

Aula 6

MÉTODOS ELETROANALÍTICOS – PARTE I

META

Apresentar os fundamentos da química eletroanalítica;
apresentar as células eletroquímicas;
apresentar os fundamentos de potenciais em células eletroanalíticas;
apresentar os fundamentos da potenciometria.

OBJETIVOS

Ao final desta aula, o aluno deverá:
definir os princípios da química eletroanalítica;
definir e classificar as células eletroquímicas;
definir os potenciais em células eletroquímicas;
analisar o efeito da concentração nas células eletroquímicas;
definir os princípios da potenciometria;
definir e classificar os eletrodos.

PRÉ-REQUISITOS

Saber os fundamentos de eletroquímica.

INTRODUÇÃO

Na aula anterior foram introduzidos os conceitos da espectrometria de massas. Foram abordados assuntos relacionados aos conceitos e princípios da técnica, a instrumentação, a aplicação e a interpretação de resultados.

Nesta aula será definido o princípio da química eletroanalítica, conceituado e classificado as células eletroquímicas e como representá-la. Por fim, serão apresentados os fundamentos da potenciometria e definido e classificado os eletrodos.

Ao final desta aula, você deverá saber definir química eletroanalítica, distinguir entre uma célula galvânica e eletrolítica. Você será capaz de representar uma célula eletroquímica e, por fim, compreender os princípios da potenciometria.

INTRODUÇÃO À QUÍMICA ELETOANALÍTICA

Os métodos eletroanalíticos se baseiam em reações de oxidação-redução. Esses métodos incluem a potenciometria, a voltametria e a condutimetria. Os fundamentos eletroquímicos necessários para a compreensão dos princípios desses procedimentos são apresentados nas aulas 5 e 6.

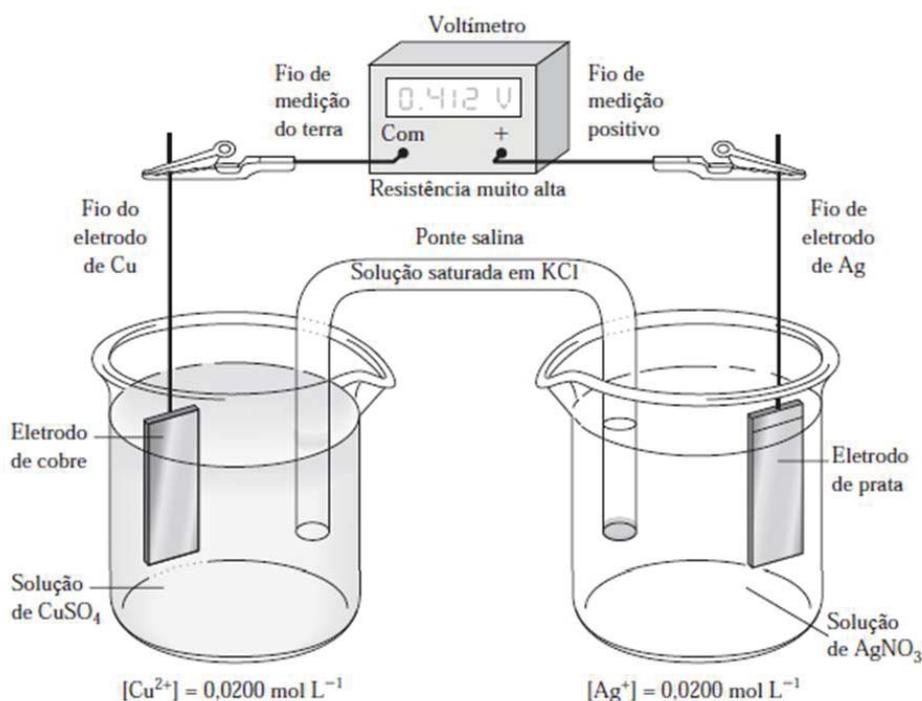
CÉLULAS ELETROQUÍMICAS.

Antes de iniciar o estudo das células eletroquímicas vamos lembrar acerca de oxidação e redução. As reações de oxidação e redução envolvem transferências de elétrons de uma espécie molecular ou iônica para outra. Os dois processos ocorrem simultaneamente e não podem coexistir independentemente. A redução ocorre quando uma espécie ganha elétrons enquanto a oxidação ocorre quando uma espécie perde elétrons. Uma reação de oxidação-redução envolve a reação de um redutor com um oxidante. O redutor ou agente redutor é o reagente que perde elétrons e então é oxidado. O oxidante ou agente oxidante ganha elétrons e então é reduzido.

Uma célula eletroquímica consiste em dois condutores chamados eletrodo, cada um deles imerso em uma solução eletrolítica. Na maioria das células, as soluções nas quais os eletrodos estão imersos são diferentes e precisam ser mantidas separadas para evitar a reação direta entre os reagentes. Isso pode ser evitado com o uso de uma ponte salina entre as soluções. A condução de corrente elétrica é feita por migração dos íons constituintes da ponte salina de uma solução para outra.

Para entender melhor vamos considerar a célula eletroquímica ilustrada na Figura 1. Observando a figura notamos que lâminas de cobre e zinco metálico ficam em contato com as soluções de seus respectivos íons, e essas lâminas, chamadas eletrodos, são ligadas através de um fio condutor.

Essa combinação resulta numa célula eletroquímica. Os elétrons fluem do eletrodo de zinco para o eletrodo de cobre. O fluxo de elétrons de uma semi-célula a outra provocaria uma região com falta e outra com excesso de cargas negativas. A ponte salina, constituída por um sal como KCl ou KNO_3 , permite a movimentação de íons entre as semi-células e garante a eletroneutralidade do sistema.

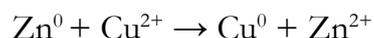


Célula galvânica típica com ponte salina.

(Fonte: SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. Fundamentos de Química Analítica. Tradução da 8ª edição Americana. Ed. Thomson; São Paulo, 2007. Página 468.)

CÁTODOS E ÂNODOS

Os eletrodos recebem nomes especiais: aquele onde ocorre a oxidação é denominado de ânodo e onde ocorre a redução é o catodo. No nosso exemplo o eletrodo de zinco é o ânodo e o de cobre o catodo. A equação que representa a reação de oxidação-redução é



TIPOS DE CÉLULAS ELETROQUÍMICAS

As células eletroquímicas podem ser galvânicas ou eletrolíticas. Elas podem ser também classificadas em reversíveis e irreversíveis.

A célula galvânica ocorre uma reação de oxidação redução espontânea que pode produzir trabalho útil, como fornecer energia para uma calculadora eletrônica. Elas armazenam energia elétrica. As baterias são formadas de

varias dessas células conectadas em série. O sistema mostrado na Figura 1 é uma típica célula galvânica.

Uma célula eletrolítica, em contraste com a célula galvânica, requer uma fonte externa de energia elétrica para operação. Se fornecermos energia elétrica ao sistema da Figura 1 por meio de uma fonte externa aos eletrodos, forçaremos a reação inversa: $\text{Cu}^0 + \text{Zn}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^0 + \text{Cu}^{2+}$ e daí teríamos o processo denominado de eletrólise e, neste caso teríamos uma célula eletrolítica.

A célula reversível ocorre quando a inversão da corrente reverte a reação da célula. Uma célula irreversível, a inversão da corrente provoca a ocorrência de uma semi-reação diferente em um ou ambos os eletrodos. A bateria dos automóveis (bateria de chumbo ácido) é um exemplo de uma série de células reversíveis.

REPRESENTAÇÃO DE UMA CÉLULA ELETROQUÍMICA

Por conversão (IUPAC), considerando o exemplo da Figura 1, a célula eletroquímica é escrita da seguinte forma:



onde / indica o limite entre as fases ou interface a qual o potencial se desenvolve e // representa a ponte salina.

POTENCIAIS EM CÉLULAS ELETROANALÍTICAS

Ainda considerando a célula da Figura 1, se as concentrações de Zn^{2+} e de Cu^{2+} nos copos fossem $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ leríamos no voltímetro 1,10 Volts e essa voltagem iria variar conforme a concentração dos íons em solução. Esse valor é o potencial da célula que é uma medida da capacidade do reagente (no estado sólido ou líquido) em ser reduzido ou oxidado.

POTENCIAIS DE ELETRODO

Os potenciais de eletrodo são medidos em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio (SHE) também conhecido como o eletrodo normal de hidrogênio (NHE). Este consiste de um fio de platina imerso em uma solução iônica de hidrogênio de atividade unitária onde se borbulha gás hidrogênio a pressão de 1 atm. O SHE é representado como: $\text{Pt}^0(\text{s})/\text{H}_2(\text{f} = 1 \text{ atm, gas}), \text{H}^+(\text{a} = 1, \text{ aquosa})$. Neste contexto, a meia reação que ocorre é $2 \text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$ cujo o potencial é 0,000 V. Um potencial de eletrodo

é definido como o potencial de uma célula na qual o eletrodo em questão é aquele do lado direito e o SHE é o da esquerda.

Trabalhando em condições padrão, com soluções na concentração 1 mol L^{-1} , o potencial será denominado de potencial padrão da célula, simbolizada por E°_{cel} . O valor de E°_{cel} pode ser considerado como a soma algébrica dos potenciais padrão de cada semi-reação.

Para o sistema representado na Figura 1, os potenciais de eletrodo serão dados pela equação 01:

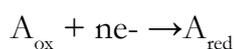
$$E^{\circ}_{\text{cel}} = E_{\text{Cu}} - E_{\text{zn}} \quad (01)$$

EFEITO DA CONCENTRAÇÃO: A EQUAÇÃO DE NERNST

O potencial padrão de um eletrodo (E°) é o potencial que é estabelecido quando todos os constituintes existem em seus estados padrões (isto é, atividade unitária para todas as espécies dissolvidas). O potencial do eletrodo será, portanto diferente quando os constituintes da oxiredução (redox) não estão em seus estados padrões.

Nernst foi o primeiro pesquisador a estabelecer uma teoria para explicar o aparecimento da diferença de potencial nos eletrodos. Através de raciocínios termodinâmicos, ele deduziu uma equação que permite calcular a diferença de potencial existente entre um metal e uma solução aquosa de um de seus sais, isto é, o potencial E do eletrodo. Sendo assim, chegou a equação de Nernst que é usada para calcular o potencial de eletrodo para atividades diferentes das condições padrões das espécies redox.

Para isso vamos considerar a meia reação geral:



A equação de Nernst é:

$$E = E^{\circ} - (RT/nF) \ln aA_{\text{red}} / aA_{\text{ox}} \quad (02)$$

onde: E = potencial (em volts) de eletrodo contra SHE;

E° = potencial padrão do eletrodo (obtido em tabela)

R = constante universal dos gases ($8,3145 \text{ Joules/ (K mol)}$);

T = temperatura absoluta em Kelvin;

n = número de elétrons envolvidos na estequiometria da reação;

F = constante de Faraday ($96.485,309 \text{ Coulombs}$);

A = atividade das espécies consideradas.

A 25°C , substituindo as várias constantes numéricas e transformando logaritmo neperiano em decimal resulta na seguinte equação 03:

$$E = E^0 - (0,0592/nF) \log aA_{\text{red}} / aA_{\text{ox}} \quad (03)$$

Em unidades de concentração ela se torna:

$$E = E^0 - (RT/nF) \ln [A_{\text{red}}] / [aA_{\text{ox}}] \quad (04)$$

A equação de Nernst pode ser utilizada para calcular tanto o potencial de eletrodos individuais como a diferença de potencial em uma célula (ou pilha). Em geral, é mais conveniente aplicar a equação de Nernst para um eletrodo de cada vez.

POTENCIOMETRIA

INTRODUÇÃO À POTENCIOMETRIA

Os métodos potenciométricos de análise baseiam-se na medida do potencial de uma célula eletroquímica na ausência de uma quantidade apreciável de corrente. Esta medida é realizada com o auxílio de dois eletrodos imersos na solução em estudo, sendo que um recebe o nome de eletrodo de referencia e o outro eletrodo indicador. O instrumento utilizado para realizar esta medida é denominado potenciômetro (também pH) e normalmente permite que a medida seja feita na escala de milivolts (mV) ou pH.

O potencial de uma célula eletroquímica pode ser medido através da potenciometria direta, a qual permite relacionar o potencial com a atividade (ou a concentração) de uma espécie iônica ou através de uma titulação potenciométrica, que mede a variação do potencial da célula após cada adição de um titulante sobre a amostra.

CELA ELETROQUÍMICA

Uma cela (ou célula) eletroquímica é a combinação dos eletrodos com a solução contida em um recipiente. O seu potencial é dado pela diferença entre o potencial dos eletrodos indicadores e de referência mais o potencial de junção líquida, podendo ser representado por:

$$E_{\text{cel}} = E_{\text{ind}} - E_{\text{ref}} + E_{\text{jun}} \quad (05)$$

onde:

E_{cel} = potencial da cela eletroquímica

E_{ind} = potencial do eletrodo indicador

E_{ref} = potencial do eletrodo de referência

E_{jun} = potencial de junção líquida

O potencial de junção líquida é estabelecido na interface entre duas soluções de eletrólitos como consequência das diferentes mobilidades dos íons presentes nestas soluções. No caso de medidas potenciométricas, este potencial é mais comumente encontrado na junção do eletrodo de referência com a solução presente na cela. Assim, O potencial de junção líquida resulta de uma distribuição desigual de cátions e ânions junto à interface.

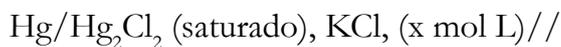
Os potenciais de cada eletrodo podem ser encontrados através da equação de Nernst, a qual estabelece uma relação entre o potencial e a atividade de uma espécie na solução. Existe uma relação linear entre o potencial de cela (E_{cel}) e o logaritmo da concentração de uma espécie da solução (ou sua atividade, se f não for mantido constante durante o experimento) é a base do método potenciométrico.

$$E_{\text{cel}} = E^* + \frac{0,05916}{n} \log[A^+] \quad (06)$$

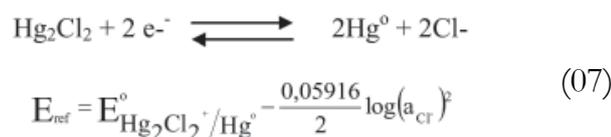
ELETRODO DE REFERÊNCIA

Um eletrodo de referência tem seu potencial conhecido, constante e completamente insensível, independentemente das propriedades da solução na qual está imerso. Os dois eletrodos mais comumente empregados como referência são os de calomelano e prata/cloreto de prata.

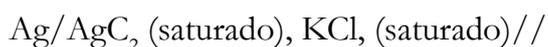
O eletrodo de calomelano pode ser representado como:



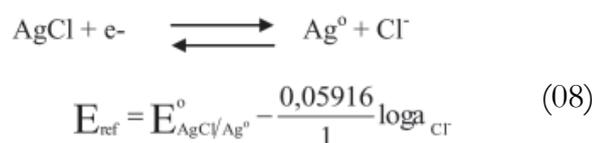
A semi-reação e a equação de Nernst podem ser escritos como:



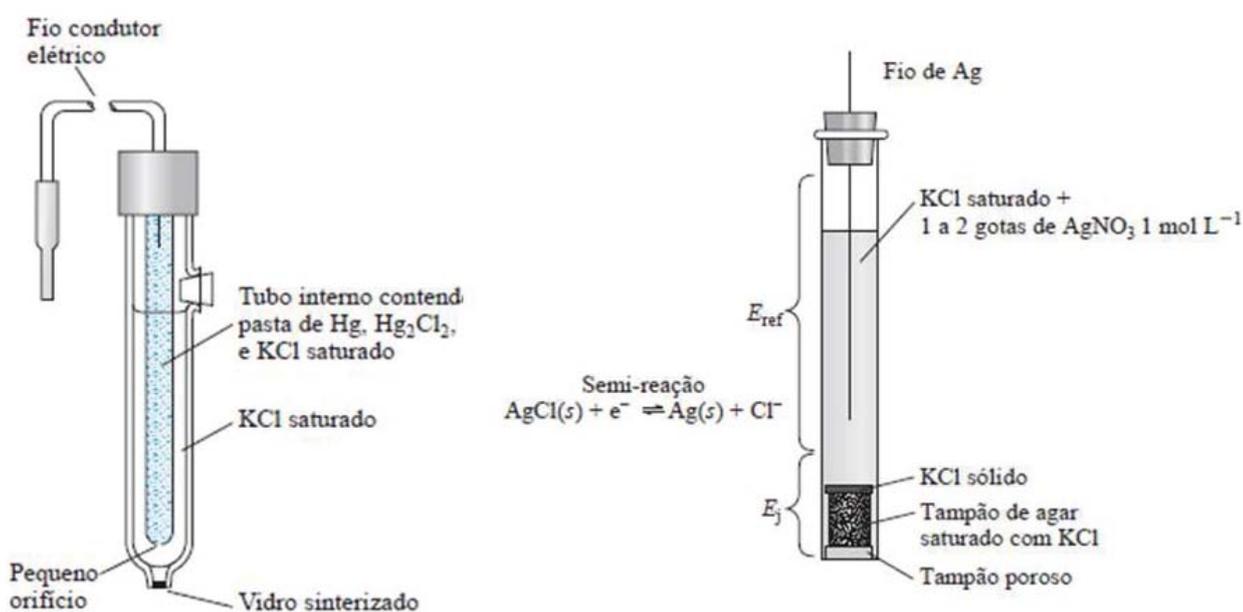
O eletrodo de Prata/cloreto de prata pode ser representado como:



A semi-reação e a equação de Nernst podem ser escritos como:



Como podemos perceber ambos os eletrodos respondem à atividade (ou à concentração) de cloreto (a_{Cl^-}). Como a atividade dos íons cloreto, presente dentro do eletrodo, não varia durante a medida, o potencial do eletrodo permanece constante. O potencial de cada eletrodo vai depender da concentração do eletrólito interno, sendo que na prática, soluções de KCl 3 mol L^{-1} e KCl saturada são as mais utilizadas. Nestas soluções são também adicionadas pequenas quantidades de Hg_2^{2+} e Ag^+ suficientes para saturá-las, respectivamente, com Hg_2Cl_2 e $AgCl$, evitando, desta forma, a dissolução destes sais presentes em cada um dos eletrodos e prolongando os seus tempos de vida. A Figura 2 mostra os aspectos principais destes dois tipos de eletrodo de referência.



Aspectos principais do eletrodo de referência de calomelano e prata/cloreto de prata.

(Fonte: SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. Fundamentos de Química Analítica. Tradução da 8ª edição Americana. Ed. Thomson; São Paulo, 2007. Página 556-557.)

POTENCIAL DE JUNÇÃO LÍQUIDA

A junção líquida tem a função de fazer o contato elétrico com a solução presente na cela eletroquímica. Este contato é feito pela passagem lenta do eletrólito interno através da junção do eletrodo pela ação da gravidade. É possível utilizar como eletrólito interno outros sais que contenham como ânion o Cl^- , porém o KCl é preferido uma vez que os íons K^+ e Cl^- possuem mobilidades iônicas muito próximas, diminuindo, desta forma, o potencial de junção líquida. Dependendo da solução em estudo, o íon Cl^- pode se tornar um importante interferente para a medida do potencial da cela (na titulação de Ag^+ , por exemplo). Neste caso, pode ser empregada uma ponte salina ou pode ser usado um eletrodo de referência com dupla

junção. Este eletrodo possui um segundo reservatório onde é adicionado outro eletrólito, como por exemplo, NaNO_3 .

ELETRODO INDICADOR

Um eletrodo indicador responde a espécie de interesse e o seu potencial reflete a atividade (ou a concentração) desta espécie. É importante que o eletrodo responda de maneira seletiva para uma espécie em particular e que outros compostos presentes na amostra não interfiram na medida. Existem, atualmente, diversos eletrodos indicadores, seletivos para as mais diferentes espécies de interesse analítico. Podem ser de três tipos: metálicos, de membrana e baseados em transistores de efeito de campo seletivo de íons.

É conveniente classificar os eletrodos indicadores metálicos como eletrodo de primeiro tipo, eletrodos de segundo tipo ou eletrodos redox inertes. O eletrodo de primeiro tipo é constituído de um metal puro que está em equilíbrio direto com seu cátion em solução. Um exemplo deste tipo de eletrodo é o eletrodo de prata, que consiste de um fio de prata imerso em uma solução contendo íons prata. O eletrodo de segundo tipo é aquele que responde a atividade de um anion com o qual seu íon forme um precipitado ou complexo estável. O eletrodo de platina é um eletrodo inerte, também chamado eletrodo redox, podendo ser utilizado tanto em potenciometria direta para se determinar o potencial redox de uma solução como em titulação potenciométrica de oxidação-redução. Por exemplo, na titulação de Fe^{2+} com dicromato, o potencial do eletrodo antes do ponto de equivalência depende do par $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$. A equação de Nernst para este eletrodo pode, então, ser escrita como:

$$E_{\text{ind}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} - \frac{0,05916}{1} \log \frac{a_{\text{Fe}^{2+}}}{a_{\text{Fe}^{3+}}} \quad (09)$$

Os eletrodos de membrana são caracterizados pela diferença de potencial que existe através da membrana. Estes eletrodos possuem excelente seletividade e por isso, muitas vezes, são chamados de eletrodos íons-seletivos. Um exemplo típico desse tipo de eletrodo é o eletrodo íon-seletivo para H^+ também se caracteriza por apresentar uma membrana seletiva, porém, devido a sua grande importância, em geral é classificado separadamente como eletrodo de vidro ou de pH.

O eletrodo de pH podem ser construídos de duas formas; uma contendo apenas o eletrodo indicador e outra na forma combinada com um eletrodo de referência. O eletrodo é constituído de um corpo de vidro contendo na extremidade inferior uma fina membrana de vidro, denominado bulbo, sensível á atividade (ou concentração) de íons H^+ . Dentro do bulbo existe uma solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de HCl em contato com um fio de prata recoberto por cloreto de prata, o qual serve como uma referência interna.

Como a concentração de Cl^- permanece constante, o potencial interno do eletrodo é mantido constante. O potencial do eletrodo desenvolvido na membrana é função da atividade dos íons H^+ presente no lado interno e externo da membrana. Nenhum íon H^+ cruza a membrana, apenas penetra um pouco no seu interior, em uma faixa muito pequena, dependendo da sua concentração. Como a a_{H^+} do lado interno da membrana é constante, o potencial do eletrodo é função apenas da seletividade deste íon do lado externo da membrana, ou seja, do pH da solução da amostra. Assim, a cela eletroquímica completa contendo um eletrodo de vidro e um eletrodo de referência (externo) pode ser representada por:

$\text{Ag} \mid \text{AgCl}, \text{mol L}^{-1} \mid \text{Membrana de vidro} \parallel \text{Eletrodo de referência externo}$

A equação de Nernst pode ser dada por:

$$E_{\text{cel}} = E^* + 0,05916 \log a_{\text{H}^+} \quad \text{ou} \quad E_{\text{cel}} = E^* - 0,05916 \text{ pH} \quad (10)$$

Os potenciômetros permitem a medida direta do pH da solução de uma amostra, mas para que esta medida seja exata é preciso que o eletrodo de vidro seja calibrado. Isto é feito com o auxílio de soluções tampão, cujos pHs são bem conhecidos. A calibração pode ser feita apenas com um tampão, quando não é necessária uma alta exatidão; caso contrário, existe a necessidade do uso de dois tampões. Um próximo de pH 7 e um segundo que pode ter pH próximos de 4 ou 9, dependendo da faixa de interesse.

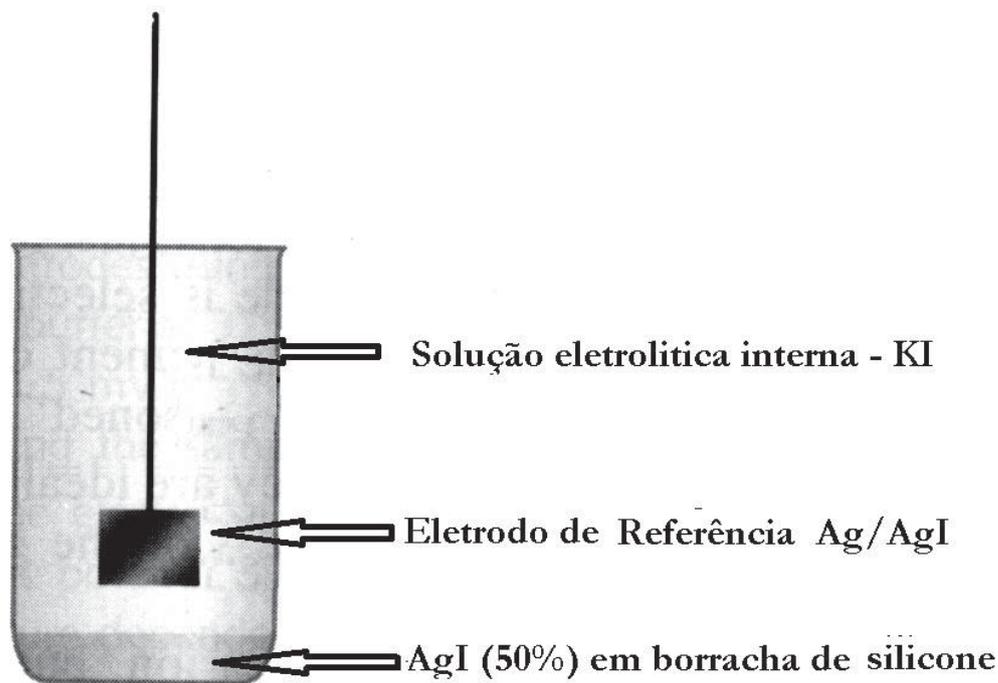
Os eletrodos íons seletivos (EIS) respondem ao desenvolvimento de um potencial através de uma membrana. Esta membrana pode ser altamente seletiva, contribuindo para popularidade dos EIS como ferramenta analítica. A resposta é similar a equação de Nernst.

Os EIS apresentam algumas vantagens e desvantagens, tais como: (a) medem atividade e não concentração; (b) medem o íon livre; (c) não são específicos, mas meramente mais sensíveis a um íon particular; (d) funcionam em soluções turvas ou coloridas, onde os métodos fotométricos não podem ser aplicados; (e) têm uma resposta logarítma, o qual resulta num extenso intervalo de trabalho; (f) exceto em soluções diluídas, para permitir monitoramento “on line”; (g) a resposta é dependente da temperatura, RT/nF ; (h) o equipamento necessário, pode ser portátil para operações em campo e usa amostras pequenas; (i) a amostra não é destruída na medida; (j) alguns eletrodos podem operar abaixo de $10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$; (l) é necessário calibração freqüente; (m) são disponíveis alguns padrões, como existem para medidas de pH. Impurezas, especialmente em padrões diluídos, podem causar resultados errados.

Atualmente, existem diversos tipos de EIS que são seletivos a diferentes espécies de interesse analítico. São exemplos os eletrodos de membrana de vidro, de precipitado, do estado sólido, líquido-líquido, de enzimas e sensíveis a gases.

Os eletrodos de membranas de vidro são de três tipos: tipo pH, são seletivos principalmente a H^+ , tipo cátion-sensível, responde em geral a cátions monovalentes, tipo sódio-sensível, responde principalmente ao Na^+ . Todos os eletrodos respondem ao H^+ , mas os dois últimos são muito menos sensíveis. Por isso, eles devem ser usados a pH suficientemente elevado, de modo que a atividade de H^+ seja mais baixa do que a do íon de interesse. O limite mais baixo de pH varia de eletrodo para eletrodo e com o tipo de íon. O eletrodo de sódio pode ser usado para determinar Na^+ na presença de quantidade apreciável de potássio. Sua seletividade para sódio sobre potássio é da ordem de 3000 ou mais.

Os eletrodos de precipitado são primariamente usados para medir ânions. Consistem de um sal pouco solúvel tendo o ânion a ser medido, é suspenso numa matriz inerte semiflexível, para manter o precipitado no lugar. Tal membrana é chamada de heterogênea ou membrana de precipitado impregnado. O suporte inerte pode ser borracha de silicone, cloreto de polivinílico etc., A Figura 3 mostra um esquema representativo da construção de um eletrodo ion-seletivo de precipitado.



Esquema representativo da construção de um eletrodo íon-seletivo de precipitado.

O eletrodo de fluoreto (F^-) é mais usado eletrodo do estado sólido. Sua membrana consiste de um único cristal de fluoreto de lantânio dopado com európio (III), para aumentar a condutividade do cristal. O fluoreto de lantânio é muito insolúvel e tem resposta Nernstiana até 10^{-5} M e não Nernstiana abaixo de 10^{-6} M (19ppb). Este eletrodo tem seletividade para F^- 1000 vezes mais que para Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , HPO_4^{2-} e CO_3^{2-} e 10 vezes mais que para H^+ . O íon OH^- parece ser a única interferência séria. O pH é limitado pela formação de HF e pela resposta ao OH^- ; intervalo de pH 4 - 9.

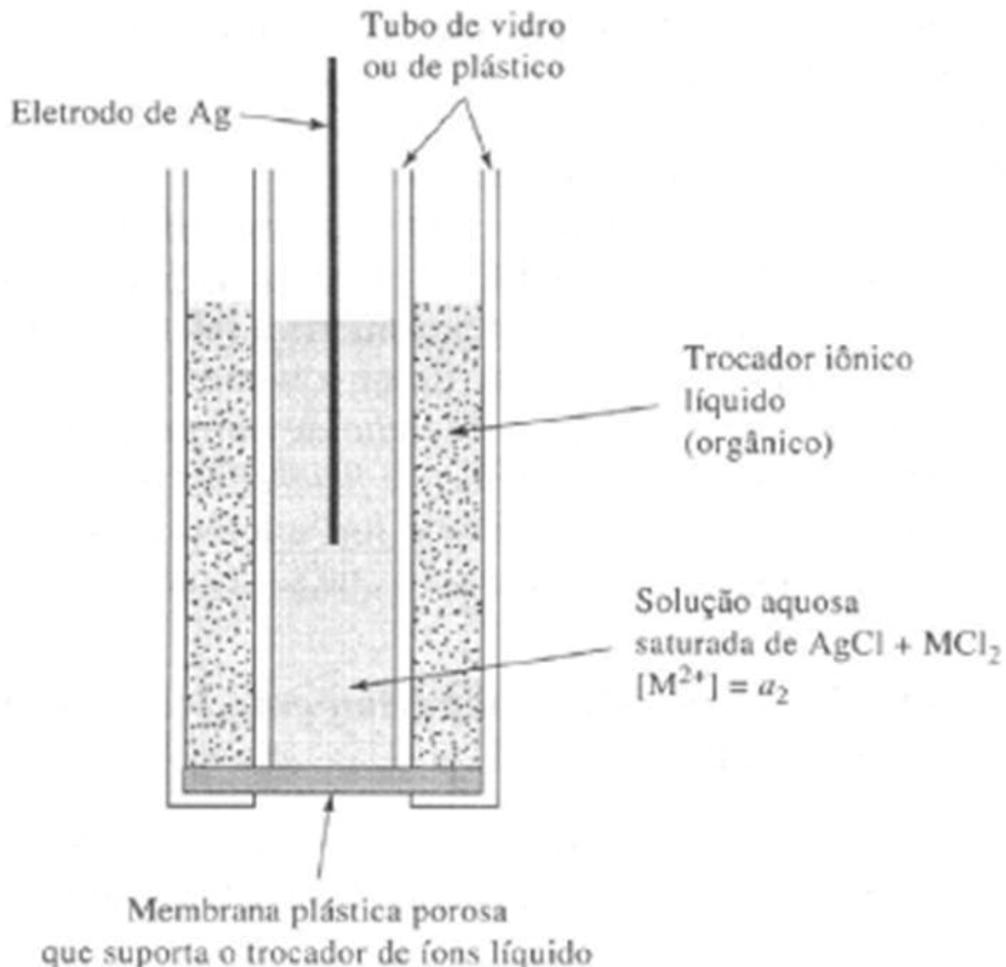
Para minimizar interferências com o eletrodo de F^- é utilizado a solução de TISAB (Total Ionic Strength Adjustment Buffer), que consiste em tampão acetato pH 5,0-5,5, $NaCl$ 1 mol L^{-1} ; CDTA (ácido ciclohexileno-dinitrilo tetracético) 1 mol L^{-1} . O TISAB mantém um pH no qual HF não se forma, não existe resposta a OH^- e o CDTA complexa Al^{3+} , Fe^{3+} e Si^{4+} , os quais complexam o F^- variando a atividade do F^- . A Figura 4 mostra um esquema representativo da construção de um eletrodo íon-seletivo a fluoreto.



Eletrodo íon-seletivo a fluoreto.

(Fonte www.cg.iqm.unicamp.br/material/qa582/eletroanalitica-Fracassi.pdf acessado em 12/02/2011.)

O eletrodo líquido-líquido está baseado no princípio da extração com solvente. Usa um trocador iônico líquido, insolúvel em água, em solução num solvente orgânico, também insolúvel em água. O trocador iônico e o seu solvente são mantidos no lugar, por meio de uma membrana porosa inerte. A membrana porosa permite o contato entre a solução teste e o trocador iônico, mas minimiza a mistura. Ela pode ser uma membrana sintética flexível ou vidro poroso. A solução interna contém o íon para o qual o trocador é específico, mais o haleto do eletrodo de referência interno. O eletrodo íon-seletivo de cálcio é um exemplo deste tipo de eletrodo onde o trocador iônico é o organofosfato de cálcio. A sensibilidade é governada pela solubilidade do trocador iônico na solução teste. A resposta é Nernstiana até $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. A seletividade é 3000 sobre K^+ e Na^+ , 200 sobre Mg^{++} e 70 sobre Sn^{++} a pH 5,5-11. A Figura 5 mostra um esquema representativo da construção de um eletrodo líquido-líquido.

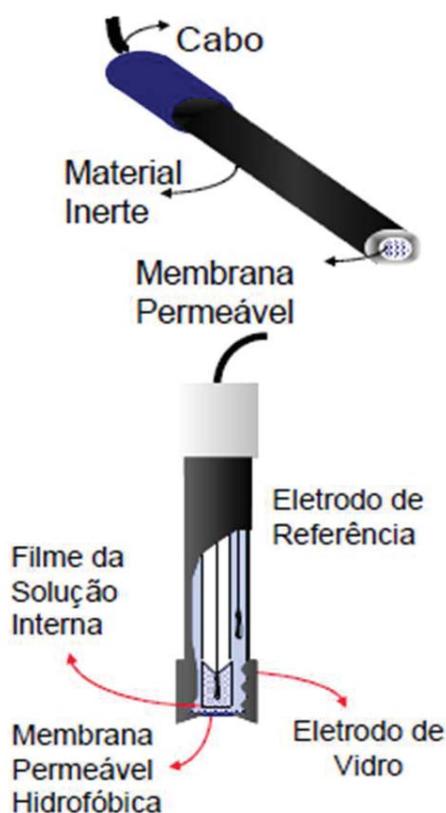


5. Esquema representativo da construção de um eletrodo líquido-líquido.

(Fonte: SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. Fundamentos de Química Analítica. Tradução da 8ª edição Americana. Ed. Thomson; São Paulo, 2007. Página 568.)

Os eletrodos íons-seletivos usados com enzimas imobilizadas, podem servir como base de eletrodos que são seletivos para um específico substrato. Enzimas são proteínas que catalisam reações específicas com alto grau de especificidade. Um eletrodo de uréia é exemplo deste tipo de eletrodo. Este pode ser preparado pela imobilização da urease num gel e aplicando-o sobre a superfície de um eletrodo de vidro tipo cátion sensível. Quando o eletrodo é mergulhado numa solução contendo uréia, a uréia se difunde para a camada do gel e a enzima catalisa a sua hidrólise, formando íons NH_4^+ . O NH_4^+ difunde para a superfície do eletrodo a ele sensível, dando um potencial.

Os eletrodos sensíveis a gases podem ser usados para analisar soluções de gases como a amônia, o dióxido de carbono, o dióxido de nitrogênio, o dióxido de enxofre e o sulfeto de hidrogênio. Na análise deste último gás utiliza-se um eletrodo sensível ao íon sulfeto; para o dióxido de nitrogênio, o eletrodo empregado é sensível ao dióxido de nitrogênio, e para os demais gases mencionados o eletrodo usado é um eletrodo de vidro para pH. Para determinar a proporção de qualquer destes gases numa corrente gasosa, a mistura gasosa passa por um lavador no qual o gás se dissolve em água; o líquido resultante é então examinado pelo eletrodo sensível apropriado. A Figura 6 mostra um esquema representativo da construção de um eletrodo íon-seletivo a gases.



Esquema representativo da construção de um eletrodo seletivo a gases
(Fonte www.cg.iqm.unicamp.br/material/qa582/eletroanalitica-Fracassi.pdf acessado em 12/02/2011.)

Para entender as informações acima citadas leia o artigo intitulado “Eletrodos íon-seletivos: histórico, mecanismo de resposta, seletividade e revisão dos conceitos” que está disponível na plataforma. Em seguida, faça um resumo sucinto das principais idéias do texto.

TÉCNICAS DE MEDIDAS

O potencial de uma célula eletroquímica pode ser medido através da potenciometria direta ou através de uma titulação potenciométrica. Na potenciometria direta a amostra a ser analisada é pré-tratada quando necessário e então os eletrodos são imersos nela. O potencial medido é comparado com uma curva analítica, obtida com padrões tratados de maneira semelhante à amostra. As medidas potenciométricas diretas também podem ser aplicadas no registro contínuo e automáticos de dados analíticos. Podem ser usados no campo “on line” com previa calibração com solução padrão (medidas de pH, por exemplo).

Um exemplo de potenciometria direta é o método de adição de padrão. Esta técnica consiste na medida do potencial da amostra, antes e após a adição de uma quantidade conhecida da espécie que se está determinando. Esta pode ser calculada através da seguinte equação 11:

$$C_a = \frac{C_s V}{10^{\Delta E/s} (V_o + V) - V_o} \quad (11)$$

onde: C_a = concentração na amostra

C_s = concentração do padrão

V_o = volume da amostra

V = volume do padrão

Como mencionado acima a determinação de pH utilizando um instrumento chamado pHmetro é um exemplo de potenciometria direta. O conceito de pH foi definido por Sorensen como sendo o logaritmo negativo da concentração hidrogeniônica:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] = -\log a_{\text{H}^+} \quad (12)$$

Uma definição teórica de pH é:

$$\text{pH} = \frac{E_{\text{Cel}} - E^*}{0,059} \quad (13)$$

Nas medidas potenciométricas de pH ocorre alguns erros, são eles: erro alcalino, erro ácido, erro de desidratação, erros em soluções de fraca força iônica, variação no potencial de junção e erro nos pHs dos tampões padrões.

PARA SABER MAIS

Se você se interessou pelo tema e deseja saber mais, consulte os capítulos 18, 19 e 21 do livro Fundamentos de Química Analítica, 8ª Edição, Editora Thomson, escrito pelos autores Skoog, West, Holler e Crouch.

CONCLUSÃO

Nessa sessão foi reapresentada a definição de química eletroanalítica e a definição e classificação das células eletroquímicas. Foram definidos os potenciais de eletrodo que são grandezas medidas em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio (SHE).

Os métodos potenciométricos consistem na medida do potencial de uma célula eletroquímica com o auxílio de dois eletrodos imersos na solução: o eletrodo de referência e o eletrodo indicador. Para isto é usado o potenciômetro ou pHmetro e a medida seja feita na escala de milivolts (mV) ou pH.



RESUMO

Os métodos eletroanalíticos se baseiam em reações de oxidação-redução. Esses métodos incluem a potenciometria, a voltametria e a condutimetria. Uma célula eletroquímica consiste em dois condutores chamados eletrodo. Os eletrodos recebem nomes especiais: aquele onde ocorre a oxidação é denominado de ânodo e onde ocorre a redução é o catodo. As células eletroquímicas podem ser galvânicas ou eletrolíticas. A célula galvânica ocorre uma reação de oxidação redução espontânea enquanto a eletrolítica ocorre uma reação não espontânea. Os métodos potenciométricos consistem na medida do potencial de uma célula eletroquímica com o auxílio de dois eletrodos imersos na solução: o eletrodo de referência e o eletrodo indicador. O potenciômetro ou pHmetro é o instrumento usado para medir milivolts (mV) ou pH. O potencial de uma célula eletroquímica pode ser medido através da potenciometria direta ou através de uma titulação potenciométrica.



ATIVIDADES

Qual a importância de se calibrar um pHmetro e em qual faixa isto deve ser feito?

COMENTARIO SOBRE AS ATIVIDADES

Os pHmetros permitem a medida direta do pH em uma amostra, mas para que esta medida seja exata é preciso que o eletrodo de vidro seja calibrado. Isto é feito com o auxílio de soluções tampão, cujos pHs são bem conhecidos. A calibração pode ser feita apenas com um tampão, quando não é necessária uma alta exatidão; caso contrário, existe a necessidade do uso de dois tampões. Quando são usados duas soluções tampões é comum empregar um tampão próximo de pH 7 e um segundo que pode ter pH próximos de 4 ou 9, dependendo da faixa de interesse. Neste caso, o procedimento para a calibração do eletrodo é inicialmente ajustando o fator de correção de temperatura de acordo com a temperatura da solução e a inclinação para 100%, com os botões de ajuste de temperatura e de inclinação, respectivamente. O eletrodo de vidro é mergulhado no tampão com pH 7 (ou próximo a 7) e, com o auxílio do botão de ajuste de calibração, o pH mostrado no “display” do instrumento é acertado para o pH do tampão. Após devidamente lavado e seco, o eletrodo é mergulhado no segundo tampão, com pH menor ou maior que o primeiro e, agora utilizando o botão de ajuste de inclinação, o pH mostrado no instrumento é acertado para o pH do tampão.



AUTO-AVALIAÇÃO

- Entendo os princípios da química eletroanalítica?
- Sou capaz de definir e classificar as células eletroquímicas?
- Consigo definir os potenciais em células eletroquímicas?
- Sinto-me capaz de analisar o efeito da concentração nas células eletroquímicas?
- Entendo os princípios da potenciometria?
- Consigo definir e classificar os eletrodos?



PRÓXIMA AULA

Na próxima aula iremos abordar acerca dos métodos eletroanalíticos – Parte II.

REFERÊNCIAS

HARRIS, D. **Análise Química Quantitativa**. Ed. LTC, 5ª ed.; Rio de Janeiro, 2001.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de Química Analítica**. Tradução da 8 ed. Americana. Ed. Thomson; São Paulo, 2007.

CHRISTIAN, G.D. **Analytical Chemistry**, 6 ed. Ed. John Wiley & Sons Inc, EUA, 2004.

FERNANDES, J.C.B.; KUBOTA, L.T.; NETO, G.O. Eletrodos íon-seletivos: histórico, mecanismo de resposta, seletividade e revisão dos conceitos. *Química Nova*, v.24, n.1, 120-130, 2001.