



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**

**AVALIAÇÃO DA POTENCIOMETRIA E ARGENTOMETRIA
PARA A DETECÇÃO DE ÍONS CLORETOS PROVENIENTES
DA DESALOGENAÇÃO DE ORGANOCLORADOS.**

EVANDRO SAPELLI

ORIENTADOR:

Prof. Dr. IVAN GONÇALVES DE SOUZA

Florianópolis, fevereiro de 2004.

EVANDRO SAPELLI

**AVALIAÇÃO DA POTENCIOMETRIA E ARGENTIMETRIA
PARA A DETECÇÃO DE ÍONS CLORETOS PROVENIENTES
DA DESALOGENAÇÃO DE ORGANOCLORADOS.**

Relatório de Estágio Supervisionado
submetido ao Curso de Graduação em
Química como pré-requisito para
Obtenção do grau de Bacharel em Química.

Coordenador de Estágio: Prof. Dr. Eduardo Antônio Pinheiro

Orientador: Prof. Dr. Ivan Gonçalves de Souza

Florianópolis, fevereiro de 2004.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente aos meus amados pais, Henrique Sapelli e Iria Sapelli, simplesmente por tudo.

Aos professores Ivan Gonçalves de Souza e Nito Angelo Debacher pelo incentivo, apoio e orientação.

Ao meu irmão, Eder Sapelli, pelo companheirismo durante estes anos.

Aos amigos de laboratório, Central de Análises e Laboratório 214, Denyo, Renata, Carlos, Carla, Adriana, Eduardo, Priscila pelas risadas contagiantes e colaboração, Izoldir por toda participação nesta pesquisa, e pela ajuda na redação deste trabalho.

Aos AMIGOS, que juntos compartilhamos os melhores momentos e talvez os mais angustiantes de nossas vidas, Renata, Deise, Giselle, Cris, Vanessa, Ana, Solange, Jaqueline, Lidiane, Gilson e Karina, Arlindo, Daniel, Rafael, Michele...

A Deus por ter dado forças para continuar todas as vezes que pensei em desistir, que só eu sei que não foram poucas.

SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS.....	vi
ÍNDICE DE TABELAS.....	viii
ABREVIATURAS	iv
RESUMO.....	x
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. Os PCBs.....	1
1.1.1. As Propriedades Físico-Químicas dos PCBs.....	2
1.1.2. A Situação do Uso dos PCBs no Brasil.....	3
1.1.3. Os PCBs e o Meio Ambiente.....	4
1.1.4. A Toxicologia dos PCBs.....	5
1.1.5. Formação de Dibenzofuranos.....	6
1.2. Metodologias Utilizadas para detecção de cloretos das amostras.....	8
1.2.1 Argentimetria.....	8
1.2.1.1 Método de Mohr.....	9
1.2.2 Método Potenciométrico com eletrodo de íon seletivo.....	9
1.2.2.1 Alguns detectores Potenciométricos para cloreto.....	10
2. OBJETIVOS.....	12
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	13
3.1. Reagentes.....	13
3.2. Materiais.....	13
3.3. Métodos.....	14
3.3.1 Método Potenciométrico.....	16
3.3.2 Método Argentimétrico.....	17
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	18

5. CONCLUSÃO.....	26
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	27

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura geral do PCB.....	1
Figura 2: Estruturas de Furano e Dibenzofurano.....	6
Figura 3: Reação do DFs a partir do PCB.....	7
Figura 4: Reação de formação de furano a partir de PCB, com eliminação de HCl.....	8
Figura 5: Reação de desalogenação, para posterior análise de cloreto da solução, utilizando tampão ácido acético.....	15
Figura 6: Reação de desalogenação, para posterior análise de cloreto da solução, sem a adição de tampão.....	15
Figura 7: Esquema de análise de cloreto através do método potenciométrico.....	17
Figura 8: Curva de concentração de cloreto em função da quantidade de naftaleto adicionado.....	21
Figura 9: Gráfico comparativo entre o método potencimétrico e argentimétrico para determinação de cloreto.....	23
Figura 10: Gráfico comparativo entre o método potencimétrico e argentimétrico para determinação de cloreto de solução com concentração acima de 100ppm de cloreto.....	24

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Uso dos PCBs classificados de acordo com o tipo de Aroclor.....	2
Tabela 2: Primeira análise de cloreto, com adição de tampão ácido acético/Acetato.....	18
Tabela 3: Resultado de análise de cloreto em padrões e no branco.....	19
Tabela 4: Teste de variação de pH nos padrões de cloreto (NaCl).....	20
Tabela 5: Determinação potenciométrica de cloreto em função da quantidade de naftaleto de sódio, método potenciométrico	20
Tabela 6: Dados referentes a desalogenação de amostras controle, contendo 2 % de TCB e 98 % de óleo mineral isolante.....	23
Tabela 7: Valor de cloreto encontrado em amostras reais de PCB.....	25

Abreviaturas

PCB – Bifenila policlorada

COBEI – Comitê Brasileiro de Eletricidade

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

NBR – Normas Técnicas Brasileiras

TCDD – tetraclorodibenzodioxina

DFs – dibenzofuranos

PCDF – dibenzofurano policlorado

TCB – triclorobenzeno

ISA – Ajustador de Força Iônica

THF – tetrahidrofurano

Ks – Produto de Solubilidade

RESUMO

Os PCBs são uma classe de compostos químicos que possuem 209 congêneres. Estes compostos foram produzidos e comercializados por muito tempo, até a sua proibição por volta dos anos 80. Foram utilizados principalmente na indústria eletro-eletrônica em capacitores e transformadores elétricos. Os PCBs são compostos de difícil degradação, nocivos ao meio ambiente e são bioacumulados em organismos vivos. Devido a todos estes problemas, técnicas visando a degradação e determinação destes compostos fazem-se extremamente necessárias.

O objetivo principal deste trabalho foi desenvolver uma metodologia que possa determinar estes compostos em relação a sua concentração de cloreto. Na primeira etapa deste trabalho os experimentos foram realizados com amostras de óleo mineral com 1,2,4 – triclorobenzeno para simular as amostras de PCB. Na segunda etapa do trabalho, os experimentos foram realizados com amostras reais de PCB.

A determinação de cloreto proveniente da reação de descloração destas amostras (TCB e PCB) foi feita através de:

Potenciometria utilizando eletrodo de íon seletivo que fornece a concentração de cloreto diretamente do potencial do eletrodo e, método argentimétrico (volumétrica de precipitação) cuja determinação de cloretos é feita através da titulação com solução padrão de nitrato de prata (AgNO_3).

A efetividade da descloração e confiabilidade dos métodos, foi confirmada pela análise de cloreto das amostras de TCB e PCB.

1. INTRODUÇÃO

1.1 Os PCBs (Polychlorinated biphenyls)

Os PCBs, são a classe de compostos organoclorados (Figura 1) que recebem o nome genérico de bifenilas policloradas, resultado da reação de bifenilas com cloro anidro na presença de catalisador.¹ Os PCBs tornaram-se um grupo de produtos químicos organoclorados que transformou-se em uma das maiores preocupações ambiental a partir dos anos 80, possuindo uma ampla variedade de aplicações na sociedade moderna, podendo assim serem facilmente disseminados. Como muitos outros compostos organoclorados, eles são persistentes no meio ambiente, bioacumulando em sistemas vivos. Como resultado do uso inadequado dos PCBs, estes tornaram-se um dos maiores contaminantes ambientais em muitas áreas do mundo.²

Os PCBs foram sintetizados primeiramente na Alemanha por volta de 1800, porém a produção em escala industrial das bifenilas policloradas foi iniciado em 1929 nos Estados Unidos devido às suas propriedades de grande utilidade para a indústria.^{1,3}

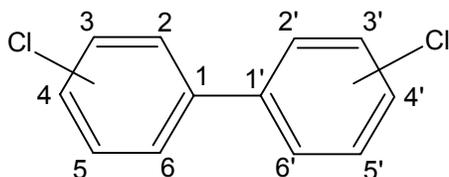


Fig 01 - Estrutura geral do PBC.

Os PCBs possuem fórmula geral $C_{12}H_nCl_y$, com $n = 0, \dots, 10$ e $y = 10 - n$. Desta maneira suas moléculas podem apresentar diferentes substituições, culminando com um total de 209 congêneres de PCBs.⁴ Devido a este grande número de congêneres, as formulações de produtos contendo PCBs que foram comercializadas constituem-se por mistura com quantidade variável de átomo de cloro, muitas vezes esta mistura de PCBs encontra-se na literatura com o nome de Aroclor, que na verdade trata-se de uma marca registrada da empresa americana Monsanto Chemical Company.⁵

No caso das misturas de Aroclor a identificação é feita por 4 dígitos. Os dois primeiros dígitos representam a estrutura central: 12 para bifenilas policloradas e os dois

últimos dígitos representam a quantidade de cloro existente na mistura em porcentagem. Desta forma a mistura denominada por Aroclor 1242 possui bifenilas policloradas (12) com 42% de cloro em massa.¹ A base dos óleos existentes em transformadores, Askarel, que também é a denominação do óleo isolante, contém aproximadamente 65% bifenilas policloradas e 35% de TCB (triclorobenzeno).⁶

Tabela 1. Uso dos PCBs classificados de acordo com o tipo de Aroclor. (Fonte: Quím. Nova; V 24; 2001).

Uso de PCBs	Tipo de Aroclor
Capacitores Elétricos	1221, 1254
Transformadores Elétricos	1242, 1254, 1260
Turbinas de Transmissão de Gás	1221, 1242
Resinas Plastificantes	1248, 1254, 1260, 1262, 1268
Adesivos	1221, 1232, 1242, 1248, 1254
Bombas de Vácuo	1248, 1254
Fluídos Hidráulicos	1232, 1242, 1248, 1254, 1260
Aditivo Antichama	1254, 1260
Papel Carbono	1242
Plastificante para Borracha	1221, 1232, 1242, 1248, 1254, 1268

Devido ao grande emprego de PCBs, até a década de 80 estima-se que a produção mundial acumulada, foi de aproximadamente 1.200.000 toneladas. Deste total, cerca de 60% foi utilizado em transformadores e capacitores, 15% para fluídos de transferência de calor e 25% como aditivos na formulação de plastificantes, tintas, adesivos e pesticidas.^{1,4}

1.1.1 As Propriedades Físico-Químicas dos PCBs

A grande disseminação de produtos contendo PCBs deve-se principalmente as suas propriedades físico-químicas. Dentre elas destacam-se: alta constante dielétrica e elevada estabilidade térmica.² Outras características que podem ser destacadas são:

- São insolúveis em água;
- Solúveis em meios hidrofóbicos (substâncias gordurosas e óleos);
- Inertes;
- Difícil queima;
- Pressões de vapores baixas;
- Fácil produção;
- Isolante elétrico (condutividade elétrica baixa);
- Facilmente absorvidos pelos tecidos lipídicos;
- Resistentes a maioria dos agentes oxidantes;
- Elevada estabilidade química.^{2,7,8}

1.1.2 A Situação do Uso dos PCBs no Brasil

No Brasil não há registros de produção de PCBs, sendo que todo o produto foi importado principalmente dos Estados Unidos^{1,4} e Alemanha. Sua introdução no território nacional se deve a Monsanto que aqui mantinham recomendações da matriz americana⁴. As restrições para seu uso foram implementadas através da Portaria Interministerial nº19, de 2 de Janeiro de 1981^{1,5}, a portaria estabelece, entre outras coisas, a proibição de fabricação, comercialização e uso de PCBs em todo território nacional. Entretanto permite que os equipamentos já instalados continuem em funcionamento até sua substituição integral ou troca do fluido dielétrico por produtos isentos de PCBs. Esta portaria também proíbe o descarte de PCBs ou produtos contaminados em cursos d'água, exposição de equipamentos que contenham PCBs que ainda estejam funcionando^{1,7}.

Além dessa Portaria, há a Instrução Normativa 001 SEMA/STC/CRC, do Ministério do Interior, de 10 de Junho de 1983, que disciplina as condições a serem observadas no manuseio, armazenagem e transporte de PCBs e/ou resíduos contaminados^{1,4}. O Decreto nº 96.044, de 18 de maio de 1988, aprova o regulamento de transporte rodoviário de produtos perigosos, e impõe outras providências¹.

O Comitê Brasileiro de Eletricidade (COBEI) elaborou a norma ABNT/NBR 8371/94 (que entrou em vigor 30 de julho de 1992) que estabelece orientação para o

manuseio, embalagem, rotulação, armazenagem e transporte de PCBs para transformadores e capacitores, níveis de contaminação permitidos em equipamentos novos, equipamentos em operação, além de valores para manutenção e descarte dos fluidos e equipamentos elétricos que contenham PCBs ^{1,5}.

A norma acima estabelece que o conteúdo máximo de PCB em líquidos isolantes novos deverá ser menor ou igual a 3,0 mg/Kg (3,0 ppm), quando quantificados através da norma NBR 13882. Para transformadores em operação o valor é de 1.000 mg/Kg (1,0 ppm). Quantidades superiores a 1.000 ppm de PCB, são considerados PCB puro e devem atender a norma NBR 13882 para descarte ⁷.

Critérios para descarte segundo a norma NBR 13882:

- Líquidos isolantes contendo quantidades superiores a 50 ppm de PCB não podem ser descartados para o meio ambiente;
- Ao serem descartados transformadores e capacitores que contenham quantidades entre 50 – 500 ppm os mesmos devem ser descontaminados ou eliminados;
- Não podem ser descartados transformadores e capacitores com quantidades superiores a 500 ppm.

A eliminação de resíduos de askarel, líquidos ou absorvidos em sólidos, não pode ser realizada nos cursos e coleções d'água, nem em locais expostos a intempéries. A eliminação dos resíduos deve ser realizada por processo de destruição ou reciclagem. Os processos de incineração em fornos ou por pirólise devem apresentar eficiência de no mínimo 99,99995%.⁷

1.1.3 Os PCBs e o Meio Ambiente

Acreditava-se até 1966, que o PCB era utilizado exclusivamente em sistemas fechados, mas após serem verificadas quantidades significativas de PCB em peixes do mar Báltico e depois em aves, gerou-se muita preocupação, pois o elo final desta cadeia trófica é o homem. No zooplâncton, foram encontrados em proporções altas nos mares da América do Norte com valores que variam de 2 a 260 mg/Kg ⁵ (2 a 260 ppm).

As bifenilas policloradas, uma vez presentes no meio ambiente, não se degradam com facilidade, permanecem por longos períodos no meio, incorporando-se com facilidade ao ciclo água, ar e solo.^{1,7}

As possibilidades de ocorrência de contaminação por PCBs no meio ambiente podem ser:

- Fumaça decorrente da incineração ou derramamento provindos de equipamentos elétricos velhos, contaminado o ar e em sua maior parte se encontram contaminado o solo e água;
- Nos vazamentos de unidades seladas de transformadores e de trocadores de calor, respingos ou perdas durante a fabricação e derramamentos acidentais, contaminam o solo, aterros e lixos, com a deposição contaminando o solo e lamas de esgoto;
- Efluentes industriais atingindo a água, águas superficiais, esgotos e mananciais, durante as fases de produção e processamento (fato ocorrido em Monsanto EUA, no período de 1929 a 1970);
- Maior fonte atual de contaminação, são de águas superficiais, pois lavam o solo e arrastam lamas utilizadas em solos de cultivo contaminados com PCBs;
- Além dos PCBs, outros agentes contaminantes agem como dioxinas e furanos na atmosfera devido a combustão e volatilização do material organoclorado;
- Contaminação de seres vivos existentes nas áreas afetadas;
- Vaporização de componentes contaminados e vazamentos hidráulicos contendo PCBs.

1.1.4 A Toxicologia dos PCBs

A partir do momento que foram considerados poluentes, começou-se a estudar os efeitos toxicológicos e bioquímicos das misturas de congêneres individuais tendo sido estudados principalmente em peixes, células de mamíferos e até mesmo o homem.^{2,7}

O potencial genotóxico para alguns congêneres de PCBs depende de sua conformação espacial (planar ou coplanar). Conformação planar apresenta átomos de cloro na posição orto (2, 2') na molécula e a coplanar não possui átomos nesta posição. A

conformação coplanar é considerada a mais tóxica possuindo ação semelhante a da tetraclorodibenzodioxina (TCDD), que é considerada como padrão de referência toxicológica.¹

Os humanos podem absorver PCBs pelas vias respiratórias, oral e dérmica; sendo que a via respiratória é considerada a principal exposição ao contaminante de trabalhadores expostos ao produto; o consumo de alimentos contaminados é considerado a maior fonte de exposição às bifenilas pela população em geral (peixes, leite e derivados, vegetais, carne e gordura animal contaminados). O PCB foi identificado primeiramente em 1966 nos peixes do mar Báltico. Os primeiros sintomas de seus efeitos no ser humano foram verificados no Japão, no ano de 1968, devido ao consumo de óleo de arroz, que continha 2000 ppm aproximadamente de PCB, contaminado em virtude de vazamento ocorrido numa tubulação de trocadores de calor^{2,7,9}.

Nos seres humanos os principais sintomas observados pela contaminação por PCB foram: cloracne, hiperpigmentação, problemas oculares, além da elevação do índice de mortalidade por câncer no fígado e vesícula biliar.¹⁰

1.1.5 Formação de Dibenzofuranos

O forte aquecimento dos PCBs em presença de uma fonte de oxigênio pode resultar na produção de pequenas quantidades de dibenzofuranos. Esses compostos têm estrutura similar as dioxinas, diferenciando-se por possuírem um oxigênio a menos no anel central.⁵

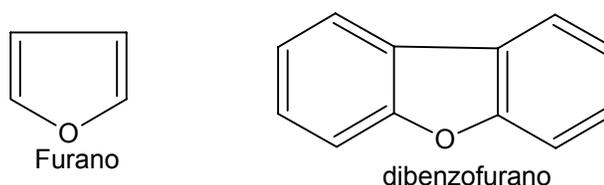


Figura 2: Estruturas de Furano e Dibenzofurano

Os dibenzofuranos são formados a partir dos PCBs mediante a eliminação dos átomos X e Y (Figura 3) ligados aos dois carbonos que estão em posição *orto* em relação àquelas que unem os dois anéis dos PCBs que ficam do mesmo lado da ligação C-C entre eles⁵:

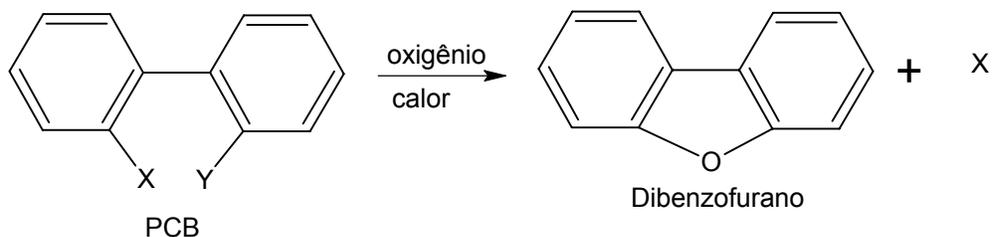


Figura 3: Reação do DFs a partir do PCB.

Os átomos X e Y podem ser cloro, ou um deles pode ser hidrogênio e o outro cloro, de maneira que a molécula eliminada pode ser Cl_2 ou HCl .

A maior parte dos cloros da molécula original de PCB continua ainda presente no dibenzofurano; os dibenzofuranos policlorados são usualmente conhecido como PCDFs.²

Na dedução da natureza do dibenzofurano policlorado (PCDF) que poderia ser formado a partir de um PCB em particular, deve ser lembrado que em todos os PCBs, a temperaturas de reação elevadas, ocorre rotação livre sobre a ligação simples que une os dois anéis da bifenila original. Assim, a eliminação de HCl da 2,3-diclorobifenila dá lugar ao 4- e o 2-clorodibenzofurano².

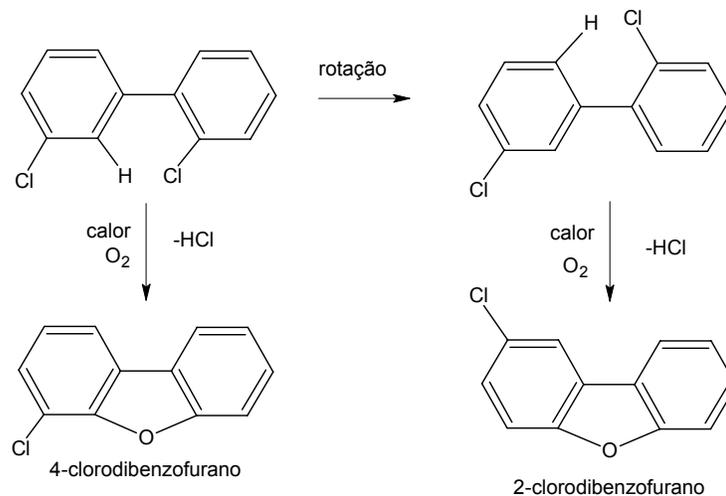


Figura 4: Reação de formação de furano a partir de PCB, com de eliminação de HCl .

1.2 Metodologias Utilizadas para descloração e detecção de cloretos das amostras

Devido aos problemas causados pelos PCBs e a dificuldade na sua degradação, faz-se necessário o desenvolvimento de metodologias que auxiliem na detecção e destruição destes resíduos.

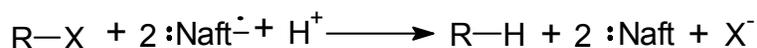
1.2.1 Descloração: Reações do Ânion Radical Naftaleno com Haletos de Alquila

O $:\text{Naft}^{\bullet}\text{Na}^+$ apresenta um potencial de redução de -2,5 V, que é similar a outros solventes como NH_3 , - 2,59 V e em HMPA - 2,96 V. A vantagem está no fato de que as reações laterais são minimizadas e muitas determinações do ponto de equivalência em titulações podem ser através da cor, visto que o ânion formado é de coloração verde intenso.¹⁰

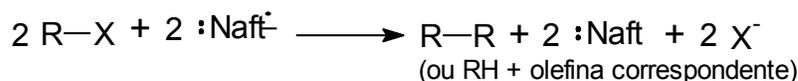
A aplicabilidade deste ânion radical é vasta, doador de um-elétron que promove ciclização radicalar de cetil-alquenos e cetil-alquinos, além de ciclização redutiva de cetonas acetilênicas esteroidais, redução de epóxidos, possibilita acoplamento de cetonas e tiocarbonilas funcionais; remove grupos protetores mesilatos, tosilatos e benzil gerando o alqueno ou álcool correspondente.¹⁰

De maneira geral as reações de $:\text{Naft}^{\bullet}$ com haletos de alquilas (RX) são regidas por quatro sub reações: redução, redução bimolecular, mono - alquilação e di - alquilação, conforme figura 7 .

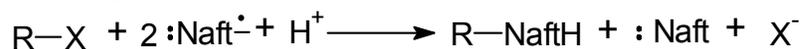
Redução



Redução Bimolecular



Mono - Alquilação



Di - Alquilação



Os produtos da alquilação são geralmente derivados 1,2 - e 1,4 - dihidronaftalenos (figura 6), sendo que a proporção bimolecular depende muito do halogênio. Iodetos rendem produtos altos (~70 %), brometos 10 %, cloretos 1 % e fluoretos não reagem.

1.2.2 Métodos de Análise de Cloreto: Argentimetria

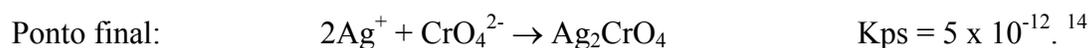
Uma das metodologias utilizadas para determinação de cloretos neste trabalho foi a argentimetria tendo em vista sua boa sensibilidade analítica. Esta técnica envolve o emprego de soluções padrões de nitrato de prata (AgNO_3) e tem como um dos principais campos de aplicação a determinação de haletos.¹¹

A reação de precipitação deve processar-se quantitativamente, completar-se em um tempo relativamente curto, e oferecer condições para uma conveniente sinalização do ponto final.¹¹

O método argentimétrico aqui utilizado foi o método de titulação direta cuja substância a determinar é titulada com a solução padrão de nitrato de prata, que faz uso de indicadores para localizar o ponto final. O método de Mohr é um método direto, que usa cromato de potássio como indicador (K_2CrO_4).¹¹

1.2.2.1 Método de Mohr

O método de Mohr é o método argentimétrico aplicável à determinação de cloreto. A solução neutra do haleto é titulada com nitrato de prata em presença de cromato de potássio como indicador. Os haletos são precipitados como sais de prata. O ponto final é assinalado pela formação de cromato de prata, vermelho. O método baseia-se, na diferença de solubilidade entre os dois sais pouco solúveis, sendo, primeiro precipitado o haleto de prata e, depois, o cromato de prata, marcando o ponto final da titulação pelo aparecimento de precipitado vermelho de cromato de prata.¹¹⁻¹³



1.2.2 Método Potenciométrico com eletrodo de íon seletivo

Tendo em vista a utilização de eletrodos íons seletivos, a potenciometria foi a segunda metodologia analítica empregada para a detecção dos íons cloreto no presente trabalho. Os métodos potenciométricos de análise baseiam-se em medidas do potencial de células eletroquímicas na ausência de correntes apreciáveis. O método potenciométrico é um dos mais antigos métodos eletroanalíticos, tem sido usado desde o início do século XX. Os primeiros estudos em potenciometria começaram com trabalhos essencialmente qualitativos de Luigi Galvani (1737 – 1798) e Count Alessandro Volta (1745 – 1827), porém, teve os seus primeiros frutos no trabalho de J. Willard Gibbs (1839 – 1903) e Walther Nerst (1864 – 1941), quem consolidou o fundamento para o tratamento de equilíbrio eletroquímico e potenciais de eletrodos.¹⁵ Mas ainda hoje possui um amplo campo de aplicação, sendo bastante usado para a localização de pontos finais em métodos de análise titulométricos. Os métodos mais recentes são aqueles nos quais as concentrações iônicas são obtidas diretamente do potencial de um eletrodo de membrana seletiva a íons. Esses eletrodos são relativamente livres de interferência e fornecem um meio rápido e conveniente para estimar quantitativamente um grande número de ânions e cátions.¹⁶

1.2.2.1 Alguns detectores Potenciométricos para cloreto

O primeiro eletrodo confeccionado com a finalidade de determinar íon cloreto foi o de Ag/AgCl proposto por Kolthoff e Sanders em 1937. Trata-se de um eletrodo de segundo tipo ou segunda ordem confeccionado em forma de disco.¹⁷ Eletrodos de segundo tipo ou segunda ordem são aqueles que respondem à atividade de um ânion com o qual seu íon forme um precipitado ou um complexo estável.¹⁶

Entre 1943 e 1954, Sollener e colaboradores confeccionaram eletrodos com colóides como materiais ativos. A superfície das membranas era tratada com sulfato de protamina. Em 1964 os mesmos autores propuseram um eletrodo cujo material ativo foi trialkilmetilauril (amberlite LA-2). Estes sais quaternários apresentaram boa seletividade a tiocianato, além do íon cloreto.¹⁷

Bonner e Lunney em 1966 desenvolveram eletrodos de membrana líquida, que utilizavam como material ativo sais de cloreto (alquil 336).¹⁶

Os eletrodos de estado de membrana sólido surgiram em 1966. O primeiro, construído por Frant e Ross, consistia em um cristal sensor de LaF_3 que respondia a F^- e La^{3+} . Com isso, surgiu a idéia que era possível, por pressão sobre um precipitado, formar uma membrana cristalina. A partir de então se iniciaram as pesquisas para demonstrar que pastilhas feitas com misturas de sulfetos metálicos com sulfeto de prata respondiam aos

íons do segundo metal. Membrana de Ag_2S foram construídas com êxito em 1968. Por volta de 1972 essas pesquisas estenderam-se para uma mistura de precipitados de três componentes.¹⁷

Os eletrodos de membrana sólida não vítrea, para determinação de cloretos, consistem de um cloreto pouco solúvel, normalmente cloreto de prata misturado com sulfeto de prata (para melhor condução). Eletrodos deste tipo, confeccionados com um precipitado inorgânico ou mistura deles são os chamados eletrodos de membrana homogênea. Há também eletrodos em que estes precipitado, substância ativa ou mistura de substâncias ativas, são misturados com uma matriz inerte, para formar uma membrana. Estes são chamados de eletrodos de membrana heterogênea.¹⁷

Os eletrodos de membrana são chamados normalmente de eletrodos de íon seletivo devido à sua alta seletividade.¹⁶ Estes eletrodos possuem grandes vantagens, confiabilidade nas determinações, seletividade, estabilidade, permite a determinação potenciométrica rápida.¹⁸

2. OBJETIVOS

Geral:

Otimizar a metodologia analítica para o monitoramento da efetividade da reação de descloração de organoclorados.

Específico:

Avaliar a efetividade da reação de descloração do ânion radical naftaleno.

Detectar os íons cloretos por potenciometria e argentimetria.

Aplicar a metodologia proposta em amostras reais de PCB.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 - Reagentes

Na primeira etapa dos experimentos empregou-se amostras sintéticas de óleo mineral contaminado com 1,2,4-triclorobenzeno (VETEC) em concentrações variadas. Para a desalogenação utilizou-se naftaleto de sódio, sintetizado a partir de tetrahidrofurano (Nuclear) devidamente seco, naftaleno (VETEC) e sódio metálico (VETEC). Após a desalogenação a solução era neutralizada com solução de ácido nítrico (HNO_3) e completou-se o volume com água desionizada.

No teste potenciométrico utilizou-se padrões de NaCl para calibração do potenciômetro, NaNO_3 5 mol L^{-1} (ISA). No teste argentimétrico empregou-se uma solução padrão de nitrato de prata (AgNO_3) para titular a solução contendo cloreto e o indicador cromato de potássio (K_2CrO_4).

Na segunda etapa do experimento empregou-se amostras reais contendo diferentes concentrações de PCB. Essas amostras eram provenientes de tambores de armazenamento de óleos utilizados em transformadores sendo cedidas pelas Centrais Elétricas de Santa Catarina - CELESC SA.

3.2- Materiais

Na síntese do naftaleto de sódio utilizou-se uma manta, balão de fundo redondo de 500 mL, coluna de destilação fracionada, balão de três bocas de 250 mL onde ocorria a reação e um agitador magnético.

Para o método potenciométrico utilizou-se um potenciômetro marca Orion modelo 920 A, equipado com eletrodo íon seletivo marca Orion Chloride Plus modelo 9617.

Para o método argentimétrico utilizou-se as vidrarias necessárias ao desenvolvimento de uma titulação tais como, bureta, erlenmeyer, suporte, etc.

3.3 – Métodos

Amostras de óleo mineral utilizados em transformadores foram contaminadas com concentrações variadas de 1,2,4 – triclorobenzeno com o objetivo de simular as amostras reais de PCB.

A metodologia adotada para desalogenação das amostras sintéticas e reais divide-se em duas etapas:

- 1) Quebra da ligação Cl - C dos anéis benzênicos pelo naftaleto de sódio - uma base doadora de elétron extremamente forte;
- 2) Extração dos íons cloretos da fase orgânica em meio aquoso ácido ou tamponado. Esta operação, além da extração tem a finalidade de eliminar a fase orgânica da matriz antes das medidas analíticas.

Realizou-se a síntese do naftaleto de sódio a partir das seguintes operações:

- 1) Secagem do solvente tetrahidrofurano (THF) através de refluxo deste com sódio metálico visando eliminar toda a água presente;
- 2) Destilação do THF anidro sobre a mistura de naftaleno e sódio metálico sob condição de enérgica agitação.

Primeiro teste: com adição de tampão

Para execução desses experimentos adicionou-se em um balão volumétrico de 100 mL uma alíquota de amostra sintética e naftaleto de sódio. A solução foi agitada vigorosamente por aproximadamente 10 min. Em seguida, adicionou-se solução tampão ácido acético/acetato e completou-se o volume com água desionizada. Após nova agitação, foi realizada a separação das fases orgânica e aquosa em um funil de separação,

como mostrado na figura 5. Da fase aquosa retirou-se 50 mL para realização do método potenciométrico.

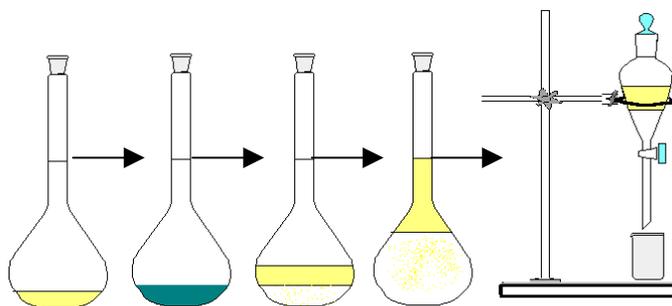


Figura 5: Reação de desalogenação, para posterior análise de cloreto da solução, utilizando tampão ácido acético.

Segundo teste: sem a adição de tampão

Como a adição de tampão não forneceu bons resultados, comprovados pela análise do branco e dos padrões, partiu-se para a análise de cloreto sem a adição do mesmo. Desta forma, novamente reagiu-se amostra sintética com o naftaeto de sódio para promover a desalogenação seguindo-se da adição de água para extração dos íons cloreto para a fase aquosa e posterior leitura. Essa seqüência é mostrada na figura 6.

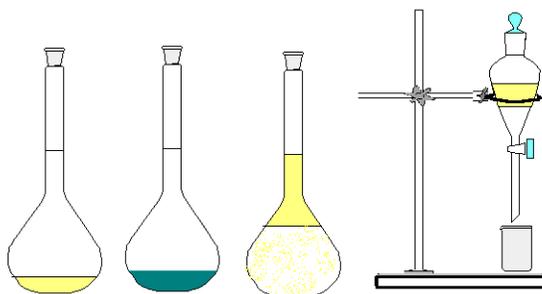


Figura 6: Reação de desalogenação, para posterior análise de cloreto da solução, sem a adição de tampão.

A avaliação do pH da fase aquosa forneceu um valor próximo de 12. Tendo em vista que em meio ácido os resultados obtidos foram melhores, realizou-se um terceiro e definitivo teste adicionando-se HNO_3 para ajuste de pH.

Terceiro teste: adição de HNO₃

Para o desenvolvimento deste teste, realizou-se a reação de desalogenação em um balão volumétrico de 50 mL, no qual adicionou-se 5,0 mL de óleo sintético com naftaleto de sódio em excesso até que a cor verde intensa permanecesse constante. Após a reação, adicionou-se solução de ácido nítrico com o objetivo de neutralizar a fase aquosa e completou-se o volume do balão com água desionizada. Para promover a separação das fases a solução resultante foi transferida para um funil de separação. Muitas vezes esta separação não era muito eficaz ficando a fase aquosa um pouco emulsionada. Nestes casos essa fase permanecia sob agitação com alumina e em seguida era filtrada em papel filtro.

Da fase aquosa retirou-se alíquotas para a realização dos testes Argentimétrico e Potenciométrico para determinação de cloreto.

Os testes acima descritos definiram que antes da realização das medidas potenciométricas, tanto amostras como padrões deveriam passar por um ajuste de pH e força iônica.

Ajuste do pH e força iônica

Transferiu-se da fase aquosa contendo os íons cloreto alíquotas de 5 mL para balões volumétricos de 50 mL completando-se o volume com água destilada. Antes das leituras, transferiu-se essas soluções para frascos de leitura onde recebiam os respectivos ajuste de pH, aproximadamente igual a 5 e ajuste da força iônica com adição de 5 mL de ISA. Na etapa subsequente realizou-se as leituras das concentrações de cloreto destas soluções no potenciômetro.

3.3.1 Método Potenciométrico

O esquema da Figura 7 representa a montagem potenciométrica com eletrodo íon seletivo para determinação de cloreto. O potenciômetro Orion 920 A se caracteriza por ser um equipamento microprocessado o que possibilitaria a análise através de curvas

analíticas. Para esta finalidade utilizou-se três soluções padrões de NaCl compreendendo as concentrações de 3.55 ppm, 35.5 ppm e 355.0 ppm do analito em questão. A inclinação da curva fornecia um resultado médio de 56,0 mV/década, o que caracteriza uma resposta "nernstiana" do sistema de análise utilizado.

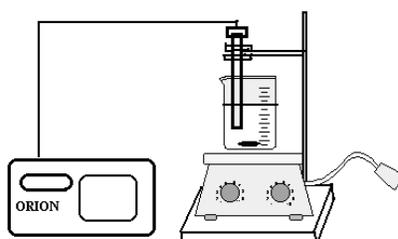


Figura 7: Esquema de análise de cloreto através do método potenciométrico.

3.3.2 Método Argentimétrico

Realizou-se as análises de cloreto através do método argentimétrico, transferindo-se 10 mL da fase aquosa contendo cloretos proveniente da extração conforme descrito acima para um erlenmeyer, acertou-se o volume da solução para aproximadamente 100 mL com água desionizada. Após o controle do pH (faixa entre 6 – 8), adicionou-se então 1 mL do indicador cromato de potássio (K_2CrO_4) na solução, e titulou-se com solução padrão de nitrato de prata ($AgNO_3$) padrão 0,0141 mol/L até a precipitação do cromato de prata (Ag_2CrO_4) avermelhado.

Realizou-se a prova do branco para calcular o volume corrigido.

Procedimento semelhante ao terceiro teste foi utilizado com as amostras reais de PCB procedeu-se da mesma maneira descrita no terceiro teste, tanto na reação de desalogenação quanto nos métodos de análise, apenas substituindo as amostras sintéticas por PCB.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A primeira etapa do trabalho envolveu a conversão das moléculas de cloro do triclorobenzeno a cloretos. Baseados no Kit Kwik-Skrene, onde a conversão é realizada através de uma base de sódio ($C_{10}H_8^-Na^+$), estabilizada em 1,2-dimetoxietano (glime), que em nosso método por questões de custos, cujo objetivo é o desenvolvimento de uma metodologia de baixo custo, foi substituído por tetrahydrofurano (THF). A desalogenação foi realizada através da reação do naftaleto de sódio, que é uma base extremamente forte doadora de um elétron com o 1,2,4-triclorobenzeno. O mecanismo da reação ainda não é bem definido, o que se sabe é que a reação passa por um intermediário benzino, que é próprio das reações de eliminação-adição de haletos de arila. Nota-se que o reagente é um poderoso agente redutor, e por isto é muito instável. Reage violentamente com água, gerando naftaleno, hidróxido de sódio e evolução do gás hidrogênio. Portanto, reagentes e vidrarias deveriam, necessariamente, estar extremamente secos.

Realizou-se os primeiros experimentos com amostras sintéticas de padrões 1,2,4 – triclorobenzeno em concentrações de 309 ppm e 774 ppm de cloreto. Após a desalogenação com naftaleto de sódio utilizou-se tampão ácido acético/acetato de sódio, que apresentaram valores razoáveis como mostrado na tabela 2.

Tabela 2: Primeira análise de cloreto, com adição de tampão ácido acético/acetato

Padrão 309 ppm Cloreto		Valor da leitura de cloreto (ppm)
Volume de padrão (mL)	10,0 mL	227
Volume de naftaleto de sódio	4,0 mL	
Volume de tampão	12,0 mL	
Padrão 774 ppm Cloreto		Valor da leitura de cloreto (ppm)

Volume de padrão (mL)	6,0 mL	10,0 mL	<u>770</u> <u>1070</u>
Volume de naftaleto de sódio	8,0 mL	10,0 mL	
Volume de tampão	15,0 mL	20,0 mL	

O objetivo da adição de tampão era manter o pH da fase aquosa na mesma faixa dos padrões de NaCl utilizados na calibração do potenciômetro (pH=5), o que leva a manter as mesmas condições de leitura entre padrões e amostras além de eliminar os interferentes OH^- que podiam gerar erros em torno de 0,5%. Porém outras análises de cloreto foram realizadas com novas amostras que apresentaram discrepância nos valores encontrados. Fez-se então um branco somente reagindo naftaleto de sódio com tampão e avolumando-se com água para 100 mL, mostrando erro nos valores encontrados, conforme tabela 3.

Tabela 3: Resultado de análise de cloreto em padrões e no branco.

Padrão	V _{naftaleto de sódio} (mL)	V _{acético/acetato} (mL)	Valor de Cl^- (ppm)	Erro % Médio
774 ppm	excesso	15	770	9,65
309 ppm	5	15	150	57,7
155 ppm	5	15	133	29,1
branco	5	15	109	-----

O valor de cloreto encontrado na análise do branco pode ser justificado devido a dois fatores: o primeiro, que tanto o ácido acético quanto o acetato de sódio possuem uma certa quantidade de cloreto conforme indicada no frasco comercial, apesar de serem baixas (< 0,2 % para o acetato de sódio e < 0,01 % para o ácido acético). O segundo, deve-se ao fato do tampão ser um material orgânico, que deve afetar a leitura do eletrodo, podendo fornecer valores que não são reais, pois a matéria orgânica gera um filme sobre o eletrodo, que acaba por impedir a determinação da concentração real de cloreto na solução aquosa.

Como observou-se que a adição de tampão não fornecia bons resultados, comprovados pela análise no branco e nos padrões, que proporcionaram erros bastante altos, partiu-se para uma análise de cloreto sem a adição do mesmo, apenas reagindo-se o

padrão com o naftaleto de sódio para promover a desalogenação e em seguida adicionando-se água visando a extração dos íons cloreto.

Nestas condições o pH do fase aquosa era de aproximadamente 12. De acordo com testes de variação de pH realizados com os padrões de 35,5 e 355 ppm de NaCl pode-se perceber um efeito do pH sobre as análises de cloreto (tabela 4). Concentrações equivalentes de OH^- e Cl^- podem gerar um erro de 0,5 %, desta forma, quanto maior a

concentração do íon hidróxido maior o erro. Os padrões de NaCl utilizados na calibração do potenciômetro apresentaram pH em torno de 5,0, o que levou a manter as mesmas condições de leitura para as amostras.

Tabela 4: Teste de variação de pH nos padrões de cloreto (NaCl).

Padrão de Cloreto NaCl (ppm)	pH	Resultado (ppm)	pH	Resultado (ppm)
35,5	4,098	40,3	12,1	56,7
355	4,422	333	11,8	349

Outro fator a ser avaliado referia-se a eficiência de desalogenação, ou seja, analisar se esta estava ocorrendo efetivamente e determinar a quantidade ideal de naftaleto de sódio a ser adicionado para a extração total dos cloretos da molécula. Assim, novas análises potenciométricas foram realizadas, variando-se o volume de naftaleto de sódio, conforme mostrado na tabela 5 e na figura 8. Segundo mostrado na tabela 5, a quantidade de naftaleto suficiente à desalogenação completa é de 8 a 9 mL. Esta condição promovia uma desalogenação com eficiência de aproximadamente 99%.

Tabela 5: Determinação de Cloreto em função da quantidade de naftaleto de sódio, método potenciométrico

Amostra	Padrão 1000 ppm (mL)	Naftaleto de sódio (mL)	Diluição (mL)	Quantidade de Cl ⁻ (ppm)	Leitura de Cl ⁻ (ppm)	pH
1	20	2,75	200	100	24,3	5,068
2	20	5,0	200	100	47,2	4,825
3	20	6,0	200	100	74,7	5,278
4	20	7,5	200	100	76,0	6,180
5	20	8,0	200	100	98,9	5,967
6	20	9,0	200	100	98,4	5,572

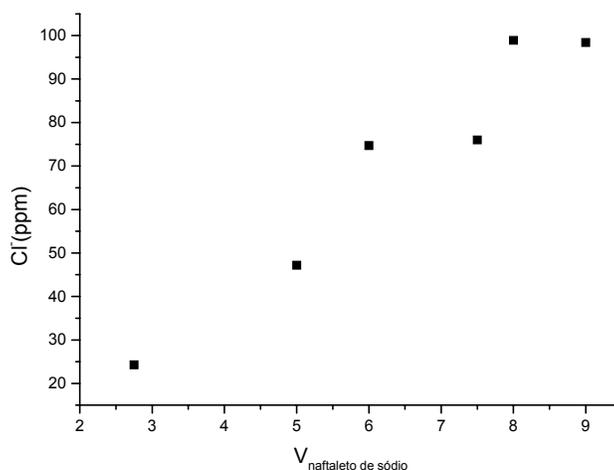


Figura 8: Curva de concentração de cloreto em função da quantidade de naftaleto adicionado.

Apesar dos resultados até aqui obtidos, ainda não eram bem conhecidas algumas propriedades físico-químicas do naftaleto tais como: estabilidade e tempo de meia vida entre outras propriedades que podem variar de uma síntese para outra. Desta maneira optou-se por utilizar o naftaleto de sódio em excesso, até que uma coloração verde intenso permanecesse constante. Com a adição de pequenas quantidades de naftaleto a cor primeiramente passava de verde intenso para amarelo. Essa mudança de cor devia-se a degradação do naftaleto pela presença de água. Assim, a adição de excesso de naftaleto era um indicativo de que a reação provavelmente teria se completado.

Para certificar-se que a reação de desalogenação estivesse ocorrendo satisfatoriamente, optou-se por utilizar outro método de determinação de cloreto além do método potenciométrico com eletrodo de íon seletivo, para comparação dos resultados.

O método escolhido foi o argentimétrico, por ser um método relativamente simples, realizado através de uma titulação, onde o agente titulante é o nitrato de prata (AgNO_3), e a solução de cloreto contendo o indicador cromato de potássio é titulada. O nitrato de prata

na presença de íons cloreto precipita cloreto de prata (AgCl) que possui baixa solubilidade em água ($K_s = 1,5 \times 10^{-10}$), e o ponto final da titulação é assinalado quando um leve excesso de prata precipita cromato de prata, de coloração vermelho-tijolo, ($K_s = 5 \times 10^{-12}$).

A solução a ser titulada deve estar numa faixa de pH de 6 a 8, pois o íon cromato reage com os íons hidrogênio em soluções ácidas, conforme a reação:



Por outro lado em $\text{pH} > 10,5$ a alta concentração de íons OH^- ocasiona a formação de hidróxido de prata, que se oxida a óxido de prata:



Evidenciando a necessidade de manter o pH da solução na faixa de 6 – 8.

Após vários testes, concluiu-se que o método argentimétrico estava comprometido para amostras que continham valores inferiores a 100 ppm, pois os volumes de nitrato de prata gastos assemelhava-se muito, ou ficavam iguais aos valores do branco. Este problema provocava dificuldade de visualização do ponto de viragem exato e deve-se provavelmente à falta de sensibilidade do método para concentrações abaixo deste valor.

Este efeito pode ser visualizado através da figura 9 que mostra um gráfico comparativo entre os métodos argentimétrico e potenciométrico. Nas ordenadas encontram-se as concentrações de cloreto e nas abscissas os volumes de naftaleto adicionados em uma amostra sintética contendo 100 ppm de cloreto. Os resultados mostram que, para soluções abaixo de 100 ppm, onde foi usado menos naftaleto, e a extração deve não ter ocorrido completamente. Nestes casos, os valores obtidos assemelham-se muito àqueles obtido na prova do branco ficando todos com valores bastante aproximados.

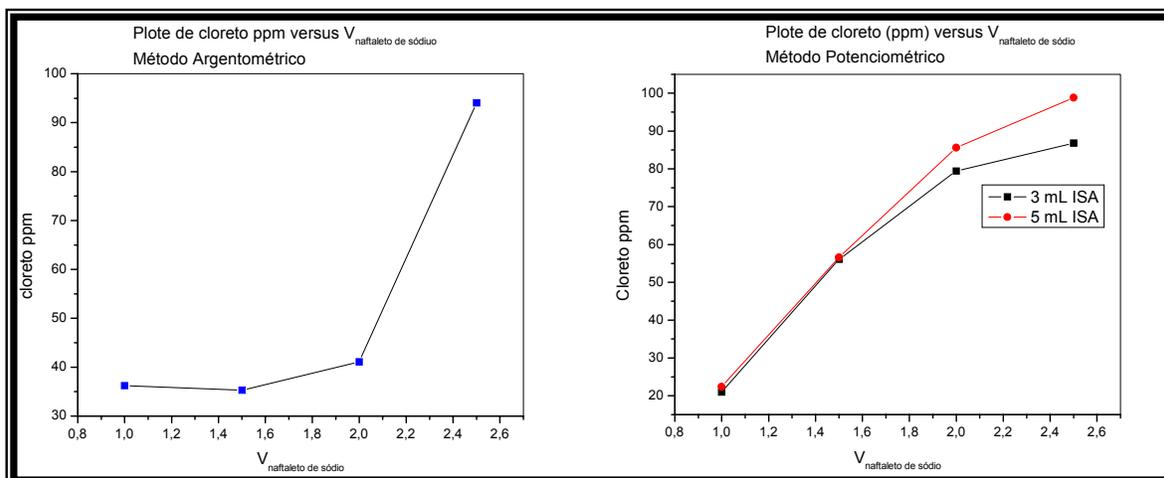


Figura 9: Gráfico comparativo entre os métodos potenciométrico e argentimétrico para determinação de cloreto.

Dos gráficos da figura 9 e do gráfico da figura 10 também pode-se concluir que para concentrações acima de 100 ppm os dois métodos apresentam concordância entre os resultados. Porém abaixo de 100 ppm o método argentimétrico perde sua linearidade apresentando resultados próximos do branco. Estes resultados também estão apresentados na tabela 6 e demonstram que os valores encontrados pelos dois métodos são concordantes.

Tabela 6: Dados referentes a desalogenação de amostras controle, contendo 2 % de TCB e 98 % de óleo mineral isolante.

Naf (mL)	pH	CF Poten.	Extração	pH	CF Arg.	V _{Agno3}	Extração
1	4,78	86,1	25,2 %	7,58	345,1	10,20	20,2 %
2	4,82	220,0	64,3 %	7,61	864,4	24,10	50,5 %
3	4,81	330,0	96,4 %	6,98	1464,7	38,10	85,6 %
4	4,92	473,0	138 %	6,75	1797,8	48,55	105,1 %

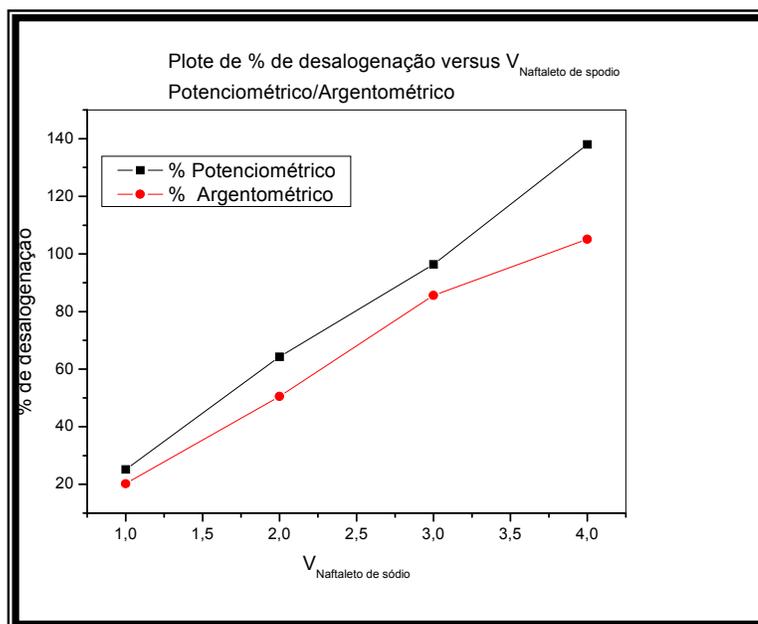


Figura 10: Gráfico comparativo entre os métodos potenciométrico e argentimétrico para determinação de cloreto de solução com concentração acima de 100ppm de cloreto.

Alguns erros provindos do método potenciométrico devem-se ao fato de que a fase aquosa era totalmente limpa, ou seja, a mesma ficava um pouco emulsionada, contendo um coeficiente de partição de fase orgânica, que como já citado pode causar erro nas leituras, como apresentado na tabela 6, para amostra 4 houve um erro de 38%, já para o método argentimétrico o erro de 5% pode ser devido a não visualização exata do ponto de viragem.

Através dos valores obtidos nas últimas análises e apresentados na tabela 6, pode-se perceber que a desalogenação está ocorrendo conforme desejado e os métodos de análise também estão sendo satisfatórios, havendo congruência entre os valores obtidos, conforme mostrado na figura 10. Portanto pode-se dizer que objetivo está próximo de ser alcançado, restando apenas as análises com as amostras de PCB reais.

Análise de amostras de PCB.

As análises das amostras de PCB ainda estão em andamento e necessitam de alguns acertos. Estas amostras foram quantificadas nos laboratórios da empresa CELESC e passaram a ser utilizadas como padrões secundários para avaliação da metodologia proposta. No entanto só foram fornecidas recentemente, e alguns dados necessários à discussão dos resultados ainda não foram fornecidos pela referida empresa. Até o presente momento estavam sendo trabalhadas apenas as amostras sintéticas conforme descrito anteriormente.

As análises destas amostras com diferentes concentrações de PCB através da metodologia proposta forneceram os seguintes resultados não concordantes com os resultados fornecidos pela CELESC. Alguns desses resultados são mostrados na tabela 7.

Tabela 7: Valor de cloreto encontrado em amostras reais de PCB.

Amostra	Potenciométrico (Cl ⁻ ppm)	PCB (ppm)
1	0	0
2	28,2	50
3	192	400

Como mostrado na tabela 7, a amostra 1 forneceu um valor de 0 ppm de cloreto, pois conforme especificado pela empresa a amostra possui 0 ppm de PCB, já as outras amostras ficam difíceis de serem comparadas, pois os valores foram fornecidos em concentração de PCB e as análises fornecem os resultados em concentração de cloreto. Porém pode-se perceber que a descloração está ocorrendo, necessitando apenas de algumas informações para realizar-se os devidos cálculos necessários.

5. CONCLUSÃO

Pode-se concluir que as metodologias analítica mostraram-se eficientes para o monitoramento de reações de descloração.

O método potenciométrico apresentou melhores resultados em pH levemente ácido, enquanto o método argentimétrico apresentou melhores resultados em concentrações acima de 100ppm.

A metodologia proposta pode ser empregada para análises de amostras reais de PCB.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

01 - PENTEADO, José Carlos Pires; VAZ, Jorge Moreira. O Legado das Bifenilas Policloradas, **Química Nova**, vol. 24, nº.3, pg. 390-398, 2001.

02 - BAIRD. Colin.; **Environmental Chemistry**; second edition, Ed. Freeman, cap. 6; EUA, 2000.

03 - ERICSON, Mitchell D., **Analytical Chemistry of PCBs**, Second Edition, Lewis Publisher, 1997.

04 - SILVA, Lucicleide Ribeiro; Ferreira, Márcia M. Estudo do coeficiente de partição octanol-água de bifenilas policloradas utilizando parâmetros topológicos, **Quím. Nova**, vol. 26, no. 3, pg. 312-318, 2003.

05 - SILVA, Janete Aparecida da, **Resíduos de Bifenilas Policloradas (PCBs): Metodologia e Aplicação em Amostras de Óleo Isolante**. Tese de Mestrado, Instituto de Química de Araraquara, Universidade Estadual Paulista, UNESP, São Paulo, 1997.

06 - KOSTIC, Z. D.; Stefanovic, P. L.; Pavlovic, P. B.; Comparative analysis of polychlorinated biphenyl decomposition processes in air or argon (+oxygen) thermal plasma, **Journal of Hazardous Material**, vol 75; pág 75-88; fev 15, 2000.

07 - SALGADO, Paulo Eduardo de Toledo; Bifenilas Policloradas, **Poluentes Orgânicos Persistentes POPs**, Série Cadernos de Referência Ambiental, vol 13, cap 2, pg. 65-119, Salvador, 2002.

08 - MANAHAN, Stanley E. **Fundamentals of Environmental Chemistry**, Second Edition, Lewis Publishers, Washington, D.C., EUA, 2000.

09 - HARRISON, Roy M.; **Pollutions: Causes, Effects, and Control**, Second Edition, 1995.

10 – SILVA, Janete Aparecida da, **Resíduos de Bifenilas Policloradas (PCBs): Metodologia e Aplicação em Amostras de Óleo Isolante**. Tese de Mestrado, Instituto de Química de Araraquara, Universidade Estadual Paulista, UNESP, São Paulo, 1997.

11 - FISHER, Robert B.; **Quantitative Chemical Analysis**, Saunders Company, cap. 12; EUA, 1957.

12 - OHLWEILER, Otto A.; **Química Analítica Quantitativa**, Livros Técnicos e Científicos Editora, cap 14, Brasil, 1974.

13 – PIETRZYK, Donald J., **Analytical Chemistry**, Academic Press, cap. 12, USA, 1974.

14 – VOGEL, Arhur I., **Química Analítica Qualitativa**, Quinta edição, Editora Mestre Jou, pág. 84, São Paulo, 1981.

15 – CHRISTIAN, Gary D., O'Reilly, James E., **Instrumental Analysis**, Second Edition, Chapter 2, 1986.

16 – SKOOG, Douglas A; Holler, F. James. **Principles of Instrumental analysis**, E ed. Philadelphia: Saunders College Publishing, 1998.

17 – CARVALHO, R. M., **Determinação Potenciométrica de Cloreto em Argamassas de Paredes Empregando Sistema de Injeção em Fluxo**, Tese de Mestrado, Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC, Santa Catarina, 1997.

18 – RUMENJAK, V., Milardovic, S., Kruhak, I., Grabaric, B., **The study of some possible measurement erros in clinical blood electrolyte potentiometric (ISE) analysers**, Elsevier, 2003.

