

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA

Departamento de Química

**DETERMINAÇÃO POTENCIOMÉTRICA DE CLORETO
EM ARGAMASSAS DE PAREDES EMPREGANDO
SISTEMA DE INJEÇÃO EM FLUXO**

Dissertação de Mestrado

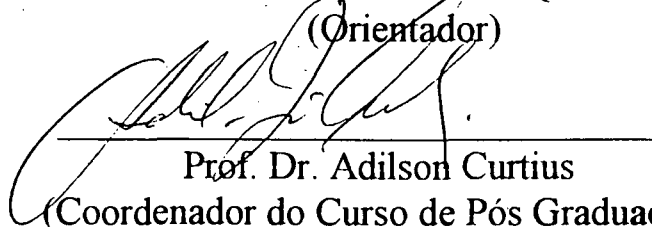
**Florianópolis
Fevereiro, 1997**

**DETERMINAÇÃO POTENCIOMÉTRICA DE CLORETO EM
ARGASSAS DE PAREDES EMPREGANDO SISTEMAS DE
INJEÇÃO EM FLUXO**

Este exemplar corresponde à redação final da Dissertação de Mestrado defendida por ROSANGELA MARGARETE DE CARVALHO, aprovado pela comissão julgadora em 18 de fevereiro de 1997.

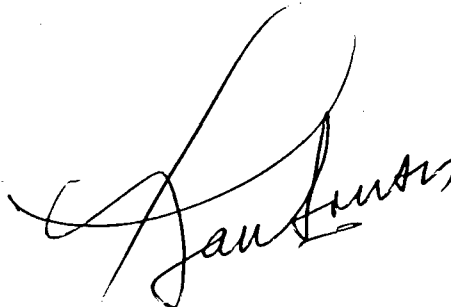


Prof. Dr. Roldão R. U. de Queiróz
(Orientador)

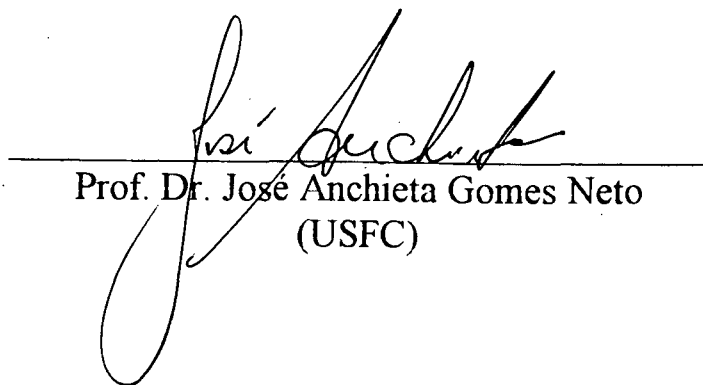


Prof. Dr. Adilson Curtius
(Coordenador do Curso de Pós Graduação)

Banca Examinadora:



Prof. Dr. Ivan G. de Souza
(UFSC)



Prof. Dr. José Anchieta Gomes Neto
(USFC)

**“Aos meus pais e irmãos pelo
incentivo e respeito constantes”**

AGRADECIMENTOS

Ao orientador Prof. Dr. Roldão Roseveld Urzevedo de Queiróz pela orientação.

Ao Prof. Dr. José Anchieta Gomes Neto pela co-orientação e constante amizade.

Ao Prof. Dr. Ivan Gonçalves de Souza, que forneceu sugestões muito importantes durante a execução do presente trabalho.

À todos os amigos do Laboratório: Edgard, Angélica, Bento, César e Ryane, pelas palavras de incentivo, apoio amizade e orientação no momento correto.

Em especial ao amigo Reinaldo pelo auxílio na redação e valiosas sugestões no decorrer de todo o trabalho.

A Pós-Graduação em Química pela formação.

A Deus, por ter me dado a oportunidade de chegar até aqui e fazer-me descobrir na caminhada.

Ao CNPq pela bolsa de estudos.

O ser humano é a soma de seus atos, daquilo que fez e do que é capaz de fazer. Nada mais.

Malraux

SUMÁRIO

	Pág.
ÍNDICE DE FIGURAS.....	i
ÍNDICE DE TABELAS.....	iv
GLOSSÁRIO.....	v
RESUMO.....	vi
ABSTRACT.....	vii
APRESENTAÇÃO.....	viii
CAPÍTULO 1- INTRODUÇÃO.....	2
CAPÍTULO 2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	6
2.1. Evolução dos Detectores Potenciométricos para cloreto.....	6
2.2. Determinação Automática de Cloretos.....	11
2.3. Mecanismo de Resposta de Eletrodo de Segunda Espécie de Ag/AgCl.....	14
CAPÍTULO 3 - PARTE EXPERIMENTAL.....	17
3.1. Materiais.....	17
3.1.1. Equipamentos e Acessórios.....	17
3.1.1.1. Construção do Eletrodo Indicador.....	18
3.1.1.2. Construção da Célula de Fluxo.....	19
3.1.2. Soluções.....	20
3.2. Métodos.....	22

3.2.1. Diagrama de Fluxos.....	22
3.2.2. Influência do Volume Injetado de Amostra.....	24
3.2.3. Influência da Vazão do Carregador.....	24
3.2.4. Influência da Concentração de Cloreto no Carregador.....	25
3.2.5. Diagrama de Rielley.....	26
3.2.6. Influência da Temperatura.....	26
3.2.7. Tempo de Resposta.....	27
3.2.8. Determinação do Limite Inferior de Resposta Linear (LIRN) e Limite Prático de Detecção.....(LPD).....	28
3.2.9. Tempo de Vida do Eletrodo Indicador.....	29
3.2.10. Estudo de Potenciais Interferentes.....	29
3.3. Amostras.....	31
3.3.1. Preparo das Amostras.....	31
3.3.2. Determinação pelo Método Proposto.....	32
3.3.3. Determinação pelo Método Clássico (ASTM)...	33
CAPÍTULO 4- RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	35
4.1. Avaliação do Sistema Inicial.....	35
4.2. Otimização das Condições de Análise.....	37
4.2.1. Influência do Volume de Amostra Injetado.....	37
4.2.2. Influência da Vazão do Carregador.....	37
4.2.3. Influência da Concentração de Cloreto no Carregador.....	39
4.2.4. Diagrama de Rielley.....	40

4.2.5. Influência da Temperatura.....	43
4.2.6. Tempo de Resposta.....	47
4.2.7. Determinação do Limite Inferior de Resposta Linear (LIRN) e Limite Prático de Detecção (LPD).....	48
4.2.8. Determinação da Resposta e Tempo Útil do Eletrodo.....	48
4.2.9. Avaliação da Extensão da Interferência.....	50
4.2.9.1. Eliminação de Interferências.....	61
4.3. Determinação de Cloreto nas Amostras.....	65
CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES.....	70
CAPÍTULO 6 - REFERÊNCIAS.....	73

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1- Representação esquemática de um eletrodo de membrana líquida.....	7
Figura 2- Esquema usual de construção de eletrodos íon seletivos de membrana sólida; (A) - disco prensado ou monocristal com contato sólido, (B) - disco prensado ou monocristal com contato sólido com eletrodo de referência interna.....	9
Figura 3- Esquema de construção de eletrodos de fluxo, (A) eletrodo tubular- visão explodida, (B) eletrodo tipo “sanduíche”.....	10
Figura 4- Preparação do eletrodo indicador.....	19
Figura 5- Diagrama esquemático da célula de fluxo.....	20
Figura 6- Diagrama de fluxos do sistema proposto.....	22
Figura 7- Determinação gráfica do limite inferior de resposta linear e limite prático de detecção pelo método sugerido pela IUPAC.....	28
Figura 8- Diagrama de fluxos final.....	31

Figura 9-	Diagrama de Fluxo do Sistema Inicial.....	35
Figura 10 -	Influência da vazão do carregador.....	38
Figura 11 -	Influência de cloreto no sistema.....	39
Figura 12 -	Diagrama de variação de potencial do eletrodo com pH.....	41
Figura 13 -	Influência da temperatura.....	44
Figura 14 -	Interferência do íon brometo.....	53
Figura 15 -	Interferência do íon tiocianato.....	54
Figura 16 -	Interferência do íon sulfeto.....	55
Figura 17 -	Interferência do íon iodeto.....	56
Figura 18 -	Interferência do íon carbonato.....	57
Figura 19-	Avaliação da extensão da interferência causada por brometo em medidas manuais.....	59
Figura 20 -	Interferência do íon sulfato	60
Figura 21 -	Interferência do íon fosfato.....	61

Figura 22 -	Curvas para avaliar a eliminação de interferentes com o agente oxidante CISA.....	64
Figura 23	Registro do sinais transientes das soluções analíticas e amostras.....	66
Figura 24 -	Curva analítica obtida para determinação de cloreto solúvel nas amostras de argamassa.....	67

ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
Tabela 1- Coeficientes angulares calculados paras as diferentes concentrações de cloreto no carregador.....	40
Tabela 2 - Tempos de resposta em diferentes concentrações de soluções analíticas com diferentes concentrações de Cloreto no carregador.....	47
Tabela 3 - Avaliação da resposta e tempo de vida do eletrodo indicador.....	49
Tabela 4- Comparação entre os coeficientes de seletividade potenciométricos obtidos experimentalmente e os calculados.....	58
Tabela 5-. Estudo da concentração do agente oxidante do tamanho da bobina de reação.....	62
Tabela 6 - Resultados obtidos na determinação de cloreto em emboços de parede pelo sistema proposto e pela metodologia classica expressos em %, de matéria seca, com seus respectivos desvios.....	68

GLOSSÁRIO

ABNT- Associação Brasileira de Normas e Técnicas.

FIA- Análise por Injeção em Fluxo, do inglês "Flow Injection Analysis"

ISE- Eletrodo Seletivo, do inglês "Seletive Electrodo"

K^{pot} - Constante de Seletividade Potenciométrica

LIRN- Limite Inferior de Resposta Linear

LPD- Limite Prático de Detecção

RSD- Desvio Padrão Relativo, do inglês "Relative Standard Deviation"

K_s - Produto de solubilidade

CISA- Mistura oxidante proposta pela Orion ($1,0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HNO}_3$ e $0,1 \text{ moldm}^{-3}$)

ΔE - Diferença de potencial

E- Potencial

E° -Potencial padrão

R- Constante dos gases

T- Temperatura

S- Declive (mV por década de concentração)

r- Coeficiente de correlação das retas de calibração

RESUMO

Um procedimento potenciométrico automático baseado em sistemas de análises químicas por injeção em fluxo foi desenvolvido para a determinação de cloreto em materiais de relevância em indústrias de construção civil. Com configuração em confluência, o sistema consta de um fluxo transportador de água, e o reagente combinado $0,20 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_3\text{BO}_3/\text{H}_3\text{PO}_4/\text{HOAC} + 0,20 \text{ mol dm}^{-3} \text{ KNO}_3 + 2,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3} \text{ KCL}$ (pH 2,2) era admitido por confluência. A unidade de detecção consistiu de um eletrodo de segunda espécie do tipo Ag/AgCl incorporado em uma célula potenciométrica de configuração tubular. As principais variáveis do sistema, tais como; concentrações dos reagentes, pH, temperatura, vazões, faixa útil de trabalho, intensidade iônica, potenciais interferentes, mascarantes químicos foram investigadas. O sistema proposto apresentou boa estabilidade de linha base ($< 1 \text{ mV}$) por períodos de 4 a 5 horas., boa repetibilidade (r.s.d. $< 0,6\%$ $n=10$) e permite aproximadamente 60 medidas por hora, consumindo 60 mg KNO_3 e 9 mg H_3BO_3 por determinação. A faixa útil de trabalho situa-se entre $5,0 \cdot 10^{-5}$ e $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$. O limite prático de detecção foi de $3,1 \cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$. Após a análise de 14 amostras de argamassas de paredes pelo procedimento proposto e pelo método oficial, não verificou-se diferença significativa nos resultados ao nível de 95% de confiança.

ABSTRACT

A FIA potentiometric system with a Ag-AgCl wire electrode is proposed for the automatic determination of chloride in building cement and concrete. Effects such as injected volume, pH, temperature, flow rates and potential interferences in the system performance were investigated. After loop based injection into the water carrier stream the sample zone merges with a combined reagent solution, composed by $0.20 \text{ mol dm}^{-3} \text{ KNO}_3$ plus $0.050 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_3\text{BO}_3/\text{H}_3\text{PO}_4/\text{HOAC}$ plus $2.00 \cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3} \text{ KCl}$ solution (pH 2.2), selected as ionic strength adjuster and buffer. The proposed system handles about 60 measures per hour, consuming $224 \mu\text{L}$ per determination. The linear response lower limit is $5.0 \cdot 10^{-5} \text{ mol Cl dm}^{-3}$ and practical detection limit of about $3,1 \cdot 10^{-6} \text{ mol Cl dm}^{-3}$. The R.S.D. was 0,6% (n=10). Comparing the analysis of 14 samples of building cement using the system proposed and for official method (ASTM), there was no significant difference up to 95%.

APRESENTAÇÃO

Parte dos objetivos deste trabalho se insere de acordo com a tendência moderna de busca por métodos analíticos “mais limpos”, denominada “clean chemistry”. Neste sentido, como objetivo específico, este trabalho descreve o projeto e desenvolvimento de um sistema potenciométrico automático para a determinação de cloreto em argamassas de paredes. Para tanto, usou-se um eletrodo de segunda espécie e uma célula potenciométrica de configuração tubular.

No Capítulo 1 encontra-se uma introdução aos procedimentos existentes para determinação de cloreto em fluxo e justificativa do presente trabalho.

O Capítulo 2 está dividido em três partes. A primeira contém a evolução de detectores potenciométricos para cloreto, bem como as formas básicas de construção de detectores potenciométricos. Na segunda parte são apresentados alguns métodos potenciométricos e espectrofotométricos para cloreto. Na terceira parte são tecidas algumas considerações sobre o comportamento de eletrodos de segunda espécie.

No Capítulo 3 encontra-se a parte experimental. Esta está dividida em três partes: materiais, métodos e amostras. A primeira parte subdivide-se em equipamentos e acessórios e soluções. Na segunda encontra-se o diagrama de fluxo preliminar e o final, bem como os procedimentos experimentais de medidas. Na terceira constam as etapas de preparo das amostras.

O Capítulo 4 apresenta os resultados e discussões. Este capítulo foi dividido em três partes, sendo que a primeira refere-se a uma avaliação do sistema inicialmente proposto. Na segunda encontram-se os resultados dos estudos realizados para otimização das condições de análise; na terceira, os resultados das análises das amostras pela metodologia proposta e oficial.

As conclusões gerais e referências encontram-se nos capítulos 5 e 6 respectivamente.

***CAPÍTULO 1-
INTRODUÇÃO***

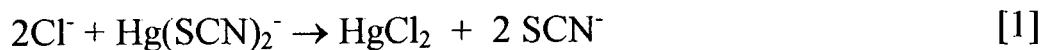
INTRODUÇÃO

Sais solúveis de cloretos, sulfetos, nitratos, sulfatos e outros, com teores totais acima de 500 mg Kg^{-1} em matérias primas destinadas ao preparo de argamassas de paredes podem provocar eflorescência salina e constante umidade, que além de provocarem manchas, induzem o aparecimento de fungos e bolores¹. Sendo assim, a determinação de sais solúveis em materiais de relevância na construção civil (areias, águas, agregados para concreto e argamassa, etc) é de extrema importância. Como consequência deste problema, milhares de dólares são gastos anualmente com reparos em edificações. Esta situação torna-se ainda mais crítica em regiões litorâneas onde uma das principais matérias-primas, a areia, é extraída de dunas ou efluentes com alta salinidade.

Os métodos clássicos para determinação de cloretos envolvem preparações laboriosas de muitas soluções. A Associação Brasileira de Normas e Técnicas (ABNT) prescreve um procedimento clássico e perfeitamente estabelecido, norma NBR 9917-07/1987², que consiste na extração dos sais solúveis em água, seguida por determinação do respectivo ânion por titulação potenciométrica. Este procedimento instrumental é perfeitamente estabelecido. Entretanto, a implantação de novas metodologias automáticas, poderão incrementar não somente a velocidade analítica como também a sensibilidade da análise.

Vários procedimentos automáticos para determinação de cloretos tem sido publicados^{3 - 9}. Entre estes destaca-se o procedimento

colorimétrico^{3,4} baseado na formação de um complexo colorido de tiocianato férrico, cuja absorvância foi determinada a 480 nm. As reações envolvidas são:



Mesmo sendo amplamente utilizado, este método possui alguns inconvenientes como a instabilidade do reagente combinado e a liberação de íons mercúricos para o ambiente.

Métodos envolvendo medidas potenciométricas, utilizando eletrodo íon seletivo de membrana também são descritos^{6, 7, 9-14}. Cita-se também os eletrodos com suporte de resina condutora¹⁵ ou tubular, baseado em membrana homogênea cristalina¹⁶.

O ponto mais importante destes procedimentos potenciométricos quando envolvem sistemas por injeção em fluxo (FIA), são as células potenciométricas. Há uma variedade de células projetadas para o desenvolvimento de sistemas em fluxo; as que empregam eletrodos íons-seletivos (ISEs) comerciais, e aquelas que empregam eletrodos especialmente desenvolvidos para serem anexados à montagem. Uma característica importante destas células é sua geometria, pois células inadequadas podem provocar variações drásticas nas condições hidrodinâmicas. Estas alterações por sua vez, prejudicam as características do eletrodo no que se diz respeito a estabilidade, reprodutibilidade e tempo de resposta.

Há um grande interesse em desenvolver sistemas analíticos com simplicidade operacional, rapidez nas respostas e ausência de toxicidade, fatores estes que a nível industrial, respondendo pela eficiência da produção e de serviços prestados, vêm ao encontro das novas metodologias automatizadas. Métodos automatizados para determinação de cloretos podem ser propostos com a utilização de sistemas por injeção em fluxo³ pois estes caracterizam-se por: altas taxas de amostragem, baixo consumo de reagentes, facilidade de operar etapas de separação em linha, etc. Apresentam ainda como característica principal, o gerenciamento de soluções não-equilibradas, isto é, as medidas podem ser realizadas sem que as reações estejam em equilíbrio, pois o tempo de reação é o mesmo para as soluções analíticas e amostras.

A automação de procedimentos para a determinação de cloreto em materiais de interesse na construção civil permite contornar o ponto vulnerável dos procedimentos manuais relacionados tanto com a precisão e exatidão, bem como com a velocidade analítica.

***CAPÍTULO 2-
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA***

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Evolução dos Detectores Potenciométricos para Cloreto

O primeiro eletrodo confeccionado com a finalidade de determinar íon cloreto foi o de Ag/AgCl, proposto por Kolthoff e Sanders¹⁷ em 1937. Trata-se de um eletrodo de segunda espécie confeccionado em forma de disco.

Entre 1943 e 1954, Sollner e colaboradores¹⁸⁻²¹ confeccionaram eletrodos com colóides como materiais ativos. A superfície das membranas era tratada com sulfato de protamina. Estes são os primeiros eletrodos de membrana a responder a Cl^- , Br^- , I^- , ClO_4^- e NO_3^- . Em 1964²² os mesmos autores propuseram um eletrodo cujo material ativo foi triálquilmetilauril, (amberlite LA-2). Estes sais quaternários de amônio apresentaram boa seletividade a tiocianato, além do íon cloreto.

Bonner e Lunney²³ em 1966 desenvolveram eletrodos de membrana líquida, que utilizavam como material ativo sais de cloreto (alquil 336). O processo básico de construção dos eletrodos de membrana líquida¹⁷ (Figura 1), envolve a incorporação do líquido de troca iônica em um suporte sólido que pode ser PVC, borracha de silicone, etc., para formar uma membrana íon seletiva. A membrana resultante pode ser fixada em um tubo de qualquer material inerte. Este tubo é então preenchido com uma solução contendo o íon a ser analisado, e um eletrodo de referência interna é inserido. A meia-célula é então construída a qual pode responder a mudanças externas na atividade do íon de interesse.

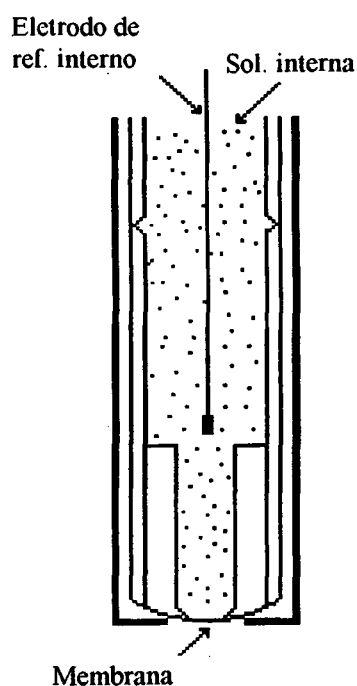


Figura 1- Representação esquemática de um eletrodo de membrana líquida.

Fonte: referência 17

Os eletrodos de membrana de estado sólido surgiram em 1966. O primeiro, contruído por Frant e Ross²⁴, consistia de um cristal sensor de LaF_3 que respondia a F^- e La^{3+} . Com isso, surgiu a idéia que era possível, por pressão sobre um precipitado, formar uma membrana cristalina. A partir de então iniciaram-se pesquisas para demonstrar que pastilhas feitas com misturas de sulfetos metálicos com sulfeto de prata responderiam ao íon do segundo metal. Membranas de Ag_2S foram construídas com êxito em 1968²⁵. Por volta de 1972^{25 - 26} essas pesquisas estenderam-se para uma mistura de precipitados de três componentes.

Os eletrodos de membrana sólida não vítrea, para determinação de cloretos, consistem de um cloreto pouco solúvel normalmente cloreto de

prata misturado com sulfeto de prata (para melhor condução), que sob condições de alta pressão (aproximadamente 104 KPa), em algumas vezes sob condições de alta temperatura), é prensado na forma de uma patilha¹¹. Eletrodos deste tipo, confeccionados com um precipitado inorgânico ou mistura deles são os chamados eletrodos de membrana homogênea. Há também eletrodos em que estes precipitados, substância ativa ou mistura de substâncias ativas, são misturados com uma matriz inerte como: borracha de silicone, PVC, resina epoxi não condutora, para formar uma membrana. Estes são chamados de eletrodos de membrana heterogênea²⁶.

A construção de um eletrodo seletivo (ISE) de membrana sólida depende da forma do material ativo¹⁷. Os que possuem como material ativo cristais simples, membrana homogênea e/ou heterogênea, geralmente possuem as formas mostradas na Figura 2:

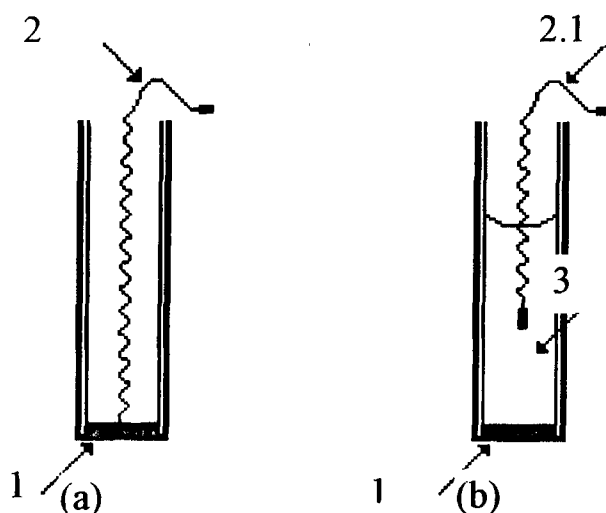


Figura 2- Esquema usual de construção de eletrodos íon seletivos de membrana sólida; (a) - disco prensado ou monocristal com contato sólido, (b) - disco prensado ou monocristal com eletrodo de referência interna; sendo: (1) - membrana, (2) - cabo coaxial, (2.1) - eletrodo de referência interna, (3) - solução de referência.

Fonte: referência 17

O desenvolvimento de sistemas de análise por injeção em fluxo (FIA), proposto por Ruzicka e Hansen²⁷ em 1975, caracteriza-se pela simplicidade, baixo custo e versatilidade de acoplamento. Alie-se a estas características positivas a possibilidade de construção de células potenciométricas de configuração tubular. Além da adaptação dos eletrodos comerciais em células de fluxo permitindo que esses sejam colocados em sistemas FIA, surgiram os eletrodos tubulares, onde a solução de trabalho passa através do eletrodo. Devido o sucesso houve uma extensão natural de trabalhos, tanto para determinação potenciométrica de cloretos assim como para outros íons ex.: K^+ , Na^+ , I^- , Br^- , Cd^{+2} , Pb^{+2} , etc²⁸.

Dois tipos básicos de eletrodos de fluxo são confeccionados (Figura 3), mais comumente: (a) eletrodos tubulares com membrana de PVC que recobre as paredes de um tubo perfurado em uma peça de prata ou resina condutora²⁸⁻³¹, ou membranas heterogêneas em resinas condutoras, através das quais um canal é perfurado³²⁻³⁶; (b) eletrodos tipo “sanduíche” com membrana de PVC constituída em uma câmara coberta por uma “tampa” com um canal para o fluxo da solução ao longo do sensor, membrana³⁵⁻³⁶.

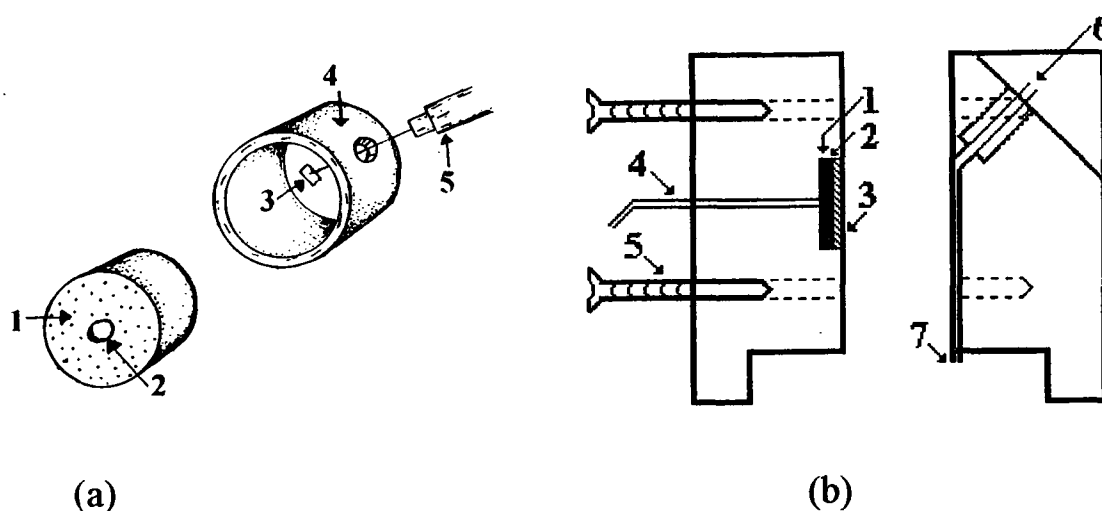


Figura 3- Esquema de construção de eletrodos de fluxo, (a) eletrodo tubular- visão explodida: 1- entrada do fluxo, 2- sensor, 3- placa de material condutor (prata) e 4- molde de acrílico, 5- conexão elétrica, (b) eletrodo tipo “sanduíche”: 1- câmara sensora, 2-placa de material condutor aderida a membrana com cola condutora, 3- membrana, 4- conexão elétrica, 5- parafusos, 6- entrada de fluxo, 7- saída do fluxo.

Fonte: referências 35 e 36.

A construção de um eletrodo de configuração tubular é preferível, pois a incorporação de um eletrodo convencional a um sistema em fluxo faz com que apareçam alguns problemas. A instabilidade mecânica que surge da dificuldade de fixar o eletrodo em um caminho que não é rígido, causando assim um ruído elétrico e aparecimento de um volume morto que afeta o tempo de retorno a linha de base. Adicionalmente, a distorção das características hidrodinâmicas do fluxo não permite o uso de um sistema de detecção adicional localizado após o primeiro eletrodo¹⁶.

Os eletrodos tubulares são muito adequados para detecções multiparamétricas em FIA³⁷, onde um mesmo volume de amostra atinge dois ou mais detectores para determinar espécies em seqüência^{29, 30, 33, 34}.

Estudos de avaliação de ISEs do tipo “sanduíche” também foram feitos^{38 - 39}. Com respeito à parâmetros intrínsecos do sistema de fluxos,

tais como comprimento do caminho percorrido pelo líquido sobre a superfície do sensor e posição de entrada e saída dos canais com a superfície da membrana. Sendo o parâmetro que apresentou maior influência sobre o eletrodo foi o comprimento do sensor.

Em 1995 Diaz e colaboradores⁴⁰ desenvolveram um eletrodo de membrana líquida para cloreto com membrana dupla. O mesmo consiste de uma membrana interna condutora, formada por brometo de tetrabutylamônio (BrTBA) como substância que favorece a condutividade iônica em contato direto com um disco de platina, sobre a qual deposita-se a segunda membrana que contém o íon a determinar. Este eletrodo foi aplicado com êxito na determinação da constante de solubilidade de alguns cloretos inorgânicos.

2. 2. Determinação Automática de Cloreto

Na determinação automática de cloretos, destacam-se os sistemas em fluxo com detetores potenciométricos e espectrofotométricos.

Em 1988 Alegret e colaboradores⁴¹ com o intuito de determinar cloreto em soro sanguíneo por titulação, construíram um eletrodo seletivo a íon prata na versão tubular de membrana cristalina de sulfeto de prata.

Lima e Rangel⁵ em 1989 determinaram cloreto em vinho por pseudo-titulação potenciométrica com eletrodo tubular de Ag/Ag₂S como detetor em sistema de fluxo monosegmentado. A metodologia desenvolvida foi adequada para determinação de cloreto em vários tipos de vinhos, e apresentou faixa de detecção entre 5 e 600 mgdm⁻³. Ferreira e colaboradores¹⁶ também

propuseram uma pseudo-titulação em FIA para produtos comestíveis, usando como detector um eletrodo tubular baseado em membrana cristalina homogênea, obtido por prensagem de sulfeto de prata a altas pressões. Detectores dessa natureza também foram propostos por Lima e Rocha⁶ em 1990.

Em 1994, Leixa e colaboradores⁷ propuseram um sistema para determinação de cloretos em água de rejeitos industriais, sendo os íons cloretos determinados em grande volume de amostra utilizando uma célula tipo “Wall-Jet”*,⁴² em fluxo descontínuo, no qual o sensor usado é um eletrodo íon seletivo comercial de iodeto que foi modificado por uma reação química com cloreto de mercúrio, formando um filme de cloreto de prata que produz um eletrodo com rápida resposta e boa reprodutibilidade, tendo como vantagem baixo nível de ruído.

Um sistema bastante interessante é proposto por Yin e colaboradores⁴³ em 1994, onde o fluido transportador é impulsionado por efeito de capilaridade em papel poroso. O sensor é um eletrodo de prata/cloreto de prata na forma de disco, para melhor adaptar-se ao sistema. As soluções analíticas e amostras são injetados no fluido transportador por meio de uma seringa. A dispersão foi controlada através da posição da injeção com relação ao eletrodo indicador.

Rizov e colaboradores⁹ em 1995 propuseram uma determinação potenciométrica diferencial com injeção em fluxo para determinação de cloretos e nitratos, utilizando dois eletrodos íon seletivos colocados em série no caminho analítico. Enquanto a zona da amostra passa pelo primeiro eletrodo, o segundo permanece com potencial constante, agindo como um

* é uma configuração de célula em que a solução espalha uniformemente sobre toda membrana, criando um filme de camada mínima de difusão, são predominantemente usadas com eletrodos comerciais.

eletrodo de referência. Na seqüência, o primeiro servirá de referência para o segundo.

Quando a determinação é espectrofotométrica, cita-se alguns trabalhos. Ruzicka e colaboradores^{4, 44} em 1976 adaptando o método introduzido por Iwasaki e Utisumi⁴⁵ para determinação quantitativa de cloreto, propuseram um método automático para cloretos em amostras de água baseados em sistemas FIA. Embora o método permita a determinação de 300 amostras/hora, ele possui alguns inconvenientes tais como: a instabilidade do cromogêneo, que decompõe-se na presença de luz e com o tempo; além da liberação de íons mercúrio para o ambiente.

A determinação de cloreto em amostras de soro sanguíneo é bastante problemática pois este tipo de amostra difere das soluções analíticas aquosas utilizados para calibração, conseqüentemente erros sistemáticos são freqüentemente encontrados. Entretanto, diálise ou diluição da amostra é necessário para eliminar a interferências de proteínas e moléculas grandes. Hansen e Ruzicka⁴⁶ tentaram, ainda em 1976, resolver este problema propondo um sistema baseado na espectrofotometria de fluxo contínuo, em que adapta-se a análise por injeção em fluxo aplicada à diálise das amostras.

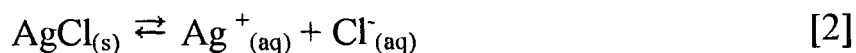
Em 1994, utilizando o método introduzido por Barney e Bertolacini⁴⁷, que baseia-se na reação do 2,5 dicloro-3,6 dihidroxi- 1,4 benzoquinona em com o cloreto em meio ácido, formando o ânion $\text{HC}_6\text{Cl}_2\text{O}_4^-$ de coloração violeta com máximo de absorção entre 332 nm e 325 nm, Krämer e colaboradores⁸ propuseram um método automático para determinar cloreto.

2.3. Mecanismo de Resposta de Eletrodo de Segunda Espécie de Ag/AgCl

O mecanismo de resposta de um eletrodo de segunda espécie sugerido na literatura envolvem os seguintes equilíbrios¹¹:

- 1- equilíbrio de solubilidade;
- 2- equilíbrio de oxido-redução;

Os íons cloretos que estão em solução estabelecem um equilíbrio com o AgCl, que depende da constante de solubilidade deste, conforme a equação abaixo:



e a atividade dos íons prata é dada por:

$$a_{\text{Ag}^+} = K_s(\text{AgCl})/a_{\text{Cl}^-} \quad [3]$$

onde o K_s representa a constante de solubilidade. Logo, percebe-se que a atividade dos íons prata não é fixa, visto que, esta muda em função da atividade dos íons cloreto que está sendo alterada ao longo das medidas, já que o K_s é uma constante em uma dada temperatura. Se o potencial aparece através da semi-reação:



e a atividade dos íons prata não está fixa, então haverá uma mudança no potencial, quando a atividade dos íons cloreto é alterada. A equação de Nernst para este sistema será:

$$E_{\text{ind}} = E^{\circ}_{(\text{Ag}^+/\text{Ag}^{\circ})} + 0,0592 \log K_s(\text{AgCl})/a_{\text{Cl}^-} \quad (T = 25^{\circ}\text{C}) \quad [5]$$

CAPÍTULO 3-
PARTE EXPERIMENTAL

PARTE EXPERIMENTAL

3.1. MATERIAIS

3.1.1. Equipamentos e Acessórios

Foram usados os seguintes equipamentos:

- Bomba Peristáltica Micronal modelo B332

- Sistema constituído de tubos de polietileno com diâmetro de 0,8 mm e de Tygon com diâmetros de 1,85 e 2,06 mm e um injetor-comutador;

- Uma célula tipo “Flow-through” (Figura 5);

- Eletrodo de prata/cloreto de prata, usado como eletrodo indicador construído no laboratório, (preparação : ver item 3.1.1.1.);

- Eletrodo de calomelano $1,00 \text{ mol dm}^{-3}$ (SCE), usado como eletrodo de referência, marca - Ingold, modelo - TYP-NR8777-487.

- Milivoltímetro Orion, modelo EA 920;

- Um registrador Equipamentos Científicos do Brasil, modelo - RB- 101;

- Banho termostatzado, Microquímica, modelo-MQBTZ99-20.

3.1.1.1. Construção do Eletrodo Indicador

Dentre os vários métodos para preparação de eletrodos de Ag/AgCl utilizou-se a metodologia proposta por Sawyer e Roberts⁴⁸. Um fio de prata com 5 cm, foi imerso em 3 mol dm⁻³ HNO₃ por 30 segundos, e em seguida lavado abundantemente com água destilada. Para delimitar a área efetiva do eletrodo a ser recoberta com AgCl, 1,5 cm do fio foi recoberto com teflon, colocando-o em uma célula tipo-H, onde aproximadamente 3,0 cm ficaram imersos no eletrólito. Nesta célula o cátodo e o ânodo são separados por vidro poroso. O circuito montado está representado na Figura 4.

O fio de prata foi recoberto com AgCl empregando-se densidade de corrente da ordem de 0,4 mA/cm² (0,19 mA para o fio usado), durante 30 min, usando como eletrólito HCl 0,1 mol dm⁻³. Em seguida o fio de prata recoberto com cloreto de prata foi retirado do sistema e lavado com água. Após dois dias de condicionamento, o eletrodo fica pronto para o uso. Note-se que o fio de prata é fixado como ânodo e o mesmo é retirado do sistema antes de desligá-lo para evitar corrente reversa.

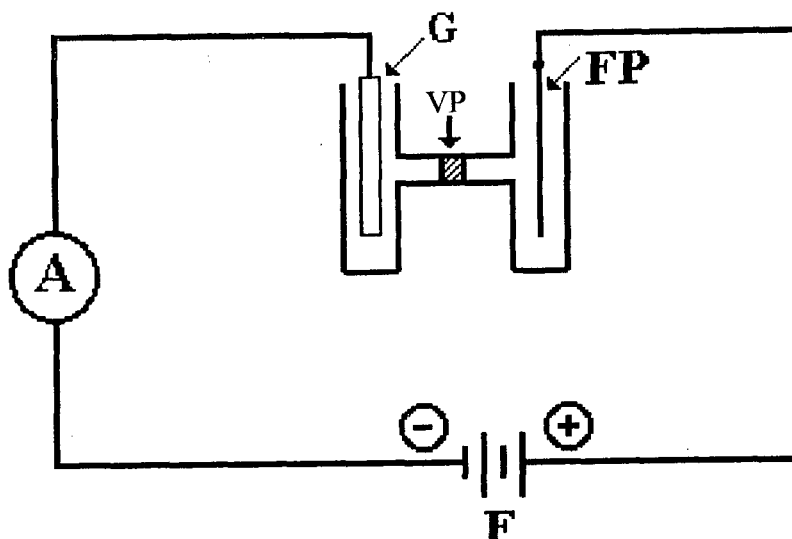


Figura 4- Preparação do eletrodo indicador. (A) - miliamperímetro, (F)- fonte de corrente controlada, (FP) - fio de prata, (G)- grafite, (VP) - vidro poroso.

3.1.1.2. Construção da Célula de Fluxo

Na Figura 5 está apresentado o diagrama esquemático da célula de fluxo empregada como sistema de detecção no analisador proposto.

A célula foi confeccionada em um bloco de acrílico com 55 mm de comprimento, 40 mm de altura e 15 mm de largura. Na entrada encontra-se o eletrodo indicador e na saída o eletrodo de referência. A vedação do eletrodo de referência foi obtida com auxílio de dois anéis de borracha.

A amostra ao entrar na célula passa inicialmente pelo eletrodo indicador, que encontra-se em uma câmara de $0,5 \text{ cm}^3$ e posteriormente pelo eletrodo de referência em uma câmara de 1 cm^3 .

Os tubos de polietileno usados para o fluxo das soluções são conectados à célula por intermédio de tubos de Tygon.

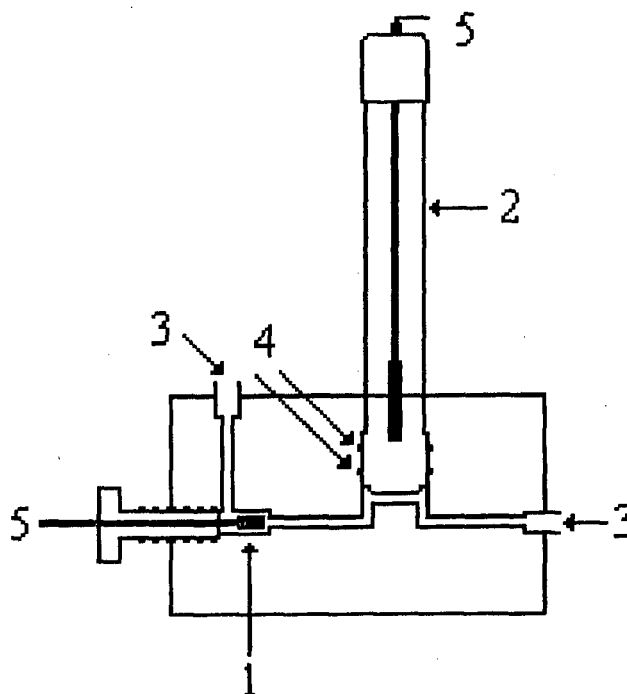


Figura 05- Diagrama esquemático da célula de fluxo. (1) eletrodo indicador (Ag/AgCl), (2) eletrodo de referência de calomelano), (3) entrada e saída de solução, (4) Anéis de borracha, (5) conexões elétricas.

3.1.2. Soluções

Neste trabalho foram usadas as seguintes soluções:

- *Solução estoque $1,0 \text{ mol dm}^{-3}$ de KCl:* preparada por meio da dissolução de 74,555 g KCl (Vetec), em 200 mL de água e em seguida diluída para 1000 mL. O sal foi previamente seco por 2 horas a $(105 \pm 5) ^\circ\text{C}$.

- **Soluções analíticas:** preparadas por diluições sucessivas da solução estoque nas concentrações de $1,0 \cdot 10^{-6}$, $1,0 \cdot 10^{-5}$, $1,0 \cdot 10^{-4}$, $1,0 \cdot 10^{-3}$, $1,0 \cdot 10^{-2}$ e $1,0 \cdot 10^{-1}$ mol dm^{-3} .

- **Solução Tampão:** preparada dissolvendo-se 2,47 g de ácido bórico (Reagen), 2,7 mL de ácido fosfórico 85% (Merck) e 2,3 mL de ácido acético 99,8% (Merck) em 1000 mL de água .

- **Solução reguladora da força iônica $0,2 \text{ mol dm}^{-3} \text{ KNO}_3$:** preparada através da dissolução de 20,23g de KNO_3 , em 1000mL de água. O KNO_3 foi preparado através da reação de NaOH com HNO_3 , depois lavado com uma mistura água/etanol 50% até a ausência de cloreto.

- **Solução de ácido clorídrico $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$:** utilizada para preparar o eletrodo indicador, Ag/AgCl, foi preparada por diluição de 10 mL de ácido clorídrico 37% (Reactiv) em 1000mL de água.

- **Solução indicadora:** difenilcarbazida e azul de bromofenol em etanol 95%

- A água utilizada para o preparo das soluções foi Milli-Q.

3.2. MÉTODOS

3.2.1. Diagrama de Fluxos

O sistema proposto está representado na Figura 6, no qual I e O representa os canais operacionais que foram adicionadas ao sistema para posteriores estudos, tais como pH , concentração do regulador de força iônica e possíveis interferentes.

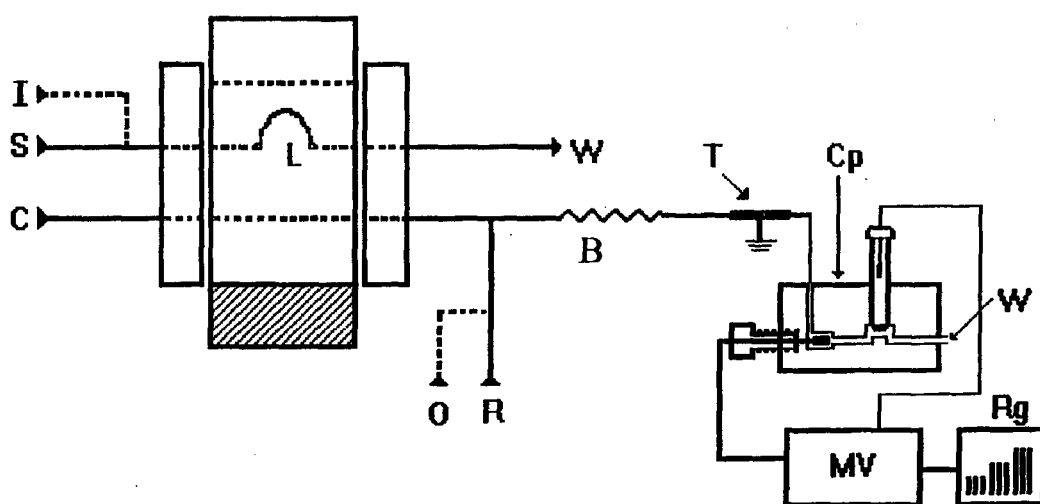


Figura 6- Diagrama de fluxo do sistema proposto. (S) - refere-se as soluções analíticas e amostras , (C) -carregador; (W) - ao descarte, (L) - alça de amostragem (45 cm), (Cp) - célula potenciométrica (acrílico enegrecido), (MV) - milivoltímetro, (T) - fio terra, (Rg) - Registrador e (O e I) - reagentes que foram adicionados ao sistema para estudos posteriores e (B) - bobina de homogeneização.

- Nesta figura o injetor (I) encontra-se na posição de amostragem, sendo as amostras e/ou padrões bombeados para alça de amostragem (L), o excedente é descartado (W);
- A solução carregadora é continuamente bombeada pela bomba peristáltica e esta flui recebendo os reagentes necessários, chega até a célula potenciométrica de fluxo (Cp);
- Comutando-se o injetor, o volume selecionado das soluções analíticas ou amostras, (definido pelo comprimento da alça de amostragem (L)), é inserido no fluido carregador e este o transporta em direção ao detector, célula potenciométrica de fluxo (Cp).
- As soluções analíticas e/ou amostras injetadas ao chegar na célula, passam inicialmente pelo eletrodo indicador e, antes de chegar ao descarte (W) pelo eletrodo de referência. O potencial desenvolvido na célula, em milivolts, origina um sinal transiente que é traçado em um registrador acoplado ao sistema. O diagrama produzido contém picos cuja altura são proporcionais às concentrações de cloreto nas soluções analíticas e/ou amostras.

Após a montagem dos sistema, a etapa seguinte consistiu em definir e otimizar as condições de análise para o sistema proposto.

3.2.2. Influência do Volume Injetado da Amostra

A razão entre o comprimento da alça de amostragem e o percurso analítico é um parâmetro que, dentre os outros, mais afeta a magnitude do sinal analítico. Quando pretende-se determinar um analito cuja concentração é muito baixa, o comprimento da alça de amostragem deve ser igual ou maior que o percurso analítico, já para amostras muito concentradas pode-se diminuir a razão entre a alça de amostragem e o percurso analítico, provocando assim uma grande dispersão. Logo, pode-se ajustar a magnitude do sinal analítico dentro da faixa operacional do instrumento de detecção, com o aumento ou diminuição da alça de amostragem, embora este não seja o único parâmetro que afete a magnitude do sinal analítico⁴⁹⁻⁵⁰.

O estudo do efeito do volume de amostra injetada foi realizado por intermédio de uma solução $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ KCl, variando as alças de amostragem em 10, 20, 30, 50, 60, 80 e 100 cm de comprimento.

3.2.3. Influência da Vazão do Carregador

A vazão do carregador também afeta a magnitude do sinal analítico e a velocidade analítica. Este estudo foi realizado para verificar qual a maior vazão do carregador em que há uma menor atenuação do sinal analítico, em que o tempo de renovação da superfície do eletrodo seja o menor possível, tentando assim obter uma boa relação entre a velocidade, a magnitude do sinal analítico e o efeito de memória.

Este estudo foi realizado por meio da mudança da vazão do fluido carregador com valores: 7,2; 4,2; 3,6 e 1,0 mL min⁻¹. Para cada vazão variou-se a concentração dos padrões de cloreto nos valores de 1,0 10⁻⁵; 1,0 10⁻⁴; 1,0 10⁻³; 1,0 10⁻² e 1,0 10⁻¹ moldm⁻³, obteve-se curvas (potencial x concentração de cloreto nas diversas vazões), nas quais pode-se avaliar os resultados e escolher a vazão ótima.

3.2.4. Influência da Concentração de Cloreto no Carregador

Após alguns testes verificou-se que era necessário adicionar uma pequena concentração de cloreto no carregador, motivando um estudo a fim de avaliar o que ocorre com o sistema em presença de maior ou menor concentração deste.

Este estudo foi realizado com o íon cloreto em concentrações de 1,0 10⁻⁷; 1,0 10⁻⁶ e 1,0 10⁻⁵ moldm⁻³ no carregador. Para cada concentração de cloreto no carregador, variou-se a concentração dos padrões de cloreto nos valores de 1,0 10⁻⁶; 1,0 10⁻⁵; 1,0 10⁻⁴; 1,0 10⁻³; 1,0 10⁻² e 1,0 10⁻¹ moldm⁻³. A concentração de cloreto adicionada no carregador nos experimentos posteriores foi escolhida em função da restauração da linha base e da concentração de cloreto normalmente encontrada nas amostras.

3.2.5. Diagrama de Reilley

A influência na resposta do eletrodo com a variação do pH, foi estudada por meio do diagrama de Reilley, curva de diferença de potencial versus pH. Para realizar este estudo usou-se o diagrama de fluxo que encontra-se representado na Figura 6. Neste sistema a solução tampão é adicionada no reagente O. O estudo foi realizado com soluções analíticas de cloreto nas concentrações de $1,0 \cdot 10^{-4}$ e $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$, em presença de regulador de força iônica, no intervalo de pH entre 2,0 a 10,5 utilizando-se tampão universal⁵¹. A força iônica foi ajustada com KNO_3 a $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ (para R + O). A cloreto de fundo necessário para estabilizar o sistema adicionado no transportador foi $2,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$. As mudanças de pH foram feitas interrompendo-se o fluxo do carregador e adicionado-se microvolumes de uma solução $1,0 \text{ mol dm}^{-3}$ NaOH no frasco do tampão. As leituras de pH foram feitas com um eletrodo de vidro combinado, recolhendo uma fração de solução carregadora no descarte. Para cada valor de pH registrou-se os valores de ΔE em mV e construiu-se curvas analíticas ($\Delta E \times \log[\text{Cl}^-]$).

3.2.6. Influência da Temperatura

O efeito da temperatura também foi investigado, pois mudanças na temperatura do sistema produz variações no potencial de uma célula potenciométrica, isto se verifica pela equação de Nernst. Para este estudo todas as soluções usadas (soluções analíticas, transportador, reagente combinado: regulador de força iônica + cloreto de fundo e tampão), foram

colocadas em um banho termostático sendo a temperatura de trabalho monitorada entre 15 e 39 °C. Nota-se que a temperatura foi tomada no instante da saída da solução da célula de fluxo.

3.2.7. Tempo de Resposta

O tempo de resposta foi determinado injetando-se a amostra a volume infinito, ou seja, fazendo uso de uma alça de amostragem muito maior que o percurso analítico, registrando os picos em alta velocidade. O tempo de resposta foi então calculado, tendo sido considerado como tal, o tempo gasto para alcançar 95% do valor de pico, sendo a média de tempos de resposta determinada para várias concentrações de cloreto no fluido carregador.

Fixou-se como carregador KNO_3 $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ + Cl^- $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ e injetou-se as soluções analíticas $1,0 \cdot 10^{-1}$ e $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ em cloreto, para o carregador KNO_3 + Cl^- $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ injetou-se a solução analítica $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$ em cloreto. O oposto também foi feito fixando-se uma alta concentração de cloreto no carregador, $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$ e injetando uma solução analítica de baixa concentração em cloreto, $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$. Note que no reagente combinado consta somente o tampão.

3.2.8. Determinação do Limite Inferior de Resposta Linear (L.I.R.L.) e Limite Prático de Detecção (L.P.D.)

O método sugerido pela IUPAC⁵² para determinação do limite de detecção é mostrado na Figura 7, onde o limite inferior de resposta linear (L.I.R.L.) é dado pelo último ponto da parte linear da curva, ou seja, o valor de atividade (ou concentração) do íon principal a partir do qual a relação linear entre a diferença de potencial dos eletrodos indicador e de referência e o logaritmo da atividade do íon principal deixa de se verificar. E o limite de prático de detecção pela intercessão das extrapolações das partes lineares da curva de analítica.

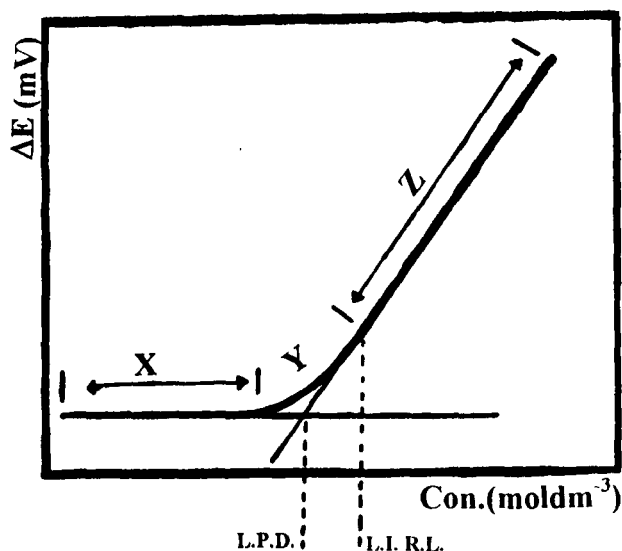


Figura 07- Determinação gráfica do limite inferior de resposta linear e limite prático de detecção pelo método sugerido pela IUPAC. Região x , não há variação da diferença de potencial com a variação da concentração. Região y - zona de resposta não linear. Região z - zona de resposta linear.

Fonte: referência 52

A determinação desses limites (L.I.R.L. e L.P.D.) foi feita utilizando a metodologia citada acima, por meio da avaliação da resposta do eletrodo nas seguintes soluções: $1,0 \cdot 10^{-6}$; $1,0 \cdot 10^{-5}$; $1,0 \cdot 10^{-4}$; $1,0 \cdot 10^{-3}$; $1,0 \cdot 10^{-2}$ e $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$ em cloreto. As condições de análise foram: temperatura ambiente em torno de 25°C , força iônica $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ KNO}_3$, cloreto de fundo $1,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ e pH 2,2, na junção C +(O + R).

3.2.9. Tempo de Vida do Eletrodo Indicador

O tempo de vida foi estudado por meio de curvas analíticas realizadas diariamente durante 34 dias, através das quais verificou-se o coeficiente angular (resposta do eletrodo), coeficiente de correlação linear dessas curvas. O desvio padrão relativo também foi avaliado por meio da determinação dos íons cloretos em uma das soluções analíticas 10 vezes/dia.

3.2.10. Estudo de Potencias Interferentes

Com os estudos realizados anteriormente encontraram-se as condições que fazem com que o sistema responda com maior eficiência. Fixando-se estas, partiu-se para a investigação dos interferentes e posterior análise das amostras. Este estudo foi realizado nas seguintes condições:

- Volume de amostra: $225 \mu\text{L}$ (45 cm.).
- pH: 2,2

- Vazão do carregador: $3,6\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$
- Concentração do regulador de força iônica: $0,1\text{ moldm}^{-3}$
- Concentração de Cl^- no carregador : $1,0\times 10^{-6}\text{ moldm}^{-3}$
- Temperatura: $\approx 25\text{ }^\circ\text{C}$

Além da investigação dos possíveis interferentes, sulfato, carbonato, brometo, iodeto, sulfeto, tiocianato, determinou-se também os coeficientes de seletividade potenciométricos para alguns destes íons. Para este estudo utilizou-se o método das soluções misturadas⁵³, que consiste em fixar a concentração do interferente nas medidas de $E_{\text{célula}}$ variando a atividade do íon a ser determinado.

Neste estudo o diagrama de fluxos representado na Figura 6 foi utilizado. Os possíveis interferentes foram adicionados ao sistema em (I) e as soluções analíticas de Cl^- confluíram com os possíveis interferentes na razão de 1:1.

Primeiramente, fez-se uma curva de referência onde em (I), adicionou-se água. Esta confluuiu com as soluções analíticas de Cl^- nas concentrações de $1,0\ 10^{-5}$; $1,0\ 10^{-4}$; $1,0\ 10^{-3}$; $1,0\ 10^{-2}$ e $5,0\ 10^{-1}\text{ moldm}^{-3}$, e logo após, as outras curvas foram feitas sendo adicionado em (I) o interferente a ser estudado, nas concentrações: $5,0\ 10^{-6}$; $5,0\ 10^{-5}$; $5,0\ 10^{-4}$ e $5,0\ 10^{-2}\text{ moldm}^{-3}$. Note que as soluções analíticas e interferentes confluem na razão de 1:1, sendo assim as concentrações em que foram preparadas as soluções analíticas e interferentes foram exatamente o dobro das concentrações descritas acima.

3.3. AMOSTRAS

As amostras utilizadas fazem parte de um projeto de recuperação e conservação de edifícios históricos, realizado a partir de experimentos com vários tipos de argamassa para reboco e sistemas de dessalinização. Estas foram coletadas das paredes do Forte de Santa Cruz localizado na ilha de Anhatomirim, no Município de Governador Celso Ramos.

3.3.1. Preparo das Amostras

Todas as amostras foram trituradas e homogeneizadas em moinho de bolas, passadas em peneira de 28 MESH, secas em estufa a $105 \pm 5^\circ\text{C}$ por duas horas, e em seguida, resfriadas à temperatura ambiente em dessecador. Pesou-se 10,000 g de cada amostra e transferiu-se para frascos de Erlenmeyer de 250 mL; adicionou-se 100 mL de água a $80 \pm 5^\circ\text{C}$. Agitou-se continuamente durante 10 min e filtrou-se para balões volumétricos de 250 mL, com papel de filtro Whatman 125. As amostras que ainda apresentavam-se turvas foram centrifugadas para a remoção de material particulado remanescente¹.

Preparadas as amostras e as soluções analíticas partiu-se para as determinações do íon cloreto. Os padrões foram injetados por meio do injetor-comutador e ao chegarem no detector produziram diferenças de potencial. Por meio das diferenças de potencial produzidas pelos padrões, traçou-se uma curva analítica $\Delta E \times \log[\text{Cl}^-]$. A concentração dos íons cloretos nas amostras foram determinadas através da interpolação das diferenças de

potencial produzidas pelas mesmas, com a curva analítica. Note-se que para obtenção dos resultados encontrados subtraiu-se o branco, constituído de água Milli-Q.

3.3.2 Determinação pelo Método Proposto

Após a otimização do sistema procedeu-se a análise de quatorze amostras de emboço de paredes. Para isto algumas mudanças no diagrama de fluxo projetado anteriormente, figura 6, foram feitas (Figura 8):

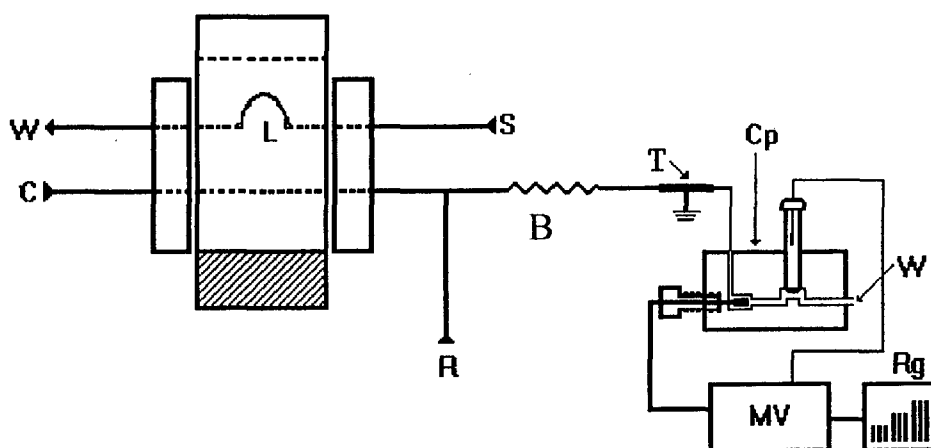


Figura 8- Diagrama de fluxos final. (C) - solução carregadora- H_2O , (L) - alça de amostragem - 40 cm, (S) - entrada de amostra e/ou soluções analíticas, (W) - descarte, (T) - fio terra, (MV) - milivoltímetro, (Rg) - registrador, (R) - reagente combinado (solução tampão pH 2,2 + regulador de força iônica KNO_3 0,2 + $2,0 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ de Cl^- , (Cp) - célula potenciométrica (acrílico enegrecido) e (B) - bobina de homogeneização.

As medidas foram realizadas nas seguintes condições:

- temperatura: $\approx 25^{\circ}\text{C}$,
- vazão: $3,6 \text{ mLmin}^{-1}$,
- volume de amostra: $225 \mu\text{L}$
- pH 2,2.



3.3.3. Determinação pelo Método Clássico (ASTM)

Com o objetivo de avaliar o método proposto, quanto à confiabilidade dos resultados, procedeu-se à análise das amostras pelo método clássico, que consiste da titulação de cloreto com nitrato de mercúrio(II) em presença de difenilcarbazida e azul de bromofenol⁵⁴⁻⁵⁵.

Para amostras com concentração em cloreto abaixo de 100 mgL^{-1} , pipetou-se 100 mL da solução da amostra ou uma quantidade inferior a 10 mg em cloreto. Adicionou-se $1,0 \text{ mL}$ do indicador misto e ajustou-se o pH entre 2,3 e 2,8 com ácido nítrico. Titulou-se com nitrato de mercúrio $0,007050 \text{ moldm}^{-3}$ até o aparecimento de coloração violeta escura.

Nas amostras com concentração acima de 100 mgdm^{-3} , a porção titulada variou entre 5 e 50 mL , ou seja, uma porção que requeria menos que 5 mL do titulante para alcançar o ponto final. Adicionou-se aproximadamente $0,5 \text{ mL}$ do reagente indicador agitou-se bem. A cor mostrou-se púrpura. Adicionou-se HNO_3 $0,1 \text{ moldm}^{-3}$ até a cor tornar-se amarela. Titulou-se com $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ $0,0705 \text{ moldm}^{-3}$ até o aparecimento da cor púrpura.

***CAPÍTULO 4-
RESULTADOS E DISCUSSÃO***

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Avaliação do Sistema Inicial

Os primeiros estudos realizados com o sistema da Figura 9 mostraram-se pouco promissores, tendo-se em vista a instabilidade da linha base.

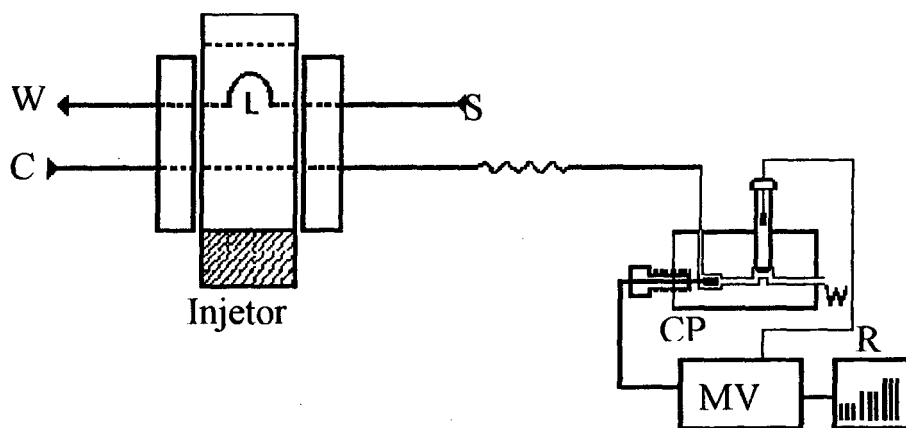


Figura 9- Diagrama de Fluxos do Sistema Inicial. (C) - carregador, (W) - descarte, (CP) - célula potenciométrica, (S) - padrões e/ou amostras, (L) - alça de amostragem, (R) - registrador, (MV) - milivoltímetro.

Para contornar este problema, optou-se por aterramento do canal analítico para eliminar eventuais cargas estáticas e também pela adição de cloreto para estabilizar as leituras. Com essas medidas o problema foi minimizado mas não resolvido por completo.

Levantou-se então a hipótese que o eletrodo indicador estaria sendo reduzido pela ação da luz, e a prata metálica resultante, arrastada pelo fluxo do carregador. Sendo assim, estaria havendo uma constante alteração da superfície eletródica, implicando em variação de potencial que por sua vez causaria a flutuação da linha base. A superfície externa da célula foi então enegrecida, de modo a evitar este mecanismo fotoquímico. De fato, experimentos subsequentes demonstraram a eficiência da célula enegrecida, observada na forma de leituras estáveis e ausência de flutuações de linha base.

4.2. Otimização da Condições de Análise

4.2. 1. Influência do Volume de Amostra Injetado

O volume de amostra injetado no percurso analítico tem muita influência na resposta do sistema, embora a dispersão da amostra no fluido carregador dependa de muitos fatores, tais como: características físico-químicas das duas soluções (amostra e carregador), diâmetro interno do percurso analítico, da razão entre os comprimentos da alça de amostragem e percurso analítico, vazões, entre outros.

Com relação ao volume injetado, optou-se por uma alça de amostragem de 45 cm (cerca de 225 μL) que correspondia a um coeficiente de dispersão de aproximadamente 1,2. Embora as alças de 80 e 100cm tenham proporcionado valores de potenciais maiores, a limpeza do sistema era muito lenta, diminuindo a velocidade analítica. Com o decréscimo deste volume, o sinal das soluções analíticas de $1,0 \cdot 10^{-5}$ e $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ diminuíram muito e em alguns casos, chegaram a não ser mensuráveis. Deve-se ressaltar que nesta situação, a restauração da linha base era relativamente eficiente. Portanto, injetando-se 225 μL obtém-se boa relação entre o sinal e velocidade analítica, ficando esta na ordem de 60 amostras por hora.

4.2.2. Influência da Vazão do Carregador

Os efeitos das variações de tempo de residência das soluções analíticas no sistema foram investigados e os resultados estão apresentados na

Figura 10. A análise desta figura revela que aumentado-se a vazão do carregador de 1,3 para 4,3 mLmin⁻¹ não há aumento significativo de sinal analítico. Somente quando a vazão é aumentada de 4,3 para 7,2 mLmin⁻¹ nota-se um pequeno incremento de sinal. Como este incremento é muito pequeno, e a velocidade das análises é a mesma que a obtida para 3,6 mLmin⁻¹ (na ordem de 60 amostras por hora), esta última passou a ser utilizada nos experimentos posteriores.

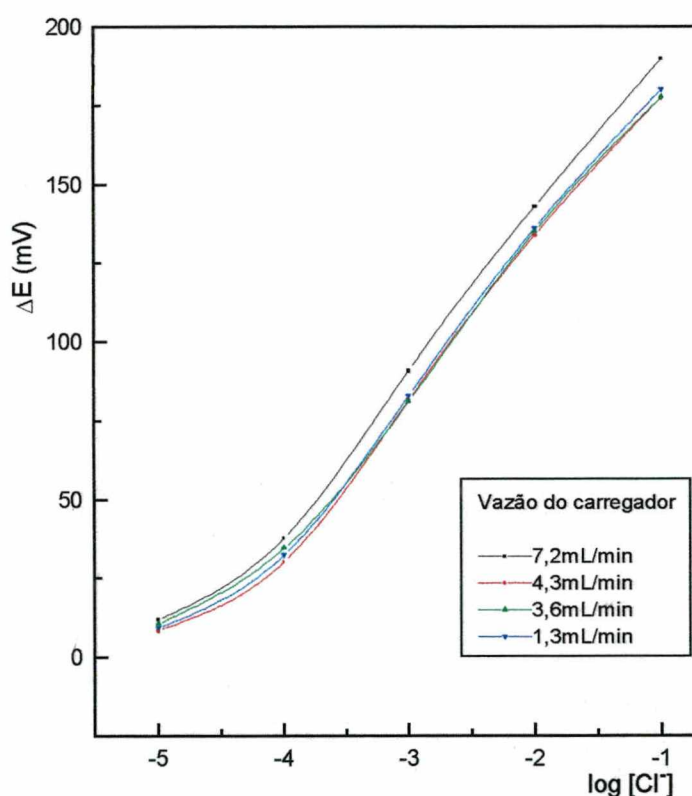


Figura 10 - Influência da vazão do carregador. Curvas analíticas obtidas com soluções de Cl⁻ nas concentrações de 1,0x10⁻⁶ a 1,0x10⁻¹ moldm⁻³, utilizou-se como carregador KNO₃ 0,1 moldm⁻³ + KCl 1,0x10⁻⁷ moldm⁻³, sendo o volume injetado das soluções analíticas de 225 μL.

4.2.3. Influência da Concentração de Cloreto no Carregador

Após ter verificado que havia a necessidade da adição de cloreto no carregador, por razões que já foram mencionadas anteriormente (item 4.1), um estudo para avaliar a influência da concentração deste foi feito. Os resultados estão apresentados na Figura 11.

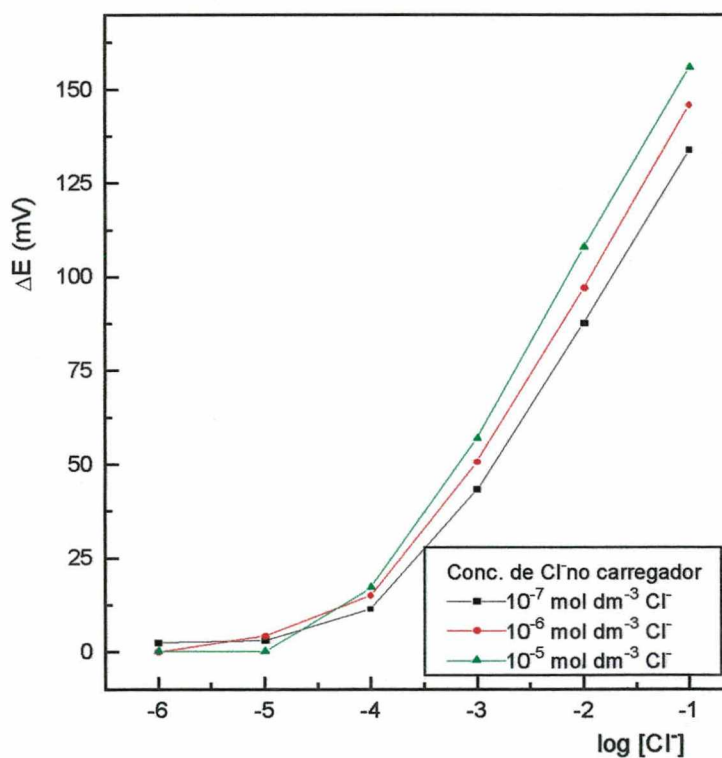


Figura 11 - Influência de cloreto no sistema. Curvas analíticas obtidas na avaliação da influência da concentração de cloreto no carregador, com soluções analíticas de Cl⁻ nas concentrações de $1,0 \times 10^{-6}$ a $1,0 \times 10^{-1}$ mol dm⁻³, utilizando como carregador KNO₃ $0,1$ mol dm⁻³ + KCl nas concentrações de $1,0 \times 10^{-7}$; $1,0 \times 10^{-6}$; $1,0 \times 10^{-5}$ mol dm⁻³, sendo o volume injetado das soluções analíticas de $225 \mu\text{L}$.

Observando-se a figura acima, verifica-se que o limite de resposta linear é o mesmo para as diferentes concentrações de cloreto no carregador, embora a medida que a concentração aumenta a inclinação da região linear aumenta. Os valores dos coeficientes angulares encontram-se tabelados para as concentrações de cloreto de fundo em que o experimento foi realizado, Tabela 1.

Tabela 1- Coeficientes angulares calculados para as diferentes concentrações de cloreto no carregador.

Conc. de Cl ⁻ no carregador (mol dm ⁻³)	Coef. angular (mV)
1,0 10 ⁻⁷	41,2
1,0 10 ⁻⁶	43,9
1,0 10 ⁻⁵	46,8

Em virtude da rápida restauração da linha base e a boa estabilidade da mesma quando utilizou-se 1,0 10⁻⁶ mol dm⁻³ de cloreto no carregador, além do que, as concentrações das amostras encontravam-se na faixa de 7,0 10⁻⁵ a 1,0 10⁻¹ mol dm⁻³, passou a utilizar nos estudos posteriores concentração de 1,0 10⁻⁶ mol dm⁻³ de cloreto de fundo.

4.2.4. Diagrama de Reilley

Quando se utiliza um eletrodo seletivo é conveniente que eventuais variações de pH não afetem o valor do potencial, quando imerso em solução de concentração constante de íon livre, pois na maioria das vezes é

inconveniente proceder a tamponação das soluções, sendo desejável, então, que a resposta do eletrodo seja independente do pH num intervalo tão amplo quanto possível.

Como é necessário em qualquer caso conhecer este intervalo, fez-se então um estudo cujos os resultados foram arranjados no diagrama de Reilley para o eletrodo utilizado, que está apresentado na Figura 12:

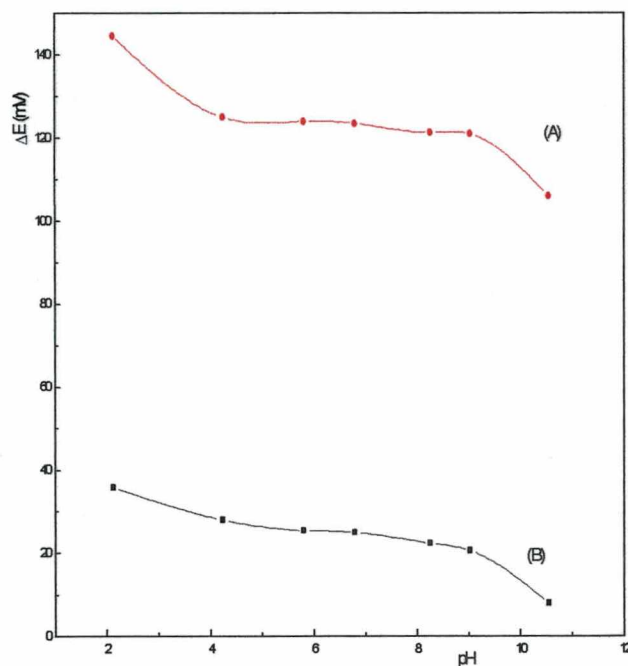
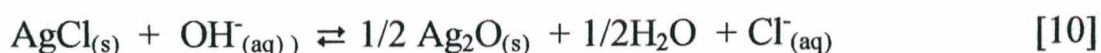
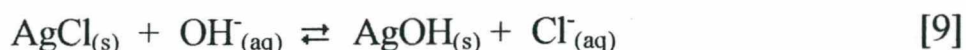


Figura 12- Diagrama de variação de potencial do eletrodo com pH. As curvas acima obtidas com injeção de 225 μL de (A) $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ e (B) $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ em cloreto; com carregador $1,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ de cloreto e vazão de $3,6 \text{ mL min}^{-1}$.

Analisando-se a figura acima, verifica-se que, em um intervalo amplo de pH (de 4 a 8), as variações de potencial são pequenas. Deste modo, este sensor acusará mínimas variações de potenciais mesmo que haja alterações de pH nesta região. Fora desta região, há a necessidade de se efetuarem as medidas a pH controlado.

Verifica-se também que há uma queda nas diferenças de potencial em valores de pH superiores a 8, verificado nas duas concentrações em que o experimento foi realizado. Já esperava-se este comportamento, visto que o íon hidróxido é um interferente para o eletrodo usado (Ag/AgCl). A pH elevado ocorrem as seguintes reações¹⁵:

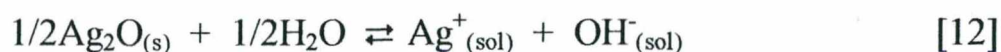


Estas reações são responsáveis por um aumento na concentração de íons cloreto, provocando queda de potencial do eletrodo, devido à provável formação de uma camada mista na superfície do eletrodo, AgCl/AgOH em pH entre 8-10 e ou AgCl/Ag₂O a pH acima de 10. Isto explica o comportamento mostrado na Figura 12.

A constante de equilíbrio da reação (10) expressa nos produtos de solubilidade K_s dos sólidos, é dada por:

$$K_{\text{Cl,OH}} = a_{\text{Cl}^{-}}/a_{\text{OH}^{-}} = K_{\text{so(AgCl)}}/K_{\text{so (Ag O)}} \quad [11]$$

sendo K_s (Ag O) referente ao equilíbrio:



Se o valor de K_{so} para $K_{\text{Cl,OH}}$ é igual a 1×10^{-2} , isto significa dizer que, à pH=10,0 a concentração de cloreto proveniente da solubilização do cloreto de prata segundo o equilíbrio da equação (9) é de, $[\text{Cl}^{-}] \cong K_{\text{Cl,OH}} \cdot [\text{OH}^{-}] \cong 1,0 \cdot 10^{-5}$

mol dm^{-3} . Esta concentração é desprezível, quando a concentração de cloreto na solução está na ordem de $10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$, mas não quando a concentração é da ordem de $10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$.

No intervalo de pH entre 2 a 4 observa-se que pequenas mudanças de pH causam grandes variações de potencial. Mesmo assim optou-se em conduzir as medidas subsequentes a pH 2,2 em função da baixa interferência de íons hidroxila ou bases conjugadas (SO_4^{-2} , PO_4^{-3} , S^{-2} etc.), que formam com íons prata produtos de baixa solubilidade.

4.2.5. Influência da Temperatura

O resultado do estudo realizado para verificar a influência da temperatura no sistema está apresentado na Figura (13). Observando-se esta figura verifica-se que as mudanças nas diferenças de potencial em uma dada concentração foram pequenas ao longo das temperaturas em que o estudo foi realizado. Isto indica que não há necessidade de um controle de temperatura, desde que variações bruscas não ocorram durante a realização das medidas.

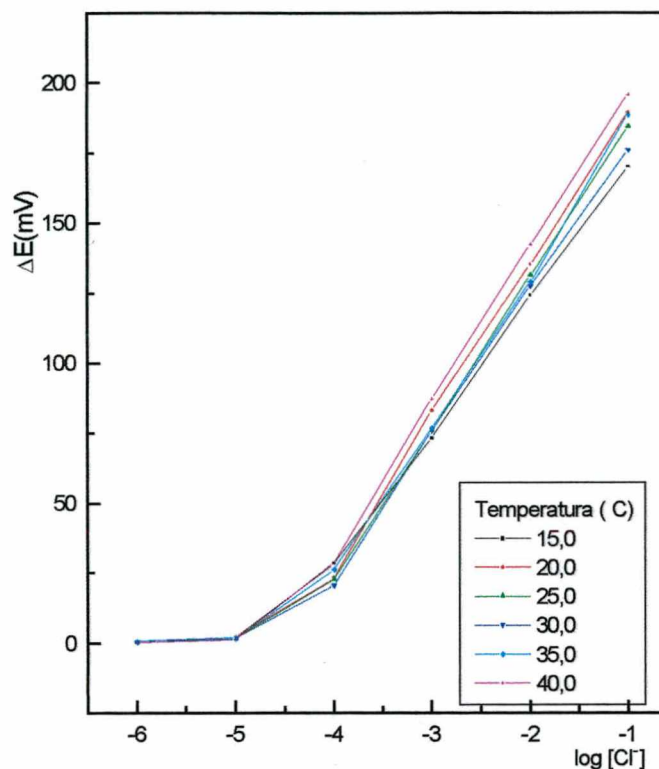


Figura 13 - Estudo de temperatura. As curvas acima foram obtidas com injeção de 225 μL de cloreto nas concentrações de $1,0 \cdot 10^{-6}$ a $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$ em um intervalo de temperatura de 15,0 a 40,0 $^{\circ}\text{C}$.

Uma interpretação para estes resultados não é simples, pois a influência da temperatura na resposta de um ISE é bastante complexa. Considerando que a resposta de um ISE é dada por⁵⁶:

$$E = E_{\text{const.}} - S \log(a_x + K_{x,y} \cdot a_y + \dots) \quad [13]$$

sendo $S = 2,303RT/nF = (K/n) \cdot T$, onde $E_{\text{const.}}$ (mV) inclui o potencial padrão do ISE, o potencial do eletrodo de referência e os potenciais de junção líquida, S é a resposta do eletrodo, a_x e a_y as atividades do íon principal e interferente, respectivamente e $K_{x,y}$ é o coeficiente de seletividade.

Observando a equação (13) verifica-se que somente o termo “S” mostra uma dependência explícita de temperatura. Mas ambos os termos E_{const} e o termo logaritmo $(a_x + K_{x,y} \cdot a_y + \dots)$, também dependem da temperatura. Isto é mostrado pela diferenciação da equação (13) com respeito a temperatura:

$$\begin{aligned} dE/dT = dE_{\text{const.}}/dT + (K/n) \log (a_x + K_{x,y} \cdot a_y + \dots) + (K/n) T \\ \{1/3[2.3(a_x + K_{x,y} \cdot a_y + \dots)]\} [da_x/dT + K_{x,y} da_y/dT + a_y dK_{x,y}/dT + \dots] \end{aligned} \quad [14]$$

O primeiro termo da equação acima $dE_{\text{const.}}/dT$ depende de toda a célula e inclui contribuições do eletrodo de referência, dos potenciais de junção líquida e do eletrodo indicador. É claro que os eletrodos de referência são na maioria susceptíveis à medidas em temperatura variável, mas se esta interferência for levada em conta, a influência sob o potencial padrão do ISE pode ser obtida. Assumido que ela varie linearmente com a temperatura, tem-se:

$$E^\circ = a + bT \quad [15]$$

o coeficiente de temperatura potencial padrão ($dE^\circ/dT = b$), é obtido do coeficiente de temperatura para uma célula isotérmica ($dE_{\text{const.}}/dT$) por adição do coeficiente de temperatura potencial padrão do eletrodo de referência, b_{re} :

$$b = dE^\circ/dT = dE_{\text{const.}}/dT + b_{\text{re}} \quad [16]$$

O segundo termo da equação (14) define a inclinação, na qual a resposta Nerstiniana é dada por:

$$dS/dT = K/n = 0,1984/n \quad [17]$$

logo a variação de 1mV é dada a cada 5 °C de variação de temperatura para um íon monovalente. Entretanto na prática o coeficiente de temperatura pode divergir dos valores teóricos e a variação com a temperatura pode não ser linear.

O último termo da equação (14) é muito complexo e envolve derivadas do tipo da_x/dT e $dK_{x,y}/dT$. Se as espécies interferentes são ignoradas ele será expresso por $[(K/n)d(\log a_x)/dT] T$, onde $[(K/n)d(\log a_x)/dT]$ é o coeficiente de temperatura da solução. As variações com a temperatura do coeficiente de atividade e das constantes de equilíbrio em qualquer lado das reações das espécies primárias e também a variação das atividades que resultam da variação do volume com a temperatura contribuem para este coeficiente. Este efeitos são também complexos para serem explicados e este coeficiente é suposto ser pequeno e geralmente é ignorado.

Nota-se então que a influência da temperatura é realmente muito complexa, e depende de muitos fatores:

- potencial do eletrodo de referência;
- potencial de junção líquida;
- da resposta do eletrodo, que depende diretamente da temperatura;
- das constantes de equilíbrio das reações das espécies que estão sendo determinadas;
- das variações de atividades que resultam das variações do volume com a temperatura.

4.2.6. Tempo de Resposta

O tempo de resposta foi avaliado em diversas concentrações de padrões com diversas concentrações de cloreto no carregador. Os resultados estão apresentados na Tabela 2 :

Tabela 2 - Tempos de resposta em diferentes concentrações das soluções analíticas com diferentes concentrações de Cloreto no carregador, as soluções analíticas foram injetadas com um volume de 225 μL , utilizando meio tamponado a pH 2,2⁵¹.

Concentração de Cl^- no carregador (mol dm^{-3})	Concentração de cloreto injetado (mol dm^{-3})	Tempo de Resposta (s)
$1,0 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-1}$	11,0
$1,0 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-2}$	10,6
$1,0 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-1}$	10,6
$1,0 \times 10^{-2}$	$1,0 \times 10^{-4}$	13,8
$1,0 \times 10^{-2}$	$1,0 \times 10^{-5}$	13,2
Tempo de Resposta Médio (s)		12,0

A tabela acima indica que quando a concentração de cloreto no carregador aumenta e a concentração de cloreto injetada é diminuída, o tempo de resposta do eletrodo se torna maior. Isto ocorre porque os tempos de restauração dos equilíbrios envolvidos são diferentes.

4.2.7. Determinação do Limite Inferior de Resposta Linear (LIRL) e do Limite Prático de Detecção (LPD).

O LIRL e o LPD foram determinados de acordo com a IUPAC⁵² e são de $5,0 \times 10^{-5}$ e $3,1 \times 10^{-6}$ mol dm⁻³ de Cl⁻ respectivamente.

O LIRL e o LPD são influenciados por diversos fatores, como¹⁵: adsorção dos íons a serem determinados (no caso os íons cloreto), às paredes do recipiente onde as medidas estão sendo realizadas ou aos corpos dos eletrodos; interferências provenientes de impurezas existentes nos sais usados no ensaio; a extensão de defeitos na rede cristalina do sensor e a contaminação da superfície do sensor por adsorção de íons. Desses fatores os que mais poderiam se pronunciar seriam os defeitos na rede cristalina e impurezas, já que as medidas aqui realizadas foram feitas em fluxo.

Como os valores de LIRL e LPD são fortemente influenciados pelas condições experimentais de análise, e o estado físico da membrana, os valores encontrados para esses parâmetros só tem significado em sua ordem de grandeza que lhes corresponde.

4.2.8. Determinação da Resposta e Tempo Útil do Eletrodo.

Tendo-se fixado as condições a que o sistema respondeu com maior eficiência (volume de amostra - 225 µL; pH - 2,2; vazão do carregador - 3,6 mL.min⁻¹; força iônica regulada com KNO₃ 0,1 mol dm⁻³; concentração de cloreto de fundo - $1,0 \times 10^{-6}$ mol dm⁻³), avaliou-se a resposta e o tempo de vida do eletrodo.

A avaliação da resposta do eletrodo não foi realizada em períodos curtos (< 1 h) porque o sistema já tinha se apresentado estável em períodos longos. A linha base praticamente é estável ($\pm 0,5\text{mV}$) constante para intervalos de operação de 4 h.

A avaliação do tempo útil e reprodutibilidade de resposta do eletrodo foi realizada através de calibrações diárias por um período de 34 dias. Verificou-se que neste período as respostas obtidas apresentaram-se constantes, como observa-se na Tabela 3.

Tabela 3 - Avaliação da resposta e tempo útil do eletrodo utilizado no sistema, com ensaios realizados através de curvas analíticas com concentrações entre $5,5 \times 10^{-5}$ a $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$ em cloreto e reprodutibilidade ao longo dos dias por determinação do ΔE para a solução analítica de $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ em cloreto.

Dias	S ^a	Const. ^b	r ^c	$\Delta E(\text{mV})^d$
0	57,7	259,8	0,99985	29,1
9	57,9	260,5	0,99988	28,9
17	50,5	232,6	0,99955	30,6
25	52,3	241,0	0,99967	31,8
26	50,0	240,7	0,99978	36,3
34	55,0	246,3	0,99985	26,3

a - Declive (mV por década de concentração);

b- Valor da constante K na equação $\Delta E = K \pm S \log [\text{Cl}^-]$, já embutido todos os potenciais;

c- Coeficiente de correlação das retas de calibração;

d- Diferença de potencial do eletrodo (Ag/AgCl) relativo ao eletrodo de referência usado, para a solução analítica $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ em cloreto obtido por interpolação na curva analítica.

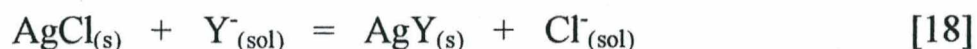
Analisando a Tabela 3 verifica-se que no intervalo de 0 a 25 dias a reprodutibilidade foi consideravelmente boa. A partir do vigésimo quinto dia de uso do eletrodo, este mostrou uma variação de potencial por década de concentração não muito diferente do valor determinado inicialmente (57,7 mV). A reprodutibilidade, avaliada pelo valor de ΔE para a solução de $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, mostrou-se insatisfatória. Isso indica que o eletrodo pode ser usado diariamente num período de aproximadamente 25 dias com 500 injeções que este período possa ser consideravelmente curto com relação à outros eletrodos existentes, este pode ser considerado bom, devido a facilidade e rapidez na construção do eletrodo além do baixo custo, pois o eletrodo pode ser recuperado.

4.2.9. Avaliação da Extensão das Interferências

Interferências nas resposta de um eletrodo ocorrem quando estão presentes além do íon primário na solução certas espécies iônicas que interajam com o sensor usado para determinar este íon.

No caso aqui estudado, o eletrodo de Ag/AgCl, as interferências de cátions são pouco freqüentes, pois os que reagem com os halogenetos de prata(I) liberando cátions prata (I) e ficando precipitados sob a forma de halogenetos, são raros. Por este motivo foi avaliado somente a extensão de interferências de alguns ânions, pois há uma grande quantidade de ânions que formam compostos pouco solúveis com o cátion prata(I). Se o composto formado com um dado ânion possuir uma solubilidade ainda menor

que o AgCl existente no sensor, espera-se uma interferência apreciável do referido ânion, devido à ocorrência da reação¹⁵:



Isto provoca a precipitação de AgY na superfície do eletrodo e se a concentração do ânion Y⁻ for bastante elevada este efeito será ainda mais pronunciado pois o equilíbrio é deslocado para direita.

Embora o mecanismo de aparecimento do potencial em um eletrodo de membrana seja diferente de um eletrodo de segunda ordem, considerou-se o mecanismo de interferência deste eletrodo semelhante ao de um eletrodo de membrana. Para esse tipo de mecanismo de interferência a teoria considera duas situações¹⁵:

1- Se se forma uma fase simples de AgY (sendo Z_y = -1) que recobre completamente a fase AgX, quando a membrana é colocada em contato com uma solução e a atividade em Y⁻ é nitidamente superior ao limite de detecção, o eletrodo responde a X⁻ ou a Y⁻, se:

$$a_x < K_{so(AgX)} / K_{so(AgY)} \cdot a_y \quad [19]$$

o eletrodo responde a Y⁻ segundo:

$$E = E_y^{\circ} - 2303(RT/F) \log a_y \quad [20]$$

Se a atividade de X⁻ for mais elevada

$$a_x > K_{so(AgX)} / K_{so(AgY)} \cdot a_y \quad [21]$$

não ocorre a fase AgY e o eletrodo responde segundo:

$$E = E_x^\circ - 2303(RT/F) \log a_x \quad [22]$$

O coeficiente de seletividade potenciométrico é dado por :

$$K_{xy}^{pot} = K_{so(AgX)} / K_{so(AgY)} \quad [23]$$

2- Se se forma uma fase mista AgX-AgY, ambos os ânions contribuem para a resposta do eletrodo, esta é dada por:

$$E = E_x - 2303(RT/F) \log (a_x + K_{x,y}^{pot} a_y) \quad [24]$$

Nos dois casos a teoria prevê que o coeficiente de seletividade potenciométrico é determinado pelos produtos de solubilidade dos sólidos em equilíbrio com a solução e pode ser calculado em função destes. Frequentemente encontra-se na literatura que há um acordo entre os valores de coeficientes calculados teoricamente com valores experimentais. Mas isto nem sempre se verifica⁵⁷, e pode ser observado mais uma vez através dos valores experimentais obtidos no neste trabalho.

As Figuras 14, 15, 16, 17 e 18 mostram o comportamento do eletrodo (Ag/AgCl), utilizado no sistema frente aos interferentes, Br⁻, SCN⁻, S⁻², I⁻ e CO₃⁻².

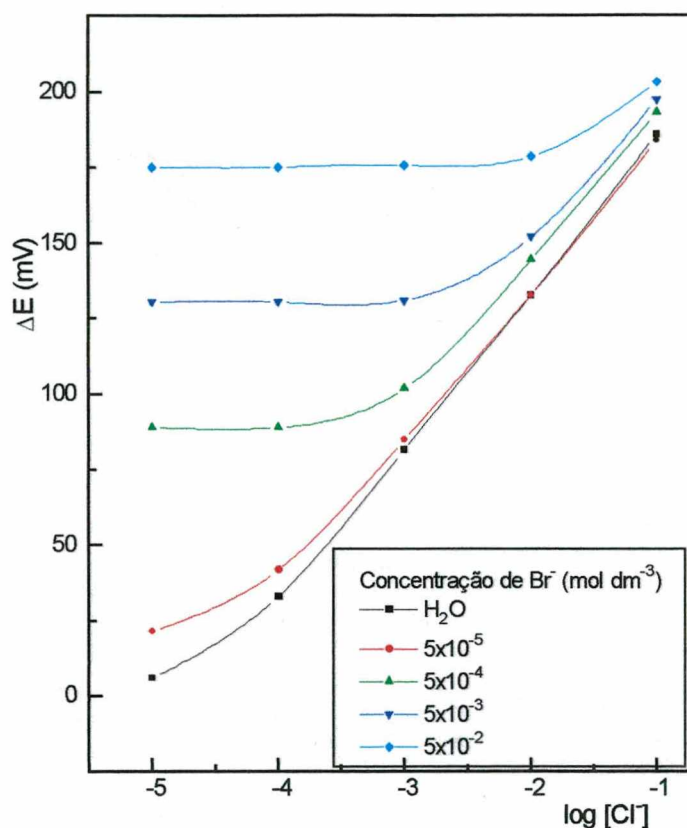


Figura 14- Interferência do íon brometo. Curvas obtidas quando este interferente nas concentrações de $5,0 \cdot 10^{-5}$; $5,0 \cdot 10^{-4}$, $5,0 \cdot 10^{-3}$ e $5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$, foi injetado no sistema juntamente com as soluções analíticas de Cl^- nas concentrações de $5,0 \cdot 10^{-5}$; $1,0 \cdot 10^{-4}$; $1,0 \cdot 10^{-3}$; $1,0 \cdot 10^{-2}$ e $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$, com força iônica controlada $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ por KNO_3 em pH 2,2.

Observando a figura acima, a medida que a concentração de íons brometo foi sendo aumentada a interferência foi ficando cada vez mais pronunciada até o ponto em que, mesmo a concentração das soluções analíticas sendo aumentada na ordem de 3 décadas os valores de ΔE são praticamente iguais. O mesmo ocorre quando íons tiocianato e sulfeto são adicionados ao sistema, sendo que nas concentrações mais elevadas desses íons $5,0 \cdot 10^{-4}$ e $5,0$

$10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ respectivamente, estas interferências tornam-se tão intensas que, o eletrodo parece passar à responder somente ao interferente, Figuras 15 e 16:

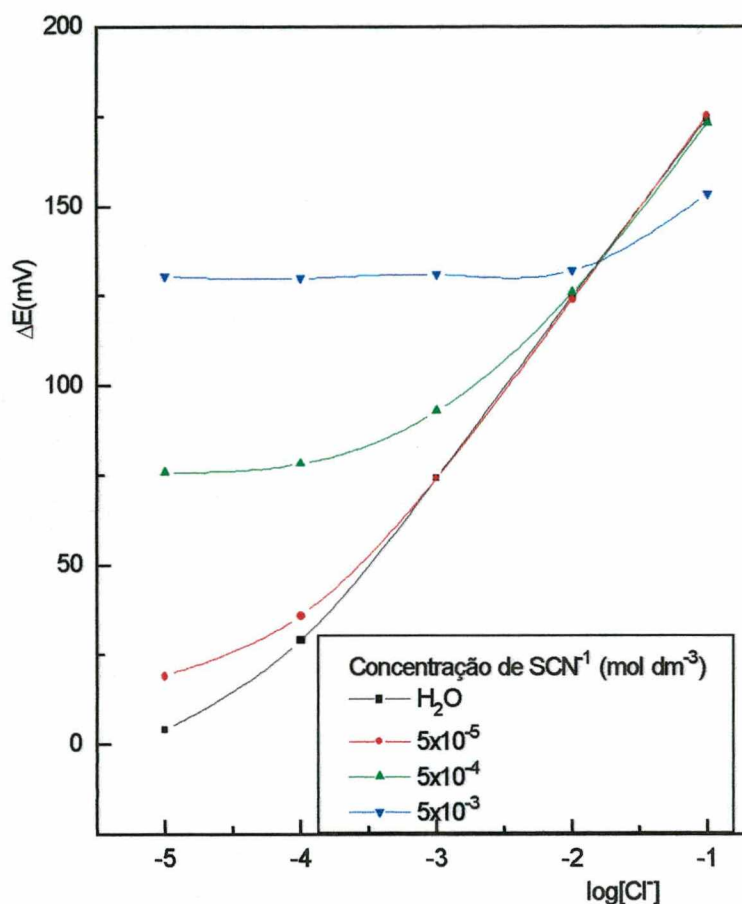


Figura 15- Interferências do íon tiocianato. Curvas obtidas quando este interferente nas de concentrações de $5,0 \cdot 10^{-5}$ e $5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, foi injetado no sistema juntamente com as soluções analíticas de Cl⁻ nas concentrações de $5 \cdot 10^{-5}$; $1,0 \cdot 10^{-4}$; $1,0 \cdot 10^{-3}$; $1,0 \cdot 10^{-2}$ e $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$ com força iônica controlada $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ por KNO₃ em pH 2,2.

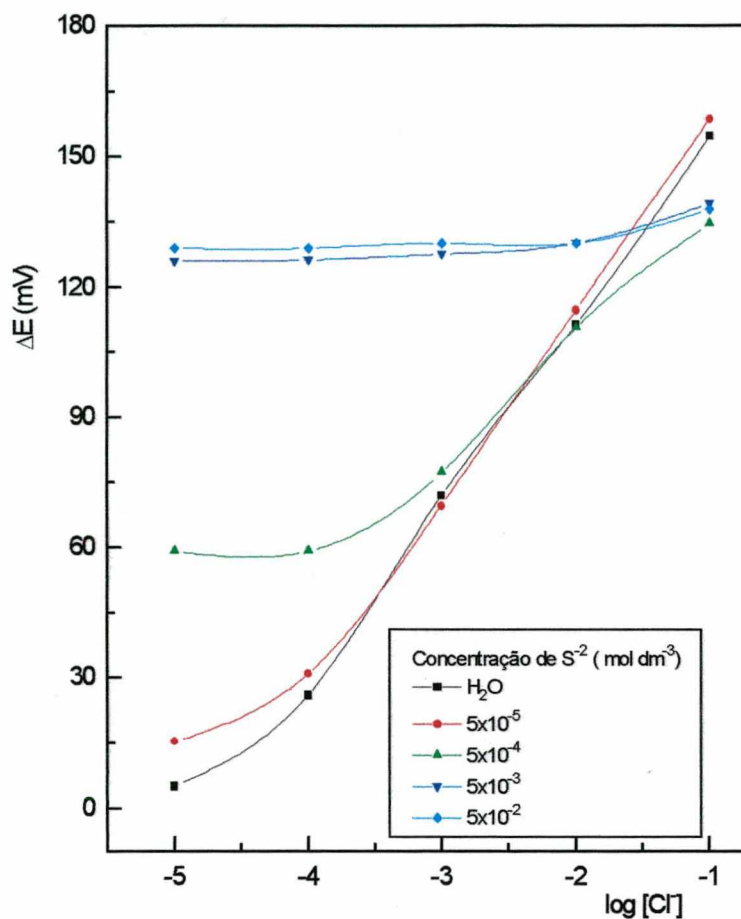


Figura 16 - Interferências do íon sulfeto. Curvas obtidas quando este interferente nas concentrações de $5,0 \cdot 10^{-5}$; $5,0 \cdot 10^{-4}$, $5,0 \cdot 10^{-3}$ e $5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$, foi injetado no sistema juntamente com as soluções analíticas de Cl^- nas concentrações de $5,0 \cdot 10^{-5}$; $1,0 \cdot 10^{-4}$; $1,0 \cdot 10^{-3}$; $1,0 \cdot 10^{-2}$ e $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$ com força iônica controlada $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ por KNO_3 em pH 2,2.

Para o interferente iodeto, Figura 17, esperava-se a que interferência fosse mais pronunciada, isto provavelmente tenha ocorrido porque as soluções de iodeto não foram estabilizadas, visto que, este íon é muito instável. Já para os íons carbonatos, Figura 18, estes não interferem acentuadamente como os outros íons aqui estudados, julga-se que isto ocorre

porque o produto de solubilidade do AgCO_3 não difere muito do produto de solubilidade do AgCl , isto é, não é muito menor.

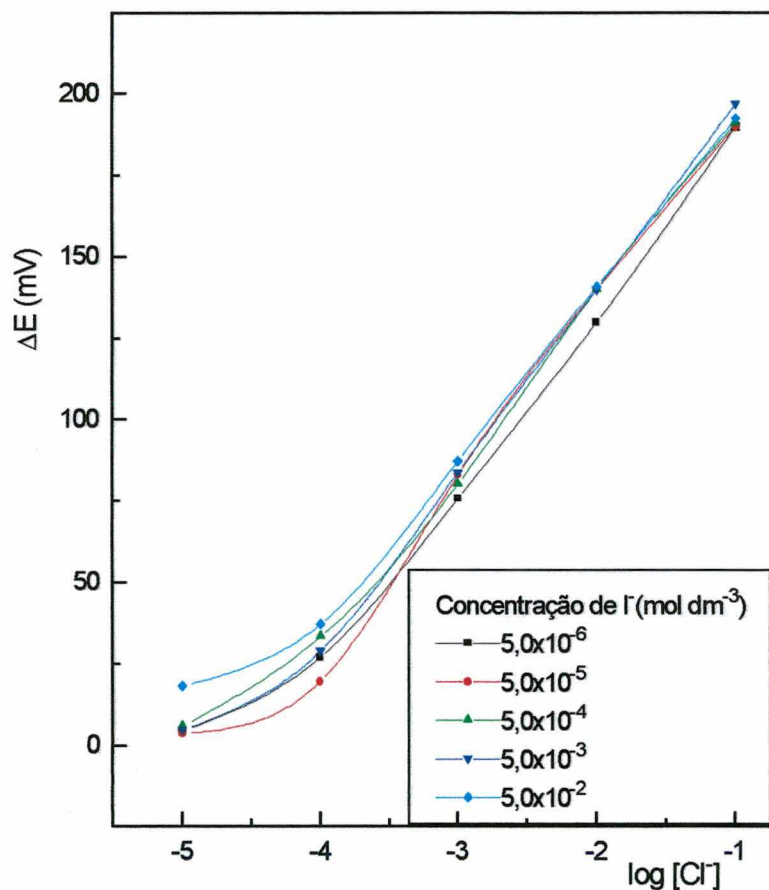


Figura 17 - Interferências do íon iodeto. Curvas obtidas quando o este interferente nas concentrações de $5,0 \cdot 10^{-5}$; $5,0 \cdot 10^{-4}$, $5,0 \cdot 10^{-3}$ e $5,0 \cdot 10^{-2}$ mol dm^{-3} , foi injetado no sistema juntamente com as soluções analíticas de Cl^- nas concentrações de $5 \cdot 10^{-5}$; $1,0 \cdot 10^{-4}$; $1,0 \cdot 10^{-3}$; $1,0 \cdot 10^{-2}$ e $1,0 \cdot 10^{-1}$ mol dm^{-3} com força iônica controlada $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ por KNO_3 em pH 2,2.

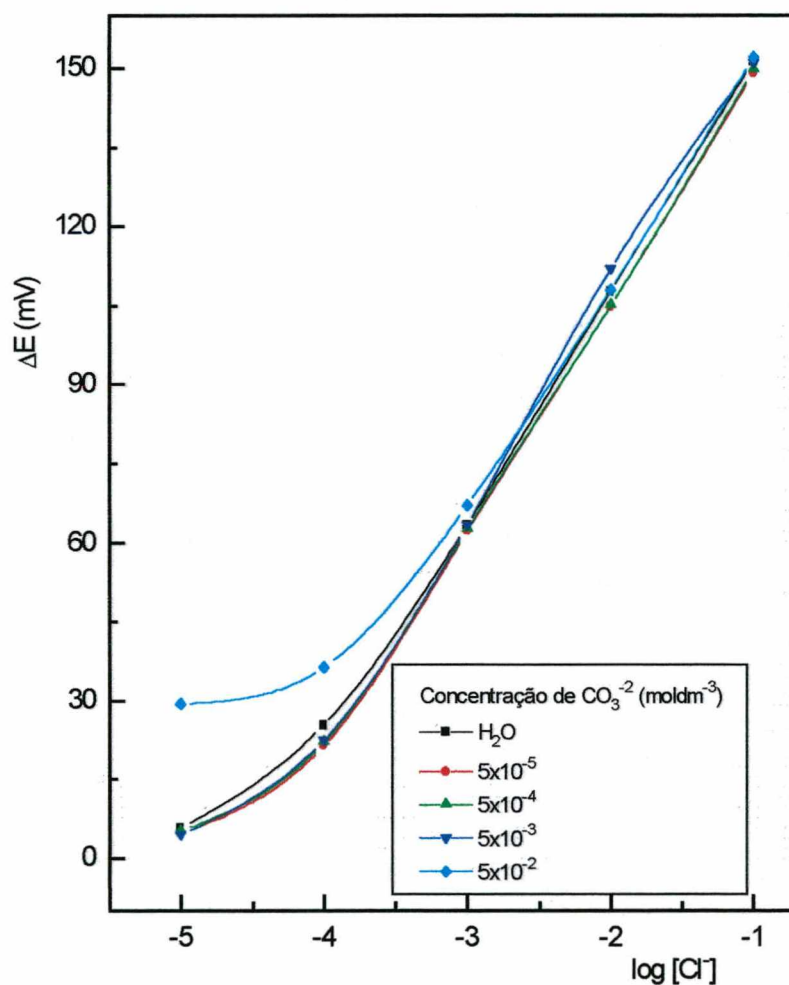


Figura 18 - Interferências do íon carbonato. Curvas obtidas quando este interferente nas concentrações de $5,0 \cdot 10^{-5}$ e $5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$, foi injetado no sistema juntamente com as soluções de Cl^- nas concentrações de $5 \cdot 10^{-5}$; $1,0 \cdot 10^{-4}$; $1,0 \cdot 10^{-3}$; $1,0 \cdot 10^{-2}$ e $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$ com força iônica controlada $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ por KNO_3 em pH 2,2.

Na Tabela 04 apresentam-se os valores calculados e experimentais dos coeficientes de seletividade potenciométricos, para os ânions brometo, tiocianato, sulfeto e carbonato.

Tabela 04- Comparação entre os coeficientes de seletividade potenciométricos obtidos experimentalmente e os calculados.

X,Y	Valores Experimentais ^(a)	Valores Calculados ^(b)
Cl ⁻ , Br ⁻	2,0 (5x10 ⁻²)	335,8
Cl ⁻ , SCN ⁻	15,8 (5x10 ⁻⁵)	16,2
Cl ⁻ , S ⁻²	1,4x10 ⁻² (5x10 ⁻³)	2,8x10 ³⁹
Cl ⁻ , CO ₃ ⁻²	1,8x10 ⁻⁴ (5x10 ⁻²)	21,7

(a) determinados pelo método das soluções misturas⁵³, com a concentração do íon interferente fixada ao valor entre parênteses.

(b) calculados pela equação (23), a partir dos valores de K_{so}.

A tabela acima mostra mais uma vez que nem sempre os valores experimentais estão em concordância com os valores calculados por equações. Para avaliar esta discrepância escolheu-se aleatoriamente o Br⁻ e fez-se a determinação do coeficiente de seletividade deste simulando sistemas manuais, tendo como resultado a Figura 19. Esta figura demonstra que a interferência causada pelo brometo é mais pronunciada em sistemas manuais, do que no sistema em fluxo, Figura 14.

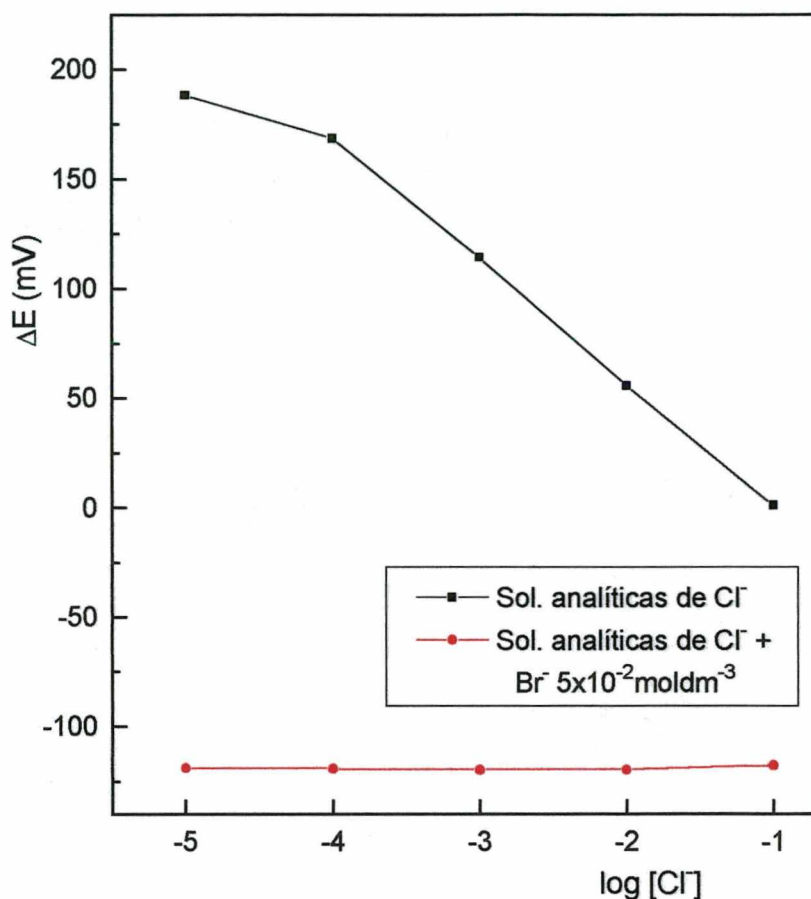


Figura 19- Avaliação da extensão da interferência causada por brometo em medidas manuais. As medidas foram realizadas, com força iônica controlada $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ KNO}_3$ em pH 2,2.

Estendendo o experimento realizado acima para os outros interferentes, tenta-se explicar os resultados obtidos quando o experimento foi realizado em fluxo. Este novo resultado indica que o tempo de contato das soluções analíticas injetadas como amostras para realizar o experimento é muito pequeno, quando as medidas são realizadas em fluxo, com isso a quantidade de AgY (sendo Y^- o interferente) que se forma na superfície do eletrodo, em uma dada concentração, é menor que, quando as medidas estão sendo realizadas em sistemas manuais. Isto explicaria porque as interferências são menos pronunciadas nas medidas realizadas em fluxo.

Dando continuidade os estudos em fluxo para os ânions SO_4^- e PO_4^- não se verificou interferências, Figuras 20 e 21.

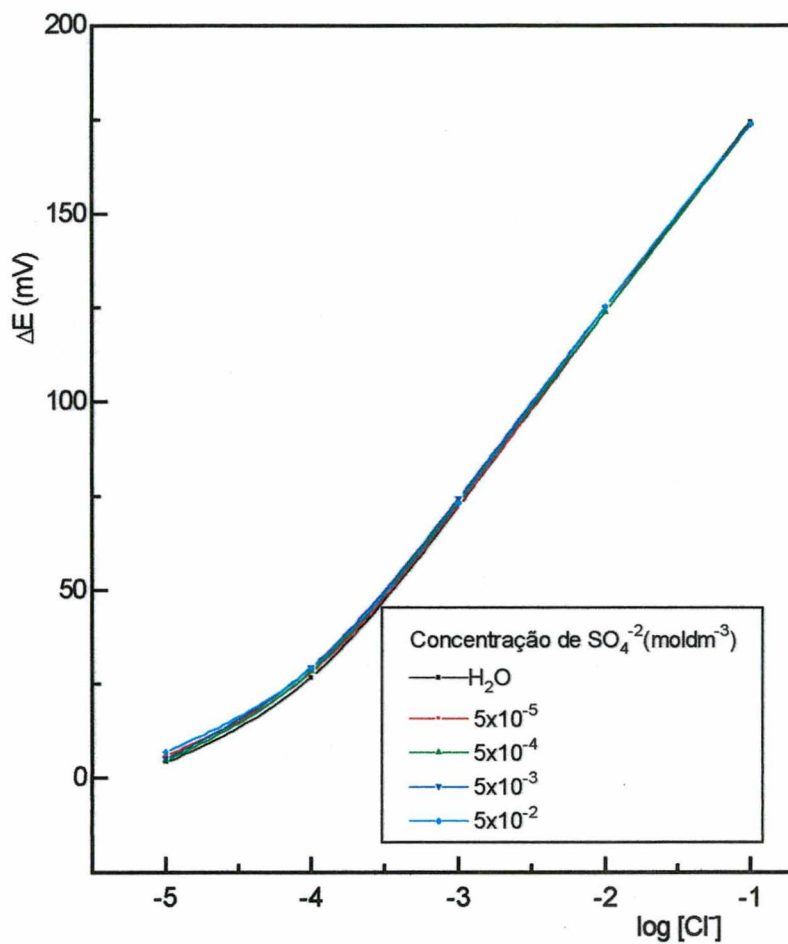


Figura 20 - Interferências do íon sulfato. Curvas obtidas quando este íon nas concentrações de $5,0 \cdot 10^{-5}$; $5,0 \cdot 10^{-4}$, $5,0 \cdot 10^{-3}$ e $5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ foi injetado no sistema juntamente com as soluções analíticas de Cl^- nas concentrações de $5,0 \cdot 10^{-5}$; $1,0 \cdot 10^{-4}$, $1,0 \cdot 10^{-3}$ e $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$, com força iônica controlada $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ por KNO_3 em pH 2,2.

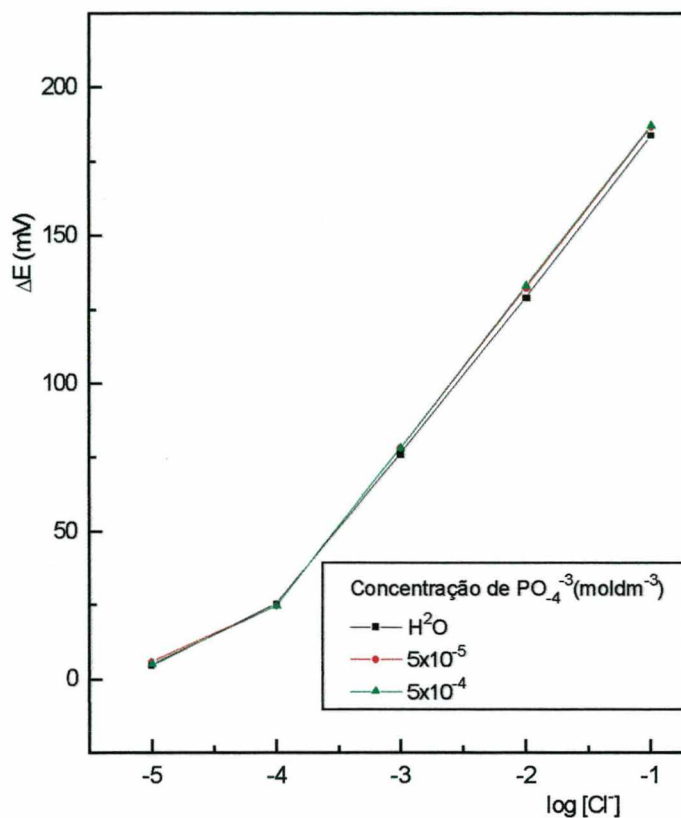


Figura 21 - Interferências do íon fosfato. Curvas obtidas quando este íon foi injetado no sistema $\bar{}$ nas concentrações de $5,0 \cdot 10^{-3}$ e $5,0 \cdot 10^{-2}$ mol dm^{-3} , juntamente com os padrões de Cl^- nas concentrações de $5 \cdot 10^{-5}$; $1,0 \cdot 10^{-4}$; $1,0 \cdot 10^{-3}$; $1,0 \cdot 10^{-2}$ e $1,0 \cdot 10^{-1}$ mol dm^{-3} com força iônica controlada $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ por KNO_3 em pH 2,2.

Isto era esperado visto que as medidas foram realizadas em pH 2,2, logo a concentração de íons SO_4^{2-} e PO_4^{3-} disponíveis em solução é baixa.

4.2.9.1. *Eliminação de Interferentes*

Após ter-se avaliado a extensão das interferências causadas pelos ânions citados acima, verificou-se que haveria a necessidade de eliminá-los, caso estivessem presentes na amostra. Na tentativa de poder eliminar

esses interferentes em linha um estudo foi realizado. O agente oxidante CISA, uma mistura de $1,0 \text{ moldm}^{-3}$ HNO_3 e $0,1 \text{ moldm}^{-3}$ NaBrO_3 , (Orion Cat. N°941709)⁵⁸ foi adicionado continuamente nas soluções analíticas através de uma confluência, no reagente “R” na figura 6, na razão de 1:1.

A concentração adicionada e o tempo de reação do agente oxidante com a amostra/solução analítica foi estudado, a fim de avaliar a que concentração e tempo de reação que o agente oxidante não oxidaria o cloreto existente na amostra. Os resultados estão apresentados na Tabela 05:

Tabela 5-Estudo da concentração do agente oxidante e tamanho da bobina.

Conc. do Oxidante. (moldm^{-3})	Tamaho da Bobina de reação (cm)	ΔE (mV)*
0,000	100	$78,1 \pm 0,3$
	65	$74,6 \pm 0,4$
	35	$70,6 \pm 0,3$
0,001	100	$77,4 \pm 0,1$
	65	$74,9 \pm 0,4$
	35	$74,3 \pm 0,1$
0,010	100	$58,9 \pm 0,3$
	65	$57,2 \pm 0,2$
	35	$57,3 \pm 0,2$
0,100	100	$27,2 \pm 1,4$
	65	$26,9 \pm 1,2$
	35	$27,3 \pm 1,2$

- * Este valores de ΔE são para uma solução analítica $1,0 \times 10^{-3} \text{ moldm}^{-3}$ em cloreto que não contém interferentes.

- Medidas realizadas em um mesmo dia.

Observando a tabela acima verifica-se que o oxidante nas concentrações de 0,1; 0,01 mol dm⁻³ não poderia ser usado, pois oxidaria o cloreto existente na amostra além do interferente. A mesma mostrou que o tempo de reação não foi um parâmetro tão crítico, pois todos valores de ΔE lidos foram praticamente os mesmos em uma dada concentração a medida que o tamanho da bobina foi diminuído, logo utilizou-se a bobina de 35cm nos estudos posteriores.

Sendo a concentração de 0,001 mol dm⁻³, a que menos afetou os valores de ΔE , para realizar os estudos em que os interferentes estivessem presentes, utilizou-se esta concentração. Os resultados estão apresentados na Figura 22, na qual encontra-se os valores de $\Delta E \times \log[\text{Br}^-]$ (interferente), quando este é adicionado a solução analítica $1,0 \times 10^{-3}$ mol dm⁻³ em cloreto, na presença e na ausência do agente oxidante CISA.

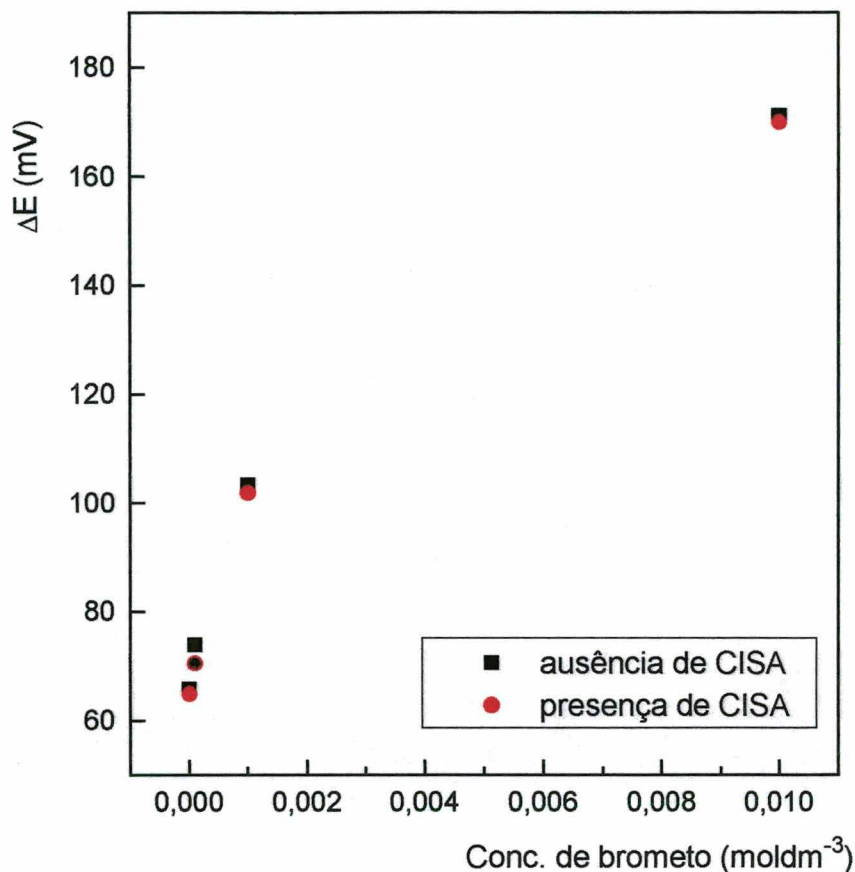


Figura 22 - Curvas para avaliar a eliminação de interferentes com o agente oxidante CISA. Concentração de CISA - $0,1 \cdot 10^{-3} \text{ moldm}^{-3}$; concentrações de brometo (interferente) adicionado a solução analítica $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ moldm}^{-3}$ em cloreto - $1,0 \cdot 10^{-4}$, $1,0 \cdot 10^{-3}$ e $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ moldm}^{-3}$.

Analisando a figura acima verifica-se que na concentração em que o cloreto não é oxidado o interferente também não é, pois os valores de ΔE na presença ou na ausência do agente oxidante são praticamente os mesmos, quando estes deveriam estar próximos dos valores encontrados quando a solução analítica de cloreto ($1,0 \cdot 10^{-3} \text{ moldm}^{-3}$) é avaliada na ausência do interferente.

Estudos aumentando a concentração do agente oxidante foram feitos mas este mostraram-se pouco promissores, sempre o cloreto também era

oxidado além do interferente. Isto mostra que a utilização desse agente oxidante para eliminação de interferentes na determinação de cloreto em fluxo não é eficiente. Estudos dessa natureza foram realizados por Altunbulduk e colaboradores, e estes também demonstraram que a utilização desse oxidante não é eficiente⁵⁹.

4.11. Determinação de Cloreto nas Amostras

Os resultados obtidos nas análises para determinação de cloretos solúveis, nas amostras de argamassa da Fortaleza de Santa Cruz- Ilha de Anhatomirin- SC, estão apresentados na Tabela 06. Estes resultados encontram-se expressos em porcentagem de matéria seca, pelo método proposto e oficial (ASTM).

Nas Figuras 23 e 24 encontra-se, o registro dos sinais transientes da curva analítica e amostras e a curva analítica obtida para determinação, respectivamente:

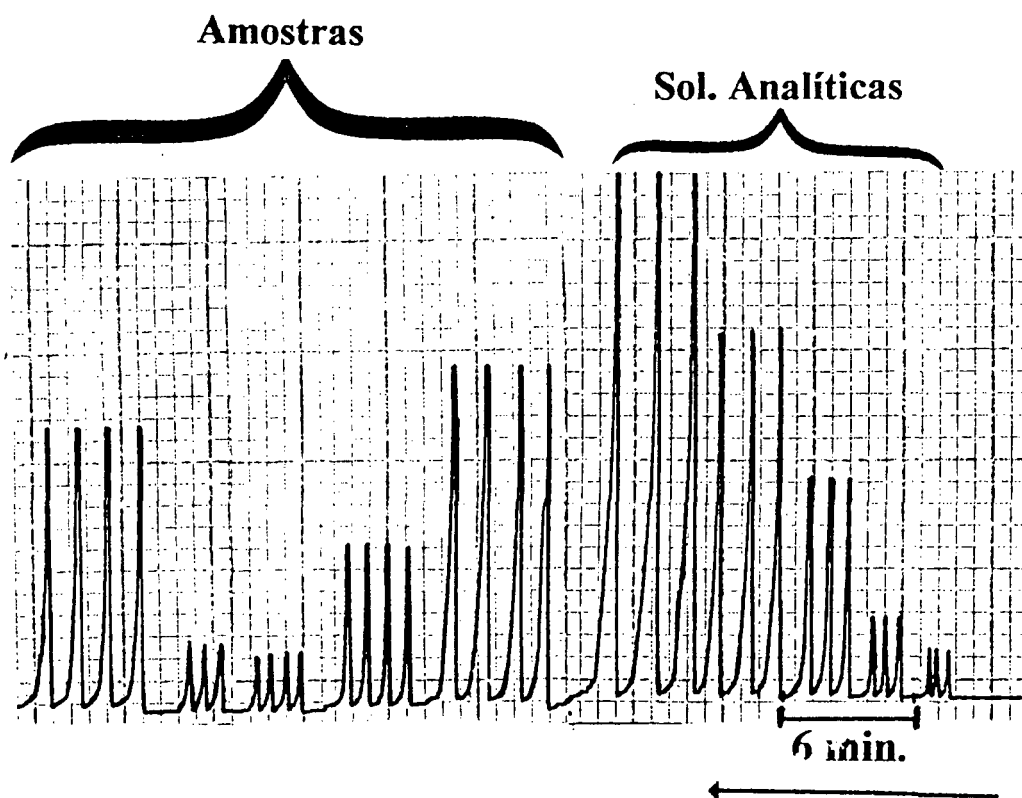


Figura 23 - Registro dos sinais transientes das soluções analíticas e amostras.

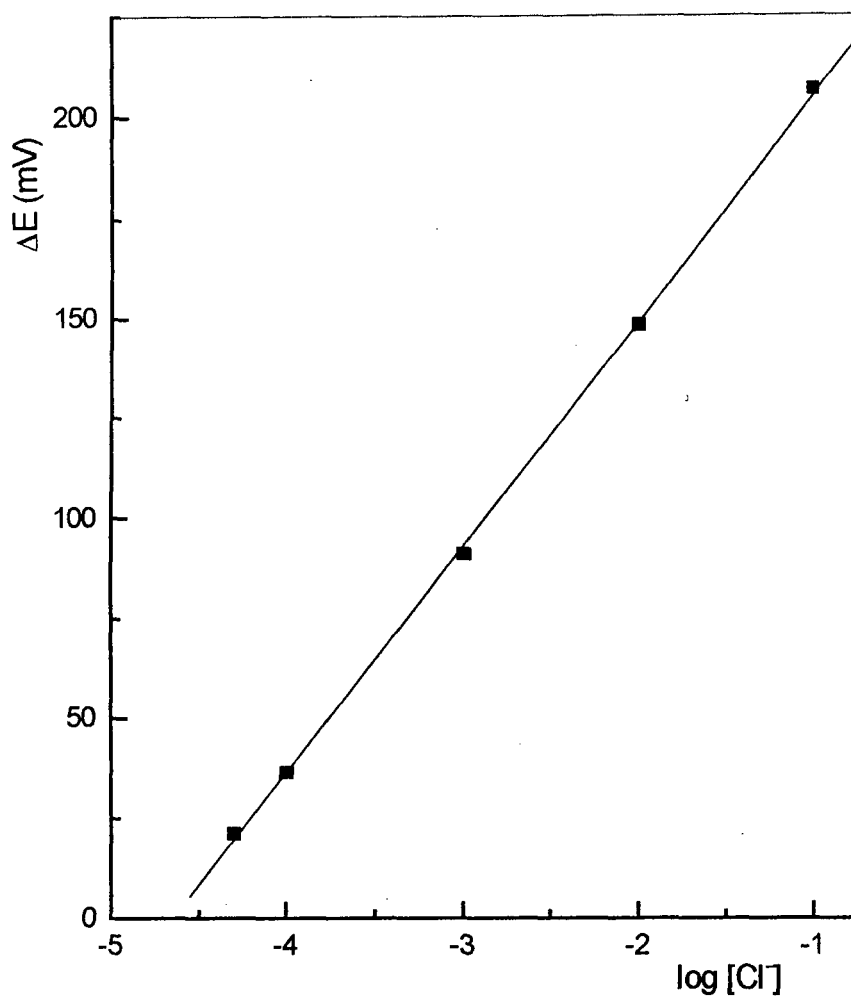


Figura 24 - Curva analítica obtida para determinação dos cloretos solúveis nas amostras de argamassa. Com soluções analíticas nas concentrações de $5,0 \cdot 10^{-5}$ a $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$ em Cl^- com volume de amostra injetado de $225 \mu\text{L}$, com força iônica controlada $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ por KNO_3 , em pH 2,2.
Equação da reta = $261,36 + 56,25 \log [\text{Cl}^-]$
Coef. de regressão linear = 0,9998

Tabela 06 - Resultados obtidos na determinação de cloreto em argamassa de parede pelo sistema proposto e metodologia oficial expressos em % de matéria seca, com seus respectivos desvios.

Amostra	FIA .10 ³ (% de mat. seca)		ASTM .10 ³ (% de mat. seca)	
01	1684	± 8	1699	± 9
02	4,83	± 0,06	—	
03	525	± 4	531	± 5
04	6,31	± 0,09	—	
05	5,55	± 0,02	—	
07	665	± 4	672	± 9
08	9,82	± 0,06	—	
09	436	± 2	442	± 9
10	10,5	± 0,1	—	
11	1187	± 6	1232	± 9
12	67,4	± 0,3	68,2	± 0,9
13	12,5	± 0,1	—	
14	8,30	± 0,04	—	
15	425	± 2	426	± 9

A variabilidade dos teores de cloreto nas amostras é devido a localidade em que as amostras foram coletadas, pois algumas foram retiradas de paredes que estão voltadas diretamente para o mar , além de disso foram coletadas em diversos pontos das mesmas (partes inferiores e superiores das paredes).

***CAPÍTULO 5-
CONCLUSÕES***

CONCLUSÕES

O procedimento analítico proposto tem como característica principal a simplicidade operacional, pois o sensor usado na detecção consiste apenas de um eletrodo de segunda ordem (Ag/AgCl), de fácil e rápida preparação, usado como eletrodo indicador.

O sistema responde com eficiência e rapidez, apresenta boa repetibilidade (r.s.d. < 0,6% n=10), permite realizar 60 medidas por hora, além de apresentar boa estabilidade de linha de base (<1 mV). Tem ainda como características positivas pouca influência da temperatura, não havendo a necessidade desta ser controlada desde que não varie muito durante a realização das medidas; zona linear de resposta bastante ampla (situa-se entre $5,0 \cdot 10^{-5}$ a $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ moldm}^{-3}$), com limite prático de detecção próximo de $3,6 \cdot 10^{-6} \text{ moldm}^{-3}$; tempo resposta em torno de 15 s para alcançar 95% da altura do sinal produzido.

Alguns cuidados devem ser tomados:

- a célula potenciométrica deve ser escura para evitar a fotólise do eletrodo indicador (Ag/AgCl);
- se interferentes (como: Br^- , I^- , S^{2-} , SCN^- e CO_3^{2-}) estiverem presentes em concentrações dentro ou acima da faixa de trabalho, estes devem ser eliminados pois as interferências são drásticas;
- quando o eletrodo indicador estiver fora de uso, o mesmo deve ser guardado em ausência de luz imerso em água destilada.

Mesmo tendo como característica negativa o tempo de vida do eletrodo (em torno de 1 mês), o procedimento analítico proposto caracteriza-se por simplicidade operacional, rapidez e precisão. Características estas que o credenciam como um procedimento alternativo, facilmente adaptável para análise de rotina destinada à determinação de cloreto em agregados para concreto e argamassa.

***CAPÍTULO 6-
REFERÊNCIAS***

REFERÊNCIAS

- 01- CONGRESSO TÉCNICO-CIENTÍFICO DE ENGENHARIA CIVIL (4.:1996: Florianópolis). **Anais**. Florianópolis, 1996.
- 02- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS E TÉCNICAS - ABNT, **Análise de Cloretos em Argamassas e Concreto**, NBR-9917.
- 03- RUZICKA, J. e HANSEN, E.H, **Analyses Chemical**, New York, John Wiley & Sons, 1988, v.62 - Flow Injection Analysis.
- 04- HANSEN, E.H e RUZICKA, J, The Principles od Flow Injection Analysis as Demonstrated by Three Lab Exercises, **Journal of Chemical Education**, Dinmark, v. 46, n. 10, p.677-680, out.1979.
- 05- LIMA, J., L., F.,C., E RANGEL, A., O., S., S.; Chloride Pseudotitraion in Wines by FIA with a Ag₂S/Ag Tubular Electrode as Detector, **Journal of Food Composition and Analysis**, v.2, p.356- 363, abril/agost.1989.
- 06- LIMA, J., L., F.,C. e ROCHA, L., S., M.; FIA Tubular Potentiometric Detectors Based on Homogeneous Crystalline Membranes. Their Use in the Determination of Chloride and Sulphide Ions in Water, **Intern. J. Entiron. Anal. Chem.**, Gret Britain, v.38, p.127-133, 1990.

- 07- LEXA, J., e STULIK, K.; Discontinuous-Flow Potentiometric Determination of Chloride in Large-Volume Wall-Jet Cell Using an Ion-Selective Electrode Based on a Silver Chloride Film Chemically Deposited on a Silver Iodide Support, **Talanta**, Great Britain, v.41, n.2, p.301-307, agt.1994.
- 08- KRAMER, D.; ROSENBERG, E.; KRUG, A.; KELLMER K.; HUTTER, W.; e HAMPEL W.; Quantitative Determination of Chloride by Means of Flow Injection Analysis with Spectrophotometric Detection in Uv/Vis, **Mikrochim. Acta**, Austria, v.116, p.183-189, 1994.
- 09- RIZOV, I. e LCHEVA, L.; Differential Flow Injection Potentiometry, **Analytical Chimica Acta**, v.311, p.175-181, abril 1995.
- 10- LLOYD, B. W., O'BRIEN F.L. e WILSON, W. D.; Student Preparation and Analysis of Chloride and Calcium Ion Selective Electrode, **Journal of Chemical Education**, v.53, n.5, p.328-330, maio 1976.
- 11- FRICKE, Gordon H. e KUNTZ, Martha, J.; Inexpensive Solid-State Ion-Selective Electrode for Student Use, **Journal of Chemical Education**, v.54, n.8, p.517-520, agost.1977.
- 12- PUNGOR E., Theory and Application of Anion Selective Electrode, **Analytical Chemistry**, v.39, n.13, p.28-45 nov.1967.

- 13- PRANTS, D.M.; TELTING-DIAZ, M. e MEYRHOFF M.E.; Potentiometric Ion-, Gas-, and Bio-Selective Membranes Electrodes, **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, v.23, n.3, p.163-186, 1992.
- 14- FEHER, Z., NAGY, G., TOTH, K., PUNGOR E., A Detailed Study of Sample Injection into Flowing Streams with Potentiometric Detection, **Analytical Chimica Acta**, Amsterdam, v.98 p.193-203, out.1978.
- 15- LIMA, José L. F. Da C.; e MACHADO, A..A. S. C.; Construção e Avaliação de Eléctrodos Selectivos de Halogenetos com Suporte de Resina Condutora, **Rev. Port. Quím.**, Portugal, v.21 p.153-170, 1979.
- 16- FERREIRA; I. M. P. L. V. O.; LIMA, J. F. C. e RANGEL, A., O., S., S., Chloride FIA Titration in Food Products with a Silver Tubular Electrode Based on an Homogeneous Crystalline Membrane, **Food Chemistry**, in Press.
- 17- COVINGTON, A., K., Ion-Selective Electrodes, **Critical Reviews Analytical Chemistry**, Florida, v.3, p.355-406, jan.1974.
- 18- SOLLNER, K.; A New Potentiometric Method to Determine Cations and Anions with Collodion and Protamine-Collodion "Membrane Electrodes", **J. am. Chem. Soc.**, v.65, p.2260-2261, nov.1943.

- 19- CARR, C., W., e SOLLNER, K., **J. Gen. Physical**, v.28, p.119,1944
Apud COVINGTON, A., K., Ion-Selective Electrodes, **Critical Reviews Analytical Chemistry**, Florida, v.3, p.355-406, jan.1974.
- 20- GREGOR, H. P. e SOLLNER, K. J.; Improved Methods of Preparation of
"Permselective" Collodion Membranes Combining Extreme Ionic
Selectivity with High Permeability, **J.Phys. Chem.**, v.50, p.53-70,
jun.1946.
- 21- GREGOR, H., P.; e SOLLNER, K. J.; The Potentiometric Determination
of Cations and Anions with Permselective Collodion and Protamine-
Collodion Membrane Electrodes, **.Phys. Chem.**, v.58, p.409-415, maio
1954.
- 22- SOLLNER, K., e SHEAN, G. M.; Liquid Ion-Exchange Membranes of
Extreme Selectivity and High Permiability for Anions, **J. Am. Soc.**,
v.86, p.1901-1902, março 1964.
- 23- BONNER, O. D. e LUNNEY, D. C.; A Study of Some Concentrations
Cells with Liquid Ion-Exchanger Membranes, **J.Phys. Chem.**, v.70,
n.4, p.1140 -1146, abril 1966.
- 24- FRANT, M. S. e ROSS., J. W.; Jr. **Science**, v.154, p.1553, 1966. Apud
FRICKE, Gordon H. e KUNTZ, Martha, J.; Inexpensive Solid-State
Ion-Selective Electrode for Student Use, **Journal of Chemical
Education**, v.54, n.8, p.517-520, agost.1977.

- 25- RECHNITZ, G. A.; FRICKE, G. H.; e MOHAN, M. S.; **Anal. Chem.**, v.44, p.1098, 1972. Apud 10- FRICKE, Gordon H. e KUNTZ, Martha, J.; Inexpensive Solid-State Ion-Selective Electrode for Student Use, **Journal of Chemical Education**, v.54, n.8, p.517-520, agost.1977.
- 26- MESERIC, S. e DAHMEN, E. A. M. F.; Ion-Selective Carbon-Paste Electrodes for Halides and Silver(I) Ions, **Analytical Chemistry**, Amsterdam, v.64, p.431-438, jul. 1973.
- 27- RUZICKA, J. e HANSEN E. H.; Flow Injection Analyses Part I. A New Concept of Fast Continuous Flow Analysis, **Analitica Chimica Acta**, Amsterdam, v.78, p.145 -157, fev. 1975.
- 28- ALEGRET, S.; ALONSO. J.; BARTROLI, J.; PAULIS, J. M.; LIMA, J. L. F.C. e MACHADO, A. A. S. C.; Flow-Through Tubular PVC Matrix Membrane Electrode Without Inner Reference Solution for Flow Injection Analysis, **Anal.Chim. Acta**, Amsterdam, v.164, p.147-152, março 1984.
- 29- ALONSO. J.; BARTROLI, J.; LIMA, J. L. F.C. e MACHADO, A. A. S. C.; Sequential Flow-Injection Determinations of Calcium and Magnesium in Waters, **Anal.Chim. Acta**, Amsterdam, v.179, p.503-508, jul. 1986.
- 30- CHAMARRO, J. A.; BARTROLI, J., JUAN, S., LIMA, J. L. F.C. e MONTENEGRO, M. C. B. S.; Sequential Determination of Calcium

- and Nitrate Ions in Waters by Potentiometric flow Injection, **Analyst**, v.118, p.1527-1532, dez. 1993.
- 31- JUAN, S.; LIMA, J. L. F. e MONTENEGRO, M. C. B. S.; **Rev. Port. Farm.**, v.43, n.3, p.27, 1993.
- 32- ALEGRET, S.; ALONSO J.; BARTROLI, J. e MARTINEZ-FÀBREGAS, E.; Flow Injection System for On-line Potentiometric monitoring of Ammonia in Freshwater Streams, **Analyst**, Spain, v.114, p.1443-1447, nov. 1989.
- 33- FUIGUEROLA, E.; FLORIDO, A.; AGUILAR, M. e PABLO, J.; Sequential Flow-Injection Determination of Cyanide and Weak Metal-Cyanide Complexes with Flow-Through Heterogeneous Membrane Electrodes, **Anal. Chim. Acta**, Amsterdam, v.215, p.283-288, fev. 1988.
- 34- ALEGRET, S.; FLORIDO, A.; LIMA, J. L. F. C. e MACHADO, A. A. S. C.; Flow-Through Tubular Iodide and Bromide Selective Based on Epoxy Resin Heterogeneous Membranes, **Talanta**, Great Britain, v.36, n.8, p.825-829, 1989.
- 35- ALEGRET, S.; ALONSO. J.; BARTROLI, J.; LIMA, J. L. F.C. MACHADO, A., A., S., C., e PAULIS, J. M.; Flow-Through Sandwich PVC Matrix Membrane Electrode for Flow Injection Analysis, **Anal Lett.**, v.18, p.2291-2303, agst. 1985.

- 36- ALEGRET, S.; ALONSO, J.; BARTROLI, J.; MACHADO, A. A. S. C.; LIMA, J. L. F.C. e PAULIS, J. M.; Construction of Equipment for Potentiometric Determinations in flow Injection Analysis, **Quim. Anal.**, Barcelona, v.6, n.3, p.278, 1987.
- 37- MAGALHÃES, J. M. C. S. e MACHADO, A. A. S. C.; Use of Ion-Selective Electrode as Detectors in Flow-Injection Analysis **Port. Electrochim. Acta**, Portugal, v.9, p.429, sept.1991.
- 38- MAGALHÃES, J. M. C. S. e MACHADO, A. A. S. C.; **Anal. Proc.**, v.26, p.223, 1989.
- 39- MAGALHÃES, J., M., C., S. e MACHADO, A., A., S., C., **Port. Electrochim. Acta**, v.9, p.85, 1991.
- 40- DIAZ, R. C. e LATRE, A. B.; Electrodo Selectivo de Cloruros de Doble Membrana: Construcción, Características Analíticas y Aplicaciones, **Afinidad LI**, v.452, p.281-286, jul./ago.1994.
- 41- ALEGRET, S.; ALONSO, J.; BARTROLI, J.; GARCIA-RAURICH, J.; e MARTINEZ-FÀBREGAS, E.; Chloride Determination in Serum by a Flow-Injection Analysis Precipitation Pseudo-Titration Technique using a Flow-Through All-Solid-State Silver Electrode, **J. Pharm. Biomed. Anal.**, v.6, p.749-755, 1988.

- 42- FERREIRA, I. M. P. L. O. E LIMA, J. L. F. C.; Tubular Electrode and Other Devices for Potentiometric Detection in FIA, **J. Flow Injection Anal.** vol.10, n.1, p.17-32, 1993.
- 43- YIN, Q. e HUBER, C. O.; Porous Layer Flow Injection Analysis with Potentiometric Chloride Detection, **Talanta**, Great Britain, v.41, n.10, p.1771-1774, maio 1994.
- 44- RUZICKA, J.; STEWART, J. W. B. e ZAGATTO, E. A.; Flow Injection Analysis. Part IV. Stream Sample Splitting and its Application to the Continuous Spectrophotometric Determination of Chloride in Brackish Waters, **Analytical Chimica Acta**, Amsterdam, v.81, p.387-396, ago. 1976.
- 45- IWAJI, I; UTSUMI, S.; e OZAWA, T; New Colorimetric Determination of Chloride using Mercuric Thiocyanate and Ferric Ion, **Chem. Soc. Jpn - Letter**, v.25, p.226-227, abril 1952.
- 46- HANSEN, E. H. e RUZICKA, J.; Flow-Injection Analysis Part VI. The Determination of Phosphate and Chloride in Blood Serum by Dialysis and Sample Dilution, **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v.87, p.353-363, jul. 1976.
- 47- BARNEY, J. E. e BERTOLACINI, K. J.; Colorimetric Determination of Chloride with Mercuric Chloranilate, **Anal. Chem.**, v.29, n.8, p.1187-1188, agost. 1957.

- 48- DONALD, T. Sawyer; JULIAN, L. Roberts, J.R.; John Wiley & Sons, **Experimental Electrochemistry for Chemists**, 1974. p.39.
- 49- REIS, B. F.; GINÉ, M. F. e KRONKA, E. A.; A Análise Química por Injeção em Fluxo Contínuo, **Química Nova**, Brasil, v.12, n.1, p. 82-9, 1989.
- 50- REIS, B. F.; Análise química por Injeção em Fluxo: Vinte anos de Desenvolvimento, **Química Nova**, Brasil, v.19, n.1, p.51-58, 1996.
- 51- **J. Handbook of Analytical Chemistry**, First published, Mir Publishers, 1975, p.263.
- 52- ANALYTICAL CHEMISTRY DIVISION ON ANALYTICAL NOMENCLATURE, “**Reccommendations for Nomenclature of Ion-Seleitive Electrodes**”, Pure Appl. chem., v.48, p.129, 1976.
- 53- SERJANT, E. P.; **Analysis Chemical**, John Wiley & Sons, 1984. v.69, p. 236-341. Potentiometry and Potentiometric Titrations.
- 54- ASTM- **Standard Methods for the Examinations Water-Soluble Chorides**, v.31, Norma D 512-67, 9530782-6.
- 55- ASTM- **Standard Methods for the Examinations Water and Waster**, Norma 4500-Cl⁻, p.4/50.

- 56- MACHADO, A. A. S.; Conductive Epoxy-based Ion-Selective Electrodes, **Analyst.**, v.119, p. 2263-2273, nov.1994.
- 57- BUCK, R.P., Theory of Potential Distribution and Response of Solid State Membrane Electrodes, **Anal. Chem.**, v.40, n.10, p.1432-1439, agost.1968.
- 58- ORION RESEARCH INCORPORATED LABORATORY PRODUCTS GRUPS. **Instruction Manual of Chloride Electrode Model 94-17B and Model 96-17B**, 1990.
- 59- ALTUNBULDUK, T.; KÖCKER, H. M. e FRENZEL, W.; Studies on the Elimination of Sulfide Interference in the Potentiometric Determination of Chloride Using Ion Selective Electrodes in a Flow Injection System, **Fresenius J. Anal. Chem.**, v.351, p. 593-598, 1995.