UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA
Depto. de Química Fundamental

**DETERMINAÇÃO DE ÍONS FLUORETO EM ÁGUAS, POR TITULAÇÃO
CONDUTOMÉTRICA COM NITRATO DE LANTÂNIO (III)**

JOÃO CARLOS ALVES

Dissertação de Mestrado

DR. JAIM LICHTIG

Orientador

SÃO PAULO

1986

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA
Depto. de Química Fundamental

DETERMINAÇÃO DE ÍONS FLUORETO EM ÁGUAS, POR TITULAÇÃO
CONDUTOMÉTRICA COM NITRATO DE LANTÂNIO (III)

JOÃO CARLOS ALVES

Dissertação de Mestrado

DR. JAIM LICHTIG

Orientador

SÃO PAULO

1986

Aos meus pais
pelo amor e incentivo.

À minha esposa Sueli e
meus filhos: Vilma, Junior
e Ana Clara.

Pelo amor, carinho e sacrí
fícios.

AGRADECIMENTOS

Ao professor Dr. Jaim Lichtig, pela confiança e orientação científica, que muito contribuiu para minha formação.

Ao Instituto de Química-USP, Departamento de Química Fundamental pela oportunidade.

As amigas professoras Yaico Dirce Tanimoto (UFU) e Silvia Pires Serrano (IQ-USP), pela minuciosa correção dos originais desta dissertação, bem como, pelo incentivo e apoio constante.

Aos colegas professores Dr. Ivo Giolito, Dr. Sérgio Massaro e Lúcio Agnes pelo incentivo, cooperação e valiosas discussões.

A todos os colegas de pós-graduação, professores e funcionários do Instituto de Química-USP, que direta ou indiretamente colaboraram na realização deste trabalho.

Aos colegas do Departamento de Química da Universidade Estadual de Londrina, professores Keiko, Kazuko, Jefferson, Dimas e demais colegas pelo apoio, incentivo e amizade.

À bibliotecária Moema, IQ-USP, pela revisão das referências bibliográficas.

À colega professora Thais, pela confecção das figuras.

À Fundação Universidade Estadual de Londrina, através do Departamento de Química e Coordenadoria de Pesquisa e Pós-Graduação, pela colaboração e apoio.

À CETESB, Laboratório de Análises de águas, através do Sr. João Ruocco Junior e Ivan Ronaldo Horcel, pela cooperação Científica, durante o desenvolvimento deste trabalho.

Ao CNPq, CAPES e FAPESP pelo auxílio financeiro concedido.

ÍNDICE

I - INTRODUÇÃO

I-1. Objetivos e justificativas do trabalho.....	2
I-2. Ocorrência de fluoreto nos diversos componentes do meio ambiente.....	3
I-2.1. Fluoreto nas rochas.....	3
I-2.2. Fluoreto no solo.....	4
I-2.3. Fluoreto na água.....	5
I-2.4. Fluoreto no ar.....	5
I-2.5. Fluoreto nas plantas.....	7
I-3. Ocorrência de fluoreto em alimentos e bebidas.	9
I-3.1. Fluoreto em alimentos de origem vegetal e bebidas.....	10
I-3.2. Fluoreto em alimentos de origem animal.	12
I-4. Efeitos de fluoreto sobre animais e seres huma nos.....	13
I-4.1. Absorção, distribuição e excreção.....	13
I-4.2. Efeito de fluoreto sobre os animais....	14
I-4.3. Efeitos de fluoreto sobre os seres huma nos.....	15
I-4.3.1. Efeitos benéficos.....	15
I-4.3.2. Efeitos tóxicos.....	16
I-5. Considerações sobre a fluoretação da água de abastecimento.....	17

II - MÉTODOS DE SEPARAÇÃO E DETERMINAÇÃO DE FLUORETO

II-1. Considerações gerais.....	23
---------------------------------	----

II-2. Métodos de separação por volatilização.....	25
II-2.1. Método por difusão.....	25
II-2.2. Método de separação por Pirohidrólise.....	25
II-2.3. Separação por destilação como H_2SiF_6	26
II-3. Métodos de separação por resinas trocadoras de íons.....	28
II-4. Métodos de determinação de íons fluoreto....	31
II-4.1. Método espectrofotométrico com formação de "Azul de Alizarina - Metal" - Método direto.....	32
II-4.2. Métodos espectrofotométricos indiretos.....	32
II-4.2.1. Zircônio - SPADNS.....	34
II-4.2.2. Zircônio - Eriocromo Cianina - R.....	36
II-4.2.3. Zircônio - Alizarina Vermelha S.....	38
II-4.3. Eletrodo íon - seletivo de fluoreto.	38
II-4.4. Métodos Condutométricos.....	41

III- PARTE EXPERIMENTAL

III-1 Reagentes e soluções.....	45
III-2 Equipamentos e procedimentos para determinação de fluoreto em solução padrão.....	47
III-2.1. Neutralização das soluções de $La(NO_3)_3$ e medidas de pH.....	47

III-2.2. Neutralização das amostras de fluoreto destiladas.....	47
III-2.3. Determinação potenciométrica de fluoreto com eletrodo íon seletivo	47
III-2.4. Titulações condutométricas.....	48
III-2.5. Métodos de separação de fluoreto.	48
III-2.5.1. Destilação à 180°C como proposto por Bellack	48
III-2.5.2. Destilação à 135°C como proposto por Willard Winter modificado.....	50

IV - RESULTADOS E DISCUSSÃO

IV-1. Determinação condutométrica de fluoreto em soluções padrões de NaF.....	52
IV-2. Precisão do método condutométrico (soluções padrões de NaF)	54
IV-3. Determinação condutométrica de fluoreto em água de abastecimento.....	58
IV-3.1. Influência do pH na determinação condutométrica de fluoreto.....	58
IV-3.2. Amostras destiladas à 180°C.....	60
IV-3.3. Amostras destiladas à 135°C.....	60
IV-3.4. Eliminação da interferência de íons SO_4^{2-} nos destilados à 135°C.....	64
IV-3.5. Tempo de leitura e sensibilidade do método condutométrico.....	64

IV-3.6. Comparação entre os métodos condutométricos e potenciométricos na determinação de íons F^- em água de abastecimento.....	65
V - CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS....	68
RESUMO.....	72
ABSTRACT.....	73
GLOSSÁRIO DE SÍMBOLOS E ABREVIACÕES.....	74
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	76

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1	- Transferência de fluoreto no meio ambiente.....	8
Figura 2	- Relação entre a redução das cáries e aumento da fluorose com a concentração de fluoreto.....	19
Figura 3	- Esquema da aparelhagem para microdestilação de fluoreto.....	29
Figura 4	- Esquema da aparelhagem para destilação proposta por Bellack.....	30
Figura 5a	- Estrutura do ácido N-N-diacético 3 aminoalizarina (azul de alizarina).....	33
Figura 5b	- Estrutura do complexo fluoreto de azul de alizarina-metal.....	33
Figura 5c	- Mecanismo da produção de cor de fluoreto azul de alizarina.....	33
Figura 6	- Estrutura do ácido (4-5 diidroxí-3-(p-sulfonilazo)2,7-naftaleno dissulfônico) ('SPADNS').....	35

Figura 7	- Estrutura do Eriocromo Cianina R.....	35
Figura 8	- Estrutura da Alizarina sulfonato de sódio ('Alizarina Vermelha S').....	35
Figura 9	- Esquema do eletrodo íon seletivo de F^- com mono cristal de LaF_3	39
Figura 10	- Proporção H_2SO_4/H_2O em função da temperatura de ebulição da solução.....	49
Figura 11	- Curva típica obtida na titulação de 1,900 ppm de F^- com $La(NO_3)_3$ $3,000 \times 10^{-3}$ M em 50% etanol.....	53
Figura 12	- Curva típica obtida na titulação de F^- em concentrações abaixo de 1,0 ppm...	57
Figura 13	- A) Titulação condutométrica de F^- com $La(NO_3)_3$ em pH = 4,0. B) Titulação Condutométrica de F^- com $La(NO_3)_3$ em pH = 5,5.....	59
Figura 14	- Titulação condutométrica do 'Branco' com $La(NO_3)_3$ $3,000 \times 10^{-3}$ M em meio 50% etanol.....	63

ÍNDICE DAS TABELAS

Tabela I	- Concentração de fluoreto em alimentos de origem animal, vegetal e bebidas..	11
Tabela II	- Constantes de instabilidade dos complexos de fluoreto com alguns íons metálicos.....	24
Tabela III	- Principais interferências dos métodos espectrofotométricos e eletrodo íon seletivo.....	37
Tabela IV	- Titulação condutométrica de fluoreto padrão com $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ $3,000 \times 10^{-3}$ M em 50% etanol.....	52
Tabela V	- Determinação de 475,0 ppb F^- em soluções de NaF por titulação condutométrica com $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ em 50% álcool.....	55
Tabela VI	- Determinação de 1,900 ppm de F^- em soluções padrões de NaF por titulação condutométrica com $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ em 50% álcool	56
Tabela VII	- Determinação condutométrica de F^- em amostras padrões de destilados a 135°C	61
Tabela VIII	- Determinação de F^- em água de abastecimento por titulação condutométrica e eletrodo íon seletivo.....	66

CAPÍTULO I

I N T R O D U Ç Ã O

I-1. OBJETIVOS E JUSTIFICATIVAS DO TRABALHO

O presente trabalho visa a elaboração de um método alternativo, simples e de baixo custo, para determinação de íons fluoreto quando presentes em águas a níveis de partes por milhão (ppm).

O interesse e a importância nas determinações exatas da quantidade de fluoreto nos diversos componentes do meio ambiente tem aumentado nos últimos anos, principalmente, devido à prática crescente da fluoretação* da água de abastecimento, como uma medida de saúde pública, na prevenção de cárie dental.

Devido às propriedades particulares do flúor e seus compostos, pois o flúor é o mais eletronegativo e reativo de todos os elementos e muitos compostos de fluoreto são insolúveis; ocorre o acúmulo do flúor em certos tecidos e órgãos, como por exemplo, ossos e dentes de animais e seres humanos ou nas folhas e raízes das plantas. Assim, a informação exata sobre a quantidade de fluoreto no ar, tecidos de animais e vegetais, solo, água potável, alimentos e bebidas, é de fundamental importância na avaliação dos problemas ambientais, e com segurança estabelecer e fazer cumprir os padrões de concentração permissíveis.

Assim, apesar da vasta literatura existente sobre análises de materiais contendo fluoreto, dando origem a diver-

*Fluoretação: Adição de compostos de flúor a água de abastecimento.

sas revisões(1-4), poucos métodos são aplicáveis à determinação de semimicro quantidades de íons fluoreto com suficiente exatidão, rapidez e baixo custo; ainda hoje, tem-se muito interesse no desenvolvimento de novos métodos ou na variação dos métodos anteriormente propostos, que possam apresentar as características descritas acima.

I-2. OCORRÊNCIA DE FLUORETO NOS DIVERSOS RESERVATÓRIOS DO MEIO AMBIENTE

I-2.1. FLUORETO NAS ROCHAS

Na crosta terrestre, a quantidade do elemento flúor representa 0,065%, correspondendo ao décimo terceiro lugar em abundância; mais comum que o elemento cloro, que representa 0,055%. Geralmente, está presente na forma de fluoretos insolúveis.

O principal minério encontrado é a fluorita (CaF_2), sendo o mais comum e amplamente distribuído; é usado como fluxo* na fabricação do aço, na manufatura de vidros opalescentes, na esmaltação de utensílios de cozinha, e para a preparação do ácido fluorídrico(5). A criolita (Na_3AlF_6) é um minério relativamente raro, sendo que o único depósito importante, localiza-se em Ivigtut, na costa ocidental da Groenlândia; no passado, foi usado como matéria prima na fabrica

*Fluxo: substância muito fusível com que se auxilia a fusão de outras.

ção de alumínio, sendo atualmente usado na manufatura de sais de sódio, de certos tipos de vidros e porcelanas, como fluxo para a limpeza das superfícies de metais e no processo eletrolítico da fabricação de alumínio. A fluorapatita $\text{Ca}_{10}\text{F}_2(\text{PO}_4)_6$, pertence ao grupo da apatita $\text{Ca}_{10}(\text{F,Cl,OH})_2(\text{PO}_4)_6$, onde fluoreto, cloreto e a hidroxila podem substituir-se mutuamente. Não é importante como fonte comercial de fluoreto, mas de grande significado ambiental na produção de fósforo elementar, ácido fosfórico e fertilizantes fosfatados.

I-2.2. FLUORETO NO SOLO

A concentração média de fluoreto em solos, segundo a US NAS(6) é de 0,2 a 0,3 g/Kg; porém, os valores individuais variam amplamente, sendo que, um extenso programa de amostragem do solo realizado nos USA(7,8), apresenta valores de concentração variando desde 0,02 até 7,4 g/Kg. A concentração de fluoreto no solo aumenta com a profundidade e apenas 5-10% dos compostos são solúveis em água.

Esta grande variação na concentração de fluoreto no solo depende de diversos fatores: 1) Formação geológica; 2) Uso de fertilizantes fosfatados, pesticidas ou água de irrigação contendo fluoreto; 3) Deposição de gases e partículas, devido a sua proximidade com vulcões em atividade ou indústrias que manipulam compostos de flúor.

I-2.3. FLUORETO NA ÁGUA

Fluoreto está presente tanto na água superficial como na água subterrânea. A concentração de fluoreto em águas subterrâneas varia desde < 1 até 25 mg/L ou mais, dependendo de fatores geológicos, químicos e físicos da área onde ela se localiza(9). Na água potável superficial, as concentrações são menores, variando entre 0,01 - 0,3 mg/L(10), devido à menor influência de rochas contendo fluoreto. Na água do mar a concentração média de fluoreto é 1,3 mg/L(11).

Em algumas regiões(12,13), devido à escassez de água superficial, a população é abastecida com água de poços artesianos, que contém, geralmente, alta concentração de fluoreto. É comum em tais áreas, concentrações de fluoreto de 4 a 8 ppm na água de abastecimento, provocando a fluorose* en dêmica.

I-2.4. FLUORETO NO AR

A presença de traços de fluoreto no ar deve-se tanto a fontes naturais como às atividades humanas. Os vulcões são responsáveis por grande parte da quantidade de fluoreto na atmosfera, sendo sua contribuição estimada entre $1-7 \times 10^6$ toneladas/ano(14). Outras fontes naturais são as tempestades de poeira em áreas onde o solo tem alta concentração de fluoreto, além de gotículas de águas do mar transportadas para a atmosfera pelos ventos.

Em áreas urbanizadas ou próximo delas, a maior parte da quantidade de fluoreto encontrado no ar é proveniente das

atividades humanas, tendo sido estimado que, entre 150 -
- 155 mil toneladas/ano de fluoreto são descarregadas na at
mosfera por fontes industriais nos USA(15,16).

As principais fontes industriais de emissão de fluoreto na atmosfera são: 1) fabricação de aço, onde a fluorita (CaF_2) é usada para aumentar a fluidez das escórias e ajudar na remoção do fósforo e enxofre; 2) manufatura de tijolos, telhas e cimentos utilizando argilas que contenham pequenas porcentagens de fluoreto; 3) produção de alumínio, onde a criolita (Na_3AlF_6) é usada como fluxo no processo eletrolítico; 4) combustão de carvão mineral (hulha), sendo que nes
te caso, somente traços de flúor estão presentes, mas com a grande quantidade queimada, pode ocorrer emissão significativa; 5) produção de fertilizantes fosfatados, ácido fosfórico e fósforo elementar, a partir, principalmente, da fluorapatita ($\text{Ca}_{10}\text{F}_2(\text{PO}_4)_6$), sendo, neste caso particularmente, de grande importância ambiental como fonte de fluoreto em algumas áreas onde ocorre fluorose endêmica(17,18,19), devido a grandes quantidades de SiF_4 e HF liberados na atmosfera, quando o minério é tratado com H_2SO_4 ou H_3PO_4 , conforme mos
trado nas reações abaixo:

1) Produção de superfosfato:

2) Produção de superfosfato triplo:

3) Produção de H_3PO_4 :

4) Produção de fósforo elementar:

pode ocorrer também a reação:

Um levantamento do teor de fluoreto na atmosfera, de algumas comunidades dos Estados Unidos, mostrou que as concentrações variam entre 0,02 a 2,0 $\mu g/m^3$ (14), valores estes, concordantes com os dados encontrados na Europa (20). Nas áreas vizinhas a vulcões em atividade ou fábricas que queimam, manufaturam ou manuseiam materiais contendo fluoreto, podem apresentar concentrações muito maiores (21).

I-2.5. FLUORETO NAS PLANTAS

A ingestão de fluoreto pelos animais e seres humanos é feita, principalmente, através dos alimentos e da água. Assim, as plantas representam uma importante fonte do elemento no ecossistema, como pode ser visto na figura 1.

As plantas absorvem fluoreto, tanto do solo, através das raízes, como do ar, pelas folhas. A distribuição do fluoreto na planta varia grandemente, sendo que, a maior parte do fluoreto absorvido permanece nas raízes ou nas folhas (22).

Figura 1 - Transferência de fluoreto no meio ambiente (22)

A quantidade acumulada de fluoreto nas plantas, na maioria dos solos, é geralmente muito pequena ($< 10 \text{ mg/Kg}$, em peso seco), mas algumas espécies de plantas, por exemplo, o chá, apresenta altas concentrações ($> 100 \text{ mg/Kg}$) (23). Outros fatores, além da espécie da planta, que também influenciam na quantidade de fluoreto presente nas mesmas, são: 1) concentração de fluoreto no solo, que depende, principalmente, da quantidade empregada de fertilizantes e/ou pesticidas, e/ou água de irrigação contendo fluoreto (24).; 2) concentração de fluoreto no ar, em áreas industrializadas, especialmente nas redondezas das fábricas de aço, alumínio, ácido fosfórico e fertilizantes fosfatados (21).

O fluoreto absorvido pelas plantas pode afetar os processos metabólicos, resultando em efeitos sobre a aparência, crescimento ou reprodução da mesma; Weinstein (22) descreve alguns desses efeitos, tais como, clorose, necrose ou distorção na folha e, desenvolvimento anormal do fruto.

Existe considerável variação na susceptibilidade entre diferentes espécies de plantas em relação à concentração de fluoreto atmosférico, mas pequeno ou nenhum prejuízo ocorreu quando as espécies mais sensíveis foram expostas a cerca de $0,2 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ de fluoreto no ar, e muitas espécies toleram concentrações muitas vezes maiores que esta (25).

I-3. OCORRÊNCIA DE FLUORETO EM ALIMENTOS E BEBIDAS

Alimentos e bebidas, junto com a água potável, são as

principais fontes de fluoreto para os seres humanos, sendo portanto, importante a investigação da ingestão diária de fluoreto derivada dos alimentos.

I-3.1. FLUORETO EM ALIMENTOS DE ORIGEM VEGETAL E BEBIDAS

Todas as considerações feitas no item I-2.5. sobre a concentração de fluoreto nas plantas, são válidas para os alimentos de origem vegetal.

Encontra-se na literatura revisões sobre a quantidade de fluoreto em diversos tipos de alimentos(26,27,28). A tabela I, apresenta os valores da concentração de fluoreto encontrados, por vários autores, para alimentos de origem vegetal, animal e bebidas.

Os cereais normalmente contêm menos que 1 mg/Kg de fluoreto, sendo que, em alguns casos, concentrações elevadas de fluoreto, podem ter sido causadas pela contaminação através do ar, solo, pesticidas, etc. É comum o acúmulo de fluoreto na camada externa do grão ou na casca(27); assim, arroz não polido pode apresentar valores altos, como 21,2 mg/Kg, enquanto arroz polido apresenta 11,4 mg/Kg(29).

Nas frutas e vegetais encontra-se concentrações de fluoreto comparáveis àsquelas encontradas nos cereais com exceção do espinafre que apresenta valores muito altos(Tabela I). Semelhante ao que acontece nos grãos, a maioria do fluoreto presente nos vegetais e frutas, se encontram na casca ou na pele; assim, no tomate, 75% do fluoreto nele contido, se en

Tabela I - Concentração de fluoreto em alimentos de origem animal vegetal e bebidas

Alimento	Concentração de fluoreto (mg/Kg)	Referência
Arroz integral	21,2	Ohno et al (29)
Arroz	0,2 - 10,7	Oelschlaeger (30)
Trigo integral	0,2 - 1,4	Koivistoinen (31)
Trigo branco	0,1 - 0,9	
Centeio	0,41 - 7,1	Gericke e Kurmier (24)
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	Schmidt-Hebbel et al (32)
Maçã	0,61 - 0,64	
Pera	1,07 - 1,11	
Laranja	0,31 - 0,41	Reid (23)
Chã em folha	3,2 - 400	
Café	0,2 - 1,6	Full e Parkins (33)
Vinho branco	0,20 - 1,7 ^a	Schmidt-Hebbel et al (32)
Vinho tinto	0,084 - 0,94 ^a	
Cerveja	0,2 - 1,2	Waldbott (26)
Carne de vaca	0,20 - 2,00	
Carne de porco	0,20 - 1,20	Full e Parkins (33)
Ovos	1,2	
Leite	0,084 - 0,22 ^a	
Queijo	1,62	Schmidt-Hebbel et al (32)
Manteiga	1,50	
Bacalhau	3,73 - 4,34	Schmidt-Hebbel et al (32)
Cavala	3,19 - 3,89	
Camarão	2,27 - 2,53	
Lagosta	1,19 - 2,18	
Marisco	0,3 - 1,5	Koivistonen (31)

a mg/L

contra na pele(27).

O chá é uma das bebidas mais ricas em fluoreto, tendo sido encontrados níveis que variam de 3,2 - 400 mg/Kg em peso seco(23). O seu uso diário provoca aumento considerável sobre a quantidade de fluoreto no organismo, sendo que, uma xícara contém 0,5 mg (32).

Soriano e Manchon(34) descobriram um novo tipo de fluorose óssea, como resultado da excessiva ingestão de vinho, o qual foi adicionado fluoreto como conservante, uma prática usada em alguns países.

Outras bebidas, normalmente, apresentam baixas concentrações de fluoreto, embora, águas minerais possam conter níveis até maiores que 1,0 mg/litro. Assim, é desejável que a concentração de fluoreto nas águas minerais seja declarada no frasco(28).

I-3.2. FLUORETO EM ALIMENTOS DE ORIGEM ANIMAL

Em animais, fluoreto se acumula principalmente nos ossos. Assim, farinha de ossos e fosfato de cálcio, preparados a partir de ossos de animal, são ricos em fluoreto.

Alimento de bebê, no qual tenha sido adicionada farinha de ossos, pode conter de 11 a 18 mg./Kg(26).

A concentração de fluoreto na carne, varia de 0,2 até 2 mg./Kg. Carne, ovos e especialmente leite, são normalmente fontes pobres em fluoreto(Tabela I).

Peixes do mar, moluscos e crustáceos, apresentam maiores concentrações de fluoreto que a maioria dos outros alimentos. Em comunidades onde a dieta inclui grandes quantidades de alimentos do mar, pode haver excessiva ingestão de fluoreto e causar fluorose. Um exemplo foi descrito por Sognaes(35), sobre os habitantes de Tristão da Cunha, onde a água potável contém somente 0,2 ppm de fluoreto, e a população apresentou alta incidência de dentes manchados, que é um dos sintomas de fluorose dental.

I-4. EFEITOS DO FLUORETO SOBRE ANIMAIS E SERES HUMANOS

I-4.1. ABSORÇÃO, DISTRIBUIÇÃO E EXCREÇÃO

Fluoreto pode ser assimilado pelo corpo humano por ingestão, inalação e, em casos extremos de exposição aguda, através da pele. Porém, nem todo fluoreto ingerido ou inalado, é absorvido, isto é, uma parte é excretada por vários meios.

Grande parte do fluoreto ingerido ou inalado, é rapidamente absorvido através da região gastrintestinal e dos pulmões, respectivamente(36). O fluoreto absorvido é transportado pelo sangue e excretado principalmente pelo sistema renal, ou, fica retido em tecidos calcificados(37).

As concentrações de fluoreto em tecidos moles, são geralmente baixas e não aumentam com a idade. Os rins são ri

cos em fluoreto, quando comparados com outros órgãos; isto em parte, devido à retenção na urina. No plasma, as concentrações são baixas(0,1 - 0,2 ppm), após a ingestão, os níveis variam bruscamente em função do tempo em animais e seres humanos, e por isso, para que as análises reflitam a dose ingerida, devem ser executadas logo após a ingestão(38).

O fluoreto urinário não se origina apenas da alimentação e da água, podendo também ser proveniente dos ossos. Existe uma correlação entre fluoreto urinário e fluoreto ingerido(39), de modo que, um aumento na dose ingerida, gera um aumento de excreção ao mesmo tempo em que aumenta a porcentagem retida.

Enquanto o acúmulo de fluoreto em tecidos não calcificados é praticamente desprezível, o mesmo não pode ser dito com relação aos ossos. Efeitos acumulativos são observados mesmo onde a ingestão a partir de alimentos e água é muito baixa.

I-4.2. EFEITO DO FLUORETO SOBRE OS ANIMAIS

Os pastos, forragens e grãos comumente consumidos pelos animais não podem ser responsabilizados como os maiores fatores de incidência de fluorose crônica em animais, a menos que as fontes alimentares tenham sido expostas à contaminação ambiental, proveniente do transporte de poeiras, fumos ou águas contendo fluoreto. A maior parte das plantas tem capacidade limitada de absorção a partir do solo, mesmo

quando fertilizantes contendo fluoreto são aplicados.

Os níveis de fluoreto de alimentos consumidos pelos animais somente serão fonte perigosa de fluoreto nas seguintes circunstâncias:

1 - Áreas onde a água potável contém uma alta concentração de fluoreto(40)

2 - Quando a dieta animal é indevidamente suplementada com minerais que contém fluoreto, como por exemplo, a fluorapatita.

3 - Em áreas adjacentes à indústrias ou minas que emitem fumos e poeiras que contém fluoreto e acabam contaminando o solo, ervas e água consumidas pelos animais. Revisões especializadas sobre a relação poluição ambiental/toxicidade foram apresentadas por Suttie(41,42).

Como já descrito anteriormente, o fluoreto se acumula principalmente nos ossos, sendo que até 2500 ppm não se observa anormalidades ósseas ou alterações celulares. Para concentrações maiores, observa-se deformações ósseas tais como aumento de densidade e variações de estrutura.

I-4.3. EFEITOS DO FLUORETO SOBRE OS SERES HUMANOS

I-4.3.1. EFEITOS BENÉFICOS

O efeito benéfico do fluoreto na redução de cáries tem sido amplamente comprovado através da extensa literatura publicada(43,44,45). Este efeito, denominado de cariostático tem

sido explicado através dos seguintes mecanismos:

1 - Alteração da morfologia dos dentes resultante da diminuição da solubilidade do esmalte e promoção da remineralização.

2 - Retardamento do crescimento das placas bacterianas.

3 - Favorecimento da precipitação do fosfato de cálcio sobre o esmalte.

A extensão do efeito cariostático depende fundamentalmente do número inicial de cáries, do padrão de higiene bucal e da quantidade de fluoreto ingerida diariamente, a qual deve encontrar-se na faixa de 1-2 mg/dia. A ingestão deve ocorrer principalmente durante o desenvolvimento dos dentes, devendo ainda ser mantida continuamente, caso contrário, a proteção adquirida pelo indivíduo diminuirá gradualmente(46).

Recentemente tem sido estudado, o possível efeito do fluoreto no tratamento de osteoporose(47), devido ao fato de ter-se observado um pequeno índice desta doença em áreas onde a água potável contém altos níveis de fluoreto(48). Apesar desta observação, não existem ainda resultados conclusivos sobre a dosagem adequada de fluoreto(28).

I-4.3.2, EFEITOS TÓXICOS

A ingestão diária de fluoreto em concentrações a partir de 1,2 ppm(49) já exerce efeitos tóxicos crônicos sobre os seres humanos. Estes efeitos, denominados por fluorose, re

sultam de alterações fisiológicas principalmente nos dentes (fluorose dental) e ossos (fluorose esquelética). No primeiro caso, as alterações envolvem desde manchas amarelas no esmalte, até severas deformações(50, 51). No segundo, ocorrem alterações da histologia esquelética, tais como aumento da densidade óssea, mudanças morfométricas e calcificação excessiva das juntas. Estes efeitos, aparecem em regiões que apresentam altas concentrações de fluoreto no solo e/ou na água.

Já a toxicidade aguda, ocorre usualmente como resultado da ingestão acidental ou suicida de fluoreto, resultando em anomalias gastrintestinais, hipocalcemia, nefroses e choques(52).

A toxicidade do fluoreto agrava-se em indivíduos que apresentam deficiência de cálcio e má nutrição(53), sendo, portanto, mais frequente em países subdesenvolvidos.

I-5. CONSIDERAÇÕES SOBRE A FLUORETAÇÃO DA ÁGUA DE ABASTECIMENTO

Na década de 30, foram divulgados os primeiros trabalhos associando a presença de fluoreto na água à deterioração dos dentes (fluorose)(54), porém nestas mesmas regiões, verificou-se que o índice de cárie dental era muito pequeno.

Os trabalhos posteriores visaram a determinação da dosagem diária de fluoreto que reduzisse a cárie dental sem

acarretar fluorose(43,50,55).

Em 1945-1947, um estudo sobre fluoretação de água de abastecimento(44) forneceu o valor de 1,0 ppm como dosagem ótima, uma vez que a cárie dental em crianças com idade variável de 5-12 anos diminuiu de 50-75%, enquanto "apenas" 10% da população estudada apresentou fluorose (Fig 2)(56).

Este índice de fluorose, deve-se à existência de uma estreita faixa de concentração entre a dosagem benéfica e tóxica, como indicam os trabalhos de Trelles(57) e Dean(49), onde 1,2 ppm são suficientes para causar manchas nos dentes.

Estes fatos geraram controvérsias entre os pesquisadores com respeito à fluoretação ou não das águas de abastecimento e sobre qual seria o limite permitido(58-60).

Em função do grande índice de redução de cárie dental e "pequeno" índice de fluorose, várias cidades americanas passaram a fluoretar suas águas na faixa de 0,7-1,2 ppm. Esta faixa foi estipulada em função do trabalho de Gallagan e Vermillion(61) que em 1957 apresentaram a seguinte fórmula para cálculo da concentração de fluoreto em água de abastecimento: $0,34/(-0,038 + 0,0062 F)$ mg/L; onde F é a média da temperatura máxima em graus Fahrenheit. Em regiões de clima temperado, considerando-se a ingestão direta e indireta de água fluoretada, o consumo diário médio de um indivíduo encontra-se na faixa de 1,2-1,6 mg(62).

No entanto, estes valores foram estimados nas décadas

Figura 2 - Relação entre a redução das cáries e aumento da fluorose com a concentração de fluoreto (56).

de 40 - 50, quando o grau de industrialização era pequeno . Atualmente, este quadro se alterou no mundo todo, de modo que o maior consumo de alimentos industrializados gerou uma grande variabilidade nos níveis de fluoreto ingeridos, causada pela adição de aditivos aos produtos. O consumo exagerado destes últimos pode explicar os dados da literatura compilados por Leverett(63), que demonstram ter ocorrido, nos últimos 30 anos, uma diminuição de 17-60% no índice de cárie dental em cidades onde a água não está fluoretada e um aumento de 30-60% no índice de fluorose em cidades em que a água ainda é fluoretada.

Segundo Cox(64), a fluoretação de água na América Latina iniciou-se em 1950 no Panamá e em 1953 no Chile e Brasil. De acordo com o autor, os programas de fluoretação da água na América Latina surgiram porque os dados pareciam indicar que a incidência de cáries nesta parte do continente Americano era no mínimo tão alta quanto o índice existente nos Estados Unidos. No Brasil, a "experiência" da fluoretação teve início em 1953 na cidade de Baixo-Guandu (ES) . No entanto, o autor frisa que não se dispunham de informações seguras sobre o consumo real de água potável em relação ao clima e hábitos de alimentação e bebida. Apesar disto, poucos trabalhos sobre os níveis de fluoreto no ar, na água e nos alimentos têm sido publicados(65-75), mas várias cidades brasileiras tiveram suas águas de abastecimento fluoretadas.

Segundo as observações de Leverett(63), hoje podem

existir fontes de fluoreto tão importantes quanto a água , tais como pasta dental(7.5) e aplicações tópicas, de modo que torna-se imprescindível um estudo quantitativo da ingestão total, para que se reavalie a necessidade de fluoretação da água.

CAPÍTULO II

MÉTODOS DE SEPARAÇÃO E

DETERMINAÇÃO DE FLUORETO

II-1. CONSIDERAÇÕES GERAIS

O elemento flúor apresenta uma química analítica muito diferente dos outros halogêneos, como podemos verificar nas diferenças de solubilidade de seus sais, por exemplo, AgF é solúvel e CaF_2 é insolúvel; enquanto os demais halogêneos destes metais apresentam solubilidades opostas.

Assim, os métodos desenvolvidos para determinação de íons fluoreto, apresentam características próprias e, diferem dos demais halogêneos com relação aos reagentes utilizados e as interferências apresentadas.

Um fator importante na detecção, separação e determinação de fluoreto é a volatilidade do SiF_4 e sua fácil formação na presença de ácidos desidratantes. A reação entre HF e sílica (SiO_2) ou silicatos, resulta na propriedade do HF atacar o vidro, sendo também, de principal importância na detecção e determinação do íon fluoreto(1). Outro fator importante no desenvolvimento de métodos analíticos para íons fluoreto, é a estabilidade das espécies formadas com Al^{3+} , Fe^{3+} , Th^{4+} , Zr^{4+} , etc. A alta constante de estabilidade destes complexos (tabela II), faz com que estes cátions possam ser utilizados como reagentes analíticos para determinação de Fluoreto. Por outro lado, esta grande estabilidade, pode causar sérios problemas de interferência, caso estes íons estejam presentes nas amostras a serem analisadas.

Tabela II - Constante de Instabilidade dos complexos de fluoreto com alguns íons metálicos à 25°C.

Íon metálico	Espécie	I	K _{inst.}	referência
La ³⁺	LaF ²⁺	0	1,7x10 ⁻³	Kury (76)
Al ³⁺	AlF ²⁺	0,53	7,4x10 ⁻⁷	Brosset (77)
	AlF ₂ ⁺	0,53	9,5x10 ⁻⁶	
	AlF ₃	0,53	1,4x10 ⁻⁴	
	AlF ₄ ⁻	0,53	1,8x10 ⁻³	
	AlF ₅ ²⁻	0,53	2,4x10 ⁻²	
	AlF ₆ ³⁻	0,53	3,4x10 ⁻¹	
Fe ³⁺	FeF ²⁺	0,5	5,2x10 ⁻⁶	Dodgen e Rollefson (78)
	FeF ₂ ⁺	0,5	9,5x10 ⁻⁵	
	FeF ₃	0,5	1,7x10 ⁻³	
Th ⁴⁺	ThF ³⁺	0,5	2,2x10 ⁻⁸	Connick e Mc Vev (79)
	ThF ₂ ²⁺	0,5	1,5x10 ⁻⁶	
	ThF ₃ ⁺	0,5	3,1x10 ⁻⁵	
Zr ⁴⁺	ZrF ³⁺	2,0	1,6x10 ⁻⁹	Connick e Mc Vev (79)
	ZrF ₂ ²⁺	2,0	4,8x10 ⁻⁸	
	ZrF ₃ ⁺	2,0	1,5x10 ⁻⁶	

Outra fonte de interferência, é a presença de ânions como SO_4^{2-} , Cl^- , PO_4^{3-} , etc.; pois competem com o fluoreto pelo reagente analítico. Por estas razões, a separação prévia de fluoreto é uma importante característica na maioria dos métodos de determinação.

Encontra-se descrito na literatura(2) um grande número de métodos para separação de fluoreto, mas, com exceção dos métodos envolvendo resina trocadora de íons, as separações são feitas, quase que exclusivamente, por volatilização.

II-2. MÉTODOS DE SEPARAÇÃO POR VOLATIZAÇÃO

II-2.1. MÉTODO POR DIFUSÃO

Este método foi desenvolvido por Singer-Armstrong(81) e baseia-se na liberação de HF por adição de HClO_4 ou H_2SO_4 , que é posteriormente coletado por uma solução alcalina em recipiente fechado. O método tem sido amplamente usado para determinações em microamostras e tem encontrado muitas aplicações em trabalhos clínicos e bioquímicos(82).

II-2.2. MÉTODO DE SEPARAÇÃO POR PIROHIDRÓLISE

O método foi introduzido por Warf, Cline e Tevebaugh(83) e envolve o aquecimento do material e, passagem concomi-

tante de vapor super aquecido, provocando a hidrólise do fluoreto e conseqüente liberação de HF. O método é de grande relevância para determinação de fluoreto em materiais refratários e rochas, sendo recentemente defendido por Clements e outros(84) como uma alternativa à destilação na análise de rotina de rochas e minerais. Não apresenta resultados satisfatórios na determinação de micro quantidades devido à baixa recuperação de fluoreto causada por perdas mecânicas(85), não sendo recomendável para análise de matrizes contendo material orgânico.

Os métodos mais extensamente utilizados para separação de fluoreto em amostras de água serão detalhados no item abaixo.

II-2.3. SEPARAÇÃO POR DESTILAÇÃO COMO H_2SiF_6

Antigamente, o principal método de separação de fluoreto baseava-se na volatilização do SiF_4 , sendo que, a decomposição do material era feita por adição de sílica e ácido sulfúrico concentrado, em atmosfera perfeitamente seca, sendo o SiF_4 , coletado em água ou outro solvente . Este método é em geral, tedioso e não muito satisfatório(86) e, por isso, nos últimos 50 anos, poucas publicações têm sido registradas(87).

Em 1933, Willard e Winter(88) e independentemente, Tananaev(89), introduziram a destilação a vapor do ácido fluorsilícico (H_2SiF_6), com ácido perclórico ou sulfú

rico e pérolas de vidro à 135°C . A partir de então, este tem sido um dos métodos de separação mais utilizados, sendo o único procedimento que a "Association of Official Analytical Chemists" considerou recomendável(90).

O método fornece recuperação quantitativa na faixa de temperatura de $120-150^{\circ}\text{C}$, em muitos casos, coleta-se todo o fluoreto, com 50-75 ml de destilado. A presença de ácido bórico, sílica ou grandes quantidades de Al^{3+} , retarda a volatilização e, para que a recuperação seja quantitativa, há necessidade de se recolher um volume maior de destilado.

Têm sido propostas inúmeras modificações, tanto na composição do ácido no frasco de destilação, assim como na aparelhagem com os objetivos de: 1) Eliminar a interferência de certos íons (SO_4^{2-} , Fe^{3+} , Al^{3+} , etc); 2) Diminuir o tempo de destilação; 3) Automatizar o método; 4) Possibilitar a separação de micro e submicro quantidades de fluoreto, com pequenos volumes de destilado.

Assim, o ácido fosfórico a 175°C , tem sido usado como meio de destilação(91), mas a possibilidade de ser arrastado com o destilado é grande. A destilação com ácido perclórico tem sido usada à temperaturas de 135°C (92) e 120°C (93), e, com ácido sulfúrico à 140°C (94), 145 a 150°C (95), 165°C (92) ou 180 e 120°C (96). A mistura de $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$ (97) ou $\text{HClO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$ (98) é usada quando a amostra contém íons que retardam a volatilização do fluoreto. A remoção de sulfato ou fosfato do destilado(97)

tem sido feita pela precipitação com hidróxido de bário ou sais de prata, respectivamente.

Um novo esquema da aparelhagem de destilação (figura 3), foi proposto em 1959(99), o qual possibilitou a recuperação quantitativa de fluoreto em amostras contendo micro e submicro quantidades, sendo que, a destilação é auxiliada por borbulhamento de N_2 na solução, recolhendo-se apenas 15 mL de destilado.

O "Standards Methods"(100), adota o método de destilação proposto por Bellack(96), o qual recomenda a destilação da amostra até $180^{\circ}C$ (figura 4).

II-3. MÉTODOS DE SEPARAÇÃO POR RESINAS TROCADORAS DE ÍONS

As resinas catiônicas na forma de H^+ , são frequentemente usadas, após a decomposição de fluoretos orgânicos pela reação com metal alcalino(101).

Funasaka e outros(102) obtiveram bons resultados em análises de fluoreto em água potável utilizando resinas aniônicas, do tipo Amberlite IRA 400 ou 410 e solução de sódio 0,1% como eluente, enquanto Kelso e colaboradores(103) utilizaram a resina DOWEX 2x-8 na forma Cl^- e solução de acetato de berílio como eluente. Em ambos os casos, a interferência de $SO_4^{=}$ e PO_4^{3-} foi eliminada.

Small, Stevens e Bauman(104), introduziram recente

Figura 3 . Aparelhagem para micro-destilação
(Singer e Armstrong (99))

Figura 4 - Esquema da aparelhagem para destilação
proposta por Bellack (96)

mente, um método cromatográfico automatizado para separação e determinação quantitativa de vários íons, inclusive fluoreto. O sistema de detecção empregado consiste em uma célula de condutividade. A técnica já se encontra industrializada sob o título de cromatografia iônica. A maior vantagem da técnica é a possibilidade de determinação simultânea de vários íons.

II-4. MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO DE ÍONS FLUORETO

Há um grande número de métodos de determinação de íons fluoreto descritos na literatura, mas a maioria tem aplicação muito limitada, pois não apresenta as características necessárias para análise de rotina, principalmente, em amostras de água potável, onde a concentração de fluoreto situa-se ao redor de 1 ppm. As desvantagens de tais métodos são:

- 1) alto custo;
- 2) tempo de análise longo;
- 3) baixa sensibilidade;
- 4) grande número de interferências.

Assim, dos inúmeros métodos citados na literatura(2,4), apenas os espectrofotométricos, e o potenciômetro com eletrodo íon seletivo de fluoreto, introduzido por Frant e Ross(105) em 1966, são os que apresentam maior aplicação em análises de rotina.

II-4.1. MÉTODO ESPECTROFOTOMÉTRICO COM FORMAÇÃO DE "AZUL DE ALIZARINA-METAL" - MÉTODO DIRETO

Este método foi introduzido por Belcher e colaboradores(106-108) em 1958, sendo o único método espectrofotométrico direto para determinação de fluoreto. Consiste na complexação direta do ácido diacético de alizarina (azul de alizarina) e fluoreto com íons metálicos, tais como Zr^{4+} , Ce^{3+} , La^{3+} ou Th^{4+} .

A figura 5a mostra a estrutura do derivado N-N-ácido diacético da alizarina, o qual reage com o íon metálico formando o complexo mostrado na figura 5b. Este último reage com fluoreto, formando um novo complexo 1:1:1 de coloração azul que absorve em 610 nm (figura 5c).

O método é sensível e apresenta precisão de 0,5% na faixa de 0,1-2,0 ppm. Os íons Fe^{3+} , Al^{3+} , $C_2O_4^{2-}$ e PO_4^{3-} atuam como interferentes.

Aplicações do reagente têm sido feitas em diversas matrizes, como determinação de fluoreto em água do mar(109), urina(110), rochas(111), compostos orgânicos(112) e ar(113).

II-4.2. MÉTODOS ESPECTROFOTOMÉTRICOS INDIRETOS

Esses métodos consistem na reação de F^- com um complexo organometálico. O complexo apresenta um máximo de absorção em um determinado comprimento de onda e o íon

Figura 5a. Estrutura ácido N-N- diacético 3-aminoalizarina
(azul de alizarina)

Figura 5b. Estrutura do complexo fluoreto azul de
alizarina-metal.

Figura 5c. Mecanismo da produção de cor do fluoreto
azul de alizarina (complexo 1:1:1) (108)

fluoreto reage com o íon metálico do complexo formado, diminuindo a absorbância da solução (descoloramento).

Entre os íons metálicos utilizados, o zircônio(IV) é o que geralmente apresenta melhores resultados, mas a utilização de Al(III) ou Th(IV) apresenta algumas vantagens(114,115). Os complexantes mais amplamente usados são:

- 1) "SPANDS"(ácido 4,5 dihidroxi-3-(p-sulfofenilazo)2,7-naftaleno dissulfônico), figura 6;
- 2) Eriocromo Cianina R, figura 7;
- 3) "Alizarina vermelha S"(Alizarina sulfonato de sódio), figura 8.

II-4.2.1. ZIRCÔNIO - SPANDS

O método fotométrico foi proposto inicialmente por Bellack e Scoubou(116) e foi aplicado diretamente em amostras de água. A concentração de fluoreto é medida pela diminuição na absorbância a 570 nm do complexo zircônio-SPANDS. O desaparecimento da cor é instantâneo, para soluções contendo 0,7 M de HCl, sendo a velocidade da reação influenciada pela concentração do ácido. Apresenta menor sensibilidade que o método espectrofotométrico direto, sendo aplicável na faixa de 0,00 a 1,40 ppm de fluoreto na amostra.

Este método tem sido aplicado, por exemplo, na determinação de fluoreto em alimentos e bebidas(117); em

Figura 6 . Estrutura do ácido (4,5 diidroxí - 3 - (p-sulfo-fenilazo) 2,7 - naftaleno dissulfônico) ("SPANDS")

Figura 7 . Estrutura do Eriocromo Cianina R.

Figura 8 . Estrutura da Alizarina sulfonato de sódio ("Alizarina vermelha S").

amostras de água(103), onde os interferentes são elimnados por resina trocadora de íons; ou após a separação do fluoreto por microdifusão(118). As principais interferências são apresentadas na tabela III.

II-4.2.2. ZIRCÔNIO - ERIOCROMO CIANINA - R

Megregian(119) propôs o método, aplicando-o diretamente em amostras de água e materiais biológicos, após calcinação e destilação pelo método de Willard-Winter(88). O método apresenta séria interferência de íons sulfato, tendo sido proposta a eliminação através da adição de íons bário. O complexo Zr - Eriocromo cianina - R, que absorve em 540 nm, sofre um descoloramento na presença de íons fluoreto. Há necessidade de um controle rigoroso das variáveis, tais como, concentração de reagentes e temperatura, pois não existe uma única relação estequiométrica entre F^- e o complexo Zr - Eriocromo cianina - R. O método é aplicável na faixa de 0,00 a 1,40 ppm de fluoreto. Na tabela III, encontram-se relacionadas as principais interferências.

Singer e Armstrong(99) aplicaram o método na determinação de fluoreto em soro humano, após a separação de fluoreto por microdestilação (Fig.3). Nielsen(120) através da pré concentração de material biológico, empregando resina trocadora de íons (DOWEX 1-X8) determinou fluoreto na faixa de 1 - 10 $\mu g/50$ ml de amostra com 5% de precisão.

Tabela III - Principais interferências nos métodos espectrofotométricos e eletrodo íon Seletivo (Efeito dos íons interferentes para a concentração de 1 ppm de fluoreto) (136).

Íon adicionado (ppm)	Fluoreto encontrado pelo método					
		Alizarina vermelha S.	Eriocromo cianina R.	SPADNS	Azul de Alizarina	Eletrodo ion seletivo
Al^{3+}	0,1	0,94	0,93	0,96	0,90	0,98
	0,25	0,86	0,78	0,88	0,86	0,91
	0,50	0,73	0,72	0,79	0,75	0,87
Fe^{3+}	0,1	1,00	0,95	1,00	0,99	1,00
	1,0	1,00	1,00	0,99	1,03	1,00
	2,0	1,00	1,00	1,00	1,12	1,00
Ca^{2+}	100	1,00	0,86	1,00	0,93	1,00
	250	1,00	0,86	1,05	0,86	1,00
	500	1,00	0,90	1,06	0,79	1,00
HCO_3^-	100	1,00	1,11	0,99	0,96	1,00
	250	0,98	1,16	1,05	0,96	1,00
	500	0,96	1,17	0,98	0,96	1,00
SO_4^{2-}	50	1,00	1,08	1,02	1,00	1,00
	100	1,03	1,10	1,05	0,95	0,99
	200	1,11	1,25	1,07	0,95	0,98
Cl^-	25	1,06	1,00	1,00	0,95	1,00
	100	1,00	1,03	0,96	0,93	1,00
	500	1,00	1,08	0,96	0,90	0,96
$(\text{NaPO}_3)_n$ metafosfato	0,5	1,11	1,07	1,08	0,94	1,00
	1,5	1,21	1,12	1,14	0,95	1,00
	2,5	1,42	1,14	1,20	0,94	1,00
PO_4^{3-}	0,5	0,98	1,04	1,03	0,99	1,00
	1,5	0,98	1,04	1,02	1,03	1,00
	2,5	0,98	1,04	0,99	1,03	1,00

II-4.2.3. ZIRCÔNIO - "ALIZARINA VERMELHA S"

O método colorimétrico foi proposto por Sanchis(121) e baseia-se na formação do complexo organometálico de Zr-Alizarina Vermelha S, que em meio ácido é descolorido pelo F^- , tornando a solução amarela.

Algumas sugestões de modificação têm sido feitas para tornar o método mais sensível e menos susceptível à interferências. Lamar(122) sugeriu acidificar o indicador Zr-Alizarina com H_2SO_4 2,1 N para diminuir a interferência de $SO_4^{=}$ e tornar mais estável a solução de Zr-Alizarina. Lamar e Drake(123) apresentaram um estudo dos fatores que afetam a determinação de fluoreto na água. Talvitie(115), propôs a substituição do Zr^{4+} por Th^{4+} , obtendo maior velocidade na reação e estabilidade dos reagentes. Nos métodos que utilizam Zr-Alizarina, há necessidade de se esperar 1 hora ou mais para o desenvolvimento da cor, enquanto que, com Th-Alizarina, 30 minutos são suficientes.

II-4.3. ELETRODO ÍON SELETIVO DE FLUORETO

Eletrodos íon seletivos podem ser definidos como sensores eletroquímicos que monitoram atividade iônica em solução(124). O eletrodo de fluoreto(Fig. 9) foi introduzido por Frant e Ross(105) em 1966 e é constituído de um cristal único de LaF_3 (dopado com európio), através do qual se estabelece uma diferença de potencial entre soluções de fluoreto de diferentes atividades. Uma das faces do cristal en

Figura 9 - Esquema do eletrodo íon seletivo de F^- com mono cristal de LaF_3 .

contra-se em contato com a solução de referência interna e a outra com a amostra a ser analisada, de modo que a célula eletroquímica pode ser representada por:

A atividade iônica pode ser substituída por concentração, desde que o coeficiente de atividade do íon de interes se não varie durante as medidas experimentais. Para tanto, a força iônica, pH e concentração do agente complexante de vem se manter constantes.

Íons que interagem com o fluoreto através de comple-xos estáveis ou produtos insolúveis, tais como Al^{3+} , Fe^{3+} e Ca^{2+} devem estar ausentes ou mascarados pelo complexante utilizado, desde que este não interfira na resposta do ele-trodo. Além das interferências catiônicas, deve-se levar em consideração, as interferências aniônicas de SO_4^{2-} e PO_4^{3-} , que formam complexos estáveis com La(III) causando a dis-solução do cristal eletroativo. Neste caso o grau de in-terferência, será função da concentração do interferente na solução.

As análises potenciométricas de fluoreto com eletrodo seletivo devem ser executadas em $4,0 < \text{pH} < 8,0$ (125). Abaixo de $\text{pH} = 4,0$ forma-se a espécie HF, enquanto acima de $\text{pH} = 8,0$ íons OH^- substituem íons F^- na membrana ele-troativa, devido a semelhança de raio iônico de ambas as espécies e baixa solubilidade do La(OH)_3 ($\text{pK}_s = 18,9$) (126).

Devido aos aspectos acima citados, normalmente as aná

lises de fluoreto são feitas na presença de TISAB(127,128) (Total Ionic Strength Adjustment Buffer). Esta solução mantém o pH e a força iônica do meio constantes. Desde a introdução do eletrodo de fluoreto, a técnica potenciométrica tem sido amplamente utilizada, em função do número reduzido de interferências e alta sensibilidade do eletrodo. Isto possibilita a utilização do mesmo em amostras naturais sem necessidade de separação prévia do fluoreto. Determinações têm sido realizadas em diversas matrizes tais como: água(128), alimentos(129), ar(130), plantas(131), rochas(132), osso(133), dentes(134) e urina(135).

Um estudo comparativo entre os métodos espectrofotométricos e potenciométricos na determinação de fluoreto em água, foi apresentado por Crosby e outros(136), os quais concluíram que o método potenciométrico apresenta vantagens sobre todos os demais em relação à velocidade, exatidão e facilidade de execução, sendo portanto recomendado a análises de rotina.

II-4.4. MÉTODOS CONDUTOMÉTRICOS

Harms e Janders em 1936(137) propuseram a utilização do método condutométrico para determinação de F^- . A amostra em 30% de etanol e tampão ácido acético/acetato de sódio, foi titulada com cloreto de alumínio. Apesar do método apresentar uma grande potencialidade analítica, esta não foi explorada, haja visto os poucos trabalhos publicados após esta data.

Métodos condutométricos de alta frequência têm sido utilizados na detecção do ponto final em titulações de fluoreto com acetato de lantânio(138) e nitrato de tório(139) . Em ambos os casos, a sensibilidade foi baixa porém quando nitrato de tório foi utilizado, baixa precisão foi também observada.

Segundo Martell e Cheberek(140), complexos entre cá-tions polivalentes e ligantes univalentes podem sofrer considerável dissociação no ponto de equivalência, uma vez que complexos intermediários de menor estabilidade podem ser formados. A observação de Martell foi confirmada por Lingane (141), que determinou íons F^- com Th^{4+} e La^{3+} através de titulações potenciométricas com eletrodo seletivo de fluoreto. A utilização de La^{3+} forneceu os melhores resultados em função da magnitude do salto potenciométrico e velocidade de obtenção do potencial de equilíbrio.

A formação de complexos e compostos pouco solúveis é favorecida em misturas água/solvente orgânico devido à diminuição da constante dielétrica do meio. Este fato pode ser aproveitado para aumentar a sensibilidade de técnicas analíticas de complexação ou precipitação.

Kubota e Surak (142) aplicaram o método condutométrico na determinação de F^- em análises de sais inorgânicos, utilizando solução de $La(Ac)_3$ como titulante. Nas curvas de titulação obtidas com amostras de concentração acima de 10 ppm, observou-se desvios na linearidade antes do ponto final, obtendo-se irreprodutibilidade nas determinações. O desvio

padrão relativo obtido para soluções de NaF com 1,9 ppm de F^- foi de 9%. As titulações foram executadas em soluções com 20% de etanol/água.

Yecheskel e colaboradores (143), utilizaram solução de $Th(NO_3)_4$ como titulante, na determinação de F^- em destilados de Teflon 6 e rochas fosfatadas. Descrevem que uma melhor definição do ponto final foi obtida, quando conduziram as titulações em solução de 50% etanol/água. Obtiveram um erro relativo de -2% para soluções de NaF com 20 ppm em fluoreto.

Dos reagentes que podem ser utilizados na determinação de fluoreto por titulação condutométrica, o La^{3+} apresenta vantagens em relação aos demais por formar composto insolúvel com F^- ($K_{s_{LaF_3}} = 7 \times 10^{-17}$) (141) e apresentar hidrólise cineticamente desfavorável, de modo que soluções de La^{3+} em pH = 5,0-6,0 podem ser estocadas por longo tempo sem sofrerem alterações

No presente trabalho associou-se as vantagens da utilização de solventes orgânicos e $La(NO_3)_3$ como titulante, visando um aumento de sensibilidade e reprodutibilidade do método condutométrico com o objetivo de aplicá-lo à determinação de fluoreto em água de abastecimento.

CAPÍTULO III

P A R T E E X P E R I M E N T A L

III-1. REAGENTES E SOLUÇÕES*

III-1.a. PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO ESTOQUE DE $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 0,3000 M

A solução de $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ foi preparada a partir de La_2O_3 Merck p.a., previamente mantido em mufla a 800°C por 2 horas a fim de eliminar traços de $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$. Pesou-se com exatidão uma massa adequada de La_2O_3 , a qual foi transformada em $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ por tratamento com ácido nítrico concentrado. A solução resultante foi evaporada em banho maria até a secura. Esta operação foi repetida por mais uma vez, e o $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ obtido dissolvido em volume apropriado de água destilada.

III-1.b. PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO ESTOQUE DE NaF 0,1000 M

Fluoreto de sódio Merck p.a. foi dessecado em estufa a 120°C por 8 horas. Pesou-se com exatidão massa apropriada do sal que foi posteriormente dissolvida em água destilada.

A solução foi armazenada em frasco de polietileno.

III-1.c. PREPARAÇÃO DE TISAB

A solução foi preparada por adição de 57 mL de ácido acético glacial (Merck p.a.), 58 g de NaCl (Merck p.a.) e 4,0g de ácido 1,2 ciclo-hexanodiaminotetraacético (CDTA - K & K) em 500 mL de água destilada. O pH foi ajustado com NaOH 6 M até

*Todas as soluções utilizadas foram preparadas a partir das soluções estoque por simples diluição com água destilada.

o valor de 5,3-5,5 e o volume completado a 1 litro.

III-1.d. PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO DE $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ $1,0 \times 10^{-3}$ M

Preparada por dissolução de $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ Merck p.a. em água destilada.

III.1.e. PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO DE Na_2SO_4 0,135 M

Preparada por dissolução de Na_2SO_4 Merck p.a. em água destilada.

III-1.f. PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO DE NaCl 0,5 M

Preparada por dissolução de NaCl Merck p.a. em água destilada.

III-1.g. REAGENTES

- Ácido sulfúrico 95-97% Merck p.a.
- Etanol absoluto - Merck p.a.
- Óxido de prata - Merck p.a.

III-2. EQUIPAMENTOS E PROCEDIMENTOS PARA DETERMINAÇÃO DE FLUORETO EM SOLUÇÃO PADRÃO

III-2.1. AJUSTE DE pH DAS SOLUÇÕES DE $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ E MEDIDAS DE pH

Alíquotas de 10,00 mL de $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ $3,000 \times 10^{-3} \text{ M}$ (pH $\approx$ 4,3) foram neutralizadas por adição de NaOH 0,01 M, até pH 5,5-6,0. As medidas foram feitas com um potenciômetro Metrohm E516 e um eletrodo de vidro combinado Metrohm EA 121.

III-2.2. NEUTRALIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE FLUORETO DESTILADAS

Os destilados obtidos (pH 3,8-4,2) foram neutralizados por adição de NaOH 0,01 M até pH 5,5-6,0. As medidas de pH foram feitas com os mesmos equipamentos descritos no item anterior.

III-2.3. DETERMINAÇÃO POTENCIOMÉTRICA DE FLUORETO COM ELETRODO ÍON SELETIVO

As medidas potenciométricas para determinação de fluoreto foram realizadas utilizando-se um eletrodo íon seletivo da Orion modelo 94-09 e um eletrodo de calomelano saturado como referencial.

As leituras de potencial foram efetuadas com um potenciômetro Orion modelo 701, sob agitação constante, três minutos após a introdução dos eletrodos em copos plásticos descartáveis contendo 15,00 mL de solução padrão (curva de calibração) ou amostra, e 15,00 mL de TISAB. Todas as medidas foram realizadas no laboratório de análises de águas da CETESB.

III-2.4. TITULAÇÕES CONDUTOMÉTRICAS

Para efetuar as medidas de resistência utilizou-se um condutômetro Metrohm Herisan E 382 acoplado à uma célula de condutividade Metrohm EA-608 ($\theta = 0,765 \text{ cm}^{-1}$) com dois eletrodos de platina platinizada.

À uma alíquota de 25,00 mL da solução problema contendo íons fluoreto, adicionou-se 25,00 mL de álcool etílico. Após a mistura ter sido agitada por cinco minutos, esta foi titulada com solução padrão de $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ $3,000 \times 10^{-3} \text{ M}$, adicionada através de uma bureta de pistão Metrohm Herisan E 274, sob agitação constante. O bēquer onde foram efetuadas as leituras foi mantido em um banho de água à temperatura ambiente.

III-2.5. MÉTODOS DE SEPARAÇÃO DE FLUORETO

III-2.5.1. DESTILAÇÃO À 180°C COMO PROPOSTO POR BELLACK(96)

Destilou-se até 180°C uma mistura de 400 ml de água destilada e 200 mL de ácido sulfúrico concentrado na presença de (20-30) pérolas de ebulição. Este processo visou a remoção de eventuais contaminações de fluoreto contido nos reagentes e ajuste da proporção $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ (Fig. 10); de modo que o destilado foi desprezado.

Em seguida, resfriou-se a mistura anterior para valores inferiores a 120°C e adicionou-se 300 mL de amostra sob agi

Figura 10 - Proporção H₂SO₄/H₂O em função da temperatura de ebulição da solução

tação constante, prosseguindo-se a destilação até 180°C. O esquema da aparelhagem utilizada é apresentado na fig. 4 .

III-2.5.2. DESTILAÇÃO A 135°C COMO PROPOSTO POR WILLARD-WINTER (88) MODIFICADO

Ajustou-se a proporção H_2SO_4/H_2O para destilação a 135°C como descrito no item anterior. Resfriou-se a mistura para valores inferiores a 120°C, adicionou-se 150 mL de amostra sob agitação constante e, destilou-se até 130°C. Em seguida adicionou-se lentamente ao balão de destilação 100 mL de água destilada mantendo-se a temperatura constante. Prosseguiu-se com o processo de destilação até 135°C, recolhendo-se todo o destilado em um balão de 250 mL.

Este procedimento deriva do método de Willard-Winter (88), onde a proporção H_2SO_4/H_2O não foi inicialmente ajustada.

O esquema da aparelhagem é basicamente o mesmo da figura 4, , com exceção do balão de destilação. Utilizou -se um balão de três bocas com capacidade para 1 litro, em uma das quais adaptou-se um funil de separação por onde introduziu-se água destilada ao balão durante o processo de destilação.

CAPÍTULO IV

R E S U L T A D O S

E

D I S C U S S Ã O

IV-1. DETERMINAÇÃO CONDUTIMÉTRICA DE FLUORETO EM SOLUÇÕES PA-
DRÕES DE NaF

Com a finalidade de se selecionar o melhor solvente orgânico, bem como, a proporção solvente orgânico/água mais adequada, foram testadas amostras com 25, 50 e 75% de álcool etílico e de acetona. A adição de álcool etílico ou acetona mostraram-se indiferentes quanto aos resultados, assim, utilizou-se álcool etílico, por ser mais comum. As amostras com 75% de álcool (ou acetona) apresentaram elevada resistência, com baixíssima precisão de suas medidas. Optou-se pela fixação de 50% de volume do solvente orgânico, pois neste / meio obteve-se maior sensibilidade e precisão.

Conforme o procedimento

IV-1. DETERMINAÇÃO CONDUTOMÉTRICA DE FLUORETO EM SOLUÇÕES PADRÕES DE NaF

Conforme o procedimento descrito no item III-2.4., amostras padrões de fluoreto em várias concentrações foram tituladas com $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ $3,000 \times 10^{-3}$ M. Os resultados obtidos en contra -se na tabela IV.

Conc. de F^- presente (ppm)	Conc. de F^- encontrado (ppm)	Erro Relativo (%)
0,475	0,495 ^a	+ 4,2
0,950	0,974 ^b	+ 2,5
1,900	1,942 ^a	+ 2,2
4,750	4,825 ^b	+ 1,6

a- Média de 10 determinações b- Média de 2 determinações.

Tabela IV : Titulação condutométrica de fluoreto padrão com $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ $3,000 \times 10^{-3}$ M em 50% de etanol.

Em concentrações de íons F^- iguais ou superiores a 1,900 ppm, a curva obtida apresenta o comportamento esperado (Fig. 11). Inicialmente íons La^{3+} reagem com íon fluoreto para formar LaF_3 ($K_s = 7 \times 10^{-17}$). Antes do ponto de equivalência, a variação de condutância deve-se à substituição do íon fluoreto ($\lambda^0 = 55,4 \text{ mho cm}^2/\text{eq}$) pelo íon NO_3^- ($\lambda^0 = 71,4 \text{ mho cm}^2/\text{eq}$). O aumento de condutância nesta região não é muito acentuado devido a pequena diferença no λ^0 dos íons envolvidos. Após o ponto de equivalência, a adição de um excesso de titulante provoca um acentuado aumento na condutância da solução ($\lambda^0_{\text{La}^{3+}} = 69,6 \text{ mho cm}^2/\text{eq}$) (144).

Figura 11 - Curva típica obtida na titulação de F^- com $La(NO_3)_3$ $3,000 \times 10^{-3}$ M em 50% etanol

Cabe salientar que nas determinações efetuadas, não se observou a precipitação do LaF_3 , embora o volume de equivalência obtido correspondesse à sua formação. Este fato pode ser explicado admitindo-se a formação de colóides, como observado também por Lingane(141).

Para concentrações abaixo de 1,0 ppm, a curva de titulação obtida apresenta três pontos de inflexão(Fig. 12).

Esta diferença de comportamento em relação às soluções mais concentradas pode ser explicada admitindo-se que o produto de solubilidade do LaF_3 não tenha sido atingido, de modo que as inflexões observadas correspondem à formação de pares iônicos devido aos equilíbrios:

Na literatura, encontra-se descrita apenas a existência da espécie LaF^{++} , cuja constante de instabilidade é $1,7 \times 10^{-3}$ (76).

IV-2. PRECISÃO DO MÉTODO CONDUTOMÉTRICO (SOLUÇÕES PADRÕES DE NaF)

A precisão do método condutométrico foi determinada titulando-se 10 soluções contendo 475 ppb de F^- e 10 soluções contendo 1,90 ppm de F^- , com solução padrão de íons La^{3+} $3,000 \times 10^{-3}$ M, como descrito no item III-2.4.. Os da-

dos obtidos encontram-se nas tabelas V e VI.

Tabela V - Determinação de 475,0 pelo F^- em soluções padrões de NaF por titulação condutométrica com $La(NO_3)_3$ em 50% etanol.

Amostras	conc. de F^- (ppm)
1	513
2	478
3	492
4	506
5	499
6	472
7	478
8	489
9	513
10	513
Média	495
Estimativa de desvio padrão	26
Desvio padrão relativo	5%

Tabela VI - Determinação de 1,900 ppm de F^- em soluções padrões de NaF por titulação condutométrica com $La(NO_3)_3$ em 50% etanol.

Amostra	Conc. de F^- (ppm)
1	2,016
2	1,982
3	1,962
4	1,962
5	1,907
6	1,879
7	1,948
8	2,016
9	1,948
10	1,797
Média	1,942
Estimativa do desvio padrão 0,080	
Desvio padrão relativo	4%

Figura 12 - Curva típica obtida na titulação de F^- em concentrações abaixo de 1,0 ppm

IV-3. DETERMINAÇÃO CONDUTOMÉTRICA DE FLUORETO EM ÁGUA DE ABASTECIMENTO

IV-3.1. INFLUÊNCIA DO pH NA DETERMINAÇÃO CONDUTOMÉTRICA DE F⁻

Na determinação de íons F⁻, seja pelo método condutométrico ou potenciométrico, a obtenção de resultados confiáveis está subordinada à acidez do meio.

Em pH = 4,0, o fluoreto encontra-se na forma de HF, podendo originar a espécie HF₂⁻ em soluções mais concentradas.

Nestas condições, a precipitação de F⁻ por La³⁺ é dificultada devido à competição entre os íons La³⁺ e H⁺ pelo F⁻; em outras palavras, aumenta-se a solubilidade do LaF₃. Isto acarreta dificuldade na avaliação do ponto final nas titulações condutométricas, sendo que em pH = 5,0-6,0, a complexação de La³⁺ por F⁻ é facilitada e mostra ser confiável quanto ao aspecto quantitativo (Fig. 13).

Acima de pH = 7,0, ocorre hidrólise dos íons La³⁺ com a formação de La(OH)₃.

Desta maneira, todas as amostras e soluções de La(NO₃)₃ foram previamente neutralizadas como anteriormente descrito nos itens III-2.1. e III-2.2..

Figura 13 - A) Titulação condutométrica de F^- com $La(NO_3)_3$
em pH = 4,0
B) Titulação condutométrica de F^- com $La(NO_3)_3$
em pH = 5,5

IV-3.2. AMOSTRAS DESTILADAS A 180°C

As medidas condutométricas realizadas em amostras cuja destilação foi feita a 180°C não foram satisfatórias, de modo que o método condutométrico proposto não pode ser aplicado em tais destilados. Testes qualitativos mostraram a presença de altas concentrações de íons SO_4^{2-} no destilado, que por complexarem íons La^{3+} de acordo com a reação abaixo, são responsáveis pelo comportamento irregular observado nas titulações (erros positivos).

IV-3.3. AMOSTRAS DESTILADAS A 135°C

A fim de evitar a destilação simultânea do H_2SiF_6 e H_2SO_4 , a literatura(88) recomenda que a destilação seja conduzida a 135°C. No entanto, medidas potenciométricas realizadas com eletrodo seletivo nos destilados revelaram que nessa temperatura, não há destilação completa de fluoreto com 300mL de destilado.

Para se obter a destilação quantitativa de F^- utilizou-se o procedimento descrito no item III-2.5.2.. As análises potenciométricas realizadas nos destilados assim obtidos, confirmaram a separação quantitativa, porém interferências foram ainda observadas quando o método condutométrico foi utilizado, obtendo-se sempre valores mais altos nas determinações de íons F^- (Tabela VII).

Tabela VII - Determinação condutométrica de F^- em amostras padrões, destiladas à 135 °C.

Amostra	Método condutométrico (ppm)	Eletrodo íon seletivo (ppm)	Recuperação %
1	2,25	0,84	268
2	2,28	0,76	300
3	2,22	0,76	292

Como pode ser observado a partir da tabela VII, nas medidas condutométricas a porcentagem de recuperação foi superior a 100%, indicando que houve um consumo de titulante superior ao esperado. Esses resultados podem ser explicados admitindo-se a presença de íons Cl^- e/ou $SO_4^{=}$ nos destilados.

A presença de íons Cl^- foi confirmada por ensaio qualitativo com íons Ag^+ em meio de ácido nítrico, verificando-se posteriormente que estes causam interferência quando presentes acima de 5,0 ppm. Segundo informações da CETESB, a água potável contém no máximo 10 ppm de Cl^- e depois da destilação somente 4,0-5,0 ppm são encontrados no destilado, de modo que a interferência de íons Cl^- é desprezível.

Como a temperatura utilizada para a destilação (135 °C) não permite a decomposição do H_2SO_4 , admite-se que este foi

arrastado para os destilados na forma de aerossol. A titulação dos destilados na ausência de íons F^- com solução de $La(NO_3)_3$ $3,000 \times 10^{-3}$ M (provas em branco) resultaram em um consumo de titulante equivalente à presença de 1,5 ppm de $SO_4^{=}$ em solução do destilado (Fig. 14).

Figura 14 - Titulação condutométrica do "Branco" com $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ $3,000 \times 10^{-3}$ M em meio 50%etanol

IV-3.4. ELIMINAÇÃO DA INTERFERÊNCIA DE ÍONS SO_4^{2-} NOS DESTILADOS A 135°C

Desde que o volume recolhido do destilado e a temperatura de destilação são mantidos constantes, a concentração de sulfato no aerossol também é constante. A eliminação da interferência foi obtida mediante a adição de íons Ba^{2+} ao destilado em quantidade equivalente ao SO_4^{2-} presente, verificando-se experimentalmente que um excesso de 5% em moles de íons bário é tolerável. Nestas condições, apesar de não observar-se visualmente a precipitação de BaSO_4 , a interferência foi eliminada. Este fato pode ser explicado admitindo-se a formação de pares iônicos entre Ba^{2+} e SO_4^{2-} ou ainda, a formação de colóides.

IV-3.5. TEMPO DE LEITURA E SENSIBILIDADE DO MÉTODO CONDUTOMÉTRICO

O tempo de estabilização entre duas adições sucessivas de titulante nas medidas condutométricas é inversamente proporcional a concentração de F^- na solução. Assim, ao titular-se amostras contendo 500 ppb de fluoreto, o tempo de leitura entre uma adição e outra de íons La^{3+} é de 3 minutos, enquanto ao se titular amostras com 2,0 ppm, este tempo é reduzido para 1 minuto ou menos. Deste modo, considerando-se que:

- 1º) O limite de detecção do método é 500 ppb em solução aquosa (na verdade determinam-se 250 ppb na mistura 50% alcoólica);
- 2º) Um método analítico deve possuir uma ampla faixa útil de trabalho;
- 3º) A necessidade de determinar-se concen-

trações de fluoreto abaixo de 500 ppb e 4º) A determinação em níveis de 2,0 ppm ser mais rápida e precisa; adicionou-se solução padrão de fluoreto de sódio ao destilado, de modo que a concentração total titulada foi sempre igual ou maior a 2,0 ppm.

IV-3.6. COMPARAÇÃO ENTRE OS MÉTODOS CONDUTOMÉTRICOS E POTENCIOMÉTRICOS NA DETERMINAÇÃO DE ÍONS F^- EM ÁGUA DE ABASTECIMENTO

As amostras de água foram fornecidas pela CETESB e analisadas pelo método potenciométrico com eletrodo seletivo de acordo com o item III-2.3., e pelo método condutométrico proposto conforme os procedimentos descritos nos itens III-2.4.; após neutralização das amostras e solução titulante (III-2.1. e III.2.2.), além da adição de íons Ba^{2+} para eliminação da interferência de íons SO_4^{2-} (IV-3.4.).

Os dados obtidos encontram-se na tabela VIII.

Como pode ser observado a partir da tabela VIII, os resultados obtidos com o método condutométrico estão em boa concordância com aqueles obtidos utilizando-se o método potenciométrico com eletrodo íon seletivo. Neste último caso, as análises, embora rápidas e precisas, requerem grande investimento, pois, além do custo do eletrodo, há necessidade de se utilizar complexantes mais específicos para eliminar as interferências de Fe^{3+} e Al^{3+} , como por exemplo o CDTA.

Além disto, o eletrodo de fluoreto tem vida média de cer

Tabela VIII - Determinação de F^- em água de abastecimento por titulação condutométrica e eletrodo íon seletivo.

Amostra	Condutometria conc. * (ppm)	Eletrodo íon seletivo conc. * (ppm)
1	0,75	0,72
2	0,76	0,74
3	0,80	0,77

* Média de 3 determinações.

ca de 1500 análises, segundo levantamento efetuado pela CETESB, sendo que após 500 análises, sua sensibilidade diminui a 500 ppb, ao invés de 100 ppb iniciais. Também se verifica que, caso o eletrodo seja usado diretamente em matrizes biológicas e efluentes industriais, sua sensibilidade apresenta queda irreversível, com danificações gerais. Assim, nesses casos, há necessidade de separação prévia do fluoreto.

O método condutométrico por sua vez, exige a destilação das amostras, pois a água potável contém íons Fe^{3+} e Al^{3+} e a maior parte dos agentes, complexantes utilizados para mascarar estes íons, complexam também íons La^{3+} . Apesar disto, se a relação custo/nº de análises for considerada, o método condutométrico apresenta vantagens. Pode-se, em 40 minutos, separar íons F^- por destilação da amostra em meio ácido e efetuar 4 a 6 separações concomitantes, de modo que o tempo total de análise por amostra é reduzido, podendo-se realizar novas destilações enquanto as amostras são analisadas; de modo que ao fim de um dia, tem-se apenas a competição do tempo de análise entre o sistema com eletrodo seletivo (10-12 minutos) e o condutométrico (20 minutos).

CAPÍTULO V

C O N C L U S ã O

E

P E R S P E C T I V A S D E T R A B A L H O S

F U T U R O S

Dentre os métodos existentes para determinação de íons fluoreto, o potenciométrico com eletrodo seletivo apresenta sensibilidade comparável ao espectrofotométrico, e este, por sua vez, é mais sensível que o condutométrico. Nos dois últimos casos, é necessário destilar-se as amostras a fim de se eliminar as principais interferências. No entanto, o método espectrofotométrico envolve um longo tempo de análise relacionado à formação de compostos coloridos, os quais nem sempre apresentam grande estabilidade, acarretando obtenção de dados irreprodutíveis, além de exigir reagentes especiais, caros e deterioráveis com certa facilidade.

O presente trabalho, além de apresentar um método simples, preciso e de baixo custo para determinação de fluoreto, proporciona ainda, novas perspectivas de trabalho, pois a metodologia desenvolvida pode ser aplicada à determinação de sulfato, que necessita ainda, de um método analítico simples e rápido.

Além disto, as titulações de fluoreto em concentrações inferiores a 1,0 ppm indicam a possível formação de pares iônicos entre La^{3+} e F^- (Fig. 12). Este fato pode ser aproveitado analiticamente para determinação de mais baixas concentrações deste íon, principalmente em amostras de ar, solo e alimentos, onde os níveis são geralmente inferiores aos existentes em águas de abastecimento.

A utilização da titulação de íons com formação de pares iônicos abre novas perspectivas na titulação condutométrica de traços, sendo que em breve futuro tratar-se-á a titulação de íons sulfato nessas condições.

Finalmente, durante a realização deste trabalho, o contacto com a literatura especializada mostrou que dá-se muita ênfase à concentração de fluoreto na água, mas em poucos casos, leva-se em consideração que o aspecto toxicológico depende da ingestão diária por todas as fontes. Deste modo, é preciso que se faça uma reavaliação da necessidade ou não da fluoretação da água atualmente, considerando-se todas as possíveis formas de ingestão de fluoreto, em função do nível de industrialização, tipo de alimentação e padrão de higiene da comunidade.

Evidentemente, este padrão não deve ser estipulado mundialmente levando-se em consideração apenas variações climáticas como tem sido feito até hoje, de modo que um estudo profundo sobre as reais necessidades de fluoretação da água deve refletir as condições individuais de cada comunidade para que os efeitos tóxicos produzidos pela ingestão excessiva de fluoreto, não sejam maiores que os efeitos benéficos alcançados.

RESUMO

ABSTRACT

GLOSSÁRIO DE ABREVIACÕES
E SÍMBOLOS

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

RESUMO

Fluoreto presente em águas de abastecimento , pode ser determinado por titulação condutométrica, usando-se $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ como titulante. O método proposto no presente trabalho exige a separação prévia de fluoreto da amostra, por destilação a 135°C . O pH do destilado é ajustado entre 5,5 - 6,0; etanol é adicionado até atingir-se a proporção de 50%, titulando-se a solução resultante com $\text{La}(\text{NO}_3)_3$. Nessas soluções, fluoreto nas concentrações de 500 ppb e 2,0 ppm podem ser determinadas com precisões de 5% e 4%, respectivamente.

Amostras naturais foram analisadas condutometricamente pelo método proposto, potenciometricamente com eletrodo íon seletivo de fluoreto, obtendo-se resultados compatíveis.

ABSTRACT

Fluoride ions in drinking water can be easily determined by conductometric titration using $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ as titrant. The sample must be distilled in H_2SO_4 previously to separate the fluoride ions, at 135°C . The distilled, in 50% ethanol is titrated with $\text{La}(\text{NO}_3)_3$. In these conditions, fluoride ions at the concentrations of 500 ppb and 2,0 ppm are determined with accuracy of, respectively, 5% and 4%.

Natural samples of drinking water were analysed by this method and by the ion selective method, with agreement among the results.

GLOSSÁRIO DE ABREVIações E SÍMBOLOS

ppm	-	partes por milhão, mg/L
g	-	grama
Kg	-	Quilograma
L	-	Litro
µg	-	micrograma
m ³	-	metro cúbico
mg	-	miligrama
K _{inst.}	-	Constante de instabilidade
I	-	Força Iônica
USA	-	Estados Unidos da América
USNAS	-	Academia Nacional de Ciência dos Estados Unidos
ES	-	Espírito Santo
°C	-	graus Celsius
nm	-	nanometro
N	-	Normalidade
ECS	-	Eletrodo de Calomelano Saturado
pH	-	$-\log [H^+]$
M	-	Molaridade
K _i	-	Constante de ionização
pK _s	-	$-\log K_s$
K _s	-	Produto de solubilidade
p.a.	-	para análise
TISAB	-	Total Ionic Strength Adjuster Buffer (Tampão para ajuste de força iônica)
CDTA	-	ácido 1,2 ciclo - hexanodiamino tetracético

mL	-	mililitro
CE TESB	-	Companhia de Tecnologia e Saneamento Básico
θ	-	constante da célula de condutividade
cm	-	centímetro
λ^0	-	condutância equivalente
mho	-	unidade de condutância
eq	-	equivalente
ppb	-	partes por bilhão
fig	-	figura
nº	-	número
conc	-	concentração
R	-	resistência da solução
V_0	-	volume inicial da solução
V	-	volume de titulante adicionado

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS*

- (1) P.J. Elving, C.A. Horton e H.H. Willard, in Fluorine Chemistry, vol. 2, p. 51-211 (J. H. Simons, Ed.) Academic Press, New York (1954).
- (2) C.A. Horton, in Treatise on Analytical Chemistry , Parte 2, vol. 7, p. 207-334 (I. M. Kolthoft, P.J. Elving e E. B. Sandell's Eds.) Interscience, New York (1961).
- (3) K. Kodama, Methods of Quantitative Inorganic Analysis, p. 448-455, Interscience, New York (1963).
- (4) N.L. Willians, Handbook of Anion Determination, p. 335-373, Butterworths, London (1979).
- (5) J.D. Dana, Manual de Minerologia, p. 349-353, Livros Técnicos e Científicos, Rio de Janeiro (1978).
- (6) US NAS - Fluorides, National Academy of Sciences , Washington DC (1971): Apud. UNEP, ILO e WHO, Fluorine and Fluorides, p. 25, World Health Organization , Geneva (1984).

* Organizadas de acordo com os critérios adotados pela INTERNATIONAL UNION OF PURE APPLIED CHEMISTRY (IUPAC).

Abreviatura de títulos de periódicos de acordo com o CHEMICAL ABSTRATS SERVICE INDEX, Columbus, 1984.

- (7) H.H. Mitchell e M. Edman, Soil Sci., 60, 81 (1945) :
Apud. Chem. Abstr., 40, 420³ (1946).
- (8) W.O. Robinson e G. Edginton, Soil Sci., 61, 341(1946):
Apud. Chem. Abstr., 40, 6276⁸ (1946).
- (9) D.A. Livingstone, in Data of Geochemistry, (M. Fleischer Ed.) 6 ed., US Departament of the Interior, Washington DC (1963): Apud. UNEP, ILO e WHO, Fluorine and Fluorides, p. 25, World Health Organization, Geneva (1984).
- (10) J. Cholak, J. Occup. Med., 1, 501 (1959).
- (11) T. Thompson e H. Taylor, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 5, 87 (1933).
- (12) V. Vertuan, V.C. Miranda e O.A. Toledo, Rev. Fac. Farm. Odont. Araraquara, 4, 237 (1970).
- (13) G. Freire, Rev. Soc. Bras. Quím., 15, 31 (1946).
- (14) US EPA, Reviews of the Enriron. Effects of Pollut: IX Fluoride, US Environ. Protection Agency, Cincinatti (1980).
- (15) F.A. Smith e H.C. Hodge, CRC Crit. Rev. Environ. Control, 8, 293 (1979).
- (16) US EPA, Air Pollut. Emission Factors, 2.ed. , US Environ. Protection Agency, North Carolina (1973) :
Apud. J.W. Moore e E.A. Moore, Environmental Chemistry, p. 215, Academic Press, London (1976).

- (17) H.C. Hodge e F.A. Smith, JOM J. Occup. Med., 19, 12 (1977).
- (18) K. Biersteker, R.L. Zielhuis, O. Backer Dirks, P. Van Leuwen e A. Van Ray, Environ. Res., 13, 129 (1977).
- (19) NIOSH, Occupational Diseases: a guide to their recognition, US Department of Health, Education and Welfare, Washington DC (1977).
- (20) R.E. Lee, J. Caldwell, G.G. Arkland e R. Frankhauser, Atmos. Environ., 8, 1095 (1974).
- (21) W. Oelschlaeger, Fluoride, 4, 80 (1971): Apud. Chem. Abstr., 75, 109331 (1971).
- (22) L.H. Weinstein, JOM J. Occup. Med., 19, 49 (1977).
- (23) E. Reid, Chinese J. Physiol., 10, 259 (1936): Apud. G.L. Waldbott, Am. J. Clin. Nutr., 12, 455 (1963).
- (24) S.V. Gericke e B.V. Kurmier, Fluorgehalt und Fluoraufnahme Von Kulturfranzosen, 155, 50 (1955): Apud J. Kumpulainen e P. Koivistonen, Residue Rev., 68, 37 (1977).
- (25) D.C. Maclean, J. Air Pollut. Control Assoc., 32, 82 (1982).
- (26) G.L. Waldbott, Am. J. Clin. Nutr., 12, 455 (1963).
- (27) J. Kumpulainen e P. Koivistonen, Residue Rev., 68, 37 (1977).

- (28) UNEP, ILO e WHO, Fluorine and Fluorides, 136p, , World Health Organization, Geneva (1984).
- (29) S.M. Ohno, M.Kadota e M. Yatazawa, Mikrochim. Acta, 1, 61 (1973).
- (30) W. Oelschlaeger, Fluoride, 3, 6 (1970): Apud. Chem. Abstr., 73, 2828g (1970).
- (31) P. Koivistonen e P. Varo, Acta Agric. Scand., Suppl., 22, 7 (1980): Apud. Chem. Abstr., 94, 63827m (1981).
- (32) H. Schmidt-Hebbel, J. Pennacchiotti, R. Truhaut, C. Baudeue, J.A. Jimenez, E. Torres e M. Lopes, Fluoride, 5, 82 (1972): Apud. Chem. Abstr., 77, 33085 (1972).
- (33) C.A. Full e F.M. Parkins, J. Dent. Res., 54, 192 (1975).
- (34) M. Soriano e F. Manchon, Radiology, 87, 1089 (1966) : Apud. R.Y. Eagens, Toxic Properties of Inorganic Fluorine Compounds, p.51, Elsevier Publishing, Amsterda (1969).
- (35) R.F. Sognaes, J.Dent. Res., 20, 303 (1941).
- (36) C.H. Carlson, W.D. Armstrong e L. Singer, Proc. Soc. Exp. Biol. Med., 104, 235 (1960).

- (37) E.J. Underwood, Trace Elements in Human and Animal Nutrition, 3.ed., p. 369-406, Academic Press, New York (1971).
- (38) I.R. Shearer e J.W. Suttie, Am. J. Physiol., 212, 1165 (1967).
- (39) J.W. Suttie, J. Air Pollut. Control Assoc., 14 , 461 (1964).
- (40) K.L. Weeley e F.G. Harbaugh, J. Am. Vet. Med. Assoc., 124, 344 (1954).
- (41) J.W. Suttie, JOM J. Occup. Med., 19, 40 (1977).
- (42) J.W. Suttie, J. Agric. Food Chem., 17, 1350 (1969).
- (43) H.T. Dean, F.A. Arnold e E. Elvolve, Public Health Rep., 56, 761 (1941).
- (44) D.B. Ast, D.J. Smith, B. Wachs e K.T. Cantwell, J. Am. Dent. Assoc., 52, 314 (1956).
- (45) F.J. Maier, J. Am. Water Works Assoc., 62, 3 (1970).
- (46) W. Künzel, Caries Res., 14, 304 (1980).
- (47) B.L. Riggs, E. Seeman, M.D. Hodgson, D.R. Taves e W. M. O'Fallon, N. Engl. J. Med., 306, 446 (1982).
- (48) D.S. Bernstein, N. Sadowsky, D.M. Hegsted, C.D. Gury e F.J. Stare, JAMA J. Am. Med. Assoc., 198, 499 (1966).

- (49) H.F. Dean e E. Elvolve, Engl. News Rec., 120, 591 (1936).
- (50) H.T. Dean, JAMA, J. Am. Med. Assoc., 107, 1269 (1936)
- (51) R.Y. Eagens, Toxic Properties of Inorganic Fluorine Compounds, 152 p.. Elsevier Publishing, Amsterdam (1969).
- (52) H.C. Hodge e F.A. Smith, in Fluorine Chemistry, vol 4 (J.H. Simons ed.) 786 p., Academic Press, New York (1965).
- (53) A. Singh, S.S. Jolly, B.C. Bansal e C.C. Mathar, Medicine, 42, 229 (1961): Apud. UNEP, ILO e WHO, Fluorine and Fluorides, p. 77, World Health Organization, Geneva (1984).
- (54) M.C. Smith, E.M. Lantz e H.V. Smith, Science, 74, 244 (1931).
- (55) H.T. Dean, Public Health Rep., 53, 1443 (1938).
- (56) J.M. de Azevedo Neto, Tratamento de Água de Abastecimento, Editora USP, São Paulo (1966).
- (57) R.A. Trelles, Bol. Obras Sanit. Nac. Argent., 2, 367 (1938).
- (58) F.J. Macclure, Water Fluoridation - The Search and the Victory, US Dep. Health, Education and Welfare National Inst. of Dental Res., Bethesda (1970).

- (59) G.L. Waldbott, Fluoridation: The Great Dillema, 423p. Coronado Press, Lawrence (1978).
- (60) J.H. Murdoch, Water & Sewage Works, 388 (1956).
- (61) D.J. Galagan e J.R. Vermillion, Public Health Rep. , 72, 491 (1957).
- (62) F.J. MacClure, Nondental Physiological Effects of Trace Quantities of Fluorine. Dental Caries and Fluorine, Am. Assoc. Advanc. of Sci., monografia, 74 (1946): Apud. C.R. Cox, Rev. D.A.E., 18, 29 (1957).
- (63) D.H. Leverett, Science, 217, 26 (1982).
- (64) C.R. Cox, Rev. D.A.E., 18, 29 (1957).
- (65) T.L. Araujo, Rev. Fac. Med. Vet. S. Paulo, 2, 19 (1942).
- (66) R. Spitzner, Arq. Biol. Tecnol., 2, 233 (1947).
- (67) M.A.P. Campos, An. Fac. Farm. Odont. Univ. S. Paulo, 7, 209 (1948/49).
- (68) Y.R. Gandra, Arch. Fac. Hig. Saúde Publ. Univ. S. Paulo, 4, 135 (1950).
- (69) Y.G. Gandra, Rev. Bras. Odont., 48 (1953).
- (70) M.A. Pourchet-Campos, An. Fac. Farm. Odont. Univ. S. Paulo, 11, 93 (1953).
- (71) A.C. Carvalho, Rev. Inst. Adolfo Lutz, 22/23, 69 (1962/63).

- (72) P.S. Freire e A.S. Freire, Rev. Bras. Odont., 21 , 31 (1962).
- (73) M.F.T.B. Bijella e V.T. Bijella, Rev. Bras. Odont. , 27, 133 (1970).
- (74) H.W. Uchoa e N.A. Saliba, Trib. Odont., 3, 3 (1971).
- (75) C.R. Roldi, Absorção e Excreção de Fluoreto a partir da ingestão de dentifrícios fluoretados nacionais, Piracicaba (1981) (Dissertação de Mestrado - Faculdade de Odontologia - UNICAMP).
- (76) J.W. Kury, U.S. Atomic Energy Comm., Oak Ridge, Tenn. UCRL, 2271, 64 p. (1953): Apud. Chem. Abstr., 48, 3833 (1954).
- (77) C. Brösset e J. Orring, Svensk. Kem. Tidsk., 55, 101 (1943): Apud. Chem. Abstr., 37, 24 (1945).
- (78) H.W. Dodgen e G.K. Rollefson, J. Am. Chem. Soc., 71, 2600 (1949).
- (79) R.E. Connick e W.H. MacVev, J. Am. Chem. Soc., 71, 3182 (1949).
- (80) C.W. Davies, J. Chem. Soc., 2421 (1930).
- (81) L. Singer e W.D. Armstrong, Anal. Chem., 26, 904 (1954).
- (82) R.J. Hall, Analyst, 85, 560 (1960).
- (83) J.C. Warf, W.S. Cline e R.D. Tevebaugh, Anal. Chem., 26, 342 (1954).

- (84) R.L. Clements, G.A. Sergeant e P.J. Webb, Analyst ,
96, 51 (1971).
- (85) R.Valach, Talanta, 8, 629 (1961).
- (86) D.S. Reynolds e K.D. Jacob, Ind. Eng. Chem., Anal.Ed.,
3, 366 (1931).
- (87) R.P. Curry e M.G. Mellon, Anal. Chem., 28, 1567 (1956).
- (88) H.H. Willard e O.B. Winter, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.,
5, 7 (1933).
- (89) I. Tananaev, J. Appl. Chem. (USSR), 5, 834 (1933).
- (90) Association of Official Analytical Chemistry, Official
Methods of Analysis: Fluorine - Official Final Action,
11.ed., 405 (1970).
- (91) L.G. Bassett e outros, U.S. Atomic Enrg. Comm. Rept.,
A-2912-III (1946): Apud. C.A. Horton, in Treatise on
Analytical Chemistry, parte 2, vol. 7, p. 239 (I. M.
Kolthoff, P.J. Elving e E. B. Sandell's Eds.)
Interscience, New York (1961).
- (92) Association of Official Agricultural Chemists, A. O.
A.C. Official and Tentative Methods of Analysis ,
8.ed., p.52-5, Washington, D.C. (1955)
- (93) P.H. Tedesco, Rev. Fac. Cienc. Quim., Univ. Nac. La
Plata, 24, 195 (1949).

- (94) R.E. Frazier e M.S. Oldfield, Public Health Rep., 68, 729 (1953).
- (95) K. Fuwa, Japan Analyst, 3, 98 (1954): Apud. Chem. Abstr., 48, 9864 (1954).
- (96) E. Bellack, J. Am. Water Works Assoc., 50, 530 (1958).
- (97) G.V.L.N. Murty, T.S. Yiswnathan e V. Ramakrishna , Anal. Chim. Acta, 16, 213 (1957).
- (98) F.S. Grimaldi, B. Ingram e F. Cuttitta, Anal. Chem., 27, 918 (1955).
- (99) L.S. Singer e W.D. Armstrong, Anal. Chem., 31, 105 (1959).
- (100) American Public Health Association and American Water Works Association, "Standard Methods for the Examination of Water and Sewage", p. 356, 16. ed. , New York (1985).
- (101) C. Eger e A. Vanden, Anal. Chem., 28, 512 (1956).
- (102) W. Funasaka, M. Kavane, T. Kujima e Y. Matsuda , Japan Analyst, 4, 514 (1955): Apud. Anal. Abstr., 3, 2079 (1956).
- (103) K.S. Kelso, J.M. Matthews e H.P. Kramer, Anal. Chem., 36, 577 (1964).
- (104) H. Small, T.S. Stevens e W.C. Bauman, Anal. Chem. , 47, 1801 (1975).

- (105) M.S. Frant e J.W. Ross, Science, 154, 1553 (1966).
- (106) R. Belcher, M.A. Leonard e T.S. West, J. Chem. Soc., 2390 (1958).
- (107) R. Belcher, M.A. Leonard e T.S. West, J. Chem. Soc., 3577 (1959).
- (108) M.A. Leonard e T. S. West, J. Chem. Soc., 4477 (1960).
- (109) K.M. Chan e J.P. Riley, Anal. Chim. Acta, 35, 365 (1966).
- (110) J.A. Hargreaves, G.S. Ingram e D.L.Cox, Analyst, 95, 177 (1970).
- (111) H.N.S. Schafer, Anal. Chem., 35, 53 (1963).
- (112) C.A. Johnson e M.A. Leonard, Analyst, 86, 101 (1961).
- (113) P.W. West, G.R. Lyles e J.L. Miller, Environ. Sci. Technol., 4, 487 (1970).
- (114) W.E. Thrun, Anal. Chem., 22, 918 (1950).
- (115) M.A. Talvitie, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 15, 620 (1943).
- (116) E. Bellack e P.J. Schouboe, Anal. Chem., 30, 2032 (1958).
- (117) J.R. Marier e D. Rose, J. Food Sci., 31, 941 (1966).
- (118) H.W. Wharton, Anal. Chem., 34, 1296 (1962).

- (119) S. Megregian, Anal. Chem., 26, 1161 (1954).
- (120) H.M. Nielsen, Anal. Chem., 30, 1009 (1958)
- (121) J.M. Sanchis, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 6, 135 (1934).
- (122) W.L. Lamar, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 17, 148 (1945).
- (123) W.L. Lamar e P.G. Drake, J. Am. Water Works Assoc., 47, 563 (1955).
- (124) P.L. Bailey, Analysis With Ion-Selective Electrodes, p. 4, 2.ed., Heyden & Son, London (1980).
- (125) M.S. Frant e J.W. Ross, Anal. Chem., 40, 1169 (1968).
- (126) I.M. Kolthoff, E.B. Sandell, E.J. Meehan e S. Bruckenstein, Quantitative Chemical Analysis, 4. ed. p. 1157, The MacMillan, London (1969).
- (127) J.E. Harwood, Water Res., 3, 273 (1969).
- (128) O. Zenebon, H.Y. Yabiku, M.A. Rassinetti e W.H. Lara, Rev. Inst. Adolfo Lutz, 39, 161 (1979).
- (129) P.J. Ke, L.W. Regier e H.E. Power, Anal. Chem., 41, 1081 (1969).
- (130) L.A. Elfter e C.E. Decker, Anal. Chem., 40, 1658 (1968).
- (131) B. Vickery e M.L. Vickery, Analyst, 101, 445 (1976).
- (132) C.R. Edmond, Anal. Chem., 41, 1327 (1969).

- (133) L. Singer e W.E. Armstrong, Anal. Chem., 40, 613 (1968).
- (134) A.S. Hallsworth, J.A. Weatherell e D. Duetsch, Anal. Chem., 48, 1661 (1976).
- (135) A.A. Cernik, J.A. Cooke e R.J. Hall, Nature, 227, 1260 (1970).
- (136) N.T. Crosby, A.L. Dennis e J.G. Stevens, Analyst, 93, 643 (1968).
- (137) J. Harms e G. Jander, Z. Elektrochem., 42, 315 (1936) :
Apud. Chem. Abstr., 30, 5146 (1936).
- (138) J.P. Dowdall, D.V. Sinkinson e H. Stretch, Chemical Defense Experimental Establishment, Porton, Wilts, England, PTP-231 (1951) : Apud. K. Kubota e J.G. Surak, Anal. Chem., 31, 283 (1959).
- (139) C.L. Grant e H.M. Haendler, Anal. Chem., 28, 415 (1956).
- (140) A.E. Martell e S. Cheberek, Anal. Chem., 26, 1692 (1967).
- (141) J.J. Lingane, Anal. Chem., 39, 881 (1967).
- (142) H. Kubota e J.G. Surak, Anal. Chem., 31, 283 (1959).
- (143) I. Yecheskel, B. Bedrich e Y. Aharon, Anal. Chem. Acta, 36, 526 (1966).
- (144) R.P. Frankenthal, Conductometry; in Handbook of Analytical Chemistry (L. Meites ed.) 1.ed., p. 5-30, McGraw-Hill, New York (1982).
- (145) W. Davies, J. Chem. Soc., 2421 (1930).