Ministério da Saúde, e desde então não houve mais interrupções no sistema (BOTTO, 2007). A Figura 2 mostra o número de municípios que possuem abastecimento adequado no Ceará, segundo o Instituto de Pesquisa e Estratégia Econômica do Ceará (IPECE).

Figura 2: Mapa dos domicílios com abastecimento adequado – 2010.



Fonte: Instituto de Pesquisa e Estratégia Econômica do Ceará – IPECE.

As principais técnicas comumente utilizadas para determinação de flúor são: análises por eletrodos de íons seletivo e colorimetria (FAWELL, 2006). Recentemente, uma das técnicas que tem sido amplamente empregada é a cromatografia de íons.

3.3 Cromatografia de íons

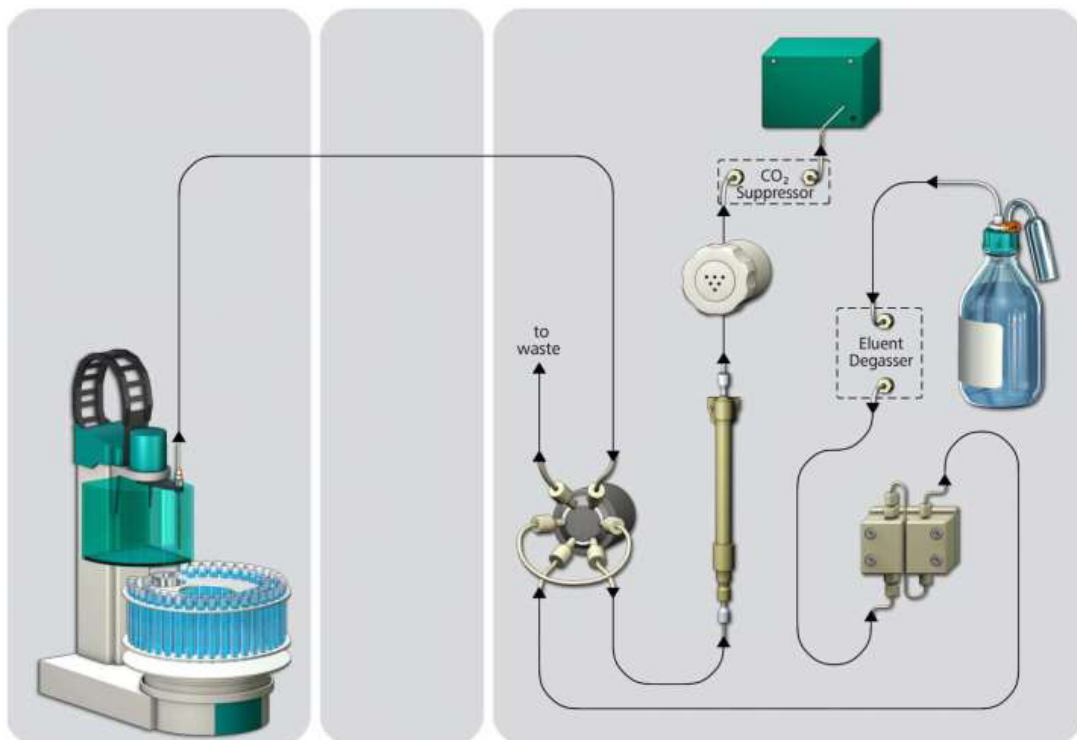
A cromatografia é uma técnica analítica utilizada para a determinação quantitativa e qualitativa de compostos químicos em amostras. Esta técnica é aplicada em diversas determinações de espécies iônicas em função de sua alta sensibilidade e seletividade e por empregar reagentes não perigosos (FAWELL, 2006), podendo envolver diferentes mecanismos

de separação ou combinação para a especiação, os quais podem ser: exclusão de íons, partição, troca iônica, entre outros (MARQUES, 1999).

A cromatografia apresenta o uso de duas fases: fase estacionária, uma coluna ou uma superfície plana, e a fase móvel, responsável por carregar as amostras até a coluna. No caso da cromatografia de íons, é na fase móvel que ocorre uma troca iônica entre os componentes da mistura. O solvente utilizado para o preparo da fase móvel durante a análise é chamado de eluente (SKOOG *et al*, 2005). Soluções aquosas de hidróxidos, carbonatos e carbonatos ácidos são frequentemente utilizadas para constituir um sistema de coluna com troca aniônica acoplada a uma coluna supressora para reduzir a condutividade do eluente e aumentar a do analito, conferindo maior sensibilidade ao sistema. (MARQUES, 1999).

Assim, quando a fase móvel é injetada na coluna, os compostos que tiverem maior interação com a fase estacionária serão eluídos posteriormente aos compostos que possuem menor interação com a coluna (NASCIMENTO *et al*, 2018). A Figura 3 mostra um esquema de injeção automática do método de cromatografia de íons.

Figura 3: Esquema de injeção automática.



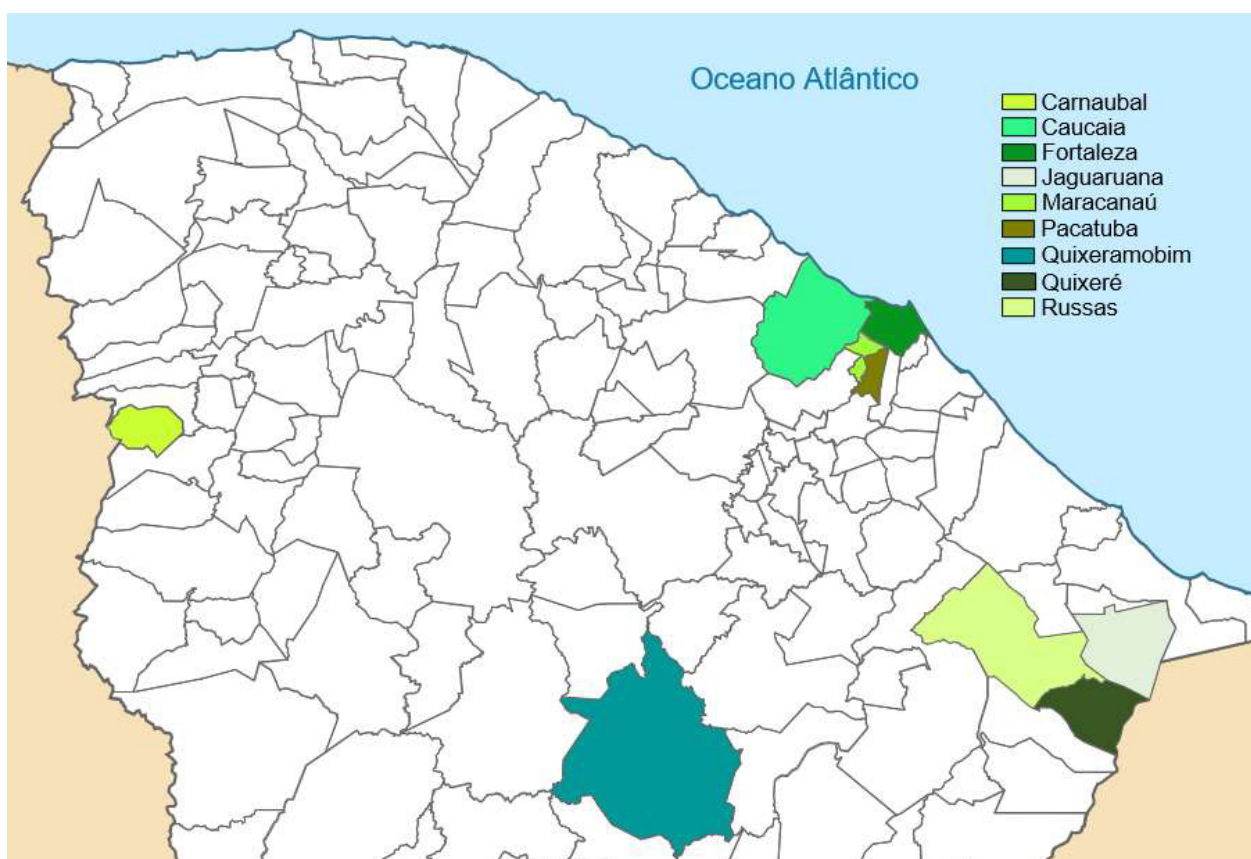
Fonte: Metrohn, 2010.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais e reagentes

Para realização desse estudo foram coletadas 30 amostras de água que são utilizadas para consumo humano em nove regiões do estado do Ceará, especificadas na Figura 4. Para a coleta das amostras, primeiramente deixou-se a água escoar por mais ou menos três minutos, para a eliminação da água que estava no cano, em seguida, a água foi coletada em um recipiente limpo e armazenou-a em um freezer na temperatura de 2 a 8°C, até o momento da análise (ANA, 2011). Das amostras analisadas, 16 passaram pelo tratamento de fluoretação e 14 não sofreram nenhum tipo de tratamento. Todo o preparo das amostras e análises das mesmas foram realizados no Laboratório de Química Ambiental (LQA) do Núcleo de Tecnologia e Qualidade Industrial do Ceará (NUTEC).

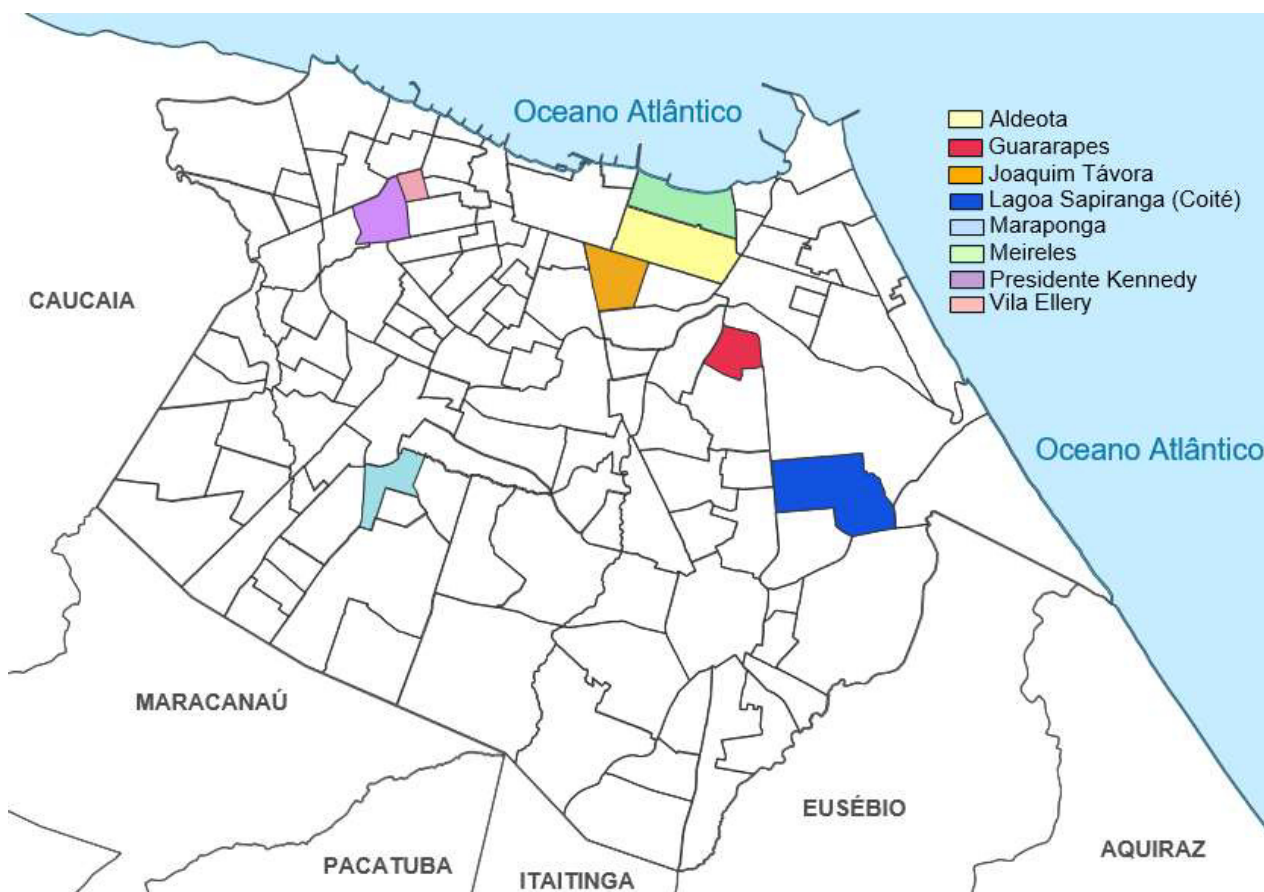
Figura 4: Regiões de coleta das amostras nos 9 municípios do estado do Ceará.



Fonte: Autora.

Das 30 amostras de água, 17 foram coletadas em bairros do município de Fortaleza, como mostra a Figura 5. A Tabela 1 descreve as 13 amostras dos demais municípios, evidenciando se houve tratamento ou não. A tabela 2 descreve as 17 amostras coletadas nos bairros do município de Fortaleza.

Figura 5: Regiões de coleta das amostras em Fortaleza – CE.



Fonte: Autora.

Tabela 1: Amostras coletadas em municípios do estado do Ceará – Exceção Fortaleza.

Município	Bairro	Tratamento
Jaguaruana	Zona Rural	Não realizado
Jaguaruana	Zona Rural	Não realizado
Jaguaruana	Zona Rural	Não realizado
Russas	Zona Rural	Não realizado
Russas	Zona Rural	Não realizado
Pacatuba	Zona Rural	Não realizado
Caucaia	Jurema	Não realizado
Quixeramobim	Zona Rural	Não realizado

Caucaia	Icarai II	Realizado
Maracanaú	Industrial	Realizado
Caucaia	Parque Leblon	Realizado
Carnaubal	Zona Rural	Realizado
Quixeré	Zona Rural	Realizado

Fonte: Autora.

Tabela 2: Amostras coletadas em Fortaleza – CE.

Bairro	Tratamento
Meireles	Não realizado
Meireles	Não realizado
Guararapes	Não realizado
Maraponga	Não realizado
Vila Ellery	Não realizado
Joaquim Távora	Não realizado
Aldeota	Realizado
Aldeota	Realizado
Aldeota	Realizado
Aldeota	Realizado
Aldeota	Realizado
Aldeota	Realizado
Aldeota	Realizado
Aldeota	Realizado
Aldeota	Realizado
Presidente Kennedy	Realizado
Lagoa Sapiranga (Coité)	Realizado

Fonte: Autora.

Os reagentes utilizados para as análises foram o Ácido Sulfúrico (H_2SO_4), Carbonato de Sódio (Na_2CO_3) e Bicarbonato de Sódio ($NaHCO_3$), todos com o grau de pureza analítico, fornecidos pela Merck. Para o preparo das soluções foi utilizada água ultrapura obtida pelo sistema de purificação Milli-Q®.

Foram utilizados filtros do tipo seringa com porosidade de 0,45 μm , seringas de 10 mL para a filtração das amostras e *vials* com tampa para o armazenamento das amostras para a leitura no cromatógrafo.

4.2 Equipamento

O sistema cromatográfico utilizado no presente estudo como mostra a Figura 4, é composto por um cromatógrafo IC 883 PLUS da Metrohn, acoplado com uma coluna Metrosep A Supp 5 150/4.0, a qual tem como fase estacionária uma composição de álcool polivinílico com grupos quaternários de amônio, e uma pré-coluna Metrosep Supp A 4/5 Guard 4.0. Adicionalmente, tem-se um amostrador automático, 863 Compact Autosampler, onde os *vials* com as amostras são posicionadas para análise. Para a determinação de fluoreto (F⁻) utilizou-se o modo de eluição isocrático, no qual a concentração da fase móvel é sempre constante.

Figura 6: Sistema cromatográfico utilizado para determinação de fluoreto.



Fonte: Metrohn, 2010.

4.3 Condições experimentais

As condições cromatográficas utilizadas encontram-se na Tabela 3.

Tabela 3 – Condições cromatográficas utilizadas na determinação de fluoreto.

Solução Supressora	Solução de Ácido Sulfúrico 500 mM
Eluente	Solução de Carbonato de Sódio 3,2 mM e Bicarbonato de Sódio 1,0 mM
Fluxo	0,7 mL/min
Pressão	8 – 9 Mpa
Volume de injeção	100 µL
Tempo de Corrida	20 min
Detector	Condutivímetro

Fonte: Autora.

4.3.1 Preparo da solução supressora

Para o preparo da solução supressora de ácido sulfúrico 500 mM utilizou-se o ácido sulfúrico PA, água ultrapura, um balão volumétrico de 1000 mL e uma pipeta volumétrica de 25 mL. Com o auxílio da pipeta volumétrica transferiu-se 25 mL de ácido sulfúrico para o balão volumétrico, o qual já estava com um pouco de água deionizada, e aferiu-se com água deionizada.

4.3.2 Preparo da fase móvel

A fase móvel utilizada é composta por uma solução de carbonato de sódio 3,2 mM e bicarbonato de sódio 1,0 mM. Para isso, em uma balança analítica pesou-se em um becker 0,678 g de carbonato de sódio, e em outro 0,168 g de bicarbonato de sódio. Ambos foram dissolvidos em água deionizada e transferiu-se para o balão volumétrico de 2000 mL, aferindo-o com água deionizada.

4.4 Preparo da curva de calibração

Para a obtenção da curva de calibração foi utilizado o padrão de fluoreto adquirido junto a Sigma Aldrich e preparou-se as diluições nas concentrações de 0,1; 0,5; 1,0; 2,5 e 5,0 mg.L⁻¹, mostradas na Tabela 2. Prepara-se uma curva de calibração do analito em solvente puro (padronização externa), com no mínimo 5 concentrações, para que o resultado encontrado das amostras possa ser interpretado a partir de concentrações conhecidas.

Tabela 4: Dados da curva de calibração.

Padrão (mg.L ⁻¹)	Áreas de pico (μS.min.cm ⁻¹)
0,1	0,133
0,5	0,622
1,0	1,322
2,5	3,685
5,0	7,665
Desvio padrão relativo	3,2513%

Fonte: Autora

4.5 Preparo das amostras

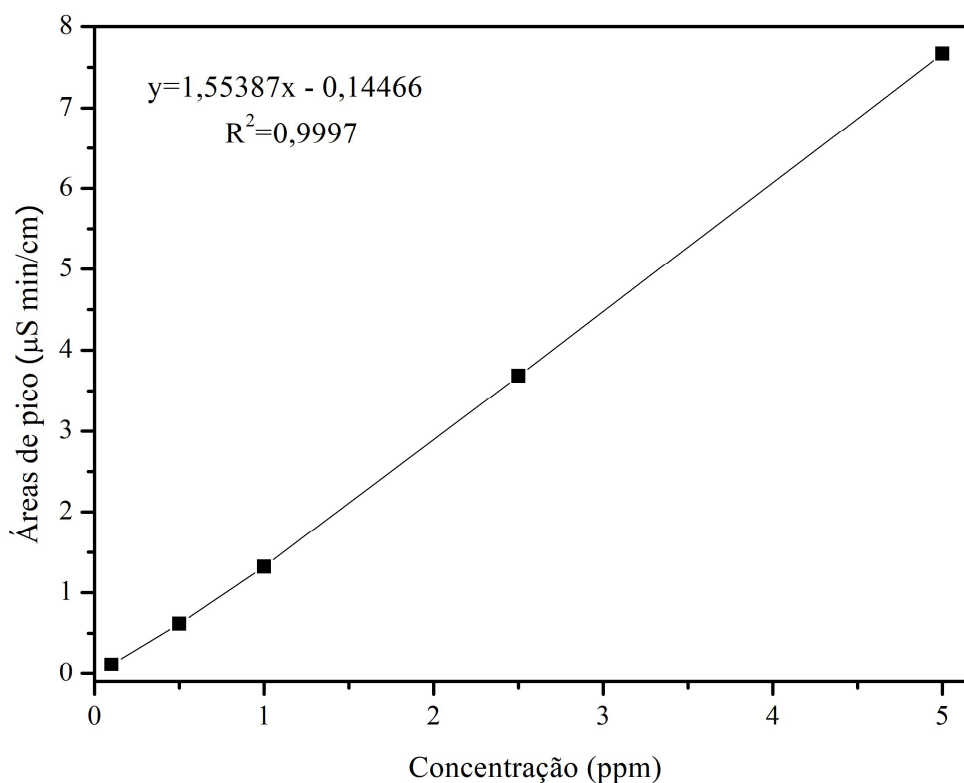
As amostras de água utilizadas foram filtradas conforme a metodologia indicada pela Metrohm, com filtros de porosidade de 0,45 μm diretamente nos *vials* e em seguida foram levadas para serem injetadas no cromatógrafo.

5 RESULTADOS DE DISCUSSÃO

5.1 Curva de calibração

A Figura 7 ilustra a curva de calibração obtida, bem como a equação da curva e o coeficiente de correlação (R^2). O valor de R^2 próximo a 1 indica uma boa correlação linear entre as medidas e consequente confiabilidade das diluições.

Figura 7: Curva de calibração para a determinação de fluoreto.



Fonte: Autora.

5.2 Teor de Flúor

Todas as amostras coletadas obtiveram concentrações de fluoreto abaixo de 1,5 mg.L⁻¹, que é o máximo determinado pelos padrões de potabilidade estabelecidos na PRC nº 888 de 4 maio de 2021, o mínimo permitido é de 0,5 mg.L⁻¹.

As amostras coletadas que receberam o tratamento, somente duas de Fortaleza não atingiram o mínimo permitido, das quatro amostras tratadas de outros municípios do Ceará, somente uma está dentro dos padrões permitidos.

Das 14 amostras, tanto de Fortaleza como de outros municípios do Ceará que não foram tratadas, somente duas estão dentro dos padrões de potabilidade.

As figuras 8 e 9 mostram as variações de concentração em mg.L⁻¹ encontradas nas amostras tratadas e não tratadas dos bairros de Fortaleza, e as figuras 10 e 11 de outros municípios do Ceará.

A cárie dentária geralmente está associada a baixos níveis de flúor, cerca de 0,1mg, enquanto que elevados níveis, até 10mg, está relacionada à fluorose dentária, que pode levar à hipomineralização do esmalte dentário (FAWELL, 2006).

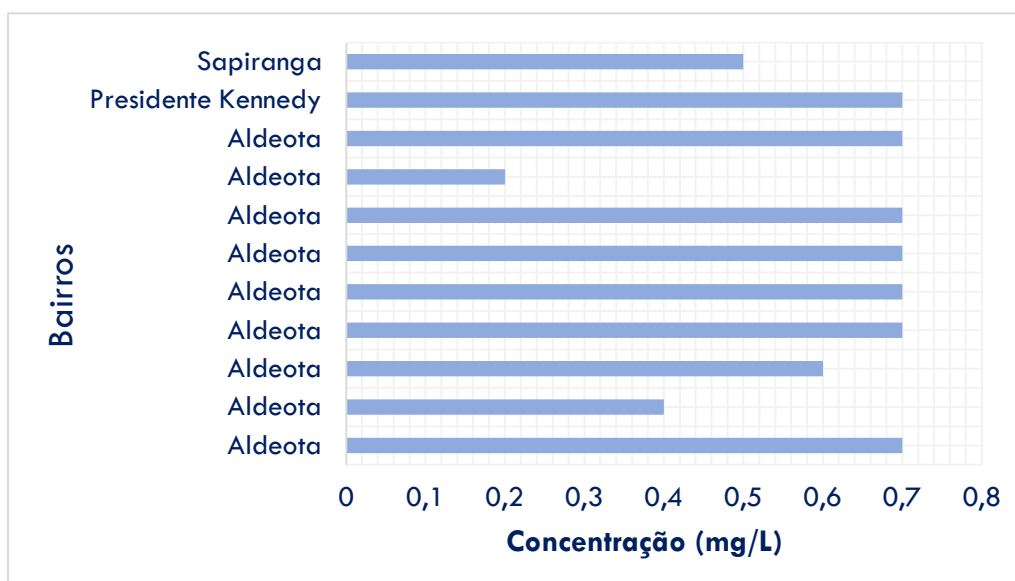
Dessa forma, os baixos índices de fluoreto nas amostras de água analisadas comprometem a manutenção da saúde bucal dos seus consumidores, tendo em vista que as concentrações de fluoreto dentro dos parâmetros estabelecidos promovem a redução dos índices de cárie aos seus usuários por causa da ação bactericida desse íon combinado ao sistema dentário.

Algumas amostras evidenciaram que, apesar de tratadas, as mesmas possuem uma quantidade inferior à fração que favorece a saúde dos ossos e dos esmaltes dentários (WOOD, 1974). Sabe-se que a fluoretação da água é uma importante tecnologia de manutenção da saúde pública populacional, porém, para que essa medida seja eficaz na prevenção de doenças bucais, é necessário que haja um monitoramento de forma contínua e ininterrupta. Inclusive, há relatos de que este é um processo dependente do tempo, já que a exposição às concentrações adequadas de fluoreto deve ser feita por, no mínimo, cinco anos, a fim de garantir o máximo benefício preventivo à população (CRUZ; NARVAI, 2018).

Considerando todas as capitais e o Distrito Federal, no Brasil, os teores ótimos de fluor em água tratada varia de 0,6 a 0,8mg.L⁻¹, isso para melhor benefício da saúde bucal, impedindo a cárie e a fluorose dentária (FRAZÃO, 2011).

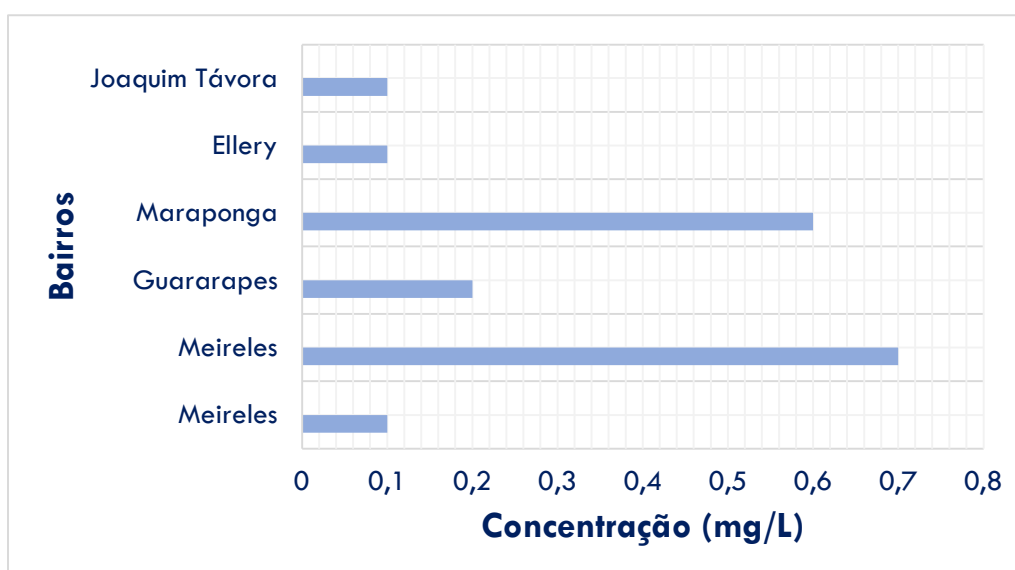
Portanto, os teores de fluoreto nas águas tratadas obtidos no presente estudo indicam a possibilidade de um monitoramento precário dos níveis desse íon nas amostras, principalmente em outros municípios do estado, de águas analisadas pelas instituições competentes, interferindo, assim, nos índices abaixo daqueles recomendados pelo órgãos regulamentadores.

Figura 8: Amostras fluoretadas em bairros de Fortaleza



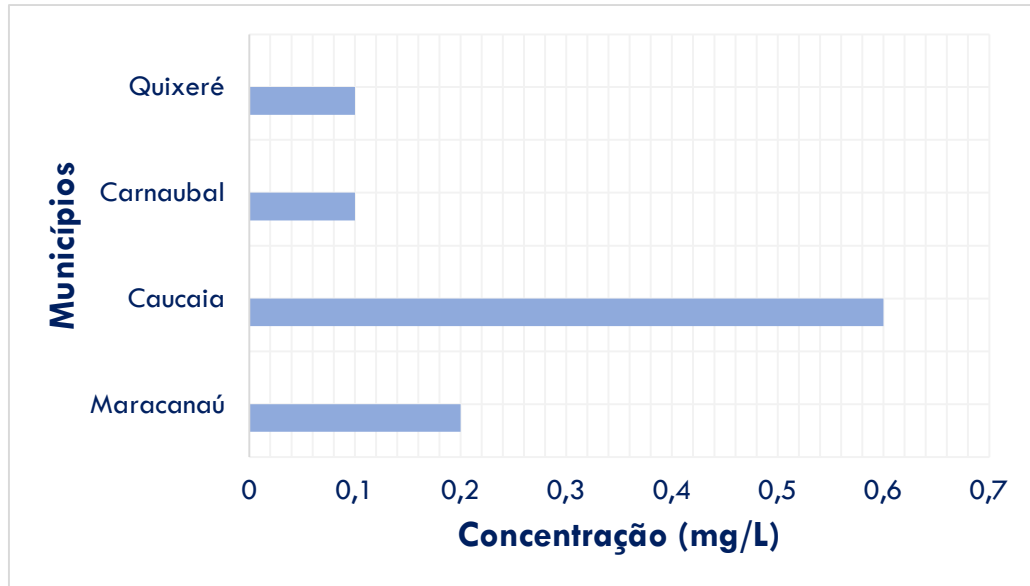
Fonte: Autora.

Figura 9: Amostras não-fluoretadas em bairros de Fortaleza



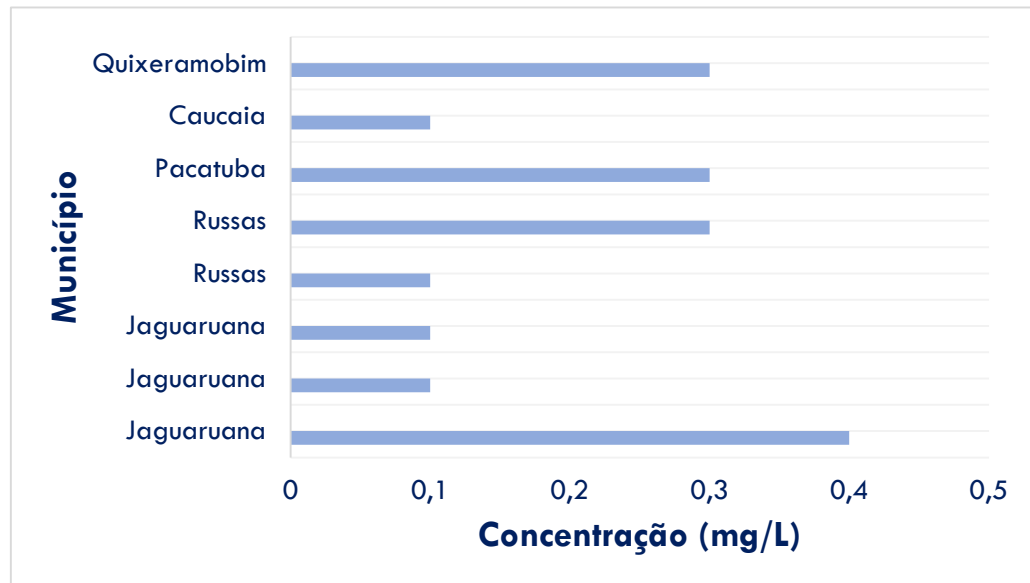
Fonte: Autora.

Figura 10: Amostras fluoretadas em municípios do Ceará



Fonte: Autora.

Figura 11: Amostras não-fluoretadas em municípios do Ceará



Fonte: Autora.

6 CONCLUSÃO

Verificou-se que o método utilizado respondeu adequadamente aos processos analíticos de detecção de íons em água ou em soluções aquosas diluídas, em excelente taxa de tempo, boa reprodutibilidade, alta resolução, eficiência e confiabilidade.

Das 30 amostras analisadas, aproximadamente 56,7% das amostras de água encontram-se com o teor de íon fluoreto abaixo do intervalo recomendado para que haja benefícios à saúde conforme consta na literatura.

Dentre as amostras com nível inferior a $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$, 29,4% foram coletadas após o tratamento de fluoretação da água, evidenciando falhas no processo da rede de abastecimento público que devem ser sanadas para que esta água disponha de potencial apropriado para o controle de cárie dentária da população.

Teores em níveis superiores ao recomendado pela legislação não foram observados, apresentando-se em 43,3% valores de fluoreto na faixa de um valor ideal que corroboram com a literatura. No entanto, 30% das amostras coletadas que eram de áreas rurais obtiveram valores abaixo do ideal, mesmo as que passaram pelo tratamento de fluoretação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS (BRASIL). Atlas Brasil: abastecimento urbano de água- resultados por estado. 2010. Brasília: ANA: Engecorps/Cobrape, 2010.

AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS (BRASIL). Conjuntura dos recursos hídricos: informe 2015. Brasília: ANA, 2015.

AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS (BRASIL). Conjuntura dos recursos hídricos no Brasil 2019: informe anual. Brasília: ANA, 2019.

APAMBIRE, W. B.; BOYLE, D. R.; MICHEL, F. A. Geochemistry, genesis, and health implications of fluoriferous groundwaters in the upper regions of Ghana. **Environmental geology**, v. 33, n. 1, p. 13-24, 1997.

ATKINS, P.; JONES, L.; LAVERMAN, L. Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente. 7. ed. Porto Alegre: Bookman, 2018.

BHATTACHARYA, P. et al. Health risk assessment of co-occurrence of toxic fluoride and arsenic in groundwater of Dharmanagar region, North Tripura (India). **Groundwater for Sustainable Development**, v. 11, p. 100430, 2020.

BOTTO, C. M. F. L. **Análise do Teor de Flúor nas águas de abastecimento público do Ceará**. 2007. 100 f. Dissertação (Mestrado em Odontologia) – Programa de Pós Graduação em Odontologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2007.

BRASIL. MINISTÉRIO DA SAÚDE (MS). SECRETARIA DE ATENÇÃO PRIMÁRIA À SAÚDE. DEPARTAMENTO DE SAÚDE DA FAMÍLIA. COORDENAÇÃO GERAL DE SAÚDE BUCAL. **SB Brasil 2020 Pesquisa Nacional de Saúde Bucal: Projeto Técnico**. 2019.

CHAKRABORTI, D. et al. Fate of over 480 million inhabitants living in arsenic and fluoride endemic Indian districts: Magnitude, health, socio-economic effects and mitigation approaches. **Journal of Trace Elements in Medicine and Biology**, v. 38, p. 33-45, 2016.

CONEJO, J. G. L.; COSTA, M.P. da; ZOPY, J.L.G. Panorama do Enquadramento dos corpos d'água do Brasil e Panorama da Qualidade das águas Subterrâneas no Brasil. **Caderno de Recursos Hídricos**, v. 5, p. 124, 2007.

CRUZ, M. G. B. da; NARVAI, P. C. Cárie e água fluoretada em dois municípios brasileiros com baixa prevalência da doença. *Revista de Saúde Pública*, v. 52, p. 28, 2018.

DOS SANTOS DOMINGOS, P. A.; RICCI-DONATO, H. A.; RUSSI, A. K. F. D. Riscos do uso do flúor sistêmico: revisão de literatura. **Journal of Research in Dentistry**, v. 6, n. 4, p. 86-90, 2018.

FAWELL, J. et al. Fluoride in drinking-water. IWA publishing, 2006.

FRAZÃO, PAULO, PERES, MARCO A e CURY, JAIME A Qualidade da água para consumo humano e concentração de fluoreto. *Revista de Saúde Pública* [online]. 2011, v. 45, n. 5

FUNDAÇÃO NACIONAL DE SAÚDE. Manual de fluoretação da água para consumo humano. 2012 – Brasília: Funasa, 2012.

Guia nacional de coleta e preservação de amostras: água, sedimento, comunidades aquáticas e efluentes líquidos/Companhia Ambiental do Estado de São Paulo; Organizadores: Carlos Jesus Brandão ... [et al.]. -- São Paulo: CETESB; Brasília: ANA, 2011.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA; ESTATÍSTICA. DEPARTAMENTO DE POPULAÇÃO; INDICADORES SOCIAIS. **Pesquisa nacional de saneamento básico: 2000**. IBGE, 2002.

MAGALHÃES, H. I. C. **Efeitos do flúor na saúde humana**. 2018. 55 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas) - Faculdade de Ciências da Saúde, Universidade Fernando Pessoa, Porto, 2018.

MÁRIO JÚNIOR, R. J.; NARVAI, P. C. Aspectos históricos e perspectivas da fluoretação de águas de abastecimento público no estado de São Paulo. **BEPA. Boletim Epidemiológico Paulista (Online)**, v. 8, n. 90, p. 24-29, 2011.

MARQUES, M. N. **Cromatografia de íons aplicada na especiação ao de crômio hexavalente em amostras de interesse ambiental**. 1999. 63 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Materiais Nucleares) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Autarquia associada à Universidade de São Paulo, São Paulo, 1999.

METROHM. Equipamentos de alta precisão para análise química. Disponível em: <https://www.metrohm.com/pt-br/produtos-geral/cromatografia-de-ions/> Acesso em: 14 set. 2021.

MUDZIELWANA, R.; GITARI, M. W. Removal of fluoride from groundwater using MnO₂ bentonite-smectite rich clay soils composite. **Groundwater for Sustainable Development**, p. 100623, 2021.

NASCIMENTO, R. F. do et al. **Cromatografia gasosa: aspectos teóricos e práticos**. E-book. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2018. 334 p. (Estudos da Pós-Graduação). Disponível em: <http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/39260>. Acesso em: 14 set. 2021.

RAJMOHAN, N.; OKWANY, R.; PRATHAPAR, S. A. Occurrence and Extend of Arsenic and Fluoride Contamination in Groundwater in Selected Districts of the Eastern Ganges Basin. 2017.

RANGO, T. et al. Fluoride exposure from groundwater as reflected by urinary fluoride and children's dental fluorosis in the Main Ethiopian Rift Valley. **Science of the Total Environment**, v. 496, p. 188-197, 2014.

ROSSI, T. R. A.; MOREIRA, L. G. P.; BARROS, S. G. de. Decurso histórico das políticas de fluoretação como estratégia de enfrentamento à cárie dentária no Poder Legislativo brasileiro, de 1963 a 2019. **Cadernos de Saúde Pública**, v. 36, p. e00208418, 2020.

SANTOS, L. F. P. dos. **Fluoretação das águas de abastecimento público: onze anos de projeto que promove o heterocontrole dos teores de flúor de 40 municípios do noroeste paulista e correlação entre níveis de fluoreto e variações pluviais**. 2017. 64 f. Dissertação (Mestrado em Odontologia Preventiva e Social) - Faculdade de Odontologia de Araçatuba da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - Unesp, Araçatuba, 2017.

SKOOG, D.A.; WEST, D. M.; HOLLER, F.J.; CROUCH, S. R. Fundamentos de química analítica. Tradução da 8ª ed., S. Paulo: Cengage Learning, 2005.

SOUZA, M. de F. A. **Nível de conhecimento do cirurgião-dentista no diagnóstico diferencial da fluorose dentária**. 2007. 168 f. Dissertação (Mestrado em Odontologia) - Programa de Pós Graduação em Odontologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2007.

WOOD, J. M. Biological cycles for toxic elements in the environment. **Science**, v. 183, n. 4129, p. 1049-1052, 1974.