



## Simulação de um Bafômetro

João Carlos de Andrade \*
Aline Renée Coscione
dandrade@iqm.unicamp.br
Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química

### Informações do Artigo

Histórico do Artigo Criado em Maio de 2001

Palavras-Chaves

Bafômetro
Álcool
Etanol
Espectrofotômetro
Determinação de etanol
Análise química
Regressão linear
Curva de calibração

#### Resumo

O equipamento popularmente conhecido como bafômetro (do inglês "breath alcohol analyzer") permite determinar a quantidade de álcool no sangue, ingerido na forma de etanol em bebidas alcoólicas, através do ar expirado por uma pessoa. Esta determinação baseia-se no princípio de que o álcool contido no sangue está em equilíbrio com o álcool contido no ar dos pulmões. O experimento proposto descreve um procedimento para determinar a quantidade de álcool presente no vapor de uma amostra alcoólica, simulando as condições de análise de um bafômetro. Os principais objetivos são:

- Discutir, de forma geral, os princípios químicos utilizados nos bafômetros.
- Introduzir os métodos espectrofotométricos de análise e ilustrar sua aplicação.
- Introduzir o uso do método da regressão linear para o ajuste de dados experimentais e demonstrar o seu uso na obtenção da equação de uma curva de calibração analítica.
- Determinar a quantidade de etanol presente no vapor de uma amostra alcoólica, simulando as condições de determinação do bafômetro baseado na oxidação de íons dicromato.

Chemkeys. Licenciado sob Creative Commons (BY-NC-SA)

## Desenvolvimento e uso dos bafômetros

A necessidade de se determinar a quantidade de etanol no sangue de um indivíduo tornou-se evidente a partir do aprimoramento dos automóveis e do número crescente de acidentes envolvendo motoristas que haviam consumido bebidas alcoólicas [1]. Os estudos sistemáticos realizados nas décadas de 1950 e 1960, a partir da análise de amostras de sangue e de urina de pessoas envolvidas em acidentes de trânsito, não deixam dúvidas quanto ao efeito negativo do consumo de álcool sobre a habilidade destes indivíduos na direção. Além disso, os resultados de diversos estudos evidenciam que mesmo o consumo de

pequenas quantidades de bebidas alcóolicas é suficiente para aumentar consideravelmente o número de acidentes automobilísticos [2].

Juridicamente, a embriaguez é definida como a ..."intoxicação aguda e transitória causada pelo álcool ou substâncias de efeitos análogos que privem o indivíduo da capacidade normal de entendimento". No Brasil, "... apresentar-se publicamente em estado de embriaguez, de modo a causar escândalo ou por em perigo a segurança própria ou alheia" configura-se numa contravenção penal (artigo 62 da Lei de Contravenção Penal). Quando um indivíduo dirige embriagado e envolve-se num acidente, configura-se um crime. Neste caso, ocorre uma situação de

embriaguez culposa pois o indivíduo, imprudentemente, bebe demais chegando assim ao chamado estado etílico. Desta forma, o indivíduo é responsável pelos efeitos deste ato (*actio libera in causa*), pois assume o risco de cometer um crime, ou pelo menos, porque a prática do delito era previsível [3].

A existência de restrições quanto à ingestão de álcool no código de trânsito de diversos países data das décadas de 1930-1940 [1, 4 - 6]. Até por volta de 1945, a única maneira de saber se um motorista estava sóbrio era coletar amostras do seu sangue ou urina e envia-las aos laboratórios para análise [7]. Porém, estas análises envolviam procedimentos complexos e lentos.

As análises de sangue para determinação a concentração de álcool ainda são feitas através de métodos cromatográficos. Estas análises, geralmente utilizadas como prova em tribunais devido a sua precisão elevada e por ser baseada em estudos clínicos, são relativamente caras. No caso da análise de urina, o etanol medido corresponde à fração eliminada pelo metabolismo do indivíduo e não reflete a concentração de etanol presente no sangue da pessoa no momento da obtenção da amostra e sim aquela apresentada cerca de 2 horas antes [8]. Em busca de métodos alternativos que pudessem ser realizados no local da infração, fornecendo resultados rápidos e confiáveis também do ponto de vista legal, surgiram no início dos anos 50, os primeiros analisadores do ar soprado pelos motoristas suspeitos, os bafômetros [6, 7].

Com a atualização e revisão dos códigos de trânsito, os bafômetros passaram a ser adotados oficialmente para a realização do diagnóstico rápido das condições do motorista suspeito [1, 4 - 7]. Porém, os procedimentos adotados na autuação do suspeito e a legislação aplicável, incluindo as concentrações críticas de etanol ingerido e a gravidade das infrações, variam em cada país. Em países como os Estados Unidos, a Noruega, a Suécia e a Dinamarca, onde dirigir é considerado um privilégio e não um direito, prevalece o conceito de aceitação implícita. Segundo este conceito todo motorista suspeito tem obrigação em submeter-se ao teste do bafômetro quando requisitado [1, 2, 4 - 6].

Além disso, nos Estados Unidos, qualquer pessoa da qual dependa a segurança de outros que tiver consumido álcool será responsabilizada criminalmente, existindo legislação específica para diversas classes profissionais. Este é o caso, por exemplo, da regulamentação das atividades de pessoal envolvido com energia nuclear, transporte ferroviário e do departamento de defesa, que foi estabelecida em 1980, após a ocorrência de acidentes graves. O "The Omnibus"

Transportation Employee Testing Act", uma lei aprovada em 1991 pelo Congresso americano regulamenta a obrigatoriedade dos funcionários de todos os tipos de companhias de transporte (terra, mar e ar) submeteremse a testes que apontem o consumo de álcool. Os limites máximos de álcool ingerido considerados aceitáveis foram determinados pelo Departamento de Transportes americano [7,8].

Atualmente, três tipos de equipamentos são utilizados e estão disponíveis comercialmente: os descartáveis, portáteis e os usados para fins de obtenção de provas legais. Os princípios químicos envolvidos (e seus custos) variam de acordo com a precisão requerida e as condições em que as determinações são realizadas.

## Aspectos bioquímicos da ingestão de álcool

Quando ingere-se bebidas alcóolicas, a maior parte do etanol é absorvida rapidamente pelo intestino delgado e lançada na corrente sangüínea, para depois ser metabolizada no fígado. Somente 2% do total absorvido é excretado no ar expirado, saliva, suor e urina.

A relação entre o etanol presente no ar expirado e aquele que está no sangue pode ser determinada experimentalmente após a ingestão do álcool através de testes realizados simultaneamente no sangue e no ar expirado. Esta relação depende de uma condição de equilíbrio, na qual o ar contido nos pulmões foi saturado com o etanol presente no sangue, através do processo de difusão envolvido no transporte de gases do metabolismo humano. Desta forma, o ar amostrado nos experimentos deve ser o ar alveolar dos pulmões e o ar contido nas vias aéreas superiores deve ser descartado. De fato, somente o ar contido no fim de uma expiração prolongada costuma ser analisado nos bafômetros.

Os primeiros estudos realizados para determinar relações entre o álcool ingerido, o álcool contido no sangue e no ar expirado foram feitos por Widmark, em 1932, numa tentativa de obter um fator que refletisse uma média populacional e pudesse ser usado para converter os resultados obtidos nas determinações baseadas nas medidas do ar expirado. O fator r, calculado por Widmark, corresponde à razão (massa/massa) de etanol distribuído no corpo e na corrente sangüínea do indivíduo em relação ao ar expirado por ele. Essa razão e é de 2100:1. Isso que

dizer que a 34 °C (temperatura média do ar expirado) a massa de etanol determinada em 2100 mL do ar expirado corresponde à massa de etanol contida em 1 mL de sangue [10, 11]. Este fator foi incorporado na maioria dos bafômetros, que geralmente fornecem o resultado final em concentração de álcool no sangue (% relativa de massa de etanol/volume de sangue). É comum relatar esta concentração como unidades BAC (BAC, do inglês, "percent Blood-Alcohol Concentration").

Para chegar ao fator r, Widmark estudou as variações na concentração de etanol no sangue de pessoas que contribuíram para seus estudos, após a ingestão de etanol, em função do tempo. Com os dados coletados, ele preparou gráficos descrevendo estas variações. Através da análise das curvas obtidas, cujo perfil teórico é mostrado na Figura 1, pode-se obter informações sobre os processos metabólicos associados.

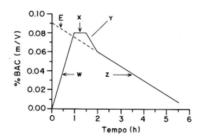


Figura 1 - Perfil teórico das curvas de concentração de etanol no sangue em função do tempo, com base nos estudos de Widmark [11].

A fase W da curva (fase absortiva) corresponde à absorção do etanol pelo estômago e intestino e sua entrada na corrente sangüínea. A concentração de etanol no sangue atinge seu valor máximo na fase X, enquanto que na fase seguinte (fase Y) o etanol começa a sofrer difusão através dos tecidos, distribuindo-se pelo corpo do indivíduo e estabelecendo-se uma situação de equilíbrio entre o etanol contido no sangue e nos tecidos. A fase de eliminação ou pós-absortiva (fase Z) corresponde à diminuição da concentração do etanol devido à sua oxidação bioquímica, que ocorre principalmente no fígado.

Na prática, as curvas reais de concentração de etanol no sangue em função do tempo, e o grau de intoxicação de um indivíduo num determinado momento após a ingestão inicial dependem de vários fatores. Todas as condições que possam alterar o metabolismo do álcool, determinando sua velocidade, podem influenciar a duração das etapas envolvidas, distorcendo consideravelmente o perfil da

Figura1. Alguns dos fatores mais comuns que podem provocar estes efeitos são a massa corporal, a ingestão de medicamentos e de alimentos juntamente com as bebidas. Até mesmo a idade da pessoa influencia nas etapas absortivas e de difusão do etanol ingerido. Por exemplo, pessoas com peso corporal elevado e de maior idade usualmente possuem menor quantidade de água no corpo, de forma que a fase de difusão (fase Y) nos tecidos é mais lenta e a concentração no sangue nesta etapa tende a ser mais alta. Por outro, a ingestão de bebidas juntamente com alimentos costuma diminuir a velocidade de absorção do etanol, enquanto que a combinação álcool-medicamentos pode provocar interações bastante danosas, dependendo da substância envolvida.

Embora a taxa de eliminação do álcool seja mais ou menos constante nos seres humanos, vários estudos indicam que diferenças bioquímicas causadas pela ingestão constante de álcool ou que a concentração diferenciada de enzimas específicas em homens e mulheres podem contribuir para pequenas diferenças na concentração de álcool no sangue em um determinado momento após sua ingestão [11,12]. Todos estes fatores contribuem para pequenos erros na determinação de álcool através do bafômetro, fazendo com que a determinação do etanol, para fins legais, seja um assunto bastante polêmico [11,13].

Por isso, o uso de tabelas listando qual a quantidade e o tipo de bebida que pode ser consumida por uma pessoa, com segurança, antes de dirigir é bastante questionável. O que se pode fazer é estimar a concentração de álcool no sangue, considerando valores populacionais médios para estes fatores, como sugerido pela agência reguladora americana, ligada ao departamento de transportes daquele país (NHTSA - National Highway Traffic Safety Administration). Calculadoras programadas com estes valores podem ser encontradas nos sites de diversos fabricantes de bafômetros.

## Bafômetros baseados na reação com dicromato

Um dos primeiros bafômetros usados comercialmente, cujo princípio continua ainda a ser empregado nos dias de hoje, foi desenvolvido por R. F. Borkenstein em 1958, e operava usando um método colorimétrico de análise<sup>1</sup>.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Os métodos espectrofotométricos de análise baseiam-se na determinação da radiação eletromagnética absorvida por componentes ou espécies químicas presentes em uma amostra, geralmente em solução. Nos métodos colorimétricos, a absorção de radiação pela amostra ocorre na faixa da luz visível (aproximadamente de 400 a 700 nm). Veja a matéria "Leis dos processos de absorção de radiação"

De acordo com a concepção de Borkenstein, o ar soprado pelo suspeito é bombeado em uma solução de dicromato de potássio fortemente acidulada com ácido sulfúrico e o etanol introduzido na solução reage com os íons dicromato, produzindo acetaldeído e íons Cr(III). Conforme o etanol reage, há uma mudança da coloração laranja característica desta solução para um tom esverdeado [1,12,14].

Na prática, para que seja possível quantificar o etanol contido no ar soprado pelo suspeito, deve-se observar alguns cuidados.

O primeiro deles diz respeito ao ar amostrado, que deve corresponder ao ar alveolar dos pulmões, que encontrase em equilíbrio com o sangue envolvido no transporte de gases do metabolismo humano. Assim, o ar soprado através do tubo deve preencher primeiro um amostrador, do tipo pistão, que introduz no sistema somente a última parte do sopro do suspeito, formada pelo ar alveolar. Além disso, a reação de oxidação do etanol pelos íons dicromato é lenta pois, mesmo em meio fortemente ácido, requer o uso de nitrato de prata como catalisador e deve ser mantida a 50 °C. Nestas condições a reação se completa após aproximadamente 90s.

### A reação envolvida

Do ponto de vista da química orgânica, álcoois podem ser oxidados a aldeídos, cetonas ou ácidos carboxílicos usando-se agentes oxidantes [15]. O produto final e a velocidade da reação dependem da estrutura do álcool de partida e do poder de oxidação do oxidante utilizado. Um exemplo de agente oxidante forte, muito empregado nestas reações é o Cr(VI), que pode ser encontrado em diversas formas químicas. Entre estas podem ser citadas o trióxido de cromo, o íon cromato e o íon dicromato.

A reação de oxidação de um álcool primário, como o etanol, com íons dicromato envolve pelo menos duas etapas. Na primeira etapa, o etanol introduzido na solução reage com os íons dicromato produzindo um aldeído, que neste caso é o acetaldeído (eq. 1). Na segunda etapa, como o aldeído produzido também é susceptível à oxidação, o acetaldeído é consumido, produzindo ácido acético (um ácido carboxílico), com a correspondente redução dos íons Cr(VI) para íons Cr(III) (eq. 2). A reação entre o etanol e os íons dicromato pode ser descrita de forma global como mostrado na equação 3:

$$^{\circ}$$
 3 CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH+Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>+8 H<sup>+</sup> →3 CH<sub>3</sub> - C-H +2 Cr<sup>3+</sup>+7 H<sub>2</sub>O (equação 1)

$$2Cr_2O_7^{2-} + 16H^+ + 3CH_3CH_2OH \rightarrow 4Cr^{3+} + 3CH_3COOH + 11H_2O$$
 (equação 3)

Embora vários mecanismos tenham sido propostos para tentar explicar como o íon dicromato oxida álcoois, o mecanismo mais aceito é o que foi proposto em 1949, por F.H. Weistheimer. Em solução ácida, um íon dicromato formaria duas moléculas de ácido crômico, segundo o equilíbrio:

$$2H^+ + Cr_2O_7^{2-} \stackrel{\leftarrow}{\rightarrow} 2H_2CrO_4$$
 (equação 4)

A próxima etapa, rápida e reversível, envolveria a formação de um éster do íon cromato com o álcool,

O || RCH<sub>2</sub>OH +H<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> 
$$\leftrightarrows$$
 RCH<sub>2</sub> -O -Cr -OH +H<sub>2</sub>O (equação 5) || O

e finalmente, na etapa lenta da reação, ocorreria a quebra de uma ligação C-H.

H 0  
| || R-C-O-Cr-OH 
$$\xrightarrow{\text{Lento}}$$
 R-C=O+H<sub>2</sub>CrO<sub>3</sub> (equação 6)  
| || || || || || H 0 H

Cr no estado de oxidação VI Cr no estado de oxidação IV

O H<sub>2</sub>CrO<sub>3</sub> formado seria então reduzido a Cr³+ através de interações com outros íons cromo, em diversos estados de oxidação, e por reação com outras moléculas de álcool, numa série de reações rápidas.

A etapa representada na equação 6, por ser lenta em relação às demais, é a etapa determinante da reação. Assim, estudando melhor esta etapa pode-se obter informações sobre a cinética da reação de oxidação do álcool. Como ela envolve uma única molécula do éster, que se formou na etapa descrita na equação 5 a partir de uma molécula de álcool e uma molécula de ácido crômico, pode-se afirmar que esta é uma reação de segunda ordem

global, que seria escrita como:

$$-\frac{d[Cr_2O_7^{2-}]}{dt} = k[RCH_2OH][Cr_2O_7^{2-}]$$

## As medidas da concentração de álcool

A solução de íons dicromato possui uma coloração laranja característica e, conforme o etanol reage, há uma mudança da cor desta solução para um tom esverdeado. É esta mudança de coloração, decorrente da reação de óxidoredução envolvida, que será utilizada para quantificar o etanol.

Para realizar a quantificação, deve-se comparar a intensidade da luz que passa pela amostra com a intensidade da luz transmitida através de uma solução de referência, preparada exatamente como aquela em que o ar foi soprado. Isto só pode ser feito porque de acordo com lei de Beer - Bouger - Lambert a concentração da espécie absorvente em solução pode ser relacionada com a intensidade da radiação absorvida [16 -18].

De forma resumida, Beer, Bouger e Lambert, chegaram à conclusão que a radiação luminosa absorvida é uma função da concentração da solução, do caminho que a luz percorre (denominado de caminho óptico) e das características da espécie absorvedora. Desta maneira, pode-se enunciar a Lei de Beer - Bouger - Lambert, como sendo:

$$A = \varepsilon.b.c$$

onde

A é a absorvância da solução (quantidade de luz absorvida).

 $\epsilon$  é a absortividade molar (capacidade de um mol de substância em absorver a luz),

b é o comprimento do caminho óptico, e

c é a concentração da solução em mol/L.

Assim, fixando-se as condições de análise (tais como

o comprimento de onda da radiação, a temperatura, o pH, etc...) e o caminho óptico, pode-se quantificar uma espécie em solução, comparando-se a absorvância medida de uma amostra desconhecida com uma calibração feita anteriormente. Esta calibração é obtida através das medidas das absorvâncias de algumas soluções de concentrações conhecidas e da construção de uma curva de calibração² analítica.

O aparelho utilizado para realizar estas determinações é o espectrofotômetro³, que pode detectar pequenas mudanças na intensidade da radiação absorvida pela solução. Desta forma, as leituras de absorvância devem ser feitas em comprimentos de onda correspondentes à cor complementar⁴ que observamos. Além disso, na região do visível, as espécies coloridas usualmente absorvem diversos comprimentos de onda e para que se obtenham medidas mais sensíveis é aconselhável realizá-las no comprimento de onda em que a absorção é maior. Fazendo isso, pequenas alterações na concentração da espécie absorvedora podem ser detectadas mais facilmente, pois a absorvância no comprimento de onda selecionado desta forma sofrera as maiores alterações.

No caso do bafômetro baseado na oxidação de etanol com íons dicromato, a determinação espectrofotométrica pode ser feita medindo-se a absorvância dos íons dicromato (reagente) ou dos íons Cr<sup>+3</sup> formados. Porém, no experimento sugerido abaixo, as leituras espectrofotométricas serão feitas em 440 nm, como é usualmente feito. Este comprimento de onda corresponde à região de máximo de absorção de luz do dicromato, de forma que estaremos na verdade medindo a absorção do dicromato restante na solução, após a reação com o etanol.

#### Os bafômetros modernos

Os bafômetros modernos vêm sendo continuamente aprimorados, na tentativa de solucionar problemas e inconvenientes encontrados na utilização dos equipamentos desenvolvidos em situações diárias.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Para construir uma curva de calibração analítica é necessário descrever, usando uma função matemática, a relação entre a propriedade medida (neste caso a absorvância) e a concentração conhecida das soluções analisadas. A calibração é uma parte fundamental do processo analítico e afeta a exatidão e a precisão dos resultados obtidos. O procedimento para fazer o ajuste de uma função linear em dados experimentais é conhecido como regressão linear e o método matemático adequado para faze-lo é o Método dos Mínimos Quadrados. Atualmente, a maioria das calculadoras científicas já vêm com funções pre-programadas que possibilitam executar facilmente esses. No entanto, é importante saber como isto é feito. Para isso, leia os artigos citados nas referências 19 e 20.

 $<sup>^3\,\</sup>mbox{Veja}$ a explicação dada nas páginas 562-564 da referência 16 .

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> Para maiores esclarecimentos sobre a cor complementar, veja a explicação dada na página 504 da referência 16 ou na página 399 da referência 17.

Assim, os primeiros bafômetros, baseados em reações de óxido-redução, como os que envolvem oxidação com íons dicromato ou permanganato, foram substituídos por equipamentos mais sofisticados, na autuação de suspeitos e no provimento de provas legais.

Atualmente, três tipos de equipamentos estão disponíveis comercialmente: os descartáveis, os portáteis e os de uso forense. O princípio químico utilizado e a tecnologia agregada, refletidos no custo dos equipamentos, variam em função das necessidades das determinações (precisão e exatidão) e das condições em que serão realizadas (condições ambientais, tempo de resposta e recuperação do equipamento para a próxima análise, fornecimento de energia, etc.).

Os bafômetros descartáveis são construídos para indicar a presença de concentrações críticas, pré - definidas, de etanol no sangue. Os bafômetros deste tipo são geralmente empregados pelo cidadão comum para saber se está apto a dirigir segundo o código de transito local ou ainda em programas de reabilitação, quando a tolerância é zero.

A maior parte dos bafômetros portáteis, utilizados principalmente para a autuação de motoristas de automóveis pela autoridade policial baseia-se em medidas eletroquímicas, usando as chamadas células de combustível. Bafômetros baseados em medidas de condutividade elétrica usando materiais condutores ou medidas espectrofotométricas na região do infravermelho também podem ser utilizados. Estes têm se mostrado bastante úteis em análises usadas como provas legais, adaptando-se melhor às condições encontradas nos laboratórios [7 - 9].

#### Bafômetros descartáveis

O bafômetro descartável mais usado e de qualidade reconhecida por diversos órgãos reguladores utiliza a clássica reação de óxido-redução com íons dicromato, princípio a ser estudado no experimento proposto [8].

Os bafômetros à base de íons dicromato foram remodelados e, em sua nova versão, como mostrado na Figura 2, são construídos de forma que a solução ácida contendo dicromato permaneça selada numa ampola interna. Quando quebrada, esta solução entra em contado com cristais de sílica, formando um dispositivo cuja mudança de coloração (Figura 3) indica a presença etanol

no sangue, após entrar em contato com o ar expirado pelo usuário. Aplicam-se os mesmos princípios discutidos anteriormente.



Figura 2 - Modelo atual do bafômetro descartável baseado na reação com íons dicromato.



Figura 3 - Colorações apresentadas pelo bafômetro descartável baseado na reação com dicromato, na presença de diferentes concentrações de etanol.

Por outro lado, apesar do nome, vêm sendo desenvolvidos "bafômetros" que medem a concentração de etanol no sangue, através da saliva. Estes dispositivos envolvem um processo bioquímico de oxidação do álcool contido na saliva, através da enzima álcool-oxidase. Após saturar o "bafômetro" com saliva, deve-se esperar alguns minutos para obter-se o resultado. A concentração de etanol na saliva do usuário é estima através da comparação entre a coloração obtida no dispositivo e as de padrões correspondentes para diversas concentrações de etanol, como mostrado na Figura 4.

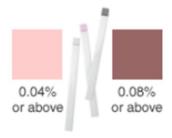


Figura 4 - Aspecto do "bafômetro" descartável baseado na reação da saliva com a enzima álcool-oxidase e as respectivas colorações indicadoras.

No entanto, por se tratar de um processo enzimático, condições adversas que possam alterar a atividade da enzima, como por exemplo a temperatura, afetam o desempenho deste dispositivo. Além disso, este tipo de "bafômetro" possui um tempo de validade de cerca de um ano. Estes pontos representam limitações em relação ao bafômetro descartável com dicromato, pouco afetado por estes fatores.

## Bafômetros com detecção no infravermelho

A região de infravermelho do espectro eletromagnético corresponde, aproximadamente, à faixa entre 0,78  $\mu m$  (780 nm) e 300  $\mu m$ . A espectroscopia no infravermelho permite identificar compostos orgânicos e inorgânicos, pois todas as moléculas, exceto algumas moléculas homonucleares, tais como  $O_2$  e  $N_2$ , absorvem radiação nesta região [17].

A faixa entre 2,5 e 15 μm é muito usada para a quantificação e a identificação de compostos orgânicos, pois grupos como C=C, C-H, O-H, etc., absorvem radiação nesse intervalo de comprimento de onda. Nesta faixa, a energia absorvida não é suficiente para provocar transições eletrônicas nos átomos, mas produz transições rotacionais e vibracionais, fazendo com que as ligações entre os átomos nos diferentes grupos presentes nas moléculas sejam perturbadas.

Cada grupo absorve radiação numa pequena faixa de comprimento de onda característico, de forma que, observando-se a absorção de radiação pelas moléculas nesta região do espectro, é possível verificar-se a existência desses grupamentos moleculares. Assim, fazendo uma varredura em diversos comprimentos de onda, obtémse uma conjunto de sinais de absorção característicos da molécula estudada, permitindo que ela seja identificada, por comparação com espectros de moléculas conhecidas [16, 17].

Os bafômetros com detecção no infravermelho (Figura 5) começaram a aparecer no fim da década de 1970 [5] e a idéia era a de monitorar a absorção do ar expirado, contendo vapores de etanol, num único comprimento de onda. Este comprimento de onda, escolhido cuidadosamente, deveria ser suficiente para permitir a detecção de etanol e determinação inequívoca de sua concentração presente no ar amostrado, sem a interferência de outros gases contidos

no ar expirado. Na prática, a seleção do comprimento de onda a ser analisado mostrou-se mais difícil do que esperado.





Figura 5 - Bafômetro de mesa, com detecção no infravermelho. O bafômetro da foto maior possui dispositivos de infravermelho e celas de combustível, acoplados.

A presença de vapor de água, inviabiliza o monitoramento da absorção do grupo O-H, característico da função álcool, que seria o mais intuitivo. Além disso, o monitoramento do estiramento (simétrico) das ligações C-H, em 3,39 μm, mostrou-se inviável devido principalmente à interferência da acetona, presente no ar expirado em função de processos metabólicos. Assim, é necessário realizar leituras também em 3,48 µm, correspondente ao estiramento (assimétrico) das ligações C-H para corrigir as leituras, o que pode ser feito com sucesso até uma determinada concentração de acetona. Acima dos níveis aceitáveis, os equipamentos que utilizam este sistema abortam a medida e relatam que esta não pode ser completada devido à presença de interferentes. Leituras num terceiro comprimento de onda (3,80 µm), onde não ocorre absorção característica destas espécies químicas, devem também ser realizadas, para servir como referência para a absorção observada nos outros comprimentos de onda [4].

Uma alternativa seria realizar as determinações em 9,5 µm, comprimento de onda correspondente ao estiramento da ligação C-O. Porém, neste caso, os interferentes em potencial não encontram-se nos gases usualmente presentes no ar expirado pelos seres humanos, mas poderiam vir de contaminações com outras substâncias orgânicas voláteis com que tivemos contato [13]. Desta forma, as determinações feitas em 2 comprimentos de onda, corrigindo-se o efeito da acetona, parecem ser a melhor alternativa e continuam a ser utilizadas nos equipamentos comerciais [5, 13].

O sistema óptico destes equipamentos, esquematizado na Figura 6, é relativamente simples. A fonte de IV (1) emite a radiação que irá interagir com o ar expirado e introduzido numa câmara do instrumento (2). O feixe de radiação que interage com a amostra de ar é focalizado, através de uma lente (3), sobre um dispositivo - do tipo

"chopper" - contendo filtros de radiação apropriados (4), que têm a função de selecionar os comprimentos de onda a serem focalizados no fotodetector (5), responsável por transformar os pulsos de radiação incidentes sinais elétricos. Esses sinais elétricos são então enviados a um microprocesador (6), que os interpreta e emite o resultado da análise.

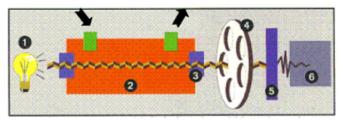


Figura 6 - Esquema do sistema óptico dos bafômetros com detecção no infravermelho. A entrada e a saída do ar expirado na câmara onde ocorre a atenuação do feixe luminoso estão indicadas pelas setas.

A maior vantagem no uso desses bafômetros está na possibilidade de obter resultados em tempo real. Porém, o custo relativo envolvido na produção do equipamento, para o uso no local das nas autuações, é alto. Nesta situação é pouco viável construir bafômetros com detecção em vários comprimentos de onda, pois há a necessidade de se usar uma fonte de tensão externa que seja capaz de suprir o sistema opto-eletrônico. Além disso, a resposta obtida em baixas concentrações de etanol não é linear e requer cuidados adicionais [7,9]. Porém, este tipo de equipamento tem sido extensivamente avaliado e vem sendo adotado em diversos países em que os códigos de trânsito são bastante severos, como Suécia, a Noruega e a Inglaterra [4 - 6].

## Bafômetros baseados em celas de combustível

Grande parte dos bafômetros portáteis (Figura 7) disponíveis comercialmente realizam a determinação da concentração de etanol presente no ar expirado usando celas de combustível.

As células de combustível ou células de energia são, simplificadamente, baterias capazes de funcionar sem interrupções. Estes dispositivos produzem uma corrente elétrica (contínua) como resultado de reações eletroquímicas que envolvem o consumo de combustível gasoso, compatível com os eletrodos metálicos da célula.





Figura 7 - Bafômetro com sistema de detecção baseado na cela de combustível e uma demonstração do seu uso.

A exemplo das pilhas, que são as celas eletroquímicas mais comuns, as celas de combustível são constituídas por um cátodo e um ânodo e por um eletrólito responsável pelo transporte de elétrons entre os eletrodos. Na cela, o combustível é o gás hidrogênio. A reação que ocorre no ânodo, portanto, consome hidrogênio, produzindo dois elétrons por molécula de H2 oxidada. Estes elétrons são transportados através do eletrólito, que pode ser um líquido, um polímero condutor ou um sólido, até o cátodo onde ocorre redução do O2 do ar atmosférico. Quando o eletrólito utilizado é uma solução ácida, as semi-reações da cela são:

Reação anódica:  $H_2+H_2O \rightarrow 2H_3O^+ + 2e^-$ Reação Catódica:  $^4H_3O^+ + 4e^- + O_2 \rightarrow 6H_2O$ 

O eletrólito utilizado e a temperatura de operação da cela são parâmetros importantes, pois estes são os critérios utilizados para classificar as celas de combustível em tipos. As reações de oxidação e redução que acontecem nas células de combustível, ocorrem na interface eletrodo/ eletrólito e são catalisadas na superfície dos eletrodos. O fluxo de elétrons gerado nestas reações é responsável pela corrente elétrica produzida. A corrente gerada pode ser aumentada utilizado-se eletrodos especiais: os eletrodos de difusão gasosa. Estes eletrodos são permeáveis aos gases reagentes e fazem com que um número maior de reações aconteça, num determinado intervalo de tempo.

Devido a estas características, o desenvolvimento de células de combustível tem motivado diversas outras pesquisas que têm como objetivo a substituição dos motores que utilizam combustíveis fósseis, por motores que utilizem esta tecnologia. Motores baseados em celas de combustível poderiam ser usados para produzir eletricidade de uma maneira mais ecológica e eficiente, praticamente sem emissão de substâncias tóxicas. Uma ótima revisão sobre o assunto, recentemente publicada,

pode ser encontrada na literatura [21].

Nos bafômetros baseados nas celas de combustível, os vapores de etanol soprados pelo usuário servem como combustível, provavelmente produzindo ácido acético. A corrente gerada é proporcional à concentração de etanol na cela. A oxidação de cada molécula de etanol libera dois elétrons e um íon H<sup>+</sup>. Estes íons migram para o outro eletrodo, através de um eletrólito constituído por uma solução ácida, e reagem com o oxigênio atmosférico para formar água, consumindo um elétron por molécula formada. Neste tipo de cela de combustível, conhecido como cela de baixa temperatura de operação, os eletrodos de difusão gasosa são construídos usando platina finamente dividida, devido à elevada porosidade obtida e a seu desempenho como catalisador destas reações [7,21].

Os bafômetros baseados em celas de combustível começaram a ser comercializados no meio da década de 1970 e vêm sendo continuamente aprimorados. Os desenvolvimentos mais recentes melhoraram a precisão do equipamento, reduziram efeitos residuais entre as análises (efeitos de memória) e aumentaram a eficiência dos equipamentos, em termos do número de análises por hora. Além disso, estudos realizados na década de 1990, mostraram que as medidas realizadas com bafômetros baseados em celas de combustível são pouco afetadas pela presença de outras substâncias, potencialmente interferentes, e geralmente presentes no ar expirado. Este tipo de bafômetro pode ser encontrado em diversos modelos e vem e sendo usado no Brasil. Maiores detalhes sobre estes desenvolvimentos podem ser obtidos nos endereços eletrônicos contidos no ítem "Para saber mais...". Uma alternativa que está se tornando popular nos Estados Unidos são os bafômetros acionados com moedas (Figura 9), que permite ao usuário testar sua condição física antes de se por a dirigir um veículo.



Figura 9 - Bafômetro de cela de combustível acionado por moedas.

No entanto, muitos usuários sentiam-se desconfortáveis ao terem que assoprar através dos canudos usados neste modelos. Isto motivou o desenvolvimento de bafômetros "passivos", que possuem uma aparência bastante peculiar (Figura10).

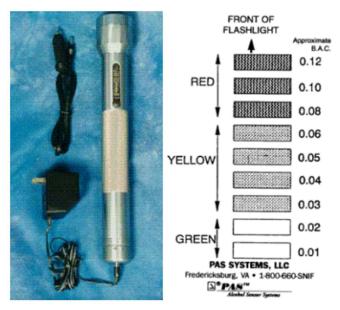


Figura 10 - Bafômetro a cela de combustível que dispensa o uso de canudos e outros dispositivos de higiene questionáveis.

### O experimento

Neste experimento, a determinação da concentração de etanol em solução será feita de forma indireta pois nem o etanol nem o ácido acético produzido absorvem radiação na região visível do espectro. As leituras espectrofotométricas serão feitas em 440 nm. Este comprimento de onda corresponde ao ponto máximo de absorção de luz pelo dicromato, de forma que estaremos na verdade medindo a absorção do dicromato restante na solução, após sua reação com o etanol. Entretanto, para facilitar os cálculos, pode-se associar a absorvância lida com a concentração de etanol a ser determinada, de modo que a relação linear observada entre as quantidades de álcool adicionados ao meio reagente e a absorvância medida dos íons dicromato que permanecem sem reagir poderá ser empregada determinar a concentrações desconhecidas de etanol.

#### Material

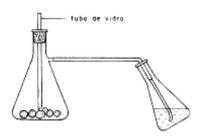
Para a realização deste experimento é imprescindível a existência de um espectrofotômetro ou colorímetro, que permita a realização de medidas de absorvância ou transmitância em 440 nm.

Os alunos podem ser agrupados segundo a disponibilidade dos aparelhos ou do material para a realização do experimento. No entanto, recomenda-se que cada grupo de dois alunos realize o experimento, compartilhando os seus dados para o cálculo da curva de calibração. Segundo nossa conveniência, o experimento foi projetado para que 6 alunos (3 grupos de 2 alunos) coletem estes dados conjuntamente. - Ver o procedimento experimental proposto.

Cada conjunto de 6 alunos, necessitará do seguinte material para obter a sua curva de calibração:

- uma pipeta volumétrica de 25 mL (para a solução de dicromato);
- uma pipeta graduada de 10 mL (para o nitrato de prata);
- uma pipeta graduada de 10 mL (para a solução etanólica a 1% (v/v))
- 3 pêras, que de preferência se ajustem bem às pipetas acima;
- uma proveta de 25 mL;
- 8 cubetas plásticas;
- chumaços de algodão;
- 3 erlenmayers de 125 mL;
- 5 béqueres com capacidade para 100 mL;
- 8 bastões de vidro pequenos;
- 2 pipetas Pasteur;
- 3 sistemas do tipo "pulmão"

Para montar s sistema tipo "pulmão", segundo o esquema abaixo, usar: um kitassato de 125 mL, tubos de vidro de aproximadamente 5 mm de diâmetro, borracha látex de aproximadamente 7mm de diâmetro interno (látex nº 203 ou 204), rolha com furo, pipeta Pasteur.



#### Reagentes

Antes de iniciar a preparação dos experimentos verifique se encontram-se disponíveis as seguintes soluçoes e reagentes:

- Dicromato de potássio (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>);
- Ácido sulfúrico concentrado (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>);
- Nitrato de prata (AgNO<sub>3</sub>);
- Etanol absoluto (álcool etílico), min. 99,5% (v/v);
- Água destilada, para o preparo das soluções.

Para cada grupo de 24 alunos é necessário preparar:

- a. 1litro de solução de dicromato de potássio em H2SO4 (1+1) v/v: Pesar (3,10 ± 0,01)g de dicromato de potássio e dissolver com 200 mL de água destilada. Transferir quantitativamente para um balão volumétrico de 1L. Colocar o balão em banho de gelo e adicionar, lentamente e com agitação periódica, 500 mL de ácido sulfúrico concentrado. Deixar resfriar e completar o volume. Anotar no frasco a massa pesada.
- b. 100 mL de uma solução de nitrato de prata 0,1 mol/L: Pesar 1,70 g do sal e dissolver em 25 mL de água. Transferir quantitativamente para um balão de 100 mL. Completar o volume com água destilada.
- c. 100 mL de uma solução 1% (v/v) de etanol: Pipetar 1,00 mL de etanol absoluto para um balão volumétrico de 50 mL. Completar o volume com água destilada.
- d. Amostras: Preparar 3 amostras, pipetando respectivamente 2,0; 3,0 e 4,0 mL de etanol absoluto para balões volumétricos de 100mL. Completar o volume com água destilada. Identificar as soluções como A, B e C.
- e. Frascos ou bombonas plásticas, devidamente rotulados, para coletar os resíduos da solução ácida contendo cromo.

#### Segurança

Este experimento envolve o uso de uma solução fortemente ácida, contendo dicromato de potássio. O dicromato de potássio é um produto tóxico. Além disso, seu descarte requer tratamento especial. Os resíduos da solução ácida contendo cromo devem ser recolhidos em bombonas plásticas, para posterior tratamento e descarte.

Evite o contato de qualquer das soluções utilizadas neste experimento com a pele. Estas soluções produzem queimaduras. Além disso, as queimaduras com solução de nitrato de prata produzem manchas escuras na pele que demoram a sair.

Neste experimento a solução de dicromato de potássio

(produto tóxico) foi preparada usando ácido sulfúrico em concentração elevada (1+1 v/v). Tenha cuidado ao manipular esta solução. Use sempre o bulbo de borracha para pipeta - la. Em caso de contato com a pele, lavar o local com água em abundância. Use óculos de segurança.

Observe sempre as normas de segurança de seu laboratório, especialmente aquelas destacadas pelo seu professor. Em caso de dúvida, consulte-o, bem como a literatura especializada, e as informações sobre a segurança no laboratório químico disponibilizadas em outros artigos deste site.

## O procedimento experimental

### Parte I - Preparação da curva de calibração

Nesta etapa, 3 grupos de 2 alunos devem preparar uma única curva de calibração. A curva de calibração deve ser preparada em béqueres, correspondente às soluções de I a V, na ordem apresentada e volumes descritos na Tabela 1.

Tabela 1. Soluções a serem preparadas para a obtenção da curva de calibração

Solução	Solução de $K_2Cr_2O_7$ em $H_2SO_4$ (1+1) $v/v$ / (mL)	Solução de AgNO <sub>3</sub> 0,1 mol/L /(mL)	Água destilada /(mL)	Solução alcóolica a 1% (v/v) / (mL)
Ι	25,0	2,5	22,5	zero
II	25,0	2,5	22,0	0,5
III	25,0	2,5	21,5	1,0
IV	25,0	2,5	21,0	1,5
V	25,0	2,5	20,5	2,0

#### Cuidados:

- Use sempre o bulbo de borracha para pipetar as soluções!
- A solução de dicromato de potássio deve ser adicionada usando a pipeta volumétrica, de 25 mL.
- A solução de nitrato de prata deve ser adicionada usando a pipeta graduada, de 10 mL.
- O volume de água a ser adicionado deve ser medido com a proveta de 25 mL.
- A solução alcóolica deve ser adicionada com a pipeta graduada, após uma lavagem inicial etanol.
- Cada reagente deve ser adicionado sempre pela mesma pessoa.
- Na dúvida, consulte o professor.

Misturar bem todas as soluções, usando o pequeno bastão de vidro contido em cada béquer. Não trocar os bastões de solução. Esperar 10 minutos, transferir um pouco das soluções de I a V para cubetas e realizar a leitura em 440 nm, usando água destilada como branco. Anotar as absorvâncias para construir a curva de calibração.

#### Atenção:

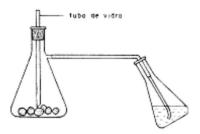
Neste experimento a solução de dicromato de potássio (produto tóxico) foi preparada usando ácido sulfúrico em concentração elevada (1+1 v/v). Tenha cuidado ao manipular esta solução. Use sempre o bulbo de borracha para pipetá - la. Em caso de contato com a pele, lavar o local com água em abundância. Se ingerida, procure assistência médica, com urgência.

Os resíduos gerados neste experimento devem ser descartados em frascos apropriados, disponíveis nas capelas, para tratamento posterior. Nunca descarte as soluções na pia. Em caso de dúvida consulte o professor.

## Parte II - Determinação da concentração de etanol na amostra.

Cada dupla deve fazer um experimento para determinar a concentração da sua amostra. Preparar, em um erlenmeyer de 125 mL, uma solução exatamente igual à solução I do item anterior.

A seguir, cada dupla deve montar o seguinte sistema, com a vidraria disponível sobre a sua bancada:



Para tal, coloque chumaços de algodão no fundo do kitassato, adicione 15 mL da amostra sobre o algodão, umedecendo - o, e tampe o sistema em seguida. Coloque a ponta contendo da mangueira, com a pipeta de vidro imersa na solução contida no erlenmeyer. Um dos componentes da cada dupla deve inspirar profundamente e assoprar sobre o canudo de forma lenta e constante, pelo maior tempo que puder. Esperar 10 minutos, transferir

um pouco da solução do erlenmeyer para uma cubeta e realizar a leitura em 440 nm. Anotar a absorvância lida.

Se apenas um sistema do tipo "pulmão" estiver disponível na bancada para várias duplas de alunos, deve-se trocar sempre o algodão embebido com a solução problema por um novo, antes de usá-lo.

### Tratamento dos resíduos

O procedimento básico consiste em reduzir o Cr(VI), contido nos resíduos da solução de dicromato de potássio que não reagiu, a Cr(III) e precipita-lo como seu hidróxido. Isto pode ser feito empregando-se o metabissulfito de sódio como agente redutor de cromo [22]. Esta redução deve ser feita em meio ácido e é possível aproveitar a acidez da solução residual. Porém, a acidez muito elevada dos resíduos gerados neste experimento representa um inconveniente, devido a necessidade de neutralizar a solução contendo Cr(III) para a obtenção do precipitado. A neutralização final, após a redução do cromo, pode ser feita também com hidróxido de sódio ou ainda com hidróxido de magnésio, com a consequente precipitação de Cr(OH)<sub>3</sub>. Aparentemente, o uso de hidróxido de magnésio nesta etapa facilita a recuperação do hidróxido de cromo(III), que depois de filtrado deve ser coletado e descartado apropriadamente, como substância não oxidante [22]. A solução restante, após verificar se o pH está ao redor de 7, pode ser descartada na pia, com grande quantidade de água.

Alternativamente, ferro metálico em pó ou cloreto de Fe(II) podem ser usado como agente redutor do cromo(VI). A utilização de ferro metálico deve ser feita cuidadosamente, pois há liberação de hidrogênio, que é altamente explosivo. Neste caso, não trabalhe em local no qual haja chamas acesas!

#### Reagentes e material

Antes de iniciar o tratamento dos resíduos, verifique se estão disponíveis os seguintes reagentes e soluções:

- Ferro metálico em pós ou FeCl<sub>2</sub>;
- Solução comercial concentrada de NaOH ou solução de hidróxido de sódio (1+1 m/v);
- Papel indicador;
- Papel de filtro;

- Solução de HCl (1+2 v/v);
- Vidraria compatível com o volume de resíduo a ser tratado.

### Procedimento

**Atenção:** trabalhe em capela com boa ventilação, usando luvas e óculos de segurança!

- Adicionar pequenas porções de ferro metálico em pó ou FeCl<sub>2</sub>, lentamente e com agitação, à solução contendo resíduos de Cr(VI), mantida em banho de gelo, até que a solução fique azul. Adicionar um pequeno excesso para garantir que todo o cromo foi reduzido
- Adicionar em seguida a solução comercial concentrada de NaOH, lentamente. Verificar periodicamente qual o pH da solução, usando o papel indicador, até obter pH 14.
- 3. Filtrar o precipitado lentamente e acertar o pH da solução filtrada para 7, com auxílio da solução de HCl (1+2 v/v) .
- 4. Descartar a solução filtrada na pia, com grande quantidade de água. Secar o sólido filtrado e envia-lo para descarte como resíduo de metal tóxico.

#### Para saber mais...

Sites de fabricantes, com informações sobre os bafômetros disponíveis no mercado e princípios de funcionamento.

http://www.intox.com/ http://www.breathscan.com http://www.alcoholtest.com/histbaa.htm

### Proposta para relatório

# UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPIINAS INSTITUTO DE QUÍMICA

RELATORIO	
Simulação de um Bafômetro	
3	
Nome:	RA·

#### **Dados:**

Volume final das soluções da curva de calibração: 50,0 mL Massa molar relativa do K2Cr2O7 = 294,19 g/mol. Massa molar relativa do íon Cr2O72- = 215,95 g/mol. Massa molar relativa do C2H5OH = 46,07 g/mol. Densidade do etanol absoluto = 0,79 g/cm3

#### Dados da curva de calibração:

- Apresente todos os cálculos!!!
- Use regressão linear para obter a equação da curva de calibração.

Volume da solução etanólica 1% (v/v) adicionada/ (mL)	Etanol adicionado / (mg)	Concentração de etanol na solução / (g/L)	Concentração de etanol na solução / (g/L)
0	-	-	-
0,5	-	-	-
1,0	-	-	-
1,5	-	-	-
2,0	-	-	-

#### Gráfico da curva de calibração:

Equação da reta da curva de calibração:

Coeficiente de correlação:

#### Determinação da concentração de etanol na amostra:

Absorvância lida:

Identificação da amostra:

Reação química envolvida:

#### Calcule:

- A concentração de etanol na amostra expirada no seu experimento, em g/L;
- Aconcentração de íons dicromato que NÃO reagiram no seu experimento, em mol/L. Apresente os cálculos.

#### Perguntas:

- 1- Explique porque, após a reação do etanol com os íons Cr(VI), a solução fica esverdeada.
- 2 -Note que o volume de água adicionado a todas as soluções, tanto da curva de calibração quanto para a determinação da solução problema, resultam num volume final de 50,0 mL. Explique o porque deste procedimento!

### Referências

- **1.** Lovell, W.S., "Breath tests for determining alcohol in the blood". Science, 1972, 178: 264-272.
- 2. Hore, B.D., "Alcohol Dependence" (Chapter 9), Butterwoth & Co. LTd., Boston, 1976.
- 3. Mirabete, J. F., "Manual de Direito Penal. Parte Geral: Arts 10 a 120 da CP" (vol.1), 15a ediçao revisada e atualizada até dez./1998. Editora Atlas, São Paulo, 1999, pp. 220-223.
- 4. Jones, A.W.; Beylich, K.M.; Bjorneboe, A.; Ingum, J.; Morland, J., "Measuring ethanol in blood and breath for legal purposes: variability between laboratories and between breath-test instruments". Clin. Chem., 1992, 38:743-747.
- 5. Jones, A.W.; Andersson, L.; Berglund, K., "Interfering substances identified in the breath of drinking drivers with Intoxilyzer 5000S". J. Anal. Toxicol., 1996, 20:522-527.
- Trafford, D. J. H.; Makin, H. L. J., "Breath-alcohol concentration may not always reflect the concentration of alcohol in blood". J. Anal. Toxicol.,1994, 18, 225-228.
- 7. Intoximeters Inc., 1994-1995. "Fuel cell technology applied to alcohol breath testing", http://www.intox.com
- **8. Breathscan Alcohol Breath Tester.** "Alcohol Testing", http://www.breathscan.com/
- **9. CMI on line.**" History of Breath Alcohol Analysis", http://www.alcoholtest.com/
- **10. Labianca, D.A.**, "The chemical basis of the breathalyzer: a critical analysis", J. Chem. Educ., 1990, 67: 259-261.
- **11.** Labianca, D.A., "Estimation of blood-alcohol concentration", J. Chem. Educ., 1992, 69: 628 632.
- **12. Timmer, W.C.**, "An experiment in Foresic Chemistry". J. Chem Educ., 1986, 63:897-898.
- 13. Labianca, D.A., "How specific for ethanol is breath-

- alcohol analysis based on adsorption of IR radiation at 9.5 mm?", J. Anal. Toxicol., 1992, 16:404-405.
- **14. Treptow, R.S.,** "Determination of alcohol in breath for law enforcement". J. Chem. Educ.,1974, 51:651.
- 15. Pavia, D. L.; Lapman, G. M.; Kriz Jr., G. S., "Introduction to organic laboratory techniques: a contemporary approach." 2nd edition, Saunders College Publishing, Orlando, 1982, pp.191-196.
- **16. Skoog, D. A.; West, D. M.; Holler, F. J.**, "Fundamentals in Analytical Chemistry", 7th edition. Saunders College Publishing, Orlando, 1996.
- **17. Christian. G. D.**, "Analytical Chemistry", 5th edition. John Wiley & Sons, Inc., New York, 1994.
- **18. de Andrade, J.C.; Custódio, R.; Kubota, L.**, "Leis dos processos de absorção de radiação", http://www.chemkeys.com
- **19.** Custódio, R.; de Andrade, J.C.; Augusto, F., "O ajuste de funções matemáticas a dados experimentais". Quím. Nova, 1997, 20:219-225.
- **20. Pimentel, M. F.; Barros Neto, B.**, "Calibração: Uma revisão para químicos analíticos". Quím. Nova, 1996, 19:268-277.
- **21.** Wendt, H.; Gotz, M.; Linardi, M., "Tecnologia de células a combustível", Quím. Nova, 2000, 23:538-546.
- **22.** Lunn, G.; Sansone, E.B., "A laboratory procedure for the reduction of chromium(VI) to chromium(III)". J. Chem. Educ., 1989, 66(5), 443 445.