



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
INSTITUTO DE QUÍMICA**

**EXTRAÇÃO E PRÉ-CONCENTRAÇÃO EM LINHA DE FLÚOR EM ÁGUAS E
DETERMINAÇÃO PELO METÓDO DE SPADNS**

Mestrando: Diego Pessoa Rocha

Orientadora: Prof. Dra. Nívia Maria Melo Coelho

**Uberlândia
2015**



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
INSTITUTO DE QUÍMICA**

**EXTRAÇÃO E PRÉ-CONCENTRAÇÃO EM LINHA DE FLÚOR EM ÁGUAS E
DETERMINAÇÃO PELO METÓDO DE SPADNS**

Mestrando: Diego Pessoa Rocha

Orientadora: Prof. Dra. Nívia Maria Melo Coelho

Área de concentração: Química Analítica

Dissertação apresentada ao programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal de Uberlândia, como requisito para obtenção do título de Mestre em Química

**Uberlândia
Novembro/2015**

DIEGO PESSOA ROCHA

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

R672e Rocha, Diego Pessoa, 1989-
2015 Extração e pré-concentração em linha de flúor em águas e
determinação pelo Método de Spadns / Diego Pessoa Rocha. - 2015.
80 f. : il.

Orientadora: Nívia Maria Melo Coelho.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia,
Programa de Pós-Graduação em Química.
Inclui bibliografia.

1. Química - Teses. 2. Hidróxidos - Teses. 3. Fluoretos - Teses. I.
Coelho, Nívia Maria Melo. II. Universidade Federal de Uberlândia.
Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

CDU: 54



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



Ata da defesa de DISSERTAÇÃO DE MESTRADO junto ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia
DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO ACADÊMICO, NÚMERO 227/PPQUI.

DATA: 16/12/2015

DISCENTE: Diego Pessoa Rocha

MATRÍCULA: 11412QMI003

TÍTULO DO TRABALHO: Extração e pré-concentração em linha de flúor em águas e determinação pelo método de SPADNS.

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Química

LINHA DE PESQUISA: Espectroanalítica Aplicada e Química Ambiental

PROJETO DE PESQUISA DE VINCULAÇÃO: Descontaminação de águas utilizando biorremediação.

Às quatorze horas do dia dezesseis de dezembro do ano dois mil e quinze, no Auditório Prof. Manuel Gonzalo Hernández Terrones, Bloco 5I, no Campus Santa Mônica, reuniu-se a Banca Examinadora composta pelos Professores Doutores Marcia Andreia Mesquita Silva, da Universidade De São Paulo, Alex Domingues Batista e Nívia Maria Melo Coelho, do Instituto de Química da UFU, professor(a) orientador(a) e presidente da mesa. Iniciando os trabalhos, o(a) presidente da mesa apresentou o(a) candidato(a) e a Banca Examinadora, agradeceu a presença do público e discorreu sobre as normas e critérios para a realização desta sessão, baseadas na Norma Interna nº 03/2013/PPQUI. Em seguida, o(a) presidente da mesa concedeu a palavra ao(à) candidato(a) para a exposição do seu trabalho e, em seqüência, aos examinadores, em ordem sucessiva, para arguir o(a) apresentador(a). A duração da apresentação e o tempo de arguição e resposta deram-se conforme as normas do Programa. Ultimada a arguição, desenvolvida dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu os conceitos finais e A provou o(a) candidato(a). Por sugestão da Banca Examinadora, o título do trabalho será Mantido.

Esta defesa de Dissertação de Mestrado Acadêmico é parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre. O competente diploma será expedido após cumprimento do estabelecido nas normas do Programa, legislação e regulamentação internas da UFU. As correções observadas pelos examinadores deverão ser realizadas no prazo máximo de 30 dias. Nada mais havendo a tratar, deu-se por encerrada a sessão às 15 horas e 50 minutos e lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pela Banca Examinadora.

Dr. Marcia Andreia Mesquita Silva

USP

Prof. Dr. Alex Domingues Batista

IQUFU

Orientador(a): Profª Dra. Nívia Maria Melo Coelho – IQUFU

“Nós devemos ser o que somos e ter aquilo que bem merecer”.

AGRADECIMENTOS

Agradeço imensamente ao grande mestre e criador desse universo, que me deu a oportunidade de desfrutar desse imenso planeta, Deus!

Agradeço a minha orientadora prof^a. Dr^a. Nivia Maria Melo Coelho pela orientação concedida e por ter me recebido e confiado todo esse tempo em mim.

A minha esposa Cristina por caminhar junto comigo, pelo amor, pela cumplicidade e amizade em todos os momentos dessa trajetória.

Aos meus pais Valério e Marisia por sempre acreditarem em mim e terem me proporcionado ao longo desses anos outra visão da educação; nada seria sem vocês!

A minha irmã Lana por tudo de bom que você representa em minha vida.

Ao meu sobrinho Vinícius pela alegria que me traz só pelo fato de existir.

A todos os meus primos pelos momentos vividos.

A todos os amigos do laboratório LEA, Bruno, Fernanda, Daniele, Simone, especialmente Thaís, Sol e Gabriel, por tudo que aprendi nesses anos, por todos os momentos vividos, pela amizade e por serem meu braço direito na maioria das vezes.

Agradeço aos alunos de iniciação científica Gabriel, Sara e Lorena. Vocês acrescentaram muito o meu conhecimento e fizeram dos meus dias nessa caminhada dias felizes!!!

Aos amigos de Uberlândia que compartilharam comigo muitos momentos de alegria. É muito bom tê-los por perto!!!

Aos colegas de pós-graduação.

Aos professores do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia especialmente ao professor Sidnei Gonçalves, Rodrigo Alejandro Munhoz e Alex Batista.

A todos que torceram e contribuíram para essa realização.

RESUMO

Extração e pré-concentração de flúor em águas e detecção pelo método de SPADNS

O presente trabalho desenvolveu um sistema em fluxo para pré-concentração e determinação de fluoreto por espectrofotometria de absorção molecular utilizando o método de SPADNS em amostras de águas. O método baseia-se na reação de íons flúor com o complexo de zircônio e o sal trissódico do ácido 1,8- dihidroxi-2-(4-sulfofenilazo)-naftaleno-3,6-dissulfônico (SPADNS), levando a descoloração do mesmo. As amostras foram pré-concentradas em uma mini-coluna de tubo Tygon® com 5 cm de comprimento e 2,0 mm de diâmetro interno, contendo hidróxido duplo lamelar [$\text{NO}_3\text{.Mg-Al HDL}$] como material adsorvente para retenção de íons flúor. Posteriormente, os íons flúor foram eluídos com hidróxido de sódio $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e determinados pelo método de SPADNS. O sistema de análises por injeção em fluxo foi construído com válvulas solenoide, a fim de melhorar o desempenho analítico, uma vez que cada válvula gerencia independentemente as soluções levando a uma utilização mais eficiente dos reagentes. As variáveis que afetam a eficiência do sistema, tais como a massa do adsorvente, tipo de eluente, vazões do eluente e pré-concentração, concentração do SPADNS e efeito do pH foram avaliados. O material adsorvente foi caracterizado por meio de diversas técnicas, incluindo a espectroscopia de infravermelho médio (FT-MIR) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). A área superficial, assim como o diâmetro médio das partículas também foi determinado. Os resultados das condições otimizadas, selecionados com o compromisso entre a sensibilidade e a velocidade analítica, foram massa do material adsorvente 150 mg; vazão de pré-concentração 3 mL min^{-1} ; vazão de eluição 1 mL min^{-1} , utilizando como eluente hidróxido de sódio $0,5 \text{ mol L}^{-1}$; concentração de ácido clorídrico no SPADNS $1,8 \text{ mol L}^{-1}$. O limite de detecção foi de $15 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, limite de quantificação de $50 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, desvio padrão relativo de 0,8 %, faixa linear de $50\text{-}500 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ e fator de pré-concentração de 10,3. A exatidão do método foi avaliada pela análise do material de referência ALPHA APS 1076 (Simulated Rain Water), os valores obtidos não apresentaram diferença significativa a um nível de 95% de confiança com o valor de referência. O método foi aplicado na análise de

águas e os níveis encontrados foram abaixo dos valores máximos estabelecidos pela legislação brasileira.

Palavras-chave: FIA, SPADNS, Fluoreto, Hidróxido Duplo Lamelar.

ABSTRACT

Extraction and pre-concentration of fluoride in water and detection by the method of SPADNS

This work developed a flow system for pre-concentration and determination of fluoride by molecular absorption spectrophotometry using SPADNS method in water samples. The method is based on the reaction of fluoride ions with the complex zirconium and the trisodium salt of 1,8-dihydroxy-2- (4-sulfophenylazo) -naphthalene-3,6-disulphonic acid (SPADNS), leading to discoloration. The samples were pre-concentrated in a Tygon® minicolumn tube with 5 cm long and 2.0 mm internal diameter, containing Layered Double Hydroxides ($\text{NO}_3\text{.Mg-Al LDH}$) used as adsorbent for the retention of fluoride ions. Thereafter, the fluorine ions were eluted with sodium hydroxide 0.5 mol L^{-1} and determined by SPADNS method. The flow system was constructed of solenoid valves, in order to improve analytical performance, as each independent valve injects the solutions so leading to a more efficient use of the reagents. The variables that affect the system such as the mass of adsorbent, type of eluent, eluent flow rate and pre-concentration, SPADNS concentration and pH effect were evaluated. The material was characterized by a variety of techniques, including Mid-Infrared Spectroscopy (FT-MIR) and Scanning Electron Microscopy (SEM). Surface area and the average diameter of the particles was also determined. The results of the optimal conditions, selected with the compromise between sensitivity and the analytical speed, was mass of adsorbent 150 mg; pre-concentration flow rate 3 mL min^{-1} ; elution flow rate 1 mL min^{-1} , using as the eluent sodium hydroxide 0.5 mol L^{-1} ; hydrochloric acid concentration in SPADNS 1.8 mol L^{-1} . The detection limit was 15 ug L^{-1} , the limit of quantification of 50 ug L^{-1} , relative standard deviation of 0.8 %, linear range of $50\text{-}500 \text{ ug L}^{-1}$ and pre-concentration factor of 10.3. The accuracy of the method was evaluated by analysis of certified material ALPHA APS 1076 (Simulated Rain Water), the values were not significantly different at a 95% level of confidence with the certified value. The method was applied in the analysis of water and the levels found were below the maximum values established by Brazilian regulation.

Key words: FIA, SPADNS, Fluoride, Layered Double Hydroxides.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Diagrama esquemático de uma mini-coluna típica onde: T é o tubo de Tygon, S é o material sorvente e F é o filtro (lã de vidro).....	10
Figura 2: Representação esquemática de um material referente ao hidróxido duplo lamelar	11
Figura 3: Fluorose dentária leve.....	17
Figura 4: Fluorose dentária severa em criança exposta a água com 3,6 ppm de íon fluoreto.	17
Figura 5: Fluorose esquelética - Radiografia do antebraço com calcificação do perióstio (membrana de revestimento ósseo) (A) e deformações ósseas de Genuvalgum numa criança com fluorose esquelética (B)	18
Figura 6: Estrutura da Alizarina Red S.	21
Figura 7: Reação entre os íons fluoreto e zircônio presente no complexo zircônio/vermelho de alizarina S para a formação fluoreto de zircônio.	21
Figura 8: Estrutura da Eriocromo Cianina R.....	22
Figura 9: Estrutura do indicador SPADNS.	22
Figura 10: Reação dos íons fluoretos com o complexo Zr–SPADNS em meio ácido ⁷⁴	23
Figura 11: Perfil do sinal transiente tipicamente obtido em FIA e ilustração do gradiente de concentração na zona de amostra.	25
Figura 12: Sistemas de análises em fluxo em linha única (I) ou em confluência (II). A - amostra, I - injetor, Bp - bomba peristáltica, B - reator, C – solução transportadora (ou reagente), R - reagente, D - sistema de detecção, W - descarte.	26
Figura 13: Possíveis arranjos de um sistema de análises em fluxo por multicomutação com válvulas solenoide. (a) por aspiração e (b) por bombeamento. V1-V3 - válvulas solenoide, A - amostra, R - reagente, C - solução transportadora, B - bobina, BP - bomba peristáltica, D – sistema de detecção, W – descarte, AB - amostragem binária, AS – amostragem simultânea.....	28
Figura 14: Esquema de funcionamento de uma válvula solenoide. I desativada e II ativada. A, B ou C posições para ingresso ou saída de solução.....	29
Figura 15: Representação esquemática do processo de pré-concentração.	31
Figura 16: Imagens representativas:	35

Figura 17: Diagrama do sistema de análise em fluxo. V1 válvula 1; V2 válvula 2, V3 válvula 3; BP bomba peristáltica; X confluência.	39
Figura 18: Imagem real do sistema em linha proposto no trabalho.	40
Figura 19: Espectro de Infravermelho Médio obtidos para a amostra de HDL.	44
Figura 20: Microscopia eletrônica de varredura para o HDL, com ampliação de 5000. (a) material antes do processo de adsorção; (b) material após o processo de adsorção de fluoreto.	46
Figura 21: Efeito do pH na adsorção de fluoreto no HDL.	47
Figura 22: Relação entre os valores de pH inicial e após as experiências de adsorção (pH de equilíbrio).	48
Figura 23: Distribuição das espécies de flúor em função do pH.	49
Figura 24: Efeito do tipo de eluente para dessorção de fluoreto.	50
Figura 25: Efeito da concentração de hidróxido de sódio na dessorção de fluoreto.	51
Figura 26: Efeito da concentração do ácido clorídrico na reação do complexo indicador com o fluoreto	52
Figura 27: Efeito da vazão da amostra na retenção de fluoreto.	53
Figura 28: Efeito da vazão de eluição na dessorção de fluoreto.	54
Figura 29: Efeito do tempo de injeção de SPADNS no sistema.	55
Figura 30: Efeito da massa de adsorvente na retenção de fluoreto.	56
Figura 31: Curva analítica após o processo de pré-concentração.	57
Figura 32: Curva analítica sem o processo de pré-concentração.	58
Figura 33: Estudo da repetibilidade do procedimento em fluxo.	58

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Limites recomendados para a concentração de fluoreto em função da	14
Tabela 2: Interferentes do método de SPADNS em batelada	24
Tabela 3: Etapas para operação do sistema em linha para pré-concentração e determinação de fluoreto pelo método SPADNS com detecção no UV-Vis	39
Tabela 4: Principais grupos funcionais presentes no HDL.	45
Tabela 5: Variáveis estudadas e otimizadas para pré-concentração e determinação de fluoreto.	56
Tabela 6: Avaliação da exatidão do método, empregando material de referência APS-1076.	59
Tabela 7: Aplicação do método proposto para determinação de fluoreto em amostras águas.	59
Tabela 8: Características analíticas dos procedimentos em fluxo para determinação de fluoreto.	60

LISTA DE SIGLAS

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária

BET - Brunauer, Emmet e Teller

EDTA – Ácido etilenodiamino tetra-acético

FIA – Flow Injection Analysis

FT-Mir – Espectroscopia de infravermelho médio com transformada de Fourier

HDL – Hidróxido duplo lamelar

IUPAC – União Internacional de Química Pura e Aplicada

LD – Limite de detecção

LQ – Limite de quantificação

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

OMS – Organização Mundial da Saúde

PVC – Policloreto de Vinila

RSD – Desvio padrão relativo

RPM – Rotação por minuto

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo

SPE - Solid Phase Extraction (Extração por Fase Sólida)

SPADNS – Trisodium salt of acid 1,8-dihydroxy-2-(4-sulfophenylazo)-3,6-naphthalene-disulfonate (Sal trissódico do ácido 1,8-dihidroxi-2-(4-sulfofenilazo)-naftaleno-3,6-dissulfônico)

SUMÁRIO

Capítulo 1: Introdução	7
1. Introdução	8
Capítulo 2: Fundamentação Teórica.....	12
2.1. Fluoreto.....	13
2.1.1 Fluoreto em água	13
2.1.2 Efeitos a saúde humano.....	15
2.1.2.1 Efeitos nos dentes.....	16
2.1.2.2 Efeitos no esqueleto.....	18
2.1.2.3 Outros efeitos relacionados ao consumo excessivo de fluoreto... ..	19
2.2. Determinação de fluoretos em água	20
2.3. Sistema de Análise por injeção em fluxo	24
2.3.1 Análises em fluxo por multicomutação.....	27
2.4. Hidróxido duplo lamelar (HDL)	30
Capítulo 3: Objetivos	32
3. Objetivos	33
3.1. Objetivo Geral	33
3.2. Objetivo Específico	33
Capítulo 4: Procedimento Experimental.....	34
4. Parte Experimental.....	35
4.1 Equipamentos e acessórios	35
4.2 Especificações dos reagentes.....	36
4.3 Especificações das Soluções.....	36
4.4 Procedimento Experimental	37
4.4.1 Caracterização do material adsorvente (HDL)	37
4.4.1.1 Espectroscopia na região do infravermelho médio.....	37
4.4.1.2 MEV.....	37
4.4.1.3 BET	37
4.4.2 Procedimento de pré-concentração e determinação de fluoreto	38
4.4.2.1 Procedimento de preparo da mini-coluna preenchida com HDL ..	38
4.4.2.2 Sistema de análise em fluxo para determinação de fluoreto em	
águas.....	38
4.4.3 Figuras de mérito do método proposto.....	41
4.4.4 Estudo do pH na adsorção de fluoreto no material HDL.....	41
4.5 Amostras reais	42
Capítulo 5: Resultados e discussões	43
5. Resultados e discussões.....	44
5.1 Caracterização do material adsorvente (HDL)	44
5.1.1 Espectroscopia na região do infravermelho médio.....	44
5.1.2 MEV.....	45
5.1.3 BET	46

5.2 Otimização do procedimento de pré-concentração e determinação de fluoreto	46
5.2.1 Estudo do pH na adsorção do fluoreto no material HDL	46
5.2.2 Estudo do tipo de eluente para dessorção de fluoreto	49
5.2.3 Estudo da concentração do eluente (Hidróxido de Sódio).....	50
5.2.4 Estudo da concentração de ácido clorídrico no complexo Zr-SPADNS51	
5.2.5 Estudo da vazão de pré-concentração na retenção de fluoreto	52
5.2.6 Estudo da vazão de eluição na dessorção de fluoreto	53
5.2.7 Estudo do momento de acionamento da válvula do SPADNS	54
5.2.8 Massa de HDL...	55
5.3 Figuras de Mérito do método proposto.....	57
5.4 Comparação do sistema FIA.....	59
6. Conclusões.....	62
7. Referências	63

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO

1– INTRODUÇÃO

O flúor é o elemento mais eletronegativo de todos os elementos químicos. Devido a isso, não é encontrado livre na natureza, mas na forma de fluoreto. Amplamente distribuído na natureza, tem sido detectado nas mais variadas substâncias e espécies biológicas¹. Do ponto de vista fisiológico, o fluoreto é o mais reativo de todos os íons elementares podendo, dependendo da quantidade, causar efeitos benéficos ou nocivos².

Estudos sobre o conteúdo de fluoreto em águas para consumo humano em diferentes cidades comprovaram uma estreita relação entre o conteúdo de fluoreto na água e a aparição de fluorose dentária e esquelética, ou de uma maior incidência de cárie dentária³. O limite máximo recomendado de fluoreto⁴ em água para consumo humano varia de 0,6 a 1,4 mg L⁻¹. Geralmente águas superficiais apresentam um conteúdo de fluoreto relativamente baixo, inferior a 1 mg L⁻¹. Águas subterrâneas profundas tem probabilidade de apresentar concentrações maiores desse halogênio, devido a possíveis contatos com minerais. Além da contribuição natural do fluoreto ao ecossistema, têm-se a contribuição antropogênica causada por indústrias, principalmente metalúrgicas (produção de alumínio e aço), fertilizantes e químicas⁵.

Considerando a importância do controle analítico do fluoreto nas diversas áreas, é possível encontrar uma vasta literatura de métodos analíticos para determinação de fluoreto⁶⁻⁸. Os métodos utilizados para a determinação de fluoreto variam de acordo com a natureza da amostra a ser analisada e, conseqüentemente, com os diversos íons que possam exercer interferências, tais como o fosfato, sulfato, alumínio, ferro, zircônio, tório, lantânio, etc.

Há uma grande quantidade de métodos relatados na literatura para a determinação de fluoreto em águas, sendo estes baseados nas seguintes técnicas analíticas: potenciometria⁹⁻¹², espectrometria de absorção molecular em forno de grafite¹³⁻¹⁴, espectrofotometria em fase sólida¹⁵, colorimetria¹⁶⁻²¹, fluorimetria²²⁻²⁴, espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado²⁵⁻²⁶ e espectrometria de emissão óptica de plasma induzida por micro-ondas²⁶, cromatografia líquida de alta eficiência²⁷, cromatografia iônica²⁸⁻²⁹, cromatografia gasosa³⁰⁻³¹ e eletroforese capilar³²⁻³³.

Devido à simplicidade, os métodos baseados na potenciometria e na cromatografia iônica são amplamente utilizados para determinação do fluoreto²⁴. Entretanto, apesar do método potenciométrico oferecer como vantagem: o baixo custo, a boa sensibilidade e os baixos limites de quantificação, este apresenta dificuldades de automação, devido à necessidade do uso de células de detecção especiais que contenham o eletrodo sensível a fluoreto e o eletrodo de referência na mesma célula³⁴. Já a cromatografia iônica só pode ser utilizada na determinação de fluoreto quando são utilizados eluentes fracos, que não causem a supressão do sinal do fluoreto. Todavia, além dos métodos potenciométricos e cromatográficos, diversos métodos colorimétricos e fluorimétricos são descritos na literatura para determinação de fluoreto. Estes comparados aos dois descritos anteriormente para a mesma finalidade apresentam como vantagem a facilidade de adaptação para sistemas de análise em fluxo²⁴. Como as análises descritas anteriormente são geralmente realizadas em batelada, estas têm como desvantagens gerais: o consumo elevado de reagentes, geração de grandes volumes de resíduos, além de serem procedimentos lentos e laboriosos^{12,35}.

Alguns métodos para análise de fluoreto usando diferentes técnicas de detecção e baseados na análise por injeção em fluxo são descritos na literatura^{12,16,18,23,24,34,36-39}. Estes métodos têm sido desenvolvidos a fim destes superar as desvantagens dos métodos em batelada, bem como se adequar aos princípios da Química Verde. Assim, através da mudança nos projetos dos sistemas, bem como a exploração de novas abordagens de fluxo, novos métodos desenvolvidos têm levado a minimização do consumo de reagentes e da geração de resíduos. Como exemplo tem-se a análise em fluxo com multicomutação, que emprega um conjunto de comutadores discretos (por exemplo, válvulas solenoide), tornando os sistemas mais versáteis, econômicos e ecológicos⁴⁰.

Em virtude dos estreitos limites entre a inocuidade do fluoreto e a sua nocividade à saúde humana faz-se necessário o desenvolvimento de métodos mais sensíveis para determinação destas pequenas diferenças de concentração com segurança. No entanto, estes métodos instrumentais citados anteriormente nem sempre apresentam alta sensibilidade e seletividade para detectar diretamente íons a níveis muito baixos de concentração, havendo necessidade de combinar

procedimentos analíticos com uma instrumentação eficiente na busca de maior sensibilidade.

Neste contexto destaca-se a extração por fase sólida (SPE) para pré-concentração em linha. Além de aumentar a sensibilidade, ela proporciona simplicidade, baixo risco de contaminação de amostras, por geralmente evitar a introdução de reagentes, e elevados fatores de enriquecimento, características atraentes para o desenvolvimento de procedimentos analíticos⁴¹.

Sendo assim, a SPE emprega sorventes recheados em cartuchos, seringas ou discos, e, os mecanismos de retenção são dependentes da afinidade existente entre o enchimento e o analito, originando a imobilização deste na superfície do sorvente. Uma mini-coluna típica usada em SPE pode ser vista na Figura 1. Normalmente apresenta comprimento $\leq 10,0$ cm e 0,4 mm de diâmetro interno⁴².

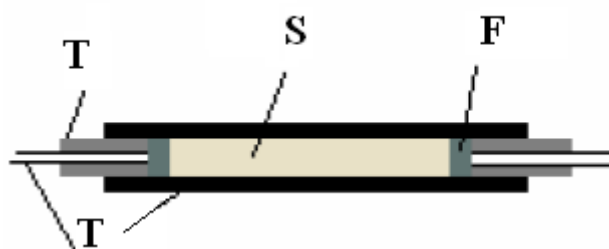


Figura 1: Diagrama esquemático de uma mini-coluna típica onde: T é o tubo de Tygon, S é o material sorvente e F é o filtro (lã de vidro).

No presente trabalho foi utilizado o Hidróxido Duplo Lamelar (HDL) como sorvente para extração por fase sólida. Os Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLs) são materiais formados pelo empilhamento de camadas de hidróxidos mistos de cátions divalentes e trivalentes contendo ânions hidratados entre as camadas (Figura 2). As trocas aniônicas ocorrem entre estes ânions hidratados presentes no material e o fluoreto. Este material apresenta como principais vantagens: alta área superficial, alta capacidade de troca aniônica e a não dependência do ajuste de pH para a retenção de íons fluoreto, uma vez que este material apresenta uma capacidade tamponante.

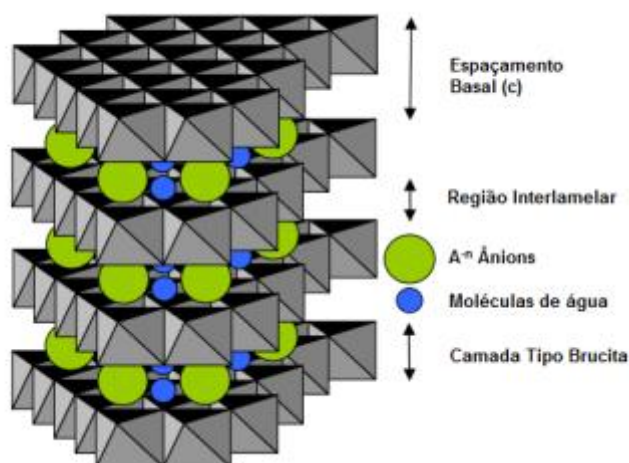


Figura 2: Representação esquemática de um material referente ao hidróxido duplo lamelar ⁴³.

Sendo assim, o processo de pré-concentração de fluoreto é realizado percolando-se a solução amostra contendo o fluoreto através do cartucho, preenchido com Hidróxido Duplo Lamelar, sendo este composto retido pelos sítios ativos do sorvente. Em uma segunda etapa, o composto de interesse é eluído usando-se pequenos volumes de eluente, para ocorrer a dessorção dos íons e pré-concentrar o fluoreto. O uso dos processos adsortivos em técnicas de extração em fase sólida se torna ainda mais atrativo, quando são empregados em sistemas em fluxo acoplados diretamente a um sistema de detecção, de forma que o acoplamento FIA-SPE-UV-vis é bastante vantajoso para minimizar problemas de contaminação inerente ao analista e aos procedimentos de bancada e o aumento da sensibilidade do método⁴⁴.

Não é reportado na literatura trabalhos com a utilização dos HDLs para pré-concentração em linha de fluoreto em águas utilizando o método colorimétrico de SPADNS. Assim o presente trabalho, avaliou a capacidade deste sorvente em pré concentrar em linha fluoreto em águas com detecção pelo método de SPADNS.

CAPÍTULO 2: FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 – Fluoreto

O flúor é a espécie química de menor massa do grupo dos halogênios e é um dos elementos químicos mais reativos, possuindo alta eletronegatividade, o que ocasiona em uma forte tendência a adquirir carga negativa, formando em soluções aquosas íons fluoreto⁴⁵. Outros estados de oxidação não são encontrados em sistemas naturais, embora complexos não carregados possam existir. Os íons fluoreto possuem a mesma carga e aproximadamente o mesmo raio que os íons hidróxido, por isso podem substituir-se mutuamente em estruturas minerais⁴⁶.

O flúor no ambiente é, portanto, encontrado como fluoreto⁴⁷, representando cerca de 0,06-0,09% da crosta terrestre, com abundância média de 300 mg.kg⁻¹. Fluoretos são encontrados em níveis significativos em uma grande variedade de minerais, incluindo a fluorita, rocha fosfática, criolita, apatita, mica e outros⁴⁸. A fluorita (CaF₂) é um mineral comum de fluoreto de baixa solubilidade que ocorre tanto em rochas ígneas quanto em sedimentares. O flúor é comumente associado com atividade vulcânica e gases fumarólicos. As águas termais, especialmente aquelas de pH elevado, também são ricas em flúor⁴⁹. Minerais de importância comercial incluem criolita e rocha fosfática. O sal fluoreto de criolita é utilizado para a produção de alumínio⁴⁸ e como um pesticida⁵⁰. Rochas fosfáticas são convertidas em fertilizantes através da remoção de até 4,2 por cento de fluoreto⁴⁸; o fluoreto removido é purificado (como fluorossilicatos), que em alguns países, é uma fonte de fluoreto adicionada à água, a fim de proteger contra a cárie dentária^{51,52}.

2.1.1 - Fluoreto em água

A água é uma reserva natural, direito fundamental do ser humano e indispensável à vida. A água destinada ao consumo humano deve atender a certos padrões de qualidade, para não colocar em risco a saúde das pessoas que a consomem. Mesmo sendo límpida, ela contém em sua composição impurezas que podem ser de natureza química, física ou biológica^{53,54}.

O flúor é encontrado em diversas concentrações em todas as águas naturais. A água de mar contém cerca de 1 mg L⁻¹, enquanto rios e lagos geralmente apresentam concentrações inferiores a 0,5 mg L⁻¹. Em águas subterrâneas, no

entanto, baixas ou altas concentrações de fluoreto podem ocorrer, dependendo da natureza das rochas e a ocorrência de minerais que contêm fluoreto. As concentrações em água são limitadas a sua solubilidade⁴⁵, de modo que, na presença de 40 mg L⁻¹ de cálcio sua concentração deve ser limitada a 3,1 mg L⁻¹. Altas concentrações de flúor podem, portanto, ser esperada em águas subterrâneas que possuem baixas concentrações de cálcio e em áreas onde minerais contendo flúor são comuns. As concentrações de flúor também podem aumentar nas águas subterrâneas onde ocorre troca de cátions de sódio por cálcio⁴⁹.

No Brasil, o padrão de potabilidade da água para consumo humano é determinado pela Portaria Nº 2.914 de 12 de dezembro de 2011 do Ministério da Saúde, que com base nos valores encontrados de impurezas recomenda ou não a sua utilização para o consumo humano. Esta portaria atende a lei Federal 6.050 de 1974 que estabeleceu padrões para a operacionalização da medida, incluindo os limites recomendados para a concentração do fluoreto em razão da média das temperaturas máximas diárias (Tabela 1). Desde então, a cobertura da fluoretação de águas vem aumentando e tem sido apoiado tanto pelas deliberações aprovadas nas Conferências de Saúde e de Saúde Bucal quanto pelo Ministério da Saúde, e pelas principais entidades profissionais da área de Odontologia e Saúde Coletiva de âmbito nacional⁴.

Tabela 1: Limites recomendados para a concentração de fluoreto em função da temperatura média local⁴.

Temperatura média (°C)	Limites para Fluoreto (mg L ⁻¹)		
	Inferior	Ótimo	Superior
10,0-12,1	0,9	1,2	1,7
12,1 -14,6	0,8	1,1	1,5
14,7-17,7	0,8	1,0	1,3
17,8-21,4	0,7	0,9	1,2
21,5-26,2	0,7	0,8	1,0
26,3 - 32,5	0,6	0,7	0,8

Por definição da Resolução nº. 274, de 22 de setembro de 2005 entende-se por água mineral a água obtida diretamente de fontes naturais ou por extração de águas subterrâneas. É caracterizada pelo conteúdo definido e constante de determinados sais minerais, oligoelementos e outros constituintes considerando as flutuações naturais. Destacando-se que de acordo com a Resolução nº. 274 nas embalagens de água mineral comercializadas devem conter as seguintes advertências, apresentadas em destaque e em negrito em relação à concentração de fluoreto presente na água⁵⁵.

A."Contém Fluoreto", quando a concentração for maior que $1,0 \text{ mg L}^{-1}$;

B."O produto não é adequado para lactantes e crianças com até sete anos de idade", quando a concentração for maior que $2,0 \text{ mg L}^{-1}$;

C."O consumo diário do produto não é recomendável: contém fluoreto acima de $2,0 \text{ mg L}^{-1}$ ", quando a concentração for maior que $2,0 \text{ mg L}^{-1}$.

2.1.2 - Efeitos a saúde humana

Estudos observacionais nos Estados Unidos, na primeira metade do século XX, revelaram correlação inversa entre teores de fluoreto na água de abastecimento e a média de dentes atacados pela cárie na população. Entretanto, a partir de determinada concentração, a experiência de ataque de cárie não diminuía de modo importante, mas a prevalência de fluorose dentária aumentava significativamente. Essa série de estudos foi essencial para estimar o teor ótimo que representava o máximo de benefício de redução de cárie com o mínimo de risco de fluorose dentária e a consequente adoção da fluoretação de águas como medida de saúde pública⁵⁶.

O fluoreto tem efeitos benéficos sobre os dentes em baixas concentrações na água potável, mas a exposição excessiva ao fluoreto na água potável, ou em combinação com a exposição ao fluoreto de outras fontes, pode dar origem a um número de efeitos adversos. Estes variam de fluorose dentária leve a incapacitante

fluorose esquelética. Fluorose óssea incapacitante é uma importante causa de morbidade em várias regiões do mundo ⁵⁷.

2.1.2.1 - Efeitos nos dentes

Os efeitos benéficos e prejudiciais de fluoreto presentes naturalmente na água foram bem estabelecidos no início dos anos 1940. Altos níveis de flúor presente em concentrações até 10 mg L⁻¹ foram associados a fluorose (manchas amareladas ou estrias acastanhadas no esmalte), enquanto que os baixos níveis de fluoreto, inferior a 0,1 mg L⁻¹, foram associadas a elevados níveis de cárie dentária ⁴⁹. A concentração em água potável de cerca de 1 mg L⁻¹ está associada com uma menor incidência de cáries dentárias, particularmente em crianças, enquanto que o excesso de ingestão de flúor pode resultar em fluorose. Em casos graves, isto pode resultar na erosão do esmalte. A margem entre os efeitos benéficos de fluoreto e a ocorrência de fluorose é pequena e programas de saúde pública procuram manter um equilíbrio adequado entre os dois ⁵⁸.

O constituinte principal do esmalte dos dentes é a hidroxiapatita (Ca₂OH(PO₄)₃) e em presença de íons fluoreto, esta é convertida em fluoroapatita (Ca₅F(PO₄)₃), mais dura e resistente porém, concentrações maiores que 2 mg L⁻¹ de fluoreto (presente em água) provocam o escurecimento dos dentes ⁵⁹.

O nível de cárie dentária (medido como o número médio de dentes cariados, perdidos ou obturados) cai de 7 para 3,5; a uma concentração de flúor de 0,1 mg L⁻¹ para 1,0 mg L⁻¹. Observou-se também, que ao elevar a concentração de fluoreto até 2,6 mg L⁻¹, a incidência de cárie dentária diminuiu ^{60,61}. Entretanto, a fluorose dentária é mais acentuada à medida que a concentração de fluoreto aumenta, a exemplo de uma concentração de fluoreto superior a 1 mg L⁻¹, cerca de 20 % das crianças têm evidências de fluorose dentária leve. Assim, as evidências sugeriram que, pelo menos para o fluoreto naturalmente presente na água, o nível ótimo para um clima temperado foi de cerca de 1 mg L⁻¹, onde esta concentração foi associada como ótima para reduzir a cárie dentária ⁶⁰.

O efeito do fluoreto sobre o esmalte dentário é dose-dependente, ou seja, sempre que houver ingestão de fluoreto durante a formação do esmalte, haverá certo nível de fluorose. Com o aumento da dose de fluoreto a que uma criança é

exposta, as opacidades ficam ainda mais visíveis, podendo caracterizar a fluorose dentária num grau mais severo. Na Figura 3 é apresentado um caso de fluorose leve, quando as manchas envolvem entre 25% e 50% da superfície do dente. Na Figura 4 é apresentado um caso de fluorose dentária em um grau avançado da doença⁵³.



Figura 3: Fluorose dentária leve.



Figura 4: Fluorose dentária severa em criança exposta a água com 3,6 ppm de íon fluoreto.

2.1.2.2 - Efeitos no esqueleto

A fluorose esquelética endêmica foi muito estudada, e a mesma ocorre com gravidade em várias partes do mundo, incluindo a Índia, China e ao norte, leste, centro e sul da África. Está associada principalmente ao consumo de água potável contendo níveis elevados de fluoreto, mas também a exposição de fontes adicionais de fluoreto que são potencialmente prejudiciais. A fluorose óssea incapacitante está associada com os níveis mais elevados de exposição, podendo resultar em osteoesclerose, calcificação dos ligamentos e tendões e deformidade óssea extrema⁵⁷.

Na Figura 5 são exibidos casos de fluorose esquelética^{62,63} (mudanças adversas na estrutura óssea) que pode ser observada quando a água potável apresenta as concentrações de fluoreto na faixa de 3,0–6,0 mg L⁻¹, particularmente relacionados com alto consumo de água. A fluorose esquelética incapacitante ocorre usualmente quando a água potável contém acima de 10,0 mg L⁻¹ de fluoreto. O Programa Internacional de Segurança Química (IPCS – International Programme on Chemical Safety) conclui que há claras evidências na China e na Índia que, a fluorose esquelética e um aumento no risco de fraturas dos ossos, ocorrem quando a absorção alcança 14,0 mg de fluoreto por dia⁶⁴.

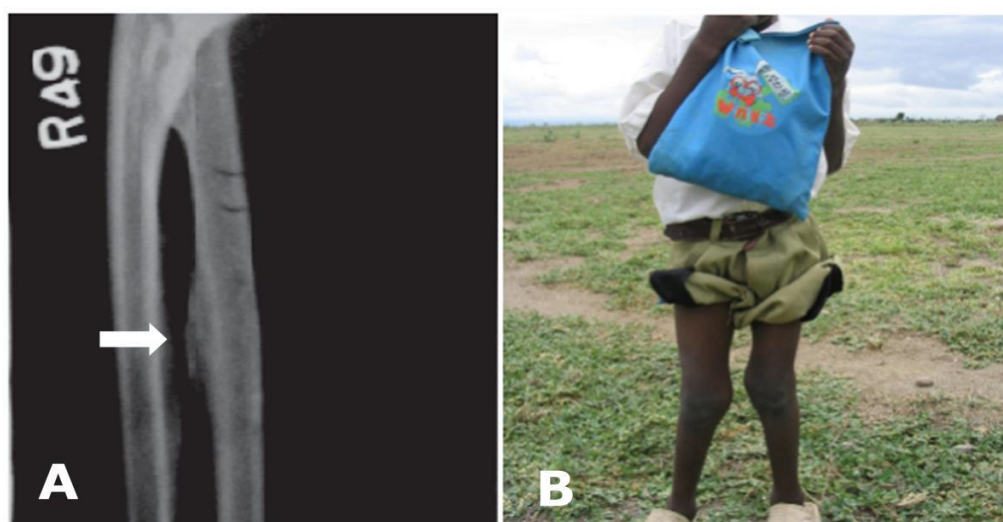


Figura 5: Fluorose esquelética - Radiografia do antebraço com calcificação do periósteo (membrana de revestimento ósseo) **(A)** e deformações ósseas de Genuvalgum numa criança com fluorose esquelética **(B)**^{62,63}.

2.1.2.3 - Outros efeitos relacionados ao consumo excessivo de fluoreto

Além da fluorose dentária e esquelética, o excesso de fluoreto na água potável pode causar a intoxicação renal e gastrointestinal, como também danos ao sistema imunológico. A fluorose é uma doença endêmica em pelo menos 25 países no mundo. Apesar de não se conhecer o número total de pessoas afetadas, há uma estimativa conservadora que considera que esse número alcançaria dezenas de milhões de pessoas⁶⁵.

O fluoreto também pode precipitar o cálcio no organismo, diminuindo sua concentração no plasma, provocando uma hipocoagulabilidade sanguínea e pode produzir uma ação inibidora sobre diversos sistemas enzimáticos devido ao seu poder quelante sobre alguns cátions como ferro e magnésio⁵⁹.

Outro perigo da ingestão de altos níveis de fluoreto é a teratogenicidade, uma vez que ele atravessa a placenta e é incorporado nos tecidos do feto. Estudos experimentais em animais e humanos sugerem que a ingestão de elevadas concentrações de fluoreto durante a gravidez pode induzir alterações ósseas no feto, no entanto a teratogenicidade pelo fluoreto não está bem esclarecida⁶⁶.

Além disso, a exposição a concentrações elevadas de fluoreto pode desencadear fenômenos de neurotoxicidade, como diminuir as capacidades cognitivas, de aprendizagem e memória, diminuir as capacidades motoras, conduzir a distúrbios comportamentais em crianças^{67,68}, promover alterações da função do sistema nervoso central, provocar um déficit no QI^{66,69} reduzir a mielina das fibras nervosas, aumentar a apoptose neuronal, alterar os níveis protéicos e de neurotransmissores e modificar a atividade de algumas enzimas cerebrais^{70,71}.

Por último, a exposição crônica ao fluoreto induz à alteração nos níveis dos hormônios sexuais, no ciclo menstrual, aumenta a chance de aborto espontâneo, e durante a gravidez diminui a lactação, especialmente em pessoas com fluorose esquelética^{66,72}. Os principais efeitos tóxicos do fluoreto na infertilidade masculina resultam das alterações na estrutura e funcionalidade dos espermatozóides e interrupção da espermatogênese, o que diminui o número de espermatozóides. Além disso, o fluoreto também interfere no metabolismo do hormônio da tireóide que, indiretamente, influencia não só a espermatogênese, mas também outras funções reprodutivas^{66,73}.

Em virtude dos estreitos limites entre a inocuidade do fluoreto e a sua nocividade à saúde humana, faz-se necessário uma atenção contínua para o controle das concentrações de fluoreto na água potável e em produtos farmacêuticos utilizados na prevenção de cáries⁷⁴.

2.2 - Determinação de Fluoreto em Águas

Diversos métodos de análise foram otimizados e relatados na literatura para a determinação de fluoreto em águas, sendo estes baseados nas seguintes técnicas analíticas: potenciometria⁹⁻¹², espectrometria de absorção molecular em forno de grafite^{13,14}, espectrofotometria em fase sólida¹⁵, colorimetria¹⁶⁻²¹, fluorimetria²²⁻²⁴, espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado^{25,26} e espectrometria de emissão óptica de plasma induzida por micro-ondas²⁶. Bem como outros ainda baseados na cromatografia líquida de alta eficiência²⁷, cromatografia iônica^{28,29}, cromatografia gasosa^{30,31} e eletroforese capilar^{32,33}.

Entre todas as técnicas acima mencionadas, as técnicas mais utilizadas para determinação de fluoreto em águas são as potenciométricas, com o eletrodo íon seletivo, e os colorimétricos. Técnicas espectrofotométricas, por exemplo, são amplamente utilizados devido à sua simplicidade, baixo custo e confiabilidade. Na maior parte dessas técnicas, íons fluoreto deslocam o metal anteriormente ligado ao corante (metal/corante), levando a formação de um complexo incolor (metal/fluoreto), e assim ocorre uma descoloração da solução, onde os complexantes (corantes) normalmente aplicados nestas metodologias são: SPADNS, alizarina, eriocromocianina R, quercetina ou vermelho de eriocromo B^{27,36}.

O método potenciométrico e a cromatografia iônica apresentam boa sensibilidade e baixo custo, ocasionando ótimos atrativos para o uso destas técnicas. No entanto, o método de cromatografia de íons pode ser realizado somente se solventes fracos forem usados para separar picos de fluoreto de picos de interferência. O método potenciométrico apresenta grandes inconvenientes na automação^{24,34}.

Diversas reações químicas são utilizadas nos métodos colorimétricos e fluorimétricos para determinação de fluoreto em águas. Estes métodos colorimétricos e fluorimétricos podem ser facilmente adaptados para sistemas de

análise em fluxo²⁴. Além disso, tais métodos são normalmente simples, devido à relativa rapidez com que ocorre a reação para a formação do novo complexo³⁶.

O vermelho de alizarina S (Figura 6) forma com o íon zircônio um complexo estável de coloração vermelha. Na presença de íons fluoreto essa solução se torna amarela (Figura 7). A linearidade encontra-se na faixa de 0,05 a 1,0 mg L⁻¹ de fluoreto. Alumínio e ferro são considerados sérios interferentes³⁶.

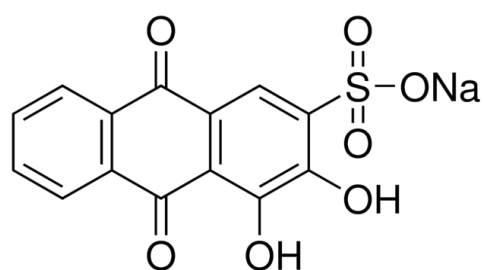


Figura 6: Estrutura da Alizarina Red S.

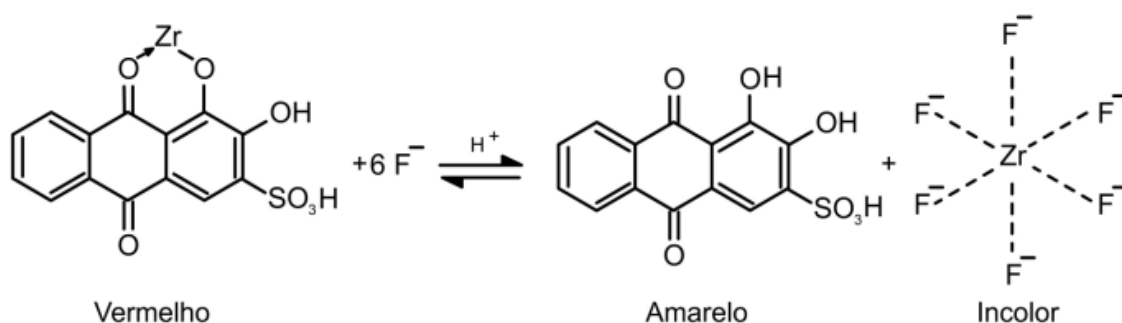


Figura 7: Reação entre os íons fluoreto e zircônio presente no complexo zircônio/vermelho de alizarina S para a formação fluoreto de zircônio.

O complexante eriocromo cianina R (Figura 8) foi proposto por Megregian⁷⁵ para ser aplicado na determinação espectrofotométrica de fluoreto em amostras ambientais, substituindo o método por titulação com tório. Este método denominado Megregian-Maler, consiste em medir a concentração de fluoreto através da descoloração do complexo Zr-eriocromo cianina R pelos íons fluoreto. O método sofre a influência de íons sulfato e obedece a lei de Beer até concentração de fluoreto de 1,40 mg L⁻¹.

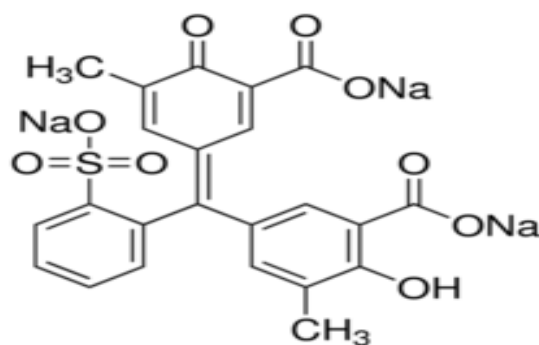


Figura 8: Estrutura da Eriocromo Cianina R.

No método de SPADNS a reação de descoloração é imediata na presença de íons fluoreto e o complexante utilizado é o ácido 1,8-dihidroxi-2-(4-sulfafenilazo)-naftaleno-3,6-dissulfônico, que é apresentado na Figura 9. Nesse método o fluoreto reage com o indicador Zr–SPADNS, dissociando o complexo vermelho escuro e formando um complexo incolor de alta estabilidade, o ânion hexafluorozirconato (IV) (ZrF_6^{2-}), e liberando o indicador vermelho no meio aquoso e levando a um diminuição da tonalidade desta solução (Figura 10). Conforme se aumenta a concentração de fluoreto, a cor produzida torna-se progressivamente mais clara, levando a uma diminuição da absorbância das soluções. Sendo essas medidas realizadas a 570 nm em um espectrofotômetro ou na faixa de 550–580 nm num fotômetro de filtro⁵⁷.

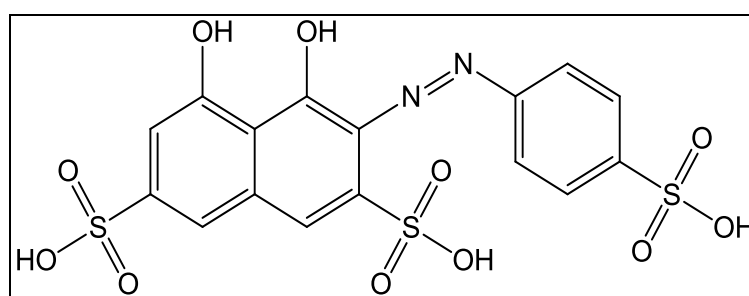


Figura 9: Estrutura do indicador SPADNS⁷⁶.

A solução indicadora é preparada em meio de ácido (HCl), pois a velocidade da reação entre o íon fluoreto e o complexo indicador é sensível à variação de pH, ocorrendo rapidamente sob estas condições. Além disso, em meio ácido a interferência oriunda da alcalinidade (CaCO_3), bem como da presença de íons cloreto e férrico (Fe (III)) são em grande parte eliminadas e a seletividade da reação é aumentada⁷⁶. As vantagens deste método estão relacionadas à simplicidade da

metodologia e ao seu baixo custo, além de ser uma rápida alternativa confiável, que é passível de automatização e que pode ser utilizado em campo. Como foi proposto por Rohit e colaboradores em 2010 que desenvolveram um colorímetro portátil para determinação de fluoreto em águas^{18,65}.

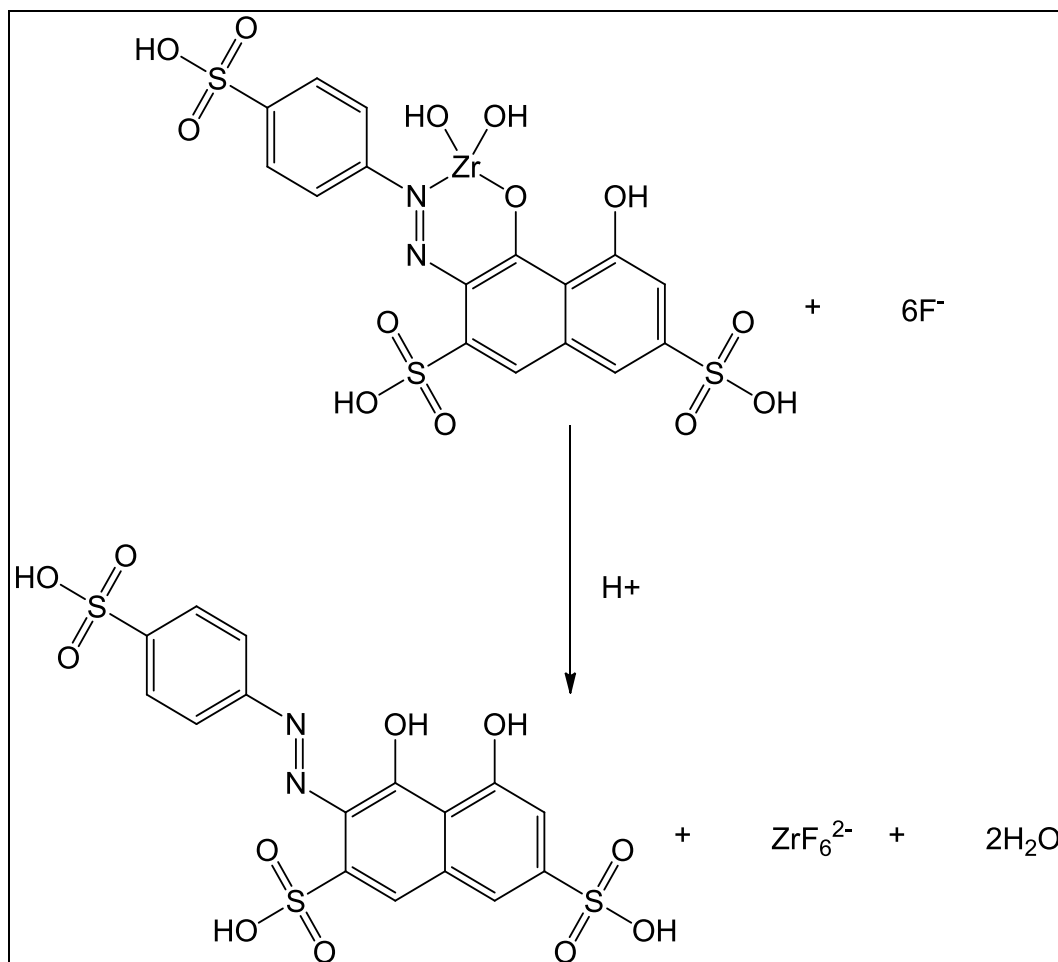


Figura 10: Reação dos íons fluoretos com o complexo Zr–SPADNS em meio ácido⁷⁷.

O método pode sofrer interferências, sendo que a interferência que causa aumento do sinal analítico é esperada para alguns cátions que podem reagir com o fluoreto, tornando-o indisponível para a reação com o zircônio presente no complexo Zr-SPADNS, ou positiva que pode resultar de ânions que podem formar complexos incolores com zircônio. Na Tabela 2 são apresentados os principais interferentes encontrados na literatura, bem como as suas concentrações limites toleráveis⁷⁸.

Tabela 2: Interferentes do método de SPADNS em batelada^{76,78}.

Interferente ou parâmetro	Tolerância (mg L ⁻¹)	Tipo de Erro
Alcalinidade (CaCO ₃)	5000	-
Alumínio (Al ³⁺)	0,1	-
Cloreto (Cl ⁻)	7000	+
Ferro (Fe ³⁺)	10	-
Fosfato (PO ₄ ³⁻)	16	+
Sulfato(SO ₄ ²⁻)	200	+

Vale ressaltar que interferência oriunda do cloro livre (Cl₂) é facilmente removida pela adição de arsenito de sódio à solução, e que também a interferência de Al(III) é intensa para medidas imediatas, mas a tolerância aumenta com o tempo, chega a 3,0 mg L⁻¹ após 2 horas do preparo das soluções e até 30 mg L⁻¹ após 4 horas⁷⁶.

2.3 - Análises por Injeção em Fluxo

A análise por injeção em fluxo (FIA) foi proposta em 1975 e representou um avanço significativo no campo da automatização em química analítica. O princípio da técnica FIA é muito simples e baseia-se na inserção de uma alíquota da solução da amostra, a qual sofre dispersão ao ser conduzida através do percurso analítico por uma solução transportadora, que pode ser o próprio reagente, até o detector⁷⁹.

Todo processo analítico envolvendo FIA, observa-se, pré-tratamento das amostras, determinação dos analitos e processamento e análise dos dados. O pré-tratamento das amostras envolve etapas críticas como: amostragem e preservação da amostra, dissolução, separação/pré-concentração, reações químicas e transporte até o detector, as quais irão definir a exatidão e a precisão dos resultados. Muitos trabalhos utilizam FIA nas etapas separação/pré-concentração, reações químicas e transporte até o detector. É justamente nesse estágio que a versatilidade da injeção em fluxo ficou estabelecida, uma vez que tornava possível a execução em linha

dessas operações, as quais eram normalmente realizadas em batelada. Assim, ocorreu uma crescente associação da análise por injeção em fluxo com outras técnicas. Entre as vantagens características da injeção em fluxo estão também: a economia de reagentes, a minimização de contaminações, a boa frequência analítica e a facilidade de associação com vários tipos de detectores⁸⁰.

A precisão é uma característica associada aos sistemas FIA, devido ao fato dos sistemas utilizados serem fechados, o que minimiza a contaminação e o desperdício de amostras e reagentes. Como os procedimentos são implementados em linha nos sistemas de análise em fluxo, estes são também caracterizados pela boa frequência analítica, uma vez que é possível realizar medidas em reações fora do estado de equilíbrio, onde ocorre a dispersão controlada que resulta na formação de gradientes de concentração, originando sinais transientes característicos, como observado na Figura 11. Portanto, quando é necessário fazer pré-tratamento das amostras, o emprego dos sistemas FIA é bastante vantajoso^{79,80,81}.

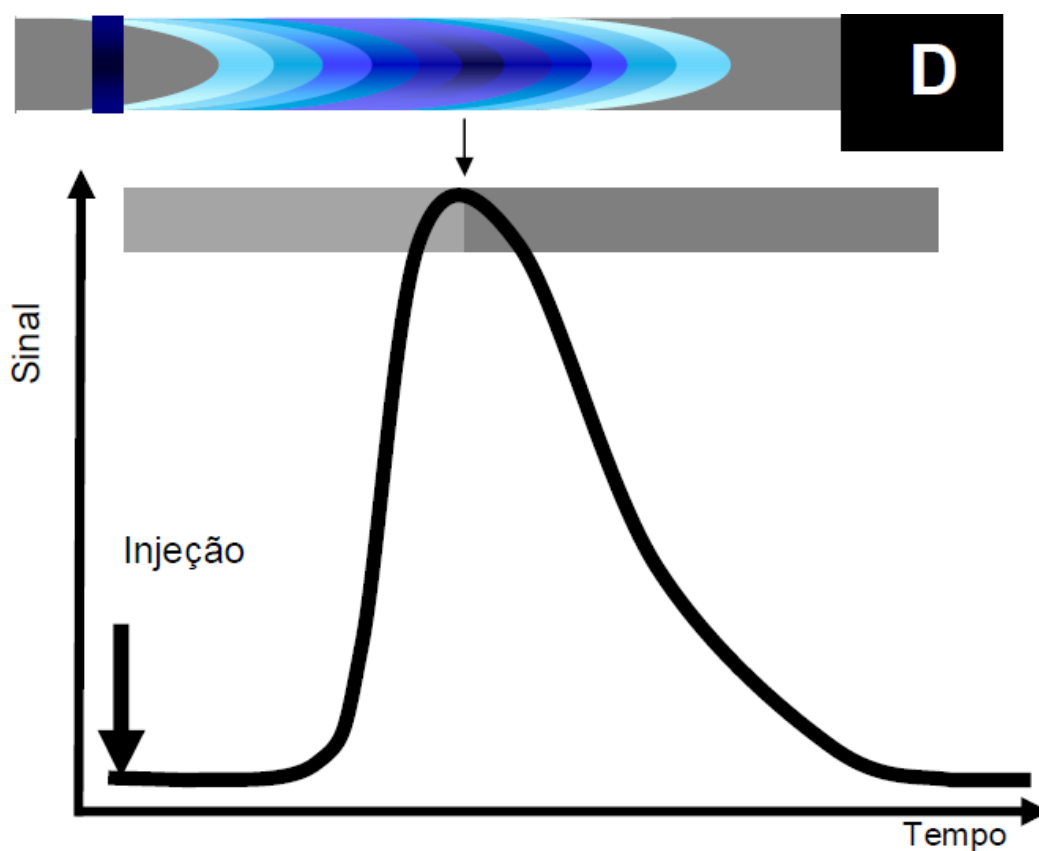


Figura 11: Perfil do sinal transiente tipicamente obtido em FIA e ilustração do gradiente de concentração na zona de amostra⁸².

A extensão da dispersão pode ser avaliada comparando a concentração (ou sinal analítico) estimada na ausência de dispersão (C^0), com a concentração obtida ao introduzir a mesma solução em substituição à amostra (C): O coeficiente de dispersão é dado pela relação⁸²: $D = C^0/C$.

Os sistemas de análises em fluxo são projetados segundo a necessidade analítica utilizando materiais simples como tubos de polietileno ou Teflon®, conectores e injetores construídos em acrílico, um dispositivo para movimentar as soluções (usualmente uma bomba peristáltica), um detector adequadamente acoplado e um sistema para a aquisição de dados, como um registrador potenciométrico ou um microcomputador. Muitos sistemas são projetados em linha única, mas a eficiência na mistura pode ser dificultada ao aumentar o volume de amostra, também são usuais sistemas com a adição de soluções por confluência. Na Figura 12, são apresentados esquemas destas 2 configurações.

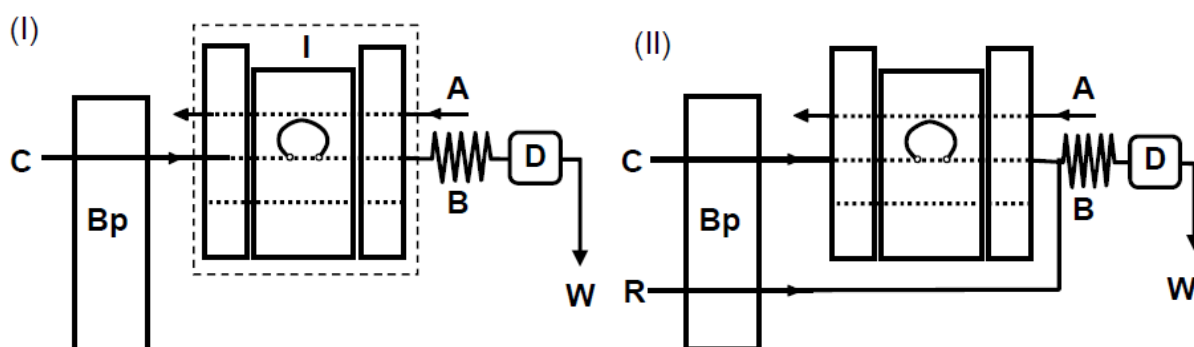


Figura 12: Sistemas de análises em fluxo em linha única (I) ou em confluência (II). A - amostra, I - injetor, Bp - bomba peristáltica, B - reator, C – solução transportadora (ou reagente), R - reagente, D - sistema de detecção, W – descarte⁸².

Considerando o sistema I da Figura 12, uma determinação consistiria na injeção da amostra na solução transportadora (que poderia ser a própria solução do reagente) sendo que no caminho até à cela de medida, ocorre a interação das soluções por dispersão. Consequentemente ocorre a reação química e formação do produto de interesse analítico, o qual é monitorado utilizando uma técnica adequada.

O sinal analítico é registrado em função do tempo obtendo-se o registro característico, apresentado na Figura 11 (Página 25). A altura de pico é o parâmetro mais utilizado para quantificação. Para o sucesso da determinação, é necessário o controle da dispersão e do tempo de residência (t_r) no sistema (intervalo de tempo

entre o ingresso do analito no sistema e o momento em que atravessa a cela de medida).

As variáveis hidrodinâmicas importantes na análise por injeção em fluxo são volume de amostra, dimensões do percurso analítico e vazão. O efeito das variáveis químicas como pH, composição da solução transportadora e concentração de reagentes deve também ser avaliado.

2.3.1 - Análises em fluxo por multicomutação

Apesar do primeiro artigo a tratar da análise em fluxo por multicomutação⁸³ ter sido apresentado na década de 90, os fundamentos envolvidos já estavam presentes em trabalhos pioneiros⁸⁴, publicados na década anterior. No entanto, a multicomutação só foi possível graças ao avanço da tecnologia que viabilizou o emprego de elementos discretos (e.g. válvulas solenoide de três vias)⁸⁵ para o gerenciamento das soluções. A proposta é resultante da fusão de duas idéias, o conceito de comutação com elementos discretos, que simula o que acontece em um interruptor de corrente, que pode ser ligado ou desligado (comutado) e um sistema FIA em linha única. Em geral, cada solução é gerenciada por um elemento diferente.

Em um primeiro arranjo (Figura 13 a), posicionando o propulsor de fluidos no final do módulo de análises, o ingresso das soluções acontece por aspiração. Com as válvulas desativadas, só a solução transportadora percorre o sistema. Quando ativada (comutada) simultaneamente com outra válvula que gerencia outra solução (por exemplo, da amostra), uma alíquota desta solução é introduzida no sistema enquanto o fluxo de solução transportadora é interrompido. Assim, pode se inserir alternadamente diversas soluções ativando a válvula correspondente e aquela que controla a solução transportadora. Em outro possível arranjo (Figura 13b)⁸⁶, com as válvulas desativadas somente a solução transportadora percorre o sistema, enquanto as soluções gerenciadas pelas outras válvulas permanecem re-circulando. Para inserir uma determinada solução, é necessário acionar a válvula correspondente. Utilizando diversas válvulas para o gerenciamento das soluções de amostras, reagentes e solução transportadora, pode se alterar as condições de processamento das amostras sem a necessidade de modificar a estrutura física do módulo de análises.

As soluções podem ser introduzidas ativando vários dispositivos simultânea ou alternadamente, formando um ciclo de amostragem que pode ser repetido quantas vezes forem necessárias (processamento denominado amostragem binária). No percurso até a cela de medida, ocorre a interpenetração das zonas de amostra e reagente. Considerando a vazão de cada solução e o tempo que o dispositivo permanece ativado pode se calcular o volume de solução que ingressa no sistema. O tempo de ativação mínimo recomendado para as válvulas solenoide é 0,1 s, sendo que tempos menores comprometem a repetibilidade. O gerenciamento de todo o sistema é realizado por um microcomputador, sendo necessário o desenvolvimento de um programa de controle, que também pode efetuar a aquisição de dados⁸⁷.

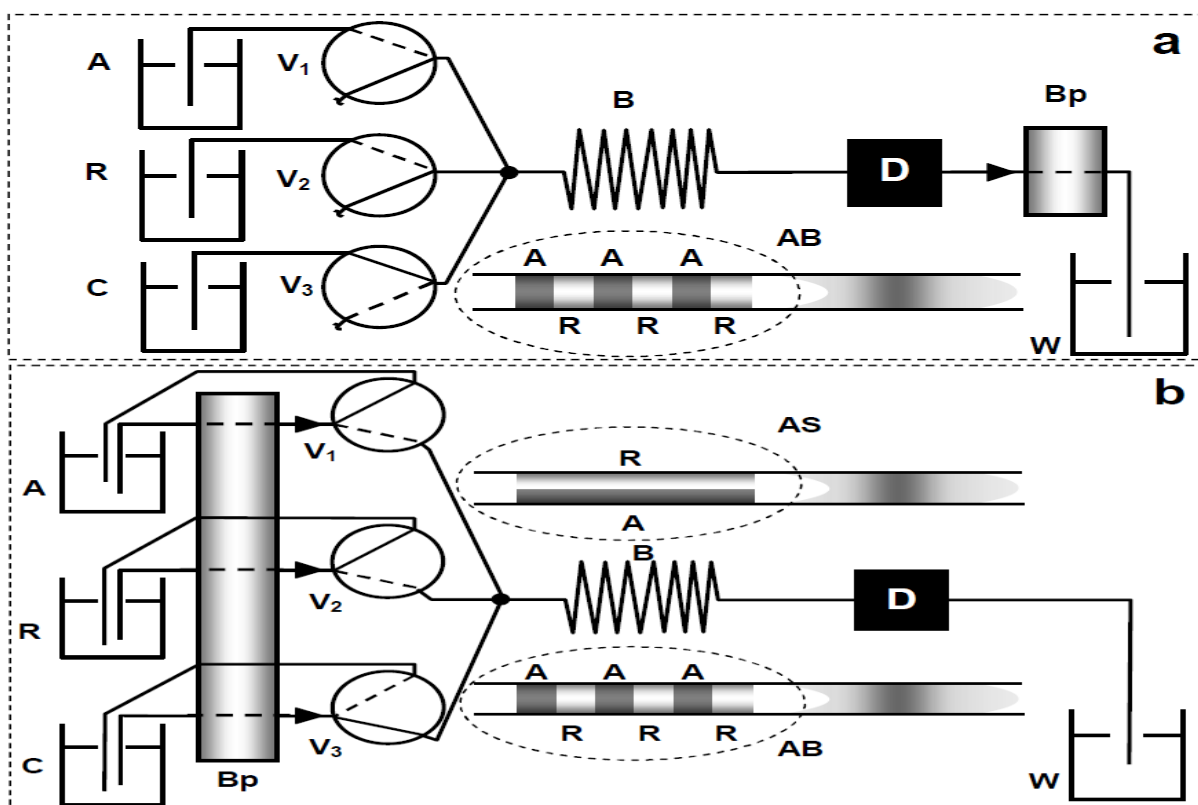


Figura 13: Possíveis arranjos de um sistema de análises em fluxo por multicomutação com válvulas solenoide. (a) por aspiração e (b) por bombeamento. V1-V3 - válvulas solenoide, A - amostra, R - reagente, C - solução transportadora, B - bobina, BP - bomba peristáltica, D - sistema de detecção, W - descarte, AB - amostragem binária, AS - amostragem simultânea⁸².

Um esquema do funcionamento das válvulas solenoide⁸⁸ pode ser observado na Figura 14. Quando o dispositivo se encontra desativado, uma mola mantém o

êmbolo interno na posição inferior, e a solução só pode-se movimentar entre A e B. Quando a válvula é ativada, o êmbolo é atraído para cima em função da passagem de corrente pelo solenoide, fechando a saída B e possibilitando a movimentação da solução entre A e C. Diversos arranjos podem ser adotados segundo a necessidade de fluxo, posicionando o sistema propulsor de fluidos e as soluções em A, B ou C.

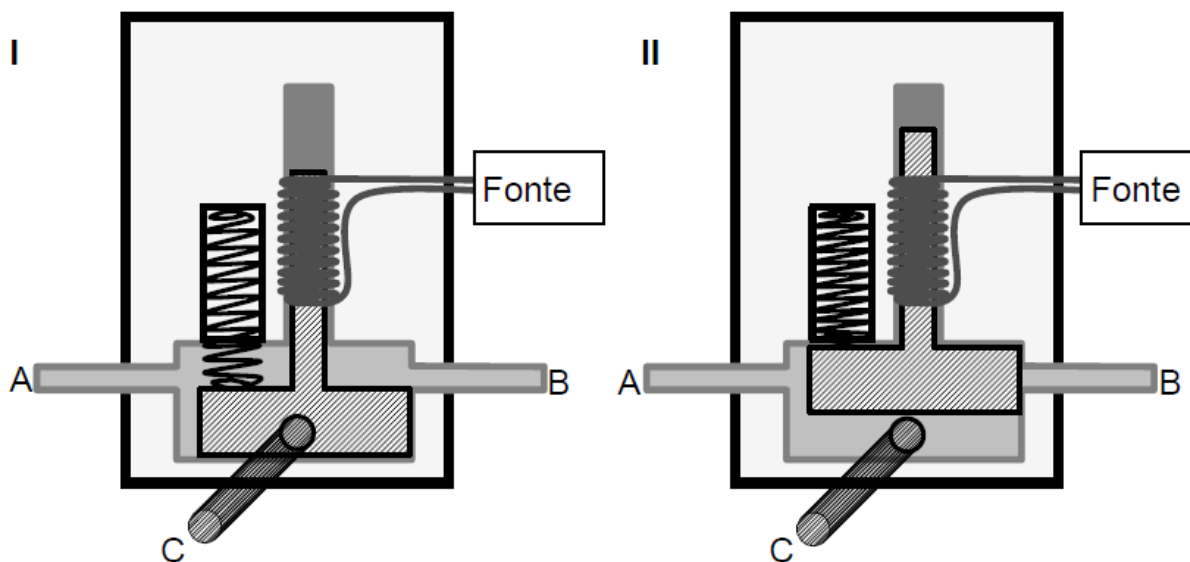


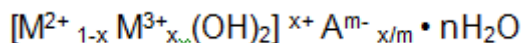
Figura 14: Esquema de funcionamento de uma válvula solenoide. I desativada e II ativada. A, B ou C posições para ingresso ou saída de solução⁸².

A multicomutação possibilita o desenvolvimento de sistemas de análises em fluxo nos quais podem ser implementadas diversas estratégias, resultando em procedimentos versáteis e robustos⁸⁹. A amostra pode passar por diversos processos de tratamento e derivação química de maneira altamente reprodutível, que podem ser modificados por controle computacional. Pequenas quantidades de amostras e reagentes são usualmente requeridas, gerando quantidades mínimas de resíduos. Os sistemas desenvolvidos podem ser miniaturizados e possibilitam o monitoramento de parâmetros em campo⁹⁰, com custo moderado⁹¹.

2.4 - Hidróxido Duplo Lamelar (HDL)

Os Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLs) são materiais, conhecidos também por hidrotalcita ou argilas aniônicas. Possuem estruturas bidimensionais organizadas. Os HDLs são materiais capazes de incorporar espécies na sua região interlamelar. Essas espécies incorporadas possuem cargas negativas que são capazes de neutralizar as cargas positivas que situam na região lamelar do HDL.

Sua estrutura é formada pelo empilhamento de camadas de hidróxidos mistos de cátions divalentes e trivalentes contendo ânions hidratados nos espaços entre as camadas. Os HDLs possuem ocorrência natural e podem também ser sintetizados em laboratório. A composição química do HDL pode ser representada pela fórmula abaixo.



Onde, M^{2+} representa um cátion metálico divalente; M^{3+} represente um cátion metálico trivalente e A^{m-} representa um ânion intercalado com carga m^- .⁹²

É mostrado na Figura 2 (Página 11) a representação esquemática de um material referente ao Hidróxido Duplo Lamelar, pode-se observar como as lamelas estão organizadas na forma octaédrica e os ânions nos espaços interlamelares.

Os Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLs) possuem ampla utilização na indústria farmacêutica como no encapsulamento de drogas⁹³, catalisadores em reações de hidrogenação e polimerização. Na indústria, como estabilizante de polímeros como PVC, retardantes de chama, trocadores de íons e como adsorventes na remoção de compostos não desejados em águas residuais^{94,95}.

A utilização do processo de troca iônica na remoção de ânions em solução é bastante elucidada na literatura. Shin e colaboradores (1996)⁹⁶ reportaram em seu trabalho que a remoção de ânions fosfato utilizando o HDL de [Cl.Mg-Al HDL] apresentou resultados satisfatórios.

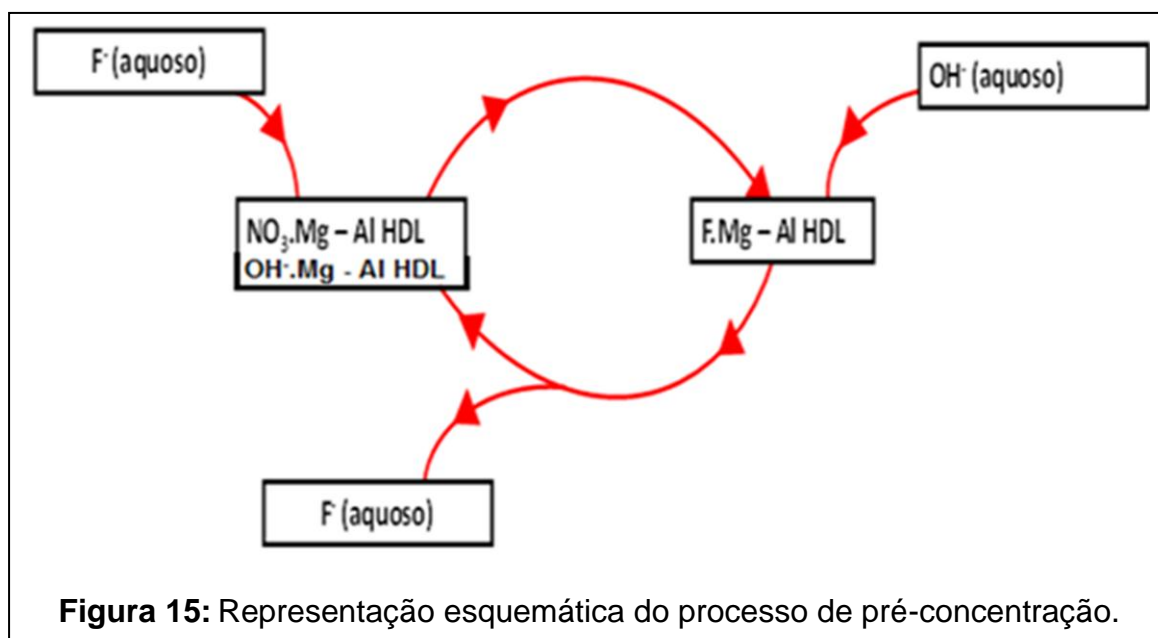
É relatado também na literatura o uso do HDL com sistema [Cl.Zn-Al HDL] para adsorção de herbicida 2,4-diclorofenoxiacético em água contaminada. Nesse trabalho avaliou-se a faixa de pH em um intervalo de 4 a 9 onde diferentes concentrações do pesticida foram detectadas. As amostras avaliadas de HDLs tiveram uma capacidade de remoção de 98% para o herbicida 2,4-diclorofenoxiacético, cuja remoção foi um processo rápido, atingindo o estado de equilíbrio após 1 hora de extração⁹⁷.

As propriedades adsorptivas deste material, tais como a alta capacidade de troca aniônica, grande área superficial e alta estabilidade, são de grande importância para processos de retenção de íons. Isso aliado ao baixo custo de obtenção o torna um material promissor para adsorção de íons fluoreto.

Neste trabalho, o HDL foi utilizado como extrator de fase sólida para pré-concentração em linha de fluoreto em água com detecção pelo método de SPADNS.

Não é reportado na literatura trabalhos com a utilização deste adsorvente para pré-concentração em linha de elementos não desejáveis em águas, como o flúor.

Na Figura 15 é apresentado um esquema do processo de troca aniônica no material adsorvente. O HDL utilizado no trabalho é do tipo $[\text{NO}_3.\text{Mg}-\text{Al HDL}]$, isso indica que o ânion presente no espaço interlamelar é o nitrato e que os cátions divalentes e trivalentes são magnésio e alumínio respectivamente. Na primeira etapa (Figura 15) ocorre a retenção de íons fluoreto no HDL, pela troca destes íons com os íons nitrato. Em um segundo momento ocorre a dessorção devido a passagem de uma solução de hidróxido de sódio, levando a troca dos íons hidróxidos com o fluoreto anteriormente retido no adsorvente.



CAPÍTULO 3: OBJETIVOS

3 - OBJETIVOS

3.1 - Objetivo Geral

Desenvolver um método para pré-concentração de fluoreto, *em linha*, e detecção por espectrometria de absorção molecular utilizando o método de SPADNS.

3.2 - Objetivos Específicos

✓Caracterizar o Hidróxido Duplo Lamelar pelas técnicas: MEV, BET e Infravermelho

✓Desenvolver um método para pré-concentração e determinação de Fluoreto *em linha*, utilizando válvulas solenoide, através de uma mini-coluna preenchida com Hidróxido Duplo Lamelar (HDL) como extrator em fase sólida e detecção direta no Espectrofotômetro de Absorção Molecular na região do visível.

✓Otimizar variáveis para o desenvolvimento da metodologia que influenciam no sistema de pré-concentração.

✓Aplicar o método desenvolvido para determinação de Fluoreto em amostras de água.

CAPÍTULO 4: PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

4- PARTE EXPERIMENTAL

4.1 - Equipamentos e acessórios

O sistema de análise por injeção em fluxo (FIA) foi desenvolvido com três válvulas solenoide de três vias (NResearch, West Caldwell, Nova Jérsei, Estado Unidos) (Figura 16 A), tubos de polietileno (Ismatec, Alemanha, 0,80 milímetros), duas confluências de acrílico e uma bobina de reação (Ismatec, Alemanha, 0,80 milímetros). A Minipuls TM 3 (Gilson, Villiers Le Bel, França) equipado com bomba peristáltica de oito canais e tubos Tygon[®] foram usados para bombear as soluções através do sistema. Para o acionamento do dispositivo das válvulas solenoide foi usado o hardware de código fonte aberto com entrada USB para computador (Figura 16 B). O software de controle das válvulas foi desenvolvido na linguagem “Arduíno” com circuito integrado ULN2803. Este software foi usado para controlar o tempo de comutação entre o modo ligado/desligado das válvulas solenoide e também o tempo que elas permaneciam abertas ou fechadas. Para a aquisição dos dados foi utilizado o software Femto e uma porta RS232C.

As medidas espectrofotométricas foram feitas em um espectrofotômetro Femto 600S (São Paulo, Brasil), equipado com uma célula de fluxo Hellma 178,010-OS com um volume interno de 80 μ L e 10 mm de percurso analítico.



Três Vias

A



B

Figura 16: Imagens representativas:

A) válvula solenoide de três vias

B) hardware com código fonte “Arduíno”.

4.2 - Especificação dos reagentes

- ✓ Água ultrapura
- ✓ Ácido nítrico P.A. (Merck)
- ✓ Solução padrão estoque de Fluoreto a partir do sal NaF 1000 mg L⁻¹ (Merck, Darmstadt, Alemanha).
- ✓ SPADNS (Vetec, Rio de Janeiro, Brasil)
- ✓ Cloreto de zircônio octa-hidratado (Vetec, Rio de Janeiro, Brasil)
- ✓ HCl (Scharlau, Barcelona, Espanha, 37%)
- ✓ Acetona (Labsynth)
- ✓ Dimetilformamida (DMF) (Vetec, Rio de Janeiro, Brasil)
- ✓ Nitrato de celulose (Unifil)
- ✓ NaOH (Vetec, Rio de Janeiro, Brasil)

4.3 - Especificação das soluções

Todos os reagentes e padrões utilizados foram de grau analítico, e todas as diluições foram realizadas com água ultrapura (condutividade < 0,07μS) obtida a partir de um sistema de purificação de água Milli-Q (Gehaka, São Paulo, Brasil). Toda a vidraria laboratorial foi previamente lavada com um detergente neutro e, depois, mantida durante à noite em banho de ácido nítrico 10% (v/v) e posteriormente enxaguada com água deionizada. A solução estoque de fluoreto de sódio de 1000 mg L⁻¹ foi preparada depois de pesar 221 mg de NaF (Merck, Darmstadt, Alemanha) em 100 mL de água deionizada e armazenadas em frasco de polietileno. As soluções padrões utilizadas no desenvolvimento do método foram obtidas a partir da diluição apropriada da solução estoque e o pH foi ajustado com soluções de HCl (Scharlau, Barcelona, Espanha, 37%) e de NaOH (Vetec, Rio de Janeiro, Brasil), ambas na faixa de concentração de 0,01 – 0,1 mol L⁻¹.

A solução indicadora foi preparada pela diluição de 192 mg de SPADNS (Vetec, Rio de Janeiro, Brasil) em 100 mL de água deionizada. Para obtenção da solução ácida de cloreto de zircônio, 26,6 mg de cloreto de zircônio octa-hidratado (Vetec, Rio de Janeiro, Brasil) foi dissolvido em aproximadamente 25 mL de água deionizada, e posteriormente 30 mL de HCl (Scharlau, Barcelona, Espanha, 37%) foi

adicionado à solução e em seguida o volume final foi completado a 100 mL por adição de água deionizada. As soluções de SPADNS e de cloreto de zircônio foram misturados em volumes iguais para produzir um complexo indicador, que é estável por mais de 2 anos, se armazenado ao abrigo da luz, de acordo com dados encontrados na literatura⁹⁸.

O material de referência ALPHA APS-1076, Simulated Rain Water, Level 2 (Stevensville, United States) foi utilizado para avaliar a exatidão do método proposto.

4.4 - Procedimento experimental

4.4.1 – Caracterização do material adsorvente (HDL)

4.4.1.1 - Espectroscopia na região do infravermelho médio

Os espectros na região do infravermelho médio foram registrados no Espectrofotômetro de Infravermelho Modelo IR. Prestige – 21. As amostras foram secas e prensadas na forma de pastilhas de KBr na proporção 100:1 KBr/amostra. A análise foi realizada na faixa de número de ondas entre 4000 e 500 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 32 varreduras por amostra.

4.4.1.2 – Microscopia Eletrônica de Varredura

As características morfológicas do HDL foram obtidas usando um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), Modelo JMT-300 (JEOL, Tóquio, Japão). O procedimento consistiu na incidência de um feixe de elétrons com voltagem de 20 kV sobre a amostra coberta com um filme de ouro.

4.4.1.3 – BET

A distribuição do volume dos poros, tamanho dos poros e área superficial foi determinada a partir das isotermas de adsorção e dessorção do nitrogênio, a 77 K pelo método BET (Brunauer, Emmett e Teller), as análises foram conduzidas em um aparelho Micromeritics ASAP 2010 (Micromeritics Instrument Corporation®). As

medidas de adsorção de N₂ foram realizadas na temperatura do nitrogênio líquido.

4.4.2 – Procedimento de pré-concentração e determinação de fluoreto

4.4.2.1 – Procedimento de preparo da mini-coluna preenchida com HDL

Para o preenchimento da mini-coluna com Hidróxido Duplo Lamelar (HDL), foi feito um procedimento descrito na literatura para diminuir a impedância hidrodinâmica do fluxo, a fim de minimizar problemas de vazamento⁸⁰. Na imobilização do HDL cerca de 250 mg de nitrato de celulose foi dissolvido em 0,5 mL de dimetilformamida e 1,5 mL de acetona. Em seguida, após a homogeneização da solução preparada, foi adicionado 1,0 g de HDL, e os reagentes foram misturados até que a viscosidade do meio aumentasse. Em seguida, a mistura foi transferida para um vidro de relógio. Após 10 minutos de repouso a mistura foi lavada com água deionizada e seca à temperatura ambiente. O polímero obtido foi removido do vidro de relógio e cortado em pequenos pedaços.

Após o preparo do polímero, cerca de 150 mg foi pesado em balança analítica para o preenchimento da mini-coluna (tubo de Tygon® com 5 cm de comprimento e 2,0 mm de diâmetro interno). Nas extremidades da coluna foram adicionadas esponja de poliuretano para evitar a saída do material da mini-coluna durante o fluxo da solução. Com o procedimento descrito, 8 mini-colunas, contendo o material, poderiam ser construídas.

4.4.2.2 - Sistema de análise por injeção em fluxo para determinação de fluoreto em águas

O método univariado de otimização foi empregado para o estudo de análise em fluxo. Os sinais analíticos obtidos foram baseados na altura do pico. O resultado final de uma análise foi dado pela subtração da altura do pico do branco com a altura do pico da amostra analisada. Todas as medidas foram realizadas em triplicata.

O diagrama do sistema de análise em fluxo é mostrado na Figura 17. O sistema é composto de três válvulas solenoide, uma bomba peristáltica para propulsão, uma mini-coluna de pré-concentração, duas confluências, uma bobina de

reação e um detector UV-Vis. A imagem real do sistema esta apresentada na Figura 18.

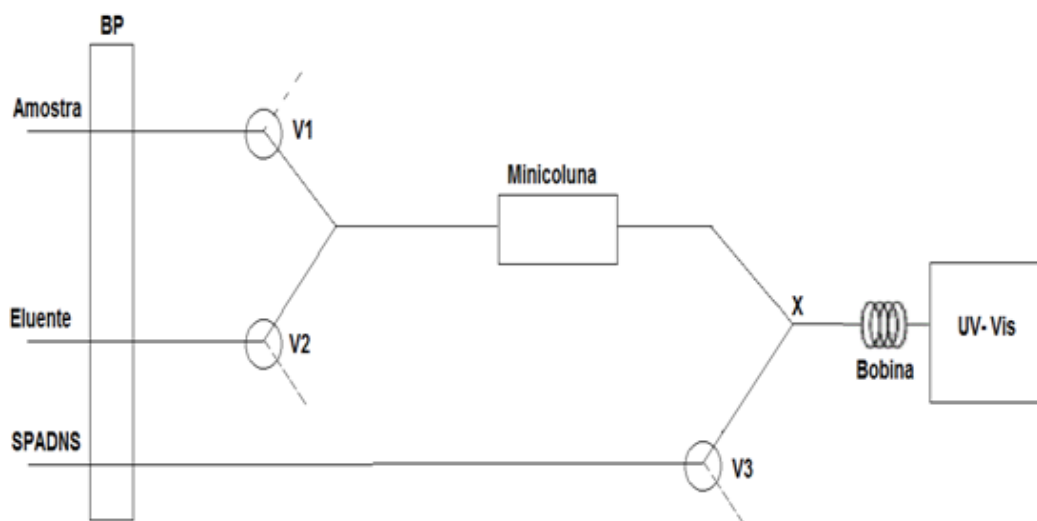


Figura 17: Diagrama do sistema de análise em fluxo. V1 válvula 1; V2 válvula 2, V3 válvula 3; BP bomba peristáltica; X confluência.

No sistema em fluxo, empregando o programa do “Arduíno”, as válvulas eram acionadas de acordo a programação exibida na Tabela 3.

Tabela 2: Etapas para operação do sistema em linha para pré-concentração e determinação de fluoreto pelo método SPADNS com detecção no UV-Vis

Etapa	Tempo (min)	Válvula			
		V1	V2	V3	
I	14	ON	OFF	OFF	Pré-concentração
II	1	OFF	ON	OFF	Eluição
III	0,05	OFF	ON	ON	SPADNS UV-vis

Um ciclo completo para a pré-concentração e determinação de fluoreto em água compreende às seguintes etapas:

1ª etapa: Nessa etapa, com a ajuda de uma bomba peristáltica e tubos de polietileno a amostra é injetada no sistema a uma vazão de $3,0 \text{ mL min}^{-1}$. A válvula 1 (V1) é acionada durante 14 minutos, onde a amostra é carregada até uma mini-coluna de pré-concentração contendo o HDL.

2ª etapa: Exatamente após 14 minutos, a válvula 2 (V2) é acionada e inicia-se a etapa de eluição do fluoreto na mini-coluna preenchida com HDL. A V2 permanece ligada por 1 minuto, onde o NaOH, usado como eluente, é carregado a uma vazão de $1,0 \text{ mL min}^{-1}$.

3ª etapa: Decorridos 9 segundos do início da 2ª etapa, a válvula 3 (V3) é acionada. Nessa etapa a solução indicadora (SPADNS + cloreto de zircônio) é carregada até o ponto X (Figura 17), onde se encontra com o eluato e segue até a bobina de reação, em que o flúor reage com a solução indicadora, de acordo com a Figura 10. Após a reação, essa solução chega até a célula do UV-Vis, onde ocorre a medida de absorbância em um comprimento de onda de 570 nm.

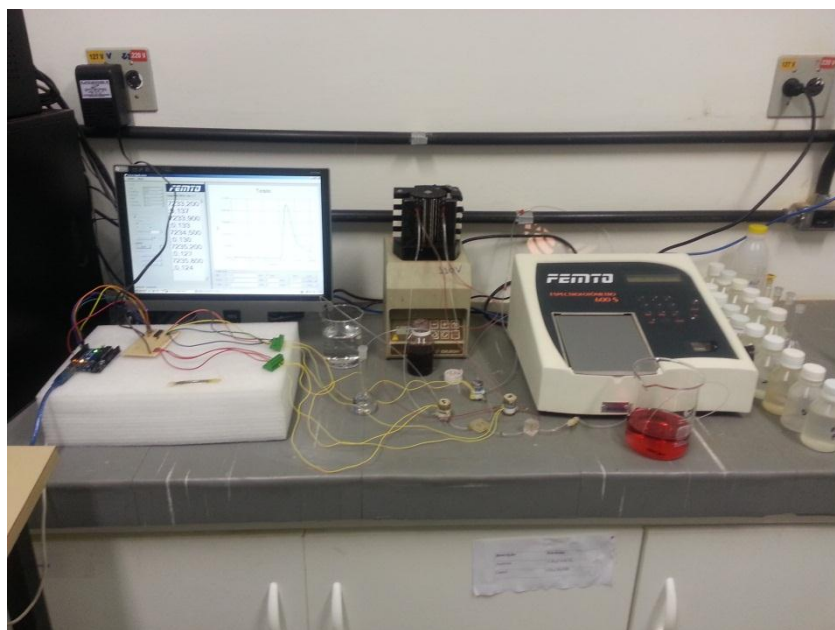


Figura 18: Imagem real do sistema em linha proposto no trabalho.

4.4.3 – Figuras de mérito do método proposto

A sensibilidade do método foi determinada por meio dos limites de detecção (LD) e quantificação (LQ). O limite de detecção (LD) representa a menor concentração da substância em exame que pode ser detectada, mas não necessariamente quantificada. O limite de quantificação (LQ) representa a menor concentração da substância em exame que pode ser medida.

O LD deve ser determinado dividindo o valor correspondente a três vezes o desvio padrão do sinal analítico do branco, obtido a partir de 10 medidas, pela inclinação da curva analítica.

$$LD = \frac{3 s_b}{b}$$

Para calcular o LQ divide-se o valor correspondente a dez vezes o desvio padrão do branco pela inclinação da curva analítica.

$$LQ = \frac{10S_{Br}}{b}$$

Matematicamente, a precisão pode ser expressa pelo desvio padrão relativa, RSD% (ou coeficiente de variação), o qual é calculado pela razão entre o desvio padrão de várias medidas em uma determinada concentração (S_c) e a média dessas medidas (X_c), geralmente em percentagem.

$$RSD\% = \left(\frac{S_c}{X_c} \right) .100$$

A exatidão do método foi avaliada através da análise do material de referência ALPHA APS-1076.

4.4.4 - Estudo do pH na adsorção de fluoreto no material HDL

Em uma balança analítica (OHAUS - modelo AS200) pesou-se 25 mg do HDL e adicionou-se a soluções 1 mg L⁻¹ de fluoreto com pHs na faixa 4-12. Em seguida em uma mesa agitadora (modelo 0110 Evlab, Londrina-PR, Brasil), agitou-se por 20 minutos a 200 rpm. Após a agitação, a solução foi centrifugada (Kindly modelo KC5) por 4 minutos a 10000 rpm. Por fim, retirou-se o sobrenadante e determinou-se o fluoreto pelo método de SPADNS.

4.5 – Amostras reais

A amostra de água mineral utilizada neste trabalho foi obtida no comércio local, a amostra de água potável tratada pela empresa de saneamento local foi coletada dentro da Universidade Federal de Uberlândia no Campus Santa Mônica – Bloco 3O e a amostra de água natural foi coletada em um parque de Uberlândia chamado Parque do Sabiá. As amostras não passaram por um pré-tratamento. Estas amostras foram submetidas à metodologia anteriormente otimizada.

CAPÍTULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÕES

5 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 - Caracterização do material adsorvente (HDL)

5.1.1- Espectroscopia na região do infravermelho médio

O princípio desta técnica se baseia no fato de que as ligações químicas das substâncias possuem frequências de vibração específicas, as quais correspondem a níveis de energia da molécula. Tais frequências dependem da forma da superfície de energia potencial da molécula, geometria molecular e das massas dos átomos.

A espectroscopia de infravermelho é uma técnica importante aplicada como uma ferramenta para elucidar os grupos funcionais que possam estar presentes no material, em particular no que diz respeito à disponibilidade dos principais grupos envolvidos nos fenômenos de adsorção. O espectro FT-MIR ilustrado na Figura 19 aponta os principais grupos funcionais presentes no HDL e as principais bandas e atribuições estão apresentadas na Tabela 4.

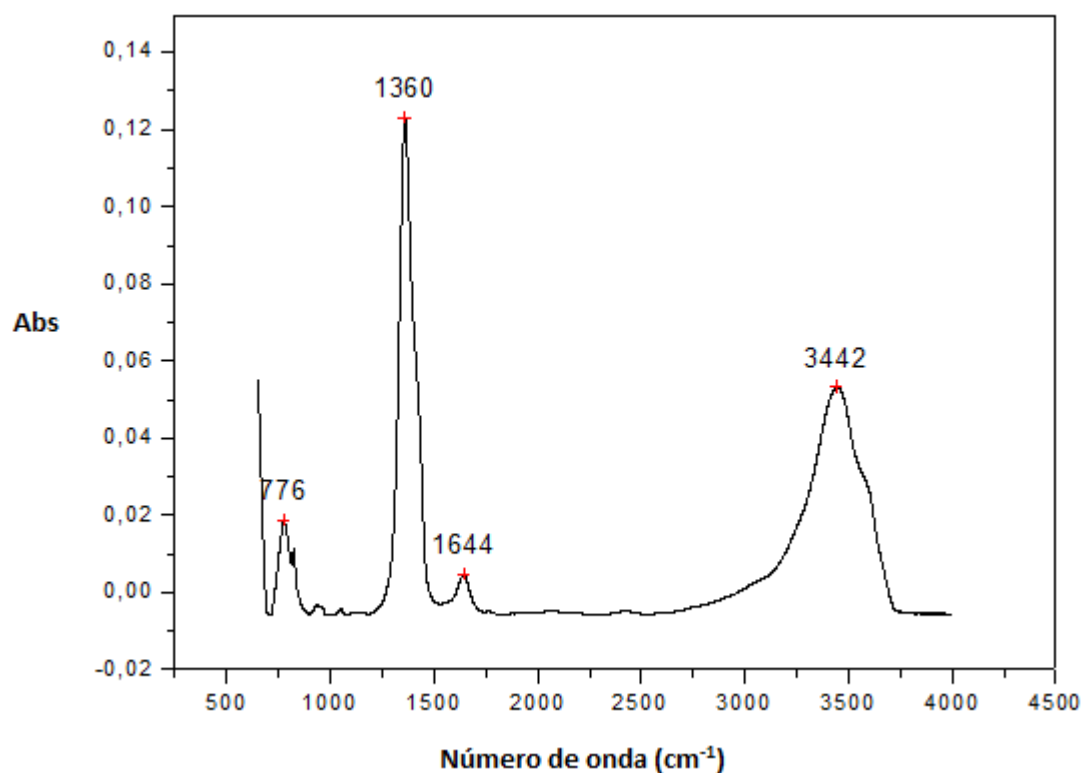


Figura 19: Espectro de Infravermelho Médio obtidos para a amostra de HDL.

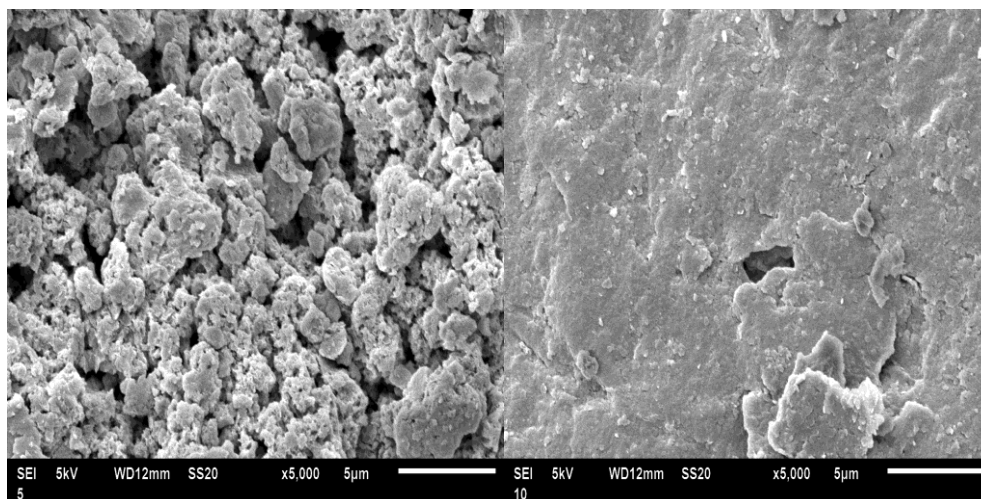
Tabela 3: Principais grupos funcionais presentes no HDL.

Bandas de Absorção(cm^{-1})	Atribuições
3442	Estiramentos da ligação O-H
1644	Estiramentos da molécula de água
1360	Estiramentos simétricos da ligação N-O do íon nitrato
760	Estiramentos da ligação Mg-O e Al-O

O espectro de FT-MIR para o HDL, mostrado na Figura 19, revela bandas características de compostos do tipo hidrotalcita. É possível observar uma banda larga e intensa próximo a 3400 cm^{-1} correspondente a deformação das ligações O-H de hidroxilas e água de hidratação. A banda com baixa intensidade em 1640 cm^{-1} é referente as deformações das ligações da molécula de água presentes no espaço interlamelar. O pico em 1360 cm^{-1} é atribuído ao estiramento simétrico da ligação N-O, devido ao ânion nitrato. A vibração próxima a 780 cm^{-1} é atribuída aos óxidos dos metais (Mg-O e Al-O), já que bandas entre $650\text{-}850\text{ cm}^{-1}$ são atribuídas principalmente a vibração desses óxidos.

5.1.2- MEV

As micrografias eletrônicas de varredura do material adsorvente estão apresentadas na Figura 20. Em (a) é apresentado o material antes do processo de adsorção e em (b) é apresentado o material após o processo de adsorção. Constata-se na Figura 20 (a) que o material apresenta uma matriz com distribuição heterogênea relativamente porosa. É visível a presença de algumas deformações na superfície do HDL, contendo espaços disponíveis, cuja característica possibilita inferir que o adsorvente possui condições favoráveis para a adsorção de fluoreto nos interstícios. Na Figura 20 (b) é possível perceber que a estrutura porosa apresentada no material sem o processo de adsorção é modificada, isso pode ser devido aos íons fluoreto estarem ocupando os poros do material ou devido o material ter sido submetido ao processo de retenção em solução aquosa.



(a)

(b)

Figura 20: Microscopia eletrônica de varredura para o HDL, com ampliação de 5000. (a) material antes do processo de adsorção; (b) material após o processo de adsorção de fluoreto.

5.1.3 – BET

As propriedades físicas dos adsorventes são muito importantes e influenciam significativamente a capacidade de adsorção. A partir das isotermas de adsorção de N_2 foi determinada a área específica do HDL, encontrando-se um valor de 9.1171 m^2/g . O material adsorvente apresentou um diâmetro do poro de 42 nm, sendo caracterizado assim como mesoporo, já que tem-se: macroporo ($>50nm$), mesoporo (entre 2 e 50nm) e microporo ($< 2nm$)⁹⁹. Por fim o volume do poro encontrado foi de 0.049866 cm^3/g . Essas características do material favorecem a adsorção de íons fluoreto, uma vez que estes íons apresentam tamanho relativamente muito menor que os poros apresentados pelo adsorvente em estudo.

5.2 - Otimização do procedimento de pré-concentração e determinação de fluoreto

5.2.1- Estudo do pH na adsorção do fluoreto no material HDL

Em estudos de extração em fase sólida o pH é o primeiro parâmetro a ser avaliado. No caso de Hidróxidos Duplos Lamelares como adsorventes este

parâmetro é bastante importante, pois em pH ácido a estrutura lamelar do material pode hidrolisar, uma vez que as lamelas são formadas de hidróxidos mistos de metais, destruindo o adsorvente, fazendo com que haja perda na eficiência de retenção e consequentemente baixos fatores de pré-concentração.

O efeito do pH na adsorção de fluoreto no HDL e os valores de pH após as experiências de adsorção (pH de equilíbrio) são mostrados na Figuras 21 e 22 respectivamente.

Pode-se observar na Figura 21 uma adsorção de fluoreto pelo HDL em torno de 100% de eficiência quando o pH inicial da solução estava entre 4 e 10. Assim, o efeito do pH na adsorção de fluoreto pode ser considerado insignificante neste intervalo, uma vez que praticamente não houve diminuição da capacidade de adsorção pelo HDL. Acima desta faixa ocorre a queda na adsorção de fluoreto, isso é devido ao aumento da concentração de íons OH^- que passa a competir com os íons fluoreto pelos sítios do material adsorvente.

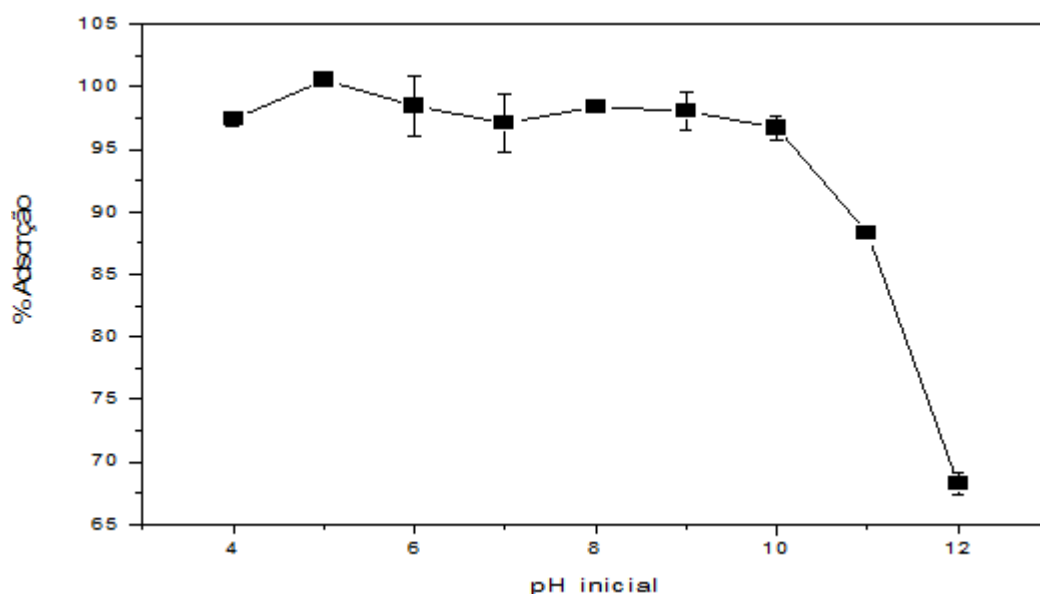


Figura 21: Efeito do pH na adsorção de fluoreto no HDL.

Na Figura 22 é possível observar que os valores finais de pH (pH de equilíbrio), medidos após o processo de adsorção, aumentaram significativamente quando o pH inicial era ácido. Em valores baixos de pH, há a possibilidade de dissolução e / ou lixiviação do HDL. O material dissolvido provoca um aumento rápido de pH. Assim, o material adsorvente restante é responsável pela alta

capacidade de adsorção. Esta é uma vantagem do HDL em relação a outros tipos de materiais adsorventes que geralmente apresentam uma grande dependência do pH para adsorção. Em valores de pH 11 e 12 observou-se uma diminuição nas diferenças entre o pH inicial e final.

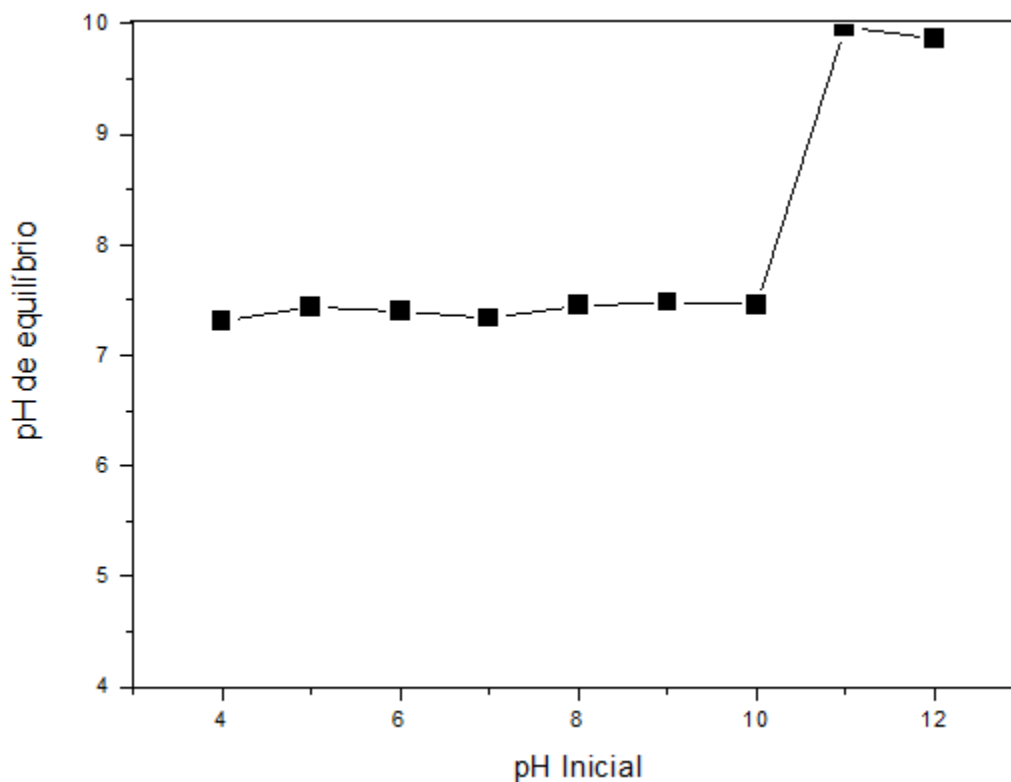


Figura 22: Relação entre os valores de pH inicial e após as experiências de adsorção (pH de equilíbrio).

Essa capacidade tamponante apresentada pelo HDL garante que não ocorra a formação de ácido fluorídrico na etapa de pré-concentração, uma vez que o pH de equilíbrio (Figura 22) está entre 7 e 8. Pela Figura 23 pode-se observar que na faixa de pH entre 7 e 8 o flúor encontra-se completamente na forma de fluoreto. Isso mostra que o HDL é um ótimo material para retenção de fluoreto.

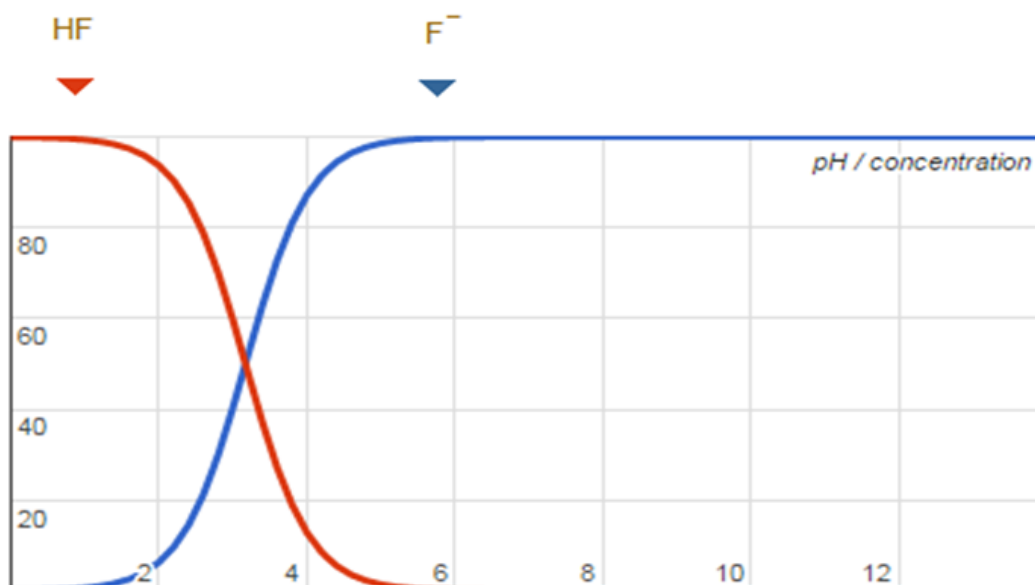


Figura 23: Distribuição das espécies de flúor em função do pH (Fonte: Chemicalize).

5.2.2 – Estudo do tipo de eluente para dessorção de fluoreto

Um eluente adequado para a dessorção de íons a partir de um adsorvente deve ser barato, eficaz, não poluente e não prejudicial ao adsorvente. Sendo assim o efeito do tipo de eluente sobre a dessorção de fluoreto foi analisado com soluções de NaOH, KNO₃, NaCl e H₂O na concentração de 0,2 mol L⁻¹. Para este ensaio, 20 mL de solução de fluoreto 1000 µg L⁻¹ foram percolados por uma mini-coluna de pré-concentração contendo 150 mg de HDL a vazão de 0,5 mL min⁻¹, durante 40 minutos. Após a etapa de pré-concentração, 20 mL do eluente percolaram pela coluna a vazão de 0,5 mL min⁻¹, durante 40 minutos, sendo o eluato (eluente mais analito) recolhido e determinado pelo método de SPADNS. Os resultados estão apresentados na Figura 24.

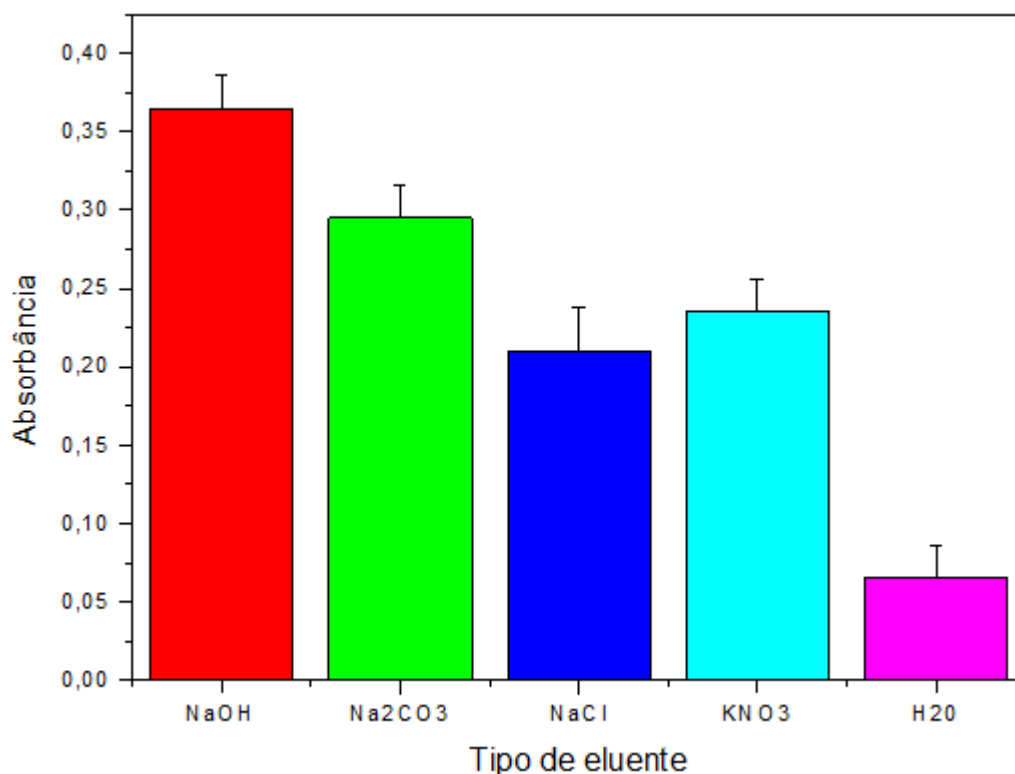


Figura 24: Efeito do tipo de eluente para dessorção de fluoreto.

A ordem de capacidade de estabilização (ordem em que o HDL se torna mais estável) dos ânions inorgânicos simples nas camadas dos HDL's é¹⁰⁰: $\text{CO}_3^{2-} > \text{OH}^- > \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Br}^- > \text{NO}_3^- > \text{I}^-$, portanto o melhor resultado apresentado foi o hidróxido de sódio. Como os íons hidróxido e fluoreto estão em sequência na ordem de estabilização, é muito favorável a troca iônica entre estes íons.

Era esperado que o carbonato de sódio apresentasse melhor resultado, no entanto foi observado a formação de várias bolhas no sistema, uma vez que o indicador SPADNS é fortemente ácido, e ao entrar em contato com o carbonato reage formando água e gás carbônico, levando a medidas inexatas.

5.2.3 – Estudo da concentração do eluente (Hidróxido de Sódio)

O efeito da concentração do eluente (hidróxido de sódio) sobre a dessorção de fluoreto foi analisado, sendo avaliadas as concentrações: 0,02; 0,05; 0,1; 0,5 e 1,0 mol L⁻¹. Para este ensaio, 20 mL de solução de fluoreto 1000 µg L⁻¹ foram percolados por uma mini-coluna de pré-concentração contendo 150 mg de HDL a

vazão de $0,5 \text{ mL min}^{-1}$. Após a etapa de pré-concentração, 20 mL do eluente percolaram pela coluna a vazão de $0,5 \text{ mL min}^{-1}$, sendo o eluato (eluente mais analito) recolhido e determinado pelo método de SPADNS. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 25.

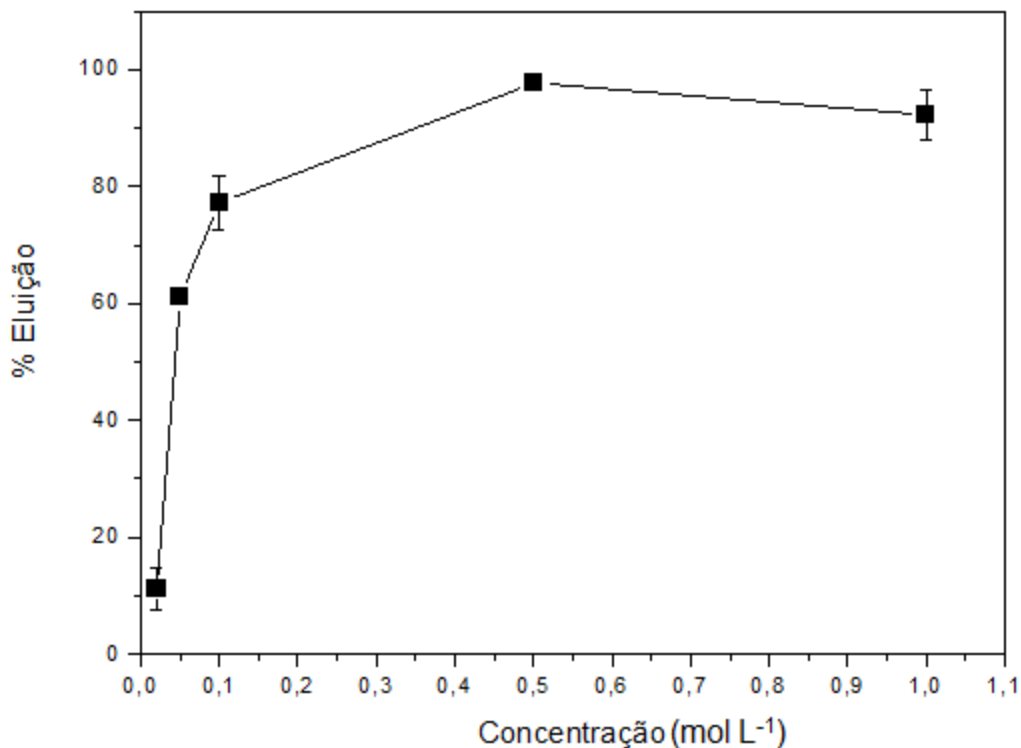


Figura 25: Efeito da concentração de hidróxido de sódio na dessorção de fluoreto.

Com base na Figura 25 observou-se que a concentração ótima de hidróxido de sódio é $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, uma vez que nesta concentração já é possível obter cerca de 100 % de eluição de fluoreto.

5.2.4 – Estudo da concentração de ácido clorídrico no complexo Zr-SPADNS

A solução indicadora é preparada em meio de ácido clorídrico (HCl), pois a cinética da reação entre o íon fluoreto e o complexo indicador é influenciada pela variação de pH, ocorrendo rapidamente sob estas condições. Como o eluente usado

no presente trabalho é o hidróxido de sódio e o eluato (eluente mais analito) tem um pH alto, foi necessário realizar o estudo da concentração de ácido clorídrico no complexo Zr-SPADNS para que a basicidade do eluato não prejudicasse a cinética da reação.

As concentrações de ácido clorídrico avaliadas foram: 1,2; 1,5; 1,8 e 2,1 mol L⁻¹. Este estudo foi realizado percolando-se uma solução de fluoreto 1000 µg L⁻¹ pela mini-coluna por 9 minutos (tempo de pré-concentração), em seguida foi feito a eluição com hidróxido de sódio 0,5 mol L⁻¹, sendo o eluato determinado pelo método de SPADNS. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 26.

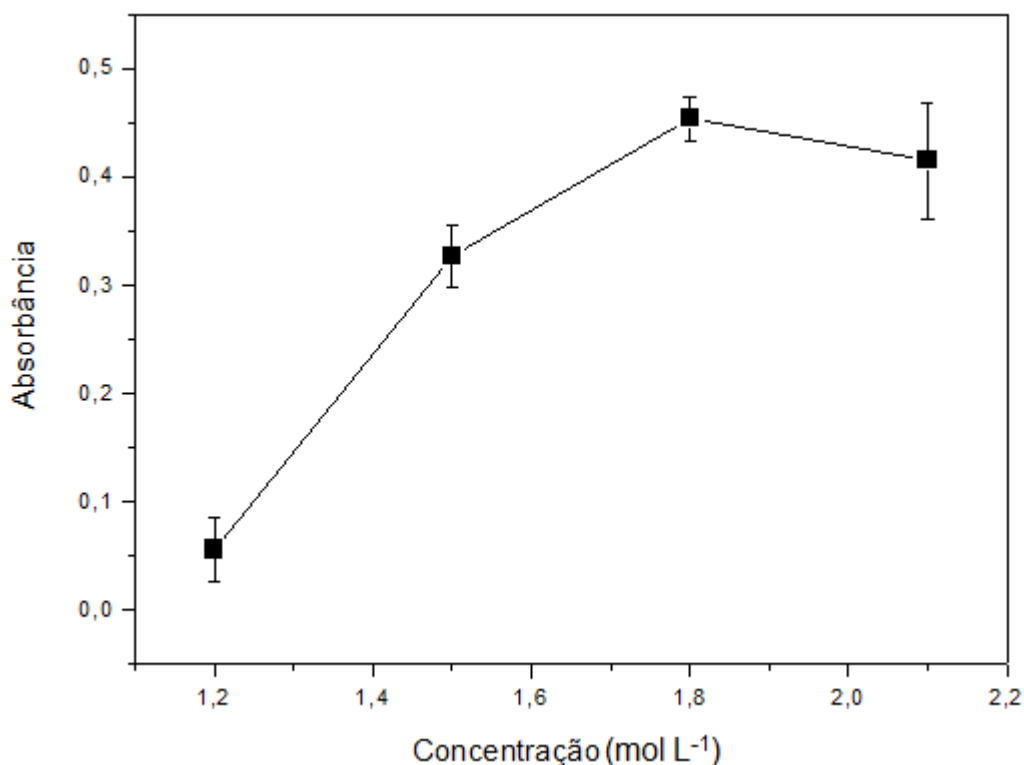


Figura 26: Efeito da concentração do ácido clorídrico na reação do complexo indicador com o fluoreto.

Com base na Figura 26 é possível verificar que houve um aumento significativo do sinal analítico até a concentração de 1,8 mol L⁻¹, sendo esta concentração utilizada no presente trabalho.

5.2.5 – Estudo da vazão de pré-concentração na retenção de fluoreto

A vazão da amostra na etapa de pré-concentração pode influenciar as interações entre o analito e os sítios do material adsorvente. Sendo assim este efeito foi avaliado variando-se a vazão de 0,5 - 5,0 mL min⁻¹ com uma solução na concentração de 1 mg L⁻¹ de fluoreto. As medidas de absorbância foram comparadas com a absorbância do branco. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 27. Pode-se observar que a queda na adsorção não foi acentuada com o aumento da vazão, uma vez que houve uma perda de apenas 10% de adsorção quando a vazão aumentou 10 vezes (0,5 para 5,0 mL min⁻¹). No entanto, para obter o máximo de sensibilidade, não deixando de lado a frequência analítica, foi escolhida a vazão da amostra de 3 mL min⁻¹.

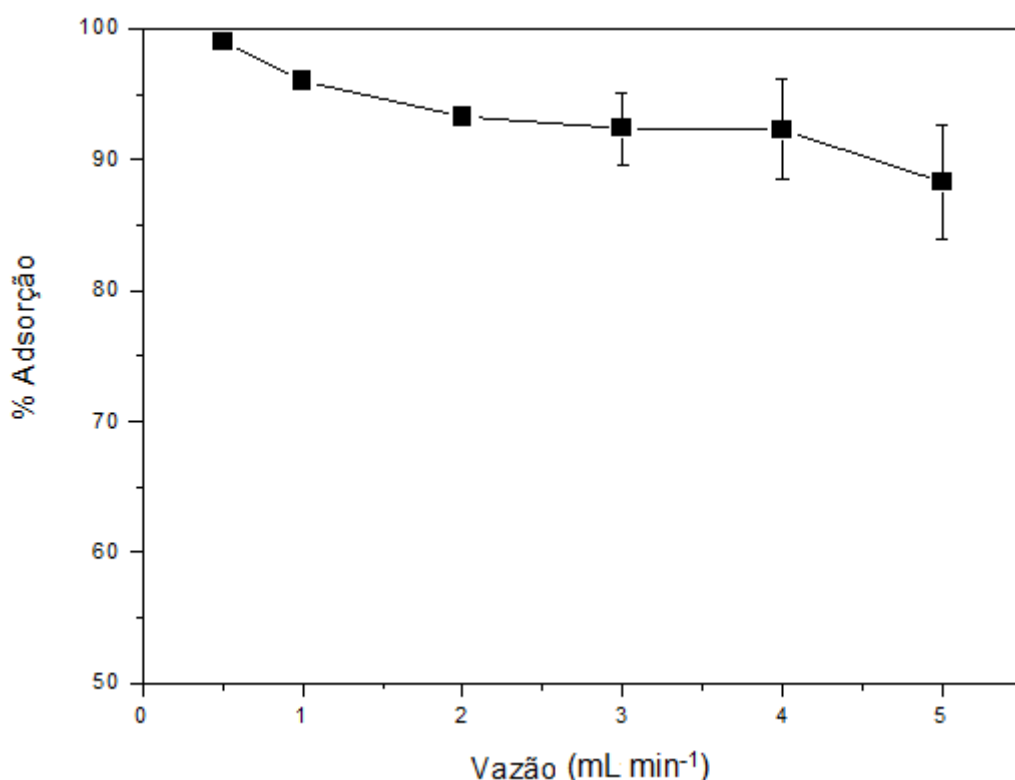


Figura 27: Efeito da vazão da amostra na retenção de fluoreto.

5.2.6 – Estudo da vazão de eluição na dessorção de fluoreto

A vazão do eluente na etapa de eluição pode influenciar na formação do eluato (eluente mais analito), pois se a cinética deste processo é lenta, vazões menores são requeridas. Sendo assim este efeito foi avaliado variando-se a vazão

do hidróxido de sódio $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de $0,5 - 5,0 \text{ mL min}^{-1}$, após a etapa de retenção. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 28. Pode-se observar que a queda do sinal analítico não foi acentuada com o aumento da vazão, uma vez que houve uma perda de apenas 14% do sinal quando a vazão aumentou 10 vezes ($0,5$ para $5,0 \text{ mL min}^{-1}$). No entanto, para obter o máximo de sensibilidade, não deixando de lado a frequência analítica, foi escolhida a vazão do eluente de 1 mL min^{-1} .

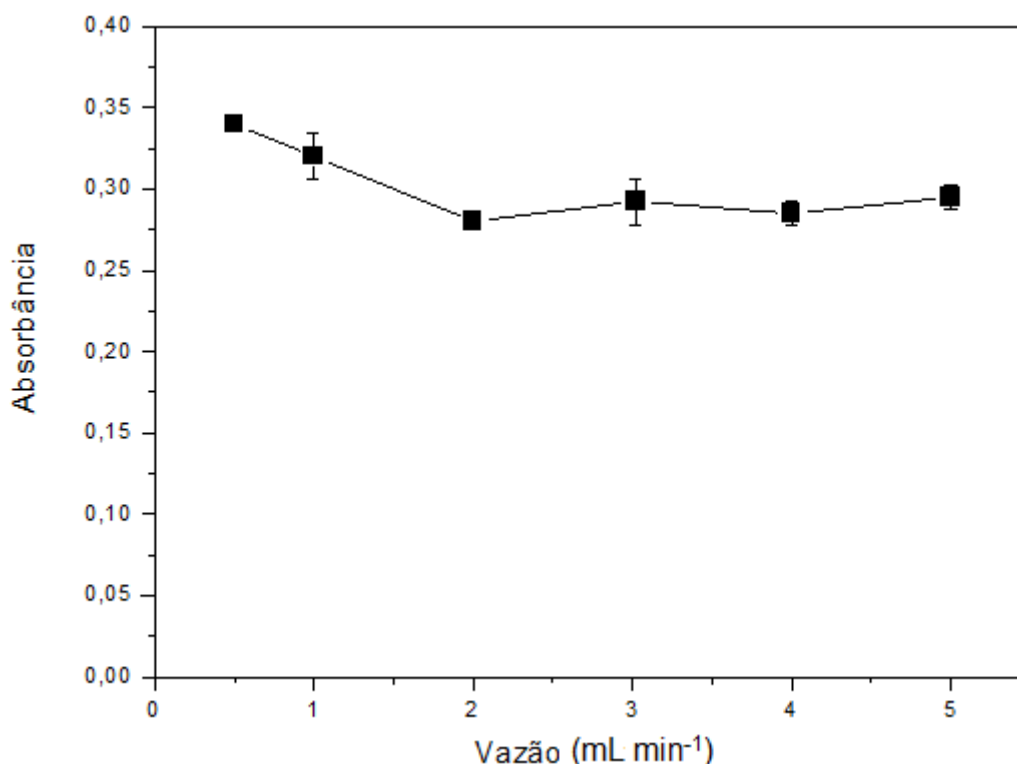


Figura 28: Efeito da vazão de eluição na dessorção de fluoreto.

5.2.7 – Estudo do momento de acionamento da válvula do SPADNS

No sistema proposto foi necessário verificar o momento da abertura da válvula do SPADNS depois que a válvula do eluente é aberta. Isso foi feito para garantir a exata sincronização de mistura entre o eluato e o indicador. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 29, pode-se observar que em tempos menores que 9 segundos há uma queda no sinal analítico, isso é devido ao SPADNS ser injetado no sistema antes que o eluato tenha chegado a confluência de mistura. Para tempos maiores que 10 segundos, pode-se observar que também há uma queda no sinal analítico, isso é devido ao SPADNS ser injetado no sistema

após o eluato ter chegado a confluência de mistura. Portanto o tempo para acionamento da válvula do SPADNS após a abertura da válvula do eluente foi fixado em 9 segundos.

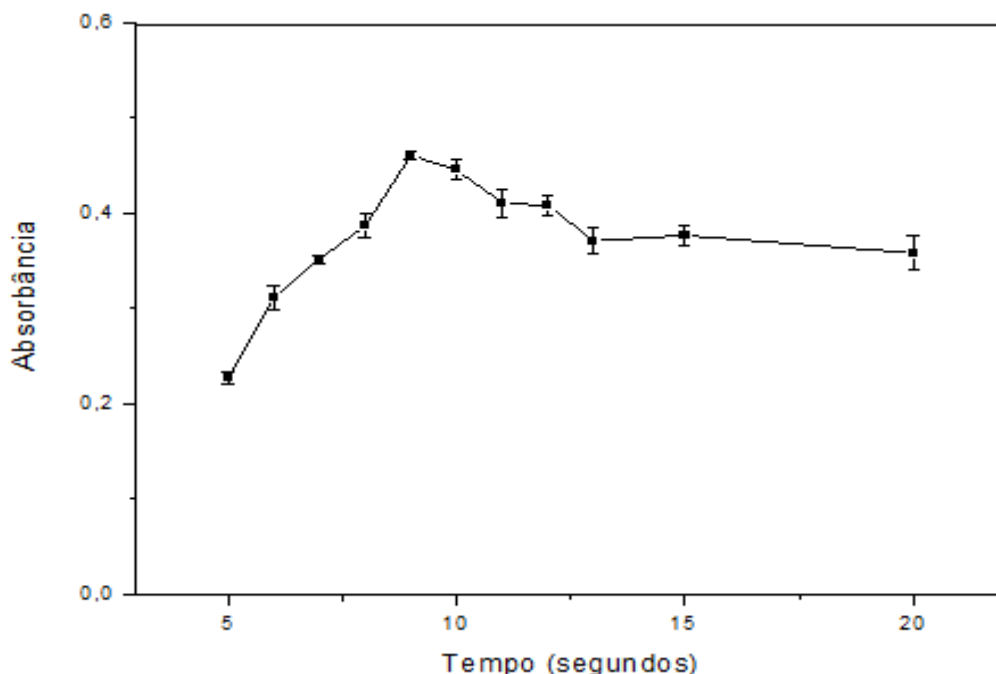


Figura 29: Efeito do tempo de injeção de SPADNS no sistema.

5.2.8 - Massa de HDL

A quantidade de HDL foi avaliada no intervalo de 25-150 mg visando maximizar a eficiência de retenção de fluoreto. Após o preenchimento da coluna com o adsorvente, pedaços de poliuretano foram colocados em cada extremidade da mini-coluna. Este ensaio foi realizado percolando-se uma solução na concentração de 1 mg L^{-1} de fluoreto pela mini-coluna. As medidas de absorbância foram comparadas com a absorbância do branco. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 30.

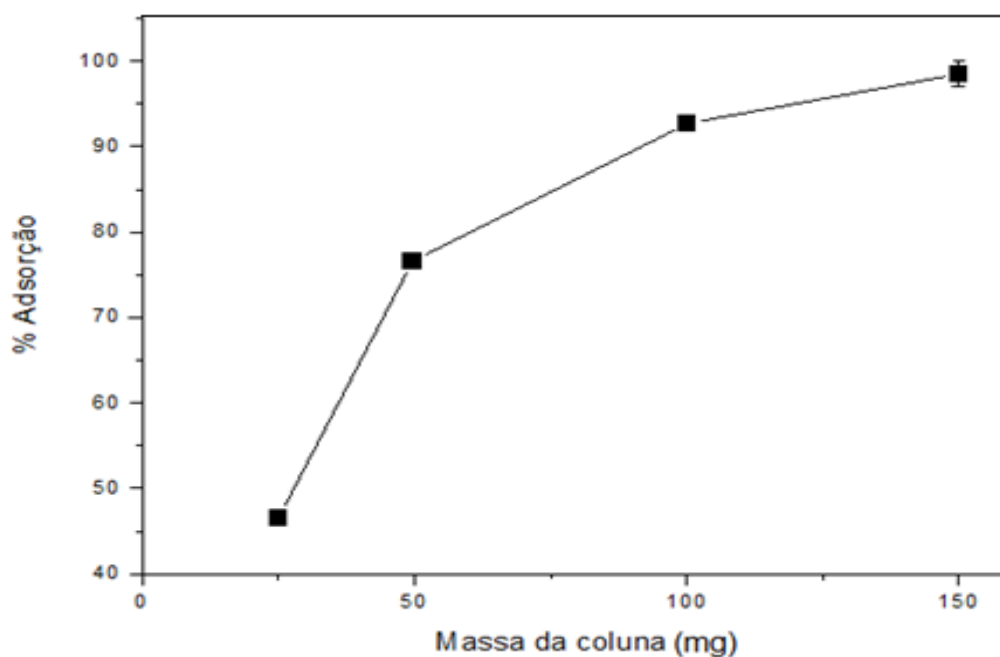


Figura 30: Efeito da massa de adsorvente na retenção de fluoreto.

É possível verificar que houve adsorção máxima com a massa de 150 mg. Portanto esta massa foi utilizada no presente trabalho.

Um resumo dos intervalos das variáveis estudadas na etapa de otimização e os valores selecionados é apresentado na Tabela 5.

Tabela 4: Variáveis estudadas e otimizadas para pré-concentração e determinação de fluoreto.

Variáveis	Faixa	
	Estudada	Valor Ótimo
Concentração do eluente (mol L^{-1})	0,02-1,0	0,5
Massa (mg)	25-150	150
Vazão de pré-concentração (mL min^{-1})	0,5 – 5,0	3
Vazão de eluição (mL min^{-1})	0,5 – 5,0	1
Tempo de injeção de SPADNS (segundos)	5-20	9
Concentração de HCl (mol L^{-1})	1,2-2,1	1,8

5.3 - Figuras de mérito do método proposto

A curva de calibração obtida pelo método proposto em fluxo otimizado é apresentada na Figura 31. O método foi linear no intervalo de 50-500 $\mu\text{g L}^{-1}$. A equação da curva com o processo de pré concentração foi $Y = 1,02972 - 0,00132X$ e o coeficiente de co-relação linear foi de 0,99008, em que Y e X são a altura de pico para a absorbância e a concentração dos íons fluoreto em $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. O limite de detecção (LD) foi de 15 $\mu\text{g L}^{-1}$, sendo este valor igual ao quociente de 3 vezes o desvio padrão do branco pela inclinação da curva de calibração (sensibilidade do método). O limite de quantificação (LQ) foi de 50 $\mu\text{g L}^{-1}$, sendo este valor igual ao quociente de 10 vezes o desvio padrão do branco pela sensibilidade do método. O desvio padrão relativo (DPR, %) de 15 medidas do ponto de 500 ppb foi de 0,8 %, e os sinais transientes obtidos nestes experimentos estão apresentados na Figura 33. A frequência analítica foi de 4 análises/hora. A Figura 32 apresenta a curva de calibração sem etapa de pré concentração, mostrando linearidade no intervalo de 100-2200 $\mu\text{g L}^{-1}$. A equação da curva sem pré concentrar foi $Y = 1,21965 - 0,00012787X$ e o coeficiente de co-relação linear foi de 0,9966, em que Y e X são a altura de pico para a absorbância e a concentração dos íons fluoreto em $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. O fator de pré-concentração foi de 10,3, sendo este valor igual a divisão dos coeficientes angulares das curvas pré-concentrada e sem pré-concentrar respectivamente.

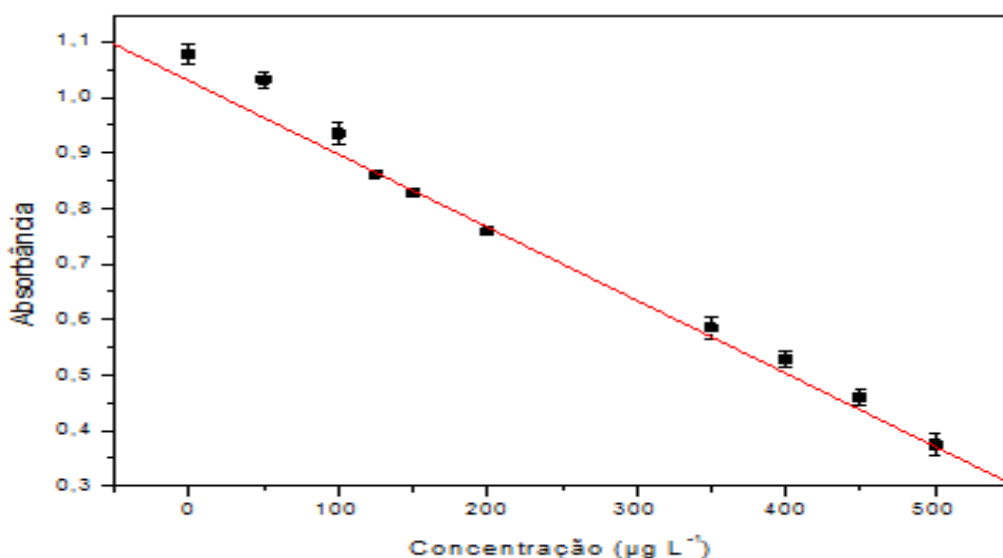


Figura 31: Curva analítica após o processo de pré-concentração.

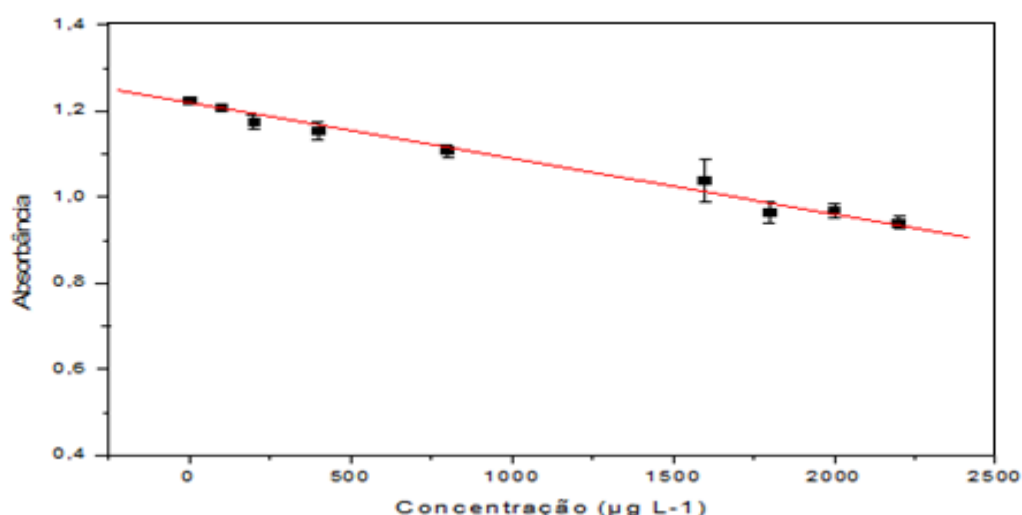


Figura 32: Curva analítica sem o processo de pré-concentração.

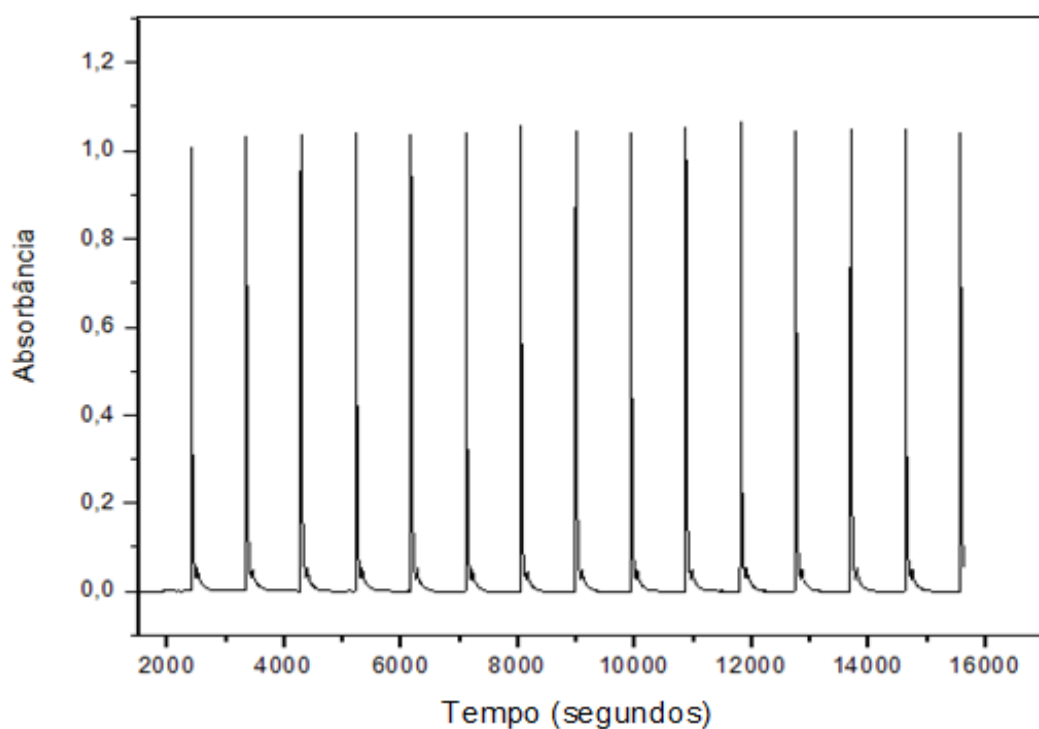


Figura 33: Estudo da repetibilidade do procedimento em fluxo.

A exatidão da metodologia desenvolvida foi verificada através da concentração de fluoreto presente no material de referência ALPHA APS-1076, o qual foi analisado pelo método proposto. O valor de referência da concentração de fluoreto e os resultados obtidos são apresentados na Tabela 6. O resultado para concentração de fluoreto foi comparado através do teste t de Student para avaliar a diferença entre o valor obtido e o valor de referência. Foi obtido um valor de $t_{\text{calculado}}$ menor do que o valor de t_{tabelado} ao nível de 95% de confiança, concluindo assim, que

a concentração de fluoreto obtida foi consistente com o valor de referência, o que confirma a exatidão e viabilidade do método proposto.

Tabela 5: Avaliação da exatidão do método, empregando material de referência APS-1076.

Material de Referência	Valor de referência ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Método Proposto* ($\mu\text{g L}^{-1}$)
APS-1076	100	102 \pm 3

*Valores das médias de 4 análises independentes

O procedimento proposto foi aplicado na determinação de fluoreto em amostras de águas, e os resultados são apresentados na Tabela 7. Pode-se observar que as amostras de água analisadas estão em conformidade com os teores de fluoreto estabelecidos pela legislação brasileira (1,5 mg L⁻¹)⁴.

Tabela 6: Aplicação do método proposto para determinação de fluoreto em amostras águas.

Amostras	Resultado* ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Torneira 1	461 \pm 9
Torneira 2	493 \pm 8
Mineral	169 \pm 6
Parque	383 \pm 5

*Valores das médias de 3 análises independentes

5.4- Comparação do sistema FIA

O sistema proposto foi comparado com outros sistemas FIA concebidos para a determinação de fluoreto disponível na literatura, baseados em determinação fluorimétrica ou colorimétrica, como mostra a Tabela 8.

O sistema desenvolvido por Cardweel e colaboradores (1988) apresenta como vantagem a ampla faixa linear. Porém, o método apresenta um alto consumo de indicador e são utilizados dois ácidos na composição do indicador, sendo estes o ácido clorídrico e o ácido sulfúrico. O método proposto apresenta como vantagem o uso de um volume de indicador 30 vezes menor do que o desenvolvido por Cardwell e utiliza somente o ácido clorídrico para preparar o indicador¹⁶.

Já o sistema desenvolvido por Arancibia e colaboradores (2004), que também é baseado no método de SPADNS, apresenta as seguintes desvantagens: alto limite de detecção e um alto consumo de reagentes. Embora o método de Arancibia e colaboradores (2004) ofereça uma alta tolerância à interferência de sulfato e uma maior faixa linear, é necessário um processamento dos dados e existe um maior consumo de reagentes (SPADNS, ZrOCl_2 e HCl) uma vez que realiza uma injeção contínua da solução de indicadora no sistema¹⁸.

Tabela 7: Características analíticas dos procedimentos em fluxo para determinação de fluoreto.

Método	Faixa Linear (mg L ⁻¹)	Limite de Detecção (mg L ⁻¹)	Volume de Indicador (mL)	Referência
Colorimétrico	0,1–10,0	-	1,5	Cardwell e colab. ¹⁶
Colorimétrico	0,2–1,4	0,1	1,5	Arancibia e colab. ¹⁸
Fluorimétrico	0,02–0,95	0,02	2,8	Nakaya e colab. ²⁴
Colorimétrico	0,3–5,0	0,08	2,1	Alvares ³⁴
Colorimétrico	0,3–1,8	0,06	0,13	Teixeira ³⁶
Colorimétrico	0,05–0,5	0,015	0,05	Proposto

O método desenvolvido por Nakaya e colaboradores (2011) apresenta como vantagem um baixo coeficiente de variação, porém apresenta as seguintes desvantagens: alto consumo de indicador, e maior geração de resíduos²⁴. Já o método proposto por Alvares em 2010 tem como vantagem uma ampla faixa linear,

porém o método apresenta um alto limite de detecção e quantificação, um consumo maior de reagentes, além de apresentar um alto coeficiente de variação (8%)³⁴.

O método desenvolvido por Teixeira em 2010 apresenta como desvantagens: maior coeficiente de variação (3,5%), um volume de indicador maior, um limite de detecção cerca de quatro vezes maior e um maior limite de quantificação. Vale ressaltar que o consumo de reagente obtido por Teixeira foi maior, mesmo levando em consideração o uso de mini-bombas solenoide e o sistema ser baseado numa injeção binária de reagente e amostra, que levaria a um menor consumo de reagentes³⁶.

O baixo volume de indicador utilizado no presente método em comparação com aqueles descritos na literatura é devido ao uso de uma válvula solenoide, o que permite a re-circulação da solução e também o gerenciamento controlado do reagente no sistema, enquanto que os outros sistemas realizam a injeção direta do indicador no sistema. Assim, de modo geral, o método desenvolvido nesse estudo é simples e suas vantagens incluem um baixo LD e LQ, baixo consumo de reagente e geração de resíduos, o que torna esse um método rápido, de baixo custo e mais ecológico.

6– Conclusões

O desenvolvimento de um sistema em fluxo baseado na injeção controlada da amostra e do indicador, através do uso de válvulas solenoide, para pré-concentração em linha de fluoreto, utilizando Hidróxido Duplo Lamelar como adsorvente, permitiu a determinação de fluoreto em água potável de abastecimento público e de água mineral empregando o método de SPADNS. O procedimento pode ser aplicado com sucesso para a determinação de fluoreto nestas amostras e o método apresentou boa exatidão com a análise da amostra certificada de referência. As amostras de água analisadas estão em conformidade com os teores de fluoreto estabelecidos pela legislação brasileira ($1,5 \text{ mg L}^{-1}$)⁴ e não necessitam de etapas de pré-tratamento da amostra.

O material adsorvente apresentou propriedades físicas e químicas propícias para o procedimento de pré-concentração do ânion fluoreto, tais como: alta capacidade de troca aniônica, alta área superficial e a não dependência do ajuste do pH no processo de retenção. O fluoreto foi quantitativamente adsorvido e dessorvido no material, uma vez que um fator de pré concentração em torno de 10 foi encontrado.

O sistema de extração/pré-concentração desenvolvido nesse trabalho é favorável ao meio ambiente e proporcionou boa sensibilidade, precisão, exatidão e velocidade analítica. Além disso, o uso desse adsorvente não havia sido reportado em estudo de extração em fase sólida aplicado à pré-concentração de fluoreto. Essas características o torna um excelente procedimento para pré-concentração e determinação em linha de fluoreto em águas.

REFERÊNCIAS

- 1- O'DONNELL, T. A. *"The chemistry of fluorine"*. Pergamon texts in organic chemistry", v.5, p. 1032, **1973**.
- 2- PATTY, F. A. *"Industrial Hygiene and Toxicology Interscience"*. New York, v.2, p.835-841, **1962**.
- 3- HODGE, H. C; SMITH, F. A. *"Fluorine Chemistry"*. Academic Press, New York, v.II, p.36, **1965**.
- 4- BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria Nº 2.914 de 12 de Dezembro de **2011**. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Diário Oficial da União, Brasília, n. 239, p. 39-46, 14 dez. 2011. Disponível em: <http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/prt2914_12_12_2011.html>. Acesso: 21out. 2015.
- 5- DOULL, J.; KLASSEN, C. D.; AMDUR, M.Q. *"Cassaret and Doulls toxicology: The basic science of poisons"*. 2 ed. New York. Maximilian Publ., S. C. P., **1969**.
- 6- JEFFERY, G. H.; BASSETT, J.; MENDHANN, J.; DENNEY, R. C. VOGEL - **Análise Química Quantitativa**. Guanabara Koogan, cap. 15, **1989**.
- 7- CROSBY, N. T.; DENNIS, A. L.; STEVENS, J. G. *"An evaluation of some methods for determination of fluohde in potable waters and other aqueous solutions"*. Analyst, 93:643-652, **1968**.
- 8- HARZDORF, C, KINVEL, N. E., MARANGONI, L.; OGLEBY, J. W.; RAVIER.J.; ROOST,F; ZAR AYAN, F. M. *"Group of Comté Technique Européen du Fluor. The determination of fluoride in environmentally relèvent matrices"*. Analytica Chimica Acta, 182:1-16, **1986**.
- 9- KOBLAR, A.; TAVČAR, G.;PONIKVAR-SVET, M. *"Fluoride in teas of different types and forms and the exposure of humans to fluoride with tea and diet"*. Food Chemistry,v. 130, n. 2, p. 286-290, Jan. **2012**.
- 10- KOBLAR, A.; TAVČAR, G.; PONIKVAR-SVET, M. *"Effects of airborne fluoride on soil and vegetation"*. Journal of Fluorine Chemistry,v. 132, n. 10, p. 755-759, Oct. **2011**.
- 11- SOMER, G.; KALAYCI, S.; BAŞAK, I. *"Preparation of a new solid state fluoride ion selective electrode and application"*. Talanta,v. 80, n. 3, p. 1129-1132, Jan. **2010**.
- 12- MESQUITA, R.B.R.; SANTOS, I.C.; PEDROSA, M.F.F.; DUQUE, A.F.; CASTRO, P.M.L.; RANGEL, A.O.S.S. *"Development of flow injection potentiometric methods for the off-line and on-line determination of fluoride to monitor the biodegradation of a monofluorophenol in two bioreactors"*. Talanta, v. 84, n. 5, p. 1291-1297, Jun. **2011**

- 13- GLEISNER, H.; EINAX, J.W.; MORÉS, S.; WELZ, B.; CARASEK, E. "A fast and accurate method for the determination of total and soluble fluorine in toothpaste using high-resolution graphite furnace molecular absorption spectrometry and its comparison with established techniques". *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, v. 54, n. 5, p. 1040-1046, Apr. **2011**.
- 14- MORÉS, S.; MONTEIRO, G.C.; SANTOS, F.S.; CARASEK, E.; WELZ, B. "Determination of fluorine in tea using high-resolution molecular absorption spectrometry with electrothermal vaporization of the calcium mono-fluoride CaF ". *Talanta*, v. 85, n. 5, p. 2681-2685, Oct. **2011**.
- 15- ZAPOROZHETS, O.A.; TSYUKALO, L.Y. "Determination of fluoride and oxalate using the indicator reaction of Zr(IV) with methylthymol blue adsorbed on silica gel". *Analytica Chimica Acta*, v. 597, n. 1, p. 171-177, Jun. **2007**.
- 16- 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*, v. 214, p. 433-438, **1988**.
- 17- KHALIFA, M.E.; HAFEZ, M.A.H. "Spectrophotometric and complexometric methods for the determination of thorium and fluoride using bromocresol orange reagent". *Talanta*, v. 47, n. 3, p. 547-559, Nov. **1998**.
- 18- ARANCIBIA, J.A.; RULLO, A.; OLIVIERI, A.C.; NEZIO, S.D.; PISTONESI, M.; LISTA, A.; BAND, B.S.F. "Fast spectrophotometric determination of fluoride in ground waters by flow injection using partial least-squares calibration". *Analytica Chimica Acta*, v. 512, n. 1, p. 157-163, Jun. **2004**.
- 19- GAO, X.; ZHENG, H.; SHANG, G.Q.; XU, J.G. "Colorimetric detection of fluoride in an aqueous solution using Zr(IV)-EDTA complex and a novel hemicyanine dye". *Talanta*, v. 73, n. 4, p. 770-775, Oct. **2007**.
- 20- PARHAM, H.; RAHBAR, N. "Solid phase extraction-spectrophotometric determination of fluoride in water samples using magnetic iron oxide nanoparticles". *Talanta*, v. 80, n. 2, p. 664-669, Dec. **2009**.
- 21- REN, J.; WU, Z.; ZHOU, Y.; LI, Y.; XU, Z. "Colorimetric fluoride sensor based on 1,8-naphthalimide derivatives". *Dyes and Pigments*, v. 91, n. 3, p. 442-445, Dec. **2011**.
- 22- LU, W.; JIANG, H.; HU, F.; JIANG, L.; SHEN, Z. "A novel chemosensor based on Fe(III)-complexation for selective recognition and rapid detection of fluoride anions in aqueous media". *Tetrahedron*, v. 67, n. 41, p. 7909-7912, Oct. **2011**.
- 23- GARRIDO, M.; LISTA, A.G.; PALOMEQUE, M.; BAND, B.S.F. "Fluorimetric determination of fluoride in a flow assembly integrated on-line to an open/closed FIA system to remove interference by solid phase extraction". *Talanta*, v. 58, n. 5, p. 849-853, Nov. **2002**.

- 24- NAKAYA, M.; OSHIMA, M.; TAKAYANAGI, T.; MOTOMIZU, S.; YAMASHITA, H. "Sensitive fluorimetric flow injection analysis for fluoride ion with a novel reagent, 2',7'-dichlorofluorescein di-tert-butyldimethylsilyl ether". *Talanta*, v. 84, n. 5, p. 1361-1365, Jun. **2011**.
- 25- KOVÁCS, M.; NAGY, M.H.; BORSZÉKI, J.; HALMOS, P. "Indirect determination of fluoride in aqueous samples by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry following precipitation of CeF_3 ". *Journal of Fluorine Chemistry*, v. 130, n. 6, p. 562-566, Jun. **2009**.
- 26- JANKOWSKI, K.; JACKOWSKA, A.; TYBURSKA, "A.Determination of Aqueous Fluoride by Continuous Powder Introduction Microwave-Induced Plasma Optical Emission Spectrometry after Preconcentration on Various Sorbents". *Spectroscopy Letters*, v. 43, n. 2, p. 91-100, Mar. **2010**.
- 27- MUSIJOWSKI, J.; SZOSTEK, B.; KOC, M.; TROJANOWICZ, M. "Determination of fluoride as fluorosilane derivative using reversed-phase HPLC with UV detection for determination of total organic fluorine". *Journal of Separation Science*, v. 33, n. 17-18, p. 2636-2644, Sep. **2010**.
- 28- YIPING, H.; CAIYUN, W. "Ion chromatography for rapid and sensitive determination of fluoride in milk after headspace single-drop microextraction with in situ generation of volatile hydrogen fluoride". *Analytica Chimica Acta*, v. 661, n. 2, p. 161-166, Feb. **2010**.
- 29- HANG, Y.P.; LIU, J.M. "Determination of Fluoride by an Ion Chromatography System Using the Preconcentration on Nanometer-Size Zirconia". *Journal of Analytical Chemistry*, v. 62, n. 6, p. 583-587, Jun. **2007**.
- 30- WEJNEROWSKA, G.; KARCZMAREK, A.; GACA, J. "Determination of fluoride in toothpaste using headspace solid-phase microextraction and gas chromatography-flame ionization detection". *Journal of Chromatography A*, v. 1150, n. 1-2, Pages 173-177, May **2007**.
- 31- LOUIS, D.; WILKES, A.J.; TALBOT, J.M. "Optimisation of total fluoride analysis by capillary gas chromatography. Part I: Silica based dental creams". *Pharmaceutica Acta Helveticae*, v. 71, n. 4, p. 273-277, Oct. **1996**.
- 32- GUIMARÃES, I.C.; REZENDE, C.C.; SILVA, J.A.F.; JESUS, D.P. "Simultaneous determination of free fluoride and monofluorophosphate in toothpaste by capillary electrophoresis with capacitively coupled contactless conductivity detection". *Talanta*, v. 78, n. 4-5, Pages 1436-1439, Jun. **2009**.
- 33- SHAMSI, S.A.; DANIELSON, N.D. "Naphthalenesulfonates as Electrolytes for Capillary Electrophoresis of Inorganic Anions, Organic Acids, and Surfactants with Indirect Photometric Detection". *Analytical Chemistry*, v. 66, n. 21, p. 3757-3764, Nov. **1994**.
- 34- ALVARES, A.C. Desenvolvimento e Aplicação de um Sistema de Análise por Injeção em Fluxo Contínuo (FIA) para a Determinação Espectrofotométrica de

Fluoreto. **2010**. 80 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense, Niterói.

35- MOYA, H.D.; DANTONI, P.; ROCHA, F.R.P.; COICHEV, N. “*A multicommutated flow-system for spectrophotometric determination of tannin exploiting the Cu(I)–BCA complex formation*”. Microchemical Journal, v. 88, n. 1, p. 21-25, Feb. **2008**.

36- TEIXEIRA, M.A. Desenvolvimento de instrumentação e procedimentos automáticos para determinação de arsênio e fluoreto em águas empregando multicomutação em fluxo e detecção fotométrica. **2010**. 160 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba.

37- CARDWELL, T.J.; CATTRALL, R.W.; MITRI, M. “*Gas diffusion with preconcentration for the determination of fluoride in water samples by flow injection*”. Talanta, v. 41, n. 1, p. 115-123, Jan. **1994**.

38- YUCHI, A.; MATSUNAGA, K; NIWA, T.; TERAOKA, H.; WADA, H. “*Separation and preconcentration of fluoride at 10^{-5} level with a polymer complex of zirconium(IV) followed by potentiometric determination in a flow system*”. Analytica Chimica Acta, v. 388, n. 1-2, p. 201-208, May **1999**.

39- HOSSEINI, M.S.; RAHIMINEGAD, H. “*Potentiometric determination of ultratrace amounts of fluoride enriched by zirconia in a flow system*”. Journal of Analytical Chemistry, v. 61, n. 2, p. 166-171, Feb. **2006**.

40- MELCHERT, W.R.; REIS, B.F.; ROCHA, F.R.P. “*Green chemistry and the evolution of flow analysis. A review*”. Analytica Chimica Acta, v. 714, p. 8-19, Feb. **2012**.

41- CAMEL, V. “*Solid phase extraction of trace elements – Review*”. Spectrochimica Acta Part B 58, 1177-1233, **2003**.

42- LANÇAS, F.M. “*Extração em fase sólida*”. Editora Rima, São Carlos, Brasil, **2004**.

43- ROSA, G.F. Adsorção e dessorção de arsênio por hidróxidos duplos lamelares e seu emprego na remoção destes elementos de água. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós – Graduação e Agroquímica – Universidade Federal da Viçosa - MG, Viçosa. **2011**.

44- EL-SHAHAT, M.F.; BURHAM, N.; ABDEL AZEEM S.M. “*Flow injection analysis–solid phase extraction (FIA–SPE) method for preconcentration and determination of trace amounts of penicillins using methylene blue grafted polyurethane foam*”. Journal of Hazardous Materials, Volume 177, Issues 1–3, 15 May **2010**, Pages 1054–1060.

- 45- HEM, J.D. “*Study and Interpretation of the Chemical Characteristics of Natural Water*”. Water Supply Paper 2254, 3rd edition, US Geological Survey, Washington, D.C., 263 pp. **1989**.
- 46- HEM, J.D. “*Study and Interpretation of the Chemical Characteristics of Natural Water*”, 3rd ed. Alexandria, VA: Department of the Interior, U.S. Geological Survey, Water-Supply Paper 2254, **1985**.
- 47- TEBUTT, T.H. Y. *Relationship Between Natural Water Quality and Health*. United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization, Paris. **1983**.
- 48- MURRAY, J.J. [Ed.] *Appropriate Use of Fluorides for Human Health*, World Health Organization, Geneva. **1986**.
- 49- EDMUNDS, W.M. and Smedley, P.L. “*Groundwater geochemistry and health: an overview*”. In: Appleton, Fuge and McCall [Eds] *Environmental Geochemistry and Health*. Geological Society Special Publication, 113, 91–105. **1996**.
- 50- USEPA R.E.D. *FACTS, Cryolite*, EPA-738-F-96-016, United States Environmental Protection Agency. **1996**.
- 51- REEVES, T.G. *Water Fluoridation. A Manual for Engineers and Technicians*. United States Department of Health and Human Services, Centres for Disease Control and Prevention, 138 pp. **1986**.
- 52- REEVES, T.G. *Water Fluoridation. A Manual for Water Plant Operators*. United States Department of Health and Human Services, Centres for Disease Control and Prevention, 99 pp. **1994**.
- 53- FRAZÃO, P.; PERES, M.A.; JAIME, A.C. “*Qualidade da água para consumo humano e concentração de fluoreto*”. *Revista Saúde Pública*, v. 45, n. 5, p. 964-973, Out. **2011**.
- 54- CAZOTTI, C.A.; FRANCISCO, K.M.S.; FILHO, D.L.G.; PRESTA, A.A.; MOIMAZ, S.A.S. “*Teor de flúor na água de poços superficiais*”. *Bioscience Journal*, v. 28, n. 3, p. 494-499, Maio/Jun. **2012**.
- 55- BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). Resolução - nº. 274, E 22 de setembro de **2005**. Aprovar o regulamento técnico para águas envasadas e gelo, constante do Anexo desta Resolução. Diário Oficial da União, Poder Executivo, Brasília, 19 jun. 2000. Seção 1, p. 37. Disponível em: <<http://www.anvisa.gov.br/alimentos/legis/especifica/regutec.htm>>. Acesso: 22 out. 2015
- 56- BURT, B.A., EKLUND, S.A. *Dentistry, dental practice and the community*. 5. ed. Philadelphia: WB Saunders; **1999**.
- 57- FAWELL, J.; BAILEY, K.; CHILTON, J.; DAHI, E.; FEWTRELL, L.; MAGARA, Y. “*Fluoride in drinking-water*”. London: IWA Publishing, 2006, 144 p., ISBN: 9241563192. Bibliography: 83-95. Available in:

<http://www.who.int/water_sanitation_health/publications/fluoride_drinking_water_full.pdf>. Accessed: out.25 2015.

58- IPCS 2002 *Fluorides*. Environmental Health Criteria 227. World Health Organization, Geneva. Leland, D.E., Powell, K.E. and Anderson, R.S. **1980** A fluoride overfeed incident at Harbour Springs, Mich., Journal of the American Water Works Association, 72(4), 238–243.

59- KATSUOKA, L. Agentes complexantes no controle analítico de traços de fluoreto por eletrodo íon-seletivo. 1996. 164 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo. **1996**.

60- DEAN, H.T. The investigation of physiological effects by the epidemiological method. In: Moulton, R.F. [Ed] *Fluorine and Dental Health*. American Association for the Advancement of Science, Washington DC. **1942**.

61- *Review of Fluoride: Benefits and Risks: Report of Ad Hoc Subcommittee on Fluoride*. Committee to Co-ordinate Environmental Health and Related Programs. US Public Health Service. **1991**.

62- SHORTER J, MASSAWE J, PARRY N, WALKER R. *Comparison of two village primary schools in northern Tanzania affected by fluorosis*. International Health. **2010**;2(4):269-74.

63- GUPTA A, SINGH T, AGRAWAL PK, SINGH D, SACHAN M, AGARWAL V. Quadripareisis - A rare presentation of skeletal fluorosis. The Indian Association of Clinical Medicine. **2008**;9(3):201-4.

64- BOSQUIROLI, V.; UEDA, J.K.; BASEGGIO, W. *Fluorose dentária: tratamento pela técnica da microabrasão associada ao clareamento dental*. Revista Odontologia, Instituto de Odontologia da Universidade Federal do Espírito Santo (IOUFES), Vitória, v.8, n.1, p.60-65, Jan./Abr. 2006. WORLD HEALTH ORGANIZATION. Guidelines for Drinking-water Quality. [Electronic resource]: Geneva, IWA Publishing, **2011**. 564 p. Available in: <http://whqlibdoc.who.int/publications/2011/9789241548151_eng.pdf>. Accessed: nov .14 2012.

65- ROHIT; KANWAR, L.; RAO, K.K. “Development of a low-cost portable colorimeter for the estimation of fluoride in drinking water”. Sensors and Actuators B: Chemical, v. 149, n. 1, p. 245-251, Aug. **2010**.

66- HARRISON P. Fluoride in water: A UK perspective. Journal of Fluorine Chemistry. **2005**;126(11-12):1448-56.

67- CHIOCA, L.; LOSSO, E.; ANDREATINI, R. “Efeitos da intoxicação com flúor no sistema nervoso central”. Neurobiologia. **2009**;72(2):117-26.

- 68- WHITFORD, G.; WHITFORD, J.; HOBBS, S. *"Appetitive-based learning in rats: Lack of effect of chronic exposure to fluoride"*. Neurotoxicology and Teratology. **2009**;31(4):210-5.
- 69- XIANG, Q.; LIANG, Y.; CHEN, B.; CHEN, L. *"Analysis of children's serum fluoride levels in relation to intelligence scores in a high and low fluoride water village in China"*. Research Report. **2011**;44(4):191-4.
- 70- NIU, R.; SUN, Z.; CHENG, Z.; LI, Z.; WANG, J. *"Decreased learning ability and low hippocampus glutamate in offspring rats exposed to fluoride and lead. Environmental"*. Toxicology and Pharmacology. **2009**:254-8.
- 71- KONIECZKA, P.; ZYGMUNT, B.; NAMIESNIK, J. *"Determination of and relationship between content of fluorides in drinking water and in urine of pre-school children"*. Chemia Analityczna. **2000**:561-73.
- 72- European Food Safety Authority EFSA. Opinion of the scientific panel on dietetic products, nutrition and allergies on a request from the Commission related to the tolerable upper intake level of fluoride (Request N° EFSA-Q-2003-018). **2005**.
- 73- LONG, H.; JIN, Y.; LIN, M.; SUN, Y.; ZHANG, L.; CLINCH, C. *"Fluoride toxicity in the male reproductive system"*. Fluoride. **2009**;42(4):260-76.
- 74- BUZALAF, M.A.; GRANJEIRO, J.M.; DAMANTE, C.A.; ORNELAS, F. *Fluoride content of infant formulas prepared with deionized, bottled mineral and fluoridated drinking water*. Journal of Dentistry for Children, v. 68, n. 1, p. 37-41, Jan./Feb. **2001**.
- 75- MEGREGIAN, S. *Rapid spectrophotometric determination of fluoride with zirconium-eriochrome cyanine K lake*. Analytical Chemistry, 26:11 S - 62, **1954**.
- 76- BELLACK, E.; SCHOUBOE, P.J. *Rapid Photometric Determination of Fluoride in Water. Use of Sodium 2-(parasulfophenylazo)-1,8-dihydroxy-3,6-naphthalene-disulfonate-Zirconium Lake*. Analytical Chemistry, v. 30, n. 12, p. 2032-2034, Dec. **1958**.
- 77- PAUL, E. D.; GIMBA, C. E.; KAGBU, J. A.; NDUKWE G. I. *Investigation into a Novel Method for Fluoride Monitoring - The BIML Method*. Journal of Basic and Applied Chemistry, v. 1, n. 8, p. 52-57, Aug. **2011**.
- 78- BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Portaria Nº 635, de 26 de dezembro de 1975. Aprova normas e padrões sobre a fluoretação da água, tendo em vista a Lei n.º 6050/74. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 30 jan. 1976. Disponível em: <http://portal.saude.gov.br/portal/arquivos/pdf/portaria_635.pdf>. Acesso: 21 out. 2015.
- 79- EL-SHAHAT, M.F.; BURHAM, N.; ABDEL AZEEM S.M. *"Flow injection analysis-solid phase extraction (FIA-SPE) method for preconcentration and determination of trace amounts of penicillins using methylene blue grafted"*

polyurethane foam". Journal of Hazardous Materials, Volume 177, Issues 1–3, 15 May **2010**, Pages 1054–1060

80- ZHANG, Z.Q., TANG, Y., "Solid-phase reactor flow-injection on-line oxidizing spectrofluorimetry for determination and dissolution studies of folic acid". Analytical and Bioanalytical Chemistry, **2005**. 381(4): p. 932-936.

81- Ruzicka J, Hansen EH. *Flow Injection Analyses 1. New Concept of Fast Continuous-Flow Analysis*. Anal Chim Acta (Amsterdam) **1975**;78(1):145-157.

82- CORDOVA, C.M.I. Desenvolvimento de sistemas de análises em fluxo por multicomutação para determinação de poluentes ambientais. **2008**. 173 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade de São Paulo, São Paulo.

83- REIS BF, GINÉ MF, ZAGATTO EAG, LIMA JLFC, LAPA RA. *Multicommutation in flow analysis. Part 1. Binary sampling: concepts, instrumentation and spectrophotometric determination of iron in plant digests*. Anal Chim Acta (Amsterdam) **1994**;293(1-2):129-138.

84- REIS BF, BERGAMIN-FILHO H, ZAGATTO EAG, KRUG FJ. *Merging zones in flow injection analysis Part 3. Spectrophotometric determination of aluminium in plant and soil materials with sequential addition of pulsed reagents*. Anal Chim Acta (Amsterdam) **1979**;468(JUN):309-319.

85- REIS BF, BERGAMIN-FILHO H. *Evolução dos injetores empregados em sistemas de análise química por injeção em fluxo*. Quim Nova (São Paulo) **1993**;16(6):570-573.

86- ROCHA FRP, MARTELLI PB, FRIZZARIN RM, REIS BF. *Automatic multicommutation flow system for wide range spectrophotometric calcium determination*. Anal Chim Acta (Amsterdam) **1998**;366(1-3):45-53.

87-MARTELLI PB, REIS BF, KRONKA EAM, BERGAMIN-FILHO H, KORN M, ZAGATTO EAG, LIMA JLFC, ARAUJO AN. *Multicommutation in flow-analysis 2. binary sampling for spectrophotometric determination of nickel, iron and chromium in steel alloys*. Anal Chim Acta (Amsterdam) **1995**;308(1-3):397-405.

88- Multicommutation in flow analysis: Universidad de Valencia; [citado 03 dezembro 2015]. Disponível em: <http://www.uv.es/martinej/Flow-Analysis/JVicente-MULTICOMMUTATION.htm>

89- TUMANG CD, DE LUCA GC, FERNANDES RN, REIS BF, KRUG FJ. *Multicommutation in flow analysis exploiting a multizone trapping approach: spectrophotometric determination of boron in plants*. Anal Chim Acta (Amsterdam) **1998**;374(1):53-59.

90- ROCHA FRP, REIS BF, ZAGATTO EAG, LIMA JLFC, LAPA RAS, SANTOS JLM. *Multicommutation in flow analysis: concepts, applications and trends*. Anal Chim Acta (Amsterdam) **2002**;468(1):119-131.

- 91- FERES MA, FORTES PR, ZAGATTO EAG, SANTOS JLM, LIMA J. *Multi-commutation in flow analysis: Recent developments and applications*. Anal Chim Acta (Amsterdam) **2008**;618(1):1-17.
- 92- GUO,Y; ZHANG, H.; ZHAO,L.; LI,G.D.; CHEN, J.S.; XU, L. Journal of Solid State Chemistry, 178, 1830-1836, **2005**.
- 93- TAMMARO, L.; COSTANTINO, U.; BOLOGNESE, A.; SAMMARTINO, G.; MARENZI, G.; CALIGNANO, A.; TETE, S.; MASTRANGELO, F.; CALIFANO, L.; VITTORIA, V. *"Nanohybrids for controlled antibiotic release in topical applications"*.Int. J. Antimicrob. Ag. **2007**, 29, 417.
- 94- KAMEDA, T.; OBA, J.; YOSHIOKA, T. *"Recyclable Mg–Al layered double hydroxides for fluoride removal: Kinetic and equilibrium"*. Journal of Hazardous Materials. 300 **2015**.p.475–482.
- 95- ZHOU, Q.; CHEN, Y.; WU, W.; BU, R.; LI, W., YANG, F. *"Reactive orange 5 removal from aqueous solution using hydroxyl ammonium ionic liquids/layered double hydroxides intercalation composites"*. Chemical Engineering Journal 285, **2016**. P.198–206.
- 96- SHIN, H. S.; KIM, M. J.; NAM, S. Y.; MOON, H. C. *"Phosphorus removal by hydro-talcite compounds (HTLcs)"*. Water Sci. Technol. Taejon, v. 34, p. 161-164, **1996**.
- 97- LEGROURI, A.; LAKRAIMI, M.; BARROUG, A.; DE ROY, A.; BESSE, J. P. *"Removal of the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetate from water to zinc–aluminium–chloride layered double hydroxides"*. Water Research. v. 39, p. 3441–3448, **2005**.
- 98- MARQUES,T.L.; COELHO,N.M.M. . *"Proposed flow system for spectrophotometric determination of fluoride in natural waters"*. Talanta (Oxford), v. 105, p. 69-74, **2013**.
- 99- GREGG, S. J.; SING, K. S. W. *"Adsorption, surface area and porosity"*. London and New York: Academic Press, 1 ed., **1962**.
- 100- MIYATA, S. *"Anion-Exchange Properties of Hydrotalcite-Like Compounds"*. Clays and Clay Minerals, Vol. 31, No. 4, 305-311, **1983**.