

## DETERMINAÇÃO DO TEOR DE IODO EM ÁGUAS DE ABASTECIMENTO PÚBLICO DE TODOS OS MUNICÍPIOS DO ESTADO DE SÃO PAULO °

FRANCISCO ANTONIO CARDOSO \*

YARO RIBEIRO GANDRA \*\*

GERMÍNIO NAZÁRIO \*\*\*

O bócio endêmico, problema de relevante interesse, do ponto de vista da patologia histórica e geográfica, ainda hoje afeta extensas regiões do mundo.

Malgrado o progresso verificado no que diz respeito ao conhecimento da sua etiologia, ainda não estão devidamente esclarecidos todos os fatores responsáveis e sua respectiva significação.

De qualquer forma, é indiscutível o papel que desempenha o insuficiente aporte de iodo às populações na gênese da endemia.

Esse fato é comprovado não só pelos dados de natureza etiopatogênica como pelos magníficos resultados profiláticos e terapêuticos conseguidos pela adequada administração de iodo às populações de regiões bocígenas.

Disso decorre o interesse do conhecimento das taxas de iodo na água e nos alimentos, que, por sua vez, traduzem a riqueza do solo nesse metalóide.

A necessidade de maiores conhecimentos nesse sentido foi admitida pela III.<sup>a</sup> Conferência sobre os problemas de nutrição na América Latina <sup>7</sup> (1953) que, reconhecendo a importância do problema não só do ponto de vista sanitário geral como, especialmente, para os países nela representados, encareceu, em suas recomendações, a necessidade de serem feitos estudos sobre as características das águas consumidas, principalmente no que se refere à dureza e riqueza em iodo, bem como sobre o aperfeiçoamento de métodos para a dosagem desse elemento.

Tendo presentes as considerações expostas, resolvemos proceder à determinação do teor de iodo em águas de abastecimento público de todos

---

Recebido para publicação em 25-10-1955.

° Trabalho da Cadeira de Higiene Alimentar (Prof. Francisco Antônio Cardoso) da Faculdade de Higiene e Saúde Pública da Universidade de São Paulo.

\* Professor catedrático.

\*\* Docente-livre e Assistente da Cadeira.

\*\*\* Ex-assistente da Cadeira.

os municípios do Estado de São Paulo, como contribuição para o conhecimento do principal fator ligado à endemia bociosa, bastante comum em várias regiões do nosso Estado, como em outros Estados do Brasil.

O interêsse dessa pesquisa avulta se considerarmos o fato de que em nosso Estado nunca foi realizado semelhante estudo.

A tarefa de executar a dosagem do iodo em grande número de amostras de águas encontrou sempre obstáculos de ordem técnica, uma vez que os métodos usados até o momento de iniciarmos êste trabalho, além de serem demorados e sujeitos a grandes causas de êrro, ainda exigiam quantidades muito grandes de água, da ordem de 50 litros no mínimo. Êste último fato ainda seria agravado, para o nosso caso, se considerássemos como verdadeira a hipótese de que, sendo as nossas águas, de maneira geral, muito pobres em minerais, iríamos precisar de volumes de amostras bem maiores que o citado o que traria sérias dificuldades já na coleta como no transporte do material.

Experimentamos uma série de métodos tentando a adaptação de alguns, mais sensíveis, à dosagem do iodo na água, a fim de escolher o que se nos afigurasse o melhor.

Escolhido o método, adaptado à análise de água e controlada a interferência dos diversos fatores nos resultados das dosagens, iniciamos a coleta do material e procedemos à sua análise.

Foram analisadas amostras de águas de abastecimento público de 369 cidades de todos os municípios\* do Estado de São Paulo. Nestas amostras, ainda estudamos a respectiva dureza, tentando comprovar ou não o conceito corrente de que por êste dado nos é possível inferir a riqueza de iodo da amostra. Êste aspecto, entretanto, será considerado em trabalho a ser publicado em seguida.

#### MATERIAL E TÉCNICA

Dosamos o iodo das águas de abastecimento público, de cidades do Estado de São Paulo, sedes de unidades sanitárias do Departamento de Saúde. Assim procedemos tendo em vista a distribuição de tais unidades por todo o Estado, e ainda por poder encontrar nessas localidades pessoal técnico habilitado a proceder à colheita das amostras com todo o cuidado necessário e a responder, com propriedade, os questionários que enviamos juntamente com o frasco de coleta.

Os frascos de um litro, destinados à colheita das águas, eram rigorosamente lavados, com técnica padronizada e enxaguados algumas vêzes, sendo que, as três últimas, com água bidestilada. Os recipientes eram fechados com rolhas novas protegidas com papel impermeável. Papel grosso

---

\* A divisão territorial do Estado de São Paulo em municípios, como consta dêste trabalho, era a vigente na ocasião em que êle foi iniciado.

envolvia a rolha e o gargalo dos vidros e êstes eram, por sua vez, acondicionados em caixas de madeira. Juntamente com as caixas enviamos questionários contendo itens cujo conhecimento pudesse ter interêsse para nós. Completavam o questionário os cuidados que deveriam ser dispensados à colheita e à remessa da amostra.

A coleta das amostras e as análises foram executadas no período de janeiro a dezembro de 1954.

#### MÉTODOS DE DOSAGEM DE IODO

Na determinação do iodo nas águas, diversos métodos têm sido utilizados. Qualquer que seja o método, a verificação quantitativa do iodo requer para a sua subsequente medida uma fase inicial de acumulação do iodo por concentração. Esta fase inicial, de modo geral, passa pelas seguintes etapas:

- 1) Concentração da solução aquosa por dessecação.
- 2) Transformação do iodo contido na água para a forma de iodato.
- 3) Redução do iodato a iodo livre ou iodeto.

O processo descrito no "Standard methods for the examination of water and sewage" <sup>1</sup> (1946) da "American Public Health Association" e seguido por vários analistas, utiliza volume de água que oscila entre 50 e 100 litros. Depois de concentrá-la em meio alcalino, transforma o iodo em iodato e titula êste último com tiosulfato de sódio, 0,001 N.

O método de Trevorrow <sup>53</sup> e Fashena <sup>13</sup> (1935, 1936) oxida o iodo total a iodato com mistura de dicromato alcalino e ácido sulfúrico; reduz o iodato a iodo com ácido fosforoso e o iodo é destilado em aparelho especial, para ser, em seguida, titulado com tiosulfato de sódio.

Êste método, com a modificação introduzida por Leipert <sup>27</sup> (1933) foi aplicado por Shee <sup>16</sup> (1940). Leipert efetua a oxidação do iodo a iodato pelo ácido sulfocrômico, oxidação esta catalisada pelo sulfato de cério e reduz o iodo a iodo livre por ácido arsenioso; destila o iodo, recebendo-o em meio alcalino e, finalmente, titula-o.

Giugliarelli <sup>16</sup> (1952), em seus trabalhos, aplicou o método de Von Felleberg <sup>14</sup>. Êste utiliza cêrca de 2 litros de água, evapora-a e extrai com etanol a 95° o iodeto, do resíduo. Oxida, com o bromo, o iodeto a iodato e titula êste último com tiosulfato de sódio 0,01 N.

Fraps e Fudge <sup>15</sup> (1939) concentram a água em presença de hidróxido de sódio e o resíduo é calcinado em corrente de oxigênio.

Golubev e Shtukowskaya <sup>18</sup> (1952) secam de 1 a 3 litros de água em presença de carbonato de potássio; o resíduo tratam por etanol e depois oxidam, com bromo, até iodato, titulando êste com tiosulfato de sódio.

Utilizando o método de McClendon e Bratton <sup>29</sup> (1938), McClendon e White <sup>30</sup> (1938) e Bratton, McClendon, Foster e White <sup>4</sup> (1938) determinaram o iodo contido em água e materiais orgânicos, executando a dosagem por via tiosulfatométrica ou electrométrica.

Salas e Amato <sup>39</sup> (1946), na Argentina, utilizaram o mesmo processo de McClendon e Bratton. Neste processo cêrca de 1 litro de água é necessário. Salas e Amato fundem, em presença de óxido de terra rara, o resíduo de evaporação da água com hidróxido de sódio. Tratam o produto resultante com nitreto de sódio, que destroi os nitritos e reduz o iodato. Utilizam, depois, para a combustão, tubo com rede de platina.

Hofer <sup>21</sup> (1951) introduziu também um método tiosulfatométrico de determinação de iodo em água potável e águas salinas. A titulação é feita com tiosulfato de sódio de 0,005 N.

Nos métodos tiosulfatométricos, surgiram algumas modificações com o fito de aplicá-los à determinação do iodo em vegetais, sangue e glândulas. Assim Stimmel e McCullagh <sup>50</sup> (1936), depois de efetuarem a fusão do material com hidróxido de sódio em cadinho de níquel, destilam o iodo, num aparelho especial. O iodo é então oxidado a iodato e titulado.

Sigurjonsson <sup>47</sup> (1938) efetua a destruição do material orgânico com mistura de carbonatos alcalinos e nitrato de potássio. O iodato formado é reduzido por dissulfito de sódio e o iodeto titulado.

Dietz <sup>11</sup> (1938) aplicou o método de Mack e Brasher <sup>28</sup>, de combustão com oxigênio, à análise de iodo em vegetais.

O método de Ruff <sup>36</sup> (1931) foi aplicado, pelo mesmo, na análise de iodo em órgãos de animais <sup>37</sup> (1934). Ruff <sup>38</sup> (1936) incinera o material em presença de carbonato de potássio e trata o resíduo com etanol; o resíduo do extrato é oxidado a iodato pelo bromo e o iodato titulado.

Klassen, Bierbaum e Curtis <sup>23</sup> (1940) e Curtis e Fertman <sup>9</sup> (1945) aplicaram, na análise do iodo em sangue, sôro, leite, urina, fezes e órgãos, o método de Mathews, Curtis e Brode <sup>31</sup> (1938) que utiliza aparelhagem especial; a oxidação é feita com oxigênio, em forno, e, depois, com mistura sulfocrômica.

Outro processo que utiliza aparelho especial de vidro, é o de Stevens <sup>49</sup> (1937), no qual a oxidação e posterior redução são efetuadas com bromo, sulfato de cério e ácido fosforoso. O método foi aplicado ao sangue e urina.

Utilizando o ácido clórico como agente oxidante, Shahrokh <sup>45</sup> (1943) e Boyle e Zak <sup>3</sup> (1952) desenvolveram métodos aplicáveis a material biológico.

O método de Leipert <sup>27</sup> (1933), ligeiramente modificado, foi aplicado à análise de sangue e de órgãos por Unonius <sup>54</sup> (1946).

O método de Fashena e Trevorrow <sup>53</sup> (1935) serviu também a Palmer, Leland e Gutman <sup>33</sup> (1938) que o aplicaram à análise de iodo na tireóide.

Autores diversos preferiram o uso de permanganato para efetuar a destruição do material orgânico<sup>34, 35, 51</sup> (1940, 1942, 1944).

Numerosos outros processos, que não o tiossulfatométrico, foram desenvolvidos e aplicados em água e em materiais orgânicos.

Em águas, Godfrey, Parker e Quackenbush<sup>17</sup> (1950) introduziram um método polarográfico, que aplicaram também à análise de iodo no solo e outros materiais. Esses autores partem de cerca de 500 ml de água e tratam-na com mistura sulfocrômica, para posteriormente aquecer até chegar à temperatura de 220° C. O iodato aí formado é reduzido com ácido fosforoso e o iodo, depois de destilado, é oxidado por ozona e novamente transformado em iodato. Este é, então, polarograficamente avaliado. O erro é de cerca de 10%, quando se determinam 0,5 $\mu$ g de iodo.

Davidyuk<sup>10</sup> (1952) desenvolveu um método potenciométrico, pelo qual determina até 0,3 $\mu$ g de iodo e com erro de cerca de 10%.

A determinação espectrofotométrica do iodo libertado de águas foi estudada por Hinman<sup>20</sup> e esse método foi posteriormente tornado oficial, fazendo parte do "Standard methods for the examination of water and sewage"<sup>1</sup> (1946).

Em material orgânico, a determinação espectrofotométrica do iodo libertado foi aplicada por Klein<sup>24</sup> (1952).

Paal e Motz<sup>32</sup> (1935) desenvolveram um método eletrométrico para o iodo em tecidos e sangue.

A reação cromogênica entre iodo e amido foi estudada, sob vários aspectos, e aplicada em material biológico por Sendroy<sup>43</sup> (1939) Sendroy e Alving<sup>44</sup> (1942), Gross, Wood e McHargue<sup>19</sup> (1948) e Houston<sup>22</sup> (1950).

Sandell, e Kolthoff<sup>41, 42</sup> (1937, 1944) verificaram que os iodetos e o iodo catalizam a reação de oxido-redução entre cério IV e arsenitos em meio ácido, segundo a equação:



Esses autores desenvolveram um processo de determinação quantitativa de iodetos. Posteriormente, este método foi adaptado à micro e submicrodeterminação do iodo em material biológico, por diversos autores, havendo, entre os processos, diferenças de condições de temperatura, de acidez e da concentração de reagentes Barker<sup>2</sup> (1948), Chaney<sup>5, 6</sup> (1940, 1950), Sappington, Halperin e Salter<sup>42</sup> (1944), Connor<sup>8</sup> (1949), Thomas, Shinn, Wiseman e Moore<sup>52</sup> (1950), Lein e Schwartz<sup>26</sup> (1951), Zak, Willard, Myers e Boyle<sup>55</sup> (1952), Sobel e Sapsin<sup>48</sup> (1952), Klein<sup>25</sup> (1952) e Ellis e Duncan<sup>12</sup> (1933).

O exame dos diversos métodos conhecidos para a análise do conteúdo de iodo nas águas mostrou-nos que o volume necessário de água é quase

sempre elevado e da ordem de 50 litros; os processos são em geral laboriosos, implicando secagem, oxidação por via seca ou úmida, destilação do iodo e dosagem dêste por um dos processos descritos. As duas fases delicadas e fontes de grandes êrros são a da oxidação e a da destilação. A aplicação de um método que utiliza menor volume de água (1 litro mais ou menos) exige titulação potenciométrica ou polarográfica, além de não dispensar a fase de destilação do iodo ou a transformação do iodo a iodato.

A tiosulfatometria requer uso de solução de baixa normalidade, cujo título exige verificações constantes e laboriosas.

#### MÉTODO USADO

O nosso objetivo, quando nos propuzemos a estudar o conteúdo de iodo nas águas de abastecimento das principais cidades do Estado de São Paulo, foi efetuar um levantamento significativo sob o ponto de vista da Saúde Pública. Um processo que nos desse um êrro de determinação da ordem de 10% não teria inconveniente maior para as nossas pesquisas. Nosso escopo já teria sido atingido se conseguíssemos separar os resultados em grupos de:

0 a 1 — 1 a 5 — 5 a 10 e mais de  $10\mu\text{g}$  de iodo por litro.

Entretanto, o método que usamos nos proporcionou sensibilidade da ordem de centésimos de  $\mu\text{g}$ .

Tivemos em mente encontrar um processo sensível e que, por requerer pequeno volume de água tornasse fácil a colheita e remessa do material.

Embora haja processos que utilizam pequeno volume original de água, demandam entretanto o uso de aparelhos eletrônicos o que os torna menos acessíveis.

Nossa escolha recaiu sôbre a utilização da reação entre cério IV e arsenitos, catalisada por iodetos e segundo a técnica descrita por Lein e Schwartz<sup>26</sup> (1951). Esses autores, que tiveram o objetivo único de estudar a cinética da reação, estabeleceram as condições técnicas ótimas, influência do pH, da temperatura, da proporção e concentração dos reagentes e de alguns interferentes; decidimo-nos por êsse processo porque, além de ser método de fácil execução e requerer pequeno volume de água, ainda tem suas condições de reação bem estudadas, os reagentes estáveis e de fácil obtenção e sensibilidade capaz de determinar  $0,01\mu\text{g}$  de iodeto (\*).

O processo de análise por nós seguido obedece ao seguinte esquema:

a) Secagem de um volume conhecido de água.

---

\* Estando êste trabalho já em vias de impressão, tivemos o prazer de verificar que a última edição (1955) do "Standard methods for the examination of water, sewage, and industrial wastes" que sômente agora nos chegou às mãos, adotou a mesma reação, por nós escolhida, como um dos dois métodos que indica para a dosagem de iodo em águas.

- b) Redissolução do resíduo em volume conhecido de água bidestilada.
- c) Tomada de 3 alíquotas dessa solução: uma para a análise, outra para uma prova paralela de recuperação e a terceira para o branco.
- d) Adição dos reagentes e leituras no fotolorímetro.

O uso do branco com a própria amostra da água em análise para o ajuste do aparelho a 0% de absorção, tornou-se necessário em vista da coloração variável das águas, devida principalmente aos sais de ferro, e da leve turvação em meio ácido, pela qual geralmente é responsável a sílica.

O uso de uma análise de recuperação fez-se necessário porquanto as águas em análise poderiam conter, como já foi observado<sup>40, 41, 2, 5, 6, 8, 26, 55</sup> substâncias interferentes, quer aceleradoras, quer inibidoras da velocidade da reação. Em percentagens equivalentes, as diferenças obtidas pela leitura do recuperado foram adicionadas ou subtraídas, de maneira proporcional, aos resultados da análise da mesma água.

Os iodatos, porventura existentes nas águas, eram previamente reduzidos pelo arsenito e portanto computados como iodetos.

Trabalhamos com uma curva analítica, obtida com padrões de iodeto de potássio, na qual as coordenadas eram: quantidade de iodeto (I') de 0,01 a 0,12 $\mu$ g; velocidade de descoloramento da solução de Ce IV, isto é  $\Delta A/\Delta t$  onde  $\Delta A$  é a diferença de absorção da solução, medida entre 70 e 35% de absorção e  $\Delta t$  é a diferença de tempo, em minutos, para se processar o descoloramento  $\Delta A$ . A relação é linear. Usamos o fotolorímetro de Evelyn equipado com filtro de 420 m $\mu$ .

#### PROCEDIMENTO

a) Concentração da água. Tomávamos 400 ml de água que eram evaporados em bequer até total dessecação no banho de areia. O resíduo, depois de frio, era dissolvido em 20 ml de água bidestilada, e a solução ficava em repouso na geladeira para que o material mais grosseiro em suspensão se depositasse. Usávamos o sobrenadante.

b) Reação. Tomávamos 3 tubos de ensaio do fotolorímetro: A, R e B, respectivamente, análise, recuperação e branco. A cada tubo juntávamos 5 ml da água concentrada, 1 ml de solução de ácido arsenioso, 1 ml de solução de carbonato de sódio e 1 ml de solução de cloreto de sódio.

Ao tubo A juntávamos 1,5 ml de água bidestilada e ao tubo R 0,5 ml de água bidestilada e 1 ml de solução contendo 0,08 $\mu$ g de iodeto.

Ao tubo B adicionávamos 2 ml de água bidestilada.

Os tubos A e R eram colocados em banho maria a 40° C ( $\pm$  0,5° C) e depois de 10 minutos, cada tubo recebia 0,5 ml de solução de sulfato

de cério. O tempo de 10 minutos foi julgado suficiente para homogeneizar a temperatura da solução no tubo e efetuar a redução de iodato a iodetos, conforme observações já publicadas.

Com o tubo B ajustávamos a escala do aparelho com 0% de absorção e os tubos A e R eram lidos a cada intervalo de tempo; somente leituras compreendidas entre 70% e 35% de absorção eram anotadas. As concentrações do iodo na alíquota do tubo A e do tubo R eram obtidas pelo uso da curva analítica referida, cujas coordenadas são  $\frac{\Delta A}{\Delta t}$  e  $\mu\text{g}$  de I'.

Nos casos em que a velocidade de reação era muito grande, fazíamos maior diluição da amostra previamente concentrada.

O cálculo é feito pela aplicação da fórmula:

$$\mu\text{g de iodo na alíquota da água em análise} = \frac{\text{LA} \times 0,08}{\text{LR} - \text{LA}}$$

onde:

LA =  $\mu\text{g}$  de iodo na alíquota do tubo A.

LR =  $\mu\text{g}$  de iodo na alíquota do tubo R com 0,08  $\mu\text{g}$  de iodo no tubo R.

#### REAGENTES

Solução de ácido arsenioso 0,1M — Dissolver 9,9g de trióxido de arsênico (p. a.) em 60 ml de hidróxido de sódio N quente, diluir a 250 ml com água bidestilada, acidificar com ácido sulfúrico até reação levemente ácida ao tornassol e diluir finalmente a 1.000 ml com água bidestilada.

Solução de carbonato de sódio 2,0 N em água bidestilada.

Solução de cloreto de sódio — Dissolver 50g de cloreto de sódio (p. a.) em 1.000 ml de ácido sulfúrico 7,0 N.

Solução de sulfato de cério 0,01 M — Dissolver 53g de cério ( $\text{Ce}(\text{HSO}_4)_4$ ) em 1.000 ml de ácido sulfúrico 3,6 N.

#### RESULTADOS

CIDADE	IODO $\mu\text{g/litro}$	CIDADE	IODO $\mu\text{g/litro}$
Adamantina .....	0,82	Américo de Campos .....	0,65
Aguai .....	0,96	Amparo .....	0,65
Agudos .....	0,46	Analândia .....	0,77
Águas de São Pedro .....	3,68	Andradina .....	1,88
Águas do Prata .....	0,85	Angatuba .....	0,09
Alfredo Marcondes .....	0,70	Anhembi .....	2,75
Altinópolis .....	0,25	Aparecida do Norte .....	1,63
Alvaro Carvalho .....	0,32	Apiai .....	0,62
Alvares Florence .....	0,48	Araçatuba .....	0,57
Álvares Machado .....	0,16	Araçoiaba da Serra .....	10,60
Americana .....	2,95	Aaras .....	3,32



CIDADE	iodo $\mu\text{g/litro}$	CIDADE	iodo $\mu\text{g/litro}$
Araraquara (Vila Xavier) . . . . .	0,23	Cardoso . . . . .	0,08
Araraquara . . . . .	0,39	Casa Branca . . . . .	0,32
Arealva . . . . .	0,55	Catanduva . . . . .	2,59
Areias . . . . .	1,03	Cedral . . . . .	0,25
Ariranha . . . . .	1,63	Cerqueira Cesar . . . . .	0,47
Arthur Nogueira . . . . .	0,80	Cerquilha . . . . .	0,14
Assis . . . . .	0,38	Chavantes . . . . .	1,23
Atibaia . . . . .	0,75	Colina . . . . .	1,41
Avai . . . . .	0,25	Conchal . . . . .	0,18
Avanhandava . . . . .	0,30	Conchas . . . . .	0,78
Avaré . . . . .	0,34	Cordeirópolis . . . . .	6,00
Bananal . . . . .	3,40	Coroados . . . . .	7,20
Bariri . . . . .	6,75	Corumbatai . . . . .	1,43
Barueri . . . . .	0,05	Cosmópolis . . . . .	0,89
Barra Bonita . . . . .	0,56	Cosmorama . . . . .	0,53
Barreiro . . . . .	0,16	Cotia . . . . .	5,04
Barretos . . . . .	0,89	Cravinhos . . . . .	1,31
Bastos . . . . .	3,35	Cruzeiro . . . . .	0,18
Batatais . . . . .	0,88	Cubatão . . . . .	0,45
Bauri . . . . .	4,42	Cunha . . . . .	2,77
Bebedouro . . . . .	1,00	Descalvado . . . . .	4,10
Bento de Abreu . . . . .	0,61	Dois Córregos . . . . .	2,55
Bernardino de Campos . . . . .	1,05	Dourado . . . . .	0,70
Bilac . . . . .	0,46	Dracena . . . . .	1,66
Birigui . . . . .	0,90	Duartina . . . . .	0,37
Boa Esperança do Sul . . . . .	0,62	Echaporã . . . . .	3,75
Bocaina . . . . .	0,93	Eldorado Paulista . . . . .	1,91
Boituva . . . . .	0,28	Elias Fausto . . . . .	0,15
Bofete . . . . .	0,35	Estrêla do Oeste . . . . .	0,09
Borborema . . . . .	0,80	Fartura . . . . .	4,55
Botucatu . . . . .	0,54	Fernandópolis . . . . .	0,44
Bragança Paulista . . . . .	0,88	Fernando Prestes . . . . .	0,24
Brodosqui . . . . .	0,48	Flórida Paulista . . . . .	4,81
Brotas . . . . .	0,08	Franca . . . . .	0,19
Buri . . . . .	0,37	Franco da Rocha . . . . .	0,51
Buritama . . . . .	0,73	Gália . . . . .	1,18
Cabralia Paulista . . . . .	0,36	Garça . . . . .	1,89
Cabreúva . . . . .	4,40	General Salgado . . . . .	8,45
Caçapava . . . . .	1,67	Getulina . . . . .	1,39
Cachoeira Paulista . . . . .	0,23	Glicério . . . . .	1,44
Caconde . . . . .	2,16	Gracianópolis . . . . .	0,09
Cafelândia . . . . .	0,93	Guaira . . . . .	0,19
Cajobi . . . . .	0,64	Guapiara . . . . .	1,02
Cajuru . . . . .	0,36	Guará . . . . .	2,45
Campinas . . . . .	1,38	Guaraçai . . . . .	0,32
Campos do Jordão . . . . .	0,15	Guaraci . . . . .	1,96
Campos Novos Paulista . . . . .	0,95	Guarantã . . . . .	0,25
Cananéia . . . . .	1,60	Guararapes . . . . .	1,63
Cândido Mota . . . . .	0,60	Guararema . . . . .	3,31
Capão Bonito . . . . .	0,66	Guareí . . . . .	0,82
Capivari . . . . .	1,37	Guaratinguetá . . . . .	0,22
Caraguatatuba . . . . .	2,83	Guariba . . . . .	0,08

CIDADE	IO DO $\mu\text{g/litro}$	CIDADE	IO DO $\mu\text{g/litro}$
Guarujá	3,02	Laranjal Paulista	2,49
Guarulhos	0,71	Lavinia	6,40
Herculândia	0,90	Lavrinhas	0,40
Iacanga	1,81	Leme	0,27
Ibirá	1,98	Lençóis Paulista	0,77
Ibirarema	0,57	Limeira	1,20
Ibitinga	1,71	Lindóia	0,81
Ibiuna	0,58	Lins	10,70
Iepê	1,62	Lorena	0,24
Igarapava	0,72	Lucélia	3,55
Iguape	1,89	Lutécia	9,04
Ilha Bela	3,60	Macatuba	0,42
Indaiatuba	0,14	Macaubal	4,45
Indiana	5,80	Mairiporã	1,85
Ipauçú	0,73	Manduri	0,22
Iporanga	1,33	Maracá	0,70
Ipuã	0,05	Marília	6,80
Irapuã	1,05	Martinópolis	0,58
Itaí	0,22	Matão	1,60
Itaberá	0,41	Miguelópolis	0,34
Itajobí	0,79	Mineiros do Tietê	0,47
Itanhaém	0,75	Miracatú	4,71
Itapecerica da Serra	0,80	Mirandópolis	0,19
Itapetininga	0,45	Mirassol	1,62
Itapeva	0,38	Mocóca	1,29
Itapira	1,52	Mogi das Cruzes	0,15
Itápolis	0,86	Mogi Guaçú	0,26
Itaporanga	0,12	Mogi Mirim	1,07
Itapuí	6,40	Monte Alegre do Sul	0,75
Itararé	0,09	Monte Alto	0,44
Itarirí	1,28	Monte Aprazível	1,63
Itatiba	1,71	Monte Azul Paulista	1,11
Itatinga	0,24	Monte Mór	4,75
Itirapina	0,44	Monteiro Lobato	1,51
Itirapuã	0,88	Morro Agudo	1,86
Itú	0,56	Natividade da Serra	2,47
Ituverava	1,32	Nazaré Paulista	0,18
Jaborandí	0,05	Neves Paulista	2,98
Jaboticabal	0,79	Nhandeara	3,33
Jacareí	0,77	Nova Aliança	2,52
Jacupiranga	5,94	Nova Granada	0,65
Jales	0,35	Novo Horizonte	0,95
Jambeiro	1,88	Nuporanga	0,33
Jardinópolis	0,63	Óleo	19,40
Jarinú	0,89	Olímpia	2,20
Jauú	1,43	Oriente	2,25
Joanópolis	0,09	Orlândia	3,20
José Bonifácio	2,64	Oscar Bressane	4,75
Júlio Mesquita	0,26	Oswaldo Cruz	2,03
Jundiá	0,74	Ourinhos	1,75
Junqueirópolis	0,67	Pacaembú	1,63
Juquiá	1,22	Palestina	1,18

CIDADE	ODO $\mu\text{g/litro}$	CIDADE	ODO $\mu\text{g/litro}$
Palmital	0,69	Reginópolis	1,14
Paraguaçu Paulista	0,66	Registro	2,10
Paraibuna	0,71	Ribeira	0,33
Paranapanema	0,89	Ribeirão Bonito	0,17
Parapuã	0,20	Ribeirão Branco	0,87
Patrocínio Paulista	0,82	Ribeirão Preto	0,69
Paulicéia	5,05	Rifaina	0,64
Paulo de Faria	0,49	Rincão	1,14
Pederneiras	3,78	Rinópolis	1,41
Pedregulho	0,72	Rio Claro	2,40
Pedreira	0,55	Rio das Pedras	0,87
Pedro de Toledo	2,12	Rubiácea	0,60
Penápolis	0,76	Sales de Oliveira	0,83
Pereira Barreto	4,85	Salesópolis	2,37
Pereiras	6,89	Salto	1,35
Piedade	1,12	Salto Grande	1,02
Pilar do Sul	0,84	Santa Adélia	1,25
Pindamonhangaba	0,21	Santana do Parnaíba	0,61
Pindorama	0,50	Santa Bárbara do Oeste	1,20
Pinhal	0,56	Santa Bárbara do Rio Pardo	0,81
Piquerobi	1,60	Santa Branca	1,18
Piracaia	2,17	Santa Cruz das Palmeiras	0,21
Piquete	0,12	Santa Cruz do Rio Pardo	0,29
Piracicaba	0,35	Santa Gertrudes	0,72
Pirajú	0,21	Santa Isabel	4,29
Pirajuí	0,80	Santa Rita do Passa Quatro	1,23
Pirangí	1,80	Santa Rosa do Viterbo	0,92
Pirapõzinho	0,97	Santo Anastácio	21,15
Pirassununga	1,95	Santo André	1,39
Piratininga	2,32	Santo Antônio da Alegria	0,74
Pitangueiras	1,87	Santos	0,20
Planalto	0,16	São Bento do Sapucaí	0,39
Poá	1,39	São Bernardo do Campo	1,72
Pompéia	4,80	São Caetano do Sul	3,17
Pongai	0,75	São Carlos	0,76
Pontal	0,65	São João da Boa Vista	1,57
Porangaba	0,10	São Joaquim da Barra	0,19
Porto Feliz	1,47	São José da Bela Vista	0,12
Porto Ferreira	0,45	São José dos Campos	0,42
Potirendaba	5,05	São José do Rio Pardo	0,93
Presidente Alves	0,46	São José do Rio Preto	1,37
Presidente Bernardes	1,78	São Luís do Paraitinga	1,87
Presidente Epitácio	1,23	São Manuel	0,62
Presidente Prudente	4,70	São Miguel Arcanjo	0,35
Presidente Wenceslau	4,85		
Promissão	3,48	São Paulo:	
Quatá	1,51	Reservatório da Moóca	0,53
Queluz	0,53	Reservatório da Água Branca	18,10
Quintana	1,11	Reservatório do Araçá	17,00
Rancharia	0,33	Reservatório da Penha	0,47
Redenção da Serra	1,19	Reservatório da Consolação	2,09
Regente Feijó	0,56	Reservatório da Avenida	4,27

CIDADE	IODO $\mu\text{g/litro}$	CIDADE	IODO $\mu\text{g/litro}$
São Paulo (continuação):		Taiúva .....	0,39
Reservatório de Vila Mariana	3,65	Tambaú .....	2,83
Reservatório de Santana ....	1,10	Tanabí .....	0,90
Reservatório de Vila Deodoro	0,45	Tapiratiba .....	2,65
Reservatório da Freg. do Ó .	16,16	Taquaritinga .....	0,91
Reservatório da Vila América	1,60	Taquarituba .....	1,18
Reservatório de Santo Amaro	2,20	Tatuí .....	1,03
São Pedro .....	1,63	Taubaté .....	1,11
São Pedro do Turvo .....	0,85	Terra Roxa .....	0,15
São Roque .....	3,55	Tietê .....	1,11
São Sebastião .....	4,65	Timburí .....	0,34
São Sebastião da Grama ....	2,55	Torrinha .....	0,67
São Simão .....	0,13	Tremembé .....	7,25
São Vicente .....	1,05	Tupã .....	3,50
Sarapuí .....	0,18	Ubatuba .....	8,46
Serrana .....	0,00	Ubirajara .....	0,94
Serra Azul .....	0,13	Uchôa .....	1,21
Serra Negra .....	0,28	Urupês .....	0,91
Sertãozinho .....	0,62	Valentim Gentil .....	0,16
Silveiras .....	0,63	Valparaíso .....	0,77
Socorro .....	0,56	Vargem Grande do Sul .....	3,59
Sorocaba .....	7,24	Vera Cruz .....	1,70
Suzano .....	1,05	Vinhedo .....	1,59
Tabapuã .....	1,06	Viradouro .....	0,58
Tabatinga .....	0,16	Votuporanga .....	1,50

Tabelando êsses resultados obtivemos:

Iodo em $\mu\text{g}$ por litro	Freqüência	Porcentagem sôbre o total de casos
0  — 1	206	54,07
1  — 5	151	39,63
5  — 10	17	4,46
10 e +	7	1,84
Total .....	381	100,00

Êsses resultados apresentam as seguintes características:

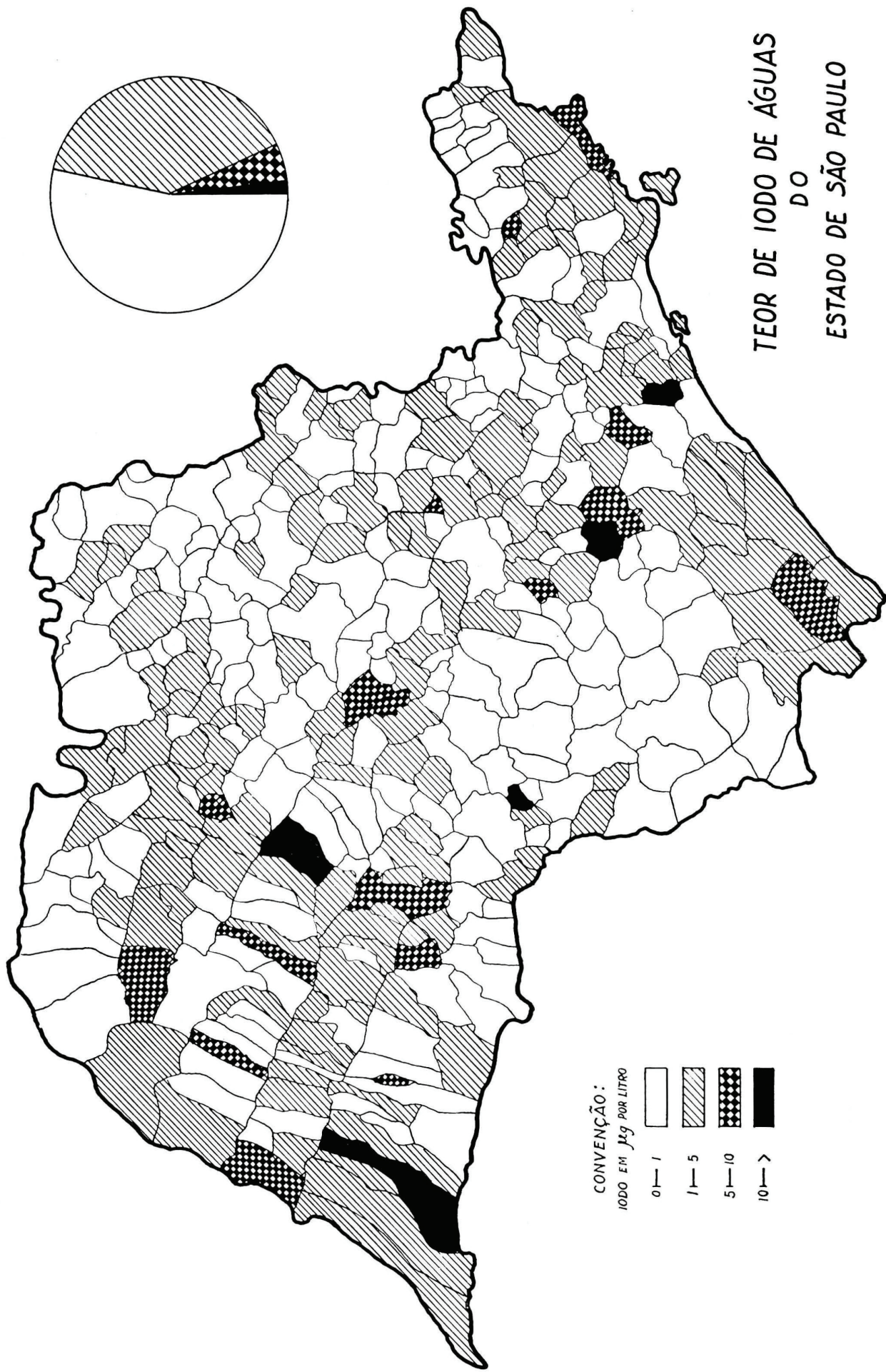
Média = 1,73  $\mu\text{g/litro}$ .

Desvio padrão S = 2,526.

Coefficiente de variação = 146%.

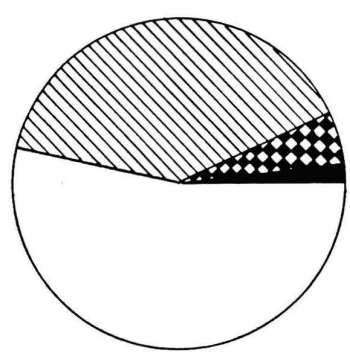
Êrro padrão da Média = 0,129.

TEOR DE IODO DE ÁGUAS  
DO  
ESTADO DE SÃO PAULO



CONVENÇÃO:  
IODO EM  $\mu\text{g}$  POR LITRO

0 — 1	
1 — 5	
5 — 10	
10 — >	



## CONCLUSÕES

1) A dosagem de iodo em águas de abastecimento público de 369 cidades de todos os municípios do Estado de São Paulo revelou que a grande maioria dessas águas é pobre nesse elemento.

2) Dada a conhecida relação entre o teor de iodo nas águas de abastecimento público e o bócio endêmico, os nossos resultados sugerem que o bócio endêmico no Estado de São Paulo deva ser problema de mais ampla extensão do que aquela que inquéritos parciais até hoje realizados possam indicar.

3) A situação evidenciada pelo presente trabalho indica a necessidade de serem tomadas medidas para a suplementação de iodo às populações da maioria dos municípios do Estado de São Paulo, o que deve ser feito pelos órgãos governamentais adequados e nos termos e técnicas recomendados pela III.<sup>a</sup> Conferência sobre os problemas de nutrição na América Latina.

## SUMARIO

No presente trabalho os autores dosaram o iodo das águas de abastecimento público de 369 cidades de todos os municípios do Estado de São Paulo, Brasil. Depois de analisar os métodos de dosagem existentes, cujas dificuldades técnicas e práticas apontam, resolveram os autores adaptar à dosagem de iodo na água a reação cuja cinética fôra estudada por Lein e Schwartz, isto é, a que ocorre entre o cério IV e arsenitos, quando catalisada por iodetos. Os resultados encontrados assim se distribuíram: de 0 a 1  $\mu\text{g}$  por 1: 206 amostras (54,07%) de 1 a 5  $\mu\text{g}$  por 1: 151 (39,63%); de 5 a 10  $\mu\text{g}$  por 1: 17 (4,46%); mais de 10  $\mu\text{g}$  por 1: 7 (1,84%). As características estatísticas encontradas foram: Média = 1,73  $\mu\text{g}$  por 1; desvio padrão = 2,526; coeficiente de variação = 146% e erro padrão da média = 0,129. Nas conclusões os autores ressaltam a pobreza em iodo da grande maioria das águas examinadas; assinalam que os resultados encontrados indicam que o bócio endêmico no Estado de São Paulo deva ter mais ampla distribuição do que aquela até o presente conhecida; sugerem, finalmente, na base dos resultados obtidos, que os órgãos governamentais providenciem a suplementação de iodo às populações dele necessitadas, nos termos e técnicas recomendados pela III.<sup>a</sup> Conferência sobre os problemas de nutrição na América Latina.

## SUMMARY

In the present paper the authors determined the iodine rate of waters for public supply of 369 cities comprising all the municipalities of the State of São Paulo, Brazil. After analysing the existing dosage methods, the technical and practical difficulties of which they point out, the authors decided to adapt for the iodine dosage in water the reaction the cinetics

of which had been studied by Lein and Schwartz, that is the reaction occurring between cerium IV and arsenites, when catalysed by iodides. The results obtained are distributed as follows: from 0 to 1  $\mu\text{g}$  per l: 206 samples (54,07%); from 1 to 5  $\mu\text{g}$  per l: 151 (39,63%); from 5 to 10  $\mu\text{g}$  per l: 17 (4,46%); over 10  $\mu\text{g}$  per l: 7 (1,84%). The statistical characteristics found were: mean = 1,73  $\mu\text{g}$  per l; standard deviation = 2,526; coefficient of variation = 146%; and standard error of the mean = 0,129. In the part of conclusions, the authors emphasize the poorness in iodine of the great majority of the waters examined; they point out that the results obtained suggest that endemic goiter in the State of São Paulo must have a wider distribution than that known up to the present; they suggest, finally, based on the results obtained that Government agencies should provide iodine supplementation to the populations which need it, in the terms and techniques recommended by the III<sup>d</sup> Conference on nutrition problems in Latin America.

#### AGRADECIMENTOS

Queremos deixar aqui consignados os nossos agradecimentos aos Drs. Luiz Morato Proença, Diretor Geral do Departamento de Saúde do Estado e Humberto Pascale, ex-Diretor da Divisão do Serviço do Interior do mesmo Departamento e aos médicos das unidades sanitárias, que nos possibilitaram a obtenção das amostras por nós analisadas.

#### BIBLIOGRAFIA

1. Am. Pub. Health Ass.: Standard methods for the examination of water and sewage. 9th. ed. New York, 1946.
2. Barker, S. B.: Determination of protein-bound iodine. *J. Biol. Chem.* **173**: 715-724, 1948.
3. Boyle, A. J. & Zak, B.: Simple method for the determination of organic bound iodine. *J. Am. Pharm. Ass.* **41**:260-262, 1952.
4. Bratton, A. C. et al.: Determination of iodine in drinking water, urine and substances containing only about 1.000 times as much organic matter as iodine. *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **10**:600-605, 1938.
5. Chaney, A. L.: Improvements in determination of iodine in blood. *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **12**:179-181, 1940.
6. —: Instrumental improvements for microdetermination of protein-bound iodine in blood. *Anal. Chem.* **22**:939-942, 1950.
7. Conferencia sobre los problemas de nutricion en la America Latina. 3.<sup>a</sup>, Caracas, 1953.
8. Connor, A. C. et al.: The determination of the blood iodine: a useful method for the clinical laboratory. *Surgery*, **25**:510-517, 1949.
9. Curtis, G. M. & Fertman, M. B.: Analysis of blood iodine in thyroid disease. *Arch. Surg.* **50**:207-213, 1945.
10. Davidyuk, L. A.: Potentiometric determination of small amounts of iodine in natural waters. *Ukrain. Khim. Zhur.* **18**:386-390, 1952. *Chem. Abst.* **48**:4734, 1954.
11. Dietz, C.: Iodine content of some Ohio vegetables. *Food Res.* **3**:359-365, 1938.

12. Ellis, G. H. & Duncan, G. D.: Distillation of microquantities of iodine. Application to determination of protein-bound iodine in bovine blood serum. *Anal. Chem.* **25**:1558-1559, 1933.
13. Fashena, G. J. & Trevorrow, V.: Note on determination of iodine in biologic material. *J. Biol. Chem.* **114**:351-355, 1936.
14. Felleberg, von I.: cit. por Gugliarelli, M. G.<sup>16</sup>
15. Fraps, G. S. & Fudge, J. F.: Iodine in city waters and vegetables in Texas. *Food Res.* **4**:355-362, 1939.
16. Giugliarelli, M. G.: Recherche sul contenuto di iodo nelle acque dei comuni di Perugia e di Corciano. *Boll. Soc. Ital. Biol. Sper.* **28**:1183-1185, 1952.
17. Godfrey, P. R., Parker H. E. & Quackenbush, F. W.: Polarographic determination of iodine in water, soil and plant material. *Ind. Chem.* **23**:1850-1853, 1950.
18. Golubev, V. G. & Shtukovskaya, L. A.: Determination of iodine in natural waters. *Gig. i Sanit. Moskva*, **2**:17-20, 1952; *Chem. Abst.* **46**:5749, 1952.
19. Gross, W. G., Wood, L. K. & McHargue, J. S.: Spectrophotometric determination of iodine. *Anal. Chem.* **20**:900-901, 1948.
20. Hinman, J. J. cit. por Giugliarelli, M. G.<sup>16</sup>
21. Hofer, P.: Volumetric determination of traces of combined iodine in water and salt water. *Gesundh. Ing.* **72**:277-279, 1951. *Chem. Abst.* **46**:3187, 1952.
22. Houston, F. G.: Microdetermination of iodine in plant material. *Anal. Chem.* **22**:493-494, 1950.
23. Klassen, K. P., Bierbaum, R. L. & Curtis, G. M.: Comparative iodine content of whole blood and serum. *J. Lab. & Clin. Med.* **26**:365-370, 1940.
24. Klein, E.: Die Jobdestimmung in stark wasserhattigen Materialien. *Biochem. Zschr.* **323**, 4:275-278, 1952.
25. —: Die Bestimmung Kleinster Jodmengen im Blut. *Biochem. Zschr.* **322**, 5:388-394, 1952.
26. Lein, A. & Schwartz, N.: Ceric sulfate-arsenious acid reaction in microdetermination of iodine. *Anal. Chem.* **23**:1507-1510, 1951.
27. Leipert, T.: Die Bestimmung Kleinster Jodmengen in organischem material. *Biochem. Zschr.* **261**:436-443, 1933.
28. Mack & Brasher. cit. por Dietz, C.<sup>11</sup>
29. McClendon, J. F. & Bratton, A. C.: New method for determination of iodine in 5 cubic centimeters of blood or other biological material. *J. Biol. Chem.* **123**:699-710, 1938.
30. — & White, R.: Iodine in samples containing little organic matter other than urea. *Prod. Soc. Exper. Biol. and Med.* **39**:215, 1938.
31. Mathews, W. L., Curtis, G. M. & Brode, W. R.: Determination of iodine in biologic materials; refinements of the chromium trioxide oxidation method. *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **10**:612, 1938.
32. Paal, H. & Motz, G.: Electrometric determination of the iodine content in blood and tissues. *Klin. Wochschr.* **14**:1291-1293, 1935. *Chem. Abst.* **30**:3006, 1936.
33. Palmer, W. W., Leland, J. P. & Gutman, A. B.: Microdetermination of thyroxine (and total iodine) in thyroid of newborn. *J. Biol. Chem.* **125**:615-623, 1938.



34. Riggs, D. S. & Man, E. B.: A permanganate acid ashing micromethod for iodine determinations. I — Values in blood of normal subjects. *J. Biol. Chem.* **134**:193-210, 1940.
35. —; Lavietes, P. H. & Man, E. B.: Investigations on the nature of blood iodine. *J. Biol. Chem.* **143**:363-371, 1942.
36. Ruff, G.: Dosificación del yodo en presencia de sustancias orgánicas, especialmente en la tiroides. *Folia Biol.* n.º 5, 6, 7:24-26, 1931.
37. —: Contenido de yodo de glándulas tiroideas y de otros órganos. *Rev. Inst. Bact. Dep. Nac. Hig.* **6**:220-227, 1934.
38. Ruff, W.: Bestimmung kleiner Jodmengen in Organen, besonders in Schilddrüsen von Rindern. *Biochem. Zschr.* **287**:40-49, 1936.
39. Salas, S. M. & Amato, F. D.: Contribución al estudio de la endemia bociosa en el país; contenido en yodo de las aguas de bebida. *Semana Médica* Año 53 (n.º 40): 597-606, 1946.
40. Sandell, E. B. & Kolthoff, I. M.: Chromometric catalytic method for the determination of microquantities of iodine. *J. Am. Chem. Soc.* **56**:1426, 1934.
41. — & Kolthoff, I. M.: Microdetermination of iodine by a catalytic method. *Microchim. Acta.* **1**:9-25, 1937. *Chem. Abst.* **31**:5714, 1937.
42. Sappington, T. S., Halperin, N. & Salter, W. T.: Iodine in blood and thyroid; analytical procedure for use with small samples; pharmacological range of concentrations. *J. Pharmacol. & Exper. Therap.* **81**:331-339, 1944.
43. Sendroy, J. Jr.: Photoelectric microdetermination of chloride in biological fluids, and of iodate and iodine in protein-free solution. *J. Biol. Chem.* **130**:605-623, 1939.
44. — & Alving, A. S.: Photoelectric microdetermination of iodate and iodine. *J. Biol. Chem.* **142**:159-170, 1942.
45. Shahrokh, B. K.: New method for microdetermination of iodine in certain biologic materials. *J. Biol. Chem.* **147**:109-113, 1943.
46. Shee, J. C.: Soil and fresh-water iodine content in Ireland in relation to endemic goiter incidence. *Sci. Proc. Roy. Dublin Soc.* **22**:307-314, 1940. *Chem. Abst.* **34**:8137, 1940.
47. Sigurjonsson, J.: Determination of iodine in sheep thyroid. *Biochem. J.* **32**:945-948, 1938.
48. Sobel, H. & Sapsin, S.: Modified procedure for determination of protein-bound iodine in serum. *Anal. Chem.* **24**:1829-1831, 1952.
49. Stevens, C. D.: Determination of iodine in biological materials; simplified technique. *J. Lab. & Clin. Med.* **22**:1074-1079, 1937.
50. Stimmel, B. F. & McCullagh, D. R.: Note concerning determination of iodine. *J. Biol. Chem.* **116**:21-24, 1936.
51. Talbot, N. B. et al.: The colorimetric estimation of protein-bound serum iodine. *J. Biol. Chem.* **153**:479-488, 1944.
52. Thomas, J. W. et al.: Microdetermination of iodine. *Anal. Chem.* **22**:726-727, 1950.
53. Trevorrow, V. & Fashena, G. I.: Determination of iodine in biological material. *J. Biol. Chem.* **110**:29-38, 1935.
54. Unonius, E.: Iodine determinations and diagnosis in hyperthyrosis and hypothyrosis. *Acta. Chir. Scandinav.* **93** (sup. 106): 1946.
55. Zak, B. et al.: Chloric acid method for determination of protein-bound iodine. *Anal. Chem.* **24**:1345-1348, 1952.