



CNEN/SP

ipen Instituto de Pesquisas
Energéticas e Nucleares

AUTARQUIA ASSOCIADA A UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO

**AGENTES COMPLEXANTES NO CONTROLE ANALÍTICO
DE TRAÇOS DE FLUORETO POR ELETRODO
ÍON-SELETIVO**

LÍDIA KATSUÓKA

**Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do Grau
de Mestre em Ciências na Área de
Reatores Nucleares de Potência e
Tecnologia do Combustível Nuclear.**

**Orientador:
Dra. Maria Aparecida Faustino Pires**

**São Paulo
1996**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

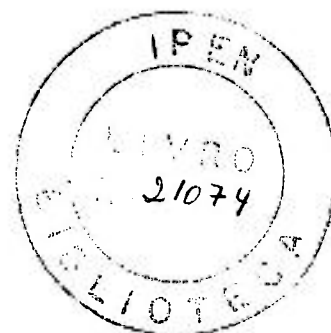
**AGENTES COMPLEXANTES NO CONTROLE ANALÍTICO DE TRAÇOS DE
FLUORETO POR ELETRODO ÍON-SELETIVO**

LÍDIA KATSUÓKA

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do grau de Mestre em Ciências na Área de Reatores Nucleares de Potência e Tecnologia do Combustível Nuclear.

Orientador: Dra. MARIA APARECIDA FAUSTINO PIRES

São Paulo
1996



AGRADECIMENTOS

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares,

À Dra. Maria Aparecida Faustino Pires, pela orientação, incentivo,
compreensão e amizade,

Ao Dr. Antonio Roberto Lordello, pela oportunidade,

À CAPES, pelo apoio financeiro,

Aos amigos, pelo incentivo, apoio e generosidade.

AGENTES COMPLEXANTES NO CONTROLE ANALÍTICO DE TRAÇOS DE FLUORETO POR ELETRODO ÍON-SELETIVO

Lídia katsuóka

Resumo

O estudo desenvolvido no presente trabalho aplica-se ao uso de agentes complexantes na determinação de fluoreto por meio de eletrodo íon-seletivo, quando a presença de espécies interferentes não permite a potenciometria direta. Foram considerados como interferentes os elementos que formam complexos estáveis com o fluoreto como: alumínio, ferro, magnésio, cálcio, urânio, tório, zircônio e terras raras.

Foram estudados vários agentes complexantes: ácido cítrico, citrato trissódico, trietanolamina, CDTA (ácido 1,2-ciclohexdiaminotetraacético), EDTA (ácido etilenodiaminotetraacético), ácido fosfórico, ácido sulfosalicílico, tris ou trizma (trishidróximetilaminometano), aluminon (ácido aurine sal de triamônio).

Avaliou-se o desempenho dos agentes complexantes frente aos diversos interferentes e ao potencial do eletrodo. Verificou-se a habilidade de descomplexação, o limite de detecção, o efeito do pH e a estabilidade do complexo formado.

Estabeleceram-se as condições mais favoráveis para a determinação de fluoreto em termos de concentração de interferente e concentração da solução tampão.

O estudo foi aplicado na determinação de fluoreto em efluentes de processo contendo urânio, em dolomita, em amostras sólidas e em amostra padrão NIST/AIEA.

Discutem-se também a sensibilidade, a precisão e exatidão do método.

**COMPLEXING AGENTS IN THE FLUORIDE DETERMINATION WITH A
FLUORIDE ION-SELECTIVE ELECTRODE**

ABSTRACT

The purpose of the work is an application of complexing agents to establish an analytical method to the determination of fluoride by means of the fluoride ion-selective electrode, when the presence of interfering elements does not allow a direct potentiometric analysis. The elements considered as interfering were those which present a great affinity with the fluoride such as aluminium, iron, magnesium, calcium, uranium, thorium, zirconium and rare earths.

Several complexing agents were studied, such as citric acid, citrate, phosphoric acid, EDTA, CDTA, triethanolamine, sulphosalicylic acid, tris or trizma (tris(hydroxymethyl)aminomethane) and aluminon (triammonium aurine tricarboxylate).

The performance of the masking agents in relation to the interfering elements were evaluated from various points of view, viz, masking ability, detection limit of electrode, reproducibility of the potential, response time pH effect and stability of the complex formed.

The analytical method was applied to the determination of fluoride in uranium effluents, dolomite and environmental samples, as well as in NIST/AIEA standard samples.

The sensitivity, precision and accuracy of the method are also discussed.

ÍNDICE

	página
Resumo.....	
Abstract.....	
Capítulo I	
I.1 - Introdução.....	1
I.2 - Objetivos.....	5
I.3 - Revisão bibliográfica.....	6
Capítulo II	
II.1 - Considerações gerais - Fluoreto no meio ambiente.....	13
II.1.1 - Fluoreto em águas.....	14
II.1.2 - Fluoreto no ar.....	18
II.1.3 - Fluoreto em alimentos e bebidas.....	18
II.1.4 - Efeito do fluoreto nos seres humanos.....	19
II.2 - Métodos para determinação de fluoreto.....	23
II.2.1 - Métodos espectrofotométricos.....	23
II.2.2 - Método por cromatografia de íons.....	26
II.2.3 - Método potenciométrico (eletrodo íon-seletivo).....	27
Capítulo III	
III.1 - Considerações gerais sobre eletrodo íon-seletivo.....	29
III.2 - Eletrodos com membrana de vidro.....	30
III.3 - Eletrodos com membrana sólida.....	31
III.4 - Eletrodos com membrana líquida.....	31
III.5 - Eletrodos com membrana heterogênea.....	32
III.6 - Eletrodos com membrana permeáveis a gases.....	32
III.7 - Seletividade do eletrodo íon-seletivo.....	32
III.8 - Eletrodo íon-seletivo de fluoreto.....	34
Capítulo IV	
IV.1 - Complexos - Considerações gerais.....	38
IV.2 - Fluoreto - Complexos e afinidades.....	39
Capítulo V	
V.1 - Parte Experimental - Resumo do plano de trabalho.....	49

V.2 - Equipamentos.....	50
V.3 - Vidraria e outros materiais de laboratório.....	50
V.4 - Reagentes e padrões.....	51
V.5 - Soluções padrão de fluoreto.....	52
V.6 - Preparo das soluções tampão ajustadoras da força iônica TISAB.....	52
V.7 - Técnicas da medida.....	54
V.8 - Cuidados com o eletrodo.....	54
V.9 - Procedimentos experimentais.....	55
V.9.1 - Linearidade da resposta do eletrodo.....	55
V.9.2 - Determinação do potencial limite das soluções tampão.....	58
V.9.3 - Tempo de resposta do eletrodo.....	60
V.9.4 - Efeito da variação do pH no potencial do eletrodo na presença de diferentes soluções tampão.....	60
V.9.5 - Estudo dos interferentes catiônicos.....	67
V.9.6 - Tempo de descomplexação.....	86
Capítulo VI	
VI.1 - Discussões e conclusões.....	88
VI.1.1 - Linearidade da resposta.....	88
VI.1.2 - Potencial limite.....	88
VI.1.3 - Tempo de resposta do eletrodo.....	90
VI.1.4 - Tempo de estocagem.....	90
VI.1.5 - Efeito do pH.....	91
VI.1.6 - Efeito de íons complexantes.....	91
Capítulo VII	
VII.1 - Precisão e exatidão.....	117
Capítulo VIII	
VIII.1 - Aplicação.....	121
VIII.2 - Determinação de fluoreto em efluentes gerados em processos de purificação e reaproveitamento de urânio... VIII.2.1 - Procedimento experimental.....	121 122
VIII.3 - Determinação de fluoreto em dolomita utilizada como material para retenção de HF..... VIII.3.1 - Procedimento experimental.....	125 126

VIII.3.2 - Resultados e discussões.....	126
VIII.4 - Determinação de fluoreto em amostras ambientais.....	128
VIII.4.1 - Águas superficiais.....	128
VIII.4.2 - Material particulado (filtros).....	130
VIII.4.2.1 - Parte experimental.....	130
Considerações finais.....	138
Capitulo IX	
IX - Refeências bibliográficas.....	139

ÍNDICE DE TABELAS

	página
Tabela 1 - Concentração de fluoreto em águas subterrâneas do Estado de São Paulo.....	16
Tabela 2 - Limites recomendados para a concentração de fluoreto em função da temperatura média local.....	17
Tabela 3 - Concentração média de fluoreto em alimentos e bebidas....	21
Tabela 4 - Causas de interferências entre os diversos métodos espectrofotométricos para a análise de fluoreto.....	25
Tabela 5 - Constantes de estabilidade dos íons fluoreto com diversos metais.....	41
Tabela 6 - Constantes de estabilidade de alguns metais com ligantes orgânicos.....	44
Tabela 7 - Reações de complexação entre o alumínio e o fluoreto com suas respectivas constantes de formação.....	45
Tabela 8 - Complexos do zircônio e háfnio com hidroxíácidos.....	48
Tabela 9 - Valor limite da concentração do íon fluoreto para se obter uma resposta linear do eletrodo na presença de diferentes soluções tampão.....	57
Tabela 10 - Comparação entre o potencial limite de algumas soluções tampão e complexantes. E_{limite} é o potencial medido na solução tamponada sem adição de fluoreto. $E_{0,1\text{mg/L}}$ é o potencial medido em solução tamponada contendo 0,1ppm de fluoreto.....	59
Tabela 11 - Medida do potencial do eletrodo (E) em função do tempo de equilíbrio na presença de vários agentes complexantes.....	62
Tabela 12 - Medida do potencial do eletrodo(E) em função do tempo de equilíbrio na presença de vários agentes complexantes....	63
Tabela 13 - Recuperação de fluoreto (%) em presença de alumínio com vários agentes complexantes (concentração de fluoreto 1mg/L).....	70

Tabela 14 - Recuperação de fluoreto (%) em presença de alumínio com vários agentes complexantes (concentração de fluoreto 0,1mg/L).....	71
Tabela 15 - Recuperação de fluoreto (%) em presença de magnésio com vários agentes complexantes (concentração de fluoreto 1mg/L).....	72
Tabela 16 - Recuperação de fluoreto (%) em presença de magnésio com vários agentes complexantes (concentração de fluoreto 0,1mg/L).....	73
Tabela 17 - Recuperação de fluoreto (%) em presença de cálcio com vários agentes complexantes (concentração de fluoreto 1mg/L).....	74
Tabela 18 - Recuperação de fluoreto (%) em presença de cálcio com vários agentes complexantes (concentração de fluoreto 0,1mg/L).....	75
Tabela 19 - Recuperação de fluoreto (%) em presença de ferro com vários agentes complexantes (concentração de fluoreto 1mg/L).....	76
Tabela 20 - Recuperação de fluoreto (%) em presença de ferro com vários agentes complexantes (concentração de fluoreto 0,1mg/L).....	77
Tabela 21 - Recuperação de fluoreto (%) em presença de zircônio com vários agentes complexantes (concentração de fluoreto 1mg/L).....	78
Tabela 22 - Recuperação de fluoreto (%) em presença de zircônio com vários agentes complexantes (concentração de fluoreto 0,1mg/L).....	79
Tabela 23 - Recuperação de fluoreto (%) em presença de urânio com vários agentes complexantes (concentração de fluoreto 1mg/L).....	80
Tabela 24 - Recuperação de fluoreto (%) em presença de urânio com vários agentes complexantes (concentração de fluoreto 0,1mg/L).....	81

Tabela 25 - Recuperação de fluoreto (%) em presença de tório com vários agentes complexantes (concentração de fluoreto 1mg/L).....	82
Tabela 26 - Recuperação de fluoreto (%) em presença de tório com vários agentes complexantes (concentração de fluoreto 0,1mg/L).....	83
Tabela 27 - Recuperação de fluoreto (%) em presença de samário com vários agentes complexantes (concentração de fluoreto 1mg/L).....	84
Tabela 28 - Recuperação de fluoreto (%) em presença de samário com vários agentes complexantes (concentração de fluoreto 0,1mg/L).....	85
Tabela 29 - Recuperação de fluoreto (%) em presença de neodímio com vários agentes complexantes (concentração de fluoreto 1mg/L).....	86
Tabela 30 - Recuperação de fluoreto (%) em presença de neodímio com vários agentes complexantes (concentração de fluoreto 0,1mg/L).....	87
Tabela 31 - Valores certificados do padrão internacional de água de chuva NIST-SRM-2694all.....	118
Tabela 32 - Exatidão do método através das medidas do padrão internacional de água de chuva NIST-SRM-2694all.....	119
Tabela 33 - Reprodutibilidade de algumas soluções tampão com complexante em água de abastecimento.....	120
Tabela 34 - Comparação dos resultados obtidos na determinação de fluoreto em efluentes de processos contendo urânio, utilizando-se a técnica de separação por troca iônica e potenciometria direta com TISAB citrato trissódico.....	124
Tabela 35 - Determinação de fluoreto em dolomita, utilizando-se a medida potenciométrica direta com TISAB/citrato como complexante, após fusão alcalina.....	127
Tabela 36 - Determinação de fluoreto em água de rio (reservatório Paiva Castro) com adições conhecidas de fluoreto.....	129

Tabela 37 -Características dos filtros fornecidos pela Cetesb.....	132
Tabela 38 - Análise da solução lixiviada do filtro fornecido pela Cetesb.	133
Tabela 39 - Análise quantitativa da solução lixiviada do filtro SCS-158..	134
Tabela 40 - Análise de particulados em filtros de ar.....	137

ÍNDICE DE FIGURAS

	página
Figura 1 - Curvas de calibração do eletrodo íon-seletivo de fluoreto na presença das diferentes soluções tampão com complexantes	56
Figura 2 - Efeito do pH no potencial do eletrodo em presença de TISAB sem complexante.....	64
Figura 3 - Efeito do pH no potencial do eletrodo em presença de TISAB CDTA.....	64
Figura 4 - Efeito do pH no potencial do eletrodo em presença de TISAB aluminon.....	64
Figura 5 - Efeito do pH no potencial do eletrodo em presença de TISAB trietanolamina.....	64
Figura 6 - Efeito do pH no potencial do eletrodo em presença de TISAB SSA/EDTA.....	65
Figura 7 - Efeito do pH no potencial do eletrodo em presença de TISAB citrato 0,1M.....	65
Figura 8 - Efeito do pH no potencial do eletrodo em presença de TISAB oxalato de potássio.....	65
Figura 9 - Efeito do pH no potencial do eletrodo em presença de TISAB tris.....	65
Figura 10 - Efeito do pH no potencial do eletrodo em presença de TISAB citrato trissódico 0,01M.....	66
Figura 11 - Efeito do pH no potencial do eletrodo em presença de TISAB citrato trissódico 0,4M.....	66
Figura 12 - Variação da descomplexação dos metais com o fluoreto em função do tempo de estocagem.....	87
Figura 13 - Recuperação de fluoreto em função da concentração de alumínio e em presença de vários agentes complexantes...	98
Figura 14 - Recuperação de fluoreto em função da concentração de alumínio e em presença de vários agentes complexantes...	99

Figura 15 - Recuperação de fluoreto em função da concentração de cálcio e em presença de vários agentes complexantes.....	100
Figura 16 - Recuperação de fluoreto em função da concentração de cálcio e em presença de vários agentes complexantes.....	101
Figura 17 - Recuperação de fluoreto em função da concentração de magnésio e em presença de vários agentes complexantes..	102
Figura 18 - Recuperação de fluoreto em função da concentração de magnésio em presença de vários agentes complexantes....	103
Figura 19 - Recuperação de fluoreto em função da concentração de ferro e em presença de vários agentes complexantes.....	104
Figura 20 - Recuperação de fluoreto em função da concentração de ferro e em presença de vários agentes complexantes.....	105
Figura 21 - Recuperação de fluoreto em função da concentração de neodímio e em presença de vários agentes complexantes..	106
Figura 22 - Recuperação de fluoreto em função da concentração de neodímio e em presença de vários agentes complexantes..	107
Figura 23 - Recuperação de fluoreto em função da concentração de samário e em presença de vários agentes complexantes...	108
Figura 24 - Recuperação de fluoreto em função da concentração de samário e em presença de vários agentes complexantes...	109
Figura 25 - Recuperação de fluoreto em função da concentração de tório e em presença de vários agentes complexantes.....	110
Figura 26 - Recuperação de fluoreto em função da concentração de tório e em presença de vários agentes complexantes.....	111
Figura 27 - Recuperação de fluoreto em função da concentração de urânio em presença de vários agentes complexantes.....	112
Figura 28 - Recuperação de fluoreto em função da concentração de urânio e em presença de vários agentes complexantes.....	113
Figura 29 - Recuperação de fluoreto em função da concentração de zircônio e em presença de vários agentes complexantes...	114
Figura 30 - Recuperação de fluoreto em função da concentração de zircônio e em presença de vários agentes complexantes...	115
Figura31 - Valores máximos dos metais interferentes para que se btenha	

uma recuperação de 100% de fluoreto..... 116

CAPÍTULO I

1.1 - INTRODUÇÃO

O flúor é considerado o mais eletronegativo de todos os elementos químicos. Devido a sua atividade, não é encontrado livre na natureza mas na forma de fluoreto. Amplamente distribuído na natureza, tem sido detectado nas mais variadas substâncias e espécies biológicas ⁽¹⁾.

Do ponto de vista fisiológico, o fluoreto é o mais ativo de todos os íons elementares podendo, dependendo da quantidade, causar efeitos benéficos ou nocivos ⁽²⁾. O grande interesse na sua determinação em produtos que constituem a dieta usual está relacionado aos níveis de coagulação. Do aporte do fluoreto ingerido pelo homem, os fluoretos solúveis são absorvidos pelo organismo em sua quase a totalidade ⁽³⁾.

Estudos sobre o conteúdo de fluoreto em águas para consumo humano em diferentes cidades comprovaram uma estreita relação entre o conteúdo de fluoreto na água e a aparição de fluorose dentária e esquelética, ou de uma maior incidência de cárie dentária.

O limite máximo recomendado de fluoreto ⁽⁴⁾ em água para consumo humano varia de 0,6 a 1,4 mg/L. Geralmente águas superficiais apresentam um conteúdo de fluoreto relativamente baixo, inferior a 1 mg/L. Águas subterrâneas profundas tem probabilidade de apresentar concentrações maiores desse halogênio, devido a possíveis contatos com minerais.

Além da contribuição natural do fluoreto ao ecossistema, têm-se a contribuição antropogênica causada por indústrias, principalmente metalúrgicas (produção de alumínio e aço), fertilizantes e químicas.

Estudos sobre o meio ambiente e problemas com a poluição ambiental tem mostrado um grande interesse no que se refere à medida, amostragem de diferentes materiais e especiação dos diferentes tipos de

fluoreto⁽⁵⁾. Em particular, a especificação discrimina entre o fluoreto gasoso e particulado, solúvel e o insolúvel.

Na área nuclear, o controle analítico do íon fluoreto é de primordial importância nas várias etapas do processo de produção do elemento combustível, quer como macro constituinte, quer como impureza.

Processos como a fluorização e a fluoretação fazem parte das etapas do ciclo do combustível gerando compostos, lixívia e efluentes que devem apresentar-se dentro de determinadas especificações.

A norma ditada pela ASTM⁽⁶⁾ especifica uma concentração máxima de fluoreto em pastilhas de UO_2 de 15 $\mu\text{g/g}$ de urânio. Igualmente é estabelecida uma concentração limite de 15 $\mu\text{g/g}$ para combustíveis alternativos como dispersões $U_3O_8 \cdot Al$, U_2Si_2Al e UAl_x .

Considerando a importância do controle analítico do fluoreto nas diversas áreas, encontramos uma vasta literatura de métodos analíticos para determinação de fluoreto ⁽⁷⁻⁹⁾

Os métodos utilizados para a determinação do fluoreto variam de acordo com a natureza do material a ser analisado e, conseqüentemente, com os diversos íons que possam exercer interferências, tais como o fosfato, sulfato, alumínio, ferro, zircônio, tório, lantânio, etc.

De um modo geral, elementos interferentes devem ser removidos, utilizando-se técnicas como destilação ⁽¹⁰⁾ e troca iônica ⁽¹¹⁾.

Dos vários métodos para determinação de traços de fluoreto, destaca-se a espectrofotometria, a cromatografia de íons e a potenciometria direta com eletrodo íon-seletivo.

Os métodos espectrofotométricos são, na sua maioria, métodos indiretos, mais susceptíveis a interferentes, cuja determinação final depende da ação do flúor sobre um complexo organometálico ^(12, 13).

A cromatografia de íons sofre a interferência de ácidos orgânicos presentes principalmente em amostras ambientais, dificultando a análise de fluoreto.

A potenciometria direta utilizando o eletrodo íon-seletivo, introduzido por Frant e Ross ⁽¹⁴⁾, veio superar, principalmente na área analítica, os métodos espectrofotométricos para análise de traços de fluoreto, aumentando o intervalo de aplicação. Nessa técnica, considerada uma das mais seletivas para o ânion fluoreto, o potencial observado pela medida da atividade do fluoreto livre é afetada pela força iônica da solução e pelo pH do meio. Segundo Frant e Ross ⁽¹⁵⁾, a maior interferência no uso analítico do eletrodo íon-seletivo de fluoreto é causada pelo ânion OH⁻. O'Donnel ⁽¹⁾, posteriormente, mostraram que essa interferência se deve à formação de fluoreto básico na superfície do eletrodo.

Embora não ocorra interferência específica do íon hidrogênio com o eletrodo, em acidez elevada (pH < 5) ocorre a protonação dos íons fluoreto, formando espécies não dissociadas como HF, H₂F₂ ou íons como HF₂⁻, para os quais o eletrodo não é sensível ⁽¹⁶⁾.

A formação de complexos estáveis do fluoreto com cátions como alumínio, ferro, magnésio e cálcio, geralmente presentes em amostras ambientais, e também com espécies específicas como urânio, tório, zircônio e terras raras é considerada um dos mais sérios problemas na análise quantitativa de fluoreto por eletrodo íon-seletivo, devido às altas constantes de estabilidade desses complexos.

Na prática, todos esses efeitos podem ser minimizados com o uso de uma solução tamponada, denominada TISAB (Total Ionic Strength Adjustment Buffer). O TISAB elimina o efeito da mudança de pH e mantém constante a força iônica do meio, minimizando as variações entre a amostra e o padrão, evitando dessa forma a influência no potencial do eletrodo.

Muitas das soluções tampão empregam agentes mascarantes para, preferencialmente, complexar espécies potencialmente interferentes, isto é, cátions di e tri-valentes. Os agentes mascarantes usados dependem da provável interferência química. A adição de solução tampão em amostras e padrões reduz a sensibilidade do eletrodo, causando um desvio na resposta do eletrodo. Este desvio na linearidade, geralmente, é devido à contaminação de fluoreto nos

reagentes ou, em alguns casos, os compostos adicionados, reagem com a superfície do eletrodo.

A determinação de fluoreto por eletrodo íon-seletivo em meio tamponado, utilizando reagentes complexantes, tem sido proposto em diversos trabalhos da literatura científica porém, muitos problemas e contradições são encontrados na utilização desses tampões, principalmente para a análise de fluoreto a níveis de traços.

Anfalt e Jagner ⁽¹⁷⁾ consideraram que o acetato presente na solução tampão tem possibilidade de entrar na membrana do cristal causando um desvio na resposta do eletrodo para concentrações de fluoreto abaixo de 10^{-4} M. Nicholson ⁽¹⁸⁾ considerou o citrato tri-sódico (TAC) mais eficiente dos agentes complexantes encontrados na literatura.

Tzimou-Tsitouridou e colaboradores ⁽¹⁹⁾ em seus estudos, observaram que o reagente complexante aluminon (ácido tricarbóxico aurin sal de triamônio) propicia ótimas condições de sensibilidade para o eletrodo em baixas concentrações de fluoreto, um curto tempo para atingir o equilíbrio e igual ou melhor habilidade que outros complexantes para a eliminação de interferentes catiônicos.

O grupo analítico do Comitê Técnico Europeu de Flúor (CTEF) ⁽⁹⁾ recomenda o uso de uma solução tampão contendo citrato 0,1M por esta proporcionar melhores condições quanto ao tempo de resposta do eletrodo, a capacidade como agente mascarante e tempo de vida do eletrodo.

Pires e Abrão ⁽²⁰⁾ utilizaram EDTA (sal dissódico) para complexar interferentes catiônicos em amostras biológicas com excelentes resultados. EDTA também apresentou resultados satisfatórios em amostras de ácido fosfórico industrial ⁽²¹⁾.

Os fabricantes de eletrodos íon-seletivo para fluoreto recomendam adicionar às soluções tampão o complexante CDTA (ácido 1,2 ciclohexdiaminotetracético - sal dissódico), considerado altamente seletivo para interferentes catiônicos, principalmente para o alumínio ⁽¹⁶⁾.

No presente trabalho, apresentam-se os resultados dos estudos realizados com vários agentes complexantes presentes em soluções tampão, procurando comparar suas habilidades mascarantes na análise de fluoreto por eletrodo íon-seletivo, principalmente para amostras ambientais e amostras provenientes da área nuclear.

1.2 - OBJETIVOS

Em vista das características da potenciometria direta utilizando o eletrodo íon-seletivo de fluoreto, procurou-se neste trabalho, como principal objetivo, estabelecer as condições que melhor favoreçam a determinação de fluoreto.

Desenvolveu-se um estudo sistemático com o intuito de comparar o comportamento de diversos agentes complexantes, propostos em literatura, e estabelecer a otimização da medida de fluoreto por eletrodo íon-seletivo, verificando a seletividade desses agentes complexantes em relação a vários interferentes aniônicos e catiônicos.

Este estudo foi preparado visando a necessidade de se garantir que métodos para a determinação de fluoreto fossem suficientemente sensíveis e reprodutíveis para uso em análises de rotina.

Dividiu-se o estudo em duas etapas de atividades experimentais:

a) Na primeira, procurou-se avaliar o comportamento das soluções tampão mais comumente citadas na literatura. Os seguintes agentes complexantes foram avaliados: ácido cítrico, citrato trissódico, trietanolamina, CDTA (ácido 1,2-ciclohexdiaminotetraacético - sal dissódico), EDTA (ácido etilenodiaminotetraacético - sal dissódico), ácido fosfórico, sulfosalicilato de amônio (SSA), tris ou trizma (trishidróximetilaminometano) e aluminon (ácido tricarbóxico aurine sal de tri-amônio).

Verificou-se a linearidade da resposta do eletrodo através de curvas de calibração. Determinou-se o potencial limite das soluções tampão. Estudou-se

o tempo de equilíbrio na resposta do eletrodo para concentrações muito baixas, onde a resposta do eletrodo não é linear. Estudou-se o efeito da variação do pH no potencial do eletrodo na presença de diferentes soluções tampão. Estudou-se a recuperação de fluoreto em presença de cátions interferentes como cálcio, magnésio, ferro, alumínio, zircônio, tório, urânio e terras raras. Verificou-se a habilidade de descomplexação dos tampões em função do tempo de estocagem e verificou-se a precisão e exatidão das medidas.

A abordagem realizada permitiu avaliar os diferentes complexantes, principalmente quanto à capacidade de mascarar interferentes, intervalo dinâmico de operação, tempo de equilíbrio, reprodutibilidade, sensibilidade e limite de detecção.

b) Na segunda, aplicou-se os estudos realizados para a determinação de fluoreto em compostos e efluentes gerados em processos de purificação e reaproveitamento de urânio; em minerais como a dolomita utilizada como filtro para a retenção de HF; em amostras de águas superficiais, potável e de abastecimento público e material particulado provenientes dos filtros de ar. Os resultados foram comparados com os resultados obtidos pela técnica de cromatografia de íons.

1.3 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A determinação de traços de fluoreto em solução, às vezes torna-se uma tarefa difícil devido à necessidade de uma separação prévia dos íons interferentes, pois estes podem formar complexos estáveis com o fluoreto.

A determinação de fluoreto por potenciometria direta com eletrodo íon-seletivo, segue em linhas gerais, os mesmos procedimentos em todos os métodos na literatura. Modificações só são aplicadas quando se tem uma matriz particular como amostra. O que difere na maioria dos métodos é a solução tampão e agentes complexantes usados.

O trabalho pioneiro utilizando eletrodo íon-seletivo de fluoreto foi realizado por Frant e Ross ⁽¹⁴⁾, que descreveram as propriedades do eletrodo e sugeriram o seu uso na determinação do ponto final na titulação do fluoreto.

Frant e Ross ⁽¹⁵⁾ em 1968, iniciaram o uso de soluções tampão, denominadas TISAB (Total Ionic Strength Adjustment Buffer), na determinação de fluoreto em águas de abastecimento público. A solução tampão estudada tinha como objetivo manter a força iônica do meio, manter o pH estável para evitar a interferência dos íons hidroxila e, com a presença de citrato de sódio, complexar Fe^{3+} e Al^{3+} .

Desde então, muitos trabalhos foram realizados, utilizando-se outros complexantes ou mistura dos mesmos em solução tampão.

O levantamento bibliográfico, descrito a seguir, relata quase que exclusivamente a literatura que faz uso de potenciometria direta.

Mc Cann ⁽²²⁾, em 1968, usou citrato trissódico nas determinações de fluoreto, em amostras de esmalte dos dentes, ossos e fosfato de cálcio, para complexar o alumínio e prevenir a precipitação do fluoreto como fluoroapatita ou fluoreto de cálcio. Os resultados obtidos foram comparados com o método espectrofotométrico, empregando SPANDS como reagente colorimétrico. O autor concluiu que os dois métodos são equivalentes.

Crosby e colaboradores ⁽⁸⁾, em 1968, fizeram um estudo comparativo entre cinco métodos espectrofotométricos para a determinação de fluoreto em água potável, no que se refere à reprodutibilidade, sensibilidade, estabilidade dos reagentes colorimétricos, especificidade e efeitos da temperatura. Os resultados foram comparados com os obtidos por titulação e por eletrodo íon-seletivo. A solução tampão, utilizada nas medidas por eletrodo íon-seletivo tinha em sua composição fosfato, citrato e EDTA. O estudo concluiu que o método utilizando eletrodo íon-seletivo mostrou ser o menos susceptível aos íons interferentes e o mais reprodutível.

Baumann ⁽²³⁾, em 1968, descreveu um método potenciométrico para as determinações de fluoreto por eletrodo íon-seletivo no intervalo de 10^{-5} a 10^{-4} M. Utilizou ácido fosfórico para complexar íons metálicos (Al^{3+} , UO_2^{2+} , Fe^{3+} e Th^{4+}) em soluções de cloreto de sódio, nitrato de sódio, hidróxido de sódio, cloreto de lítio. O método foi eficiente, pois o autor conseguiu erro relativo de 10% e o desvio padrão relativo de 5%.

Harwood ⁽²⁴⁾, em 1969, introduziu o uso do complexante ácido 1,2-ciclohexdiaminotetraacético (CDTA) nos TISABs e comparou os resultados com outros TISABs contendo citrato de sódio e EDTA. O autor denominou de TISAB I a solução tampão contendo citrato de sódio, TISAB II com EDTA e TISAB III com CDTA. O trabalho concluiu que o maior interferente na análise de fluoreto é o alumínio. O TISAB I (com citrato) mostrou ser ineficiente para complexar o alumínio, o TISAB II (com EDTA) mostrou ser ainda menos eficiente que o CDTA para complexar o alumínio, enquanto que o TISAB III, com CDTA, foi capaz de complexar o alumínio presente em até 5 mg/L.

Moecken e colaboradores ⁽²⁵⁾, em 1969, descreveram um trabalho por potenciometria direta para a determinação de fluoreto em soluções geradas no reprocessamento do combustível nuclear. O método utilizava trietanolamina para manter a força iônica do meio e manter constante o pH (pH 7) e, acetato de amônio como complexante para as soluções contendo urânio. Através do método da adição de padrão, o autor verificou que em pH 7 a complexação do fluoreto com os íons hidroxila é desprezível. O limite de detecção obtido foi de $1,5 \cdot 10^{-4}$ M de fluoreto para soluções de 1,7M em urânio.

Posteriormente, em 1971, Duff e Stuart ⁽²⁶⁾ utilizaram trietanolamina em presença de ácido cítrico como agente complexante em amostras de ortofosfato de cálcio.

Ke e colaboradores ⁽²⁷⁾, em 1969, realizaram um estudo com citrato e nitrato de sódio para determinar fluoreto em amostras biológicas. Uma

destilação prévia da amostra separa o fluoreto dos interferentes. O método apresentava-se sensível para níveis de até 2ppm de fluoreto, com erro < 0,5%. Posteriormente, Light e Cappuccino ⁽²⁸⁾ utilizaram citrato para determinar fluoreto em cremes dentais e Brian e Margaret Vickery ⁽²⁹⁾ utilizaram o citrato para suprimir os íons interferentes em análise de plantas.

Peters e Ladd ⁽³⁰⁾ , em 1971, determinaram fluoreto em amostras de minérios, vidros e rochas fosfáticas utilizando TISAB com citrato de sódio e TISAB contendo 1M em citrato de sódio e 0,06M em CDTA. A recuperação de fluoreto de amostras contendo de 15 a 20% de Al₂O₃ foi de 83%, enquanto que de amostras contendo de 5 a 10% de Al₂O₃ a recuperação foi de 94% pelo método de medida direta.

Palmer ⁽³¹⁾ , em 1972, determinou fluoreto em amostras de criolita, fluorsilicato de sódio, fluoreto de alumínio e criolita sintética. Utilizou sulfosalicilato de amônio (SSA) e mistura de sulfosalicilato de amônio com EDTA como complexantes. A mistura SSA-EDTA foi utilizada para complexar alumínio, cálcio e sílica. SSA foi aplicado para soluções contendo Fe (III), U(VI), Be, Zr e Ti.

Mac Leod e Crist ⁽³²⁾ , em 1973, usaram CDTA para determinar fluoreto solúvel em amostras provenientes das fábricas de fertilizantes fosfatados e fábricas de alumínio. Warner e Bressan ⁽³³⁾ , no mesmo ano, utilizaram CDTA para determinar fluoreto solúvel em amostras ambientais (água de chuva, neve e aerossóis) em níveis de até 0,28 ppb de fluoreto.

Shiraishi ⁽³⁴⁾ , em 1973, comparou a eficiência e a seletividade na presença de alumínio, de quatro soluções tampão contendo concentrações crescentes de citrato de sódio, em amostras de vidros e rochas fosfatadas. As concentrações de citrato estudadas foram: 0,3g/L (TISAB A), 100g/L (TISAB B), 294g/L (TISAB C) e 294g/L (TISAB D) de citrato, mas sem a adição de NaCl, para as soluções contendo 1,9ppm de fluoreto e 50 ppm de alumínio. A recuperação

de fluoreto foi de 87, 95, 100 e 100% para os TISABs A, B, C e D, respectivamente. Os resultados mostraram-se um pouco melhores para o TISAB C.

Chang e colaboradores ⁽³⁵⁾, em 1974, relataram um estudo, onde determinaram indiretamente urânio, tório e zircônio em ligas de Th-U e U-Zr através da determinação da concentração de fluoreto. Carbonato de amônio foi utilizado como agente mascarante para urânio e salicilato de sódio como agente mascarante para zircônio. Tório e zircônio foram determinados pela diferença entre as concentrações do íon fluoreto antes e depois da reação com tório e zircônio.

Tanikawa e colaboradores ⁽³⁶⁾, em 1975, observaram que Tiron é o mascarante mais efetivo para alumínio nas determinações de fluoreto em amostras de vidro. O trabalho compara soluções contendo Tiron com citrato de sódio, sulfosalicilato de amônio (SSA), tartarato, oxina-5-sulfonato (HQS), acetilacetona, CDTA, oxalato de potássio e manitol. Os autores concluíram que a habilidade dos mascarantes aumenta com o aumento do pH, na faixa de 6,0 a 8,0, exceto para o oxalato.

Manakova e Bausova ⁽³⁷⁾, em 1976, utilizaram uma mistura de citrato de sódio, complexona III, fosfato de sódio e fosfato de potássio para determinar fluoreto em água através do método da adição de padrão.

Kauranen ⁽³⁸⁾, em 1977, estudou a influência da composição de vários TISABs nas análises de fluoreto residual em reagentes. Os TISABs estudados foram TISABs I, II e III, tris (trishidroximetilaminometano) e as misturas dos complexantes: acetato de sódio-ácido cítrico, ácido cítrico-citrato de sódio, ácido tartárico-tartarato de sódio, ácido acético-acetato de potássio, ácido cítrico-citrato de potássio, ácido acético-acetato de amônio e citrato de sódio-acetato de sódio. O trabalho concluiu que o pH em torno de 5 é o pH ótimo para as

determinações de fluoreto. Dos complexantes estudados, citrato mostrou ser o mais eficiente mascarante para alumínio, mas esta habilidade depende da concentração de ligantes. Citrato também foi eficiente para mascarar ferro e magnésio. Tris também mostrou a mesma habilidade em mascarar alumínio em pH 8, embora neste pH ocorra a interferência dos íons hidroxila nas análises de fluoreto para concentrações abaixo de 0,1ppm de fluoreto.

Nicholson e Duff ⁽³⁹⁾, em 1981, analisaram treze composições diferentes de TISABs: TISAB I com citrato de sódio, TISAB II com CDTA, TISAB III M com ácido cítrico, TISAB III M com citrato trissódico, TISAB III M com citrato de amônio, TISAB III 4g Tiron, TISAB III M/10 Tiron, TISAB III M/10 manitol, TISAB III M/10 salicilato, TISAB III M/10 CDTA, TISAB IV com tris, citrato 1 e citrato 2. Os autores observaram que o TISAB empregando CDTA e citrato de amônio foi o mais eficiente em mascarar os interferentes. A porcentagem de recuperação para 1mg/L de fluoreto na presença de até 100mg/L de alumínio e 1000mg/L de magnésio foi de 95%. A melhor temperatura para a determinação de fluoreto, para se obter uma máxima descomplexação, depende das espécies envolvidas e do tampão empregado.

Privalova e colaboradores ⁽⁴⁰⁾, em 1982, apresentaram um método para determinar traços de fluoreto em urânio e seus compostos. Como agente complexante para U (VI) utilizou-se citrato e H₂O₂. Para o intervalo de fluoreto de 500 mg/L a 5000 mg/L, a concentração de H₂O₂ foi de 2M e para baixas concentrações de fluoreto a concentração foi de 1 a 2M. O limite de detecção para o fluoreto foi de 0,095 mg/L.

Tzimou-Tsitouridou e colaboradores ⁽¹⁹⁾, em 1985, estudaram o comportamento do complexante aluminon, presente na solução tampão para a determinação de fluoreto, em amostras de água potável com baixas

concentrações de fluoreto (0,1 a 0,01 mg/L). Concluíram que o TISAB-aluminon atribui alta sensibilidade ao eletrodo para baixas concentrações de fluoreto, atingindo rapidamente o equilíbrio e apresenta grande eficiência na eliminação de interferências catiônicas como Al^{3+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} e Ca^{2+} .

Vila ⁽⁴¹⁾, em 1988, propôs um método que permite a determinação de fluoreto em níveis de até ng.mL^{-1} através de um tratamento matemático de correção da prova em branco em amostras biológicas, utilizando-se os TISABs II e III.

Charbel ⁽⁴²⁾, em 1990, utilizou uma mistura de ácido salicílico e EDTA, em pH 9,4-9,6, para a determinação de fluoreto em águas e efluentes em seus estudos de remoção de fluoreto.

Nagib e Othman ⁽⁴³⁾, em 1992, propuseram um método para determinação simultânea de cloreto, brometo, iodeto e fluoreto, utilizando como detetor o eletrodo íon-seletivo aplicado em análises de injeção em fluxo para análises de água. TISAB II foi recomendado como solução tampão.

Recentemente, Pentari e colaboradores ⁽⁴⁴⁾, em 1991, utilizando eletrodo íon-seletivo, estudaram a cinética de reação entre o fluoreto e vários ácidos aminopolicarboxílicos a partir dos complexantes $\text{Al}^{3+}\text{-F}^-$. Verificou-se que o processo de deslocamento do fluoreto dos complexos alumínio-fluoreto com esses ácidos complexantes é relativamente lento, podendo ser monitorado potenciométricamente.

CAPITULO II

II.1 - CONSIDERAÇÕES GERAIS - FLUORETO NO MEIO AMBIENTE

O flúor ⁽⁴⁴⁾, 17º elemento químico da tabela periódica, é considerado o mais eletronegativo de todos os elementos, não se encontrando livre na natureza e sim na forma de fluoreto.

A distribuição do fluoreto na natureza é muito ampla e em quantidades muito variáveis.

O íon fluoreto é fisiologicamente o mais ativo dos íons e a sua presença no organismo humano pode originar, dependendo da dose ingerida, efeitos benéficos ou prejudiciais. A ingestão diária de alguns miligramas pode trazer efeitos benéficos na prevenção das cáries dentárias enquanto concentrações diárias maiores, durante um longo prazo, podem provocar efeitos nocivos ao esmalte dos dentes e aos ossos, e uma única dose a nível de gramas pode causar efeito agudo ou letal.

O termo "fluoreto" é usado de um modo geral e para todas as formas do elemento quando não há a necessidade de diferenciação entre a forma iônica e molecular ou gasosa e particulada. O termo flúor é utilizado para a forma gasosa elementar F_2 , caso haja uma razão específica, como recomenda a Academia de Ciências dos Estados Unidos (USNAS) ⁽⁴⁵⁾.

Na crosta terrestre, a quantidade do flúor representa 0,065%, correspondendo ao décimo terceiro elemento, sendo de 5 a 10 vezes mais abundante que o cobre e o zinco. Normalmente está na forma de fluoretos insolúveis, como nos minerais fluorita ou fluorospar (CaF_2), criolita (Na_3AlF_6) e fluoroapatita [$Ca_{10}(PO_4)_6F_2$].

Os principais produtores da fluorita são os Estados Unidos, México e China, juntamente com países europeus como Itália, Alemanha, Espanha, França e Inglaterra ⁽¹⁾.

A disponibilidade de fluoreto nas rochas e solos prevalece em regiões vulcânicas, ativas ou não. Além da contribuição natural do fluoreto ao ecossistema, há também a contribuição de diversas indústrias que manipulam essas formas insolúveis.

A fluorita, por exemplo, é usada na fabricação do aço, na manufatura de vidros opalescentes, na esmaltação de utensílios de cozinha e na preparação de ácido fluorídrico. A criolita tem seu principal uso como matéria prima na fabricação de alumínio, além de ser usada na produção de sais de sódio de certos vidros e porcelanas e, para a limpeza de superfícies metálicas. A fluoroapatita é usada na produção de fósforo elementar, ácido fosfórico e fertilizantes fosfatados ⁽⁴⁷⁾.

A concentração de fluoreto no solo apresenta uma variação muito grande pois, depende de diversos fatores como a formação geológica, o uso de fertilizantes fosfatados e pesticidas, água de irrigação, deposição de gases e partículas ou indústrias que manipulam compostos de flúor.

II.1.1 - FLUORETO EM ÁGUAS

A ocorrência natural de fluoreto em águas subterrâneas ou superficiais depende da formação geológica da área e de fatores químicos e físicos de onde se localiza. O lençol freático, em proximidade a rochas fosfáticas ou minerais que contenham fluoreto, ou rejeitos vulcânicos, pode apresentar elevadas concentrações de fluoreto.

A concentração de fluoreto em água potável varia de 0,01 a 0,3 mg/L. Em águas subterrâneas, a concentração varia de <1 até 25 mg/L. Na água do mar, a concentração média de fluoreto é 1,3 mg/L ^(48, 49).

A Tabela 1 apresenta os valores das concentrações de fluoreto (em mg/L) encontrados em águas subterrâneas de alguns municípios do estado de São Paulo. De acordo com o Departamento de Águas e Esgoto do Estado de São Paulo (DAEE) ⁽⁵⁰⁾ a concentração de fluoreto, para os diversos poços, varia de 2,1 a 17,6 mg/L.

As indústrias também contribuem para o aumento de fluoreto nas águas dos rios e lagoas, onde são despejados os efluentes líquidos.

Em 1982, a USPHS ⁽⁵¹⁾ (Serviço de Saúde Pública dos Estados Unidos) estabeleceu os padrões de água, considerando os limites máximos e mínimos de fluoreto e levando em conta a média anual de temperatura, como apresentado na Tabela 2.

Tabela 1 - Concentração de fluoreto em águas subterrâneas do Estado de São Paulo ⁽⁵⁰⁾

Município	Poço (No.)	Conc. F ⁻ (mg/L)
Riolândia	6/03	8,20
Sta. Albertina	13/14	4,40
Barretos	58/21	2,50
Coroados	91/11	5,00
Itápolis	140/05	2,20
Sto. Expedito	153/04	4,40
Queiroz	158/07	4,40
Arealva	163/07	3,00
Pres. Prudente	177/82	11,60
Pres. Prudente	177/82	10,50
Pres. Prudente	177/82	13,30
Pres. Prudente	177/82	9,80
Leme	193/02	7,10
Leme	193/16	3,50
Teod. Sampaio	200/06	9,20
Rio Claro	247/07	6,60
Rio Claro	218/04	2,10
Araras	220/22	2,68
Piracicaba	246/10	3,60
Piracicaba	247/21	4,90
Cosmópolis	249/11	5,60
Jaguariuna	249/36	6,40
Anhembi	273/03	10,40
Conchas	274/05	8,57
Campinas	277/60	3,90
Bofete	297/06	17,60
Pereiras	298/02	8,00
Pereiras	298/02	3,20
Pereiras	298/12	5,14
Pereiras	298/13	6,80
Campo Limpo	302/278	2,50
Taubaté	307/01	2,50
São Paulo	343/2541	8,90
São Paulo	343/2659	2,60
São Paulo	343/3046	4,40
Carapicuíba	342/921	2,10
Cubatão	363/10	2,20
Colômbia	371/03	2,40

Tabela 2 - Limites recomendados para a concentração de fluoreto em função da temperatura média local ^(49, 50)

Temperatura média (°C)	Limites para Fluoreto (mg/L)		
	inferior	ótimo	superior
10,0 - 12,1	0,9	1,2	1,7
12,1 - 14,6	0,8	1,1	1,5
14,7 - 17,7	0,8	1,0	1,3
17,8 - 21,4	0,7	0,9	1,2
21,5 - 26,2	0,7	0,8	1,0
26,3 - 32,5	0,6	0,7	0,8

II.1.2 - FLUORETO NO AR

A quantidade de fluoreto no ar está associada basicamente a dois fatores: a atividade humana através da emissão dos efluentes industriais e através dos vulcões, que são responsáveis por grande parte do fluoreto na atmosfera.

As principais fontes industriais de emissão de fluoreto na atmosfera são as indústrias de aço, tijolos, cimento, alumínio, fertilizantes, vidros e compostos do flúor. Também os fluorocarbonos (CFCs), principalmente CF_2Cl_2 e $CFCl_3$, tem sido liberados em grande quantidade na atmosfera em consequência de seu uso como refrigerantes e propelentes em aerossóis. Estes compostos podem permanecer na atmosfera por 40 a 150 anos.

Através de um mecanismo de fotodissociação dos clorofluorometanos na estratosfera, ocorre a liberação do radical cloro, que ataca e destrói a camada de ozônio, permitindo a passagem de radiação ultravioleta⁽⁵²⁾.

Atualmente, com a preocupação da preservação ambiental, o uso dos CFCs é restrita.

II.1.3 - FLUORETO EM ALIMENTOS E BEBIDAS

A concentração de fluoreto em alimentos e bebidas depende de vários fatores, sendo que o principal fator está relacionado diretamente com o tipo de solo e o tipo de fertilizante e defensivos agrícolas utilizados em seu cultivo.

O fluoreto está presente nos cereais, nas frutas e vegetais.

As plantas são mais sensíveis ao fluoreto do que a outros poluentes existentes no ar. Por esta razão, a análise de fluoreto em plantas é usada para se estudar a poluição do ar.

A clorose, necrose, distorções das folhas e má formação das flores e frutos são alguns efeitos que o fluoreto pode provocar nas plantas. A

suscetibilidade das plantas ao fluoreto depende não só da espécie, mas também da forma de fluoreto.

Os frutos do mar e peixes são ricos em fluoreto. O cálcio presente nos peixes concentra o fluoreto nos ossos e nas partes externas⁽⁵³⁾.

Dentre os produtos industrializados que contém fluoreto, os chás, possuem uma concentração de fluoreto na faixa de 30 a 40 mg/L, cremes dentais com cerca de 1500 ppm, bochechadores com 230 a 900 mg/L⁽⁵⁴⁾.

A Tabela 3 apresenta o nível de concentração de fluoreto em alguns alimentos e bebidas⁽⁵⁵⁾.

Como podemos observar, é praticamente impossível determinar a quantidade de fluoreto ingerida por uma pessoa através dos alimentos. Devemos lembrar que, além de produtos naturais, existem os industrializados como os cremes dentais (1500 mg/L de fluoreto), os bochechadores (230 - 290 mg/L de fluoreto), vitaminas e as aplicações tópicas de flúor nos dentes⁽⁵⁴⁾.

II.1.4 - EFEITO DO FLUORETO NOS SERES HUMANOS^(45, 53)

O fluoreto pode ser assimilado pelo organismo humano através da ingestão, inalação e / ou absorção (contato local).

A inalação e a absorção, salvo raras exceções, acontecem quase que exclusivamente por exposição ocupacional ou acidental. A ingestão ocorre através de alimentos, bebidas, águas de abastecimento, cremes dentais, etc.

O fluoreto ingerido ou inalado se difunde através dos tecidos celulares do corpo e aloja-se nos ossos e dentes ou é eliminado pelos rins.

O fluoreto urinário é usado como indicador biológico para verificar a exposição ocupacional ao fluoreto⁽²⁰⁾. Unhas e cabelo podem ser empregados como indicadores no caso de longa exposição ao fluoreto.

O fluoreto pode provocar, dependendo do tempo e da frequência de exposição, intoxicação crônica ou aguda. O efeito tóxico crônico, conhecido como fluorose, causa anomalias ou imperfeições, provocando reumatismo permanente e osteoporose. A intoxicação aguda ocorre quando há uma breve exposição a

uma alta concentração de fluoreto, podendo provocar náuseas, vômitos, diarréias, dores abdominais etc.

O constituinte principal do esmalte dos dentes é a hidroxiapatita ($\text{Ca}_2\text{OH}(\text{PO}_4)_3$). Em presença de íons fluoreto, esta é convertida em fluoroapatita ($\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$), mais dura e resistente porém, concentrações maiores que 2 mg/L de fluoreto (presente em água) provocam o escurecimento dos dentes.

Tabela 3 - Concentração média de fluoreto em alimentos de origem animal, vegetal e em bebidas ⁽⁵⁵⁾.

Alimento	conc. Fluoreto (mg/L)
Arroz integral	21,2
Arroz	0,2 - 10,7
Trigo integral	0,2 - 1,4
Trigo branco	0,1 - 0,9
Centeio	0,41 - 7,1
Cevada	0,4 - 4,8
Aveia	0,18 - 0,78
Batata	0,12 - 2,9
Cenoura	0,19 - 0,60
Alface	0,18 - 0,42
Espinafre	0,44 - 6,4
Maçã	0,61 - 0,64
Pêra	1,07 - 1,11
Laranja	0,31 - 0,41
Chá em folha	3,2 - 400
Café	0,2 - 1,6
Vinho branco	0,20 - 1,7
Vinho tinto	0,08 - 0,94
Cerveja	0,2 - 1,2
Carne de vaca	0,20 - 2,00
Carne de porco	0,20 - 1,00
Ovos	1,2
Leite	0,08 - 0,22
Queijo	1,22
Manteiga	1,50
Bacalhau	3,73 - 4,34
Cavala	3,19 - 3,89
Camarão	2,27 - 2,53
Lagosta	1,19 - 2,18
Marisco	0,3 - 1,5

A fluorose dentária, provocada por uma alta concentração de íons fluoreto no organismo, causa manchas amareladas nos dentes e até deformações, dependendo da concentração de fluoreto ingerida durante o tempo de formação dos dentes.

A fluorose em sua forma mais benigna é caracterizada por pequenos pontos opacos e esbranquiçados que aparecem distribuídos irregularmente na superfície dos dentes. Conforme o efeito se torna acentuado, a moléstia se estende e as manchas mudam a cor desde o cinza até o negro. Nos casos mais agudos ocorre a calcificação grave, que tem como resultado o desgaste do esmalte dos dentes, assim como a aparição de osteoclerosi, fluorosi anguilosante, alterações tiroidianas, retardo no crescimento etc.

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

A contribuição do fluoreto ao homem pode ocorrer através de diversas fontes porém o efeito fisiológico mais importante corresponde aos fluoretos solúveis ingeridos através da água potável, que são absorvidos quase que em sua totalidade pelo organismo.

Outras fontes de flúor para o homem, além da água potável, são os alimentos, pó ou poeira, medicamentos etc. A literatura considera que para pessoas entre 1 e 12 anos de idade, a água deve cobrir aproximadamente 94% do total de fluoreto e o restante deve provir da alimentação.

Os efeitos da toxicidade do fluoreto são altamente influenciados pelo estado físico e nutricional de cada indivíduo, podendo-se acentuar ou não esses efeitos. Os padrões de água potável estabelecidos pela USPHS (Serviço de Saúde Pública dos Estados Unidos), que leva em conta as características geofísicas e climáticas, e também a atual legislação brasileira, estabeleceram que a concentração de fluoreto não deve exceder a média de 1 mg/L⁽⁵⁶⁾.

II.2 - MÉTODOS PARA DETERMINAÇÃO DE FLUORETO

Na literatura são descritos vários métodos para a separação e determinação de íons fluoreto ⁽⁷⁻¹¹⁾, tais como métodos gravimétricos, titulométricos, colorimétricos, potenciométricos, condutométricos e cromatográficos. A maioria destas técnicas apresenta alguns fatores desfavoráveis, tais como, grande número de interferentes, baixa sensibilidade e tempo longo de análise. Medidas da absorção do íon fluoreto na região do ultravioleta também são usadas.

Os métodos que mais se destacam na literatura para análises de rotina são os métodos espectrofotométricos, a cromatografia de íons e o potenciométrico com eletrodo íon-seletivo ^(8, 57-59).

II.2.1 - MÉTODOS ESPECTROFOTOMÉTRICOS

Os métodos espectrofotométricos baseiam-se na formação de complexos estáveis formados entre alguns cátions metálicos específicos. A maioria dos métodos espectrofotométricos depende da ação do fluoreto sobre um complexo organometálico ^(12, 60 - 62).

Os complexantes mais utilizados são:

- Alizarina Red S
- Eriocromo cianina R
- SPANDS (sal trissódico do ácido 4,5-dihidróxi-3(p-sulfofenilazo)2,7-naftaleno dissulfônico)

A alizarina red S forma com o íon lantânio um complexo estável de coloração amarela. A faixa linear de resposta está entre 0,05 a 1,0 mg/L de fluoreto. Alumínio e ferro são considerados sérios interferentes.

O complexante eriocromo cianina R foi proposto por Megregian ⁽¹²⁾ para ser aplicado na determinação espectrofotométrica de fluoreto em destilados de amostras ambientais, substituindo o método por titulação com tório. Este método denominado Megregian-Maler, consiste em medir a concentração de

fluoreto através da descoloração do complexo Zr-eriocromo cianina R pelos íons fluoreto. O método sofre a influência de íons sulfato e obedece a lei de Beer no intervalo de concentração de fluoreto de 0,00 a 1,40 mg/L.

O método Zr-SPANDS, introduzido por Bellack e Schoube ⁽⁶¹⁾, baseia-se também na determinação espectrofotométrica de fluoreto através da diminuição da absorbância. A reação com os íons fluoreto é imediata e estável. O método foi proposto para substituir os métodos fotométricos que exigiam um longo tempo de espera para a formação dos complexos.

A técnica foi aplicada diretamente em amostras de água sem qualquer tratamento prévio, com concentração de fluoreto no intervalo de 0,00 a 1,40 mg/L.

A Tabela 4 apresenta uma comparação entre as possíveis interferências entre esses métodos.

Tabela 4 - Causas de interferências entre os diversos métodos espectrofotométricos para a análise de fluoreto ⁽⁶²⁾

	Scott-Sanchis		Megregian-Maler		SPADNS	
Alcalinidade	400 *	(-)	325	(-)	5.000	(-)
Al ³⁺	0,25	(-)	0,2	(-)	0,1	(-)
Cl ⁻	2.000	(-)	1.800	(-)	7.000	(+)
Fe ³⁺	2	(-)	5	(+)	10	(-)
PO ₄ ³⁻	5	(-)	5	(+)	16	(+)
SO ₄ ²⁻	300	(-)	400	(+)	200	(+)
Cloro	deve	ser	eliminado	com	arsenito	
Cor e turbidez	deve	ser	eliminado			

* Os números indicam a concentração de cada substância que interfere em mg/L, para produzir um erro de + ou - 0,1mg/L em uma concentração de 1,0mg/L de fluoreto

II.2 - CROMATOGRAFIA DE ÍONS

A cromatografia de íons (IC) ^(63, 64) é uma técnica sensível e seletiva para a separação, detecção e quantificação de uma ou mais espécies iônicas em solução, tais como F^- , Br^- , Cl^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , NO_2^- e NO_3^- .

Baseia-se no fenômeno da troca iônica, podendo-se usar uma coluna simples (coluna analítica) ou duas colunas, sendo uma analítica e a outra supressora.

Atualmente, nos equipamentos mais modernos, que utilizam detecção por condutividade, são utilizados sistemas supressores em substituição à coluna supressora.

A função da supressão é diminuir quimicamente a condutividade dos íons do eluente (supressão do sinal de fundo) que saem da coluna analítica ou separadora e, ao mesmo tempo, converter as espécies de interesse numa forma mais condutora.

A amostra contendo os ânions a serem determinados é injetada no topo da coluna analítica e, com o auxílio de um eluente, é percolada através da resina de troca iônica. Os ânions de interesse são separados com base em suas afinidades relativas frente ao trocador fortemente básico. Em seguida, os ânions separados são direcionados para um trocador catiônico fortemente ácido ou membrana catiônica. No sistema supressor os ânions são convertidos em suas formas ácidas, detectados e identificados com base nos tempos de retenção frente a um padrão. A quantificação é feita pela medida da área ou altura do pico.

A determinação de fluoreto por cromatografia de íons sofre muitas interferências com relação a compostos orgânicos, geralmente presentes em amostras ambientais, e ao íon cloreto, causando uma diminuição da precisão da medida. Técnicas especiais como diluição da amostra no eluente, ou a utilização de gradiente de eluição são aplicadas para diminuir ou minimizar essas interferências.

Pires e Abrão⁽²¹⁾ aplicaram a cromatografia de íons para determinação de fluoreto e outros ânions em ácido fosfórico industrial, utilizando EDTA como complexantes para cátions. Os autores observaram boa

concordância entre os resultados obtidos por eletrodo íon-seletivo e os resultados obtidos por cromatografia de íons.

Estudos recentes aplicados a cromatografia de íons para determinação de ânions em água potável de 19 distritos da cidade de São Paulo⁽⁶⁴⁾, mostraram através de testes estatísticos, que o método é preciso (<2%) e exato, apresentando um limite de detecção para fluoreto de 0,05 mg/L.

II.2.3 - MÉTODO POTENCIOMÉTRICO (ELETRODO ÍON-SELETIVO)

O termo eletrodo íon-seletivo é empregado para uma faixa de eletrodos de membrana que respondem seletivamente a uma ou mais espécies iônicas na presença de várias outras.

Por membrana entende-se, neste caso, como uma camada fina de material condutor elétrico que separa duas soluções através da qual se desenvolve um potencial.

Uma propriedade comum a todos os materiais que constituem a membrana é a capacidade de, quando postos em contato com uma solução eletrolítica contendo íons apropriados, produzir rapidamente uma mudança de equilíbrio, ou um processo de troca, através da junção de fases.

Desde a introdução do eletrodo íon-seletivo de fluoreto⁽¹³⁾, muitos trabalhos tem sido desenvolvidos, reexaminados e sempre modificados, com objetivo de obter resultados mais sensíveis.

A potenciometria direta utilizando eletrodo íon-seletivo é uma das técnicas mais utilizadas para a determinação de fluoreto.

O eletrodo íon-seletivo de fluoreto tem uma grande aplicação no campo da química analítica por apresentar algumas vantagens quando comparado com outros métodos analíticos para determinação de fluoreto:

- são portáteis
- não afetam a solução estudada
- são adequados para determinações diretas
- podem ser usados como sensores em titulações potenciométricas
- permitem uma análise rápida
- são simples e de fácil manuseio
- são menos susceptíveis a interferentes do que os métodos espectrofométricos
- baixo custo

CAPÍTULO III

III.1 - CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE ELETRODO ÍON-SELETIVO

Todos os eletrodos específicos, atualmente em uso, têm seu funcionamento baseado em termos de potenciais de membrana e o eletrodo de vidro utilizado para medidas de pH, foi considerado o primeiro eletrodo a usar vidro como membrana.

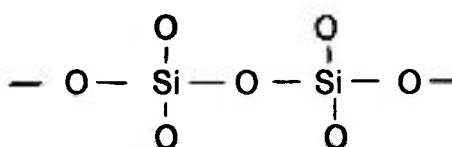
Potenciais de membrana ocorrem sempre que uma membrana semipermeável a determinadas espécies iônicas separa duas soluções eletrolíticas distintas. Em certos casos, a semipermeabilidade da membrana existe simplesmente em consequência da diferença de dimensão entre os poros da membrana e o diâmetro médio de determinados íons e moléculas. Em outros casos, certos íons estão ligados tão fortemente às macromoléculas que constituem a membrana que não podem transpor a interface membrana-solução externa.

Tais íons ocorrem em trocadores iônicos na forma de grupos ionizáveis ligados à estrutura macromolecular do trocador iônico, através de ligações covalentes. Os eletrodos íon-seletivos podem ser classificados de acordo com o tipo de membrana que é utilizada em sua fabricação:

- eletrodos com membrana de vidro;
- eletrodos com membrana sólida;
- eletrodos com membrana líquida;
- eletrodos com membrana heterogênea;
- eletrodos com membrana permeável a gases.

III.2 - ELETRODOS COM MEMBRANA DE VIDRO

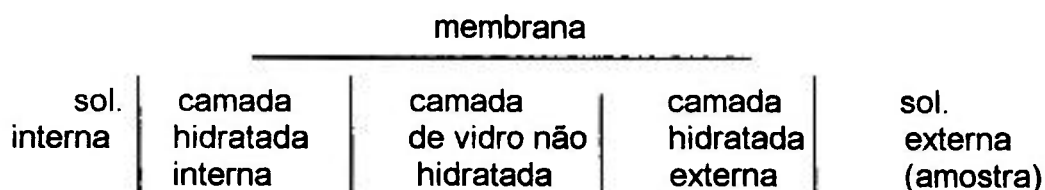
Os eletrodos com membrana de vidro ou eletrodos de vidro do tipo pH, são na maioria das vezes constituídos por $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ onde cada átomo de silício se encontra no centro de um tetraedro formado por átomos de oxigênio. Cada átomo de silício é ligado a quatro átomos de oxigênio e, cada átomo de oxigênio é ligado a dois de silício.



Entretanto, existem alguns átomos de oxigênio não ligados a átomos de silício provocando um buraco no espaço não utilizado pelo silício. Nas membranas usadas nos eletrodos de vidro, esses buracos são ocupados pelos íons sódio. Dessa forma, o vidro possui algumas "posições" negativas nos átomos de oxigênio parcialmente ligados, pelas quais os íons de sódio se movimentam.

Essa movimentação de íons entre a membrana e a solução, provocada pela troca de íons H^+ da solução por íons Na^+ da membrana, estabelece um potencial de junção de fases nas interfaces da membrana.

A estrutura dos eletrodos de vidro, de maneira geral, pode ser representado da seguinte forma:



III.3 - ELETRODOS COM MEMBRANA SÓLIDA

Eletrodos com membrana sólida ^(14, 65) são os eletrodos que utilizam membrana de sais inorgânicos insolúveis, obtidos por cortes em monocristais iônicos ou aquecimento de sais iônicos sob pressão. Dentre estes tipos de eletrodos, destaca-se o eletrodo de fluoreto.

O sal iônico utilizado para se obter as lâminas delgadas deve apresentar as seguintes características: ser praticamente insolúvel e quimicamente inerte na solução amostra e apresentar uma razoável condutividade iônica à temperatura ambiente.

Para a fabricação do eletrodo íon-seletivo de fluoreto, Ross ⁽¹⁴⁾ utilizou monocristais de fluoreto de lantânio (III), que são praticamente insensíveis a outros ânions que não o fluoreto, permitindo uma determinação rápida e simples de fluoreto em soluções.

Os eletrodos com membrana sólida são extremamente seletivos e situam-se entre os melhores eletrodos existentes no mercado.

III.4 - ELETRODOS COM MEMBRANA LÍQUIDA

Esse tipo de eletrodo é baseado no princípio da extração com solvente usando um trocador iônico líquido (insolúvel em água) em solução num solvente orgânico também insolúvel em água.

O trocador iônico e o seu solvente podem ser "presos" numa matriz plástica adequada, e o eletrodo denominado como de membrana semi-rígida.

Um exemplo de eletrodo com membrana líquida foi proposto por Ross ⁽⁶⁶⁾ para determinar a atividade de íons cálcio em amostras biológicas. Esse eletrodo possui como membrana uma solução de di-n-decil-fosfonato de cálcio em di-n-octil-fosfonato. É praticamente insensível a íons sódio e potássio e comporta-se nernstianamente dentro do intervalo útil de 10^0 a 10^{-5} M.

III.5 - ELETRODOS COM MEMBRANA HETEROGÊNEA

Os eletrodos com membrana heterogênea são os eletrodos específicos cuja membrana é constituída por um sal praticamente insolúvel em água, disperso em uma matriz orgânica. Compostos como parafina, cloreto de polivinil, poliestireno, polietileno e borracha de silicone têm sido utilizados na fabricação da matriz onde o sal de interesse é disperso ⁽⁶⁷⁾.

Pungor e colaboradores ⁽⁶⁸⁾ demonstraram a funcionalidade de eletrodos específicos para halogenetos, dispersando haletos de prata não estequiométricos em uma matriz de borracha de silicone.

III.6 - ELETRODOS COM MEMBRANA PERMEÁVEL A GASES

Nóbrega e colaboradores ⁽⁶⁹⁾ definiram este tipo de eletrodo como sendo uma célula galvânica constituída por um eletrodo seletivo e um eletrodo de referência imersos em uma determinada solução, separada da solução amostra por uma membrana permeável a gases.

Pode-se obter um eletrodo de CO_2 , imergindo-se um eletrodo de vidro e um eletrodo de calomelano saturado em uma solução que contenha um dispositivo provido de uma parede permeável a CO_2 . Quando posto em contato com uma solução aquosa contendo este gás como soluto, o gás se difundirá através da membrana e induzirá uma variação de pH na solução contida no eletrodo. Esta variação de pH é correlacionada com a concentração, atividade ou pressão parcial de CO_2 na amostra.

III.7 - SELETIVIDADE DO ELETRODO ÍON-SELETIVO ^(68, 70)

O sistema que incorpora o eletrodo seletivo é constituído de duas soluções, separadas por uma membrana íon-sensível, nas quais se encontra

imerso um eletrodo de referência. O eletrodo seletivo é formado então por um eletrodo de referência, uma solução padrão de referência que contém uma atividade constante a ser medida e da membrana sensível.

A força eletromotriz (fem) da célula é dada por:

$$E = E_{ri} + E_{mi} + E_{me} + E_j + E_{re} \quad /1/$$

onde os potenciais de referência interna e externa (E_{ri} e E_{re}), de junção líquida (E_j) e da membrana interna do eletrodo (E_{mi}) podem ser tomados como constante do sistema, variando somente a atividade a_n e, conseqüentemente, o potencial da membrana externa E_{me} . Portanto, a equação anterior pode ser escrita como:

$$E = E_0 + E_{me} \quad /2/$$

O eletrodo íon-seletivo obedece a equação de Nerst:

$$E = E_0 \pm 2,3 RT / nF \log a_n \quad /3/$$

onde "R" é a constante universal dos gases, "T" é a temperatura na escala Kelvin, "F" é a constante de Faraday, "n" é a carga do íon e a_n a atividade do íon em solução. O fator $2,3 RT / nF$ torna o sinal positivo para cátions e negativo para ânions e representa a inclinação teórica (S) ou Fator de Nernst. A inclinação de Nernst depende da força iônica do meio, da temperatura e da carga do íon para qual o eletrodo responde seletivamente.

Os eletrodos íon-seletivos existentes não reagem especificamente à presença de apenas um íon. Geralmente um eletrodo sensível a um determinado íon não ignora totalmente os demais íons presentes na solução.

O conceito de seletividade do eletrodo pode ser entendido e expresso quantitativamente através de uma equação geral:

$$E = E_0 \pm 2,3 RT / nF \ln (a_n + k_{nm} a_m) \quad /4/$$

onde, " K_{nm} " representa o coeficiente de seletividade, " m " a carga, " a_n " e " a_m " são as atividades dos íons " n " em relação ao íon " m " (interferente).

A interferência devida ao íon " m " na medida do potencial referente principalmente ao íon " n " será determinada pelo produto $(k_{nm}) \cdot (a_m)$.

Quanto menor for o valor de " k_{nm} ", menor a interferência e mais eficiente será o eletrodo a responder somente ao íon " n ".

Essa equação é considerada uma norma geral para os eletrodos de comportamento ideal.

III.8 - ELETRODO ÍON-SELETIVO DE FLUORETO

O eletrodo íon-seletivo de fluoreto consiste de uma membrana sensível ao íon, selada por um tubo plástico, que contém o eletrodo de referência e a solução interna

A membrana consiste de um cristal de LaF_3 , dopado com európio (Eu^{2+}). O eletrodo interno é de prata-cloreto de prata, imerso em uma solução interna selada de NaCl/NaF .

O eletrodo pode ser descrito como:



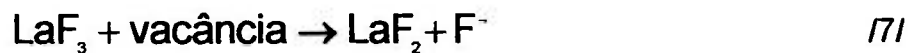
Uma das faces da membrana encontra-se em contato com a solução de referência interna e a outra encontra-se em contato com a amostra.

Desse modo a célula eletroquímica pode ser descrita como:



Os íons fluoreto são espécies capazes de fazer o transporte de cargas elétricas através do cristal de LaF_3 . Quando o eletrodo está em contato com uma solução externa contendo íons fluoreto, ocorre uma diferença de potencial entre as duas soluções.

A membrana de cristal de fluoreto de lantânio é considerada um eletrólito sólido do ponto de vista da condutividade, pois permite a mobilidade dos íons de fluoreto no retículo cristalino. A condutividade é de $10^{-7} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ a 25°C e o íon fluoreto é o carregador de carga, segundo o mecanismo⁽⁷¹⁾:



O eletrodo ion-seletivo obedece a equação de Nernst.

Na realidade, o que se determina através do eletrodo íon seletivo é a atividade termodinâmica:

$$a = \gamma \cdot c \quad /8/$$

onde "a" é a atividade do íon, "c" é a concentração, "γ" é o coeficiente de atividade. "γ" depende da força iônica, temperatura e carga do íon a ser medido.

O coeficiente de atividade é dado por uma variação da equação de Debye-Hückel:

$$\log \gamma = \frac{-Az^2 \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} \quad /9/$$

onde "A" é a constante para meio aquoso a 25°C (0,511), "z" é a carga do íon e "μ" é força iônica expressa por:

$$\mu = \frac{1}{2} \sum c \cdot z^2 \quad /10/$$

onde "c" e "z" são, respectivamente, concentração e carga de cada espécie em solução.

A equação abaixo mostra que a concentração de íons fluoreto pode ser interpretada como medida da atividade desse íon, se o pH e o coeficiente de atividade forem ajustados para valores ótimos e constantes:

$$c_{F^-} = a_{F^-} / \gamma_{F^-} = \left(1/a_{H^+}\right) \left(\gamma_{HF} / \gamma_{F^-}\right) (c_{HF}) K_m \quad /11/$$

Na prática, o que se faz, é adicionar a todas as soluções (padrão e amostra) eletrólitos suficientes para encobrir a variação que ocorre na força iônica. Com o ajuste desta solução através de soluções tampão denominadas TISAB (Total ionic Strength Adjustment Buffer) calibra-se toda a célula.

Nas calibrações do eletrodo, E versus $\log a_n$, obtém-se uma reta cuja inclinação desvia do valor teórico de Nernst (59,16 mV) para cada variação da potência de dez na atividade iônica, isto é:

$$E_1 = E_0 + S \log a_1 \quad (\text{para soluções com atividade } 1) \quad /12/$$

$$E_2 = E_0 + S \log a_2 \quad (\text{para soluções com atividade } 10) \quad /13/$$

$$\Delta E = E_1 - E_2 = S \log a_1 / a_2 = S \log 10 = S \quad /14/$$

Para uma temperatura de 25 °C,

$$\Delta E = S = 59,16 \text{ mV} \quad /15/$$

Koryta ⁽⁷¹⁾ apresentou um resumo sobre eletrodos íon-seletivos de fluoreto e suas aplicações em vários tipos de materiais e soluções como: análises inorgânicas em minerais, rochas e substâncias orgânicas, análises ambientais em água do mar, materiais biológicos, bebidas e plantas. Discutiu também o uso do eletrodo de fluoreto em aplicações termodinâmica e cinética, como a determinação de constantes de estabilidade e produtos de solubilidade de diversos complexos.

Apesar de existir uma vasta literatura que faz uso de uma grande quantidade de agentes complexantes, não existe uma comparação efetiva entre a

seletividade, sensibilidade, custo e otimização sobre a aplicação desses complexantes.

O principal objetivo desse trabalho é comparar o comportamento dos agentes complexantes mais citados e utilizados na literatura e estabelecer a otimização da medida do íon fluoreto frente a vários interferentes.

CAPITULO IV

IV.1 - COMPLEXOS - CONSIDERAÇÕES GERAIS

O termo complexo ⁽⁷²⁾ é utilizado para designar os compostos formados através da combinação de espécies químicas. Os íons inorgânicos simples e as moléculas como NH₃ e H₂O formam ligantes monodentados pois ocupam um dos espaços disponíveis em torno do íon central. Existem também ligantes bidentados, tridentados e tetradentados. Estes ligantes polidentados formam complexos denominados, na maioria das vezes, de quelatos, de origem grega, que significa pinça do caranguejo.

A estabilidade dos íons complexos é expressa quantitativamente por meio da constante de estabilidade.

Uma reação pode gerar um complexo definido pela equação geral:



Para simplificar, as cargas das espécies são omitidas

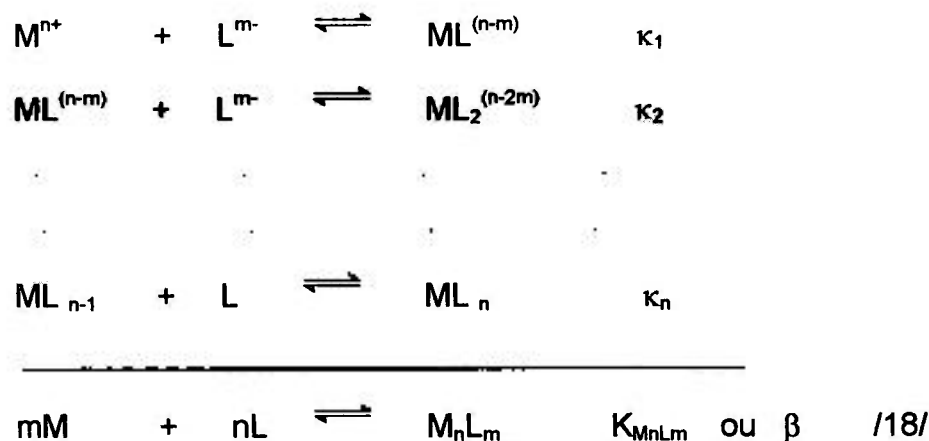
Quanto maior a constante de estabilidade, mais estável é o complexo e menor será sua tendência em se dissociar.

A constante de estabilidade (ou de formação) $K_{M_mL_n}$ do complexo M_mL_n é dada por:

$$K_{M_mL_n} = [M_mL_n] / [M]^m [L]^n \quad /17/$$

O valor dessa constante caracteriza quantitativamente o equilíbrio em solução dos compostos complexos.

Na realidade, a formação dos complexos se processa em vários estágios e o equilíbrio da reação é determinado pelas várias constantes que envolvem cada estágio:



onde:

$\kappa_1, \kappa_2, \dots$ e κ_n são as constantes de estabilidade intermediárias das reações de complexação. Em geral, $\kappa_1 > \kappa_2 > \dots > \kappa_n$.

A constante de estabilidade pode ser representada pela constante de estabilidade global k_n :

$$K_n = \kappa_1 \cdot \kappa_2 \cdot \dots \cdot \kappa_{n-1} \cdot \kappa_n \quad /19/$$

IV.2 - FLUORETO - COMPLEXOS E AFINIDADES

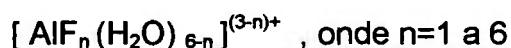
Por ser extremamente reativo, o flúor elementar só foi isolado em 1886 ⁽¹⁾. Devido as suas propriedades peculiares, isto é, altamente oxidante e possuir grande habilidade para formar flúor-complexos, o flúor reage com todos os elementos químicos, exceto hélio, argônio e xenônio. Sua química é caracterizada por um único estado de oxidação.

Metais que formam cátions grandes e de pequena carga, constituem os fluoretos iônicos, isto é, fluoretos com retículos tridimensionais. Fluoretos de lítio, fluoretos dos metais alcalinos terrosos e fluoreto de terras raras são pouco solúveis em água.

Na Tabela 5 apresentam-se as constantes de estabilidade (ou de formação) do íon fluoreto com diferentes metais ⁽⁷³⁾.

Muitos cátions pequenos e carga elevada formam complexos mais estáveis com o íon fluoreto do que os demais haletos o fazem.

O alumínio forma uma série de complexos com o íon fluoreto: AlF_2^{2+} , AlF_2^+ , AlF_4^- , AlF_5^{2-} e AlF_6^{3-} . De um modo geral,



A concentração total do íon fluoreto combinado com o alumínio é expressa como:

$$[\text{F}] = [\text{AlF}] + 2 [\text{AlF}_2] + \dots + 6 [\text{AlF}_6] \quad /20/$$

para simplificar, as cargas foram omitidas.

A equação acima pode ser escrita como:

$$[\text{F}] = [\text{Al}] (\beta_1 [\text{F}] + 2 \beta_2 [\text{F}]^2 + \dots + 6 \beta_6 [\text{F}]^6) \quad /21/$$

Pesquisadores ⁽⁷⁴⁾ atribuem que a interferência do alumínio nas determinações de fluoreto é devida à formação de espécies solúveis de fluoro-alumínio e essa influência só pode ser minimizada por:

- a) isolamento do fluoreto como produto volátil (microdestilação),
- b) remoção química do alumínio (extração com solvente com solução a 10% de 8-quinolina),
- c) decomposição dos complexos AlF_x .

Tabela 5 - Constantes de estabilidade dos íons fluoreto com diversos metais ⁽⁷³⁾

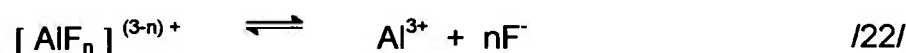
Elemento	Complexo	log β
Zr	ZrF_3^{3+}	8,80 (25°C)
	ZrF_2^{2+}	16,12
	ZrF_3^+	21,94
Th	ThF^{3+}	7,65 (25°C)
	ThF_2^{2+}	13,46
	ThF_3^+	17,97
U	UO_2F^+	4,59 (20°C)
	UO_2F_2	7,93
	$UO_2F_3^-$	10,47
	$UO_2F_4^{2-}$	11,84
Al	AlF^{2+}	6,13 (20°C)
	AlF_2^+	11,15
	AlF_3	15,00
	AlF_4^-	17,75
	AlF_5^{2-}	19,37
	AlF_6^{3-}	19,84
Fe	FeF^{2+}	5,28 (25°C)
	FeF_2^+	9,30
	FeF_3	12,06
Mg	MgF^+	1,30 (25°C)
Si	SiF_6^{2-}	7,15 (25°C)

A decomposição dos complexos tem sido freqüentemente adotada com respeito principalmente à medida com eletrodo íon-seletivo, na qual uma espécie ligante é adicionada à solução tampão.

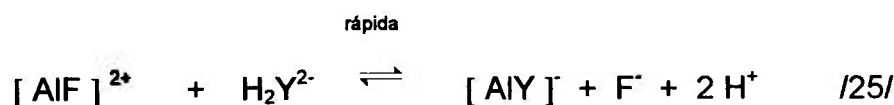
A adição de ligantes nos TISABs é um dos artifícios mais usados nas medidas de fluoreto por eletrodo íon-seletivo.

As reações de competição entre alumínio-fluoreto e alumínio-ligante são afetadas por diversos fatores, como o pH do meio, a concentração dos reagentes e as quantidades relativas de fluoreto e de alumínio presentes na solução.

Os agentes complexantes comumente usados para descomplexar os metais são os ácidos aminopolicarboxílicos e os α -hidroxiácidos. A reação geral pode ser escrita como:



A reação de deslocamento do fluoreto com um ácido aminopolicarboxílico (CDTA, por exemplo) pode ser escrita na seguinte forma:



($H_4Y = \text{CDTA}$)

Pentari e colaboradores ⁽⁴⁴⁾, fizeram um estudo comparativo entre o EDTA e CDTA com outros ácidos aminopolicarboxílicos e do citrato com outros ácidos α -hidroxiácidos, quanto as suas capacidades de deslocar o fluoreto dos complexos $Al^{3+}F^-$. O trabalho concluiu que o deslocamento do fluoreto dos complexos com alumínio, pela ação dos ácidos aminopolicarboxílicos e dos α -hidroxiácidos, é relativamente lento e as espécies $[AlF]^{2+}$ reagem com ligantes mais rapidamente que a espécie livre Al^{3+} . Embora CDTA, citratos e isocitratos desloquem mais rapidamente o fluoreto do complexo Al-F, tem-se uma lenta recombinação do íon fluoreto liberado com o excesso de alumínio presente para formar o complexo $[AlF]^{2+}$.

Ácidos monocarboxílicos como o ácido glicólico, pirúvico, láctico, α -hidroxiisobutírico e mandélico não deslocam o fluoreto dos complexos com o alumínio.

Na Tabela 6 apresentam-se os complexos formados entre o alumínio e fluoreto com suas respectivas constantes de formação.

Na Tabela 7 apresentam-se as constantes de estabilidade ou de formação de diferentes metais com ligantes orgânicos

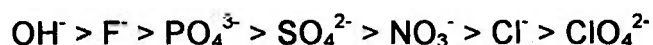
Tabela 6 - Reações de complexação entre o alumínio e o fluoreto com suas respectivas constantes parciais de formação ⁽⁷³⁾

Al^{3+}	+	F^-	\rightleftharpoons	AlF^{2+}	$K_1 = 1,4 \cdot 10^6$	$\beta = 1,4 \cdot 10^6$
AlF^{2+}	+	F^-	\rightleftharpoons	AlF_2^+	$K_2 = 1 \cdot 10^5$	$\beta = 1,4 \cdot 10^{11}$
AlF_2^+	+	F^-	\rightleftharpoons	AlF_3	$K_3 = 7,1 \cdot 10^3$	$\beta = 1 \cdot 10^{15}$
AlF_3	+	F^-	\rightleftharpoons	AlF_4^-	$K_4 = 5,5 \cdot 10^2$	$\beta = 5,5 \cdot 10^{17}$
AlF_4^-	+	F^-	\rightleftharpoons	AlF_5^{2-}	$K_5 = 41,8$	$\beta = 2,3 \cdot 10^{19}$
AlF_5^{2-}	+	F^-	\rightleftharpoons	AlF_6^{3-}	$K_6 = 3,0$	$\beta = 6,9 \cdot 10^{19}$

Tabela 7 - Constantes de estabilidade de alguns metais com ligantes orgânicos e fosfato ⁽⁷³⁾

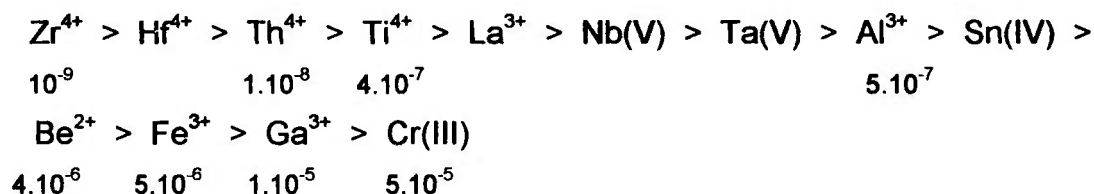
Elemento	log β				
	EDTA	CDTA	SSA	Citrato	Fosfato
	20°C	20°C	25°C	25°C	25°C
Ca	10,69	9,45	0,15	3,17	2,40
Fe	25,10	30,10	16,3	-	9,35
Mg	8,70	8,38	-	3,2	2,50
Al	16,30	19,50	12,9	-	-
Zr	29,50	29,90	-	-	-
Th	23,20	25,60	4,25	-	8,15
U	25,80	27,60	-	-	-
Cd	16,46	19,93	5,55	9,30	-

O zircônio, devido a sua elevada razão/raio, exibe um alto número de coordenação (6, 7 e 8), figurando como um típico complexante. Em ordem decrescente de tendências de formação de complexos com o zircônio, os ligantes inorgânicos podem ser arranjados da seguinte forma:

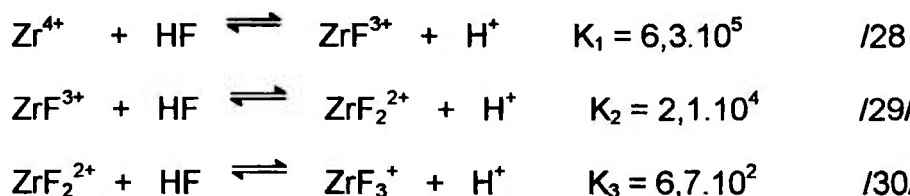


As ligações Zr-F são consideradas estáveis. No sistema periódico, as ligações Si-F são consideradas mais fracas que as ligações Ti-F e, esta última considerada mais fraca que a ligação Zr-F. Dessa forma, de todos os complexos conhecidos de fluoreto, os complexantes de Zr, Hf e Th são os mais estáveis.

A estabilidade dos fluoro-complexos decresce de acordo com a seqüência (K_{inst}):

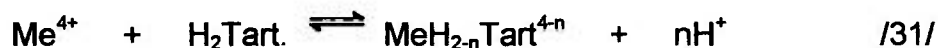


Constante de equilíbrio para sucessivas reações de formação do complexo Zr-F em meio HClO_4 2M⁽⁷⁶⁾:



Em soluções aquosas o zircônio forma complexos estáveis com os ácidos hidroxycarboxílicos, cítrico, tartárico, málico e trihidroxiglutarico. Esses ácidos hidroxycarboxílicos, com exceção do ácido láctico, são dibásicos ou tem elevada basicidade e um ou dois hidrogênios podem vir a se dissociar da

molécula orgânica durante a complexação com Zr^{4+} . No caso, por exemplo, do ácido tartárico a reação de formação do complexo com o íon Me^{4+} , pode ser esquematicamente representada pela equação:



sendo a constante de equilíbrio dessa reação:

$$k = \frac{[MeH_{2-n}Tart^{4-n}][H^+]^n}{[Me^{4+}][H_2Tart]} \quad /32/$$

A Tabela 8 apresenta alguns valores das constantes de equilíbrio desses complexos.

Deve-se lembrar que a composição dos complexos e o mecanismo de formação dos complexos depende, especialmente da concentração de H^+ .

Dos ácidos dicarboxílicos, o ácido oxálico forma um dos compostos mais estáveis com o zircônio.

As constantes de equilíbrio dos complexos de zircônio com os ácidos orgânicos decresce de acordo com a seqüência:

trihidroxi-glutárico \geq cítrico > tartárico > láctico > málico

Tabela 8 - Complexos do zircônio e háfnio com hidróxiácidos⁽⁷⁵⁾

Ácido	constante de dissociação do ácido		razão molar da formação do complexo	constante de equilíbrio do complexo		
	K ₁	K ₂		Zr	Hf	K _{1Zr} /K _{1Hf}
Lático	1,4.10 ⁻⁴		Me ⁴⁺ : Hlat = 1:1 e 1:2(H ⁺ =0,125 - 1M)	190±10	108±8	1,75
Málico	3,9.10 ⁻⁴	7,8.10 ⁻⁶	Me ⁴⁺ : H ₂ Mal = 1:1 (H ⁺ =1M)	172±17	67,5±5	2,5
Tartárico	6.10 ⁻⁴	1,53.10 ⁻⁵	Me ⁴⁺ : H ₂ Tart = 1:1 (H ⁺ = 1,0M)	310±24	97,2±2,4	3,1
Cítrico	8,4.10 ⁻⁴	1,8.10 ⁻⁵	Me ⁴⁺ : H ₃ Cit = 1:1 (H ⁺ = 1,0 - 0,125M)	2600±432	348±48	7,5
Trihidróxi-glutárico	8,4.10 ⁻⁴	6,1.10 ⁻⁵	Me ⁴⁺ : Thg = 1:1 e 1:2 (H ⁺ = 1,0 - 0,125M)	2580±100	530±40	4,9

CAPITULO V

V.1 - PARTE EXPERIMENTAL - RESUMO DO PLANO DE TRABALHO

Neste capítulo são apresentados os estudos realizados, visando comparar a habilidade dos diferentes agentes complexantes na descomplexação de espécies fluoreto-metálicas, utilizando a potenciometria direta com eletrodo íon-seletivo como técnica analítica.

Na primeira etapa, procurou-se estabelecer condições quanto ao comportamento da resposta do eletrodo íon-seletivo de fluoreto frente a diferentes soluções tampão, contendo diferentes agentes complexantes. Para isso, foram verificados para cada agente complexante estudado, a linearidade da resposta do eletrodo, o potencial limite das soluções, o tempo de equilíbrio, o efeito do pH no potencial do eletrodo e a habilidade de descomplexação dos diferentes agentes perante as diferentes espécies interferentes em função do tempo de estocagem (cinética de reação).

Para o estudo da interferência dos metais, foram adicionadas concentrações conhecidas de Ca, Nd, Sm, U, Fe, Mg, Th, Zr e Al.

Avaliado o comportamento dos diferentes complexantes nas soluções tampão, foram verificados a exatidão do procedimento utilizando os complexantes que melhor responderam às expectativas de descomplexação, analisando-se material de referência e a precisão pela análise de soluções sintéticas.

Neste estudo, também estão incluídas algumas medidas por cromatografia de íons, utilizada como técnica comparativa para medidas de fluoreto.

V.2 - EQUIPAMENTOS

Utilizou-se um eletrodo íon-seletivo de fluoreto marca Orion, modelo 94-04 e um eletrodo de referência com junção esmerilhada, acoplado a um analisador de íons modelo E - 920 Procyon.

Para as medidas de pH, utilizou-se um pHmetro modelo E - 120 digital da Metronal com eletrodo de vidro de junção dupla.

As soluções de medida foram mantidas em temperatura ambiente, sob agitação magnética constante.

Utilizou-se um cromatógrafo de íons modelo 10, Dionex, equipado com coluna separadora aniônica, detector de condutividade e um registrador.

V.3 - VIDRARIA E OUTROS MATERIAIS DE LABORATÓRIO

- balões volumétricos de polimetilpenteno de 50 mL de capacidade
- balões volumétricos de vidro de diferentes capacidades
- béqueres de teflon de 50 mL de capacidade
- béqueres de vidro de diferentes capacidades
- pipetas volumétricas e graduadas de diferentes capacidades
- provetas de vidro de diferentes capacidades
- frascos de polietileno de tampa rosqueável de 100 mL de capacidade
- agitadores magnéticos e barras magnéticas revestidas de teflon
- balança analítica
- coluna de vidro para troca iônica com reservatório
- outros materiais de uso corrente em laboratório químico

V.4 - REAGENTES E PADRÕES

Todos os reagentes usados são de grau analítico

- cloreto de sódio (NaCl), Merck
- ácido acético glacial (CH₃COOH), Merck
- ácido clorídrico (HCl), Merck
- ácido nítrico (HNO₃), Merck
- hidróxido de sódio (NaOH) Merck
- hidróxido de amônio (NH₃), Merck
- citrato trissódico dihidratado (C₆H₅Na₃O₇.2H₂O), Merck
- tartarato de sódio dihidratado (CHOHCOONa.2H₂O), Sigma Chemical Co.
- ácido sulfosalicílico, (C₇H₆O₆S.2H₂O), Merck
- ácido etilenodiaminotetracético (EDTA), sal dissódico, Merck
- trietanolamina (C₆H₁₅NO₃), CAAL
- ácido 1,2-ciclohexadiaminotetracético (CDTA), sal dissódico, Merck
- ácido fosfórico (H₃PO₄), Merck
- aluminon (C₂₂H₂₃N₃O₉), Becto Chemical
- tris ou trizma (trishidróximetilaminometano), Sigma Chemical Co.
- óxidos dos elementos de terras raras, grau espectrográfico (Johnson Matthey)
- cloretos ou nitratos dos metais: Ca, Fe, Zr, Th, Mg, U, Sm, Nd e Al
- dióxido de urânio produzido no departamento de metalurgia do IPEN
- água deionizada e bideionizada de condutividade específica $\leq 1\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$

As soluções dos íons metálicos foram preparadas a partir de sais solúveis em água ou dissolução do sal ou óxido em meio nítrico, seguido de diluição.

Todo o material (vidraria, material de teflon e polietileno) foi lavado com ácido nítrico e água destilada.

V.5 - SOLUÇÕES PADRÃO DE FLUORETO

A solução padrão estoque de fluoreto (1M) foi preparada a partir do sal de fluoreto de sódio P.A., sêco em estufa a 120 °C por 8 horas. Pesou-se 2,210 g do sal, e este foi dissolvido em água bideionizada, e em seguida levada a volume de 1 L. A solução depois de preparada foi armazenada em frasco de polietileno, sob refrigeração, a 4 °C.

As soluções padrão menos concentradas foram preparadas diariamente por diluições sucessivas com água bideionizada e guardadas em frascos de polietileno.

V.6 - PREPARO DAS SOLUÇÕES TAMPÃO AJUSTADORAS DA FORÇA IÔNICA (TISAB)

As soluções tampão (TISABs) foram preparadas por dissolução dos respectivos sais em água e/ou ácidos. O ajuste de pH foi feito com soluções diluídas de ácido clorídrico ou hidróxido de sódio ou amônio, quando necessário. Após o preparo, as soluções foram guardadas em frascos de polietileno.

TISAB - Sem complexante ⁽⁷⁶⁻⁷⁸⁾

Transferir cerca de 500 mL de água bideionizada para um bequer de um litro e dissolver 58 g de NaCl. Adicionar 57 mL de ácido acético glacial à solução e acertar o valor do pH em 5,5. Completar o volume a um litro.

TISAB - citrato: 0,01; 0,1; 0,4 e 1 M ^(19, 79-92)

Transferir cerca de 500 mL de água bideionizada para um béquer de um litro, dissolver 58 g de cloreto de sódio e: 2,941 g, 29,41 g, 117,6 g ou 294,1 g de citrato trissódico respectivamente. Adicionar 57 mL de ácido acético a essa solução e acertar o valor do pH em 5,5. Completar o volume a um litro.

TISAB - Tris (Trizma) / tartarato: 2M Tris / 1M tartarato^(19, 88, 90, 91)

Dissolver 242 g de tris (trishidroximetilaminometano) e 230 g de tartarato de sódio hidratado em 500 mL de água bideionizada. Adicionar 84 mL de HCl concentrado. Ajustar o pH em 5,5. Completar o volume a um litro.

TISAB - Aluminon / citrato: 0,05M⁽¹⁹⁾

Em 800 mL de água bideionizada, dissolver 10 g de aluminon, 29,41 g de citrato trissódico e 58 g de cloreto de sódio. A essa solução, adicionar 57 mL de ácido acético glacial. Acertar o pH em 5,5. Completar o volume a um litro.

TISAB - Ácido cítrico: 0,04M^(91, 92, 96, 96)

Dissolver 84,1 g de ácido cítrico, 58 g de cloreto de sódio em cerca de 500 mL de água bideionizada. Adicionar 57 mL de ácido acético glacial. Acertar o pH em 5,5 e completar o volume a um litro.

Ácido fosfórico: 1M e 5M^(76, 97)

Adicionar 6 ou 30 mL de ácido fosfórico concentrado, respectivamente, em cerca de 500 mL de água bideionizada. Completar o volume a um litro.

TISAB - CDTA: 0,06M^(18, 88, 91, 94, 98-104)

Dissolver 384 g de acetato de amônio e 19,8 g de CDTA (sal) em cerca de 500 mL de água bideionizada. Adicionar 13,5 mL de HCl à solução. Acertar o pH em 5,5 e completar o volume a um litro.

TISAB - Trietanolamina: 0,5M^(105, 106)

Dissolver 240 g de trietanolamina em cerca de 500 mL de água bideionizada. Acertar o pH em 5,5. Completar o volume a um litro.

TISAB - SSA/EDTA: pH 5,5 e 9,5 - 0,8M SSA / 0,2M EDTA^(18, 88, 107)

Dissolver 204 g de ácido sulfosalicílico e 74 g de EDTA (sal) em cerca de 700 mL de água bideionizada. Acertar o valor do pH com solução de

hidróxido de amônio para pH 9,5 e com HCl para pH 5,5. Completar o volume a um litro.

TISAB - OXALATO 8% ⁽¹⁰⁸⁾

Dissolver 80g de oxalato de potássio em 500 mL de água bideionizada. Acertar o valor do pH entre 5,0 e 5,5 com solução de ácido oxálico a 3% ou solução de hidróxido de potássio a 3%.

V.7 - TÉCNICAS DE MEDIDA

Neste trabalho, empregou-se para a determinação de fluoreto a potenciometria direta utilizando-se eletrodo íon-seletivo de fluoreto e o eletrodo de prata/cloreto de prata como referência. Antes de cada medida é feita a calibração do sistema. Os potenciais foram medidos à temperatura ambiente e sob agitação constante.

É importante salientar que as soluções tampão deve ser preparadas recentemente⁽³⁷⁾, uma vez que a habilidade dos agentes mascarantes na solução tampão deteriora com a estocagem. O mecanismo de sua ação é desconhecido, porém recomenda-se que a solução tampão seja preparada e usada no período de uma semana ou, no máximo, duas semanas.

V.8 - CUIDADOS COM O ELETRODO

A sensibilidade e o tipo de resposta do eletrodo está diretamente relacionado com o tratamento dispensado ao eletrodo antes da determinação⁽²⁴⁾

De um modo geral, uma sensibilidade e resposta ótima podem ser obtidas estocando-se o eletrodo em uma solução tampão contendo 10^{-3} M em fluoreto.

Soluções tampão muito concentradas podem danificar o eletrodo.

Deve-se, imediatamente antes do uso e, imediatamente depois, lavar o eletrodo várias vezes com água destilada ou deionizada e cuidadosamente secar com papel absorvente. Dessa forma, o eletrodo estará sempre pronto para uso.

V.9 - PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

V.9.1 - LINEARIDADE DA RESPOSTA DO ELETRODO

Para se saber a faixa em que a resposta do eletrodo íon-seletivo é linear com a concentração do íon fluoreto na presença dos diferentes TISABs em estudo e, se as condições são as mais adequadas para a quantificação, é necessário construir curvas de calibração.

As curvas de calibração para o eletrodo íon-seletivo de fluoreto foram construídas na presença dos diferentes TISABs, utilizando-se 20 mL da respectiva solução padrão de fluoreto, cuja concentração variou de 10^{-7} a 10^{-2} M e 2mL do TISAB correspondente, conforme trabalhos recomendados pela literatura^(24, 34).

A Figura 1 apresenta a variação do potencial do eletrodo em função da concentração do íon fluoreto para as soluções tamponadas.

A Tabela 9 apresenta os valores limites de concentração do íon fluoreto para uma resposta linear do eletrodo.

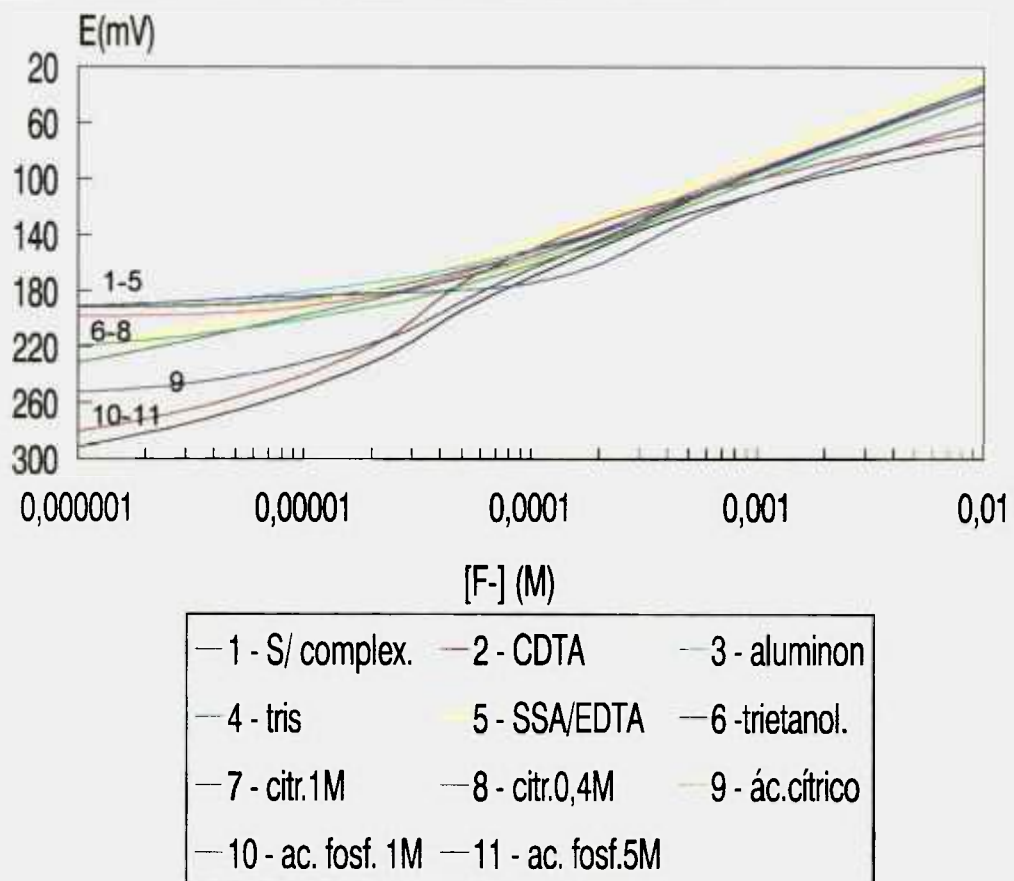


Figura 1 - Curvas de calibração do eletrodo íon-seletivo de fluoreto na presença das diferentes soluções tampão com complexantes

Tabela 9 - Valor limite da concentração do íon fluoreto para se obter um resposta linear do eletrodo na presença de diferentes soluções tampão.

TISAB	Concentração Limite (M)
CDTA	1.10^{-5}
Aluminon	2.10^{-5}
Ácido cítrico	1.10^{-5}
Tris	3.10^{-5}
Citrato (0,01; 0,1; 0,4; 1M)	1.10^{-5}
SSA/EDTA pH 5,0 e 9,5	2.10^{-4}
TISAB sem complexante	1.10^{-5}
Ácido fosfórico	1.10^{-5}
Trietanolamina	2.10^{-6}

V.9.2 - DETERMINAÇÃO DO POTENCIAL LIMITE DAS SOLUÇÕES TAMPÃO

O eletrodo íon-seletivo apresenta uma resposta nernstiana em um amplo intervalo de concentração porém, para concentrações muito baixas, a linearidade da resposta do eletrodo é quebrada até atingir um potencial constante, denominado potencial limite. Embora esse fenômeno não seja totalmente entendido, ele pode ser explicado em termos de solubilidade do cristal de fluoreto de lantânio^(7,27).

O potencial limite para cada solução varia em função dos reagentes (pureza) ou pela interferência dos íons hidroxila.

A partir das soluções preparadas contendo os tampões e com adição de fluoreto com concentrações conhecidas (0 e 0,1 mg/L), observou-se o potencial e fez-se uma comparação entre os potenciais limites obtidos.

A Tabela 10 apresenta os valores obtidos do potencial limite do eletrodo nas diferentes soluções complexantes, bem como a diferença entre o potencial limite e o potencial observado em soluções tamponadas contendo 0,1 mg/L de fluoreto.

O potencial limite observado nas soluções tampão não apresentou uma variação considerável, sendo que o melhor resultado foi apresentado pela solução de CDTA, cuja diferença entre o $E_{lim.}$ e o $E_{0,1\text{ mg/L}}$ foi de 76 mV.

Tabela 10 - Comparação entre o potencial limite de algumas soluções tampão em diferentes complexantes. E_{limite} é o potencial medido na solução tamponada sem adição de fluoreto. $E_{0,1\text{mg/L}}$ é o potencial medido em solução tamponada contendo 0,1 ppm de fluoreto.

TISAB	E_{limite} (mV)	$E_{\text{limite}} - E_{0,1\text{mg/L}}$ (mV)	L.D.* (M)
Tris	237	59	$8 \cdot 10^{-7}$
Ác. cítrico	187	57	$2 \cdot 10^{-6}$
SSA/EDTA pH 5,5	201	45	$9 \cdot 10^{-7}$
Citrato 0,4 M	207	47	$9 \cdot 10^{-7}$
Citrato 1 M	208	55	$9 \cdot 10^{-7}$
Aluminon	210	54	$9 \cdot 10^{-7}$
CDTA	251	76	$7 \cdot 10^{-7}$

* Limite de detecção

V.9.3 - TEMPO DE RESPOSTA DO ELETRODO

O tempo de equilíbrio para que a resposta do eletrodo se estabilize é outro parâmetro que deve ser cuidadosamente estudado. Este é um parâmetro para que se obtenha resultados mais precisos, principalmente para concentrações de fluoreto muito baixas, fora da faixa linear da resposta do eletrodo.

Sob temperatura ambiente e velocidade de agitação constante, o potencial do eletrodo foi continuamente medido, nas diferentes soluções tampão, em função do tempo. As concentrações de fluoreto variaram de 10^{-7} a 10^{-5} M e o tempo de equilíbrio fixado em 3, 15 e 30 minutos. Os resultados são apresentados nas Tabelas 11 e 12.

V.9.4 - EFEITO DA VARIAÇÃO DO pH NO POTENCIAL DO ELETRODO NA PRESENÇA DE DIFERENTES SOLUÇÕES TAMPÃO

Como o pH é considerado um fator importante para se obter resultados mais precisos, fez-se um estudo do efeito da variação do pH no potencial do eletrodo na presença dos diferentes TISABs.

Preparou-se os TISABs em diferentes valores de pH (3,0; 5,0; 7,0; 9,0; 11,0 e 12,0) exceto para o H_3PO_4 e para o aluminon. Para o aluminon, o estudo começou a partir do pH 4,5, pois abaixo desse valor de pH ocorre a precipitação dos sais.

Para cada valor de pH verificou-se o potencial do eletrodo, variando-se a concentração de fluoreto de 10^{-7} a 10^{-3} M.

As curvas obtidas são apresentadas nas Figuras 2 a 11.

Através das curvas observou-se que o valor de pH ideal para baixas concentrações de fluoreto ($<10^{-5}$ M) encontra-se no intervalo mais restrito de 4,5

a 6,0. Para concentrações maiores o intervalo de trabalho é maior (pH de 4,5 a 9,0).

Pode-se observar através das Figuras 2 a 11 que os íons hidroxila interferem na determinação de fluoreto em concentrações abaixo de 10^{-6} M.

Tabela 11 - Medida do potencial do eletrodo (E) em função do tempo de equilíbrio na presença de vários agentes complexantes. Em negrito representa-se o potencial relativo em que observou-se a estabilização.

[F] (M)	E (mV) (minutos)		
	Tempo 3	15	30
	TISAB s/ complexante		
10 ⁻⁵	179,7	174,7	174,8
10 ⁻⁶	181,2	183,7	186,4
10 ⁻⁷	200,2	191,3	193,1
	TISAB CDTA		
10 ⁻⁵	162,9	152,2	150,7
10 ⁻⁶	192,6	191,4	191,3
10 ⁻⁷	204,5	198,4	197,1
	TISAB Tris		
10 ⁻⁵	163,9	161,2	160,9
10 ⁻⁶	194,3	197,0	196,0
10 ⁻⁷	237,9	230,6	229,1
	TISAB Aluminon		
10 ⁻⁵	155,6	152,8	152,5
10 ⁻⁶	184,3	188,2	189,9
10 ⁻⁷	184,9	190,3	193,5
	TISAB Citrato 0,01M		
10 ⁻⁵	159,1	151,3	152,2
10 ⁻⁶	184,4	185,8	186,8
10 ⁻⁷	184,3	191,9	194,8
	TISAB Citrato 0,1M		
10 ⁻⁵	153,3	151,3	150,7
10 ⁻⁶	187,4	184,8	183,5
10 ⁻⁷	151,3	196,6	191,9
	TISAB Citrato 0,4M		
10 ⁻⁵	158,6	155,5	155,1
10 ⁻⁶	205,7	184,8	194,7
10 ⁻⁷	256,1	231,6	221,3

Tabela 12 - Medida do potencial do eletrodo (E) em função do tempo de equilíbrio na presença de vários agentes complexantes. Em negrito representa-se o potencial relativo ao tempo em que observou-se a estabilização

[F] (M)	E (mV) (minutos)		
	Tempo 3	15	30
	TISAB	Citrato 1M	
10 ⁻⁵	152,5	150,3	150,8
10 ⁻⁶	183,3	180,1	180,0
10 ⁻⁷	203,4	187,0	182,5
	TISAB	SSA/EDTA	pH 5,0
10 ⁻⁵	148,0	147,5	147,2
10 ⁻⁶	174,2	173,4	173,9
10 ⁻⁷	162,9	173,7	182,5
	TISAB	SSA/EDTA	pH 9,5
10 ⁻⁵	150,1	148,2	148,8
10 ⁻⁶	174,2	170,2	175,2
10 ⁻⁷	163,2	172,7	174,1
	TISAB	Ácido cítrico	
10 ⁻⁵	161,7	158,1	152,5
10 ⁻⁶	188,9	187,5	187,1
10 ⁻⁷	187,5	192,7	193,4
	H ₃ PO ₄	1 M	
10 ⁻⁵	188,5	191,1	197,6
10 ⁻⁶	231,8	240,2	148,6
10 ⁻⁷	285,8	280,5	284,2
	H ₃ PO ₄	5 M	
10 ⁻⁵	208,7	209,1	210,4
10 ⁻⁶	242,4	240,1	241,2
10 ⁻⁷	292,5	280,0	279,8
	TISAB	Trietanolamina	
10 ⁻⁵	154,9	164,3	178,9
10 ⁻⁶	206,4	231,4	249,8
10 ⁻⁷	232,6	252,4	266,1

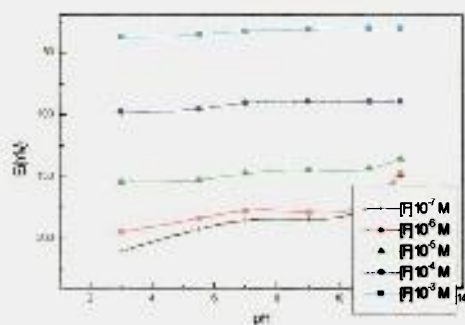


Figura 2 - Efeito do pH no potencial do eletrodo em presença de TISAB sem complexante

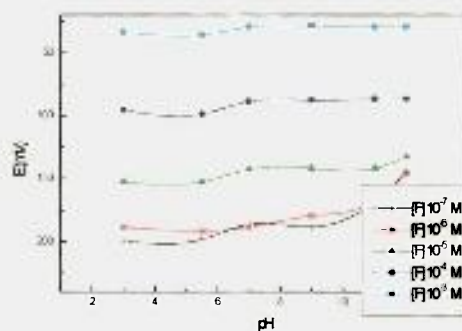


Figura 3 - Efeito do pH no potencial do eletrodo em presença de TISAB CDTA

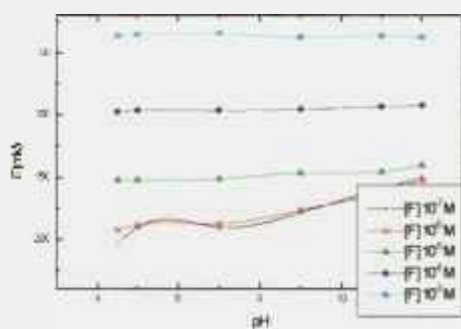


Figura 4 - Efeito do pH no potencial do eletrodo em presença de TISAB aluminon

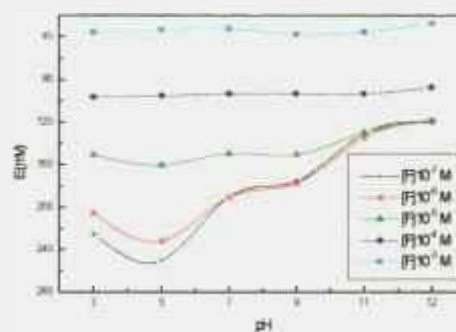


Figura 5 - Efeito do pH no potencial do eletrodo em presença de TISAB trietanolamina

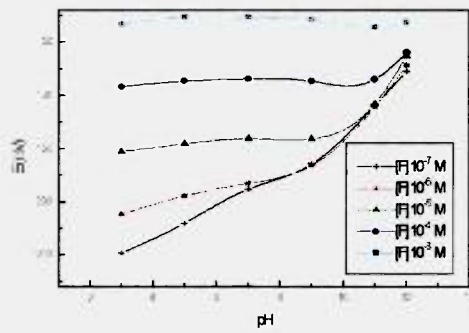


Figura 6 - Efeito do pH no potencial do eletrodo em presença de TISAB SSA/EDTA

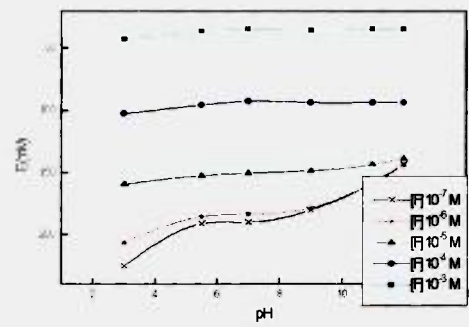


Figura 7 - Efeito do pH no potencial do eletrodo em presença de TISAB citrato 0,1M

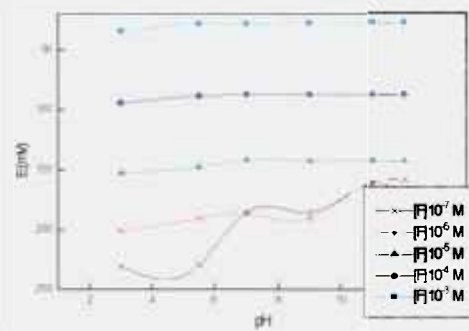


Figura 8 - Efeito do pH no potencial do eletrodo em presença de TISAB oxalato de potássio

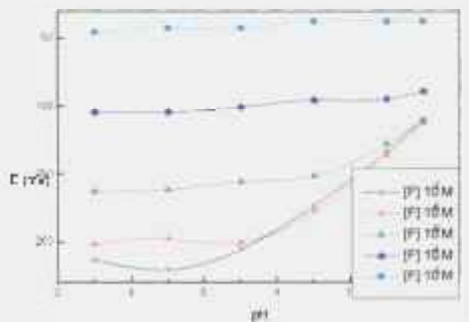


Figura 9 - Efeito do pH no potencial do eletrodo em presença de TISAB tris

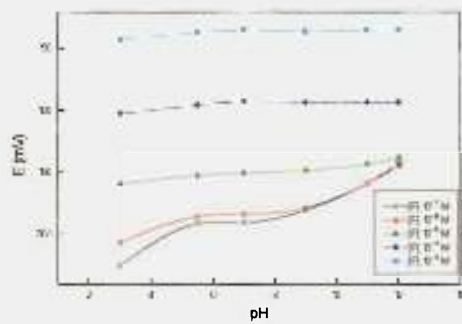


Figura 10 - Efeito do pH no potencial do eletrodo em presença de TISAB citrato trissódico 0,01M

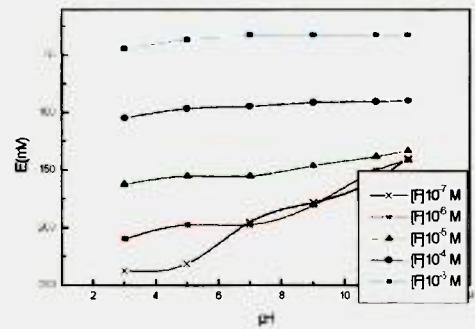


Figura 11 - Efeito do pH no potencial do eletrodo em presença de TISAB citrato 0,4M

V.9.5 - ESTUDO DOS INTERFERENTES ANIÔNICOS E CATIÔNICOS

A formação de complexos estáveis entre o íon fluoreto com cátions metálicos reduz consideravelmente a concentração de fluoreto livre no sistema.

Muitos metais de transição formam complexos solúveis do tipo Mf_x^{x-y} onde x é o número de íons fluoreto no complexo e y a carga do metal.

Neste estudo, avaliou-se a eficiência de agentes complexantes na recuperação do íon fluoreto na presença de complexantes como por exemplo: cálcio, magnésio, ferro e alumínio. Metais como zircônio, tório e terras raras, presentes em soluções e efluentes provenientes de processos do ciclo do combustível também foram estudados.

Foram preparadas soluções com concentrações fixas de fluoreto contendo concentrações variadas dos íons a serem estudados.

Para cada cátion estudado, pipetou-se 20 mL da solução em béquer de polietileno e adicionou-se 2 mL da solução tampão contendo complexante.

Os resultados foram comparados com resultados obtidos com a mesma concentração de fluoreto, porém sem a presença dos íons interferentes.

Foi considerada ação interferente quando a concentração de fluoreto diferiu mais que 5% da concentração real presente na amostra.

Dividiu-se o trabalho da influência dos íons interferentes em duas etapas:

a) nesta etapa foram englobados os íons comumente presentes em águas e amostras ambientais e dos quais não se espera ação interferente ou efeito contaminante como Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , K^+ , PO_4^{3-} , (0 - 50 mg/L).

b) nesta etapa foram englobados os íons que tem efeito contaminante ou interferente como Fe^{3+} , Al^{3+} , Zr^{4+} , Th^{4+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Nd^{2+} , Sm^{2+} e UO_2^{2+} .

Os resultados, apresentados nas Tabelas 13 a 30, mostraram uma grande diferença na eficiência de descomplexação dos metais entre as soluções estudadas. Íons comuns como Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , K^+ e PO_4^{3-} não afetam a determinação de fluoreto.

Tabela 13 - Recuperação de fluoreto (%) em presença de alumínio com vários agentes complexantes (concentração de fluoreto 1mg/L).

COMPLEXANTES	RECUPERAÇÃO DE FLUORETO (%)								
	CONCENTRAÇÃO DE ALUMÍNIO (mg/L)								
	0	0,1	1,0	10	30	80	180	680	1680
Citrato 0,01M	100	100	100	100	94	62	28	-	-
Citrato . 0,1M	100	100	100	100	100	99	94	26	-
Citrato 0,4M	100	100	100	100	100	100	94	60	-
Citrato 1M	100	100	100	100	100	100	100	90	12
CDTA	100	100	100	100	96	86	54	-	-
SSA/EDTA pH 5,0	100	100	100	100	83	12	-	-	-
Aluminon	100	100	100	100	100	95	76	-	-
Trietanolamina	100	100	90	16	-	-	-	-	-
Ácido cítrico	100	100	100	100	100	100	100	91	34
Sem complexante	100	100	98	46	-	-	-	-	-
SSA/EDTA pH 9,5	100	100	100	100	97	93	90	-	-
Ác. fosfórico 1M	100	100	96	44	-	-	-	-	-
Ác. fosfórico 5M	100	100	97	68	-	-	-	-	-
Tris	100	100	100	100	100	100	99	78	-

Tabela 14 - Recuperação de fluoreto (%) em presença de alumínio com vários agentes complexantes (concentração de fluoreto 0,1mg/L).

COMPLEXANTES	RECUPERAÇÃO DE FLUORETO (%)								
	CONCENTRAÇÃO DE ALUMÍNIO (mg/L)								
	0	0,1	1,0	10	30	80	180	680	1680
Citrato 0,01M	100	100	100	93	80	50	-	-	-
Citrato . 0,1M	100	100	100	92	85	73	63	-	-
Citrato 0,4M	100	100	100	100	92	90	84	62	-
Citrato 1M	100	100	100	100	100	91	83	-	-
CDTA	100	100	100	97	92	84	-	-	-
SSA/EDTA pH 5,0	100	100	100	92	77	-	-	-	-
Aluminon	100	100	100	91	83	79	-	-	-
Trietanolamina	100	100	87	16	-	-	-	-	-
Ácido cítrico	100	100	100	94	88	81	79	69	-
Sem complexante	100	100	90	43	-	-	-	-	-
SSA/EDTA pH 9,5	100	100	100	97	92	87	-	-	-
Ác. fosfórico 1M	100	100	92	28	-	-	-	-	-
Ác. fosfórico 5M	100	100	95	58	-	-	-	-	-
Tris	100	100	100	96	91	87	84	71	-

Tabela 15 - Recuperação de fluoreto (%) em presença de magnésio com vários agentes complexantes (concentração de fluoreto 1mg/L).

COMPLEXANTES	RECUPERAÇÃO DE FLUORETO (%)									
	CONCENTRAÇÃO DE MAGNÉSIO (mg/L)									
	0	0,1	1,0	10	30	80	180	680	1680	3680
Citrato 0,01M	100	100	100	100	100	100	100	88	75	-
Citrato . 0,1M	100	100	100	100	100	100	100	96	82	49
Citrato 0,4M	100	100	100	100	100	100	100	100	99	89
Citrato 1M	100	100	100	100	100	100	100	95	79	-
CDTA	100	100	100	100	100	100	100	100	88	21
SSA/EDTA pH 5,0	100	100	100	100	100	93	72	28	-	-
Aluminon	100	100	100	100	100	99	96	86	71	-
Trietanolamina	100	100	100	100	87	44	-	-	-	-
Ácido cítrico	100	100	100	100	100	100	100	94	86	-
Sem complexante	100	100	100	100	100	100	100	94	86	62
SSA/EDTA pH 9,5	100	100	100	100	100	100	100	93	84	51
Ác. fosfórico 1M	100	100	100	100	100	96	93	88	-	-
Ác. fosfórico 5M	100	100	100	100	100	97	96	92	-	-
Tris	100	100	100	100	100	100	100	92	72	-

Tabela 16 - Recuperação de fluoreto (%) em presença de magnésio com vários agentes complexantes (concentração de fluoreto 0,1mg/L).

COMPLEXANTES	RECUPERAÇÃO DE FLUORETO (%)									
	CONCENTRAÇÃO DE MAGNÉSIO (mg/L)									
	0	0,1	1,0	10	30	80	180	680	1680	3680
Citrato 0,01M	100	100	100	100	94	88	82	76	-	-
Citrato . 0,1M	100	100	100	100	92	84	78	75	65	-
Citrato 0,4M	100	100	100	100	100	100	94	92	88	-
Citrato 1M	100	100	100	100	100	100	100	93	90	-
CDTA	100	100	100	100	100	100	100	100	100	92
SSA/EDTA pH 5,0	100	100	100	100	100	100	100	93	72	-
Aluminon	100	100	100	98	94	91	86	-	-	-
Trietanolamina	100	100	98	92	86	80	75	-	-	-
Ácido cítrico	100	100	100	100	95	89	83	75	-	-
Sem complexante	100	100	100	100	100	100	98	91	-	-
SSA/EDTA pH 9,5	100	100	100	100	100	100	100	97	93	-
Ác. fosfórico 1M	100	100	100	100	100	97	89	-	-	-
Ác. fosfórico 5M	100	100	100	100	100	91	90	88	-	-
Tris	100	100	100	97	92	88	85	75	-	-

Tabela 17 - Recuperação de fluoreto (%) em presença de cálcio com vários agentes complexantes (concentração de fluoreto 1mg/L).

COMPLEXANTES	RECUPERAÇÃO DE FLUORETO (%)									
	CONCENTRAÇÃO DE CÁLCIO (mg/L)									
	0	0,1	1,0	10	30	80	180	680	1680	3680
Citrato 0,01M	100	100	100	100	100	100	100	100	100	92
Citrato . 0,1M	100	100	100	100	100	100	100	100	97	89
Citrato 0,4M	100	100	100	100	100	100	100	100	100	97
Citrato 1M	100	100	100	100	100	100	100	100	97	87
CDTA	100	100	100	100	100	100	100	100	98	85
SSA/EDTA pH 5,0	100	100	100	100	100	100	100	99	78	56
Aluminon	100	100	100	100	100	100	100	99	92	76
Trietanolamina	100	100	100	100	100	100	100	91	46	-
Ácido cítrico	100	100	100	100	100	100	100	100	100	99
Sem complexante	100	100	100	100	98	95	92	-	-	-
SSA/EDTA pH 9,5	100	100	100	100	100	98	97	95	89	-
Ác. fosfórico 1M	100	100	100	100	96	93	89	-	-	-
Ác. fosfórico 5M	100	100	100	100	99	98	97	-	-	-
Tris	100	100	100	100	100	100	100	100	98	90

Tabela 18 - Recuperação de fluoreto (%) em presença de cálcio com vários agentes complexantes (concentração de fluoreto 0,1mg/L).

COMPLEXANTES	RECUPERAÇÃO DE FLUORETO (%)									
	CONCENTRAÇÃO DE CÁLCIO (mg/L)									
	0	0,1	1,0	10	30	80	180	680	1680	3680
Citrato 0,01M	100	100	100	100	100	100	100	96	92	89
Citrato . 0,1M	100	100	100	100	100	100	100	100	91	83
Citrato 0,4M	100	100	100	100	100	100	100	100	92	90
Citrato 1M	100	100	100	100	100	100	91	89	86	-
CDTA	100	100	100	100	100	100	100	100	90	83
SSA/EDTA pH 5,0	100	100	100	100	100	100	91	79	-	-
Aluminon	100	100	100	100	100	100	90	89	82	-
Trietanolamina	100	100	100	100	100	92	81	41	-	-
Ácido cítrico	100	100	100	100	100	100	100	94	88	82
Sem complexante	100	100	100	98	94	89	-	-	-	-
SSA/EDTA pH 9,5	100	100	100	100	98	95	81	-	-	-
Ác. fosfórico 1M	100	100	100	100	100	97	93	81	-	-
Ác. fosfórico 5M	100	100	100	100	100	98	95	91	-	-
Tris	100	100	100	100	100	97	95	91	88	-

Tabela 19 - Recuperação de fluoreto (%) em presença de ferro com vários agentes complexantes (concentração de fluoreto 1mg/L).

COMPLEXANTES	RECUPERAÇÃO DE FLUORETO (%)									
	CONCENTRAÇÃO DE FERRO (mg/L)									
	0	0,1	1,0	10	30	80	180	680	1680	3680
Citrato 0,01M	100	100	100	100	100	100	100	100	95	54
Citrato . 0,1M	100	100	100	100	100	100	100	100	90	70
Citrato 0,4M	100	100	100	100	100	100	100	100	100	82
Citrato 1M	100	100	100	100	100	100	89	77	60	-
CDTA	100	100	100	100	100	100	100	90	67	-
SSA/EDTA pH 5,0	100	100	100	100	100	99	54	-	-	-
Aluminon	100	100	100	100	100	100	100	93	83	-
Trietanolamina	100	100	100	100	94	29	-	-	-	-
Ácido cítrico	100	100	100	100	100	100	100	96	88	70
Sem complexante	100	100	100	100	100	100	98	91	-	-
SSA/EDTA pH 9,5	100	100	100	100	97	96	93	89	-	-
Ác. fosfórico 1M	100	100	100	97	91	78	-	-	-	-
Ác. fosfórico 5M	100	100	100	98	96	82	-	-	-	-
Tris	100	100	100	100	100	100	100	95	86	-

Tabela 20 - Recuperação de fluoreto (%) em presença de ferro com vários agentes complexantes (concentração de fluoreto 0,1mg/L).

COMPLEXANTES	RECUPERAÇÃO DE FLUORETO (%)									
	CONCENTRAÇÃO DE FERRO (mg/L)									
	0	0,1	1,0	10	30	80	180	680	1680	3680
Citrato 0,01M	100	100	100	100	94	92	88	-	-	-
Citrato . 0,1M	100	100	100	100	100	95	88	77	-	-
Citrato 0,4M	100	100	100	100	100	100	94	88	82	-
Citrato 1M	100	100	100	100	100	91	88	-	-	-
CDTA	100	100	100	100	100	100	100	97	92	88
SSA/EDTA pH 5,0	100	100	100	100	100	97	88	52	-	-
Aluminon	100	100	100	96	94	91	89	-	-	-
Trietanolamina	100	100	100	90	73	-	-	-	-	-
Ácido cítrico	100	100	100	95	90	84	79	-	-	-
Sem complexante	100	100	100	100	100	100	92	75	-	-
SSA/EDTA pH 9,5	100	100	100	97	94	89	85	-	-	-
Ác. fosfórico 1M	100	100	100	91	83	74	-	-	-	-
Ác. fosfórico 5M	100	100	100	100	98	91	85	-	-	-
Tris	100	100	100	100	98	94	92	84	-	-

Tabela 21 - Recuperação de fluoreto (%) em presença de zircônio com vários agentes complexantes (concentração de fluoreto 1mg/L).

COMPLEXANTES	RECUPERAÇÃO DE FLUORETO (%)									
	CONCENTRAÇÃO DE ZIRCÔNIO (mg/L)									
	0	0,1	1,0	10	30	80	180	680	1680	3680
Citrato 0,01M	100	100	100	100	100	98	96	78	46	-
Citrato . 0,1M	100	100	100	100	100	100	98	87	62	-
Citrato 0,4M	100	100	100	100	100	100	100	89	67	-
Citrato 1M	100	100	100	100	100	100	99	84	-	-
CDTA	100	100	100	100	93	77	-	-	-	-
SSA/EDTA pH 5,0	100	100	100	100	100	95	76	-	-	-
Aluminon	100	100	100	100	100	98	95	77	-	-
Trietanolamina	100	100	100	90	65	-	-	-	-	-
Ácido cítrico	100	100	100	100	100	100	100	96	87	-
Sem complexante	100	100	100	98	95	87	-	-	-	-
SSA/EDTA pH 9,5	100	100	100	100	99	97	96	91	-	-
Ác. fosfórico 1M	100	100	100	97	91	80	-	-	-	-
Ác. fosfórico 5M	100	100	100	98	96	91	-	-	-	-
Tris	100	100	100	100	100	100	100	96	87	-

Tabela 22 - Recuperação de fluoreto (%) em presença de zircônio com vários agentes complexantes (concentração de fluoreto 0,1mg/L).

COMPLEXANTES	RECUPERAÇÃO DE FLUÓRETO (%)									
	CONCENTRAÇÃO DE ZIRCÔNIO (mg/L)									
	0	0,1	1,0	10	30	80	180	680	1680	3680
Citrato 0,01M	100	100	100	100	100	100	90	76	55	-
Citrato . 0,1M	100	100	100	100	100	92	84	73	-	-
Citrato 0,4M	100	100	100	100	100	92	91	76	45	-
Citrato 1M	100	100	100	100	100	96	81	59	-	-
CDTA	100	100	100	100	86	69	42	-	-	-
SSA/EDTA pH 5,0	100	100	100	100	83	77	-	-	-	-
Aluminon	100	100	100	100	100	85	76	61	-	-
Trietanolamina	100	100	100	72	32	-	-	-	-	-
Ácido cítrico	100	100	100	100	100	93	92	79	-	-
Sem complexante	100	100	100	98	96	84	74	-	-	-
SSA/EDTA pH 9,5	100	100	100	100	97	94	69	-	-	-
Ác. fosfórico 1M	100	100	100	100	90	86	-	-	-	-
Ác. fosfórico 5M	100	100	100	100	98	96	82	-	-	-
Tris	100	100	97	94	89	87	84	79	-	-

Tabela 23 - Recuperação de fluoreto (%) em presença de urânio com vários agentes complexantes (concentração de fluoreto 1mg/L).

COMPLEXANTES	RECUPERAÇÃO DE FLUORETO (%)									
	CONCENTRAÇÃO DE URÂNIO (mg/L)									
	0	0,1	1,0	10	30	80	180	680	1680	3680
Citrato 0,01M	100	100	100	100	100	100	100	100	100	89
Citrato . 0,1M	100	100	100	100	100	100	100	100	100	95
Citrato 0,4M	100	100	100	100	100	100	100	100	100	92
Citrato 1M	100	100	100	100	100	100	100	100	95	89
CDTA	100	100	100	100	100	100	100	100	94	82
SSA/EDTA pH 5,0	100	100	100	100	100	100	100	92	69	-
Aluminon	100	100	100	100	100	100	100	100	95	84
Trietanolamina	100	100	100	100	95	82	55	-	-	-
Ácido cítrico	100	100	100	100	100	100	100	100	100	94
Sem complexante	100	100	100	100	98	95	93	84	-	-
SSA/EDTA pH 9,5	100	100	100	100	100	100	98	95	-	-
Ác. fosfórico 1M	100	100	100	100	97	94	90	77	-	-
Ác. fosfórico 5M	100	100	100	100	98	96	95	90	-	-
Tris	100	100	100	100	100	100	96	92	84	78

Tabela 24 - Recuperação de fluoreto (%) em presença de urânio com vários agentes complexantes (concentração de fluoreto 0,1mg/L).

COMPLEXANTES	RECUPERAÇÃO DE FLUORETO (%)									
	CONCENTRAÇÃO DE URÂNIO (mg/L)									
	0	0,1	1,0	10	30	80	180	680	1680	3680
Citrato 0,01M	100	100	100	100	100	100	100	93	86	80
Citrato . 0,1M	100	100	100	100	100	100	100	91	90	77
Citrato 0,4M	100	100	100	100	100	100	100	100	85	78
Citrato 1M	100	100	100	100	100	100	100	100	95	87
CDTA	100	100	100	100	100	100	100	100	92	80
SSA/EDTA pH 5,0	100	100	100	100	100	100	93	83	-	-
Aluminon	100	100	100	100	100	99	95	88	-	-
Trietanolamina	100	100	100	100	90	73	-	-	-	-
Ácido cítrico	100	100	100	100	100	100	100	94	88	82
Sem complexante	100	100	100	97	93	90	85	-	-	-
SSA/EDTA pH 9,5	100	100	100	100	100	100	97	92	81	-
Ác. fosfórico 1M	100	100	100	100	98	94	90	80	-	-
Ác. fosfórico 5M	100	100	100	100	99	97	93	84	-	-
Tris	100	100	100	100	100	98	96	93	90	-

Tabela 25 - Recuperação de fluoreto (%) em presença de tório com vários agentes complexantes (concentração de fluoreto 1mg/L).

COMPLEXANTES	RECUPERAÇÃO DE FLUORETO (%)									
	CONCENTRAÇÃO DE TÓRIO (mg/L)									
	0	0,1	1,0	10	30	90	200	780	1940	4100
Citrato 0,01M	100	100	100	100	100	100	100	96	82	77
Citrato . 0,1M	100	100	100	100	100	100	98	86	70	-
Citrato 0,4M	100	100	100	100	100	100	100	98	87	-
Citrato 1M	100	100	100	100	100	100	98	87	-	-
CDTA	100	100	100	100	100	100	100	96	85	-
SSA/EDTA pH 5,0	100	100	100	100	100	98	91	35	-	-
Aluminon	100	100	100	100	100	99	97	83	-	-
Trietanolamina	100	100	100	86	62	-	-	-	-	-
Ácido cítrico	100	100	100	100	100	100	100	100	89	71
Sem complexante	100	100	100	100	91	75	59	-	-	-
SSA/EDTA pH 9,5	100	100	100	100	100	100	97	88	-	-
Ác. fosfórico 1M	100	100	100	98	86	72	-	-	-	-
Ác. fosfórico 5M	100	100	100	100	98	95	81	-	-	-
Tris	100	100	100	100	100	100	100	100	90	81

Tabela 26 - Recuperação de fluoreto (%) em presença de tório com vários agentes complexantes (concentração de fluoreto 0,1mg/L).

COMPLEXANTES	RECUPERAÇÃO DE FLUORETO (%)									
	CONCENTRAÇÃO DE TÓRIO (mg/L)									
	0	0,1	1,0	10	30	90	200	780	1940	4100
Citrato 0,01M	100	100	100	100	100	94	93	73	55	-
Citrato . 0,1M	100	100	100	100	100	92	84	70	58	-
Citrato 0,4M	100	100	100	100	100	95	92	82	72	-
Citrato 1M	100	100	100	100	100	100	90	84	78	61
CDTA	100	100	100	100	100	100	100	91	83	71
SSA/EDTA pH 5,0	100	100	100	100	92	83	-	-	-	-
Aliminon	100	100	100	100	97	91	85	-	-	-
Trietanolamina	100	100	100	70	58	-	-	-	-	-
Ácido cítrico	100	100	100	100	100	100	95	82	77	-
Sem complexante	100	100	100	96	84	-	-	-	-	-
SSA/EDTA pH 9,5	100	100	100	100	100	96	90	-	-	-
Ác. fosfórico 1M	100	100	100	100	95	88	80	67	-	-
Ác. fosfórico 5M	100	100	100	100	100	100	90	70	-	-
Tris	100	100	100	100	100	100	96	84	72	-

Tabela 27 - Recuperação de fluoreto (%) em presença de samário com vários agentes complexantes (concentração de fluoreto 1mg/L).

COMPLEXANTES	RECUPERAÇÃO DE FLUORETO (%)									
	CONCENTRAÇÃO DE SAMÁRIO (mg/L)									
	0	0,1	1,0	10	30	80	185	710	1750	3800
Citrato 0,01M	100	100	100	100	100	100	100	100	100	97
Citrato . 0,1M	100	100	100	100	100	100	100	100	100	92
Citrato 0,4M	100	100	100	100	100	100	100	100	100	91
Citrato 1M	100	100	100	100	100	100	100	100	100	90
CDTA	100	100	100	100	100	100	100	100	99	93
SSA/EDTA pH 5,0	100	100	100	100	100	100	100	100	97	89
Aluminon	100	100	100	100	100	100	100	100	100	88
Trietanolamina	100	100	100	97	96	93	89	73	-	-
Ácido cítrico	100	100	100	100	100	100	100	100	100	90
Sem complexante	100	100	100	100	100	100	97	90	-	-
SSA/EDTA pH 9,5	100	100	100	100	100	100	98	94	-	-
Ác. fosfórico 1M	100	100	100	100	100	100	99	92	-	-
Ác. fosfórico 5M	100	100	100	100	100	100	98	95	-	-
Tris	100	100	100	100	100	100	100	100	91	85

Tabela 28 - Recuperação de fluoreto (%) em presença de samário com vários agentes complexantes (concentração de fluoreto 0,1mg/L).

COMPLEXANTES	RECUPERAÇÃO DE FLUORETO (%)									
	CONCENTRAÇÃO DE SAMÁRIO (mg/L)									
	0	0,1	1,0	10	30	80	185	710	1750	3800
Citrato 0,01M	100	100	100	100	100	100	100	100	94	89
Citrato . 0,1M	100	100	100	100	100	100	100	100	96	94
Citrato 0,4M	100	100	100	100	100	100	100	94	93	88
Citrato 1M	100	100	100	100	100	100	100	100	100	92
CDTA	100	100	100	100	100	100	100	100	92	90
SSA/EDTA pH 5,0	100	100	100	100	100	100	100	92	83	-
Aluminon	100	100	100	100	100	100	98	94	88	-
Trietanolamina	100	100	100	96	92	86	79	-	-	-
Ácido cítrico	100	100	100	100	100	100	100	96	91	83
Sem complexante	100	100	100	100	100	96	93	87	-	-
SSA/EDTA pH 9,5	100	100	100	100	100	100	91	83	-	-
Ác. fosfórico 1M	100	100	100	100	100	100	91	83	-	-
Ác. fosfórico 5M	100	100	100	100	100	100	90	88	-	-
Tris	100	100	100	100	100	100	100	95	87	79

Tabela 29 - Recuperação de fluoreto (%) em presença de neodímio com vários agentes complexantes (concentração de fluoreto 1mg/L).

COMPLEXANTES	RECUPERAÇÃO DE FLUORETO (%)											
	CONCENTRAÇÃO DE NEODÍMIO (mg/L)											
	0	0,1	1,0	10	30	80	170	660	1620	3550	5480	7400
Citrato 0,01M	100	100	100	100	100	100	100	100	100	83	-	-
Citrato . 0,1M	100	100	100	100	100	100	100	100	100	90	-	-
Citrato 0,4M	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	91	-
Citrato 1M	100	100	100	100	100	100	100	100	100	89	-	-
CDTA	100	100	100	100	100	100	100	100	100	93	82	-
SSA/EDTA pH 5,0	100	100	100	100	100	100	100	91	89	80	-	-
Aluminon	100	100	100	100	100	100	100	100	91	84	-	-
Trietanolamina	100	100	100	100	100	100	97	85	-	-	-	-
Ácido cítrico	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	90
Sem complexante	100	100	100	100	100	100	100	97	93	-	-	-
SSA/EDTA pH 9,5	100	100	100	100	100	100	100	99	95	89	-	-
Ác. fosfórico 1M	100	100	100	100	100	100	96	89	-	-	-	-
Ác. fosfórico 5M	100	100	100	100	100	100	97	92	-	-	-	-
Tris	100	100	100	100	100	100	100	100	100	91	77	-

Tabela 30 - Recuperação de fluoreto (%) em presença de neodímio com vários agentes complexantes (concentração de fluoreto 0,1mg/L).

COMPLEXANTES	RECUPERAÇÃO DE FLUORETO (%)										
	CONCENTRAÇÃO DE NEODÍMIO (mg/L)										
	0	0,1	1,0	10	30	80	170	660	1620	3550	5480
Citrato 0,01M	100	100	100	100	100	100	100	100	94	88	-
Citrato . 0,1M	100	100	100	100	100	100	100	100	93	81	-
Citrato 0,4M	100	100	100	100	100	100	100	100	100	94	78
Citrato 1M	100	100	100	100	100	100	100	100	100	91	-
CDTA	100	100	100	100	100	100	100	100	100	91	82
SSA/EDTA pH 5,0	100	100	100	100	100	100	100	92	83	-	-
Aluminon	100	100	100	100	100	100	100	91	88	-	-
Trietanolamina	100	100	100	100	100	95	85	-	-	-	-
Ácido cítrico	100	100	100	100	100	100	100	100	96	76	-
Sem complexante	100	100	100	100	100	100	100	94	84	-	-
SSA/EDTA pH 9,5	100	100	100	100	100	100	100	97	88	-	-
Ác. fosfórico 1M	100	100	100	100	100	100	98	84	-	-	-
Ác. fosfórico 5M	100	100	100	100	100	100	93	88	-	-	-
Tris	100	100	100	100	100	100	100	92	81	-	-

V.9.6 - TEMPO DE DESCOMPLEXAÇÃO

A habilidade de descomplexação dos agentes complexantes presentes nas soluções tampão foi estudada em função do tempo de estocagem, a partir da adição de amostras contendo concentração conhecida de fluoreto e de metais.

Foram estudados tório, magnésio, urânio e alumínio na faixa de concentração de 680 a 5680 mg/L e uma concentração de fluoreto de 1mg/L.

As amostras foram medidas logo após a adição da solução tampão, aguardando somente o tempo necessário para que o potencial do eletrodo atingisse o equilíbrio (T_p). Após a determinação de fluoreto nessas soluções, estas foram estocadas (4°C) e medidas periodicamente a cada dia subsequente, durante 6 dias. Os resultados são apresentados na Figura 13.

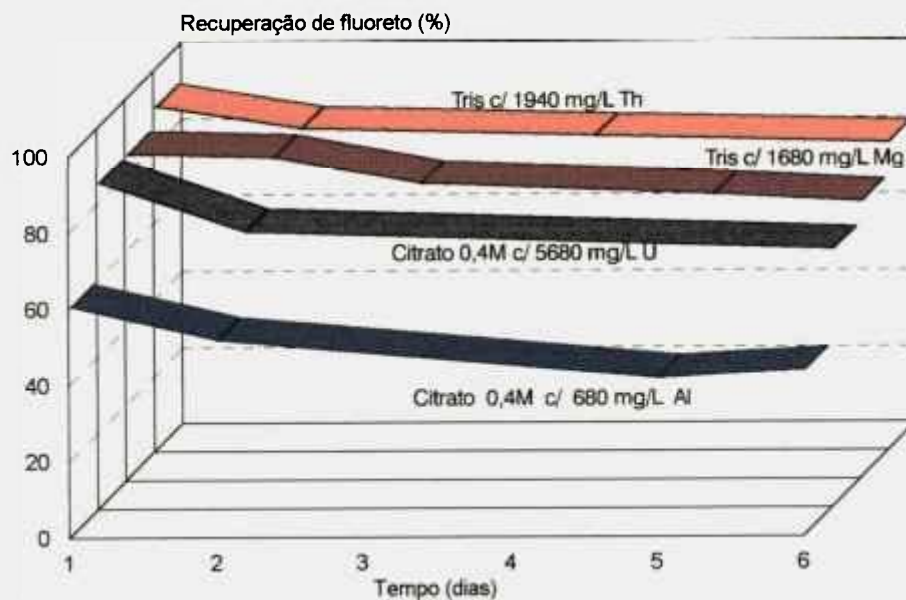


Figura 12 - Variação da descomplexação dos metais com o fluoreto em função do tempo de estocagem

CAPITULO VI

VI.1 - DISCUSSÕES E CONCLUSÕES

VI 1.1 - LINEARIDADE DA RESPOSTA

Conforme procedimento descrito no item V.9.1, amostras padrões de fluoreto foram medidas frente a diferentes soluções tampão utilizando-se o eletrodo íon-seletivo de fluoreto.

A partir desses resultados foram construídas curvas de calibração (Figura 1).

Analisando os resultados da variação do potencial do eletrodo em função da concentração do íon fluoreto, pode-se observar que o eletrodo íon-seletivo apresenta uma resposta nernstiana mais ampla para soluções tampão contendo trietanolamina. Comparando-se os demais resultados, verifica-se que a resposta do eletrodo manteve-se linear até concentrações de $1 \cdot 10^{-5}M$, $1 \cdot 10^{-5}M$, $2 \cdot 10^{-6}M$, para os complexantes citrato, CDTA e aluminon, respectivamente. Para os complexantes SSA/EDTA, trietanolamina, ácido fosfórico, a linearidade se estende até $1 \cdot 10^{-6}M$, $10^{-5}M$ e $2 \cdot 10^{-6}M$.

Através dos resultados das curvas de calibração pode-se observar também que para concentração de fluoreto muito baixas (10^{-5} ou $10^{-6}M$), dependendo da solução tampão, a linearidade da resposta é quebrada até que o potencial do eletrodo atinja um valor constante, chamado de potencial limite (Tabela 9).

VI.1.2 - POTENCIAL LIMITE

O potencial limite (E_{lim}) significa na realidade a medida do potencial do eletrodo frente ao eletrólito puro, sem a adição de fluoreto (background) dos reagentes e do sistema. Desta forma, a pureza dos reagentes e do sistema também tem grande influência na medida do potencial, causando um desvio na linearidade da resposta do eletrodo.

Este potencial é explicado em termos da solubilidade do cristal ⁽¹⁴⁾. Segundo Bauman⁽⁹⁷⁾, a solubilidade do cristal de lantânio é afetada pela presença de solutos e até pela própria água da solução, contribuindo para o “background” de fluoreto na solução. A concentração de fluoreto livre correspondente neste caso é muito baixa. O limite teórico aceito para o eletrodo íon-seletivo é de 10^{-6}M ⁽³⁸⁾, limite esse considerado inerente ao eletrodo devido à dissociação do cristal de LaF_3 .

Valores de potencial limite abaixo de 190 mV sugerem uma contaminação do sistema (incluindo bequer, eletrodo e barra magnética) ou dos reagentes utilizados na preparação das soluções tampão. Potenciais muito alto, próximos a 220 mV ou mais, indicam sistema sem contaminação, ideal para as medidas⁽⁹⁸⁾.

A Tabela 10 apresenta os valores do potencial limite observado e os valores do potencial limite para as soluções estudadas.

Um outro artifício empregado para se conhecer a confiabilidade dos reagentes é a diferença entre o potencial limite e o potencial obtido em soluções tamponadas contendo 0,1 ppm de fluoreto (Tabela 10). Essa diferença é denominada por alguns pesquisadores de “figura de mérito” dos reagentes, restringindo seu uso para análise de fluoreto.

Segundo Anfalt⁽¹⁷⁾, a presença do íon acetato também causa um desvio na Lei de Nernst para valores de pF maiores que 3,6. Como a medida da concentração do íon fluoreto ocorre na superfície do eletrodo, um aumento da concentração de acetato para uma certa concentração de fluoreto, resulta na diminuição do potencial do eletrodo, correspondendo a uma lenta liberação do fluoreto na superfície do eletrodo.

A reação que se processa no eletrodo pode ser descrita como:



ou em termos de formação do complexo solúvel de acetato de lantânio:



VI.1.3 - TEMPO DE RESPOSTA DO ELETRODO

Os resultados quanto ao tempo necessário para que a resposta do eletrodo entre em equilíbrio são apresentados nas Tabelas 11 e 12.

De um modo geral, para as condições de diluição aplicadas neste estudo amostra : tampão (. 10:1 mL) o tempo necessário para que a resposta do eletrodo entre em equilíbrio é em média de 3 minutos para a maioria das soluções. Exceto para:

a) trietanolamina e citrato 0,4M, que necessitam de um tempo maior (30 minutos)

As soluções mais concentradas em fluoreto (concentrações maiores que $10^{-4}M$) atingem o equilíbrio mais rapidamente (< 3 minutos). Soluções muito diluídas (< $10^{-6}M$) necessitam de um tempo de resposta de no mínimo 15 minutos.

VI.1.4 - TEMPO DE ESTOCAGEM OU DE DESCOMPLEXAÇÃO

Através dos resultados apresentados na Figura 12, pode-se observar que o tempo máximo de estocagem da solução é de 24 horas. Um tempo superior a 24 horas não é recomendável, porque pode-se obter resultados abaixo do esperado.

De um modo geral, os resultados mostram que a medida deverá ser feita imediatamente após a adição do tampão com a amostra, aguardando somente o tempo para que o sistema entre em equilíbrio (3 a 15 minutos, dependendo do tampão utilizado).

VI.1.5 - EFEITO DO pH

Os resultados sobre a influência do pH na resposta do eletrodo íon-seletivo de fluoreto, para as soluções tampão, são apresentados nas Figuras 2 a 11.

Pode-se observar, através dos resultados, que a obtenção de medidas confiáveis está subordinada à acidez da solução.

As curvas apresentadas nas Figuras 5, 6 e 8 ilustram o fato de que, principalmente para baixas concentrações de fluoreto (10^{-6} - 10^{-7} M) o pH não deve ser superior a 8,5, sendo que o pH ideal para as medidas, independente do complexante utilizado, é em torno de 5,0.

Como pode ser observado nas curvas da Figura 6, soluções fortemente básicas ($\text{pH} > 7$) e concentrações de fluoreto menores que 10^{-5} M influência (presença dos íons hidroxila), como pode ser observado nas curvas da Figura 6.

Para valores de pH menores que 4,5 e principalmente, para concentrações de fluoreto menores que 10^{-5} , pode-se verificar que a sensibilidade do eletrodo é afetada. Este fato é explicado pela formação de espécies não dissociadas ou íons HF_2^- que existe em pH abaixo de 3,5, resultando numa supressão de íons fluoreto⁽¹⁶⁾.

Deve-se observar também que em pH próximo de 7 ocorre a hidrólise dos íons La^{3+} com formação de $\text{La}(\text{OH})_3$, e em pH entre 5,0 e 6,0 tem-se a facilidade de complexação dos íons La^{3+} e F^- .

VI.1.6 - EFEITO DE ÍONS COMPLEXANTES

Nesta etapa do trabalho, estudou-se a interferência de metais na determinação do íon fluoreto por eletrodo íon-seletivo e a ação dos complexantes na eliminação dessas interferências.

Fluoreto forma complexos com uma numerosa quantidade de metais em solução e para que a concentração de fluoreto total presente na solução seja

medido é necessário que se destruam esses complexos através da adição de um tampão com um complexante.

De acordo com vários pesquisadores, o alumínio é considerado o mais sério interferente na análise de fluoreto^(36, 38, 85, 88). Metais como ferro e magnésio, em concentrações mais altas, também interferem.

Há na literatura resultados conflitantes com relação à eficiência de complexantes como citrato e o CDTA.

As controvérsias encontradas na literatura quanto a eficiência do CDTA e citrato estão relacionadas com a concentração de ambos. Harwood⁽⁹⁹⁾ afirmou que CDTA é menos eficiente que o citrato.

Para avaliar essas discrepâncias de informações, a recuperação de fluoreto foi estudada em função da concentração de metais em soluções contendo 0,1 e 1,0 mg/L de fluoreto, na presença de várias concentrações de citrato, CDTA e outros ligantes.

Pode-se observar (Figuras 14 e 25) que a eficiência do citrato diminui com o aumento da diluição. Utilizando-se concentrações aproximadas, o citrato mostrou ser superior ao CDTA.

Para amostras ambientais, cujo teor de alumínio é relativamente baixo, as soluções tampão contendo citrato 1M, com pH 5,0, ou tris mostraram ser eficientes em concentração de fluoreto 0,1mg/L.

O íon citrato, independente do composto adicionado, sal trissódico ou ácido cítrico, causou o mesmo efeito.

Para todas as medidas foi esperado um tempo médio de 15 minutos para ocorrer a reação de descomplexação.

A partir desses resultados obtidos (Tabelas 13 a 24) construí-se curvas mostrando a porcentagem de recuperação de fluoreto em função da concentração dos metais na presença dos diferentes complexantes (Figuras 13 a 30).

Os ensaios realizados com os interferentes catiônicos mostraram uma grande diferença na habilidade de descomplexação, destes a trietanolamina e o ácido fosfórico mostraram ser os menos eficientes.

Dentre os metais estudados o alumínio e o zircônio mostraram ser os mais sérios interferentes nas determinações de fluoreto, principalmente porque (alumínio-fluoreto e zircônio-fluoreto) possuem altas constantes de estabilidade⁽⁷³⁾.

Os resultados obtidos foram analisados separadamente para cada metal, onde procurou-se destacar a eficiência dos complexantes.

a) Alumínio

As curvas apresentadas nas Figuras 13 e 14, mostraram que a porcentagem de recuperação de fluoreto, utilizando as diferentes formulações de TISAB, tem um acentuado declive com o aumento da concentração de alumínio.

A interferência é mais acentuada em soluções contendo baixa concentração de ligantes.

A trietanolamina praticamente não causa nenhuma alteração no complexo Al-F. O fosfato elimina a interferência do alumínio na resposta do eletrodo numa razão molar Al:F <0,5.

O EDTA, em ensaios prévios mostrou ser insatisfatório para concentrações de alumínio > que 0,2 mg/L. A mistura SSA/EDTA mostrou ser mais eficiente que o EDTA sozinho, principalmente em pH 9,5.

CDTA e citrato 0,1M apresentaram comportamento semelhante, complexando o alumínio numa razão Al:F = 50:1.

Tris, ácido cítrico e citrato 1M foram os complexantes que apresentaram resultados mais satisfatórios (razão Al:F = 180:1)

b) Cálcio

A recuperação de fluoreto (Figuras 15 e 16) na presença de cálcio mostrou que a melhor recuperação de fluoreto ocorre em presença de ácido cítrico, CDTA e citrato 0,1M, sendo citrato 0,4M o mais eficiente.

Tris, SSA/EDTA pH 5,0, citrato 1M e 0,01M e aluminon apresentaram comportamentos semelhantes.

As soluções de ácido fosfórico 1 e 5M, juntamente com a trietanolamina apresentaram resultados insatisfatórios na recuperação de fluoreto

c) Magnésio

A recuperação de fluoreto em soluções contendo magnésio mostrou ser eficiente na presença dos complexantes contendo citrato e CDTA.

Aluminon, tris e as soluções mais diluídas de citrato (0,01; 0,1 e 0,4M) mostraram ser satisfatórios na recuperação de fluoreto.

Trietanolamina, SSA/EDTA pH 5,0 e as soluções de ácido fosfórico foram ineficientes na recuperação de fluoreto na presença de magnésio, como mostram as Figuras 17 e 18.

d) Ferro

As Figuras 19 e 20 mostraram que a recuperação de fluoreto em presença de ferro é eficiente em presença das soluções contendo citrato, ácido cítrico, tris, aluminon ou CDTA até uma razão Fe:F de 80:1 com concentração de fluoreto de 0,1mg/L e 180:1 em concentração de fluoreto 1mg/L.

Citrato 0,4M mostrou ser o mais eficiente para ferro.

Tris, aluminon e SSA/EDTA pH 5 apresentaram resultados satisfatórios, com comportamentos bastante semelhantes.

Trietanolamina, SSA/EDTA pH 9,5 e as soluções de ácido fosfórico, mostraram ser ineficientes na recuperação de fluoreto em presença de ferro.

e) Zircônio

Soluções tampão contendo citrato mostraram ser as mais eficientes para descomplexar o zircônio tanto para concentrações de fluoreto 0,1 e 1mg/L, juntamente com a solução de ácido cítrico.

Tris também apresentou bons resultados em soluções de 1 mg/L de fluoreto, mas não apresentou bons resultados em soluções com baixas concentrações de fluoreto (<0,1mg/L).

As soluções de ácido fosfórico, SSA/EDTA pH 5 e CDTA apresentaram resultados menos favoráveis que o citrato na recuperação de fluoreto.

A trietanolamina não foi eficiente para descomplexar o zircônio (Figuras 29 e 30).

f) Urânio e tório

Os complexantes estudados apresentaram comportamentos semelhantes na recuperação de fluoreto em presença de urânio e de tório. Os melhores resultados foram apresentados pelas soluções de citrato, tris, CDTA e ácido cítrico, tanto para urânio como para tório. A trietanolamina mostrou ser insatisfatória. As soluções de aluminon, SSA/EDTA (pH 5,0) também mostraram ser ineficientes para descomplexar o tório (Figuras 25, 26, 27 e 28).

Para as amostras provenientes do ciclo do combustível nuclear, com grande quantidade de urânio, o ácido cítrico e citrato apresentaram uma eficiência muito grande na proporção de F/U da ordem de 1:3000.

Nas determinações rotineiras de fluoreto em compostos de urânio e tório, pode-se optar, em alguns casos, por utilizar os TISABs com ácido cítrico ou citrato trissódico, evitando-se a eliminação da etapa de separação do urânio por troca iônica, diminuindo-se o tempo, o uso de reagentes e, conseqüentemente o custo da análise

g) Neodímio e samário

A recuperação das terras raras (neodímio e samário) apresentou resultados semelhantes em presença dos complexantes usados. As soluções de citrato trissódico, ácido cítrico, tris, CDTA e aluminon mostraram ser eficientes para descomplexar as terras raras, principalmente a solução de citrato 0,4 M. Resultados insatisfatórios foram apresentados pela trietanolamina, H_3PO_4 e SSA/EDTA (Figuras 21, 22 e 23, 24).

Analisando-se os gráficos (Figuras 13 a 30), as Tabelas (13 a 30) e a Figura 31 conjuntamente e levando-se em consideração os interferentes estudados em presença dos vários complexantes, pode-se concluir que:

1) Os complexantes que apresentaram-se mais eficientes para a determinação de fluoreto em amostras ambientais foram o ácido cítrico, citrato trissódico e o CDTA. O citrato mostrou ser eficiente na presença de cálcio na proporção de F/Ca 1:6000, e para o alumínio na proporção de F/Al 1:150. O CDTA, apesar de apresentar menor eficiência na descomplexação dos metais,

pode ser utilizado em análises de amostras ambientais, uma vez que a concentração dos interferentes é da ordem de poucos ppm.

2) Ferro e magnésio foram descomplexados em presença de citrato 0,4M na proporção de F/Mg e F/Fe 1:1500

3) As soluções tampão com trietanolamina, H_3PO_4 1 e 5M não apresentaram qualquer resultado significativo quanto à eficiência na descomplexação de fluoreto-metal interferente, descartando-se o seu uso em determinações de fluoreto com vários interferentes.

4) Quanto ao tório, o ácido cítrico, citrato 0,4M, CDTA e tris apresentaram resultados semelhantes, na proporção de F/Th 1:500.

5) O zircônio apresentou melhor descomplexação quando em presença de tris e ácido cítrico na proporção de F/Zr 1:500

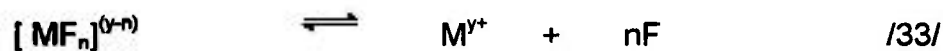
6) O samário em presença de ácido cítrico, citrato 0,4M, citrato 1M, CDTA e aluminon apresentou resultados semelhantes, com boa recuperação de fluoreto, na proporção de F/Sm de 1:1000. Para o neodímio, a recuperação de fluoreto frente ao ácido cítrico foi 3 vezes melhor que em presença de citrato 0,4M, comparando-se com o samário e 2 vezes melhor em presença de citrato 0,4M, também comparando-se com o samário.

7) Os complexantes SSA/EDTA pH 9,5 e 5 apresentaram resultados semelhantes em relação aos interferentes estudados, podendo-se utilizar os tampões na faixa de pH de 5 a 9, desde que a concentração dos metais interferentes seja da ordem de poucos mg/L.

A Figura 31 apresenta uma avaliação geral dos metais e agentes complexantes, indicando valores máximos dos metais em função do complexante utilizado, para que se obtenha 100% de recuperação de fluoreto.

Os complexantes que apresentaram melhor recuperação de fluoreto na presença dos vários interferentes estudados foram o ácido cítrico, citrato, CDTA, tris e aluminon, como mostra a Figura 31, confirmando que os ácidos aminopolicarboxílicos e os α -hidroxiácidos deslocam o complexo metal-fluoreto de maneira mais eficiente.

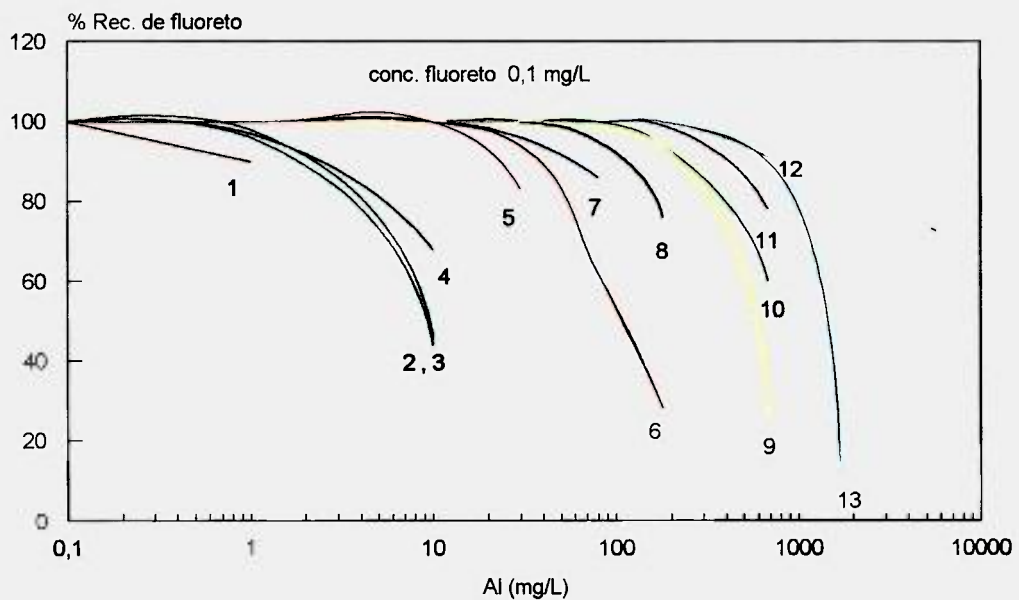
A reação de descomplexação pode ser descrita como:



O coeficiente de seletividade K_{ML} para essa reação é definido como:

$$K_{ML} = \frac{[ML]^{(y-m)+} [F^-]^n}{[MF_n]^{(y-n)} [L^{m-}]}$$

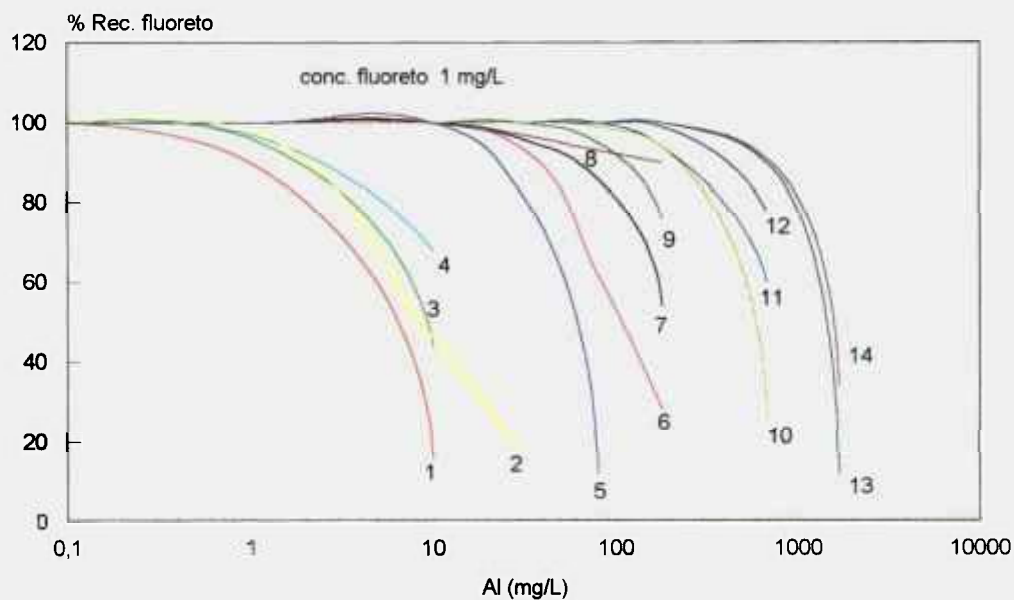
Dessa forma, a capacidade de descomplexação, ou a seletividade, depende de muitos fatores, entre eles o pH, as constantes de formação dos complexos ligante - metal e fluor - metal e a concentração de ligante.



TISABs

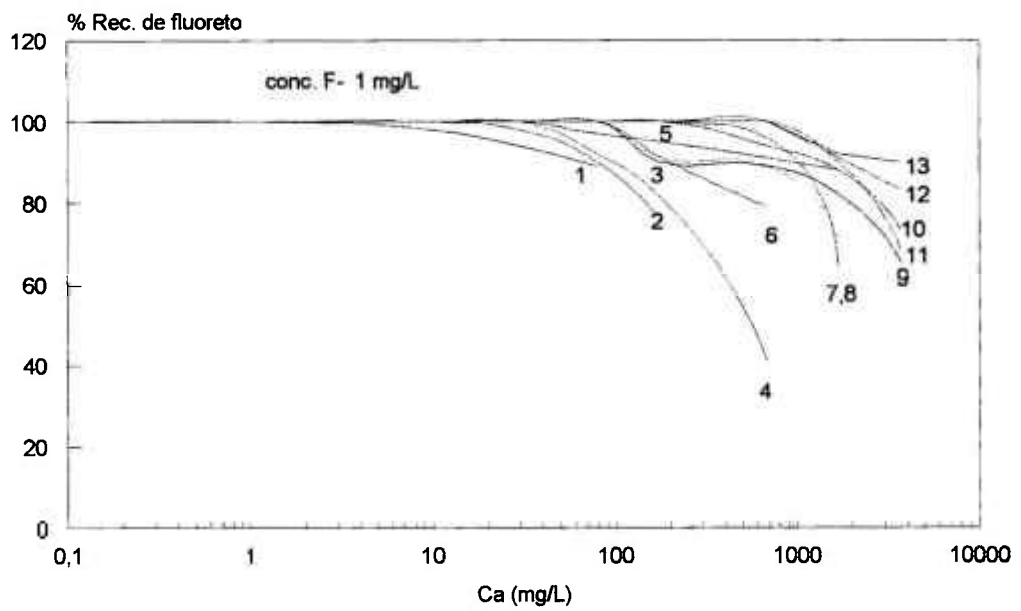
- | | |
|---------------------------------------|--------------------|
| 1 - trietanolamina | 8 - aluminon |
| 2 - sem complex. | 9 - citrato 0,1 M |
| 3 - H ₃ PO ₄ 1M | 10 - citrato 0,4 M |
| 4 - H ₃ PO ₄ 5M | 11 - tris |
| 5 - SSA/EDTA pH 5 | 12 - ác. cítrico |
| 6 - citrato 0,01 M | 13 - citrato 1 M |
| 7 - CDTA | |

Figura 13 - Recuperação de fluoreto em função da concentração de alumínio na presença de vários agentes complexantes



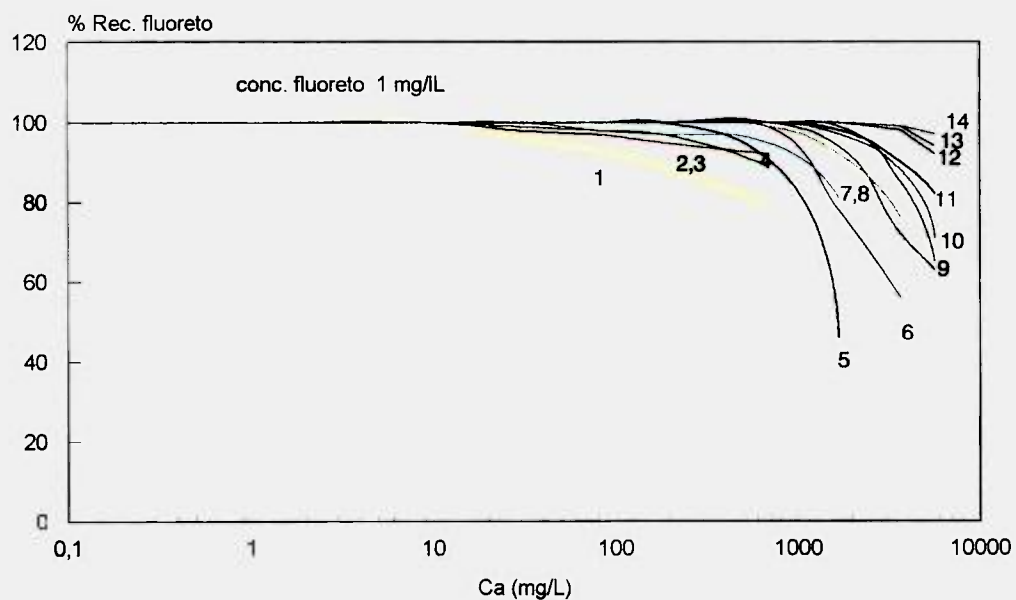
- TISABs
- | | |
|---------------------|---------------------|
| 1 - trietanolamina | 8 - SSA/EDTA pH 9,5 |
| 2 - sem complexante | 9 - aluminon |
| 3 - H_3PO_4 1M | 10 - citrato 0,1M |
| 4 - H_3PO_4 5M | 11 - citrato 0,4M |
| 5 - SSA/EDTA pH 5 | 12 - tris |
| 6 - citrato 0,01M | 13 - citrato 1M |
| 7 - CDTA | 14 - ácido cítrico |

Figura 14 - Recuperação de fluoreto em função da concentração de alumínio na presença de vários agentes complexantes.



- TISABs
- | | |
|--------------------|--------------------|
| 1 - sem complex. | 8 - citrato 0,01 M |
| 2 - H_3PO_4 5 M | 9 - aluminon |
| 3 - H_3PO_4 1 M | 10 - ác. cítrico |
| 4 - trietanolamina | 11 - CDTA |
| 5 - tris | 12 - citrato 0,1 M |
| 6 - SSA/EDTA pH 5 | 13 - citrato 0,4 M |
| 7 - citrato 1 M | |

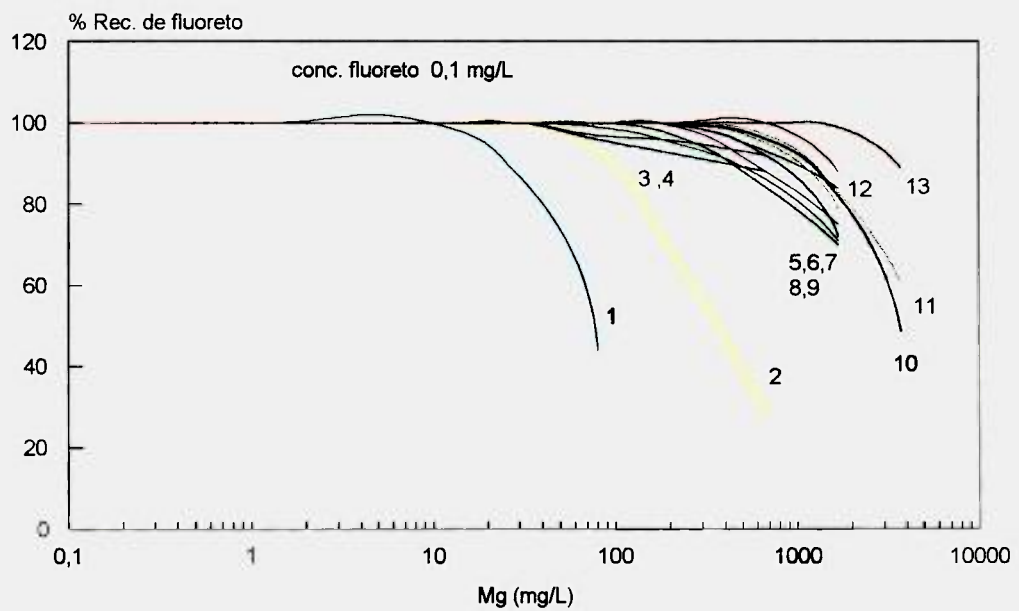
Figura 15- Recuperação de fluoreto em função da concentração de cálcio na presença de vários agentes complexantes



TISABs

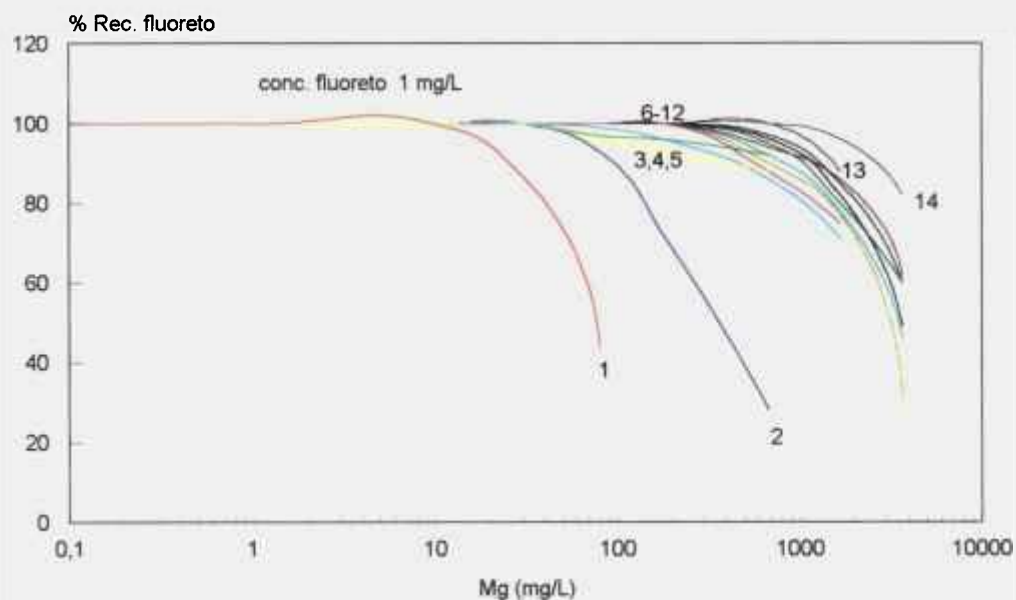
1 - sem complexante	8 - tris
2 - H_3PO_4 1M	9 - aluminon
3 - H_3PO_4 5M	10 - citrato 0,1M
4 - SSA/EDTA pH9,5	11 - citrato 1M
5 - trietanolamina	12 - ácido cítrico
6 - SSA/EDTA pH 5	13 - citrato 0,01M
7 - CDTA	14 - citrato 0,4M

Figura 16 - Recuperação de fluoreto em função da concentração de cálcio na presença de vários agentes complexantes.



- TISABs
- | | |
|--------------------|--------------------|
| 1 - trietanolamina | 8 - citrato 0,4 M |
| 2 - SSA/EDTA pH 5 | 9 - sem complex. |
| 3 - H_3PO_4 1 M | 10 - citrato 0,1 M |
| 4 - H_3PO_4 5 M | 11 - ác. cítrico |
| 5 - aluminon | 12 - citrato 1 M |
| 6 - tris | 13 - CDTA |
| 7 - citrato 0,01 M | |

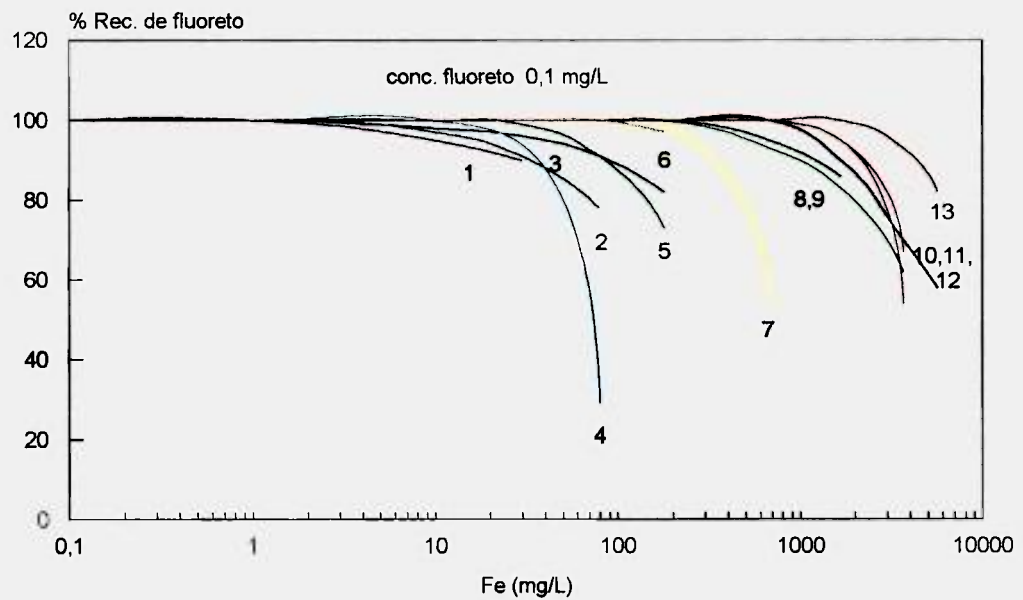
Figura 17 - Recuperação de fluoreto em função da concentração de magnésio na presença de vários agentes complexantes



TISABs

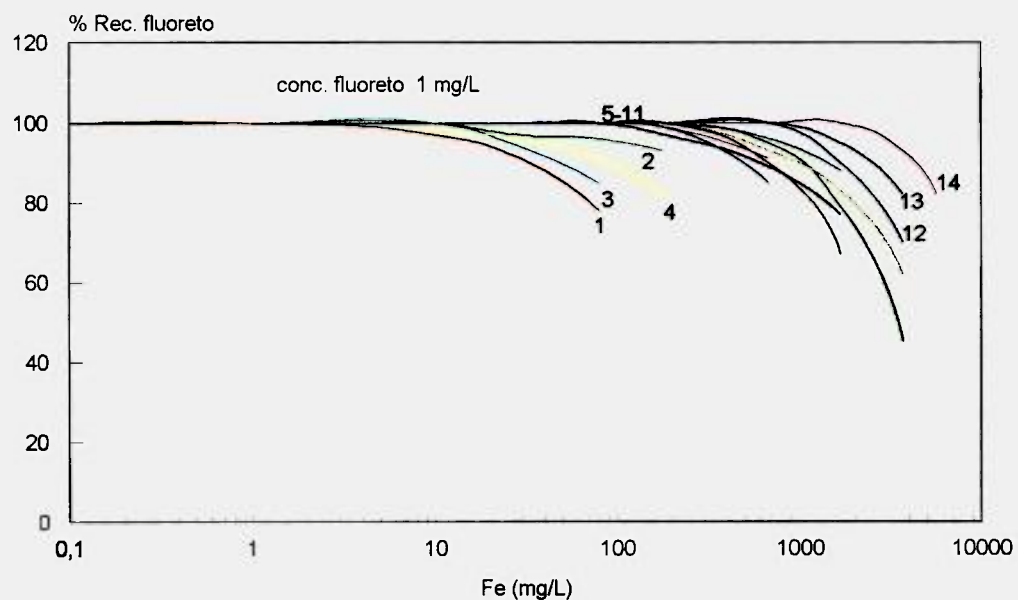
- | | |
|---------------------|---------------------|
| 1 - trietanolamina | 8 - citrato 0,1M |
| 2 - SSA/EDTA pH 5 | 9 - sem complexante |
| 3 - H_3PO_4 1M | 10 - citrato 1M |
| 4 - H_3PO_4 5M | 11 - tris |
| 5 - aluminon | 12 - ácido cítrico |
| 6 - citrato 0,01M | 13 - CDTA |
| 7 - SSA/EDTA pH 9,5 | 14 - citrato 0,4M |

Figura 18 - Recuperação de fluoreto em função da concentração de magnésio na presença de vários agentes complexantes.



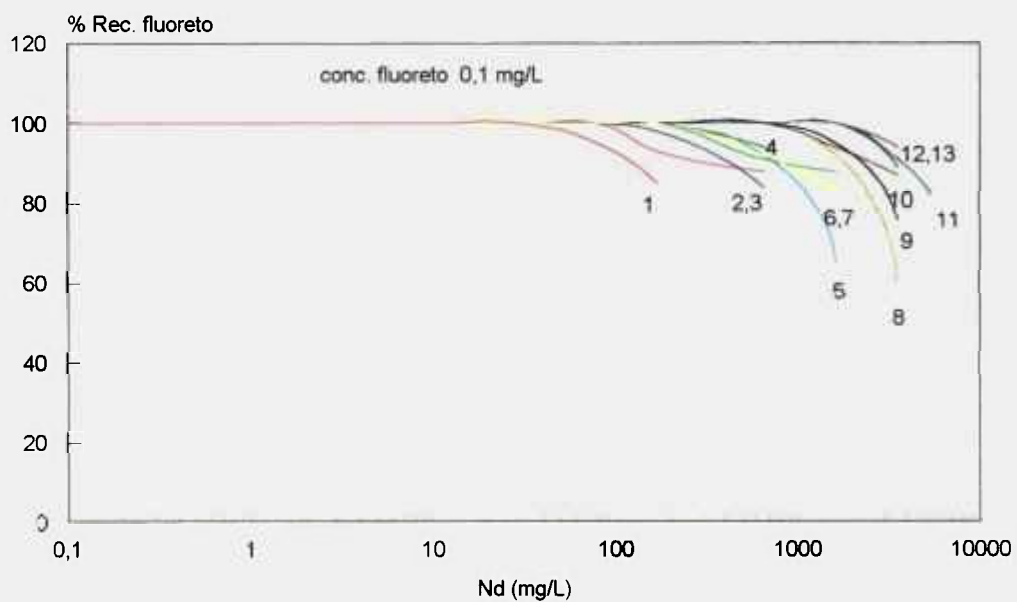
- TISABs
- | | |
|--------------------------------|--------------------|
| 1 - H_3PO_4 1M | 8 - SSA/EDTA pH 5 |
| 2 - ácido cítrico | 9 - citrato 0,01M |
| 3 - trietanolamina | 10 - citrato 1M |
| 4 - aluminon | 11 - citrato 0,1 M |
| 5 - H_3PO_4 5M | 12 - citrato 0,4 M |
| 6 - tris | 13 - CDTA |
| 7 - sem complexante | |

Figura 19 - Recuperação de fluoreto em função da concentração de ferro na presença de vários agentes complexantes.



- TISABs
- | | |
|---------------------|--------------------|
| 1 - trietanolamina | 8 - aluminon |
| 2 - H_3PO_4 1M | 9 - CDTA |
| 3 - H_3PO_4 5M | 10 - tris |
| 4 - SSA/EDTA pH 9,5 | 11 - ácido cítrico |
| 5 - SSA/EDTA pH 5 | 12 - citrato 0,1M |
| 6 - sem complexante | 13 - citrato 0,01M |
| 7 - citrato 1M | 14 - citrato 0,4M |

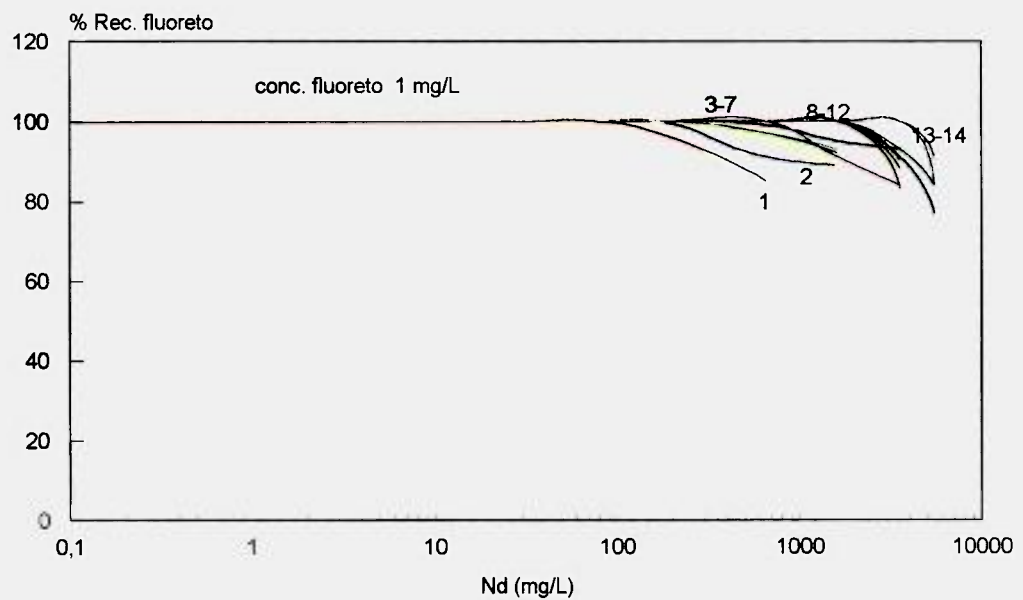
Figura 20 - Recuperação de fluoreto em função da concentração de ferro na presença de vários agentes complexantes.



TISABs

1 - trietanolamina	8 - citrato 0,1 M
2 - H_3PO_4 1 M	9 - citrato 0,01 M
3 - H_3PO_4 5 M	10 - ác. cítrico
4 - sem complex.	11 - CDTA
5 - tris	12 - citrato 0,4 M
6 - SSA/EDTA pH 5	13 - citrato 1 M
7 - aluminon	

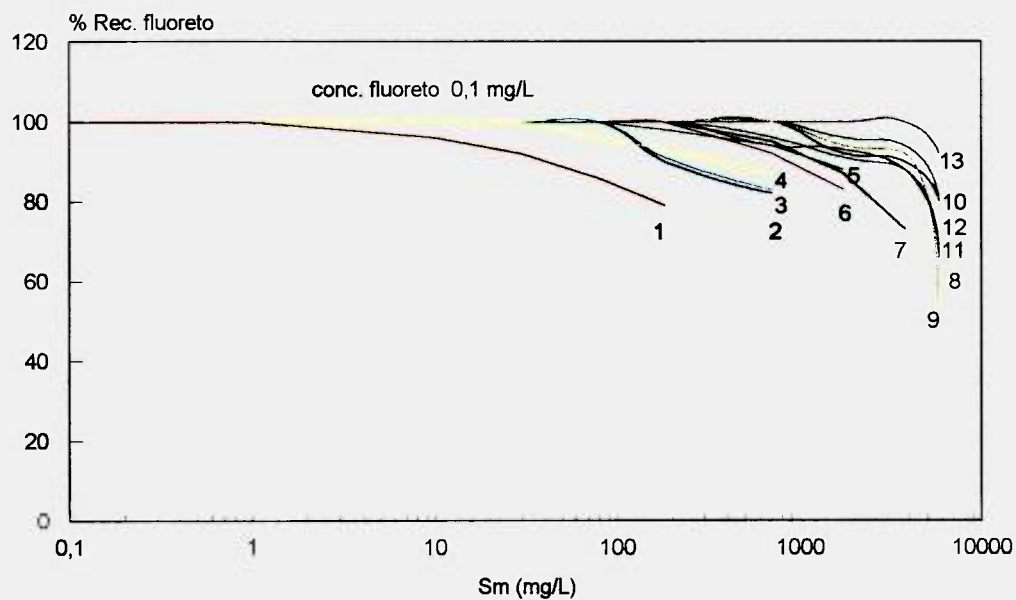
Figura 21 - Recuperação de fluoreto em função da concentração de neodímio na presença de vários agentes complexantes



TISABs

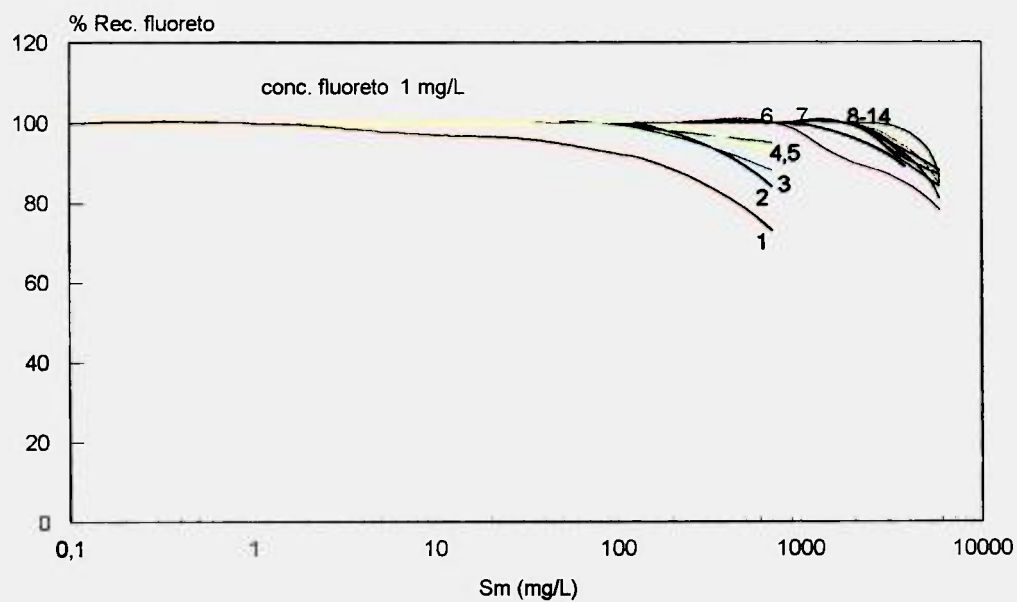
1- trietanolamina	8 - citrato 0,01M
2 - H ₃ PO ₄ 1M	9 - citrato 0,1M
3 - H ₃ PO ₄ 5M	10 - citrato 1M
4 - sem complexante	11 - CDTA
5 - SSA/EDTA pH 5	12 - tris
6 - aluminon	13 - citrato 0,4 M
7 - SSA/EDTA pH 9,5	14 - ácido cítrico

Figura 22 - Recuperação de fluoreto em função da concentração de neodímio na presença de vários agentes complexantes.



- TISABs
- | | |
|--------------------|--------------------|
| 1 - trietanolamina | 8 - citrato 0,4 M |
| 2 - H_3PO_4 5 M | 9 - citrato 0,01 M |
| 3 - H_3PO_4 1 M | 10 - citrato 0,1 M |
| 4 - sem complex. | 11 - ác. cítrico |
| 5 - aluminon | 12 - CDTA |
| 6 - SSA/EDTA pH 5 | 13 - citrato 1 M |
| 7 - tris | |

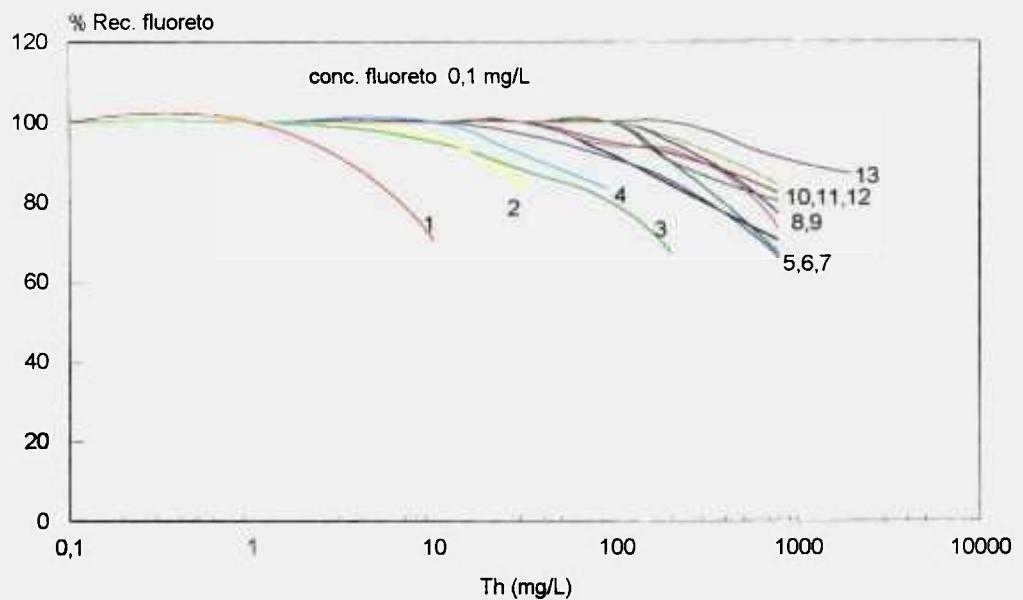
Figura 23 - Recuperação de fluoreto em função da concentração de samário na presença de vários agentes complexantes



TISABs

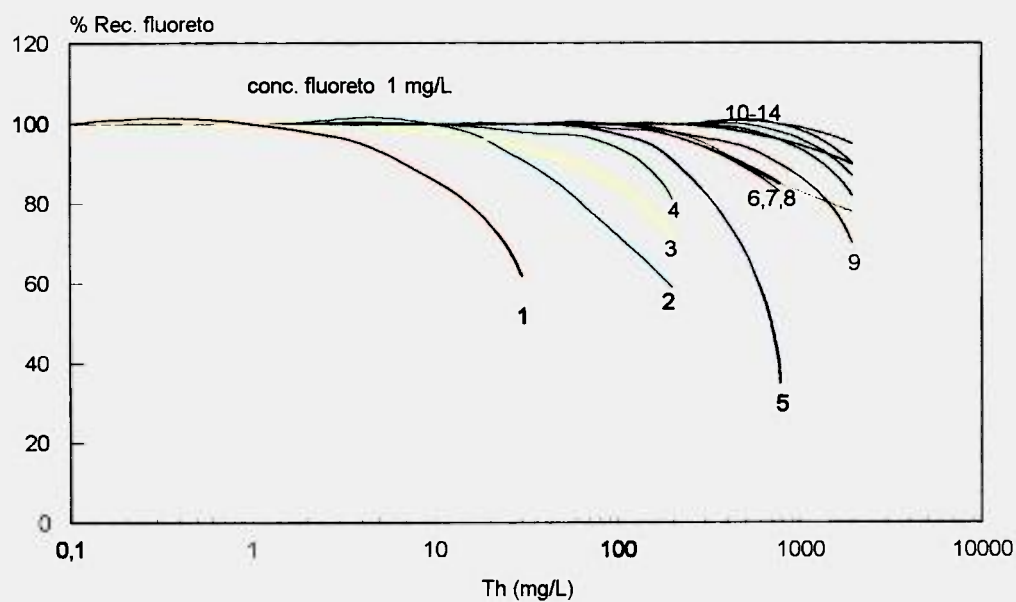
- | | |
|---------------------|--------------------|
| 1 - trietanolamina | 8 - aluminon |
| 2 - sem complexante | 9 - CDTA |
| 3 - SSA/EDTA pH 9,5 | 10 - citrato 0,01M |
| 4 - H_3PO_4 1M | 11 - citrato 0,1M |
| 5 - H_3PO_4 5M | 12 - citrato 0,4M |
| 6 - tris | 13 - citrato 1M |
| 7 - SSA/EDTA pH 5 | 14 - ácido cítrico |

Figura 24 - Recuperação de fluoreto em função da concentração de samário na presença de vários agentes complexantes.



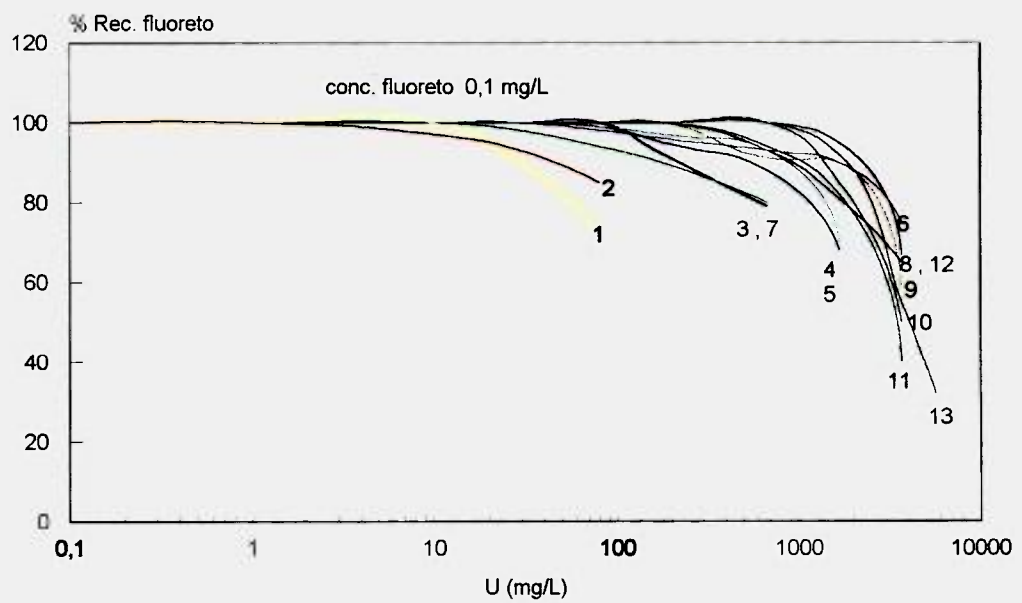
- TISABs
- | | |
|--------------------|--------------------|
| 1 - trietanolamina | 8 - citrato 0,4 M |
| 2 - sem complex. | 9 - citrato 1 M |
| 3 - H_3PO_4 1 M | 10 - tris |
| 4 - SSA/EDTA pH 5 | 11 - H_3PO_4 5 M |
| 5 - aluminon | 12 - ác. cítrico |
| 6 - citrato 0,1 M | 13 - CDTA |
| 7 - citrato 0,01 M | |

Figura 25 - Recuperação de fluoreto em função da concentração de tório na presença de vários agentes complexantes.



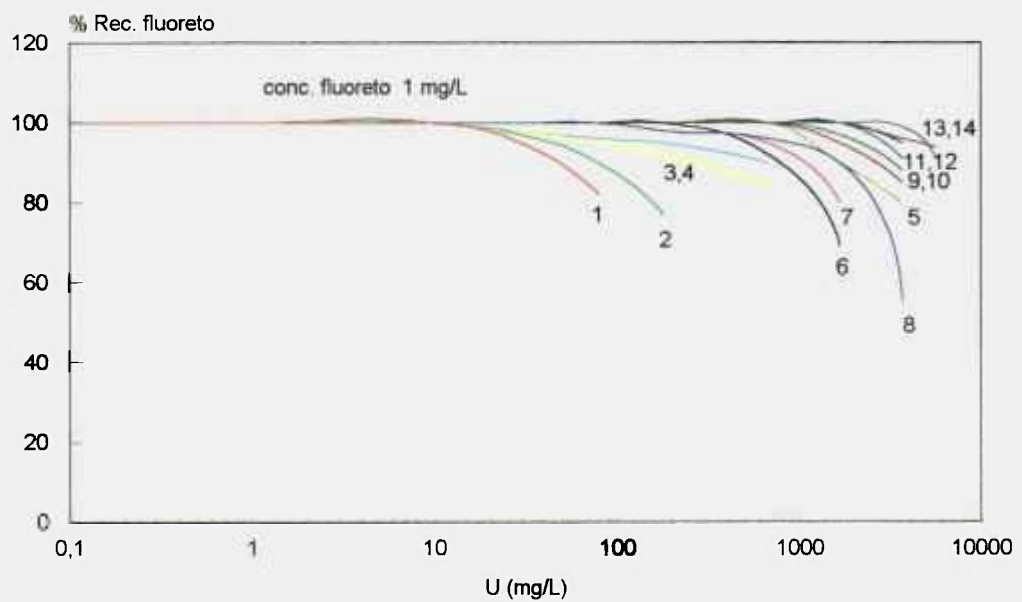
- TISABs
- | | |
|---------------------------------------|--------------------|
| 1 - trietanolamina | 8 - citrato 1M |
| 2 - sem complexante | 9 - citrato 0,1M |
| 3 - H ₃ PO ₄ 1M | 10 - citrato 0,01M |
| 4 - H ₃ PO ₄ 5M | 11 - citrato 0,4M |
| 5 - SSA/EDTA pH 5 | 12 - CDTA |
| 6 - aluminon | 13 - tris |
| 7 - SSA/EDTA pH 9,5 | 14 - ácido cítrico |

Figura 26 - Recuperação de fluoreto em função da concentração de tório na presença de vários agentes complexantes.



- TISABs
- | | |
|--------------------|--------------------|
| 1 - trietanolamina | 8 - citrato 0,01 M |
| 2 - sem complex. | 9 - citrato 0,1 M |
| 3 - H_3PO_4 1 M | 10 - citrato 0,4 M |
| 4 - aluminon | 11 - ác. cítrico |
| 5 - H_3PO_4 5 M | 12 - citrato 1 M |
| 6 - tris | 13 - CDTA |
| 7 - SSA/EDTA pH 5 | |

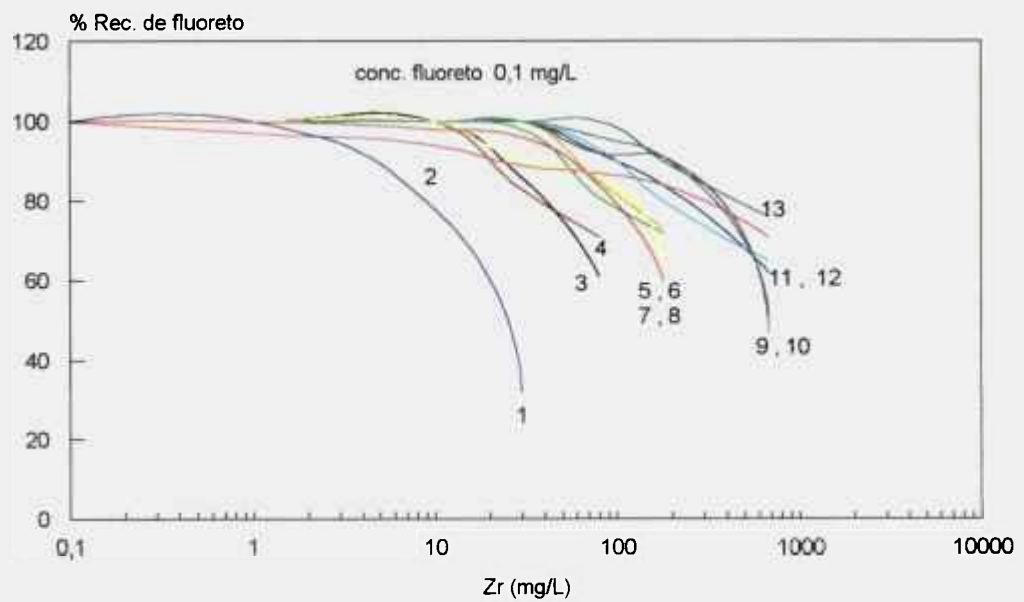
Figura 27 - Recuperação de fluoreto em função da concentração de urânio na presença de vários agentes complexantes



TISABs

- | | |
|---------------------|--------------------|
| 1 - trietanolamina | 8 - CDTA |
| 2 - sem complexante | 9 - aluminon |
| 3 - H_3PO_4 1M | 10 - citrato 1M |
| 4 - H_3PO_4 5M | 11 - citrato 0,01M |
| 5 - SSA/EDTA pH 9,5 | 12 - citrato 0,1M |
| 6 - tris | 13 - citrato 0,4M |
| 7 - SSA/EDTA pH 5 | 14 - ácido cítrico |

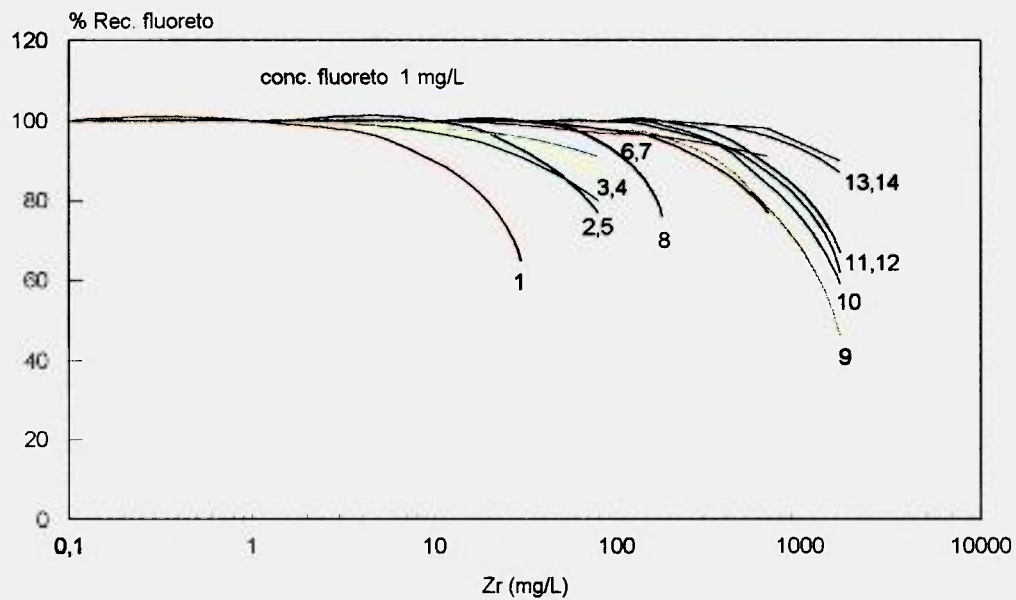
Figura 28 - Recuperação de fluoreto em função da concentração de urânio na presença de vários agentes complexantes.



TISABs

- | | |
|---------------------|--------------------|
| 1 - trietanolamina | 8 - aluminon |
| 2 - tris | 9 - citrato 1M |
| 3 - CDTA | 10 - citrato 0,4 M |
| 4 - SSA/EDTA pH 5 | 11 - ácido cítrico |
| 5 - sem complexante | 12 - citrato 0,1 M |
| 6 - H_3PO_4 1M | 13 - citrato 0,01M |
| 7 - H_3PO_4 5M | |

Figura 29 - Recuperação de fluoreto em função da concentração de zircônio na presença de vários agentes complexantes.



TISABs

- | | |
|---------------------------------------|--------------------|
| 1 - trietanolamina | 8 - aluminon |
| 2 - sem complexante | 9 - citrato 0,01M |
| 3 - H ₃ PO ₄ 1M | 10 - citrato 0,1M |
| 4 - H ₃ PO ₄ 5M | 11 - citrato 1M |
| 5 - CDTA | 12 - citrato 0,4M |
| 6 - SSA/EDTA pH 9,5 | 13 - ácido cítrico |
| 7 - SSA/EDTA pH 5 | 14 - tris |

Figura 30 - Recuperação de fluoreto em função da concentração de zircônio na presença de vários agentes complexantes

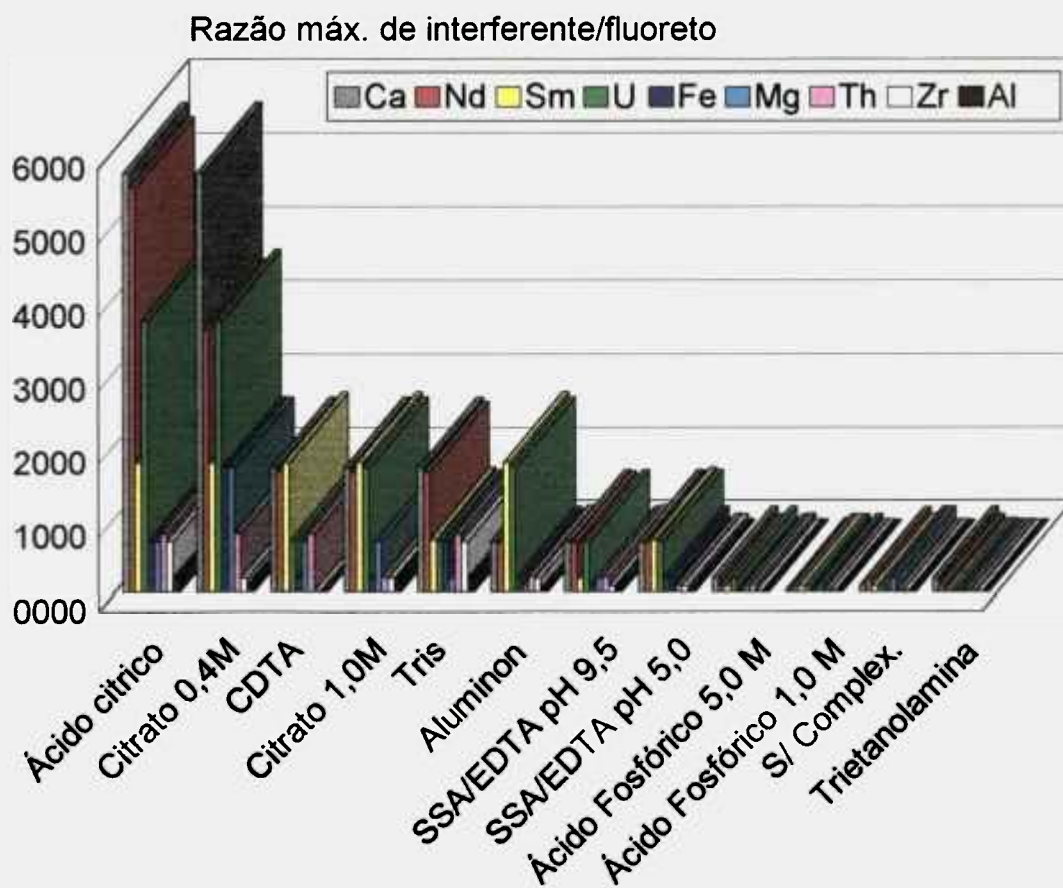


Figura 31 - Valores máximos dos metais interferentes para que se obtenha uma recuperação de 100% de fluoreto

CAPITULO VII

VII.1 - PRECISÃO E EXATIDÃO

Uma vez definidas melhores condições e quais são mais adequados na eliminação de interferentes na medida de fluoreto por potenciometria direta, fez-se um estudo da reprodutibilidade dessas medidas. A quantificação é feita por comparação das respostas obtidas para a amostra e para os padrões num intervalo de concentração de 10 vezes.

A precisão e a exatidão das medidas foi avaliada utilizando-se um material de referência.

O material certificado utilizado foi água de chuva simulada fornecida pela AIEA, NIST-SRM-2694a-II. Devido à pouca quantidade do padrão, não foi possível fazer a medida para todas as soluções tampão estudadas, somente para as soluções tampão que apresentaram melhores resultados.

A Tabela 31 apresenta a composição do padrão certificado.

A precisão da técnica foi demonstrada pelo desvio padrão relativo, através de 7 determinações. A exatidão foi verificada através do erro relativo. Os resultados são apresentados na Tabela 32.

Como apresentado na Tabela 32, o desvio padrão relativo (dpr) para todos os complexantes foi <6% e o erro relativo $\leq 5,5\%$, indicando alta precisão e exatidão da medida.

A reprodutibilidade das medidas é apresentada na Tabela 33. Os dados correspondem a medida de 5 determinações no intervalo de concentração de 0,1 a 1,7 mg/L. Calculou-se o desvio padrão e o desvio padrão relativo.

Utilizou-se uma amostra de água de abastecimento da Sabesp, região de Pinheiros. A amostra foi preservada segundo os procedimentos recomendados pela Cetesb, isto é, em frasco de polietileno, sob refrigeração a 4°C e por no máximo 7 dias.

Tabela 31 - Valores certificados do padrão internacional de água de chuva NIST-SRM-2694a-II

Elementos constituintes Parâmetros	Padrão 2694a-II
pH 25 °C	3,60 ± 0,03
Condutividade 25 °C , S/cm	129,3 ± 1,3
Acidez , meq/L	0,283 ± 0,003
Fluoreto, mg/L	0,108 ± 0,004
Cloreto, mg/L	0,94
Nitrato, mg/L	7,19 ± 0,16
Sulfato, mg/L	10,6 ± 0,1
Sódio, mg/L	0,423 ± 0,012
Potássio, mg/L	0,108 ± 0,003
Amônio, mg/L	1,06
Cálcio, mg/L	0,0364 ± 0,0006
Magnésio, mg/L	0,0484 ± 0,0010

Tabela 32 - Exatidão do método através das medidas do padrão internacional NIST-SRM-2694a-II com algumas soluções tampão.

Solução tampão	Valor certificado [F] mg/L	Valor encontrado [F] mg/L
Citrato 0,4M	0,108 ± 0,004	0,100 0,100 0,099 0,100 0,110 0,110 0,100 m ± s = 0,103 ± 0,005 d.p.r = 4,86% erro relativo = -4,6%
Ácido cítrico	0,108 ± 0,004	0,110 0,110 0,100 0,099 0,110 0,100 0,110 m ± s = 0,106 ± 0,005 d.p.r = 5,24% erro relativo = -1,8%
CDTA	0,108 ± 0,004	0,099 0,099 0,098 0,110 0,100 0,099 0,110 m ± s = 0,104 ± 0,006 d.p.r = 5,81% erro relativo = -0,37%
Aluminon	0,108 ± 0,004	0,099 0,098 0,100 0,100 0,110 0,098 0,110 m ± s = 0,102 ± 0,005 d.p.r = 5,31% erro relativo = -5,5%

Tabela 33 - Reprodutibilidade de algumas soluções tampão com complexante em água de abastecimento com adição de 1,0 mg/L de fluoreto.

[F]			
solução tampão	amostra mg/L	[F] esperado mg/L	[F] encontrado mg/L
TI SAB CDTA	0,70 0,70 0,69 0,69 0,70 0,70±0,01 0,79	1,70	1,80 1,80 1,70 1,70 1,80 1,76±0,05 3,1
TISAB citrato 1M	0,68 0,69 0,66 0,66 0,67 0,67±0,01 1,9	1,70	1,70 1,80 1,80 1,70 1,70 1,74±0,05 3,1
TISAB citrato 0,4M	0,71 0,71 0,72 0,71 0,72 0,71±0,01 0,76	1,70	1,70 1,70 1,80 1,70 1,80 1,74±0,05 3,1
TISAB aluminon	0,62 0,62 0,63 0,63 0,63 0,63±0,01 0,87	1,60	1,70 1,70 1,80 1,80 1,70 1,74±0,05 3,1
TISAB tris	0,63 0,62 0,63 0,61 0,62 0,62±0,01 1,3	1,60	1,70 1,80 1,70 1,60 1,70 1,70±0,07 4,1

CAPITULO VIII

VIII.1 - APLICAÇÃO

Depois de estudado e comparado o efeito dos vários agentes complexantes quanto a interferentes, sensibilidade, precisão e exatidão, o método de potenciometria direta foi aplicado em amostras ambientais (águas superficiais, água potável, águas de abastecimento e materiais particulados contidos em filtros de ar) e efluentes, soluções e amostras sólidas provenientes do processo do ciclo do combustível nuclear.

Os resultados foram comparados com a técnica de cromatografia de íons⁽⁶⁴⁾ ou com procedimentos já estabelecidos no laboratório que necessitam de uma separação prévia dos interferentes por troca iônica⁽¹¹⁾.

VIII.2 - DETERMINAÇÃO DE FLUORETO EM EFLUENTES GERADOS EM PROCESSOS DE PURIFICAÇÃO E REAPROVEITAMENTO DE URÂNIO.

O ciclo do combustível nuclear baseado no processamento do urânio utiliza várias etapas para a obtenção do hexafluoreto de urânio (UF_6), matéria prima para o enriquecimento e para outras tantas etapas para a produção do elemento combustível.

A Figura 32 apresenta um diagrama de bloco simplificado do ciclo do combustível em desenvolvimento no Brasil.

No IPEN as unidades piloto de processamento utilizam como matéria-prima os diuranatos de sódio (DUS) ou de amônia (DUA) processando-os até a obtenção do UF_6 , passando pela produção do TCAU (tricarbonato de amônio e urânio), chegando ao produto final, as pastilhas de UO_2 .

Em todas essas etapas de processo existem especificações tanto de impurezas metálicas como também quanto ao teor de fluoreto, esperado ou permitido.

O procedimento utilizado nos laboratórios do IPEN⁽¹¹⁾, para a determinação de fluoreto em compostos de urânio ou efluentes de solução de descarte, baseiam-se na separação prévia do fluoreto dos interferentes por meio de uma resina catiônica forte. O fluoreto, presente no efluente após a separação, é determinado por meio de eletrodo íon-seletivo de fluoreto.

Processo de pirohidrólise⁽¹⁰⁹⁾ também é utilizado, principalmente para compostos com teor de Zr > 1%.

VIII.2.1 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste trabalho, foram realizadas determinações de fluoreto total em amostras de efluentes de processos provenientes da unidade de hidrólise do UF₆. Utilizou-se a potenciometria direta, com citrato como complexante, uma vez que este apresentou-se altamente seletivo para urânio.

Os resultados obtidos foram comparados com o procedimento utilizado no laboratório do IPEN⁽¹¹⁾, que utiliza separação prévia do urânio por troca iônica e os resultados estão apresentados na tabela 34.

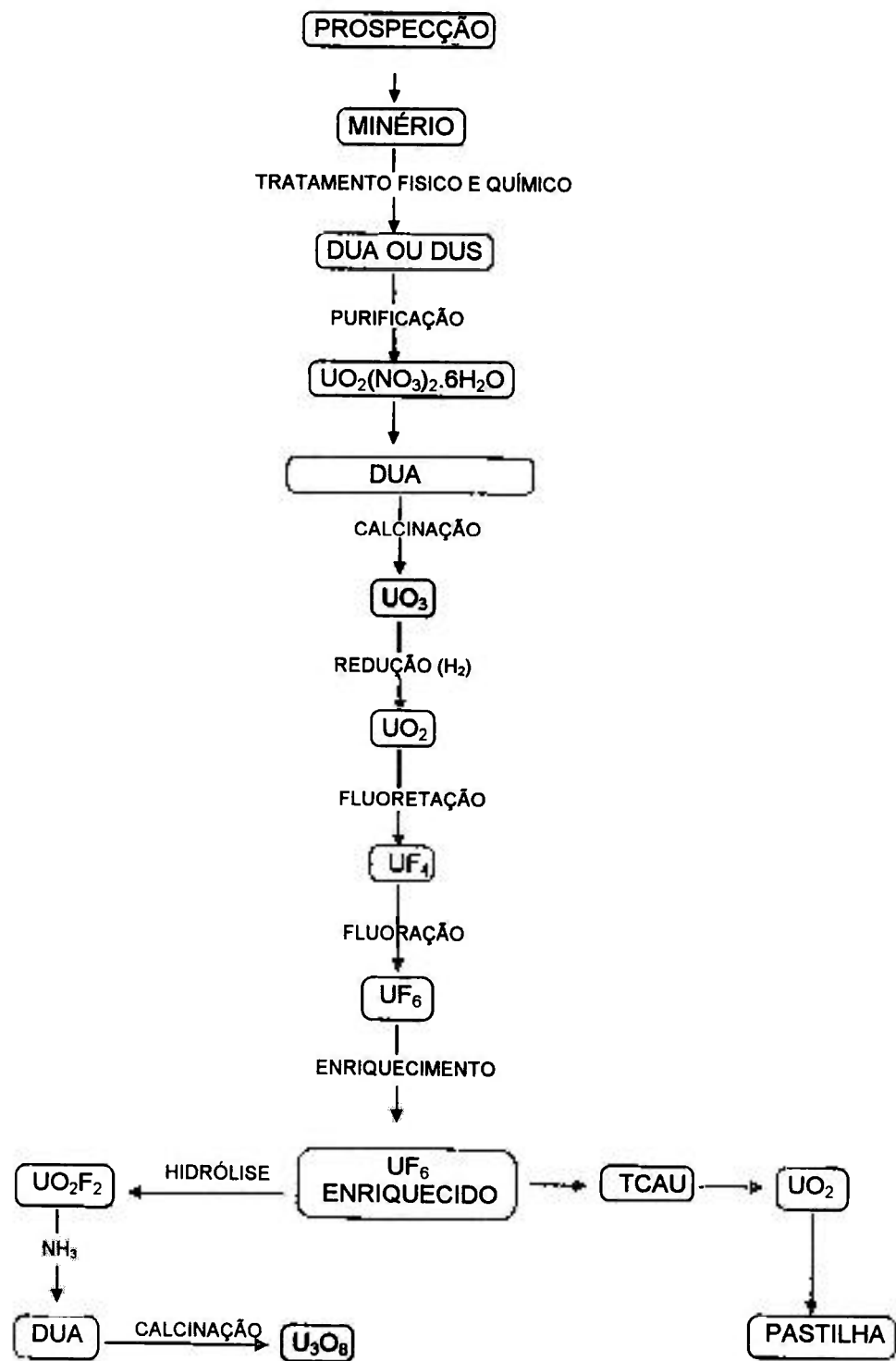


Figura 32 - Diagrama de blocos do ciclo do combustível nuclear

Tabela 34 - Comparação dos resultados obtidos na determinação de fluoreto em efluentes de processo contendo urânio, utilizando-se a técnica de separação por troca iônica e/ou potenciometria direta com citrato trissódico.

amostra	U g/L	[F] encontrado (mg/L)			
		troca s/ cplex.	iônica * CDTA	citrato 1M	direto ** citrato 1M
2276	32,75	1,20	1,30	1,30	1,30
		1,20	1,30	1,30	1,30
		1,10	1,30	1,20	1,30
		1,20	1,20	1,30	1,20
	m ± s = dpr(%)	1,18±0,05 4,3	1,28±0,05 4,3	1,28±0,05 4,3	1,28±0,05 4,3
2277	24,66	0,85	1,00	1,10	1,10
		0,85	1,00	1,20	1,10
		0,80	1,10	1,10	1,10
		0,90	0,90	1,10	1,20
	m ± s dpr(%)	0,86±0,04 4,8	1,00±0,08 8,1	1,13±0,05 4,4	1,13±0,05 4,4

Observação:

* Fator de diluição para o método de troca iônica 1:25

** Fator de diluição para potenciometria direta 1:100

Comparando-se os resultados obtidos na Tabela 34, podemos observar que o coeficiente de variação (ou desvio padrão relativo) dos resultados obtidos pelos dois métodos de determinação de fluoreto, permite considerar que o método por potenciometria direta é menos susceptível a esses interferentes, muito mais rápido dispensando a separação prévia do urânio.

VIII.3 - DETERMINAÇÃO DE FLUORETO EM DOLOMITA UTILIZADA COMO MATERIAL PARA RETENÇÃO DE HF.

A dolomita é formada por carbonato de cálcio e magnésio, $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, sendo que a proporção de CaCO_3 para o MgCO_3 é de 1:1 na dolomita comum.

A dolomita ocorre, principalmente, como calcário dolomítico e mármore dolomítico. É encontrada em cristais oriundos de Binnenthal, na Suíça, Inglaterra e México. Nos Estados Unidos, é encontrada sob a forma de massas de rocha sedimentar e de cristais.

A variedade cristalizada apresenta cristais romboédricos curvos e coloração rósea.

A dolomita é utilizada como pedra de construção, fabricação de magnésia, preparação de revestimentos refratários e em sistemas de lavagens de gases.

A dolomita, na unidade processamento de urânio, é utilizada nos sistemas de filtragem dos gases que são emitidos para a atmosfera, como material de retenção do ácido fluorídrico. Os gases, antes de serem liberados para a atmosfera, são borbulhados em uma solução alcalina e, posteriormente passados através de uma coluna de lavagem contendo a dolomita e somente depois liberados para a atmosfera.

VIII.3.1 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O procedimento experimental utilizado para a abertura da amostra foi o mesmo aplicado para a determinação de fluoreto em minerais, ou seja; fusão alcalina com hidróxido de sódio.

Pesar cerca de 0,1g da amostra pulverizada em cadinho de platina de capacidade de 30 mL. Adicionar a essa massa 1,2 - 1,5g de NaOH e esta mistura levada a fusão com aquecimento inicial lento, aumentando o aquecimento gradual até que toda a amostra esteja completamente fundida. Esfriar o cadinho e transferir a massa fundida para um bequer de polietileno contendo 800mL de água destiladas. adicionar uma barra magnética na solução e deixar sob agitação até que a dissolução seja completa.

Retirar cuidadosamente a barra magnética lavando-a com água para que nenhuma massa seja perdida.

Ajustar o pH da solução, com auxílio de um pHmetro, entre 7 e 8, usando solução diluída de HCl.

Transferir a solução para um balão volumétrico de 1L e completar o volume com água. Medir uma alíquota dessa solução junto com citrato 1M como complexante.

Foram analisadas as partes internas e externas dos blocos de dolomita.

VIII.3.2 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 35.

O método utilizado é satisfatório para se obter resultados rápidos para a determinação de fluoreto nesse material, uma vez que não há a necessidade de alto grau de precisão.

O tempo total de cada análise é de aproximadamente 30 minutos,

Utilizou-se citrato como complexante, pois este apresentou ser mais eficiente frente a interferentes como cálcio e magnésio.

Tabela 35 - Determinação de fluoreto em dolomita, utilizando-se medida potenciométrica direta com TISAB/citrato como complexante, após fusão alcalina.

dolomita	amostra mg/L	[F] adic. mg/L	[F] esp. mg/L	[F] enc. mg/L	% recuper.
parte externa *	6,2	10	16,2	17	104,9
		20	26,2	27	103,0
		40	46,2	48	103,8
parte interna **	6,5	10	16,5	16	96,9
		20	26,5	26	98,1
		40	46,5	46	98,9

Observação:

* Fator de diluição 1:10000

** Fator de diluição 1:1000

Massas analisadas: 0,10g

Volume de amostra para leitura: 20mL

Volume de TISAB utilizado: 2mL

VIII.4 - DETERMINAÇÃO DE FLUORETO EM AMOSTRAS AMBIENTAIS.

VIII.4.1 - ÁGUAS SUPERFICIAIS

Para a determinação de fluoreto em amostras de águas superficiais, águas de chuva, água potável e de abastecimento, o único tratamento prévio necessário é uma filtração em papel de filtro 0,45 mm.

Neste trabalho foram realizadas determinações de fluoreto em amostras de água de superfície provenientes do reservatório Paiva Castro.

Esse reservatório é uma das etapas finais do complexo hídrico que fornece 60% do consumo de água da região metropolitana de São Paulo (sistema Cantareira), localizado ao norte da região metropolitana de São Paulo, na cidade de Mairiporã. Os pontos de coleta estão relacionados com as secções onde ocorre o recebimento de despejos domésticos e industriais, aos pontos de monitoração da Sabesp e à facilidade de acesso. A coleta foi realizada pela Sabesp, como parte do projeto de pesquisa junto à AIEA: BRA/8/0220558-1993/1994.

As amostras foram coletadas a aproximadamente 10 cm da superfície, em frascos de polietileno previamente descontaminados. Foram transportados em recipientes termicamente isolados e preservados em geladeira até a análise.

Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 36.

Os resultados obtidos mostraram-se concordantes e o complexante citrato apresentou-se eficiente.

Ao adicionarmos quantidades conhecidas e variadas de fluoreto, a medida apresentou-se reprodutível e não sujeita a interferências.

Tabela 36 - Determinação de fluoreto em amostras de água de rio (reservatório Paiva Castro) com adições conhecidas de fluoreto.

amostra	[F] adicionado mg/L	[F] esperado mg/L	[F] encontrado mg/L
ponto 1/1 0,07 mg/L	0,05	0,12	0,11
	0,15	0,22	0,20
	0,65	0,72	0,66
	1,15	1,22	1,20
ponto 4/1 0,16 mg/L	0,05	0,21	0,21
	0,15	0,31	0,30
	0,65	0,81	0,76
	1,15	1,31	1,40

VIII.4.2 - MATERIAL PARTICULADO (FILTROS)

A análise elementar de poluentes em aerossóis e material particulado requer métodos sensíveis e seletivos para que os resultados possam ser aplicados a estudos de identificação de fontes ou processos de transportes atmosférico. Para esse estudo é necessário um grande número de amostras, sendo que a velocidade e qualidade de análise são requisitos fundamentais, além da seletividade e sensibilidade.

São Paulo possui cerca de 150.000 indústrias, dentre as quais se destacam as de cimento, ácido sulfúrico, fertilizantes e plantas petroquímicas, refinarias, químicas, etc, sendo que grande parte dessas indústrias são consideradas poluidoras quanto ao íon fluoreto.

A identificação das fontes que geram o aerossol de uma região urbana complexa como São Paulo, constitui-se em um problema de difícil solução, não obstante a compreensão de todos os processos físico-químicos de geração e remoção de aerossóis atmosféricos.

A concentração de fluoreto em amostras de ar atinge níveis de concentração muito baixo, da ordem de $\mu\text{g}/\text{m}^3$, sendo que os métodos mais usuais de coleta de amostras é a utilização de filtros e subsequente extração do fluoreto em um pequeno volume de solução tamponada.

VIII.4.2.1 - PARTE EXPERIMENTAL

Neste trabalho foram utilizados filtros de fibra de vidro para a amostragem do aerossol. Estes filtros usados em amostradores de grande volume, não são os mais adequados para a coleta de material para a análise de metais e ânions pois apresentam um nível residual de metais considerável.

Os filtros de celulose e de membrana de acetato de celulose são os mais utilizados.

Os filtros analisados foram fornecidos pela Cetesb (Filtros SCS-558). A Tabela 37 apresenta as características desses filtros.

Foram realizadas análises qualitativa e quantitativa dos filtros. Para a análise qualitativa, utilizou-se a técnica de fluorescência de raios-X com energia dispersiva. Os elementos encontrados foram:

- branco: Al, Si, S, K, Ca, Ba, Fe, Cu, Zn,
- amostra: Al, Si, S, K, Ca, Ba, Fe, Cu, Zn, Cl, Mn, Pb

Para a análise quantitativa utilizou-se a técnica de espectrometria de emissão com fonte de plasma (ICP-AES).

A análise qualitativa dos metais foi realizada diretamente sobre o filtro. Na determinação dos metais por ICP-AES as amostras dos filtros (amostras em triplicata) e o branco foram tratados com uma mistura de ácidos HNO₃/HCl (15:10 mL), com aquecimento a 50 °C até que todo particulado fosse retirado do filtro. A seguir as amostras foram lavadas com água destilada e transferidas para um balão volumétrico de 50 mL.

Na Tabela 38 encontram-se os resultados obtidos da amostra e da prova em branco.

Na Tabela 39 encontram-se os resultados da média das triplicatas subtraindo-se o branco e a seguir a somatória global dos elementos.

Tabela 37 - Características dos filtros fornecidos pela CETESB

Filtro SCS - 558
Tipo de filtro: fibra de vidro Whatmam - 20x25 cm
Tempo de medição: 1.435 minutos
Local da coleta: São Caetano do Sul
Data da coleta: 24 / 08 / 91
Volume de ar aspirado: 1.943,0 m³
Massa inicial: 3,3213g
Massa final: 4,3473g
Δ massa: 1,0260g
Concentração de material particulado em suspensão: 528μ/m³

Tabela 38 - Análise quantitativa da solução lixiviada do filtro fornecido pela CETESB

Lixivia do filtro de fibra de vidro	
Prova em branco mg/L	Amostra mg/L
Zn - 2,48	Zn - 1,00
Ba - 2,39	Ba - 0,28
Al - 2,29	Al - 14,59
Ca - 3,76	Ca - 10,85
Mg - 1,08	Mg - 2,59
Fe - 0,24	Fe - 11,81
Cd - <0,01	Cd - 0,01
Cu - <0,01	Cu - 0,28
Pb - <0,10	Pb - <0,01
Mn - <0,04	Mn - 0,25
Ni - <0,04	Ni - 0,03
Cr - <0,05	Cr - 0,17

Tabela 39 - Análise quantitativa da solução lixiviada do filtro SCS -

558

ELEMENTO	X (mg/L)	s	DPS (%)
Pb	0	0	0
Zn	1,0217	0,1527	14,95
Cd	0,0051	0,0020	39,22
Mn	0,2423	0,0128	55,30
Ni	0,0376	0,0098	26,05
Cr	0,0900	0,0700	77,81
Fe	11,2876	0,2816	2,49
Ba	0,2814	0,0189	6,71
Cu	0,2717	0,0139	5,11
Al	11,3950	0,8129	7,13
Ca	6,6887	0,5832	8,72
Mg	1,4207	0,1622	11,42
Massa total	32,7418	1,0656	3,25

Observação:

$$\text{Massa de material particulado: } M_m = M_T \cdot V_s \cdot A_F$$

onde,

M_T = massa total (32,7418 μg)

V_s = volume lixiviado

A_F = área total do filtro

portanto,

$$M_m = 692.538,1 \pm 3,25 \mu\text{g}$$

As amostras contendo o material particulado foram lixiviadas em 50 mL de uma solução de carbonato / bicarbonato de sódio (2,4mM / 2,8mM) (solução tampão utilizada para a determinação de ânions em filtros por cromatografia de íons) em banho de ultrassom. Lixíviadas de 10 minutos, 30 minutos e 4 horas foram realizadas para se saber qual o tempo necessário para que todo o ânion, solúvel em água seja todo retirado do filtro. Após as lixíviadas, as amostras foram filtradas e analisadas por eletrodo íon-seletivo e por cromatografia de íons.

Os resultados são apresentados na Tabela 40.

A concentração de material particulado em suspensão presente na amostra foi de 528 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. A legislação brasileira sobre os padrões de qualidade do ar estabelece um limite de 240 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ em 24 horas, significando que esse filtro foi coletado numa região altamente poluída.

Os resultados obtidos por eletrodo íon-seletivo mostraram-se concordantes com a técnica de cromatografia de íons. Podemos observar também que 30 minutos são suficientes para a lixiviação, pois os resultados mostraram-se praticamente inalterados.

Observando os dados da Tabela 39, verificou-se que os principais contaminantes são o ferro, alumínio e cálcio. O ferro e o alumínio são provavelmente devido a erosão do solo e das indústrias metalúrgicas, e o cálcio devido a construção civil. Os demais elementos podem ser considerados dentro dos limites. O chumbo não foi detectado provavelmente porque a gasolina produzida atualmente não é estabilizada com chumbo. Pode-se observar pelas análises do branco que o filtro apresenta uma série de contaminantes.

A concentração de fluoreto encontrada no ar depende quase que exclusivamente da emissão de efluentes industriais. Como São Caetano do Sul é um pólo industrial com muitas metalúrgicas que produzem principalmente aço e alumínio, o material particulado geralmente é depositado na região vizinha da emissão, enquanto que os gases são dispersos em outras áreas.

Levantamento realizado em algumas comunidades dos Estados Unidos quanto ao teor de fluoreto, mostraram que as concentrações de fluoreto

variam entre 0,02 a 2,0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, valores estes concordantes com os dados encontrados na Europa ⁽⁵⁵⁾ .

Tabela 40 - Análise de particulados em filtros de ar

amostra	[F] mg/L					
	tempo de lixiviação					
	30 minutos		40 minutos		4 horas	
	IES*	IC**	IES*	IC**	IES*	IC**
Filtro 559	0,41	0,47	0,39	0,47	0,37	0,36
	0,40	0,43	0,36	0,40	0,39	0,39
média±d.p.r.(IES)*	0,41 ± 0,001		0,38 ± 0,02		0,38 ± 0,01	
média±d.p.r.(IC)**	0,45 ± 0,03		0,44 ± 0,05		0,40 ± 0,06	
branco	0,16	0,17	0,16	0,15	0,14	0,13
	0,16	0,17	0,16	0,19	0,16	0,17
média±d.p.r.(IES)*					0,15 ± 0,01	
média±d.p.r.(IC)**			0,17 ± 0,03		0,15 ± 0,03	

Observação:

* IES - Eletrodo íon-seletivo

** IC - Cromatografia de íons

CONSIDERAÇÕES FINAIS

O trabalho possibilita a aplicação da potenciometria direta para a caracterização química de compostos inorgânicos fluorados, que são compostos extensivamente usados em processos metalúrgicos, cerâmicas, materiais nucleares e sistemas ópticos de infra-vermelho (HMFGs - Heavy Metal Fluoride Glasses tipo ZrF_4 , HfF_4 e ThF_4).

A otimização da medida utilizando o complexante adequado resultou num procedimento simples, rápido, reprodutível e sensível, eliminando etapas de preparação e separação, que podem acarretar em contaminação ou perda.

A precisão e exatidão alcançadas foram muito boas, mesmo considerando baixas concentrações, como é o caso de amostras ambientais.

Dessa forma, o caráter complementar desse estudo trouxe bons resultados, não apenas na análise de materiais de interesse na área nuclear, mas também para as análises de rotina de laboratório.

CAPÍTULO IX

IX.1 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - O'DONNELL, T. A. The chemistry of fluorine. Pergamon texts in organic chemistry. v.5, p.1032, 1973
- 2 - PATTY, F. A. Industrial Hygiene and Toxicology Interscience. New York, v.2, p.835-841, 1962
- 3 - HODGE, H. C.; SMITH, F. A. Fluorine Chemistry. Academic Press, New York, v.II, p.36, 1965
- 4 - DOULL, J.; KLASSEN, C. D.; AMDUR, M.Q. Cassaret and Doull's toxicology: The basic science of poisons. 2 ed. New York. Maximillan Publ., S. C. P., 1969.
- 5 - ELFERS, L. A.; DECKER, C. E. Determination of fluorine in air and stack gas samples by use of an ion specific electrode. *Analytical Chemistry*, 40:1658-1661, 1968
- 6 - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standart specification for nuclear- grade sinterable uranium dioxide powder, c-753-78, p. 406-410, ASTM, Md., USA, 1980.
- 7 - JEFFERY, G. H.; BASSETT, J.; MENDHANN, J.; DENNEY, R. C. vOGEL - *Análise Química Quantitativa*, Guanabara Koogan, cap.15, 1989.
- 8 - CROSBY, N. T.; DENNIS, A. L.; STEVENS, J. G. An evaluation of some methods for determination of fluoride in potable waters and other aqueous solutions. *Analyst*, 93:643-652, 1968.
- 9- HARZDORF, C.; KINVEL, N. E.; MARANGONI, L.; OGLEBY, J. W.; RAVIER,J.; ROOST,F; ZAR AYAN, F. M. Group of Comté Technique Européen du Fluor. The determination of fluoride in environmentally relevent matrices. *Analytica Chimica Acta*, 182:1-16, 1986.
- 10- WILLARD, H.; WINTER, O. B. Volumetric method for determination of fluorine. *Ind. Eng. Chem. Analytical Edition* 5;7, 1933.

- 11 - PIRES. M. A. F.; ABRÃO, A. Separação de cloreto e fluoreto em compostos de urânio e determinação por eletrodo seletivo de íons. *Anais da Associação Brasileira de Química*, 33:47-54, 1982.
- 12- MEGREGIAN, S. Rapid spectrophotometric determination of fluoride with zirconium-eriochrome cyanine K lake. *Analytical Chemistry*, 26:1161-1162, 1954.
- 13 - STANDARD METHODS FOR EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER. American Public Health Association, New York, 12 ed. p.144, 1965.
- 14 - FRANT, M. S.; ROSS, J. W. Electrode for sensing fluoride ion activity in solution. *Science*, 154: 1553-1555, 1966.
- 15 - FRANT, M. S; ROSS, J. W. Use of a total ionic strength adjustment buffer for electrode determination of fluoride in water supplies; *Analytical Chemistry* 40:1169-1171, 1968
- 16 - INSTRUCTION MANUAL OF FLUORIDE ION SELECTIVE ELECTRODE. Orion Research, Model 94-09, Massachusetts, USA, 1977..
- 17 - ANFALT, T.; JAGNER, D. Effect of carboxylic acid buffers on the potentiometric titration of fluoride with lanthanide nitrates using a lanthanum fluoride membrane electrode. *Analytica Chimica Acta*, 50:23-30, 1970.
- 18 - NICHOLSON, K.; DUFF, E. J. Rapid sample pre-treatment for remove of aluminum from aqueous solution prior to fluoride determination using a fluoride selective electrode. *Analyst*, 106:904-906, 1981.
- 19 - TZIMOU-TSITOURIDOU, R.; KABASAKALIS, B.; ALEXIADES, C. A. A new TISAB with aluminon for fluoride determination in water with ion selective electrode. *Microchemical Journal*, 32:373-382, 1985.
- 20 - PIRES M. A. F.; BELLINTANI, S. A. Método para a determinação rotineira de fluoreto em urina por meio de eletrodo seletivo de íons. *Publicação IPEN* 81, 1985.
- 21 - PIRES M. A. F.; ATALLA, L. T.; ABRÃO, A. Aplicação da cromatografia de íons para a determinação de ânions em ácido fosfórico industrial. *Publicação IPEN* 164, 1988.

- 22 - MC CANN, H.G. Determination of fluoride in mineralised tissues using the fluoride ion electrode. *Archs. Oral Biol.* 13:475-477, 1968.
- 23 - BAUMANN, E. W. Trace fluoride determination with specific ion electrode; *Analytica Chimica Acta* , 42:127-132, 1968
- 24 - HARWOOD, J. E. The use of an ion-selective electrode for routine fluoride analyses on water samples; *Water Research*, 3:273-280, (1969)
- 25 - MOECKEN, H. H. Ph. ; ESCHRICH, H.; WILLEBORTS, G. The potentiometric determination of fluorine in nuclear fuel reprocessing solutions; *Analytica Chimica Acta*, 45:233-241, 1969
- 26 - DUFF, J. E.; STUART, J. L. The use of triethanolamine in a buffer for the determination of fluoride in calcium and transition metal orthophosphates using a fluoride-selective electrode
- 27 - KE, P. J.; REGIER, L. W.; POWER, H. E. Determination of fluoride in biological samples by a nonfusion distillation and ion-selective membrane electrode method; *Analytical Chemistry*, 41:1081-84, 1969
- 28 - LIGHT, T. S.; CAPUCCINO, C. C. Determination of fluoride in toothpaste using an ion-selective electrode; *Journal of Chemical Education*, 52: 247-250, 1975
- 29 - VICKERY, B.; VICKERY, M. L. Suppression of interfering ions in the analyses of plants to determine fluoride using the fluoride ion selective electrode; *Analyst*, 101: 445-454, 1976
- 30 - PETERS, M. A.; LADD, D.M. Determination of fluoride in oxides with the fluoride ion activity electrode; *Talanta*, 18: 655-664, 1971
- 31 - PALMER, T. A. Direct determination of fluoride in aluminum reduction materials by using an ion-selective electrode; *Talanta*, 19: 1141-45, 1972
- 32 - MAC LEOD, K.; CRIST, H. L. Comparison of the SPANDS-Zirconium lake and specific ion electrode methods of fluoride determination in stack emission samples; *Analytical Chemistry*, 45:1272-73, 1973
- 33 - WARNER, T. B.; BRESSAN, D. J. Direct measurement of less than 1 part-per-billion fluoride in rain, fog and aerosols with an ion-selective electrode; *Analytica Chimica Acta*, 63: 165-173, 1973

- 34 - SHIRAISHI, N.; MURATA, Y.; NAKAGAWA, G.; KODAMA, K. Enhancement of demasking of fluoride ion from its aluminum complexes by dilution in the determination with a fluoride ion-selective electrode; *Analytical Letters*, 61: 893-901, 1973.
- 35 - CHANG, F. C.; TSAI, H.; WU, S. Determination of Th-U and U-Zr alloy composition with a fluoride-selective electrode; *Analytica Chimica Acta*, 71: 477-481, 1974
- 36 - TANIKAWA, S.; KIRIHARA, H.; SHIRAISHI, N.; NAKAGAWA, G.; KODAMA, K. Masking ability of various complexing agents for aluminum in the fluoride determination with a fluoride ion-selective electrode; *Analytical Letters*, 8: 879-883, 1975.
- 37 - MANAKOVA, L. I.; BAUSOVA, N. V. Determination of low fluoride-ion content by the method of standard additions using a fluoride-selective electrode; *Journal of Analytical Chemistry of the USSR*, 46: 635-637, 1976.
- 38 - KAURANEN, P. The use of buffers in the determination of fluoride by an ion-selective electrode at low concentrations and in the presence of aluminum; *Analytical Letters*, 10: 451-456, 1977.
- 39 - NICHOLSON, K.; DUFF, E. J. Fluoride determination in water: an optimum buffer system for use with the fluoride-selective electrode; *Analytical Letters*, 14, 887-912, 1981.
- 40 - PRIVALOVA, M. M.; TULINA, M. D.; KARDASH, G. S.; POLYAKOVA, L. F. Determination of fluorine in uranium and its compounds by means of a fluoride-selective electrode; *Journal of Analytical Chemistry of the USSR*, , 37: 47-52, 1982.
- 41 - VILA, H. Rapid method for determining very low fluoride concentrations using selective electrode. *Analyst*, 113:1299-1303, 1988.
- 42 - NAGIB, F. M.; OTHMAN, S. Simultaneous determination of Cl⁻, Br⁻, I⁻ and F⁻ with flow-injection / ion-selective electrode systems; *Talanta*, 39: 1259-1267, 1992.
- 43 - CHARBEL, M. Y. *Estudo para remoção de fluoreto em águas e efluentes*. Tese de doutorado - IPEN / CNEN - São Paulo, 1990.

- 44 - PENTARI, J. G.; EFSTHATIOU, C. E.; HADJIOUANNOU, T. P. Kinetic determination of EDTA and citrate by displacement of fluoride from Al^{3+} - F^{-} complexes and use of a fluoride ion-selective electrode. *Talanta*, 38:295-301, 1991.
- 45 - NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES. NATIONAL RESEARCH COUNCIL. Safe drinking water committee. Advisory Center on Toxicology. Assembly of Life sciences. *Drinking Water and Health*. 6 ed. Washington, D. C., 1985.
- 46 - USNAS - Fluorides, National Academy of Sciences, Washington D. C. *Environmental Health Criteria no. 36*, 1971.
- 47 - DANA, J. D. *Manual de Mineralogia*, p.364, v.2, Livros Técnicos e Científicos, 1978
- 48 - LIVINGSTONE, D. A. US Department of interior, Washington D. C., in *Data of Geochemistry* (M. Fleischer Ed. 6 ed., 1963.
- 49 - THOMPSON, T.; TAYLOR, H. Determination and occurrence of fluorides in sea water, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 5: 87-89, 1933.
- 50 - ALCHERA, J. R.; SEIXAS, M. E. P.; MORAES, E. B.; SILVA, S. J. A. Alumina ativada para a fluoretação de águas, *Revista DAE*, 47:59, 1987.
- 51 - CHOI, W. W.; CHEN, R. Y. The removal of fluoride from waters by absorption, *J. Am. Works Assoc.*, 71: 562-71, 1979.
- 52 - MOLINA, M. J.; ROWLAND, F. S. Stratospheric sink for chlorofluoromethanes: chlorine atom-catalysed destruction of ozone, *Nature*; 249: 810, 1974.
- 53 - FLUORINE AND FLUORIDES, Geneva, UNEP, ILO, *Environmental Health Criteria no. 36* p 137, 1984.
- 54 - COLOMBARA, R. *Uso de aparelhagem em escala reduzida para destilação quantitativa de íons fluoreto em algumas matrizes*, Dissertação de mestrado - IQ - USP, 1992.
- 55 - ALVES J.C. *Determinação de íons fluoreto águas por titulação condutométrica com nitrato de lantânio (III)*, Dissertação de mestrado, IQ - USP, São Paulo, 1986.

- 56 - BATALHA, B. L. Aspectos históricos e técnicos da fluoretação das águas. *Revista DAE*. v.44, 136:38-50,1984.
- 57 - ZENEBON, O.; YABIKU, H. Y.; ROSSINETI, N. A.; LARA, W. H. Estudo comparativo de métodos usuais na determinação do teor de flúor em águas de fontes naturais, *Revista do Instituto Adolfo Lutz*, 39:161, 1979.
- 58 - CISNEROS, H.; GARESSE, E. B.; PERES-BUSTAMANTE, J. A. Determinacion del contenido de fluoruro en las aguas potables de la provincia de Cadiz. *Anal. Bromatol.* XXXIV - 1:13-22, 1982.
- 59 - GALLEGO, R.; BERNAL, J. L.; PARDO, R. Determinación de fluoruros en aguas fluviales. *Afinidad* XXXV, 356:333-337, 1978.
- 60 - BELCHER, R.; LEONARD, M. A.; WEST, T. S. Submicromethods for analysis of organic compounds, Part X - Determination of fluoride, *J. Chem. Soc.*, 3577, 1979
- 61 - BELLACK, E.; SCHOUBOE, P. J. Rapid photometric determination of fluoride in water, *Anal. Chem.* 30:2032, 1958.
- 62 - EZQUETA, M. F.; ARCOS, J. M. Contenido de fluor en aguas de abastecimiento de Navarra. *Anal. Bromatol.* XXVII-4, 333-346, 1975.
- 63 - FAUSTINO PIRES, M. A. *Aplicação da cromatografia de íons no controle de materiais de interesse nuclear*. Tese de doutorado - Instituto de Química, USP, 1989.
- 64 - PIRES, M. A. F.; DANTAS, E. S. K.; MUNITA, C. S. Determination of chemical species in drinking water by ion chromatography., Santiago, Chile, *Química & Industria* 36-39, 1994.
- 65 - MOHAN, M. S. ; RECHINITZ, G. A. Preparation and properties of sulfate ion-selective electrode membrane electrode, *Anal. Chem.* , 45:1323-26, 1973.
- 66 - ROSS, J. W. Calcium selective electrode with liquid ion exchanger, *Science* 156:1378-79, 1967.
- 67 - COVINGTON, A. K. CRC Ion selective electrode methodology, vol. I , CRC Press , 1970.
- 68 - PUNGOR, E.; TOTH, K. Selectivity of ion-specific membrane electrodes *Anal. Chim. Acta*, 47:291, 1969.

- 69 - NOBREGA, A. W.; SILVA, A. M. Monitoração contínua de efluentes líquidos industriais empregando eletrodos específicos, *Química Nova*, abril: 45-57, 1979.
- 70 - SHER, A.; SOLOMOM, R.; LEE, K.; MULLER, M. W. Transport properties of LaF_3 , *Physical Review*, 144, 593-603, 1965.
- 71 - KORYTA, J. Theory and applications of ion-selective electrodes, Review, *Anal. Chim. Acta*, 61:330-397, 1972.
- 72 - OHWEILLER, O.A. *Química Analítica Quantativa*, Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos, 1976.
- 73 - SILLÉN, L. G.; MARTELL, A. E. *Stability constants of metal - ion complexes*, special publication no. 17, The Chemical Society, London, 1964.
- 74 - PICKERING, W. E. The effect of hydrolysed aluminum species in fluoride ion determination, *Talanta*, 33:661-664, 1986
- 75 - ELINSON, S. V.; PETROV, K. I. *Analytical Chemistry of zirconium and hafnium*. p. 28. An Arbor, London, 1969.
- 76 - SINGER, L.; ARMSTRONG, W. D. Determination of fluoride in bone with the fluoride electrode. *Analytical Chemistry*, 40:613-614, 1968.
- 77 - FAUSTINO PIRES, M.A.; ABRÃO A. Separação de cloreto e fluoreto em compostos de urânio e determinação por eletrodo seletivo de íons. *Anais Associação Brasileira de Química*, 33:47-54, 1982.
- 78 - KISSA, E. Determination of fluoride at low concentrations with the ion-selective electrode. *Analytical Chemistry*, 55:1445-1448, 1983.
- 79 - McCANN, H.G. Determination of fluoride in mineralized tissues using the fluoride ion electrode. *Archives of Oral Biology*, 13: 475-477, 1968.
- 80 - CROSBY, N. T.; DENNIS, A. L.; STEVENS, J. G. An evaluation of some methods for the determination of fluoride in potable waters and other aqueous solutions. *Analyst*, 93:643-652, 1968.
- 81 - ELFERS, L. A.; DECKER, E. C. Determination of fluoride in air and stack gas samples by use of an ion specific electrode. *Analytical Chemistry*, 40:1658-1661, 1968.

- 82 - EDMOND, C. R. Direct determination of fluoride in phosphate rock samples using the specific ion electrode. *Analytical Chemistry*, 41:1327-1328, 1969.
- 83 - KE, P. J.; REGIER, L. W.; POWER, H. E. Determination of fluoride in biological samples by a nonfusion distillation and ion-selective membrane method. *Analytical Chemistry*, 41:1081-1084, 1969.
- 84 - DUFF, E. J.; STUART, J. L. Determination of fluoride in calcium phosphates with a fluoride-selective electrode. *Analytica Chimica Acta*, 52:155-157, 1970.
- 85 - INGRAN, B. L. Determination of fluoride in silicate rocks without separation of aluminum using a specific ion electrode. *Analytical Chemistry*, 42:1825-1827, 1970.
- 86 - LOUW, C. W.; RICHARDS, J. F. The determination of fluoride in sugar cane by using an ion-selective electrode. *Analyst*, 97:334-339, 1972.
- 87 - TUSL, J. Fluoride ion activity electrode as a suitable means for exact direct determination of urinary fluoride. *Analytical Chemistry*, 44:1692-1694, 1972.
- 88 - TANIKAWA, S.; KIHIRARA, H.; SHIRAISHI, N.; NAKAGAWA, G.; KODAMA, K. Masking ability of various complexing agents for aluminum in the fluorine determination with a fluoride ion-selective electrode. *Analytical Letters*, 8:879-883, 1975.
- 89 - LIGHT, T. S.; CAPPUCINO, C. C. Determination of fluoride in toothpaste using an ion-selective electrode. *Journal of Chemical Education*, 52:247-250, 1975.
- 90 - PRIVALOVA, M. M.; TULINA, M. D.; SHEYANOVA, E. M.; BORZOVA, N. M. Use of a fluoride selective electrode to determine fluorine in pure zirconium. *Journal of Analytical Chemistry of USSR*, 30:1671-1676, 1975.
- 91 - KAURANEN, P. The use of buffers in the determination of fluoride by an ion-selective electrode at low concentrations and in the presence of aluminum. *Analytical Letters*, 10:451-465, 1977.
- 92 - PRIVALOVA, M. M.; TULINA, M. D.; SHEYANOVA, E. M.; BORZOVA, N. M.; SELIVANOVA, B. D.; POLYAKOVA, L. F. Determination of fluorine in pure

- beryllium by means of a fluoride-selective electrode. *Journal of Analytical Chemistry of USSR*, 32:1560-1565, 1977.
- 93 - PRIVALOVA, M. M.; TULINA, M. D.; KARDASH, G. S.; POLYAKOVA, L. F. Determination of fluorine in uranium and its compounds by means of a fluoride-selective electrode. *Zhurnal Analiticheskoi Khimii*, 37:55-60, 1982.
- 94 - GALLEGO, R.; BERNAL, J. L.; PARDO, R. Determinacion de fluoruros en aguas fluviales. *Afinidad XXXV*, 356:333-337, 1978.
- 95 - NICHOLSON, K.; DUFF, E. J. Fluoride determination in water: an optimum system for use with the fluoride-selective electrode. *Analytical Letters*, 14:887-912, 1981.
- 96 - HALLSWORTH, A. S.; WEATHERELL, J. A.; DEUTSCH, D. Determination of subnanogram amounts of fluoride with the fluoride electrode. *Analytical Chemistry* 48:1660-1664, 1976.
- 97- BAUMANN, E. W. Trace fluoride determination with specific ion electrode. *Analytica Chimica Acta*, 42:127-132, 1968.
- 98- FRANT, M. S.; ROSS, J. W. Use of a total ionic strength adjustment buffer for electrode determination of fluoride in water supplies. *Analytical Chemistry*, 40:1169-1171, 1969.
- 99- HARWOOD, J. E. The use of an ion-selective electrode for routine fluoride analyses on water samples. *Water Research*, 3:273-280, 1969.
- 100 - PETERS, M. A.; LADD, D. M. Determination of fluoride in oxides with the fluoride-ion activity electrode. *Talanta*, 18:655-664, 1971.
- 101 - MAC LEOD, K.; CRIST, H. L. Comparison of the SPADNS-Zirconium lake and specific ion electrode methods of fluoride determination in stack emission samples. *Analytical Chemistry*, 45:1272-1273, 1973.
- 102 - WARNER, T. B.; BRESSAN, D. J. Direct measurement of less than 1 part-per-billion fluoride in rain, fog, and aerosols with an ion-selective electrode. *Analytica Chimica Acta*, 63:165-173, 1973.
- 103 - FUCHS, C.; DORN, D.; FUCHS, C. A.; HENNING, H. H.; McINTOSH, C.; SCHELER, F.; STENNERT, M. Fluoride determination in plasma by ion selective electrodes: a simplified method for the clinical laboratory. *Clinical Chimica Acta*, 60:157-167, 1975.

- 104 - RIX, C. J.; BOND, A. M. Direct determination of fluoride in sea water with a fluoride selective ion electrode. *Analytical Chemistry*, 48:1236-1239, 1976.
- 105 - DUFF, E. J.; STUART, J. L. The use of triethanolamine in a buffer for the determination of fluoride in calcium and transition metal orthophosphates, using a fluoride-selective electrode. *Talanta*, 19:76-80, 1972.
- 106 - CHANG, F. C.; TSAI, H. T.; WU, S. C. Determination of Th-U and U-Zr alloy composition with a fluoride-selective electrode. *Analytica Chimica Acta*, 71:477-481, 1974.
- 107 - PALMER, T. A. Direct determination of fluoride in aluminum reduction materials by using an ion-selective electrode. *Talanta*, 19:1141-1145, 1972.
- 108 - Procedimento IPEN -QI - 048 - Norma 1858 - *Determinação da concentração de acidez livre em soluções de nitrato de urânio*, São Paulo,
- 109 -PROCEDIMENTO IPEN QI - 064 - *Determinação de flúor em pastilhas de alumina por cromatografia de íons*, São Paulo.