



Capítulo 2 – Desenvolvimento teórico

2.1 A descoberta do iodo

2.2 O iodo na água

2.3 Aporte do iodo e doenças da tiróide

2.4 Métodos analíticos

2.4.1- Selecção do método

2.4.2- Método espectrofotométrico Leuco Cristal Violeta

2.4.3- Outros métodos

2.4.4- Condutividade e pH

2.1- A descoberta do iodo

A descoberta do iodo, como a maioria das descobertas foi acidental. Em 1811, quando Bernard Courtois descobriu, o que mais tarde se designou por iodo, estava a fabricar pólvora para o exército de Napoleão Bonaparte. O nitrato de potássio é o maior componente da pólvora. Na altura o carbonato de sódio, necessário para este processo, era extraído da madeira de freixo. Com a continuação da guerra, que foi longa, foi necessária a importação de salgueiros provenientes da Normandia e da Grã-Bretanha, onde esta árvore era abundante.

Durante o processo de fabrico de pólvora, com a madeira de salgueiro, formaram-se compostos de enxofre. Acidentalmente, Bernard Courtois adicionou ácido sulfúrico em excesso provocando uma pequena explosão com libertação de vapores cor devioleta, coisa que nunca tinha acontecido. Os vapores libertados condensaram-se no refrigerador, formando cristais brilhantes. Bernard Courtois, como químico que era, pensou logo que estava perante algo de novo. Com a continuação do trabalho experimental, verificou que esta nova substância se combinava com o fósforo, com o hidrogénio e também com alguns metais, mas não se combinava facilmente com o oxigénio nem com o carbono. Mais tarde, ainda descobriu que este novo elemento era explosivo, quando em presença do amoníaco e não se decompunha por combustão.



Não sendo possível continuar com a investigação uma vez que a França continuava em guerra foi outro químico e físico francês, Charles-Bernard Désomes, que com a ajuda de Nicolas Clément, continuou a investigação científica à volta deste novo elemento.

Entretanto, por alguma razão, Courtois cedeu amostras a Louis-Joseph Gay-Lussac e a André M. Ampère. Estas duas equipas de investigação continuaram a trabalhar com esta nova substância e em Novembro de 1813, numa conferência no “Imperial Institute of France”, anunciaram a sua descoberta não sabendo exactamente de que substância se tratava.

Mais tarde, o químico inglês Sir Humprey Davy pegou nas amostras fornecidas por Ampère e continuou o trabalho dos seus antecessores. A 10 de Dezembro de 1813 publicou um artigo onde descrevia algumas propriedades do iodo, tais como a sua semelhança qualitativa com o flúor e com o cloro e chamou-lhe iodo por analogia com um termo grego que designa a cor roxa.

Os direitos sobre esta substância, já designada por iodo, estavam a ser disputados (quem de facto o teria descoberto?). Gay-Lussac e Davy reconheceram finalmente que, de facto, quem descobriu o iodo foi Courtois.

Mais tarde, Jean Lugol verificou que o iodo ligado a um “mineral” (potássio) era solúvel na água, tendo também descoberto que o iodo tinha propriedades antisépticas.

O iodo saltou para a história da medicina através de um médico suíço, Jean François Condet, ao anunciar que o iodo pode reduzir o bócio. Acontece, pela primeira vez na medicina, que uma doença específica é “aliviada” por um agente químico que foi descoberto acidenta e empiricamente. (Chang, 1958)



2.2- O iodo na água

A maior parte do iodo que existe na natureza encontra-se nos oceanos, desde a formação do planeta terra. O iodo surge nas camadas mais profundas do solo, a água proveniente destas zonas profundas representa a maior fonte de iodo na dieta alimentar.

O iodo é um não-metal, sólido à temperatura ambiente, sendo o menos reactivo dos halogéneos. É solúvel nalguns solventes orgânicos mas é pouco solúvel na água. O iodo na água, ao hidrolisar-se forma espécies diferentes em função do pH da água e da sua concentração inicial. A reacção geral que se verifica é:



sendo a constante de equilíbrio, $K_{\text{eq}} = 3 \times 10^{-12}$ (25 °C)

Além da formação do ácido hipoiódico e do ião iodeto, também se pode formar os iões hipoiódito (OI^-), triiodeto (I_3^-) e iodato (IO_3^-). Contudo, na gama de pH das águas naturais, o pH situa-se entre 5 e 8, estes três iões não se formam com concentrações significativas. A constante de equilíbrio correspondente à equação (2.1) é muito baixa o que significa uma maior concentração do reagente (I_2) em relação aos produtos da reacção (HOI e I^-), quando o sistema se encontra em equilíbrio. Por outras palavras, a equação (2.1) sugere que nas águas naturais, o iodo (I_2) pode estar presente em teores significativos, dependendo contudo da sua concentração.

A figura 2.1 mostra, a 25 °C, a distribuição das espécies de iodo na água em função do pH e da concentração inicial (National Academy of Sciences, 1980).

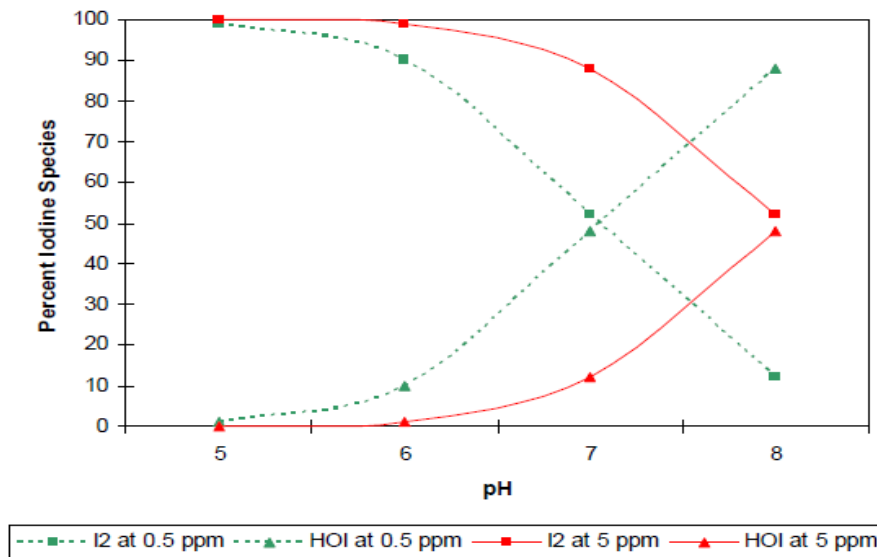
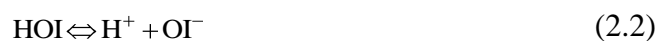


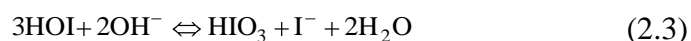
Figura 2.1 – Espécies de iodo, em equilíbrio, nas águas naturais (National Academy of Sciences, 1980)

Ao analisar este gráfico verifica-se que a pH neutro e independentemente da concentração inicial de iodo há, na água, simultaneamente iodo e ácido hipoiódico, em equilíbrio. Quando a concentração inicial de iodo é inferior (0,5 ppm) aumenta a concentração dos dois, na mesma, a pH neutro.

Para valores de pH superiores a 8, o ácido hipoiódico dissocia-se de acordo com a seguinte equação:



sendo $\text{pK}_a = 12,3$ a 20°C . A formação do ião hipoiódito é desprezável uma vez que só está presente, com concentrações significativas, quando os valores de pH são superiores a 10, valores de pH desta magnitude são atípicos nas águas naturais. Outra limitação à formação de ião hipoiódito é o facto de o ácido hipoiódico ser instável quando $\text{pH} > 8$ e decompõe-se de acordo com a equação (2.3):



Os iões são oxidados na atmosfera, pela luz solar, a iodo elementar e voltam novamente ao solo através da chuva. Contudo, o regresso do iodo ao solo é feito através de um processo muito lento quando comparado com a perda inicial de iodo. Este processo torna os solos cada vez mais pobres em iodo. Consequentemente, as culturas aí



produzidas também são deficientes em iodo, com a correspondente deficiência no homem. Apesar disto, tem-se verificado nos últimos anos que o teor de iodo pode aumentar na dieta alimentar devido a diversificação e globalização da indústria alimentar. Muitos alimentos são adquiridos em zonas onde não são produzidos (Garrido, 1986).

O iodo também existe na Natureza na forma de isótopos radioactivos. Contudo, foi o desastre de Chernobyl em 1986, que provocou o maior impacto radioactivo de que há memória. O iodo-131 foi libertado em grandes quantidades para o meio envolvente. O ^{131}I tem um tempo de semi-vida de cerca de oito dias, dando origem por desintegrações nucleares sucessivas, a outros elementos radioactivos (séries radioactivas). Ainda hoje, na Ucrânia, o iodo radioactivo se encontra espalhado pelo ambiente incluindo a água.

Normalmente, o homem só contacta com isótopos radioactivos aquando de tratamentos médicos (Skoog et al., 2002, Ünak et al. 2007). O iodo-131 também pode ser incorporado em determinados medicamentos designados radiofármacos.

2.3- Iodo e doenças da tiróide

As doenças provocadas pela deficiência de iodo são genericamente designadas por IDD.

A UNICEF¹ e a WHO² recomendam a ingestão diária das seguintes quantidades de iodo (WHO, 2007):

- ▶ 90 µg para crianças em idade pré-escolar
- ▶ 120 µg para crianças em idade escolar
- ▶ 150 µg para adolescentes e adultos
- ▶ 250 µg para mulheres grávidas

¹ United Nations Children´s Fund

² Water Health Organization



A deficiência de iodo verifica-se quando a quantidade ingerida é inferior ao valor recomendado, em função da idade. Este é um fenómeno ecológico natural que se verifica em muitas zonas do globo. A erosão dos solos, devido à perda brusca de vegetação provocada pelos incêndios e também os regimes intensivos das actividades pecuárias levam a que o teor de iodo no solo seja gradualmente menor. Nas águas subterrâneas e nos alimentos dessas zonas acontece o mesmo (WHO, 2007).

Quando o teor de iodo desce abaixo dos níveis recomendados, a tiróide deixa de ser capaz de sintetizar quantidades suficientes de hormonas fazendo com que os seus níveis baixem no sangue (hipotiroidismo). Este é o principal factor responsável por danos verificados aquando do desenvolvimento do cérebro e de outras doenças também graves designadas colectivamente por IDD (WHO, 1996; Santos et al., 1986; Kelly et al., 1960; Hetzel, 1983).

As doenças da tiróide estão intimamente associadas à absorção do iodo. Esta deficiência de iodo causa o bócio e atrasos físicos e mentais, muito graves, nas crianças. Embora as doenças provocadas pela deficiência de iodo estejam tendencialmente a diminuir, segundo a WHO, ainda há cerca de 740 milhões de pessoas que apresentam deficiências o que corresponde a aproximadamente 13% da população mundial e 30% das restantes estão em situação de risco (WHO, 2002). Estas patologias estão relacionadas com a concentração de iodo na água, no solo e no ar. O teor de iodo na água e no solo reflecte a distribuição do iodo no ambiente e é também um indicador de poluição ambiental (Lu et al., 2005).

Desde 1990 que a deficiência de iodo afecta cerca de um terço de população mundial tendo os governos de alguns países afectados, adoptado programas de iodização do sal. Peru (Knudsen, 2000). Apesar dos programas de iodização do sal terem tido sucesso, sabe-se actualmente que o excesso de iodo provoca igualmente distúrbios graves nas crianças e, tal como a carência, provoca o bócio endémico associado ao aumento de volume de tiróide. Este aumento de volume da tiróide, parece estar relacionado também com problemas de auto – imunidade, que provocam a infiltração de linfócitos na tiróide inibindo a produção de hormonas. Este processo parece ser semelhante ao provocado



pela carência de iodo. Ainda não há trabalho científico na literatura que possa comprovar este facto mas já existem, alguns estudos que relacionam o excesso de iodo presente na água com o coeficiente de inteligência (Q.I) das crianças (Bautista et al., 1982; Santiago-Fernandez et al., 2004).

Enquanto que a importância do iodo é conhecida há muito tempo, só desde 1990 é que se começou a estudar a relação entre o selénio e o iodo que antes de desconhecia. Actualmente há trabalhos de investigação que estão a ser conduzidos em funções destes dois elementos na função tiróide e estão a surgir evidências que de facto há interacções entre o iodo e o selénio (Eastman et al., 2004).

A deficiência de iodo manifesta-se de várias formas no desenvolvimento humano. Provoca deficiências mentais e sabe-se que a nível mundial esta é a principal causa do atraso mental (Bleichrodt et al., 1994). As pessoas que vivem em zonas com deficiências de iodo podem apresentar um Quociente de Inteligência (Q.I) até 13,5 vezes inferior ao correspondente a comunidades que vivem em áreas onde não há deficiência de iodo.

As doenças provocadas pela deficiência de iodo, IDD, são as mais fáceis de tratar e mais baratas de todas as outras doenças provocadas por carências alimentares. A adição de uma pequena quantidade de iodo ao sal que é consumido diariamente é tudo o que é necessário (WHO, 1996).

A eliminação de IDD deve ser considerado por todos os governos e agências não governamentais como um plano estratégico e desenvolver em todos os países onde efectivamente esta carência existe. O reconhecimento da importância da eliminação da carência de iodo em populações de risco já foi referido (WHO, 2002).

A deficiência de iodo é reconhecida, pela Organização Mundial de Saúde (OMS), como a “causa evitável mais frequente de doenças mentais e do desenvolvimento”. A OMS estima que, cerca de 13% da população mundial esteja afectada por doenças causadas pela falta de iodo, estando outros 30% em risco. A UNICEF aponta para 41 milhões de recém-nascidos desprotegidos.



A tiróide é uma glândula de secreção endócrina, isto é, produz hormonas da tiróide para a circulação sanguínea.

As doenças da tiróide são muito mais frequentes nas mulheres que nos homens, e existe algumas doenças típicas da tiróide tais como:

- ▶ Hipertiroidismo – Existe quando há um excesso de hormonas da tiróide
- ▶ Hipotiroidismo – Existe quando há deficiência de hormonas da tiróide
- ▶ Doenças autoimunes – São causadas por anticorpos dirigidos contra a glândula da tiróide, que podem estimular ou destruir a glândula (Ex: Doença de Graves)
- ▶ Bócio – Quando a glândula está globalmente aumentada de tamanho
- ▶ Nódulos – Podem ser únicos ou múltiplos

O hipotiroidismo corresponde a uma situação em que as hormonas da tiróide estão em quantidade insuficiente no sangue comprometendo o normal funcionamento do organismo. Existem muitas razões pelas quais a tiróide deixa de funcionar adequadamente, as mais frequentes são:

- ▶ Doença autoimune: É a causa mais comum em adultos, nesta condição as defesas do organismo deixam de reconhecer a tiróide como fazendo parte do corpo e atacam-na como se fosse uma entidade estranha. À medida que vai sendo lesada, a tiróide deixa de ter capacidade para libertar hormonas, em quantidade suficiente levando ao hipotiroidismo.

- ▶ Falta ou excesso de iodo: Para produzir hormonas, a tiróide necessita de iodo em quantidades adequadas. O iodo é fornecido pela água e pelos alimentos e quando as quantidades são insuficientes ou excessivas pode alterar a função da tiróide



► **Cirurgia:** Algumas doenças da tiróide requerem uma cirurgia para remoção total ou parcial da glândula, se a remoção for completa ou parcial não hevará produção dos níveis normais de hormonas

► **Medicamentos:** Alguns fármacos são responsáveis pela diminuição de produção de hormonas

► **Radiações:** Pessoas submetidas a tratamentos radioactivos podem desenvolver hipotiroidismo

A manifestação visível do hipotiroidismo é aquilo que vulgarmente se chama bócio e corresponde a um conjunto de doenças da glândula tiróide que se caracterizam por um aumento perceptível no tamanho desta glândula. Como a tiróide se localiza na parte anterior e inferior do pescoço, é nesta região que se irá observar este aumento de volume, que pode envolver toda a tiróide ou provocar só a formação de um ou mais nódulos.

Infelizmente nem todos os países têm sido capazes de estabelecer com êxito um programa de combate a deficiência de iodo, sendo um desses países Portugal. Apesar disto, a Sociedade Portuguesa de Endocrinologia fez um estudo relativamente a carência ou não de iodo em mulheres grávidas e em crianças em idade escolar. Este estudo foi participado pelo Instituto Português do Cancro, através da Direcção Geral de Saúde e Ministério da Educação. Ainda não é claro quais os progressos que foram feitos nos últimos dez anos, contudo comparando os dados obtidos nas crianças em idade escolar com os obtidos a vinte anos atrás houve um progresso em relação á deficiência de iodo. Actualmente está em estudo um programa de iodização nas mulheres grávidas, nos Açores e na Madeira e também Açores em crianças em idade escolar. Nos Açores estes estudos serão encaminhados para as autoridades da saúde no sentido de eventualmente implementar um programa a nível nacional de iodização em mulheres grávidas e aleitantes e eventualmente um programa nacional de iodização do sal. Não tem sido fácil convencer as autoridades de saúde a tomar decisões acerca das IDD, porque ainda não se considera uma prioridade de saúde pública (ICCIDD, 2010).



Existe uma relação estreita entre o ambiente, a saúde e a doença. Nesta relação inclui-se as doenças da tiróide associadas ao metabolismo do iodo. O iodo é um micronutriente essencial para o homem e para os animais.

2.4- Métodos analíticos

2.4.1- Selecção do método

As espécies de iodo são muitas vezes determinadas em amostras de águas naturais, incluindo a água do mar, sem nenhuma etapa inicial de separação ou qualquer outro tipo de pré – tratamento da amostra. Costuma-se supor, na maioria dos métodos que as espécies de iodo presentes nas amostras de água natural são o iodeto e iodato e, conseqüentemente o iodato + iodeto = iodo total. Assim, a determinação de duas destas quantidades automaticamente dá a terceira.

Embora seja conhecido que o iodo na água do mar está presente na forma de iodeto e iodato, pouco se sabe desta relação nas águas naturais. A concentração de iodo nas águas naturais é muito inferior á da água do mar. O iodato é considerado a forma termodinamicamente mais estável em águas oxigenadas e teoricamente, o iodeto não deve ser detectada em águas superficiais. Os principais métodos de análise propostos pela IUPAC são os seguintes (Edmonds et al., 1998):

- Catalítico
- Espectrofotométrico
- Electroquímico
- Cromatográficos

Nestes métodos, que têm sido aplicados na análise de iodo inorgânico em águas naturais, inclui-se o método Leuco Cristal Violeta, o método de redução catalítica, o método voltamétrico e o método polarográfico. O método de redução catalítica foi



utilizado com sucesso em estudos de vários sistemas oceânicos. O método mais usado para a determinação de iodeto e iodato, é a combinação de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) e a espectroscopia de massa com plasma (ICP-MS).

A análise de iodeto por HPLC com detecção espectrofotométrica (226 nm) tem sido usada também com frequência Para águas potáveis e águas de piscinas tratadas com iodo elementar, tanto a titulação amperométrica como os métodos Leuco Cristal Violeta e Colorimétrico dão resultados aceitáveis, no entanto, as formas oxidadas de manganês interferem com este último método.

Quando as concentrações de iodeto e de cloreto são superiores a 50 mg/L e 200mg/L, respectivamente, pode ocorrer interferência, devido ao ião cloreto poder alterar a cor formada no método Leuco Cristal Violeta e também no método amperométrico. No entanto, devido à extrema sensibilidade do método Leuco Cristal Violeta, esta interferência pode ser eliminada através da diluição da amostra para que a concentração de iões cloreto seja inferior a 50 mg/L. Para águas residuais muito poluídas, os componentes orgânicos, normalmente não interferem com os métodos amperométrico e Leuco Cristal Violeta.

É necessário verificar qual dos métodos é o mais adequado, pois as substâncias específicas presentes nas águas a analisar podem interferir num método, mas não no outro.

Certos catiões metálicos como o cobre e a prata podem interferir no método Leuco Cristal Violeta, já o método amperométrico é relativamente livre de interferências causadas por estes e outros catiões e aniões. Para águas que contêm iodo e cloro livre ou cloro combinado ou outros oxidantes em excesso, dos métodos descritos apenas o método pode determinar especificamente o iodo (S.M., 2005).

O método Leuco Cristal Violeta (S.M., 2005), é o método analítico através do qual se doseou o iodo na água neste trabalho, sendo descrito com mais pormenor no subcapítulo 2.4.2.



2.4.2- Método espectrofotométrico Leuco Cristal Violeta

■ Fundamento teórico

O iodo encontra-se sob a forma de compostos orgânicos nas plantas e nos animais e na forma inorgânica nas águas naturais. Nas águas o iodo encontra-se principalmente sob a forma de iodeto e iodato. A determinação do teor destas espécies de iodo pode ser feita pelo método Leuco Cristal Violeta.

O cloreto de mercúrio, adicionado à água a analisar, provoca a hidrólise completa do iodo formando-se estequiometricamente o ácido hipiodoso. O composto N,N-dimetilanilina, vulgarmente designado por Leuco Cristal Violeta, reage instantaneamente com o ácido hipiodoso formando-se cristal violeta (corante) responsável pela cor azul da solução.

A absorvância máxima verifica-se a 592 nm ($\lambda_{\text{max}} = 592 \text{ nm}$) no intervalo de pH 3,5 a 4,0. A absorvância obedece à Lei de Beer num intervalo considerável de concentração mantendo-se a cor estável durante várias horas.

■ Interferências

As formas oxidadas de manganês interferem neste método espectrofotométrico, dando origem a concentrações de iodo superiores às esperadas. Os iões iodeto e cloreto presentes em concentrações entre 50 e 200 mg/L inibem a formação da cor azul. O cloro residual não interfere desde que a análise seja concluída até cinco minutos depois da adição do indicador (S.M., 2005; Dubravcic, 1955).



■ Curva de Calibração

Nos métodos quantitativos de análise, a calibração indica um processo através do qual a resposta de um sistema de medida (sinal) é função ou de uma concentração ou de uma quantidade de substância conhecida de analito.

O gráfico de calibração da corresponde ao sinal do equipamento em função da concentração de uma série de soluções padrão de concentração conhecida do analito a determinar.

Na regressão linear em que a melhor curva é obtida através do método dos mínimos quadrados, o eixo vertical (y) representa sempre a resposta instrumental, dada pelo equipamento de medida, e o eixo horizontal (x), representa as concentrações das soluções padrão. Assume-se que os erros associados aos valores de x são desprezáveis e considera-se que o erro da regressão, S_y , é devido ao sinal instrumental.

As soluções padrão de calibração devem ser distribuídas equitativamente ao longo do tema de trabalho. O branco, solução que contém todos os reagentes que participam na reacção excepto o analito, deve ser sempre incluído na curva de calibração, porque na maior parte das vezes o sinal é diferente de zero.

A equação de uma recta é dada pela seguinte expressão:

$$Y = mx + b \quad (2.4)$$

onde m é o declive, x representa a concentração e b a ordenada na origem.

O valor do coeficiente de correlação também é importante para avaliar as rectas de calibração deve ser superior a 0,995.



- Limite de Detecção (L.D)

O limite de detecção corresponde ao teor mínimo medido, a partir do qual o analito é detectado com uma certeza estatística. Esta unidade analítica corresponde à menor quantidade de analito a dosear que pode ser detectado na amostra em questão e não pode ser tomada como valor exacto. Corresponde à concentração mínima que é possível distinguir do branco.

$$L.D. = x_0 + 3,3\sigma_0 \quad (2.5)$$

em que X_0 é a média aritmética do teor medido de uma série de brancos ou padrões de concentração vestigiária (entre 10 a 20 ensaios), preparados de forma independente e lidos ao longo do tempo em que decorre o ensaio de modo a reproduzir-se a situação de rotina. σ_0 representa o desvio padrão associado a X_0 .

- Limite de Quantificação (L.Q)

O limite de quantificação permite quantificar o analito com precisão e exactidão, corresponde à menor concentração do analito que se pode medir com significado estatístico.

$$L.Q. = x_0 + 10\sigma_0 \quad (2.6)$$

onde X_0 é a média aritmética do teor medido de uma série de brancos ou padrões de concentração vestigiária (entre 10 a 20 ensaios), preparados de forma independente e lidos ao longo do tempo em que decorre o ensaio de modo a reproduzir-se a situação de rotina. σ_0 representa o desvio padrão associado a X_0 .

(Harris, 2005; Miller, 1998).



2.4.3- Outros métodos

■ Método Catalítico

O iodeto pode ser determinado pela sua capacidade de catalisar a redução de iões cério pelo ácido arsenioso. O efeito não linear é proporcional à quantidade de iodo presente na amostra a analisar. A reacção é interrompida após um intervalo de tempo específico, através da adição de sulfato ferroso amoniacal. Os iões ferro são directamente proporcionais aos iões remanescentes de cério e desenvolvem um complexo corado, relativamente estável, com tiocianato de potássio. Este complexo corado apresenta o máximo de absorvância a 592 nm (S.M, 2005).

A acção catalítica do iodo na reacção entre o ácido arsenioso e sulfato cérico em solução ácida (ácido sulfúrico) pode ser usada para quantificar tanto o iodo como o iodeto. Contudo, este método determina o iodeto ou o iodo total, em função do potencial de oxidação - redução da mistura presente na água.

O método catalítico para a determinação de iodeto baseada na sua catálise de redução de iões cério pelo ácido arsenioso é a base do método recomendado pelo “Standard Methods for Examination of Water and Wastewater”, para as amostras contendo menos de 80 µg/L. Os resultados obtidos por este método já se verificou serem reprodutíveis (Edmonds et al., 1998; Tomiyasu et al., 1994).

■ Interferências

A formação de formas não catalíticas de iodo e os efeitos inibitórios de certo metais como a prata e o mercúrio são reduzidos pela adição, em excesso, de cloreto de sódio (S.M., 2005).



■ Método Electroquímico

O método polarográfico para a determinação de espécies de iodo em água do mar tem vantagens significativas sobre os outros métodos, foi considerado que a não manipulação das amostras antes da análise é o passo determinante para a fiabilidade dos resultados.

As amostras de águas residuais amostras recolhidas da Bacia de Santa Bárbara no sul da Califórnia foram estudados por este método. A precisão, na determinação de iodato, corresponde a um desvio padrão de $1,0 \mu\text{g/L}$, para uma concentração de iodato de cerca de $40 \mu\text{g/L}$. Relativamente ao iodeto o desvio padrão foi de aproximadamente $1,4 \mu\text{g/L}$. A mesma técnica foi utilizada para estudar as espécies de iodo nas águas marinhas.

Os métodos electroquímicos também têm sido utilizados como detectores sensíveis após separação cromatográfica de iodeto em misturas de aniões (Edmonds et al., 1998).

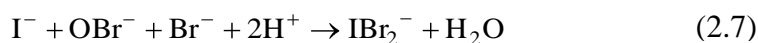
■ Métodos Cromatográficos

A cromatografia é um método analítico que é amplamente utilizado para a separação, identificação e determinação dos componentes químicos em misturas complexas. Nenhum outro método de separação é tão poderoso, como a cromatografia (Lu et al., 2005). A cromatografia gasosa é portanto um método cromatográfico que permite quantificar halogéneos inorgânicos, onde está incluído o iodo. Wu (Edmonds et al., 1998) verificou que o limite de detecção é de cerca de $1 \mu\text{g}$ do iodeto em $0,10 \text{ mL}$ de amostra. A determinação de iodeto e iodato pode ser feita por cromatografia aniónica, e a determinação só de iodeto pode ser feita por cromatografia de troca aniónica e detecção electroquímica. O limite de detecção é de $10 \mu\text{g/L}$. Verificou-se, no entanto, que após a injeção de amostras de efluentes, a sensibilidade do método diminui drasticamente. Este efeito é devido, provavelmente, aos componentes da matriz da amostra (Edmonds et al., 1998).

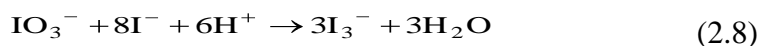


O iodato e o iodeto são determinados em condições cromatográficas diferentes. O iodato pode ser determinado por cromatografia de troca aniónica e reacção pós-coluna com detecção por UV / visível de Br_3^- (Limite detecção 0,1 $\mu\text{g} / \text{L}$). Estes novos métodos são baseados na cromatografia de troca aniónica com reacções “postcolumn” e detecção de UV / visível.

O iodeto é determinado como IBr_2^- que é formado após a cromatografia iónica (etapa de separação), contendo brometo como eluente. O composto halogenado é formado através da adição de uma solução básica com hipobromito e subsequente acidificação de acordo com equação (2.7):



O iodato é determinado como o I_3^- que é formado após a etapa de separação, cromatografia iónica, através da adição de uma solução de iodeto e subsequente acidificação de acordo com a equação (2.8):



As reacções pós-coluna são quantitativas e selectivas e permitem a determinação de quantidades reduzidas, com interferências mínimas de outros aniões (Bichsel et al., 1999; Guenther et al., 2001).

■ Interferências

Na cromatografia gasosa as interferências encontradas são mínimas, e assim parece ser o método mais adequado para a determinação de iodeto e iodato em águas naturais (Edmonds et al., 1998).



2.4.4 Condutividade e pH

■ Condutividade

A condutividade eléctrica é a capacidade de um determinado meio para conduzir corrente eléctrica. No caso do meio ser solução, a corrente eléctrica (quantidade de electrões que flui através da solução) é proporcional à quantidade de iões presentes na solução condutora. A origem desses sais é diversa. Parte pode resultar de processos de lixiviação dos solos, tais como carbonatos, bicarbonatos, sulfatos, cloretos, nitratos ou outros solúveis, de cálcio, magnésio, sódio, potássio entre outros metais. Desta forma, a mediação da corrente eléctrica que passa através de uma solução é uma medida indirecta da concentração da solução, ou seja, da sua salinidade.

Relativamente aos outros factores que influenciam a condutividade eléctrica, existe uma forte dependência da condutibilidade em relação à temperatura, segundo uma relação aproximadamente linear. Esta influência da temperatura da solução no valor da condutividade eléctrica medida obriga a utilizar a condutividade eléctrica equivalente para uma temperatura de referência, normalmente 25 °C. Este cálculo é efectuado automaticamente pela maior parte dos condutivímetros (Robbins, 1972).

■ pH

O conceito de pH começou a desenvolver-se a partir de 1909, com os trabalhos do químico dinamarquês Sørensen, sendo a definição de pH dada pela seguinte expressão (2.9).

$$\text{pH} = -\log C_{\text{H}^+} \quad (2.9)$$

Onde C_{H^+} representa a concentração do ião hidrogénio (molL^{-1}). Devido às interacções iónicas que se verificam nas soluções electrolíticas, a diferença de potencial, medida numa célula electroquímica, está relacionada não com a concentração, mas com a actividade dos iões:

$$\text{pH} = -\log a_{\text{H}^+} \quad (2.10)$$



contudo, nas soluções diluídas (força iônica $< 0,1$) pode assumir-se que as expressões (2.9) e (2.10) são equivalentes.

De acordo com o Decreto-lei 306/2007 (D.C, 2007), anexo I, parte III – parâmetros indicadores, os valores paramétricos correspondentes aos parâmetros pH e condutividade são: $6,5 \leq \text{pH} \leq 9$ em unidades de pH e $2500 \mu\text{S}/\text{cm}$ para a condutividade.