

MONITORAÇÃO CONTINUA DE EFLUENTES LÍQUIDOS INDUSTRIAIS EMPREGANDO ELETRODOS ESPECÍFICOS

Armi W. Nóbrega

*Instituto de Radioproteção e Dosimetria, IRD – CNEN,
Av. das Américas, Km 11,5
Jacarepaguá, Rio de Janeiro, R.J. – Brasil*

Ary M. da Silva

*Instituto de Química, Universidade Federal do Ceará, C.Postal 935
Fortaleza, CE – Brasil*

(Recebido em 7/02/79)

1. INTRODUÇÃO

“O advento de eletrodos específicos ou seletivos foi o único fator responsável pelo renascimento da potenciometria analítica. Há dez anos atrás, poucos químicos seriam capazes de prever que eletrodos específicos para mais de uma dúzia de íons atingiriam, em 1967, a popularidade e volume de produção industrial de eletrodos de vidro do tipo pH. Estes eletrodos medem diretamente a atividade (ao invés da concentração) de íons em solução; são duráveis, portáteis, fáceis de usar e relativamente baratos – cerca de US\$ 30.00 a US\$ 145.00; são atualmente utilizados em análises clínicas, análises de água, controle de produção e em determinações analíticas rotineiras”.

Com estas palavras, Rechnitz¹ iniciava, em 1967, uma das primeiras revisões bibliográficas sobre o então momentoso assunto Eletrodos Específicos ou Seletivos.

Desde então, o interesse de pesquisadores em descobrir novos tipos de eletrodos específicos e a utilização destes sensores eletroquímicos, de forma alguma diminuíram^{2, 36, 37}. Pelo contrário, não menos de cinquenta tipos diferentes de eletrodos específicos são atualmente comercializados por um único fabricante³; a quantidade de artigos publicados bem como o número de grupos de pesquisa neste assunto, se multiplicaram de tal forma que duas conferências internacionais sobre eletrodos específicos já foram realizadas, a primeira em 1969 (Estados Unidos) e a segunda em 1973 (País de Gales).

Infelizmente, mesmo a existência pura e simples de eletrodos específicos é ignorada pela grande maioria dos químicos brasileiros. Da mesma forma, pesquisadores ou técnicos em áreas correlatas tais como engenharia química, metalurgia, fisiologia ou bioquímica, por simples desconhecimento de suas potencialidades, deixam de usufruir das vantagens inerentes ao uso destes eletrodos.

2. Definição e Características

Desde que em contato com uma solução contendo além de outros íons, um determinado íon P^{z^+} e quando adequadamente conectado a um eletrodo de referência apropriado, um eletrodo específico para o íon P^{z^+} , idealmente, deve satisfazer as seguintes condições:

I – O potencial do eletrodo deve relacionar-se à atividade do íon para o qual ele é específico através de uma equação do tipo:

$$E = \text{constante} \pm \frac{RT}{z_p F} \ln a_p$$

para quaisquer valores de a_p e T . Nesta equação, a_p é a atividade do íon P^{z^+} na solução de força iônica $I = 1/2 \sum c_i z_i^2$ à temperatura absoluta T , z_p é o valor da carga formal do íon (“valência”), R é a constante dos gases perfeitos e F o Faraday, i.e., 96496 coulombs por equivalente. Os sinais (+) e (–) aplicam-se a eletrodos específicos para cátions e ânions, respectivamente.

II – Mantidas constantes a temperatura e a força iônica da solução, o potencial do eletrodo específico para o íon P^{z^+} deve ser totalmente independente das atividades dos demais íons em solução, i.e., deve depender única e exclusivamente da atividade do íon P^{z^+} .

Os requisitos I e II acima, evidentemente, são apenas aproximadamente verificados pelos eletrodos específicos atualmente em uso².

Em primeiro lugar, mesmo quando em equilíbrio com soluções contendo exclusivamente um sal do íon primário*, eletrodos específicos comportam-se segundo a Equação 1, somente para valores de atividade daquele íon situadas dentro de um

* O íon ao qual um determinado eletrodo específico, em princípio, deveria ser exclusivamente sensível é denominado neste trabalho de íon primário.

certo intervalo. Tal intervalo é comumente denominado ^{1, 2, 4} de intervalo útil ou intervalo Nernstiano para o eletrodo; usualmente se estende de 10^0 a 10^{-5} M (mol/litro), podendo, em condições favoráveis e para certos tipos de eletrodos¹, atingir 10^{-7} e mesmo 10^{-11} M. Para valores de atividade do íon primário situados dentro do intervalo Nernstiano do eletrodo específico e para uma temperatura de 25°C, de acordo com a Equação 1, o gráfico E vs. $(\log a_p)$ resultará em uma linha reta com declividade 59,6 mVolt para $z_p = 1$, e 29,3 mVolt para $z_p = 2$, etc. Um gráfico deste tipo é comumente designado como curva de calibração para o eletrodo específico correspondente. Curvas de calibração relativas a eletrodos específicos para halogenetos⁵ são apresentados na Figura 1. A restrição do comportamento Nernstiano de cada um daqueles eletrodos, a intervalos determinados de atividades do respectivo íon primário, é evidente naquela figura.

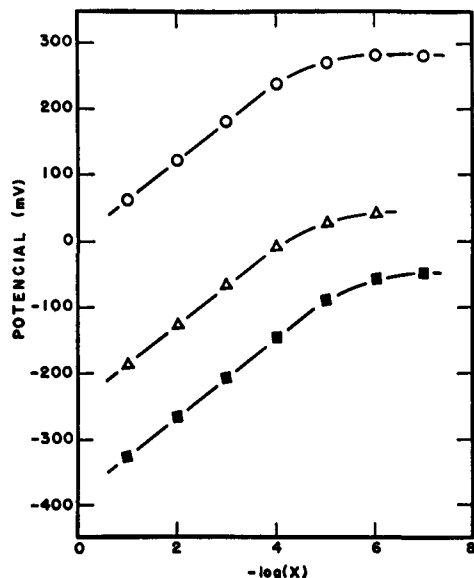


Fig.1- Curvas de calibração * dos eletrodos da membrana para Cl⁻, Br⁻, I⁻. Medidas do potencial vs eletrodo Ag(AgCl(0,1), com ponta salina de KNO₃.

Curva	X
(O)	Cl ⁻
(Δ)	Br ⁻
(□)	I ⁻

(*) Figura 1 da referência 5

Em segundo lugar, eletrodos deste tipo não atingiram até o momento o grau de seletividade (ideal) sugerido pela condição II acima. Mesmo os melhores eletrodos específicos atualmente em uso deixam de exibir a elevada seletividade que os caracteriza, quando determinados fatores relativos à composição da solução, com que são postos em contato, não são levados em consideração. Por exemplo, a extrema seletividade de eletrodos de vidro do tipo pH deixa de existir quando empregados em soluções extremamente básicas⁶. Nestas condições, estes eletrodos passam a ser sensíveis também a íons de metais alcalinos, se presentes em solução. Da mesma forma, o excelente eletrodo para ânions fluoreto, comercializado pela "Orion" (Orion Research, Inc., Cambridge, Mass., U.S.A.), torna-se inútil quando empregado em solução ácida, devido à formação de HF, bem como em soluções alcalinas, em virtude da acentuada interferência do íon hidroxila⁷. Em resumo, a plena utilização da seletividade potencial de eletrodos específicos exige um conhecimento próximo das condições sob as quais estes sensores eletroquímicos atuam seletivamente.

3. Funcionamento

Todos os eletrodos específicos atualmente em uso tem o seu funcionamento racionalizado em termos de potenciais de membrana⁸.

Potenciais de membrana ocorrem sempre que uma membrana semipermeável a determinadas espécies iônicas separa duas soluções eletrolíticas distintas. Em certos casos, a semipermeabilidade da membrana existe simplesmente em consequência da diferença de dimensões entre os poros da membrana e o diâmetro médio de determinados íons e moléculas. Em outros casos, certos íons estão ligados tão fortemente às macromoléculas que constituem a membrana que não podem transpor interfaces membrana-solução externa. Tais íons ocorrem em trocadores iônicos na forma de grupos ionizáveis ligados à estrutura macromolecular do trocador iônico, através de ligações covalentes. Ocorrem, também em membranas de vidro em consequência da rede polimérica Si-O⁹. Nestas circunstâncias, trocas iônicas verificam-se entre a solução externa e a membrana, para cada interface membrana-solução externa existente. Uma situação semelhante existe quando a membrana é constituída por uma solução de um trocador iônico líquido em um solvente orgânico, ambos os compostos sendo praticamente insolúveis em água¹⁰.

4. Tipos

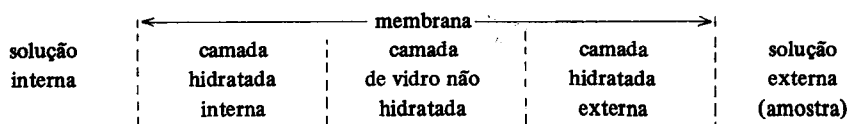
Levando em consideração apenas a natureza ou o estado físico da membrana empregada na construção de eletrodos específicos, os eletrodos atualmente em uso podem ser classificados¹ como eletrodos de vidro, eletrodos com membrana hete-

rogênea, eletrodos com membrana sólida ou eletrodos com membrana líquida. Uma discussão sumária das características de cada um destes tipos de eletrodos segue-se.

4.1. Eletrodos com membrana de vidro

Sob o ponto de vista histórico, eletrodos com *membrana de vidro* do tipo pH (Figura 2) foram os primeiros eletrodos específicos a atingirem uma elevada produção industrial.

Um corte transversal da membrana de eletrodos deste tipo revelaria uma estrutura que, de uma maneira simplificada, poderia ser representada da seguinte forma:



Como demonstram os dados apresentados na Tabela 1, o comportamento (Nernstiano ou não) de eletrodos construídos com membranas deste tipo é profundamente afetado pela higroscopicidade do vidro empregado na fabricação da membrana, a qual, em última análise, determina a espessura das camadas hidratadas interna e externa¹.

Composição do vidro	Água absorvida mg/cm ³	Função do eletrodo mV/pH
100% SiO ₂ (fundido)	< 10	≅ 0
2% Na ₂ O – 98% SiO ₂	22	15
4% Na ₂ O – 96% SiO ₂	30	35
10% Na ₂ O – 90% SiO ₂	40	47
14% Na ₂ O – 86% SiO ₂	63	59
20% Na ₂ O – 10% CaO – 70% SiO ₂	≅ 60	59 + + (Nernstiano)
20% Na ₂ O – 5% CaO – 75% SiO ₂	75	59 + + (Nernstiano)
20% Na ₂ O – 80% SiO ₂	110	54
25% Na ₂ O – 75% SiO ₂	135	40
30% Na ₂ O – 70% SiO ₂	160	23
40% Na ₂ O – 60% SiO ₂	320	12

Tabela 1 - Efeitos da higroscopicidade do vidro no desempenho do eletrodo*.

* Dados extraídos da referência 1

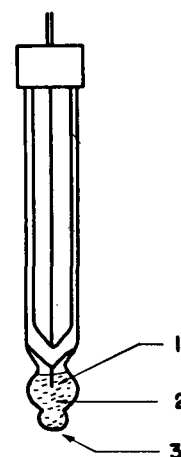


Fig. 2 - Eletrodo específico com membrana de vidro. (1) eletrodo de referência prata - cloreto de prata; (2) solução de referência (solução tampão contendo íon cloreto); (3) membrana de vidro.

Por outro lado, os dados na Tabela 2 indicam que a ordem de seletividade (vide infra) para eletrodos com membrana de vidro, é fortemente influenciada pela composição química da membrana. A disposição relativa dos componentes de um eletrodo de vidro convencional é indicada na Figura 2. Note-se que, esquematicamente, a seguinte célula galvânica é montada quando eletrodos deste tipo são empregados em determinações potenciométricas:

Composição do vidro (%)					ordem de seletividade
Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Li ₂ O	B ₂ O ₃	
12,10	0,09	78,78	–	–	Na ⁺ > H ⁺ > K ⁺ > Li ⁺
12,50	12,40	75,00	–	–	H ⁺ > Na ⁺ > Li ⁺ > K ⁺
–	5,88	82,35	11,76	–	Na ⁺ > H ⁺ > Li ⁺ > K ⁺
11,76	–	82,35	–	5,88	H ⁺ > Na ⁺ > K ⁺ > Li ⁺

Tabela 2 - Ordem de seletividade de eletrodos, em função da composição do vidro.*

* Dados extraídos da referência 1

Eletrodo de
referência 1
(interno)

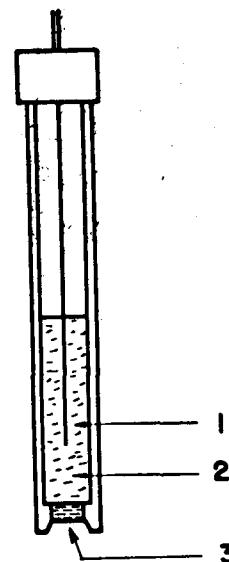
Solução
interna
(referência)

membrana
de vidro

Solução
Externa
(amostra)

Eletrodo de
referência 2
(externo)

Fig.3 - Eletrodo específico com membrana sólida. (1) eletrodo de referência (geralmente prata-cloreto de prata); (2) solução de referência; (3) membrana sólida, consistindo de um monocrystal (ou múltiplos cristais) de um sal insolúvel em água.



4.2. Eletrodos com membrana heterogênea

A denominação de eletrodo específico com *membrana heterogênea* é comumente aplicada a eletrodos específicos cuja membrana é constituída por um sal praticamente insolúvel em água, disperso em uma matriz orgânica inerte. Materiais tais como parafina, colódio, cloreto de polivínilo, poliestireno, polietileno e, principalmente, borracha de silicone, tem sido empregados na fabricação da matriz onde o sal de interesse é disperso¹¹. O emprego destes materiais na fabricação da membrana tem como única finalidade garantir estabilidade mecânica à mesma. Contudo, certas propriedades tais como hidrofobicidade, flexibilidade, aumento de volume por absorção de solvente em soluções aquosas ("swelling"), etc., devem ser consideradas na escolha do material a ser empregado como suporte inerte na confecção destas membranas^{11,12}.

Embora outros autores tenham estudado preliminarmente as propriedades potenciométricas de membranas heterogêneas^{1,11}, a funcionabilidade de eletrodos específicos construídos com membranas desta natureza foi pela primeira vez demonstrada por Pungor et al.^{5,13}. Estes autores construíram e caracterizaram eletrodos específicos para halogenetos dispersando, em uma matriz de borracha de silicone, haletos de prata não estequiométricos. Segundo os autores citados, desde que as dimensões dos microcristais dispersos na borracha de silicone não ultrapassem determinados limites, e a quantidade do halogeneto de prata na matriz polimérica seja suficiente para assegurar contato físico entre os cristais, tais eletrodos exibem um comportamento Nernstiano no intervalo $10^0 \geq a_X \geq 10^{-5}$ (Figura 1), além de uma razoável seletividade relativa a diversos ânions.

4.3. Eletrodos com membrana sólida

Lâminas delgadas de materiais iônicos, obtidas por cortes em monocristais iônicos, ou aquecimento sob pressão de sais iônicos, são empregadas como membranas em eletrodos específicos com *membrana sólida*^{14,15} (Figura 3).

Em princípio, qualquer sal iônico que na forma de lâminas delgadas seja: (a) praticamente insolúvel e quimicamente inerte na solução amostra, (b) apresente uma razoável condutividade iônica à temperatura ambiente, pode ser empregado na fabricação de um eletrodo específico com membrana sólida, utilizável naquela solução.

Membranas obtidas por cortes em monocristais iônicos são altamente seletivas. Íons movem-se nestas membranas em consequência de defeitos do tipo vaga ("vacancy") existentes na mesma. Ora, cada um destes defeitos tem as dimensões, forma e distribuição de cargas ideais para que pelo menos um dos íons constituintes do cristal se utilize daquela anomalia em seus deslocamentos dentro da rede. Em oposição, íons estranhos à membrana, via de regra, são excluídos da mesma, em virtude de suas dimensões e/ou densidade de carga serem incompatíveis com as exigências de cada defeito. Conseqüentemente, eletrodos construídos com membranas deste tipo são extremamente seletivos e situam-se entre os melhores eletrodos específicos atualmente em uso.

Monocristais de fluoreto de lantânio (III) são empregados no eletrodo específico para íons fluoreto ou para cátions La(III), proposto por Ross⁷. Estes eletrodos exibem um comportamento Nernstiano até 10^{-7} M e são praticamente insensíveis a outros ânions que não o fluoreto.

Lâminas delgadas de sais iônicos, fabricados por aquecimento e sob pressão são utilizadas como membranas de eletrodos específicos do tipo membrana sólida, quando a obtenção de um monocristal mecanicamente estável daquele sal é inviável.

Embora proposta já em 1937 por Kolthoff e Sanders¹⁶, as dificuldades associadas à construção de eletrodos com membranas deste tipo só recentemente foram contornadas, predominantemente, dispersando-se em uma matriz de Ag_2S o sal iônico contendo o cátion ou o ânion de interesse. Por exemplo, eletrodos específicos para cátions $Cu(II)$, $Pb(II)$ e $Cd(II)$ são obtidos fundindo sob pressão misturas dos respectivos sulfetos com sulfeto de prata¹⁴. Eletrodos específicos para haletos são obtidos procedendo da mesma forma com misturas de haletos de prata e sulfeto de prata¹⁶. Dependendo essencialmente do produto de solubilidade do sal disperso na matriz de sulfeto de prata, eletrodos com membranas desta natureza podem estender o seu comportamento Nernstiano e atividades do íon primário em solução da ordem de 10^{-8} M. Adicionalmente, eletrodos deste tipo e específicos para cátions, são sempre insensíveis a cátions cujos sulfetos apresentam um produto de solubilidade maior do que o sulfeto do íon primário disperso na membrana. Evidentemente, todos os eletrodos desta espécie são também específicos para o ânion sulfeto.

4.4. Eletrodos com membrana líquida

Frente à possibilidade de utilização de princípios de extração com solventes em projetos de eletrodos específicos com membrana líquida, este tipo de eletrodo tem atraído considerável atenção da parte de pesquisadores ativos neste campo de trabalhos científicos, apesar das dificuldades de natureza mecânica associadas à sua construção.

Sumariamente, a construção de um eletrodo específico com membrana líquida exige um dispositivo capaz de manter praticamente invariante, em composição e volume, uma camada extremamente delgada de uma solução de um trocador iônico líquido, praticamente insolúvel em água, em um solvente orgânico igualmente insolúvel em meio aquoso (Figura 4).

Enquanto nos eletrodos deste tipo patenteados pela Orion a membrana líquida é definida pela espessura (0,076 mm) de filtros "millipore" (Millipore Corp., Bedford, Massachusetts, U.S.A.), uma camada delgada de vidro poroso, contendo a solução do trocador iônico, é utilizada com o mesmo objetivo nos eletrodos manufaturados pela "Beckman Research Inc., Fullerton, California, U.S.A.

Um exemplo característico de um eletrodo específico com membrana líquida é o eletrodo proposto por Ross¹⁷ para a determinação da atividade de íons cálcio em amostras biológicas. Este eletrodo possui como membrana uma solução, 0,1 M de di-n-decil-fosfonato de cálcio em di-n-octil-fenilfosfonato, é praticamente insensível a íons sódio e potássio, é razoavelmente seletivo com relação a íons de outros metais alcalinos terrosos, e, como outros eletrodos com membrana líquida, comporta-se Nernstianamente dentro do intervalo útil $10^0 - 10^{-5}$ M.

4.5. Eletrodos com Membranas Permeáveis a Gases

Um eletrodo deste tipo dispõe de uma membrana permeável a gases, interposta entre a amostra e uma solução contida no eletrodo, na qual se encontram imersos um eletrodo seletivo e um eletrodo de referência (Fig. 5).

Substâncias gasosas ao difundirem através da membrana de separação amostra/solução interna, alteram a composição daquela solução no íon principal, esta alteração sendo, então, indicada pelo par de eletrodos imersos na mesma.

Em outras palavras, um eletrodo deste tipo nada mais é do que uma célula galvânica constituída por um eletrodo seletivo e um eletrodo de referência, imersos em uma determinada solução, separada da solução amostra por uma membrana permeável a gases. Por exemplo, um eletrodo deste tipo para CO_2 , pode ser obtido, imergindo-se em uma solução apropriada um eletrodo de vidro e um eletrodo saturado de calomelano, desde que aquela solução esteja contida em um dispositivo provido de uma parede permeável a CO_2 . Quando posto em contacto com uma solução aquosa contendo este gás como soluto, o gás difundirá através da membrana e induzirá uma variação de pH na solução contida no "eletrodo". Esta variação de pH poderá ser, então, facilmente correlacionada com a concentração, atividade ou pressão parcial de CO_2 na amostra, desde que se disponha de curvas de calibração adequadas.

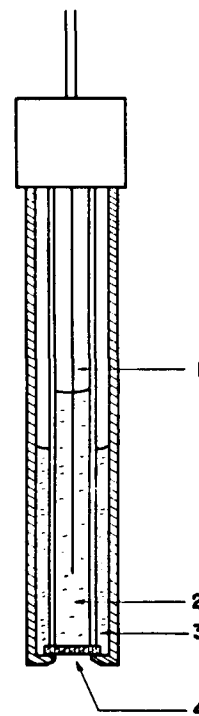


Fig.4 - Eletrodo específico com membrana líquida. (1) eletrodo de referência (geralmente prata-cloreto de prata); (2) solução de referência; (3) trocador iônico líquido; (4) membrana porosa, impregnada com o trocador iônico.

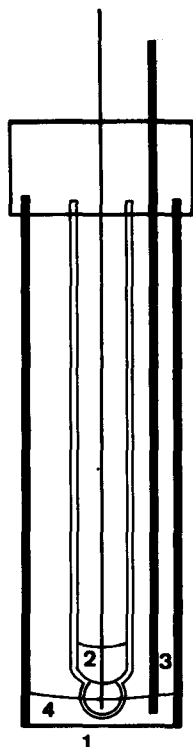


Fig. 5: Eletrodos com membranas permeáveis a gases. (1) Membrana permeável ao gás a ser determinado; (2) Eletrodo de vidro ou outro eletrodo específico indicado; (3) Eletrodo de referência; (4) Solução interna do eletrodo.

5. Seletividade

Nos comentários anteriores sobre eletrodos específicos empregou-se o termo *seletividade* ao descrever-se, qualitativamente, a capacidade de um eletrodo específico em distinguir, através de sua resposta em potencial, entre a atividade do íon primário e a atividade de outros íons em solução. As tentativas realizadas no sentido de definir quantitativamente a seletividade de eletrodos específicos são discutidas a seguir. Nesta discussão, será admitido que apenas um determinado eletrólito, contendo o íon primário, e um outro contendo um possível íon interferente, estão presentes na solução amostra.

A grande maioria dos autores concorda em que, embora semi-empírica^{17,18}, a Equação 2 abaixo relaciona, aproximadamente, o potencial de um eletrodo específico para o íon P^{z_p} , às atividades a_p e a_i dos íons primário e interferente em uma dada solução amostra.

$$E_{pi} = \text{constante} \pm \frac{2,3 RT}{z_p F} \log \left\{ a_p + K_{pi} (a_i)^{z_p/z_i} \right\} \quad (2)$$

Na Equação 2, a_i e z_i são, respectivamente, a atividade e a carga formal do íon interferente. I^{z_i} na solução de força iônica $I = 1/2 (C_p z_p^2 + C_i z_i^2)$, à temperatura T . Com exceção de K_{pi} , todos os demais símbolos tem o mesmo significado que na Equação 1.

O parâmetro K_{pi} (Equação 2) é com freqüência denominado de *constante de seletividade*^{4,17}, embora a designação de *razão de seletividade* ou coeficiente de seletividade seja também empregada^{18,19}.

Uma constante de seletividade deve, em princípio, informar sobre a seletividade potenciométrica do eletrodo específico para o íon P^{z_p} , relativa ao íon interferente I^{z_i} . Contudo, de acordo com Ross²⁰, "...uma constante de seletividade é um número aproximado e pode ser usado somente para estimar ordens de grandeza de interferências a serem esperadas em uma dada aplicação. Não pode ser usada para efetuar correções em valores de potencial (de eletrodos específicos) em solução onde o nível de interferência é elevado".

De acordo com o mesmo autor²¹, desde que

$$K_{pi}(a_i)^{z_p/z_i} \leq 0,02 a_p, \quad (3)$$

o eletrodo específico para o íon P^{z_p} será praticamente insensível à presença do íon interferente I^{z_i} em solução.

Se bem que o conhecimento a priori das concentrações (e muito menos atividades) de íons primários e interferentes, em uma dada amostra, seja uma situação um tanto quanto rara em laboratórios de análises químicas, é fácil justificar a afirmação expressa pela Equação 3 acima; admitindo $t = 25^\circ\text{C}$ nas Equações 1 e 2, obtém-se da Equação 1:

$$E_p = \text{constante} \pm \frac{0,0596}{z_p} \log a_p \quad (4)$$

RECHNITZ

ELETRODO ESPECÍFICO PARA ÂNIONS IODETO (Dados obtidos a 30°)

PAR ANIÔNICO: Br^- / Γ $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} / \Gamma$ Cl^- / Γ $\text{PO}_4^{3-} / \Gamma$

COEFICIENTE

DE SELETIVIDADE: $2,1 \times 10^2$ $3,3 \times 10^3$ $1,7 \times 10^5$ $4,6 \times 10^5$

INTERFERÊNCIA DECRESCENTE OU SELETIVIDADE CRESCENTE

DEFINIÇÃO DO PROCESSO DE TROCA IÔNICA $\left\{ \begin{array}{l} (P)_{\text{solução}} + (I)_{\text{membrana}} \xrightleftharpoons{K_{ip}} (P)_{\text{membrana}} + (I)_{\text{solução}} \end{array} \right.$

ROSS

ELETRODO ESPECÍFICO PARA O CATION Co^{+2} (Dados obtidos a 25°C)

PAR CATIONICO: $\text{Ca}^{+2} / \text{NH}_4^+$ $\text{Ca}^{+2} / \text{Ba}^{+2}$ $\text{Ca}^{+2} / \text{Mg}^{+2}$ $\text{Ca}^{+2} / \text{H}^+$

CONSTANTE

DE SELETIVIDADE: 10^{-4} 0,010 0,014 10^5

INTERFERÊNCIA DECRESCENTE OU SELETIVIDADE CRESCENTE

DEFINIÇÃO DO PROCESSO DE TROCA IÔNICA $\left\{ \begin{array}{l} (P)_{\text{membrana}} + (I)_{\text{solução}} \xrightleftharpoons{K_{pi}} (P)_{\text{solução}} + (I)_{\text{membrana}} \end{array} \right.$

e da Equação 2:

$$E_{pi} = \text{constante} \pm \frac{0,0596}{z_p} \log [a_p + K_{pi}(a_i)^{z_p/z_i}] \quad (5)$$

ou seja:

$$E_{pi} = \text{constante} \pm \frac{0,0596}{z_p} \log [a_p(1 + K_{pi} \frac{(a_i)^{z_p/z_i}}{a_p})] \quad (6)$$

Subtraindo-se termo a termo as Equações 4 e 6 e expressando valores de potencial em milivolt (mV), obtém-se:

$$\Delta E = E_{pi} - E_p = \pm \frac{59,6}{z_p} \log [1 + K_{pi} \frac{a_i^{z_p/z_i}}{a_p}] \quad (7)$$

A partir da Equação 7, e supondo-se $K_{pi}(a_i)^{z_p/z_i} = 0,02 a_p$ obtém-se as Equações 8 e 9 seguintes.

$$\Delta E = \pm 69,6 \log (1,02) \quad (8)$$

$$\text{com um erro absoluto no valor de potencial indicado pelo eletrodo específico de: } \Delta E = \pm \frac{0,5}{z_p} \text{ mVolt} \quad (9)$$

Na Equação 9 o valor absoluto de z_p será sempre maior ou igual a 1. Conseqüentemente, uma vez que a incerteza em valores de potencial indicados por eletrodos específicos dificilmente é inferior a $\pm 0,5$ mVolt, a afirmação de Ross, expressa analiticamente pela Equação 3, é justificável.

Como mencionado anteriormente, a Equação 2 é semi-empírica, sua origem podendo ser traçada não muito convincentemente, aos trabalhos originais de Nicolsky²² e Eisenman²³, sobre a interferência de íons alcalinos na resposta de eletrodos de vidro específicos para íons H^+ .

De fato, fazendo-se na Equação 2 $z_p = z_i = 1$, $a_p = a_{H^+}$ e admitindo-se um eletrodo específico para cátions obtém-se:

$$E = \text{constante} + \frac{2,3 RT}{F} \log (a_{H^+} + K_{H^+, i^+} a_i) \quad (10)$$

A Equação 10 é a relação estabelecida por Nicolsky²² entre o potencial do eletrodo de vidro e as atividades do cátion primário (H^+) e do cátion alcalino interferente na solução amostra.

Contudo, a Equação 10 foi deduzida admitindo-se os íons primário e interferente monovalentes, e sob as seguintes aproximações:

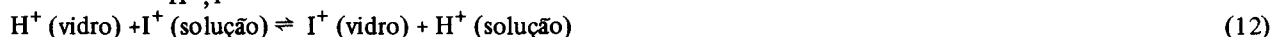
1. Atividades iônicas consideradas idênticas a concentrações no interior da membrana.
2. A concentração da solução aquosa admitida como inalterável nas imediatas vizinhanças da membrana.
3. O sistema sendo considerado em um estado de equilíbrio termodinâmico.

Apesar das aproximações mencionadas acima, a experiência mostra que a Equação 10 descreve, admiravelmente, o comportamento de um eletrodo de vidro em sua região de funcionamento essencialmente livre do erro alcalino bem como na região onde uma apreciável sensibilidade para íons sódio, por exemplo, se desenvolve⁴. Por outro lado, a Equação 10 descreve apenas grosseiramente o comportamento de um eletrodo de vidro na região de transição onde o eletrodo responde simultaneamente a íons H^+ e alcalinos, notadamente Na^+ . Coube a Eisenman et al.^{24,25} mostrar que é aplicável àquela região a Equação 11 abaixo:

$$E = \text{constante} + \frac{2,3 nRT}{F} \log [a_{H^+}^{1/n} + (K_{H^+, i^+} a_i)^{1/n}] \quad (11)$$

Nesta equação, n e K_{H^+, i^+} são parâmetros empíricos característicos do par iônico primário interferente.

O parâmetro K_{H^+, i^+} relaciona-se à constante de equilíbrio K para o processo de troca iônica.



através da Equação 13, onde μ_{i^+} e μ_{H^+} são as mobilidades dos cátions I^+ e H^+ , respectivamente, no interior da membrana de vidro²⁶.

$$K_{H^+, i^+} = K \left(\frac{\mu_{i^+}}{\mu_{H^+}} \right)^n \quad (13)$$

Em uma sua publicação mais recente²⁷, Eisenman mostrou que uma expressão com a mesma forma que as Equações 11 e 13 é geralmente aplicável a eletrodos específicos, aniônicos ou catiônicos, com membrana sólida, desde que o íon primário seja monovalente e a solução amostra contenha, além do íon primário, um único íon interferente também monovalente.

Feitas estas considerações, somente com um certo esforço de imaginação pode-se considerar justificável adotar a designação da Equação de Nicolsky⁴ ou de Equação modificada de Eisenman^{1,18} para a Equação 2, embora seja inegável que os trabalhos daqueles autores tenham influenciado a escolha daquela equação semi-empírica para representar o comportamento de eletrodos específicos em misturas contendo o íon primário e um ou mais de um íon interferente. Por outras palavras, a Equação 2 é semi-empírica pois nenhum dos dois autores mencionados acima jamais procurou estabelecer uma equação relacionando o potencial de um eletrodo específico para um ânion ou um cátion multivalente, com as atividades de íons primários e interferentes com valência diferente da unidade. Mais grave ainda, não pode ser atribuída a Eisenman ou Nikolsky a afir-

mação de que uma equação com a forma da Equação 2 seja também aplicável a eletrodos com membrana líquida* heterogênea^{1,4,18,28,29,30} ou de qualquer outro tipo que não sólida, particularmente quando íons multivalentes estão envolvidos. Muito pelo contrário, deve-se a Eisenman³¹ a demonstração de que, para a maioria dos eletrodos específicos com membrana líquida úteis, a Equação 14 seguinte, a qual não tem a forma da Equação 2, relaciona, aproximadamente, E_{pi} , a_p e a_i , desde que $z_p = z_i = 1$.

$$E_{pi} = \text{constante} \pm \frac{RT}{F} [(1 - \lambda) \ln(a_p + {}_1K_{pi} a_i) + \lambda \ln(a_p + {}_2K_{pi} a_i)] \quad (14)$$

Na Equação 14, λ , ${}_1K_{pi}$ e ${}_2K_{pi}$ são constantes que envolvem propriedades do solvente orgânico e do trocador iônico líquido organofílico, constituintes da membrana líquida, bem como do relacionamento químico daqueles compostos com o íon primário e o íon interferente (monovalentes).

Na dedução daquela equação foi admitido³¹ que, no interior da membrana, os íons primário e interferente estão quase que totalmente associados a moléculas do trocador iônico organofílico. Tendo em vista a baixa constante dielétrica dos solventes orgânicos empregados na construção de eletrodos específicos (com membrana líquida) atualmente em uso, esta condição é muito mais a regra do que a exceção.

Somente em duas situações extremas e particulares a Equação 14 leva a expressões semelhantes em forma à Equação 2. Uma destas situações extremas pode ser encontrada quando as moléculas dissociadas do trocador iônico líquido possuem uma mobilidade desprezível quando comparada à mobilidade dos íons primário e interferente no interior da membrana. Nestas condições, o parâmetro λ pode ser considerado igual a zero e aquela expressão reduz-se a Equação 15 abaixo,

$$E_{pi} = \text{constante} \pm \frac{RT}{F} \ln(a_p + {}_1K_{pi} a_i) \quad (15)$$

onde:

$${}_1K_{pi} = \frac{(U_i)_m k_i}{(U_p)_m k_p}$$

sendo $(U_j)_m$ a mobilidade do íon primário ou interferente no interior da membrana ($j = i$ ou p) e k_j o coeficiente de participação para o íon j entre água e o solvente orgânico na membrana ($j = i$ ou p), isto é:

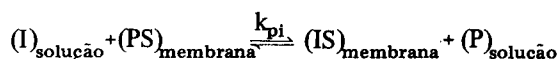
$$(J)_{\text{água}} \xrightleftharpoons{K_j} (J)_{\text{membrana}}$$

Um outro caso limite será encontrado quando a mobilidade das moléculas do trocador iônico organofílico no solvente orgânico da membrana for comparável ou superior às mobilidades, no mesmo solvente, dos íons primário e interferente. Nestas condições o parâmetro λ (Equação 14) pode ser considerado igual a 1, a Equação 14 reduzindo-se pois à Equação 17

$$E_{pi} = \text{constante} \pm \frac{RT}{F} \ln(a_p + {}_2K_{pi} a_i) \quad (17)$$

$${}_2K_{pi} = \frac{(U_{is})_m}{(U_{ps})_m} k_{pi} \quad (18)$$

sendo $(U_j)_m$ a mobilidade do par iônico neutro JS no solvente orgânico ($j = i$ ou p e $s =$ molécula do trocador iônico dissociada) e k_{pi} a constante de equilíbrio para o processo de troca iônica



Para situações intermediárias a estes dois casos extremos, a complexa Equação 14 deverá ser obedecida, na opinião de Eisenman³¹

Considerações sobre as origens ou aplicabilidade da Equação 2 são raramente encontradas na literatura, aquela equação sendo geralmente empregada na determinação de constantes de seletividade.

Muitos autores preferem adotar o procedimento sugerido originalmente por Rechnitz¹ para a determinação de coeficientes de seletividade. Este procedimento consiste em medir o potencial do eletrodo específico em uma solução contendo apenas o íon interferente naquela mesma atividade (0,1 M).

Para um par de ânions primário-interferente monovalentes, de acordo com a Equação 2, teremos

*Exceto em situações particulares a serem discutidas.

$$E \left(\begin{matrix} a_p = 0,1 \text{ M} \\ a_i = 0 \end{matrix} \right) = \text{constante} - \frac{RT}{F} \ln a_p \quad (19)$$

$$E \left(\begin{matrix} a_p = 0 \\ a_i = 0,1 \text{ M} \end{matrix} \right) = \text{constante} - \frac{RT}{F} \ln K_{pi} a_i \quad (20)$$

Consequentemente:

$$\Delta E = E \left(\begin{matrix} a_p = 0 \\ a_i = 0,1 \text{ M} \end{matrix} \right) - E \left(\begin{matrix} a_p = 0,1 \text{ M} \\ a_i = 0 \end{matrix} \right) = \Delta E = - \frac{RT}{F} \ln K_{pi} \quad (21)$$

uma vez que $a_p = a_i = 0,1 \text{ M}$.

Para $t = 25^\circ\text{C}$ e valores de potencial em mV, a Equação 21 reduz-se simplesmente a Equação 22, a seguir:

$$\Delta E = E \left(\begin{matrix} a_p = 0 \\ a_i = 0,1 \text{ M} \end{matrix} \right) - E \left(\begin{matrix} a_p = 0,1 \text{ M} \\ a_i = 0 \end{matrix} \right) = \Delta E = - 59,6 \log K_{pi} \quad (22)$$

Para a aplicação do procedimento sugerido por Rechnitz¹ a pares de íons primário-interferente com valências z_p e z_i , respectivamente, a Equação 22, evidentemente, não é aplicável. De fato, fazendo-se na Equação 2, $a_i = 10^{-1}$, $a_p = 0$ e, em seguida, $a_i = 0$, $a_p = 10^{-1}$ e admitindo-se $t = 25^\circ\text{C}$ e um eletrodo específico para ânions, obtêm-se:

$$E(a_p = 0, a_i = 10^{-1} \text{ M}) = \text{constante} - \frac{59,6}{z_p} \log K_{pi} + \frac{59,6}{z_p} \left(\frac{z_p}{z_i} \right)$$

e

$$E(a_p = 10^{-1} \text{ M}, a_i = 0) = \text{constante} + \frac{59,6}{z_p}$$

ou

$$\Delta E = E(a_p = 0, a_i = 10^{-1} \text{ M}) - E(a_p = 10^{-1} \text{ M}, a_i = 0) = - \frac{59,6}{z_p} \log K_{pi} + 59,6 \left(\frac{z_p - z_i}{z_p z_i} \right) \quad (23)$$

A Equação 23 corretamente reduz-se à Equação 22 para $z_p = z_i = 1$, demais condições sendo assumidas as mesmas.

Para $a_i = a_p = a$, a Equação 24 abaixo deverá ser empregada.

$$\Delta E = E(a_p = 0, a_i = a) - E(a_p = a, a_i = 0) = - \frac{59,6}{z_p} \log K_{pi} + 59,6 \left(\frac{z_i - z_p}{z_p z_i} \right) \log a \quad (24)$$

Assim, simplesmente a partir da diferença entre os potenciais indicados por um eletrodo específico em duas soluções puras, constantes de seletividade, segundo Rechnitz¹, seriam calculáveis.

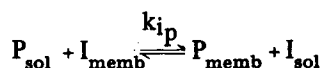
Algumas críticas ao procedimento sugerido por Rechnitz em (1) são cabíveis. Em primeiro lugar, adotando-se o procedimento sugerido pelo autor, imediatamente admite-se que o coeficiente de seletividade K_{pi} é independente dos valores escolhidos para a_i e a_p , desde que estes sejam idênticos. Contudo, em uma publicação posterior, onde o procedimento sugerido em (1) foi avaliado por Rechnitz¹⁸, observa-se que valores de coeficiente de seletividade calculados desta forma são fortemente influenciados pelo valor comum assumido para a_i e a_p , embora a relação (a_i/a_p) seja mantida sempre unitária. Em segundo lugar, o procedimento sugerido por Rechnitz em (1) pressupõe que um eletrodo específico manterá o seu comportamento Nernstiano mesmo quando a atividade do íon primário em solução é 10^{-1} M . A menos que se trate de um eletrodo excepcional, geralmente um afastamento do comportamento Nernstiano pode ser observado com soluções 10^{-1} M .

Um outro método tão largamente empregado quanto o *método das soluções puras* proposto por Rechnitz é aquele usualmente denominado de *método das misturas*^{17,29,30,32-34}.

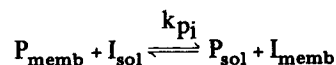
Soluções contendo simultaneamente o íon principal P e o íon possivelmente interferente I, em diversas proporções, são necessárias à avaliação de coeficientes de seletividade pelo *método das misturas*. Em se verificando interferência do íon I no comportamento potenciométrico do eletrodo específico para o íon P, o eletrodo apresentará um valor de potencial E_{pi} na solução onde a relação de atividades para os íons principal e interferente é a_i/a_p . Aquele valor de potencial será diferente do potencial E_p apresentado pelo mesmo eletrodo em uma solução contendo exclusivamente o íon principal em atividade a_p . Consequentemente, é possível determinar o valor de K_{pi} , correspondente à relação a_i/a_p válida para a solução amostra, empregando-se a Equação 7 discutida anteriormente neste trabalho.

A Figura 6 ilustra um problema freqüentemente encontrado quando tabelas de coeficientes de seletividade são consultadas.

Alguns autores^{1,3,5} preferem interpretar coeficientes de seletividade como números relacionados à constante de equilíbrio para a reação:



Outros autores^{1,7}, no entanto, preferem considerar coeficientes de seletividade como parâmetros relacionados à constante de equilíbrio para a reação inversa, isto é:



Da definição do processo de interferência segundo uma ou outra das equações de equilíbrio apresentadas acima, resultam valores numéricos para coeficientes de seletividade que crescem^{1,3,5} ou decrescem^{1,7} de acordo com o aumento da seletividade P e I representam os íons principal e interferente, respectivamente. Alguns comentários de natureza geral sobre eletrodos específicos são feitos a seguir.

1. Eletrodos específicos são dispositivos que, até o momento, não atingiram um nível elevado de exatidão em suas medidas. Usualmente, apresentam um "drift" considerável em seu potencial relativo, o qual, sendo uma função do termo constante $RT/z_p F$ na Equação 1, depende principalmente das variações de temperatura ocorridas durante o período de observação. Aquele "drift" não é cumulativo; usualmente é da ordem de ± 2 mV por dia; sua ocorrência torna obrigatório que periódicas verificações de calibração do sistema de medidas sejam realizadas, a frequência das mesmas dependendo fundamentalmente do grau de exatidão requerido ou/e da intensidade das flutuações de temperatura observadas.

2. Em laboratórios munidos de aparelhos de ar-condicionado, ou melhor, sob condições de trabalho favoráveis, uma precisão da ordem de 0,2 mV pode ser obtida para as diversas leituras de potencial correspondentes a uma mesma amostra. Em trabalhos de campo, todavia, a precisão das medidas é da ordem de 4 mV. Uma vez que a incerteza em potencial do eletrodo relaciona-se à incerteza em atividade do íon determinante do potencial através de uma expressão logarítmica, conforme os dados^{3,5} apresentados a seguir, a utilização destes sensores em análises químicas por potenciometria direta não é recomendável.

Precisão em E (mV)	Precisão na atividade operacional do íon determinante do potencial%	
	íon monovalente	íon divalente
0,1	0,4	0,8
2,0	7,5	15,0

A precisão de medidas de atividade operacional correspondentes a íons divalentes, para uma determinada incerteza em E , é menor do que a precisão de medidas para íons monovalentes. Estas considerações, evidentemente, são válidas para análises através de potenciometria direta, não se aplicando a determinações analíticas através de titulações potenciométricas, por exemplo, onde são possíveis precisões da ordem de uma parte por mil.

3. Comparados com outros métodos de análise, os métodos analíticos baseados na utilização de eletrodos específicos são relativamente simples e pouco dispendiosos. Utilizando qualquer um dos tipos de eletrodos específicos discutidos anteriormente, é possível efetuar análises sem destruição da solução amostra. Em alguns casos torna-se dispensável um pré-tratamento da amostra, bastando tão somente solubilizá-la, para, em seguida, determinar a atividade operacional do íon desejado naquela solução, empregando-se um eletrodo específico. Tais determinações podem ser realizadas por potenciometria direta, titulações potenciométricas ou pelo método de adição padrão.

4. Eletrodos específicos desenvolvidos com uma geometria apropriada podem ser utilizados em determinações analíticas envolvendo pequenas quantidades de amostra (poucos décimos de mililitro). Tal característica é explorada com vantagem em áreas biológicas, onde muitas vezes se necessita efetuar várias determinações analíticas, dispondo-se apenas de um pequeno e valioso volume de amostra⁵. Com tais eletrodos é possível ainda analisar soluções opacas e às vezes bastante viscosas, em laboratório ou mesmo no próprio local em que a amostra é recolhida, neste caso bastando que se disponha de medidores portáteis alimentados por baterias. Consequentemente, eletrodos específicos poderão encontrar vastas aplicações em prospecções geológicas, oceanografia, controle de poluição de sistemas aquáticos naturais, etc.

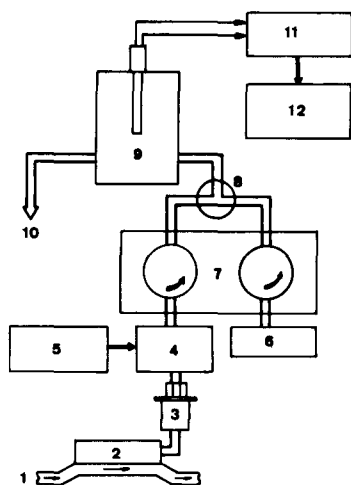


Fig. 7: Monitor contínuo de efluentes líquidos utilizando um eletrodo específico como sensor /35/. (1) Conduto de descarga dos efluentes líquidos; (2) Filtro (by-pass); (3) Controlador de fluxo; (4) Válvula solenoide de três vias; (5) Solução para padronizações; (6) Reagentes (ajuste de pH e de força iônica); (7) Bomba peristáltica de quatro canais; (8) Misturador; (9) Eletrodos (específico e referencial); (10) Dreno; (11) Módulo eletrônico; (12) Saídas para indicador de concentrações digital, controle e alarme.

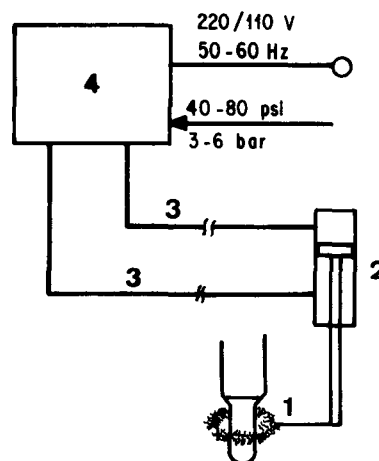


Fig. 8: Limpeza mecânica e automática de eletrodos específicos integrados a sistemas de monitoração contínua de efluentes líquidos industriais (35). (1) Escova para limpeza do eletrodo; (2) Pistão de ar de duas vias; (3) Conexões para ar comprimido; (4) Timer.

6. ELETRODOS ESPECÍFICOS NA MONITORAÇÃO CONTÍNUA DE EFLUENTES INDUSTRIAIS

Em países industrializados, leis cada vez mais severas de proteção do meio ambiente passaram a exigir das indústrias a monitoração dos seus efluentes líquidos e gasosos.

No que se refere aos efluentes líquidos industriais, análises em laboratório são ainda a última palavra na caracterização analítica de águas servidas. Contudo, monitores contínuos, capazes de produzir resultados analíticos comparáveis aqueles obtidos em laboratório, são atualmente encontrados no mercado internacional de instrumentos analíticos.

Diversos fatores devem ser levados em consideração antes de se optar por um sistema de monitoração contínuo de contaminante em efluentes industriais.

Em primeiro lugar, é necessário verificar as leis municipais, estaduais e federais de proteção do meio ambiente. Estas leis fornecerão subsídios para que se estabeleçam taxas de descarga permissíveis para os poluentes (kg/dia), a frequência e o tipo de amostragem necessárias. Por exemplo, estas leis poderão estabelecer que a unidade industrial poderá liberar, em média, 0,06 kg/dia de cromo (total), porém não mais do que 0,09 kg/dia, em qualquer dia da semana. Adicionalmente, poderá ainda ser exigido que os resultados analíticos sejam baseados em amostras compostas elaboradas continuamente ao longo de 24 horas de funcionamento da indústria e que as médias diárias sejam computadas a partir dos resultados obtidos durante toda uma semana.

Associadas às informações sobre fluxos nominais de efluentes líquidos da unidade industrial, estas exigências permitirão, então, que se determine a faixa de respostas exigida do sensor a ser utilizado na monitoração contínua dos efluentes, bem como o limite de alerta para descargas de poluentes, cromo (total), por exemplo, acima dos valores permitidos:

$$C_{\max}(\text{mol/l}) = \frac{Q_{\max}(\text{kg/dia})}{\phi(\text{m}^3/\text{dia}) - M(\text{g/mol})}$$

$$C_{\text{previsto}}(\text{mol/l}) = \frac{Q_{\text{previsto}}(\text{kg/dia})}{\phi(\text{m}^3/\text{dia}) - M(\text{g/mol})}$$

$$C_{\text{méd.}}(\text{mol/l}) = \frac{Q_{\text{méd.}}(\text{kg/dia})}{\phi(\text{m}^3/\text{dia}) - M(\text{g/mol})}$$

As vantagens e desvantagens da monitoração contínua de poluentes, quando comparadas àquelas associadas à determinação dos mesmos em laboratório, deverão ser, também, cuidadosamente ponderadas. Por exemplo, coletores automáticos adequados à elaboração de amostras compostas que atendem às mais estritas exigências de órgãos fiscalizadores, são fabricados atualmente em escala comercial.

Por outro lado, a preservação da integridade das amostras, até o momento do seu análise em laboratório, pode representar, em muitas situações, um problema de difícil solução. Assim, é interessante considerar cuidadosamente as vantagens e desvantagens dos monitores contínuos de efluentes industriais (Tabela 3), antes de se tomar uma decisão definitiva quanto ao seu emprego. Via de regra, programas bem elaborados de monitoração de efluentes líquidos industriais, fazem uso inteligente de monitores contínuos e de análises em laboratório, segundo métodos considerados adequados pelos órgãos fiscalizadores.

Tabela 3

MONITORAÇÃO CONTÍNUA DE EFLUENTES LÍQUIDOS INDUSTRIAIS: VANTAGENS E DESVANTAGENS

VANTAGENS

- Fornece um registro contínuo das características dos efluentes liberados;
- Respostas sensível e rápida, indica de imediato a ocorrência de problemas no processo industrial;
- Com função de alarme/controle evita a descarga de efluentes com composição inadequada;
- Operação automática assegura amostragem representativa;
- Elimina a necessidade de preservação de amostras e a realização de análises em laboratório;
- Diminui sensivelmente o número de homens/hora comprometidos com o controle de poluição pela unidade industrial.

DESVANTAGENS

- Elevado custo de capital para a implantação;
- Requer calibração periódica e manutenção dos monitores;
- É menos exata e menos versátil do que a realização de análises em laboratório;
- Exige condições de trabalho razoavelmente constantes;
- É incapaz de acompanhar variações extremas na qualidade dos efluentes líquidos;
- Requer um conhecimento preciso das características dos dos efluentes líquidos;
- Quando inoperantes ou defeituosos levam a perdas irreparáveis de dados.

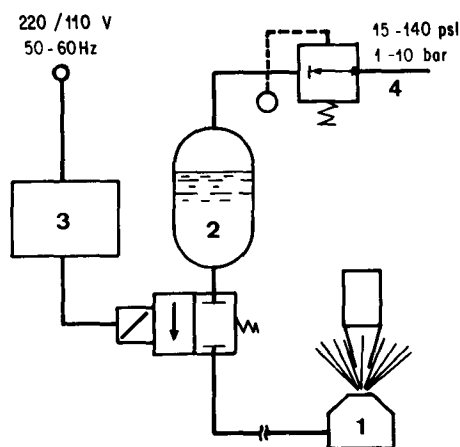


Fig. 9: Limpeza química automática de eletrodos específicos integrados a sistemas de monitoração contínua de efluentes líquidos industriais /35/. (1) Borrifador ("spray nozzle"); (2) Reservatório para o líquido de limpeza; (3) Timer; (4) Regulador de pressão.

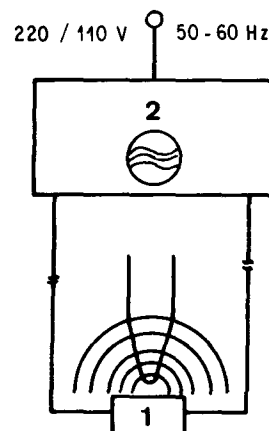


Fig. 10: Limpeza acústica e automática de eletrodos específicos integrados a sistemas de monitoração contínua de efluentes líquidos industriais /35/. (1) Oscilador; (2) Gerador.

Desde que a monitoração contínua de efluentes líquidos não se destine à quantificação de parâmetros não ligados diretamente a determinados poluentes, ou seja, demanda biológica de oxigênio (BOD), demanda química de oxigênio (COD), sólidos totais dissolvidos (TDS) ou carbono orgânico total (TOC), eletrodos específicos podem ser considerados como sensores adequados à elaboração de sistemas automáticos de monitoração.

Atualmente, fabricam-se monitores contínuos de efluentes líquidos empregando eletrodos específicos para monitorar um único contaminante (por exemplo, F^- , CN^- , etc.) ou diversos contaminantes simultaneamente.

As unidades comercialmente disponíveis utilizam sistemas eletromecânicos destinados ao condicionamento das amostras (remoção de particulados, ajuste de força iônica, correção de pH, ajustes de temperaturas, etc.), associados a sistemas eletrônicos de conversão do sinal gerado pela célula galvânica em uma leitura de concentração, a qual, é apresentada digitalmente em um visor no painel frontal da unidade, aplicada a um registrador e tornada disponível para leitura e controle remotos.

Via de regra, estes medidores dispõem também de controles ajustáveis que permitem o acionamento de alarmes quando a descarga do poluente monitorado situa-se aquém ou além dos valores pré-estabelecidos.

Um sistema deste tipo é apresentado esquematicamente na Figura 7. Naquele sistema, diariamente, a válvula de três vias introduz na célula uma solução padronizada, de forma a corrigir possíveis desvios do sistema. As operações de manutenção periódicas (30-60 dias) envolvem a substituição do filtro, dos tubos plásticos da bomba peristáltica, troca eventual após inspeção das demais tubulações, dos reagentes, das soluções e do papel registrador.

Os eletrodos tem as suas soluções internas — se existentes — substituídas e suas membranas polidas, também a cada 30-60 dias.

Sistemas deste tipo presentemente disponíveis em escala comercial, custam entre oito e dez mil dólares e permitem a monitoração contínua de cloreto, cobre, cianeto, fluoreto, nitrato/nitrito, sódio, sulfeto e dureza da água.

Os eletrodos utilizados na construção de sistemas de monitoração contínua de efluentes líquidos exigem atenções especiais dos responsáveis pela sua manutenção.

Quando utilizados em laboratórios, estes sensores eletroquímicos podem durar anos, desde que empregados adequadamente. Porém, sob as ásperas condições de trabalho frequentemente encontradas em ambientes industriais, eletrodos seletivos podem durar apenas alguns dias.

A duração dos eletrodos e a exatidão de suas respostas está intimamente ligada à limpeza periódica dos mesmos.

Filtração rigorosa das amostras e sistemas automáticos de limpeza mecânica, química ou acústica (Figuras 8 a 10), tem sido utilizadas com frequência por fabricantes de sistemas de monitoração contínua, que utilizam estes sensores.

Finalmente, é importante mencionar que, neste tipo de utilização de eletrodos específicos, acredita-se que uma exatidão de 10-20% na indicação do monitor automático pode ser atingida, somente uma vez respeitadas as seguintes condições:

- I. A temperatura das amostras deve ser mantida constante dentro de $\pm 2^\circ\text{C}$.
- II. A força iônica das amostras deve ser mantida constante dentro de $\pm 30\%$.
- III. As concentrações de interferentes devem ser insignificantes, ou baixas e constantes.
- IV. O fluxo das amostras no compartimento de medidas deve ser constante.
- V. Os procedimentos de calibração e manutenção são cuidadosamente observados.

¹ G.A.Rechnitz, *Chen. & Eng. News*, **43**, 146 (1967).

² Ion-Selective Electrodes, R. A. Durst, Editor, National Bureau of Standards, Spec. Publ. 314, Washington, D.C., 1969.

³ Orion Research, Analytical Methods Guide, 6th. Ed. (1973).

⁴ Claude Gavach, *Bull. Soc. Chim. de France*, N^o 9, 3395, (1971).

⁵ E. Pungor, *Anal. Chem.*, **39**, 29 A (1967).

⁶ Roger G. Bates, *Determination of pH, Theory and Practice*, 2nd Ed., John Wiley, New York, 1923, p. 364.

⁷ M.S. Frant e J. W. Ross, Jr., *Science*, **154**, 3756 (1966).

⁸ G. Eisenman, Ion-Selective Electrodes, R. A. Durst, Editor, National Bureau of Standards, Spec. Publ. 314, Washington, D.C., 1969, p. 1.

⁹ K. J. Vetter, *Electrochemical Kinetics*, Academic Press, New York, 1967, p. 53.

¹⁰ Stig Back e John Sandblom, *Anal. Chem.*, **45**, 1680 (1973).

¹¹ A.K.Covington, Ion-Selective Electrodes, R.A.Durst, Editor, National Bureau of Standards, Spec. Publ. 314, Washington, D.C., 1969, p. 89.

¹² E.B. Buchanan, Jr., e James L. Seago, *Anal. Chem.*, **40**, 517 (1968).

¹³ E. Pungor e K. Toth, *Anal. Chim. Acta*, **47**, 291 (1969).

¹⁴ J.W. Ross, Jr., Ion-Selective Electrodes, R. A. Durst, Editor, National Bureau of Standards, Spec. Publ. 314, Washington, D. C., 1969, p. 57.

¹⁵ M. S. Mohan e G. A. Rechnitz, *Anal. Chem.*, **45**, 1323 (1973).

¹⁶ I. M. Kolthoff e H. L. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 416 (1973).

¹⁷ J. W. Ross, *Science* **156**, 1378 (1967).

¹⁸ K. Srinivasan e G. A. Rechnitz, *Anal. Chem.*, **41**, 1203 (1969).

¹⁹ G. J. Moody e J. D. R. Thomas, *Talanta*, **18**, 1251 (1971).

²⁰ J.W.Ross, Jr. Ion-Selective Electrodes, R.A.Durst, Editor, National Bureau of Standards, Spec. Publ. 314, Washington, D.C., 1969, p. 69.

²¹ J.W.Ross, Jr., Ion-Selective Electrodes, R.A.Durst, Editor, National Bureau of Standards, Spec. Publ. 314, Washington, D.C., 1969, p. 71.

²² B. P. Nicolsky, *Acta Physicochim, URSS*, **7**, 597 (1937).

²³ G. Eisenman, D. O. Rudin e J. U. Casby, *Science*, **126**, 831 (1957).

²⁴ F. Conti e G. Eisenman, *Biophys. J.*, **5**, 247 (1965).

²⁵ F. Conti e G. Eisenman, *Biophys. J.*, **5**, 511 (1965).

²⁶ Roger G. Bates, *Determination of pH, Theory and Practice*, 2nd Ed., John Wiley, New York, 1923, p. 369.

²⁷ G. Eisenman, Ion-Selective Electrodes, R.A.Durst, Editor, National Bureau of Standards, Spec. Publ. 314, Washington, D.C., 1969, p. 3.

²⁸ C. J. Coetzee e Henry Freiser, *Anal. Chem.*, **41**, 1128 (1969).

²⁹ Helen J. James, Gary P. Carmack e Henry Freiser, *Anal. Chem.*, **44**, 853 (1972).

³⁰ Helen J. James, Gary P. Carmack e Henry Freiser, *Anal. Chem.*, **44**, 856 (1972).

³¹ G. Eisenman, Ion-Selective Electrodes, R. A. Durst, Editor, National Bureau of Standards, Spec. Publ. 314, Washington, D.C., 1969, pp. 5-6.

³² Jack B. Harrell, Alan D. Jones e Gregory R. Choppin, *Anal. Chem.*, **41**, 1459 (1969).

³³ R. W. Cattrall e Henry Freiser, *Anal. Chem.*, **43**, 1905 (1971).

³⁴ J. E. W. Davies, G. J. Moody e J. D. R. Thomas, *Analyst*, **97**, 87 (1972).

³⁵ J. W. Javetski, *Power*, **122**, 29 (1978).

³⁶ J. Koryta, *Anal. Chim. Acta.*, **61**, 329 (1972).

³⁷ Idem, **91**, 1 (1977).