

Aula 7

MÉTODOS ELETROANALÍTICOS – PARTE II

META

Apresentar os fundamentos da titulação potenciométrica; apresentar a localização do ponto final da titulação potenciométrica; apresentar os fundamentos da condutimetria; apresentar os fundamentos da voltametria.

OBJETIVOS

Ao final desta aula, o aluno deverá:
definir e classificar as titulações potenciométricas;
entender a localização do ponto final na titulação potenciométrica;
definir os fundamentos da condutimetria;
definir os fundamentos da voltametria;
distinguir os tipos de voltametria.
analisar o tratamento de dados em polarografia e voltametria.

PRÉ-REQUISITOS

Saber os fundamentos de eletroquímica.

INTRODUÇÃO

Na aula anterior foram relatados acerca os princípios da química eletroanalítica, definido e classificado as células eletroquímicas. Além disso, foram apresentados os fundamentos da potenciometria e definido e classificado os eletrodos.

Nesta aula serão definidas e classificadas as titulações potenciométricas. Ainda será apresentada a localização do ponto final na titulação potenciométrica. Por fim, serão apresentados os fundamentos da condutimetria e voltametria.

Ao final desta aula, você deverá saber distinguir os tipos de titulações potenciométricas e entender como encontrar o ponto final destas titulações. Você será capaz de representar entende o princípio da condutimetria, por fim, compreender os princípios da voltametria. Além de distinguir os tipos de voltametria e analisar o tratamento de dados desta técnica eletroanalítica

TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA

Na titulação potenciométrica a força eletromotriz da célula é medida no curso da titulação. Estas são acompanhadas de variações bruscas de concentração nas imediações do ponto de equivalência, o que provoca uma variação brusca no potencial do eletrodo indicador e, portanto, também na força eletromotriz da célula. A solução titulante é adicionada e em seguida o potencial é medido. Esses potenciais são relacionados com o volume de solução titulante consumida. A variação do potencial estabelece com precisão o ponto de equivalência que determinará a concentração da espécie de interesse.

A titulação potenciométrica requer equipamento especial e é mais trabalhosa do que a técnica volumétrica com indicadores visuais. Apesar disso, apresenta uma série de vantagens sobre a técnica convencional: maior sensibilidade; como se quer a variação de potencial, e não sua medida absoluta, o potencial de junção e o coeficiente de atividade não causam problema nesse tipo de análise; pode ser empregada para soluções coloridas ou turvas; pode ser aplicada para certas reações que não disponham de indicadores visuais adequados; podem-se determinar sucessivamente vários componentes; pode ser aplicada em meio não aquoso, e, pode ser adaptada a instrumentos automáticos.

Atualmente, as titulações potenciométricas podem ser executadas manual ou automaticamente, com ou sem registro da curva. Na titulação manual, utiliza-se um pHmetro e um conjunto de titulação, que compreende uma bureta de pistão, montada junto com um agitador sobre uma base compacta. Esse tipo de titulação potenciométrica requer o controle constante das diversas etapas, anotando o volume de reagente dosado e o respectivo

potencial, dados que posteriormente são utilizados para construir a curva de titulação, de onde é calculado o volume de reagente gasto até o ponto de equivalência e a concentração da espécie analisada. Titulações automáticas dispensam todas as operações manuais e representam um grande avanço sobre as automatizadas, que dependem de operações manuais e são comumente encontradas nos laboratórios de controle de qualidade de matérias-primas ou de produtos finais, enquanto que as titulações automáticas são empregadas na área industrial. As titulações potenciométricas são aplicáveis em vários tipos de reações, estas devem ser estequiométricas, rápidas e completas no ponto de equivalência.

TIPOS DE TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA

As técnicas de titulação potenciométrica são largamente aplicadas e podem se basear em vários tipos de reação: neutralização ácido-base, precipitação, oxidação-redução e complexação. Como nos métodos clássicos, essas reações têm que ser relativamente rápidas e completas. Do mesmo modo, as soluções em análise têm que ter concentrações relativamente altas, embora o método potenciométrico possa dosar teores um pouco menores do que o método clássico.

Titulações de neutralização. Podem ser empregados eletrodos indicador de pH e o eletrodo de calomelano é em geral, o eletrodo de referência tanto para titulações de ácidos como base com a vantagem frente as clássicas de aplicação em amostras coloridas e turvas. A exatidão com que o ponto final pode ser localizado potenciometricamente depende da grandeza da variação da força eletromotriz nas vizinhanças do ponto de equivalência, e esta variação dependem da concentração e da força do analito (ácido ou base). Em todos os casos os resultados são satisfatórios exceto: os que se obtêm com um ácido, ou com uma base muito fracos ($K < 10^{-8}$) e com soluções muito diluídas e os que se obtêm com o ácido e a base, ambos fracos. Neste último caso, pode-se conseguir uma exatidão da ordem 1 % com soluções 0,1 mol L⁻¹. Ainda podem ser empregados para determinação da constante de dissociação de ácidos. Gráfico obtido: pH x V_{titulante}.

Titulações de Formação de complexos. São exemplos deste tipo de titulação as titulações de cátions que formam complexos com EDTA usando eletrodos de mercúrio de gota pendente e de filme de Hg. Deve se ter cuidados com o armazenamanto e o manuseio do Hg pois seus vapores são tóxicos. A concentração do íon no ponto de equivalência é determinada pelo constante de formação do complexo formado durante a titulação.

Titulações de precipitação. São empregados entre outras nas titulações de medidas de cloretos, sulfetos, fluoretos etc. usando AgNO₃ como titulante e eletrodos indicadores de Cl⁻, S²⁻ e F⁻, respectivamente. A concentração do íon no ponto de equivalência é determinada pelo produto de solubilidade

do material pouco solúvel formado durante a titulação. Na precipitação do íon na solução, pela adição de um reagente apropriado, a concentração deste na solução sofrerá modificação mais rápida na região do ponto final.

O Gráfico obtido é $E \times V_{\text{titulante}}$.

Titulações redox. É exemplo deste tipo de titulação a determinação de Ferro (II) com Cério (IV). O eletrodo indicador, em geral, é um fio, ou uma lâmina, de platina polida, e o agente oxidante fica na bureta. O fator determinante é a razão entre as concentrações das formas oxidadas e reduzidas de certa espécie iônica. O potencial do eletrodo indicador na solução é, então, controlado pela razão entre as concentrações. Durante a oxidação de um agente redutor, ou durante a redução de uma agente oxidante, a razão se altera com maior rapidez nas vizinhanças do ponto final da reação e assim o potencial também se altera rapidamente. Por isso as titulações que envolvem estas reações podem ser acompanhadas potenciometricamente e proporcionam curvas de titulações caracterizadas por uma brusca modificação do potencial no ponto de equivalência. Gráfico obtido: $E \times V_{\text{titulante}}$.

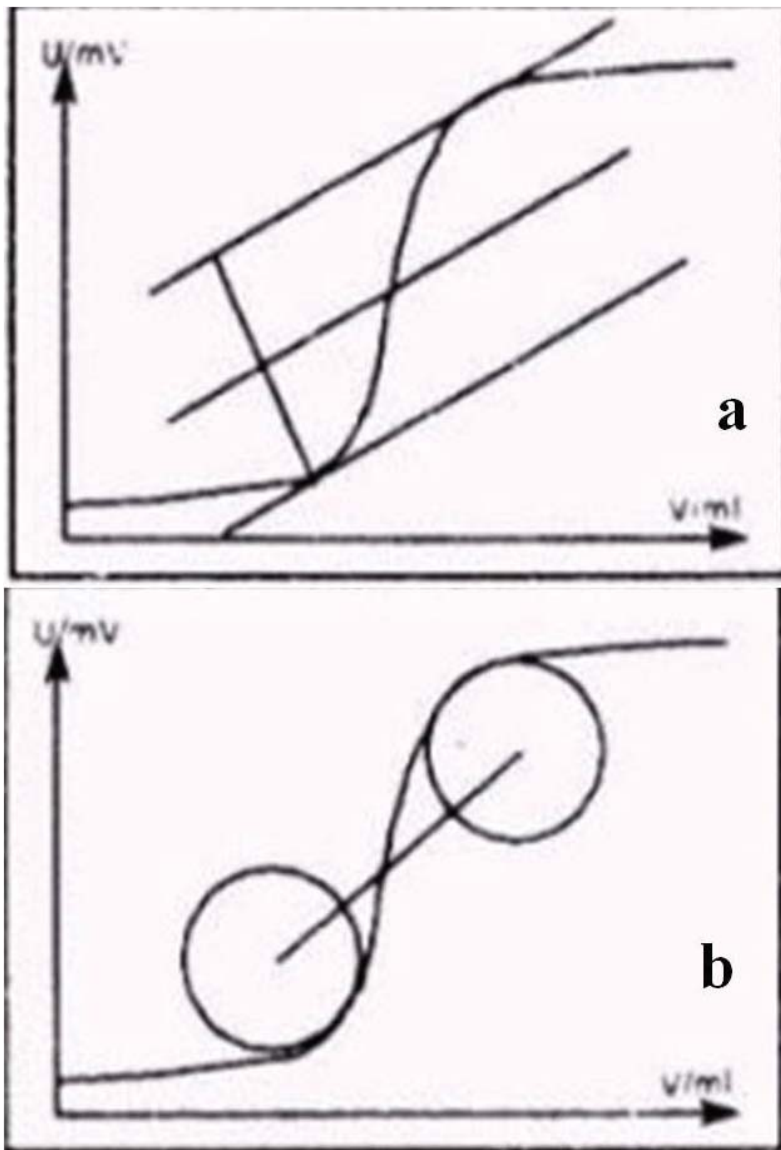
LOCALIZAÇÃO DO PONTO FINAL NA TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA

As curvas das titulações potenciométricas, isto é, o gráfico das leituras da força eletromotriz, contra o volume adicionado de titulante, pode ser levantado ou pela plotagem manual dos dados experimentais, ou pela plotagem automática, mediante instrumentação apropriada, durante o decorrer de qualquer titulação. A curva, em geral, tem a mesma forma que a curva de neutralização de um ácido, ou seja, é uma curva sigmóide. O ponto final está localizado na meia altura do salto sobre a curva de titulação. Esta se caracteriza por uma variação grande de potencial (ou de pH) nas proximidades do ponto final, sendo que a variação depende, entre outros fatores, das concentrações do titulante e do titulado. A precisão e a exatidão de uma titulação potenciométrica dependem, muitas vezes, da escolha apropriada do método de análise da curva potenciométrica para encontrar o ponto final da titulação.

Existem diferentes formas de se fazer isto, sendo que as mais empregadas são os métodos geométricos (o método das bissetrizes, das tangentes paralelas e o método dos círculos tangentes), o método da primeira e da segunda derivada e o método de Gran.

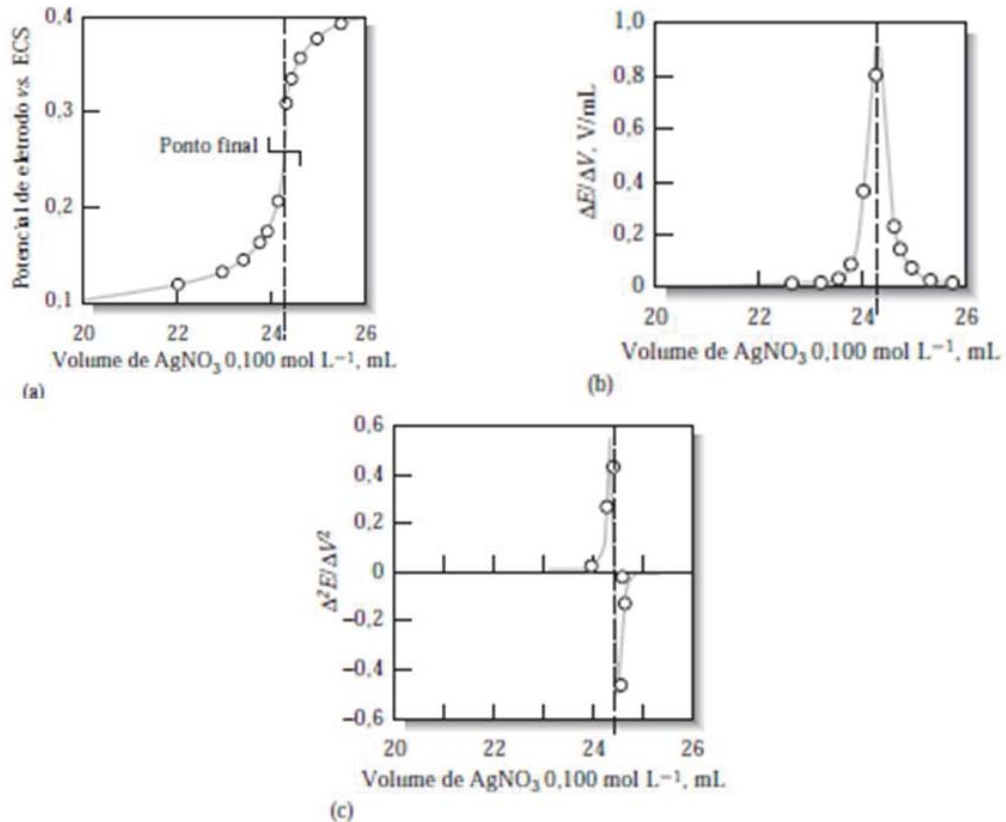
Métodos geométricos. A exatidão dos resultados na determinação do ponto final empregando os métodos geométricos depende da habilidade com que a curva de titulação foi desenhada. Estes métodos podem ser aplicados às curvas potenciométricas simétricas. O ponto final deve coincidir com o ponto de inflexão da sigmóide que se origina de $E \text{ (mV)} \times V \text{ (mL)}$, onde $E \text{ (mV)}$ é o potencial lido e $V \text{ (mL)}$ é o volume de titulante adicionado.

Na Figura 1 estão esquematizados o método das tangentes paralelas e o método dos círculos tangentes



Esquema do método das tangentes paralelas (a) e o método dos círculos tangentes (b).

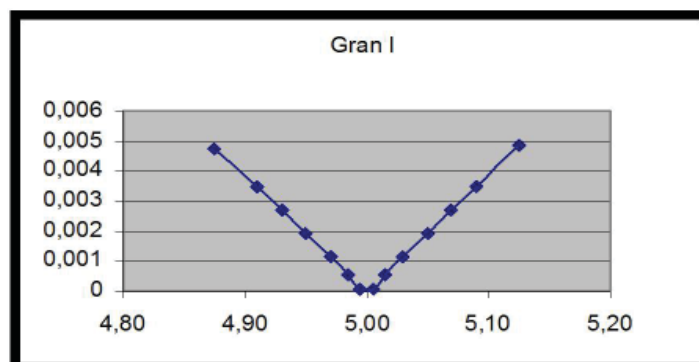
Métodos analíticos. Os métodos analíticos são de três tipos: primeira derivada, segunda derivada e método de Gran. O método da primeira derivada consiste na plotagem de $\frac{dE}{dV}$ contra V . O ponto de equivalência está localizado pelo máximo, que corresponde à inflexão da curva de titulação. O método da segunda derivada consiste na plotagem de $\frac{d^2E}{dV^2}$ contra V . A segunda derivada é nula no ponto de inflexão e proporciona uma localização mais exata do ponto de equivalência. Na Figura 2 está apresentada a determinação gráfica do ponto de equivalência pelo método analítico da primeira e segunda derivada.



Determinação gráfica do ponto de equivalência pelos métodos analíticos (a) da curva, (b) primeira derivada e (c) segunda derivada.

(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 588.)

O método de Gran, ou o método de inclinação, utiliza o anti-logaritmo do potencial ou do pH em função do volume de titulante para a construção da curva de titulação. Desta maneira, a curva de titulação potenciométrica, que inicialmente possui um formato semelhante a um “S”, é convertida em duas retas com inclinações diferentes. No ponto final, os dois ramos da curva cortam-se no ponto correspondente ao ponto de equivalência. Na Figura 3 está apresentada a determinação gráfica do ponto de equivalência pelo método de Gran.



Determinação gráfica do ponto de equivalência pelo método analítico de Gran.
 Fonte: <http://vsites.unb.br/iq/lmc/fais/Potenciometria/Potenciometria01.ppt>
 acessado em 12/02/2011.

CONDUTIMETRIA

A condutometria mede a condutância elétrica de soluções iônicas. A condução da eletricidade através das soluções iônicas se dá à custa da migração de íons positivos e negativos, com a aplicação de um campo eletrostático. A condutância de uma solução iônica depende do número de íons presentes, da carga e da mobilidade dos íons. A condutância elétrica de uma solução é a soma das condutâncias individuais da totalidade das espécies iônicas presentes, portanto, a condutância não é específica. A condutância de uma solução iônica é dada pela equação 01:

$$L = k A / \ell \quad (01)$$

onde: k = condutância específica $1/\text{cm} = \text{Scm}^{-1}$.
 A = área da seção transversal
 ℓ = comprimento

A condutância específica das soluções eletrolíticas é função da concentração. Para eletrólitos fortes, a condutância específica aumenta marcadamente com a concentração. Para eletrólitos fracos a condutância específica aumenta gradualmente com a concentração.

A resistência e a condutância variam com a temperatura. Na condução eletrônica (metálica) a resistência cresce com o aumento da temperatura. Na condução iônica a resistência decresce com o aumento da temperatura. Em geral as resistências específicas dos eletrólitos são muito maiores do que as dos metais. A resistência de uma solução iônica é dada pela seguinte equação:

$$R = \rho \ell / A \quad (\text{ohms}) \quad (02)$$

onde: A = área da seção transversal
 ℓ = comprimento
 ρ = resistência específica do material ($\Omega \cdot \text{cm}$).

VOLTAMETRIA

A voltametria é uma técnica eletroanalítica qualitativa e quantitativa obtida a partir do registro de curvas corrente-potencial. Esta ocorre durante a eletrólise da espécie de interesse em uma cela eletroquímica constituída de pelo menos dois eletrodos. O primeiro é um microeletrodo (o eletrodo de trabalho) e o segundo é um eletrodo de superfície relativamente grande (o eletrodo de referência). Quando o microeletrodo é constituído de um eletrodo gotejante de mercúrio, a técnica é chamada de polarografia. O potencial é aplicado entre os dois eletrodos em forma de varredura, isto é,

variando-o a uma velocidade constante em função do tempo. O potencial e a corrente resultante são registrados simultaneamente. A curva corrente verso potencial obtida é chamada de voltamograma.

Em 1922, foram feitos por Heyrovsky e Kuceras os primeiros estudos voltamétricos usando um eletrodo gotejante de mercúrio como eletrodo de trabalho e como eletrodo de referência um eletrodo de calomelano saturado. Assim, a primeira técnica voltamétrica desenvolvida foi a polarografia. A curva corrente versus voltagem obtida nesse caso é chamada de polarograma.

AS CÉLULAS VOLTAMÉTRICAS

As células eletroquímicas utilizadas em voltametria/polarografia são, evidentemente, do tipo eletrolítico e podem ter dois ou três eletrodos. Na célula de dois eletrodos tem-se um eletrodo de trabalho, de superfície pequena, ou seja, um microeletrodo. No caso da polarografia o eletrodo de trabalho é um microeletrodo gotejante de mercúrio. As células de dois eletrodos tem algumas limitações e por isso foi desenvolvida a célula de três eletrodos. O terceiro eletrodo é chamado de eletrodo auxiliar, podendo ser de platina, ouro, carbono vítreo, etc. Ele foi introduzido na célula voltamétrica para assegurar o sistema potenciostático. De um modo geral, a célula de três eletrodos apresenta as vantagens: é mais adequada para soluções diluídas, pode ser usada para soluções de alta resistência (solventes orgânicos, mistura água mais solvente orgânico) e pode ser usada com eletrólitos de suporte mais diluídos.

ELETRODO GOTEJANTE DE MERCÚRIO

O eletrodo gotejante de mercúrio é constituído por um reservatório de mercúrio conectado a um tubo capilar de vidro com comprimento variando entre 5 cm e 20 cm. O mercúrio, forçado pela gravidade, passa através desse tubo, formando um fluxo constante de gotas idênticas, que se formam entre 1 e 5 segundos, devido à pressão constante exercida pelo mercúrio. Este tipo de meia-célula de mercúrio nasceu com a polarografia e é principalmente utilizado nos instrumentos de células com dois eletrodos.

Nos polarógrafos modernos não se usa a gravidade para controlar o gotejamento do mercúrio. O capilar é quase que conectado diretamente ao reservatório de mercúrio. Todo o conjunto de operações, envolvendo formação da gota, tempo de duração da gota, varredura de potencial, medida da corrente e registro do polarograma/voltamograma é feito de maneira sincronizada e automática, em razão dos recursos eletrônicos presentes nos polarógrafos. Este tipo de meia-célula de mercúrio praticamente é o preferido para ser usado em sistemas de células de três eletrodos.

O MÁXIMO POLAROGRÁFICO E REMOÇÃO DO OXIGÊNIO DISSOLVIDO

O máximo polarográfico é um fenômeno que ocorre durante o registro do polarograma devido a turbulências envolvendo a gota de mercúrio e a camada de difusão adjacente a ela. Na maior parte das vezes ele tem uma forma aguda. A maneira de evitar a formação de máximos na prática é utilizar os chamados supressores de máximo, que são substâncias tensoativas. As moléculas dessas substâncias são adsorvidas junto à superfície da gota de mercúrio formando um filme protetor. O supressor mais comum é a gelatina, o vermelho de metila e o triton X-100.

Quando se trabalha na região catódica, como é o caso da polarografia, há a necessidade da remoção do oxigênio atmosférico dissolvido nas soluções. Isto porque o O_2 é eletroativo e produz duas ondas polarográficas nessa região. Por isso é necessário remover o O_2 dissolvido na solução antes das medidas serem feitas. Isto é feito desaerando-se a solução pela passagem de um gás inerte isento de O_2 . O gás é borbulhado na solução durante alguns minutos, remove o O_2 , e fica dissolvido em seu lugar. É eletroquimicamente inerte e não produzirá nenhuma corrente polarográfica ou voltamétrica. Os gases mais usados para esse fim são: N_2 , Ar, Ne e He. O Nitrogênio é o mais usado principalmente por ser mais barato.

TIPOS DE VOLTAMETRIA

Voltametria (Polarografia) Clássica. Na voltametria Clássica, o potencial aplicado ao eletrodo de trabalho varia linearmente com o tempo, esta técnica possibilita a aplicação de velocidades de varredura relativamente altas (até 1000 mV s^{-1}), no entanto não é uma técnica muito sensível. A corrente é lida de forma direta, em função do potencial aplicado, desta forma a corrente total lida possui contribuições tanto da corrente faradaica quanto da corrente capacitiva (ruído). A corrente de fundo faradaica pode ser reduzida ou mesmo eliminada usando-se reagentes mais puros e removendo-se o oxigênio pela passagem de um gás inerte.

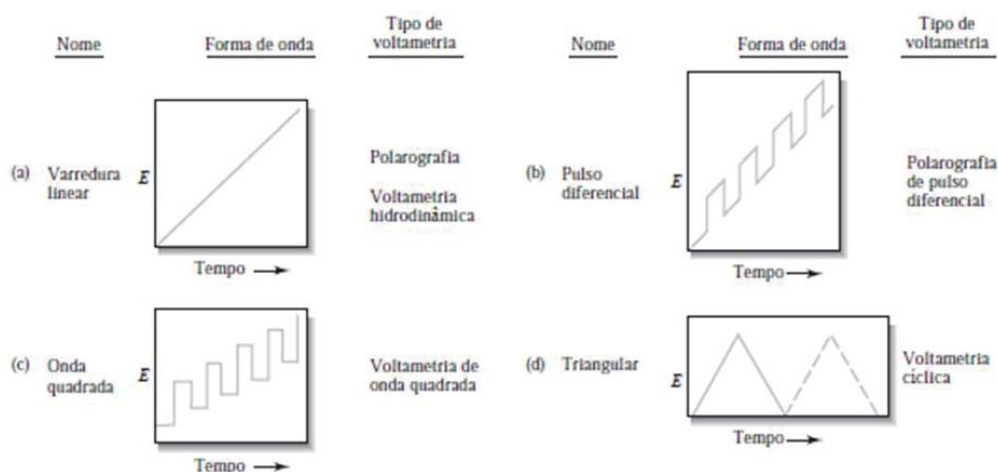
Voltametria (Polarografia) de Pulso Diferencial. Na voltametria de pulso diferencial, pulsos de amplitude fixos sobrepostos a uma rampa de potencial crescente são aplicados ao eletrodo de trabalho. No primeiro tipo, ocorre a sobreposição de pulsos periódicos sobre uma rampa linear, esta forma de excitação é utilizado em equipamentos analógicos. O segundo tipo é usado em equipamentos digitais, nestes equipamentos combina-se um pulso de saída com um sinal em degrau. A corrente é medida duas vezes, uma antes da aplicação do pulso (S1) e outra ao final do pulso (S2). A primeira corrente é instrumentalmente subtraída da segunda, e a diferença das correntes é plotada versus o potencial aplicado, o voltamograma resultante consiste

de picos de corrente de forma gaussiana, cuja área deste pico é diretamente proporcional à concentração do analito.

Voltametria de Onda Quadrada. Esta técnica pode ser usada para realizar experimentos de um modo bem mais rápido do que a técnica de pulso diferencial, com sensibilidade semelhante ou um pouco melhor, pois aqui também ocorrem compensações da corrente capacitiva. Um experimento típico que requer cerca de três minutos para ser feito pela polarografia de pulso diferencial pode ser feito em segundos pela voltametria de onda quadrada. A medida de corrente na voltametria de onda quadrada é feita amostrando-se a mesma duas vezes durante cada ciclo da onda quadrada, uma vez no final do pulso direto e a outra no final do pulso reverso. Na voltametria de onda quadrada moderna usa-se o eletrodo de mercúrio no modo estático. Neste eletrodo a gota é formada rapidamente de tal modo que ela permanece de tamanho constante durante todo o tempo despendido para a medida experimental, não apresentando os problemas de área superficial que ocorrem com o eletrodo gotejante de mercúrio.

Voltametria cíclica. A voltametria cíclica é a técnica mais comumente usada para adquirir informações qualitativas sobre os processos eletroquímicos. Nesta técnica, o potencial é varrido linearmente com o tempo no eletrodo de trabalho estacionário, em uma solução sem agitação, usando um potencial em forma de triângulo. A onda triangular produz a varredura no sentido direto e depois no sentido inverso. Os potenciais em que a reversão ocorre são chamados de potenciais de inversões. A direção da varredura inicial pode tanto ser negativa (varredura direta) quanto positiva (varredura inversa). Dependendo da informação desejada, simples ou múltiplos ciclos podem ser utilizados. Durante a varredura do potencial, o potenciostato mede a corrente resultante desta corrente versus o potencial aplicado. Vários eletrodos de trabalhos podem ser empregados nesta técnica são eles: eletrodo de platina, filme de mercúrio, carbono vítreo, ouro, grafite e pasta de carbono.

Na Figura 4 estão representados os tipos de voltametria mencionados acima.



Representação da voltametria clássica (a), voltametria de pulso diferencial (b), voltametria de onda quadrada (c) e voltametria cíclica (d).

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 629.

Voltametria de Redissolução Anódica. Uma das técnicas que se utiliza de processos de pré-concentração é a voltametria de redissolução anódica, muito utilizada na determinação de metais pesados, uma vez que vários deles podem ser depositados no eletrodo de mercúrio através de eletrólise de soluções de seus íons. Nesta técnica a etapa de pré-concentração consiste de uma eletrodeposição o potencial constante e controlado da espécie eletroativa sobre um eletrodo estacionário. Esta etapa é seguida por uma etapa de repouso e uma de determinação, sendo que esta última consiste na redissolução de volta à solução da espécie anteriormente eletrodepositada. A pré-concentração faz com que a concentração, na gota de mercúrio, devido ao seu volume minúsculo, seja muito maior que na solução, obtendo-se assim um sinal analítico bem maior relativamente à concentração presente na solução, explicando-se o aumento da sensibilidade da técnica.

Voltametria Adsorptiva por Redissolução. A voltametria adsorptiva por redissolução foi desenvolvida mais recentemente. Esta técnica a pré-concentração é feita pela adsorção da espécie eletroativa na superfície do eletrodo. No caso de metais isto é feito através de seus íons complexos. Adiciona-se então à solução contendo o íon metálico um complexante adequado e o complexo formado (metal-ligante) é que será acumulado junto à superfície do eletrodo. Dessa maneira a pré-concentração não depende da solubilidade do metal no mercúrio, como no caso da voltametria de redissolução convencional, e metais pouco solúveis (no mercúrio) poderão ser determinados. Devido a essas características, a técnica também é aplicável a um número ilimitado de substâncias orgânicas, bastando que elas apenas tenham propriedades superfície-ativa, para poderem ser adsorvidas na superfície do eletrodo de trabalho, e que sejam, evidentemente, eletroativas. Quanto à detectabilidade, o limite de detecção pode chegar a valores ao redor de 100 vezes menor dos que os observados na voltametria de redissolução anódica.

Para entender as informações acima citadas leiam os artigos intitulados “Voltametria de onda quadrada. Primeira parte: aspectos teóricos” e “Voltametria de onda quadrada. Segunda parte: aplicações” que estão disponíveis na plataforma. Em seguida, faça um resumo sucinto das principais idéias de cada texto.

TRATAMENTO DE DADOS EM POLAROGRAFIA E VOLTAMETRIA

O tratamento de dados em polarografia e voltametria para fins de análise quantitativa consistem em medir-se a corrente de difusão ou as correntes de pico no caso de outras técnicas polarográficas/voltamétricas como pulso diferencial e onda quadrada. As correntes obtidas são então relacionadas às concentrações de soluções padrões da espécie eletroativa e à concentração dessa espécie na amostra de interesse. Os três tipos de tratamento são método da curva padrão, adição padrão e padrão interno ou íon piloto.

Método da curva padrão. Nesse método, também chamado de curva de calibração ou ainda curva analítica, mede-se a corrente polarográfica/voltamétrica de soluções padrão de várias concentrações da substância em estudo (analito), colocando-se os valores de corrente versus os valores de concentração em um gráfico de coordenadas cartesianas. A curva obtida apresenta um comportamento linear na região de concentração de interesse, passando pela origem no caso das técnicas clássicas. No caso de técnicas mais sensíveis, devido às correntes de fundo, ela pode não passar pela origem, o que não afeta o uso do método. A concentração é calculada pela interpolação da corrente medida da amostra na curva padrão.

Método da adição de padrão. O método da adição de padrão é usado com o objetivo de minimizar-se o problema de efeito de matriz. Nesse procedimento, a amostra é adicionada à célula polarográfica/voltamétrica juntamente com o eletrólito de suporte e a corrente referente à espécie de interesse (analito) é registrada. A seguir, adiciona-se sobre a solução da amostra uma alíquota de alguns microlitros da solução padrão do analito, de tal modo que a variação do volume total seja desprezível. Após a adição do padrão, lê-se a corrente referente à soma da concentração do analito mais a concentração adicional da solução padrão do analito adicionada.

Método do padrão interno ou íon piloto. Em voltametria/polarografia pode-se também usar o método do padrão interno para minimizar o efeito de matriz. Nesse método usa-se uma substância padrão diferente da substância a ser determinada (analito) que é adicionada à amostra. Essa substância (piloto) deve ter um potencial de meia onda ou de pico diferente do analito, mas não muito distante, para que não se use uma varredura de potencial muito longa. A corrente devido à onda ou ao pico polarográfico é registrada para ambos em um mesmo voltamograma. Assim, assume-se que tudo o que afetar o pico (ou onda) do analito afetará também do mesmo modo o pico (ou onda) do piloto. É claro que o método pode ser aplicado tanto para espécies iônicas quanto moleculares. A concentração do analito é determinada pela razão entre a corrente de pico do analito e do íon piloto.

PARA SABER MAIS

Se você se interessou pelo tema e deseja saber mais, consulte os capítulos 21 e 23 do livro Fundamentos de Química Analítica, 8a Edição, Editora Thomson, escrito pelos autores Skoog, West, Holler e Crouch.

CONCLUSÃO

Nessa sessão foi apresentada a definição e classificação das titulações potenciométricas. Foram também apresentadas maneiras de encontrar o ponto final destas titulações através dos métodos geométricos e analíticos.

Os métodos eletroanalíticos condutimetria e voltametria foram fundamentados. Foram apresentados os tipos de voltametria e o tratamento de dados que podem ser empregados nesta técnica eletroanalítica.



RESUMO

A titulação potenciométrica consiste no acompanhamento da variação do potencial de uma cela eletroquímica com a adição de um titulante. A curva de titulação se caracteriza por uma variação grande de potencial (ou de pH) nas proximidades do ponto final, sendo que esta variação depende, entre outros fatores, das concentrações do titulante e do titulado. As titulações potenciométricas são aplicáveis em vários tipos de reações, estas devem ser estequiométricas, rápidas e completas no ponto de equivalência. O ponto final da titulação pode ser encontrado por diferentes formas, sendo que as mais empregadas são o método da bissetriz, o método da primeira e da segunda derivada e o método de Gran. As técnicas de titulação potenciométrica são largamente aplicadas e podem se basear em vários tipos de reação: neutralização ácido-base, precipitação, oxidação-redução e complexação. A condutimetria mede a condutância elétrica de soluções iônicas. A condução da eletricidade através das soluções iônicas se dá à custa da migração de íons positivos e negativos, com a aplicação de um campo eletrostático. A voltametria é uma técnica eletroanalítica qualitativa e quantitativa que ocorre durante a eletrólise da espécie de interesse em uma cela eletroquímica constituída de pelo menos dois eletrodos. O eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência. Quando o eletrodo indicador é constituído de um eletrodo gotejante de mercúrio, a técnica é chamada de polarografia. A curva gerada pela corrente aplicada entre os dois eletrodos em forma de varredura é chamada de voltamograma. A voltametria pode ser classificada em voltametria clássica, voltametria de pulso diferencial, voltametria de onda quadrada, voltametria cíclica, voltametria de redissolução e voltametria adsortiva de redissolução. O tratamento de dados em voltametria é, em geral, de três tipos: a curva padrão, a adição padrão e o uso padrão interno.



ATIVIDADES

A polarografia consiste no emprego do eletrodo gotejante de mercúrio como eletrodo de referência. Por que essa técnica pode ser considerada de risco eminente ao analista?

COMENTARIO SOBRE AS ATIVIDADES

O eletrodo gotejante de mercúrio é constituído por um reservatório de mercúrio conectado a um tubo capilar de vidro com comprimento de até 20 cm. O mercúrio, forçado pela gravidade, passa através desse tubo, e é gotejada na solução problema. O risco associado a esta técnica é devido ao emprego do mercúrio. O mercúrio é um metal pesado tóxico, principalmente na forma gasosa. Deve ser manuseado com muito cuidado e seu descarte deve ser controlado.



AUTO-AVALIAÇÃO

- Sou capaz de definir e classificar as titulações potenciométricas?
- Consigo entender a localização do ponto final na titulação potenciométrica?
- Entendo os princípios da condutimetria?
- Sinto-me capaz de definir os fundamentos da voltametria?
- Distingo os tipos de voltametria?
- Consigo analisar o tratamento de dados em polarografia e voltametria?



PRÓXIMA AULA

Na próxima aula iremos abordar os aspectos gerais da cromatografia e seus princípios.

REFERÊNCIAS COMPLETAS:

HARRIS, D. **Análise Química Quantitativa**. Ed. LTC, 5 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.

SOUZA, D.; MACHADO S.A.S.; AVACA, L.A. **Voltametria de onda quadrada**. Primeira parte: aspectos teórico. *Química Nova*, v.26, n. 1, 81-89, 2003.

SOUZA, D.; CODOGNOTO, L.; MALAGUTTI, A.R. TOLEDO, R.A. PEDROSA, V.A. OLIVEIRA, R.T.S.; MAZO, L.H.; AVACA, L.A.; **Voltametria de onda quadrada**. Segunda parte: aplicações. *Química Nova*, v.27, n.5, 790-797, 2004.