

ALTERNATIVAS MAIS SEGURAS PARA AS ANÁLISES DE FLUORETOS
ALTERNATIVE FOR GREEN AND SAFER FLUORID AND

Davi Rodrigues da Silva^{1*},
Sandra Alves Nunes²,
Ricardo Cosme Arraes Moreira³,
Adalto Climaco Ribeiro⁴,
Afrânio Álen Martins da Luz⁵

¹ Químico pela Universidade de Brasília, Especialização em química pela Universidade Federal de Lavras, Mestrado em Bioquímica pela Universidade de Brasília, professor da SEDF e Químico da Caesb (Companhia de Saneamento Ambiental do DF),

² Química pela Universidade de Brasília e Química da Caesb (Companhia de Saneamento Ambiental do DF),

³ Químico pela Universidade de Brasília, PhD em Geoquímica pela Universidade de Brasília e Químico da Caesb (Companhia de Saneamento Ambiental do DF), 4Operador de Estação na Caesb(Companhia de Saneamento Ambiental do DF)

⁵ Químico e mestre pela Universidade de Brasília e Químico da Caesb (Companhia de Saneamento Ambiental do DF) e professor da Faculdade Fortium.

* e-mail: drs1_rodrigues_76@yahoo.com.br

Cia de Saneamento Ambiental do DF - SAIN Área Especial ETA CAESB, laboratório B, Brasília-DF, CEP 70620-000

RESUMO

Este artigo tem por objetivo apresentar os resultados de uma experiência realizada para a substituição de reagentes em análises de flúor e de cloro, as quais são realizadas regularmente numa estação de tratamento de água para verificação do residual destes dois elementos em amostras de água potável. Tomando por base os princípios da Química Verde (a manipulação de elementos químicos deve sempre ser realizada com os menos tóxicos possíveis), foi testada a substituição do arsenito pelo tiosulfato de sódio nas análises de flúor e do uso de DPD3 sem cloreto de mercúrio nas análises de cloro. Para realizar a comparação dos resultados foi usada a teoria do teste t Student e intervalo de confiança. Os testes mostraram que a substituição dos reagentes em ambas as análises trouxe alterações mínimas nos resultados e portanto é possível o uso de substâncias menos tóxicas para a verificação dos residuais de flúor e cloro.

ABSTRACT

This article aims to show the results from an experience of substitution of reagents in fluoride and chlorine analysis, which are regularly done in a water treatment station in order to check the residual of these two elements in samples of drinking water. Based on the principles of Green Chemistry (the manipulation of chemical elements always should be done with the less toxic ones), it was tested the substitution of arsenite by sodium thiosulfate in fluoride analysis and the use of

DPD3 without mercury chloride in chlorine analysis. In order to compare the results it was used the theory of “t Student test” and confidence interval. The tests showed that the substitution of reagents in both analysis causes slight changes in the results and therefore it is possible the use of less toxic substances to check fluoride and chlorine residual.

Palavras-chave: Química Verde e t Student.

Key words: Green Chemistry and t Student.

INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, a sociedade e o meio científico têm-se preocupado sobremaneira com as questões ambientais. Diante disto surgiu uma área de pesquisa denominada química limpa, química verde, química ambientalmente benigna ou química auto-sustentável. Esta pode ser definida como o uso da química para prevenção da poluição. As pesquisas nesta área objetivam o desenvolvimento de procedimentos que empreguem mínima quantidade de reagentes e amostra e que não produzam efeitos tóxicos. Os reagentes empregados devem ser os menos tóxicos possíveis e os resíduos devem ser reciclados e se possível reutilizados, o que faz com que os procedimentos de análise, algumas vezes, tenham que incluir uma etapa de tratamento de resíduos gerados.

Apesar de gerados em quantidades consideravelmente menores que em processos industriais, os resíduos provenientes de laboratórios não devem ser desprezados em vista de sua usualmente alta toxicidade. Prado (2003) diz que a química verde é o grande desafio para o novo milênio. A substituição de reagentes tóxicos é a principal alternativa para o desenvolvimento de procedimentos analíticos mais limpos, tendo sido explorada, por exemplo, em procedimentos para a determinação de amônio de acordo com Krug et al (1983).

O cloro e os sais de flúor são usados no tratamento de água para desinfecção e prevenção de cáries, respectivamente. Entretanto, para o atendimento aos requisitos legais e para controle das dosagens dos produtos químicos utilizados nas estações de tratamento é necessário realizar análises químicas que utilizam substâncias tóxicas. No caso do cloro residual livre, por exemplo, utiliza-se a solução tampão de fosfato, DPD3, no método DPD, de acordo com APHA (1983). Para cada litro dessa solução são adicionados 20mg de cloreto de mercúrio (II) (HgCl₂). Para a análise de fluoretos pelo método SPADNS utiliza-se o arsenito de sódio, NaAsO₂, para eliminação de interferentes, conforme APHA (1983).

Em vista dos vários efeitos tóxicos causados por mercúrio e arsênio, que podem colocar em risco a

saúde das pessoas que manipulam tais substâncias principalmente em situações de rotina prolongada de laboratório, foi realizado um trabalho com o objetivo de prevenir a contaminação ambiental e toxicológica provocada por esses elementos químicos. O principal objetivo deste trabalho foi desenvolver um estudo para substituição destes reagentes nas análises de cloro e fluoretos em água. Para tanto, foram utilizados métodos espectrofotométricos e análise estatística dos dados.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Análise de flúor

O método colorimétrico SPADNS é baseado na reação entre o fluoreto e o corante zircônio. O fluoreto forma com o corante um complexo aniônico sem cor (ZrF_6^{2-}). A quantidade de fluoreto é inversamente proporcional à cor produzida, ou seja, a cor se torna progressivamente mais clara quando a concentração de fluoreto aumenta. Os interferentes mais comuns são alcalinidade (na forma de $CaCO_3$), alumínio, cloreto, cloro residual livre, cor e turbidez, ferro, hexametáfosfato, fosfato e sulfato, de acordo com APHA (1983).

Em função do efeito interferente não ser nem linear e nem algebricamente aditivo, a compensação matemática torna-se impossível. Sempre que uma destas substâncias estiver presente em quantidade suficiente para produzir erro de $0,1mg.L^{-1}$ ou se houver dúvida, deve-se destilar a amostra; devem-se também destilar amostras coloridas ou turvas. O primeiro teste foi detectar o efeito do Tiosulfato de Sódio na remoção do cloro residual livre.

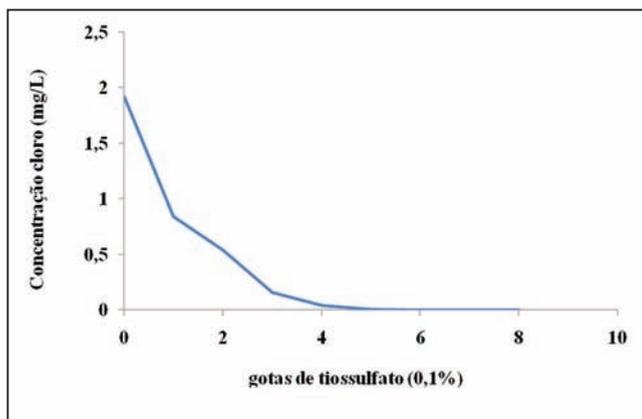


Figura 1. Influência do Tiosulfato de Sódio na remoção do cloro residual livre em 50 mL de amostra de água tratada.

A reação do cloro com tiosulfato forma ditionato e cloreto de sódio: $2Na_2S_2O_3 + Cl_{(2)} \rightarrow 2NaCl + Na_2S_4O_6$. Foi observado que a adição de 4 gotas de Tiosulfato de Sódio é suficiente para reduzir todo o residual de cloro (Figura

1). O Arsenito de Sódio consegue remoção semelhante, porém pode contribuir com efeitos adversos ao ambiente e a saúde do trabalhador. Ressalta-se que para o ensaio executado no espectrofotômetro HACH DR/2010 utiliza-se um volume de 10mL, que representa apenas um quinto do volume utilizado neste ensaio.

A influência do Tiosulfato de Sódio (Figuras 2 e 3), em uma amostra padrão de flúor (1mg/L) e na amostra de água tratada, é irrelevante, observando que 20 gotas de Tiosulfato não causam qualquer efeito na leitura da concentração das amostras. A média dos valores são $0,969545455 \pm 0,023613$ e $0,745 \pm 0,02507015$, respectivamente, observando um erro menor que 3% para as duas amostras, entendendo que problemas que poderiam ocorrer como aumento de cor e turbidez, causados pela adição de tiosulfato, não foram observados nas leituras realizadas no comprimento de onda de 580nm.

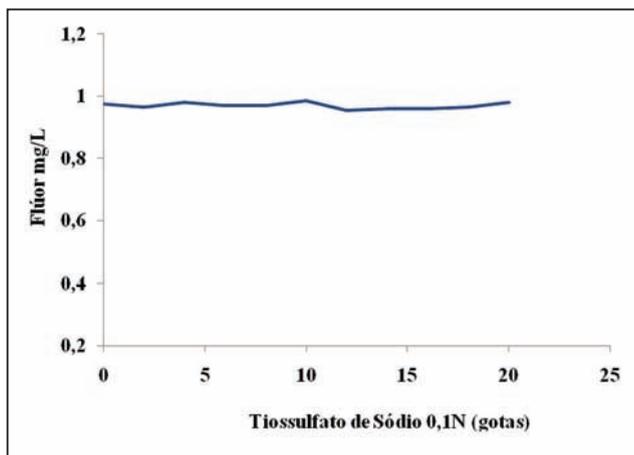


Figura 2 - Interferência do Tiosulfato de sódio amostra padrão 1mg/L de flúor

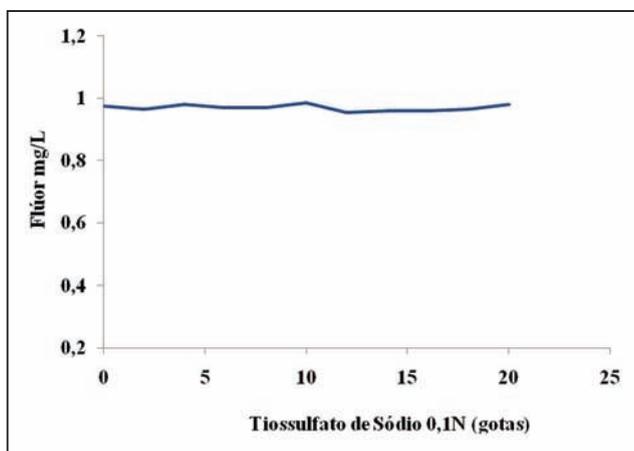


Figura 3 - Interferência do Tiosulfato de sódio amostra água tratada

Procurou-se observar (Figura 4) a relação entre uma solução padrão com água destilada (curva vermelha) e outra com água tratada (curva azul) com a mesma concentração de flúor em função do número de gotas com tiossulfato de sódio. Sobrepondo-se as curvas, imagina-se não haver diferenças, entretanto quando se utiliza o recurso estatístico, há um erro considerável.

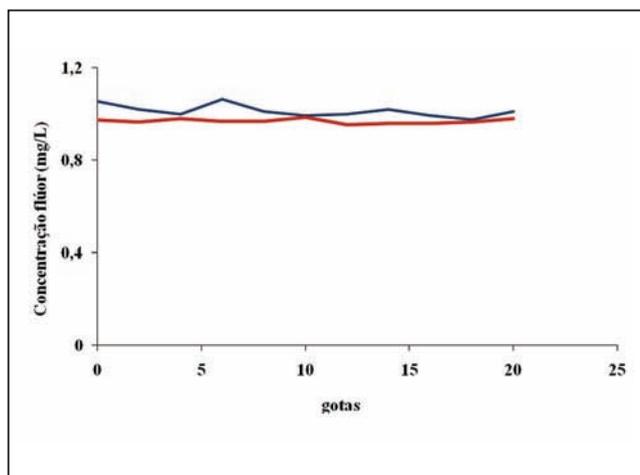


Figura 4 - Relação da água tratada com 1mg/L de flúor e da água destilada dopada com 1mg/L de flúor

O teste t é usado para comparar um grupo de medidas com outro, a fim de decidir se são ou não diferentes, supondo que valores médios de dois conjuntos de medidas são iguais. A tabela 1 relaciona as médias da água tratada com a solução padrão feita com água destilada, normalmente a hipótese de que as médias são iguais é rejeitada se existe uma chance menor do que 5% de que a diferença observada surja devido a um erro aleatório. Com este critério, para dois grupos de dados consistindo em n1 e n2 medidas, com médias de x1 e x2, calcula-se o valor de t e compara-se com o t_{tabelado} .

Tabela 1 - Relação das médias de água tratada com a solução padrão feita com água destilada

| | Média | Desvio padrão |
|----------------|--------|---------------|
| Água tratada | 0,9920 | 0,0183 |
| Solução padrão | 0,9740 | 0,0177 |

O $t_{\text{calculado}}$ foi de 3,1 e o t_{tabelado} é de 2,131 para um intervalo de 95% de confiança em 16 medidas com triplicata. Dependendo de como a identidade do

analito é estabelecida, interferentes podem inibir a detecção distorcendo o sinal proveniente do analito. Diferentemente, os interferentes também podem contribuir para o sinal atribuído ao analito, com efeito de aumentar a concentração do mesmo. A medição pode ser alterada porque matriz, reagentes ou outros componentes afetam a sensibilidade do detector que mede o analito ou porque estes compostos afetam diretamente a resposta. No caso da água tratada, vários são os interferentes na análise de flúor, contribuindo para um aumento no intervalo de confiança.

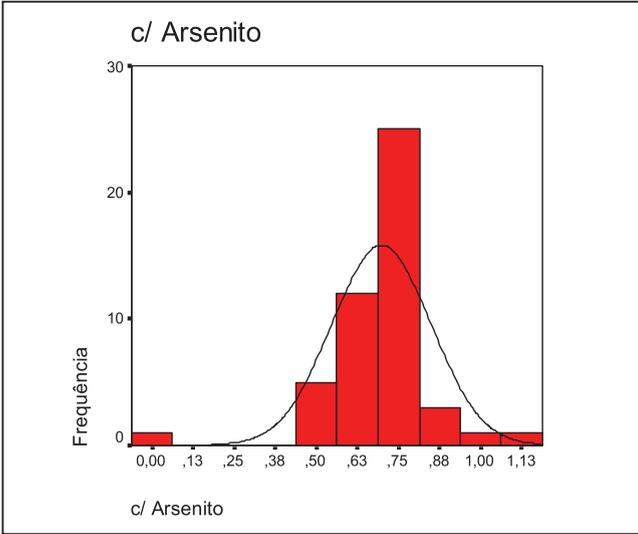
Tabela 2: Comparação de resultados de fluoreto.

| | Média | Desvio padrão |
|----------------------|--------|---------------|
| Arsenito de Sódio | 0,7593 | 0,0211 |
| Tiossulfato de Sódio | 0,7531 | 0,0153 |

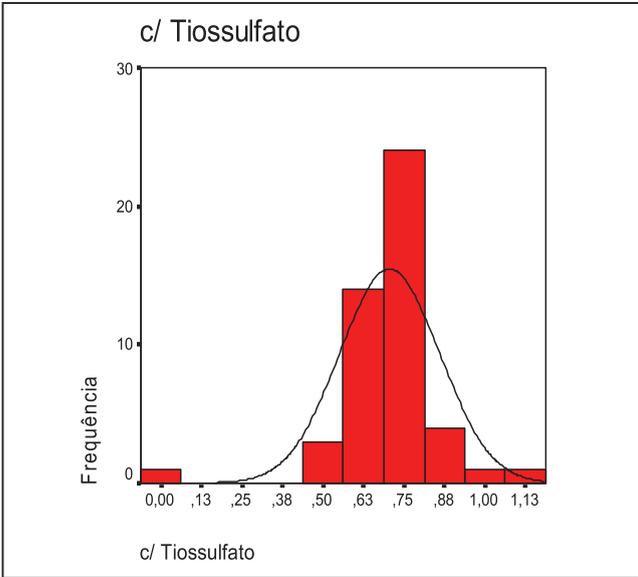
Arsenito de sódio e tiossulfato de sódio foram comparados (Tabela 2) quanto à semelhança dos resultados.

Mais uma vez a metodologia estatística foi usada. O $t_{\text{calculado}}$ foi de 1,83 e o t_{tabelado} é 2,131 para 16 ensaios em triplicata para um intervalo de confiança de 95%. Observa-se que o $t_{\text{calculado}}$ é menor que o t_{tabelado} , supondo que haja igualdade na metodologia, entretanto para medidas mais acuradas seria necessário buscar a validação do método, pois de acordo com a ISO/IEC 17025 (2005) estabelece que métodos normalizados utilizados fora dos escopos para os quais foram concebidos, ampliados ou modificados ou métodos não normalizados devem ser validados. Métodos não normalizados são aqueles desenvolvidos pelo próprio laboratório ou outras partes, ou adaptados a partir de métodos normalizados e validados. Contudo de acordo com os dados das médias e desvios padrão a proximidade dos valores e a metodologia estatística asseguram uma excelente aproximação dos resultados.

Foram coletadas amostras de água potável com composição pobre em íons. O objetivo foi avaliar se o uso de tiossulfato de sódio para a eliminação do interferente cloro residual livre seria eficiente em águas que apresentam fraca mineralização. Para tanto foram realizados testes comparativos em 48 amostras escolhidas de modo independente e ao acaso. Como a distribuição normal é condição para a comparação de duas amostras, as distribuições de freqüência foram também calculadas (figura 5).



(A) média 0,70; desvio-padrão 0,15; n 48.



(B) média 0,71; desvio-padrão 0,15; n 48.

Figura 5 – Distribuição de freqüências dos resultados de fluoreto de água potável, obtidos com o uso de Arsenito (A) e Tiosulfato (B).

A similaridade entre as distribuições é algo desejável já que é pré-requisito que as populações sejam homocedásticas. Os resultados obtidos foram os seguintes (tabela 3).

Como pode ser visto, além da comparação entre os valores de fluoreto obtidos após a eliminação do interferente cloro residual livre com arsenito e com tiosulfato, os testes foram estendidos para se avaliar se haveria algum erro se tal procedimento não fosse adotado (Sem Reagentes – Tabela 3).

Neste caso, há diferenças já na distribuição de freqüências (figura 6).

Tabela 3 – Resultados de fluoreto obtidos nas amostras de água.

| amostras | Resultados de Fluoreto (mg/L) | | |
|----------|-------------------------------|--------------|----------------|
| | sem reagentes (SR) | com arsenito | com tiosulfato |
| 1 | 0,48 | 0,63 | 0,63 |
| 2 | 0,34 | 0,52 | 0,55 |
| 3 | 0,66 | 0,77 | 0,77 |
| 4 | 0,44 | 0,55 | 0,57 |
| 5 | 0,43 | 0,68 | 0,60 |
| 6 | 0,54 | 0,61 | 0,62 |
| 7 | 0,47 | 0,64 | 0,63 |
| 8 | 0,33 | 0,51 | 0,55 |
| 9 | 0,38 | 0,60 | 0,61 |
| 10 | 0,50 | 0,64 | 0,64 |
| 11 | 0,57 | 0,56 | 0,64 |
| 12 | 0,29 | 0,53 | 0,52 |
| 13 | 0,70 | 0,79 | 0,81 |
| 14 | 0,62 | 0,70 | 0,72 |
| 15 | 0,75 | 0,88 | 0,88 |
| 16 | 0,76 | 0,83 | 0,82 |
| 17 | 0,67 | 0,80 | 0,79 |
| 18 | 0,74 | 0,75 | 0,73 |
| 19 | 0,68 | 0,70 | 0,72 |
| 20 | 0,73 | 0,78 | 0,77 |
| 21 | 0,78 | 0,92 | 0,92 |
| 22 | 0,79 | 0,81 | 0,86 |
| 23 | 0,61 | 0,66 | 0,70 |
| 24 | 0,67 | 0,72 | 0,73 |
| 25 | 1,04 | 1,16 | 1,18 |
| 26 | 0,66 | 0,71 | 0,62 |
| 27 | 0,54 | 0,69 | 0,70 |
| 28 | 0,62 | 0,70 | 0,71 |
| 29 | 0,68 | 0,79 | 0,80 |
| 30 | 0,58 | 0,72 | 0,72 |
| 31 | 0,59 | 0,69 | 0,70 |
| 32 | 0,63 | 0,71 | 0,72 |
| 33 | 0,59 | 0,70 | 0,72 |
| 34 | 0,69 | 0,76 | 0,77 |
| 35 | 0,68 | 0,74 | 0,74 |
| 36 | 0,66 | 0,73 | 0,78 |
| 37 | 0,59 | 0,69 | 0,68 |
| 38 | 0,88 | 0,97 | 0,98 |
| 39 | 0,59 | 0,67 | 0,70 |
| 40 | 0,66 | 0,71 | 0,72 |
| 41 | 0,57 | 0,64 | 0,65 |
| 43 | 0,67 | 0,77 | 0,80 |
| 44 | 0,60 | 0,69 | 0,66 |
| 47 | 0,58 | 0,69 | 0,70 |
| 49 | 0,55 | 0,65 | 0,67 |
| 51 | 0,56 | 0,68 | 0,71 |
| 53 | 0,51 | 0,61 | 0,65 |
| 212 | 0,00 | 0,04 | 0,01 |

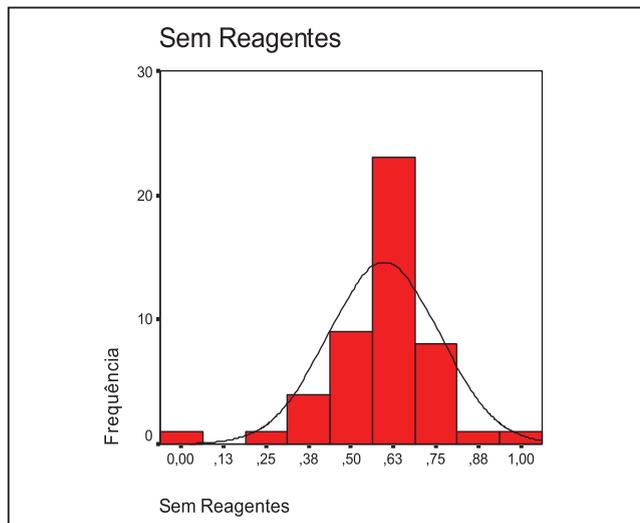


Figura 6 – Distribuição de frequência dos resultados de fluoreto sem que tenha havido eliminação do interferente cloro residual livre.

O $t_{\text{calculado}}$ para o par arsenito e tiosulfato foi de 1,924. Já para os pares SR e arsenito e SR e tiosulfato os valores foram 12,614 e 13,513, respectivamente. O valor de t_{tabelado} para 47 graus de liberdade e 95% de confiança é 2,01.

Sendo assim, o uso de reagentes para eliminação do interferente cloro residual livre é imprescindível. Esse reagente pode ser tanto o arsenito de sódio quanto o tiosulfato de sódio.

Análise de cloro residual livre

As análises de cloro residual livre foram executadas semanalmente utilizando-se amostras do sistema distribuidor. Os resultados estão apresentados na tabela 4 a seguir:

Tabela 4 - Concentrações de cloro residual livre em amostras de água coletada no Sistema Distribuidor (mg/L).

1 ° Semana

| Amostras | DPD3 | DPD3 sem HgCl ₂ | DPD3 c/azida sódica |
|----------|------|----------------------------|---------------------|
| 1 | 0,25 | 0,28 | 0,28 |
| 2 | 0,69 | 0,73 | 0,73 |
| 3 | 1,12 | 1,26 | 1,12 |
| 4 | 0,75 | 0,79 | 0,76 |
| 5 | 1,55 | 1,72 | 1,56 |
| 6 | 2,2 | 2,2 | 2,20 |

2 ° Semana

| Amostras | DPD3 | DPD3 sem HgCl ₂ | DPD3 c/azida sódica |
|----------|------|----------------------------|---------------------|
| 1 | 0,70 | 0,69 | 0,60 |
| 2 | 0,66 | 0,70 | 0,73 |
| 3 | 0,72 | 0,75 | 0,68 |
| 4 | 0,97 | 0,98 | 0,82 |
| 5 | 0,21 | 0,19 | 0,20 |
| 6 | 1 | 1,07 | 1,01 |

3 ° Semana

| Amostras | DPD3 | DPD3 sem HgCl ₂ | DPD3 c/azida sódica |
|----------|------|----------------------------|---------------------|
| 1 | 0,17 | 0,20 | 0,12 |
| 2 | 0,38 | 0,38 | 0,29 |
| 3 | 0,73 | 0,73 | 0,03 |
| 4 | 0,98 | 0,96 | 0,56 |
| 5 | 2,17 | 2,18 | 1,45 |

4 ° Semana

| Amostras | DPD3 | DPD3 sem HgCl ₂ | DPD3 c/azida sódica |
|----------|------|----------------------------|---------------------|
| 1 | 0,26 | 0,26 | 0,24 |
| 2 | 0,50 | 0,52 | 0,53 |
| 3 | 0,65 | 0,73 | 0,75 |
| 4 | 0,81 | 0,75 | 0,92 |
| 5 | 1,13 | 1,08 | 1,08 |

5 ° Semana

| Amostras | DPD3 | DPD3 sem HgCl ₂ | DPD3 c/azida sódica |
|----------|------|----------------------------|---------------------|
| 1 | 0,01 | 0,03 | 0,02 |
| 2 | 0,35 | 0,37 | 0,34 |
| 3 | 0,74 | 0,73 | 0,68 |
| 4 | 0,96 | 1,00 | 1,18 |
| 5 | 1,62 | 1,71 | 1,42 |

6 ° Semana

| Amostras | DPD3 | DPD3 sem HgCl ₂ | DPD3 c/azida sódica |
|----------|------|----------------------------|---------------------|
| 1 | 0,14 | 0,17 | 0,04 |
| 2 | 0,39 | 0,40 | 0,31 |
| 3 | 0,78 | 0,82 | 0,56 |
| 4 | 1,17 | 1,18 | 0,95 |
| 5 | 1,43 | 1,46 | 1,22 |

Foram calculadas as correlações entre os resultados de cloro residual livre obtido com os diferentes reagentes nas 6 semanas em que o teste foi executado.

Tabela 5 – Correlações de Pearson

| | | DPD3 | DPD3 s/ HgCl ₂ | DPD3 c/ azida |
|---------------------------|-----------------|-----------|---------------------------|---------------|
| DPD3 | Pearson | 1 | 0,997(**) | 0,927(**) |
| | Sig.(bicaudal) | . | 0,000 | 0,000 |
| | N | 32 | 32 | 32 |
| DPD3 s/ HgCl ₂ | Pearson | 0,997(**) | 1 | 0,933(**) |
| | Sig.(bicaudal) | 0,000 | . | 0,000 |
| | N | 32 | 32 | 32 |
| DPD3 c/ azida | Pearson | 0,997(**) | 0,933(**) | 1 |
| | Sig.(bicaudal) | 0,000 | 0,000 | . |
| | N | 32 | 32 | 32 |

**Correlação é significativa a 0,01 level (bicaudal).

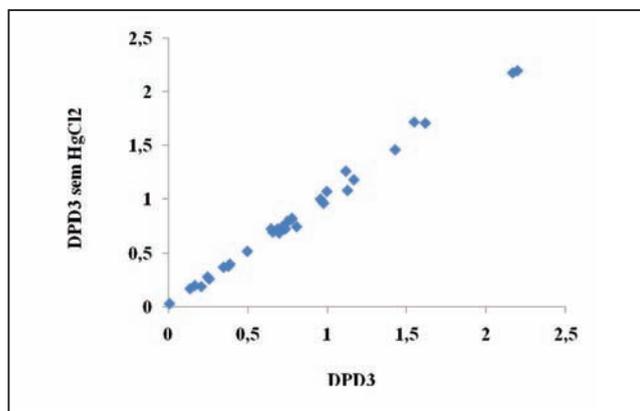


Figura 7 – Comparação dos resultados de cloro residual livre obtidos com as soluções de DPD3 com e sem cloreto de mercúrio II

Pela tabela 5 e figura 7 pode-se notar que a correlação existente entre as concentrações de cloro obtidas com o uso da solução tampão de fosfatos, DPD3, com e sem $HgCl_2$ é maior que a obtida entre as concentrações obtidas com o uso do DPD3 com $HgCl_2$ e do DPD3 com Azida Sódica (figura 8).

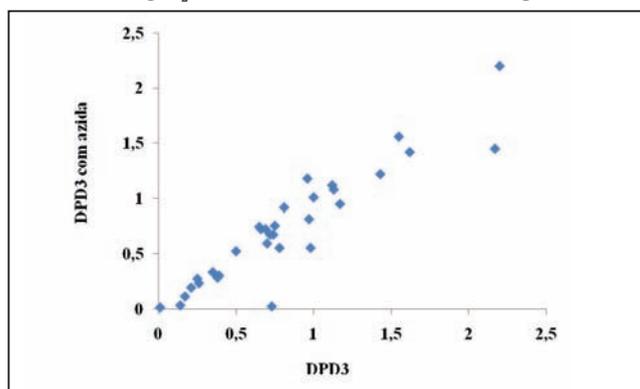


Figura 8 – Comparação dos resultados de cloro residual livre obtidos com as soluções de DPD3 com cloreto de mercúrio II e com azida sódica

O gráfico apresentado na figura 7 mostra que os dados obtidos estão muito mais alinhados que os da figura 8. Isto significa que a eliminação do Cloreto de Mercúrio II do preparo das soluções de DPD3 é viável. Embora menor, a correlação calculada entre os resultados obtidos com o uso dos DPD3 com $HgCl_2$ e com azida sódica à 0,01% não é desprezível. Pelo contrário, tem um grau elevado de significância. Para testar a viabilidade do uso da azida sódica foi então utilizado o teste t pareado (tabela 6).

Tabela 6 – Teste t pareado

| | | t | df | Sig. (bicaudal) |
|--------|---------------------|-------|----|-----------------|
| Pair 1 | DPD3-DPD3 com azida | 2,458 | 31 | 0,020 |

Como o resultado calculado ($t=2,458$) é superior ao tabelado ($t_{0,05;31}=2,040$), conclui-se que os resultados de cloro residual livre são afetados negativamente pelo uso de soluções de DPD3 preparadas com azida sódica. Isso a um nível de significância de 95%. Há ainda a constatação visual de que a tonalidade das soluções (amostras e reagentes) preparadas para a leitura nos comparadores visuais é afetada pelo uso de azida sódica. O tom, que é normalmente róseo, adquiriu uma coloração um pouco arroxeadada.

CONCLUSÕES

O teste estatístico t pareado foi considerado adequado para a avaliação dos resultados obtidos.

O uso de reagentes para a eliminação de cloro residual livre é imprescindível nas análises de fluoretos em água potável pelo método de SPADNS. Neste caso, o Tiosulfato de Sódio pode ser uma excelente opção para substituição do Arsenito de Sódio nestas análises, tanto pela mesma eficiência quanto pela minimização dos riscos ao meio ambiente e à saúde dos analistas.

Como está descrito na metodologia, o uso do cloreto de mercúrio II é opcional. Os resultados apresentados comprovam que o uso ou não desse reagente não afetou os valores de cloro residual livre obtido nas amostras investigadas. No entanto, a substituição desse reagente por outro composto utilizado para o mesmo fim, como a azida sódica, não surtiu os resultados esperados.

Sendo assim, o uso de reagentes tóxicos ao homem e ao meio ambiente deve ser evitado, sempre que for possível. Alternativas menos agressivas devem ser avaliadas, visando à minimização dos riscos ambientais, sem, contudo, afetar a qualidade analítica.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a CAESB pelo financiamento.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Prado, A. G. S. *Química Nova*, **2003**, 26(5), 738.
- Krug, F. J.; Reis, B. F.; Giné, M. F. e Zagatto, E. A. G. *Anal. Chim. Acta*. **1983**, 151, 39.
- APHA, AWWA, WEF. *Standard Methods for the Water and Wastewater*, 20th, **1998**, USA.

ABNT NBR ISO/IEC 17025. *Requisitos gerais para competência de laboratórios de ensaio e calibração*. **2005**, Brasil.