

## CAPÍTULO 20

### Aplicações das Titulações de Oxidação-Redução

Linus Pauling (1901–1994) foi um dos químicos mais influentes e famosos do século XX. Seu trabalho sobre as ligações químicas, cristalografia de raios X e áreas correlatas teve grande impacto na química, física e biologia, durante oito décadas, e ganhou praticamente todos os prêmios oferecidos para os químicos. É a única pessoa a ter recebido sozinho dois Prêmios Nobel: o de química (1954) e, em razão de seus esforços pelo banimento das armas nucleares, o prêmio pela paz (1962). Nos últimos anos, Pauling devotou seu imenso intelecto e energia ao estudo de várias doenças e suas curas. Tornou-se convicto de que a vitamina C, ou ácido ascórbico, era uma panacéia. Seus inúmeros livros e artigos sobre o tema impulsionaram a popularidade das terapias alternativas e especialmente o amplo uso da vitamina C na manutenção preventiva da saúde. Do seu trabalho se compreende a importância de se determinarem as concentrações de ácido ascórbico em todos os níveis em frutas, vegetais e preparações comerciais de vitaminas. As titulações redox com iodo são largamente utilizadas para determinar o ácido ascórbico.

Neste capítulo, descrevemos a preparação de soluções padrão de oxidantes e redutores e suas aplicações na química analítica. Além disso, os reagentes auxiliares que convertem um analito a um único estado de oxidação são discutidos.<sup>1</sup>

#### 20A REAGENTES OXIDANTES E REDUTORES AUXILIARES

Em uma titulação redox o analito precisa estar em um único estado de oxidação. Geralmente, entretanto, as etapas que precedem a titulação, tais como a dissolução da amostra e a separação de interferências, convertem o analito a uma mistura de estados de oxidação. Por exemplo, quando uma amostra contendo ferro é dissolvida, normalmente a solução resultante contém uma mistura de íons Fe(II) e Fe(III). Se utilizamos um oxidante padrão para determinar o ferro, primeiro precisaremos tratar a solução contendo a amostra com um agente redutor auxiliar para converter todo o ferro para Fe(II). Contudo, se planejarmos titular com um redutor padrão, o pré-tratamento com um reagente oxidante auxiliar será necessário.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Para leituras adicionais sobre a titulometria redox, ver J. A. Dean, *Analytical Chemistry Handbook*, Seção 3. Nova York: McGraw-Hill, 1995, p. 3,65-3,75.

<sup>2</sup> Para um breve resumo sobre os reagentes auxiliares, ver J. A. Goldman e V. A. Stenger, em *Treatise on Analytical Chemistry*, I. M. Kolthoff e P. J. Elving, Eds. Parte I, v. 11. Nova York: Wiley, 1975, p. 7204-7206.

Para ser útil como um pré-oxidante ou como um pré-redutor, um reagente precisa reagir quantitativamente com o analito. Além disso, qualquer excesso do reagente tem de ser facilmente removível porque, em geral, o excesso de reagente interfere na titulação em virtude de sua reação com a solução padrão.

### 20A-1 Reagentes Redutores Auxiliares

Vários metais são bons agentes redutores e têm sido utilizados na pré-redução de analitos. Entre eles, incluem-se zinco, alumínio, cádmio, chumbo, níquel, cobre e prata (na presença do íon cloreto). Pequenas barras ou aparas do metal podem ser imersas diretamente na solução contendo o analito. Após a redução se completar, o sólido é removido manualmente e lavado. A solução do analito precisa ser filtrada para se remover os resíduos de pequenos grãos ou de pó do metal. Uma alternativa à filtração consiste no emprego de uma **coluna redutora**, como o mostrado na Figura 20-1.<sup>3</sup> Aqui, o metal finamente dividido é mantido em um tubo de vidro vertical através do qual a solução passa sob leve vácuo. Normalmente a quantidade de metal presente em uma coluna redutora é suficiente para realizar centenas de reduções.

Uma coluna com **redutor de Jones** típica tem diâmetro de cerca de 2 cm e é recheada até uma altura de 40 a 50 cm com zinco amalgamado. A amalgamação é realizada permitindo-se que os grãos de zinco sejam mantidos brevemente em contato com uma solução de cloreto de mercúrio(II), na qual a seguinte reação ocorre:

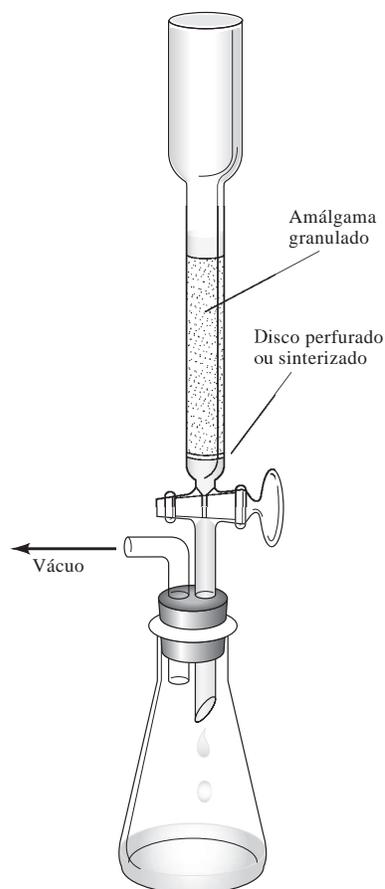
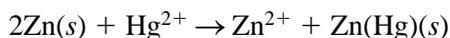


Figura 20-1 Redutor de Jones.

O amálgama de zinco é tão eficiente quanto o próprio metal nas reduções e tem a importante virtude de inibir a redução de íons hidrogênio pelo zinco. Essa reação lateral utiliza o redutor desnecessariamente e também contamina a amostra com grande quantidade de íons  $\text{Zn}(\text{II})$ . Mesmo as soluções que são bastante ácidas podem ser passadas pelo redutor de Jones sem formação significativa de hidrogênio.

A Tabela 20-1 lista as principais aplicações do redutor de Jones. Nessa tabela, também estão listadas as reduções que podem ser obtidas com um **redutor de Walden**, no qual o redutor é a prata metálica granu-

TABELA 20-1

Utilização do Redutor de Walden e do Redutor de Jones*	
Walden	Jones
$\text{Ag}(s) + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl}(s) + e^-$	$\text{Zn}(\text{Hg})(s) \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Hg} + 2e^-$
$\text{Fe}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	$\text{Fe}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$
$\text{Cu}^{2+} + e^- \rightarrow \text{Cu}^+$	$\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cu}(s)$
$\text{H}_2\text{MoO}_4 + 2\text{H}^+ + e^- \rightarrow \text{MoO}_2^+ + 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{MoO}_4 + 6\text{H}^+ + 3e^- \rightleftharpoons \text{Mo}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$
$\text{UO}_2^{2+} + 4\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{U}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{UO}_2^{2+} + 4\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{U}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$
	$\text{UO}_2^{2+} + 4\text{H}^+ + 3e^- \rightleftharpoons \text{U}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}^\dagger$
$\text{V}(\text{OH})_4^+ + 2\text{H}^+ + e^- \rightarrow \text{VO}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{V}(\text{OH})_4^+ + 4\text{H}^+ + 3e^- \rightleftharpoons \text{V}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$
$\text{TiO}^{2+}$ não reduzido	$\text{TiO}^{2+} + 2\text{H}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Ti}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$
$\text{Cr}^{3+}$ não reduzido	$\text{Cr}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Cr}^{2+}$

\*De I. M. Kolthoff e R. Belcher, *Volumetric Analysis*, v. 3. Nova York: Interscience, 1957, p. 12. Este material é usado com permissão de John Wiley & Sons, Inc.

†Uma mistura de estados de oxidação é obtida. Entretanto, o redutor de Jones ainda pode ser empregado na determinação de urânio, uma vez que o  $\text{U}^{2+}$  formado pode ser convertido a  $\text{U}^{4+}$  pela agitação da solução por alguns minutos na presença de ar.

<sup>3</sup> Para uma discussão sobre redutores, ver F. Hecht, em *Treatise on Analytical Chemistry*, I. M. Kolthoff e P. J. Elving, Eds. Parte I, v. 11. Nova York: Wiley, 1975, p. 6.703-6.707.

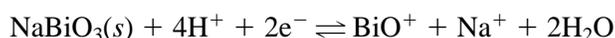
lada mantida em uma coluna de vidro estreita. A prata não é um agente redutor muito bom, a menos que cloreto ou algum outro íon que forme um sal pouco solúvel com a prata esteja presente. Por essa razão, a pré-redução com o redutor de Walden é geralmente realizada a partir de soluções do analito contendo ácido clorídrico. O recobrimento de cloreto de prata produzido no metal é removido periodicamente mergulhando-se um bastão de zinco na solução que cobre o material sólido.

A Tabela 20-1 sugere que o redutor de Walden é mais seletivo na sua ação que o redutor de Jones.

## 20A-2 Reagentes Oxidantes Auxiliares

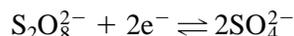
### *Bismutato de Sódio*

O bismutato de sódio é um poderoso agente oxidante, capaz, por exemplo, de converter quantitativamente o manganês(II) a íons permanganato. Esse sal de bismuto é um sólido pouco solúvel com uma fórmula que normalmente é escrita como  $\text{NaBiO}_3$ , embora sua composição exata seja incerta. As oxidações são realizadas suspendendo-se o bismutato na solução contendo o analito e fervendo a mistura por um breve período. O reagente não utilizado é então removido por filtração. A semi-reação para a redução do bismutato de sódio é representada por



### *Peroxidissulfato de Amônio*

O peroxidissulfato de amônio,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ , também é um poderoso agente oxidante. Em soluções ácidas, converte o cromo(III) a dicromato, o cério(III) a cério(IV) e o manganês(II) a permanganato. A semi-reação é

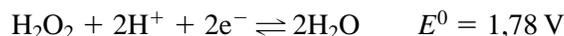


As oxidações são catalisadas por traços de íons prata. O excesso de reagente é facilmente decomposto após ebulição por um breve período:



### *Peróxidos de Sódio e de Hidrogênio*

O peróxido é um agente oxidante conveniente tanto na forma do sal de sódio sólido quanto como uma solução diluída do ácido. A semi-reação para o peróxido de hidrogênio em meio ácido é



Após a oxidação ter-se completado, a presença de excesso de reagente é eliminada por ebulição:



## 20B APLICAÇÕES DE AGENTES REDUTORES PADRÃO

As soluções padrão da maioria dos redutores tendem a reagir com o oxigênio atmosférico. Por essa razão, os redutores raramente são utilizados na titulação de analitos oxidantes; ao contrário, métodos indiretos são empregados. Os dois redutores mais comuns, íons de ferro(II) e tiosulfato, são discutidos nos parágrafos que seguem.

### 20B-1 Soluções de Fe(II)

As soluções de ferro(II) são facilmente preparadas a partir do sulfato de ferro(II) e amônio,  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (sal de Mohr), ou a partir do sulfato de ferro(II) e etilenodiamina,  $\text{FeC}_2\text{H}_4(\text{NH}_3)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (sal

de Oesper). A oxidação do ferro(II) pelo ar ocorre rapidamente em soluções neutras, mas é inibida na presença de ácidos, com a preparação mais estável sendo feita em  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ . Essas soluções não são estáveis por mais de um dia, se tanto. Inúmeros agentes oxidantes são convenientemente determinados pelo tratamento da solução contendo o analito com um excesso conhecido do padrão de ferro(II), seguido pela imediata titulação desse excesso com uma solução padrão de dicromato de potássio ou cério(IV) (ver as Seções 20C-1 e 20C-2). Logo antes ou logo após a titulação do analito, a razão volumétrica entre o oxidante padrão e a solução de ferro(II) é estabelecida pela titulação de duas ou três alíquotas do último com o primeiro.

Esse procedimento tem sido aplicado a determinações de peróxidos orgânicos; hidroxilamina; cromo(VI); cério(IV); molibdênio(VI); íons nitrato, clorato e perclorato e inúmeros outros agentes oxidantes (ver, por exemplo, os Problemas 20-37 e 20-39).

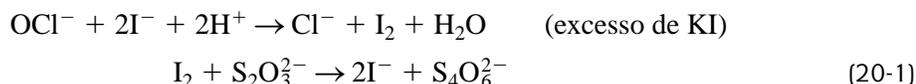
## 20B-2 Tiosulfato de Sódio

O íon tiosulfato ( $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ) é um agente redutor moderadamente forte que tem sido amplamente utilizado na determinação de agentes oxidantes por meio de um procedimento indireto que envolve o iodo como intermediário. Na presença de iodo, o íon tiosulfato é quantitativamente oxidado para formar o íon tetrionato ( $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ ), de acordo com a seguinte semi-reação



A reação quantitativa com o iodo é única. Outros oxidantes podem oxidar o íon tetrionato ao íon sulfato.

O procedimento empregado na determinação de agentes oxidantes envolve a adição de um excesso de iodeto de potássio a uma solução levemente ácida do analito. A redução do analito produz uma quantidade estequiometricamente equivalente de iodo. Então, o iodo liberado é titulado com uma solução padrão de tiosulfato de sódio,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , um dos poucos agentes redutores que é estável perante a oxidação pelo ar. Um exemplo desse procedimento é a determinação de hipoclorito de sódio em alvejantes. As reações são

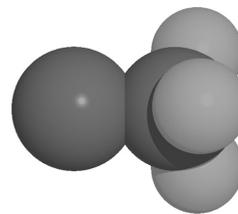


A conversão quantitativa do íon tiosulfato ao íon tetrionato, mostrada na Equação 20-1, requer um meio com pH menor que 7. Se soluções fortemente ácidas necessitam ser tituladas, a oxidação do excesso de iodeto pelo ar precisa ser evitada pelo uso de uma atmosfera inerte, como dióxido de carbono ou nitrogênio.

### Detecção de Pontos Finais em Titulações com Iodo/Tiosulfato

Uma solução de  $\text{I}_2$  de concentração cerca de  $5 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  tem uma coloração detectável e corresponde a menos de uma gota de uma solução de iodo  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  em 100 mL. Portanto, uma vez que a solução do analito seja incolor, o desaparecimento da cor do iodo pode servir como indicador em titulações com tiosulfato de sódio.

Mais comumente, as titulações envolvendo o iodo são realizadas com uma suspensão de amido como indicador. A cor azul intensa que se desenvolve na presença de iodo é creditada à absorção do iodo pela



Modelo molecular do íon tiosulfato. O tiosulfato de sódio, denominado anteriormente hipossulfito de sódio, é empregado como “fixador” de imagens fotográficas, na extração de prata a partir do seu minério, como antídoto no envenenamento por cianeto, agente de fixação na indústria de corantes, alvejante em uma variedade de aplicações, soluto na solução supersaturada de bolsas térmicas e, obviamente, um agente redutor analítico. A ação do tiosulfato como fixador fotográfico baseia-se em sua capacidade de formar complexos com a prata e, portanto, de dissolver o brometo de prata presente na superfície do filme e do papel fotográfico. Frequentemente, o tiosulfato é utilizado como agente de decomposição do cloro para tornar a água de aquários adequada para peixes e outros organismos aquáticos.

◀ Nessa reação com o iodo, cada íon tiosulfato perde um elétron.

◀ O tiosulfato de sódio é um dos poucos agentes redutores que não são oxidados pelo ar.

cadeia helicoidal da  $\beta$ -amilose (ver Figura 20-2), um constituinte macromolecular da maioria dos amidos. A  $\alpha$ -amilose, bastante similar, forma um aduto de cor vermelha com o iodo. Essa reação não é facilmente reversível e, assim, não é desejável. No amido solúvel, comercialmente disponível, a fração  $\alpha$  é removida deixando-se principalmente a  $\beta$ -amilose; as soluções indicadoras são facilmente preparadas a partir desse produto.

As suspensões aquosas de amido se decompõem em poucos dias, principalmente por causa da ação bacteriana. Os produtos de decomposição tendem a interferir nas propriedades do indicador da preparação e também podem ser oxidados pelo iodo. A velocidade de decomposição pode ser inibida pela preparação e estocagem do produto sob condições estéreis e pela adição de iodeto de mercúrio(II) ou clorofórmio como bactericidas. Talvez a alternativa mais simples seja preparar uma solução nova do indicador, o que requer apenas alguns poucos minutos, no dia em que ela será utilizada.

► O amido sofre decomposição em soluções concentradas de  $I_2$ . Em titulações do excesso de  $I_2$  com  $Na_2S_2O_3$ , a adição do indicador precisa ser protelada até que a maior parte do  $I_2$  tenha sido reduzida.

► Quando o tiosulfato de sódio é adicionado a um meio fortemente ácido, uma turbidez desenvolve-se quase imediatamente como consequência da precipitação do enxofre elementar. Mesmo em soluções neutras, essa reação ocorre a uma velocidade tal que a solução de tiosulfato tem de ser periodicamente padronizada.

As variáveis que influenciam a velocidade dessa reação incluem o pH, a presença de microrganismos, a concentração da solução, a presença de íons cobre(II) e a exposição à luz. Essas variáveis podem provocar alterações na concentração da solução de tiosulfato de vários pontos percentuais em um período de poucas semanas. A devida atenção a certos detalhes pode gerar soluções que necessitem de padronização apenas ocasionalmente. A velocidade da reação de decomposição aumenta significativamente à medida que a solução se torna ácida.

A causa mais importante da instabilidade de soluções neutras ou levemente alcalinas de tiosulfato são as bactérias que metabolizam o íon tiosulfato para formar os íons sulfito e sulfato, assim como enxofre elementar. Para minimizar esse problema, as soluções padrão do reagente são preparadas em condições praticamente estéreis. A atividade bacteriana parece ser mínima em pH entre 9 e 10, o que contribui, pelo menos parcialmente, para com a maior estabilidade do reagente em soluções levemente alcalinas. A presença de um bactericida, como o clorofórmio, o benzoato de sódio ou o iodeto de mercúrio(II), também diminui a decomposição.

#### *Padronização de Soluções de Tiosulfato*

O iodato de potássio é um excelente padrão primário para soluções de tiosulfato. Nessa aplicação, quantidades conhecidas do reagente de grau padrão primário são dissolvidas em água contendo um excesso de iodeto de potássio. Quando essa mistura é acidificada com um ácido forte, a reação



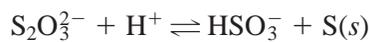
ocorre instantaneamente. Então, o iodo liberado é titulado com a solução de tiosulfato. A estequiometria da reação é



O amido se decompõe irreversivelmente em soluções contendo concentrações elevadas de iodo. Portanto, na titulação de soluções de iodo com íons tiosulfato, como na determinação indireta de oxidantes, a adição do indicador é adiada até que a cor da solução mude de vermelho-marrom para amarelo; nesse ponto, a titulação está quase completa. O indicador pode ser adicionado ao sistema desde o início quando soluções de tiosulfato estão sendo tituladas diretamente com iodo.

#### *Estabilidade de Soluções de Tiosulfato de Sódio*

Embora as soluções de tiosulfato de sódio sejam resistentes à oxidação pelo ar, de fato elas tendem a se decompor para formar enxofre e o íon hidrogeno-sulfito:



As variáveis que influenciam a velocidade dessa reação incluem o pH, a presença de microrganismos, a concentração da solução, a presença de íons cobre(II) e a exposição à luz. Essas variáveis podem provocar alterações na concentração da solução de tiosulfato de vários pontos percentuais em um período de poucas semanas. A devida atenção a certos detalhes pode gerar soluções que necessitem de padronização apenas ocasionalmente. A velocidade da reação de decomposição aumenta significativamente à medida que a solução se torna ácida.

## EXEMPLO 20-1

Uma solução de tiosulfato de sódio foi padronizada por meio da dissolução de 0,1210 g de  $\text{KIO}_3$  ( $214,00 \text{ g mol}^{-1}$ ) em água, da adição de um grande excesso de KI e da acidificação com HCl. O iodo liberado consumiu 41,64 mL da solução de tiosulfato para descolorir o complexo azul de amido-iodo. Calcule a concentração em mol por litro do  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

quantidade de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 =$

$$= 0,1210 \text{ g KIO}_3 \times \frac{1 \text{ mmol KIO}_3}{0,21400 \text{ g KIO}_3} \times \frac{6 \text{ mmol Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}{\text{mmol KIO}_3}$$

$$= 3,3925 \text{ mmol Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$$

$$c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = \frac{3,3925 \text{ mmol Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}{41,64 \text{ mL Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = 0,08147 \text{ mol L}^{-1}$$

Outros padrões primários para o tiosulfato de sódio são o dicromato de potássio, o bromato de potássio, o hidrogeniodato de potássio, o hexacianoferrato(III) de potássio e o cobre metálico. Todos esses compostos liberam quantidades estequiométricas de iodo quando tratados com excesso de iodeto de potássio.

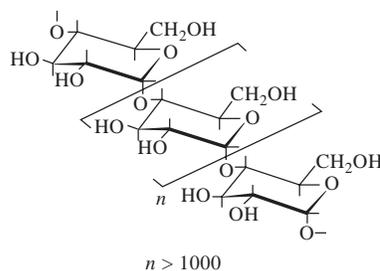
#### Aplicações das Soluções de Tiosulfato de Sódio

Inúmeras substâncias podem ser determinadas pelo método indireto envolvendo a titulação com tiosulfato de sódio; aplicações típicas estão resumidas na Tabela 20-2.

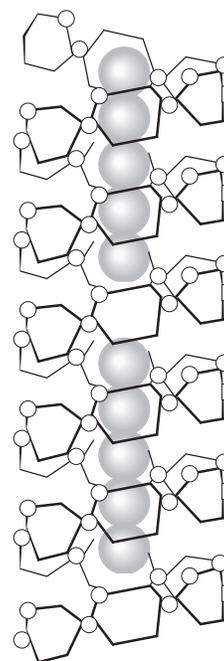
TABELA 20-2

#### Algumas Aplicações do Tiosulfato de Sódio como Redutor

Analito	Semi-reação	Condições Especiais
$\text{IO}_4^-$	$\text{IO}_4^- + 8\text{H}^+ + 7\text{e}^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{I}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	Soluções ácidas
	$\text{IO}_4^- + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{IO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	Soluções neutras
$\text{IO}_3^-$	$\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	Ácido forte
$\text{BrO}_3^-$ , $\text{ClO}_3^-$	$\text{XO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightleftharpoons \text{X}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	Ácido forte
$\text{Br}_2$ , $\text{Cl}_2$	$\text{X}_2 + 2\text{I}^- \rightleftharpoons \text{I}_2 + 2\text{X}^-$	
$\text{NO}_2^-$	$\text{HNO}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{NO}(g) + \text{H}_2\text{O}$	
$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Cu}^{2+} + \text{I}^- + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{CuI}(s)$	
$\text{O}_2$	$\text{O}_2 + 4\text{Mn}(\text{OH})_2(s) + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Mn}(\text{OH})_3(s)$	Solução alcalina
	$\text{Mn}(\text{OH})_3(s) + 3\text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	Solução ácida
$\text{O}_3$	$\text{O}_3(g) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{O}_2(g) + \text{H}_2\text{O}$	
Peróxido orgânico	$\text{ROOH} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{ROH} + \text{H}_2\text{O}$	



(a)



(b)

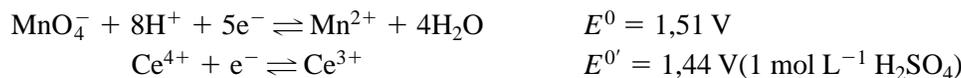
**Figura 20-2** Milhares de moléculas de glicose polimerizam-se para formar moléculas imensas de  $\beta$ -amilose, como mostrado esquematicamente em (a). Moléculas de  $\beta$ -amilose tendem a assumir uma estrutura helicoidal. A espécie de iodo  $\text{I}_3^-$ , como ilustrado em (b), é incorporada à hélice de amilose. Para mais detalhes, ver R. C. Teitelbaum, S. L. Ruby e T. J. Marks, *J. Amer. Chem. Soc.*, n. 102, 1980, p. 3.322.

## 20C APLICAÇÕES DE AGENTES OXIDANTES PADRÃO

A Tabela 20-3 resume as propriedades de cinco dos reagentes oxidantes mais amplamente utilizados. Note que os potenciais padrão para esses reagentes variam de 0,5 a 1,5 V. A escolha entre eles depende da força do analito, como agente redutor, da velocidade da reação entre o oxidante e o analito, da estabilidade das soluções padrão dos oxidantes, do custo e da disponibilidade de um indicador adequado.

## 20C-1 Oxidantes Fortes—Permanganato de Potássio e Cério(IV)

As soluções do íon permanganato e do íon cério(IV) são reagentes oxidantes fortes cujas aplicações são muito parecidas. As semi-reações para os dois são



O potencial formal mostrado para a redução do cério(IV) é para soluções em ácido sulfúrico 1 mol L<sup>-1</sup>. Em ácido perclórico 1 mol L<sup>-1</sup> e ácido nítrico 1 mol L<sup>-1</sup>, os potenciais são 1,70 V e 1,61 V, respectivamente. As soluções de cério(IV) nos dois últimos ácidos não são muito estáveis e, assim, têm aplicações limitadas.

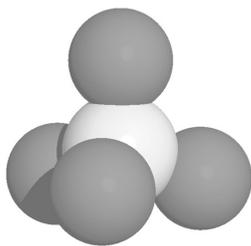
A semi-reação mostrada para os íons permanganato ocorre somente em soluções de ácidos fortes de concentração 0,1 mol L<sup>-1</sup> ou maior. Em meio menos ácido do produto pode ser o Mn(III), Mn(IV) ou Mn(VI), dependendo das condições.

### Comparação dos Dois Reagentes

Para todos os propósitos práticos, as forças de oxidação das soluções de permanganato e de cério(IV) são comparáveis. Entretanto, as soluções de cério(IV) em ácido sulfúrico são estáveis indefinidamente, ao passo que as soluções de permanganato decompõem-se lentamente, requerendo, portanto, padronizações ocasionais. Mais do que isso, as soluções de cério(IV) em ácido sulfúrico não oxidam os íons cloreto e podem ser empregadas para titular soluções de analitos contendo ácido clorídrico; em contraste, o íon permanganato não pode ser utilizado em soluções de ácido clorídrico a menos que precauções sejam tomadas para prevenir a lenta oxidação do íon cloreto, que gera um consumo adicional do reagente padrão. Uma vantagem adicional do cério(IV) é

que o sal do reagente de grau padrão primário encontra-se disponível, tornando possível, dessa forma, a preparação direta de soluções padrão.

Não obstante as vantagens das soluções de cério sobre as de permanganato, as últimas são as mais amplamente utilizadas. Uma razão é a cor das soluções de permanganato, que é suficientemente intensa para servir como indicador nas titulações. Uma segunda razão para a popularidade das soluções de permanganato é o seu baixo custo. O preço de 1 L de KMnO<sub>4</sub> 0,02 mol L<sup>-1</sup> é de cerca de R\$ 0,25, enquanto 1 L de uma solução de cério(IV) de força similar custa cerca de R\$ 6,50 (ou R\$ 13,00, se um reagente de grau padrão primário for empregado). Outra desvantagem das soluções de cério(IV) é sua tendência de formar precipitados de sais básicos em soluções que têm concentração menor que 0,1 mol L<sup>-1</sup> de um ácido forte.



Modelo molecular do íon permanganato, MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>. Além do seu emprego como reagente analítico, geralmente na forma do sal de potássio, o permanganato é muito útil como um agente oxidante na química orgânica sintética. Ele é empregado como um agente de branqueamento de gorduras, óleos, algodão, seda e outras fibras. Também tem sido utilizado como anti-séptico e anti-infectivo, como um componente em kits de sobrevivência na selva, na destruição da matéria orgânica em tanques de peixes, na fabricação de circuitos impressos, na neutralização dos efeitos do pesticida *rotenone*. O permanganato de potássio sólido reage violentamente com a matéria orgânica e esse efeito é frequentemente utilizado em demonstrações em disciplinas de química geral. Para mais informações sobre outras utilidades do permanganato, acesse o endereço <http://www.google.com.br/>. Utilize “usos do permanganato” como termo de busca.

TABELA 20-3

### Alguns Oxidantes Comuns Empregados como Soluções Padrão

Reagente e Fórmula	Produto da Redução	Potencial Padrão, V	Padronizado com	Indicador*	Estabilidade <sup>†</sup>
Permanganato de potássio, KMnO <sub>4</sub>	Mn <sup>2+</sup>	1,51 <sup>‡</sup>	Na <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , Fe, As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	(b)
Bromato de potássio, KBrO <sub>3</sub>	Br <sup>-</sup>	1,44 <sup>‡</sup>	KBrO <sub>3</sub>	(1)	(a)
Cério(IV), Ce <sup>4+</sup>	Ce <sup>3+</sup>	1,44 <sup>‡</sup>	Na <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , Fe, As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(2)	(a)
Dicromato de potássio, K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Cr <sup>3+</sup>	1,33 <sup>‡</sup>	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , Fe,	(3)	(a)
Iodo, I <sub>2</sub>	I <sup>-</sup>	0,536 <sup>‡</sup>	BaS <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · H <sub>2</sub> O, Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	amido	(c)

\* (1) α-naftoflavona; (2) complexo ferro(II) 1,10-fenantroína (ferroína); (3) ácido difenilamino sulfônico.

† (a) Estável indefinidamente; (b) moderadamente estável, requer padronização periódica; (c) relativamente instável, requer padronização freqüente.

‡ E<sup>0'</sup> em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 mol L<sup>-1</sup>.

*Deteção de Pontos Finais*

Uma propriedade útil de uma solução de permanganato de potássio é sua cor púrpura intensa, que é suficiente para servir de indicador para a maioria das titulações. Se você adicionar apenas entre 0,01 e 0,02 mL de uma solução 0,02 mol L<sup>-1</sup> de permanganato a 100 mL de água, você poderá perceber a cor púrpura da solução resultante. Se a solução for muito diluída, o ácido difenilamino-sulfônico ou o complexo de ferro(II) com 1,10-fenantrolina (ver Tabela 19-2) podem fornecer um ponto final satisfatório.

O ponto final do permanganato não é permanente porque o excesso de íons permanganato reage lentamente com os íons manganês(II) presentes em concentração relativamente elevada no ponto final, de acordo com a reação



A constante de equilíbrio para essa reação é de cerca de 10<sup>47</sup>, que indica que a concentração do íon permanganato no equilíbrio é incredivelmente pequena, mesmo em meio fortemente ácido. Felizmente, a velocidade na qual esse equilíbrio é alcançado é tão baixa que a cor que identifica o ponto final desaparece apenas ligeiramente durante um período, digamos, de cerca de 30 segundos.

As soluções de cério(IV) têm coloração amarelo-laranja, mas sua cor não é suficientemente intensa para atuar como um indicador em titulações. Diversos indicadores redox estão disponíveis para as titulações com soluções padrão de cério(IV). Entre eles, o mais amplamente utilizado é o complexo de ferro(II) com a 1,10-fenantrolina ou, ainda, um dos seus derivados substituídos (ver a Tabela 19-2).

*Preparação e Estabilidade das Soluções Padrão*

As soluções aquosas de permanganato não são totalmente estáveis em virtude da oxidação da água:



Embora a constante de equilíbrio para essa reação indique que os produtos são favorecidos, as soluções de permanganato, quando adequadamente preparadas, são razoavelmente estáveis porque a reação de decomposição é lenta. Ela é catalisada pela luz, calor, ácidos, bases, manganês(II) e dióxido de manganês.

Soluções moderadamente estáveis do íon permanganato podem ser preparadas se os efeitos desses catalisadores, particularmente o dióxido de manganês, são minimizados. O dióxido de manganês é um contaminante presente até mesmo no permanganato de potássio sólido de melhor qualidade. Além disso, esse composto é formado em soluções do reagente recentemente preparadas, como consequência da reação do íon permanganato com a matéria orgânica e poeira presentes na água utilizada para preparar a solução. A remoção do dióxido de manganês por filtração, antes da padronização, aumenta significativamente a estabilidade das soluções padrão de permanganato. Antes da filtração, a solução do reagente fica em repouso por cerca de 24 horas ou é aquecida por um período curto para acelerar a oxidação da matéria orgânica geralmente presente em pequenas quantidades em água destilada e desionizada. O papel não pode ser empregado na filtração porque o permanganato reage com ele para formar mais dióxido de manganês.

◀ As soluções de permanganato são moderadamente estáveis desde que estejam livres de dióxido de manganês e sejam armazenadas em um frasco escuro.

As soluções padronizadas de permanganato devem ser armazenadas no escuro. A filtração e a repadronização são requeridas se a presença de sólido é detectada na solução ou nas paredes do frasco de armazenagem. Em qualquer um desses casos, a repadronização a cada uma ou duas semanas é uma boa medida preventiva.

As soluções contendo excesso de permanganato jamais devem ser aquecidas, pois elas se decompõem em decorrência da oxidação da água. Essa decomposição não pode ser compensada pelo uso de um branco. Entretanto, é possível titular soluções ácidas aquecidas de redutores com permanganato sem qualquer erro, desde que o reagente seja adicionado de forma suficientemente lenta para que um grande excesso de permanganato não se acumule.

**DESTAQUE 20-1****Determinação de Espécies de Cromo em Amostras de Água**

O cromo é um metal importante de ser monitorado em amostras de interesse ambiental. Não apenas a concentração total de cromo é de interesse, como também o estado de oxidação no qual o cromo é encontrado são bastante importantes. Em água, o cromo pode existir na forma da espécie Cr(III) ou como Cr(VI). O cromo(III) é um nutriente essencial e não tóxico. O cromo(VI), entretanto, é um carcinógeno conhecido. Assim sendo, a determinação da concentração de cromo em cada um desses estados de oxidação é muitas vezes mais relevante que a concentração total de cromo. Existem diversos métodos disponíveis para a determinação de Cr(VI) seletivamente. Um dos mais populares envolve a oxidação do reagente 1,5-difenilcarbo-hidrazida (difenilcarbazida) pelo Cr(VI) em solução ácida. A reação produz um quelato vermelho-púrpura do Cr(III) e a difenilcarbazida que pode ser monitorado colorimetricamente (ver a Seção 26A-3). A reação direta do Cr(III) com o reagente é tão lenta que essencialmente apenas o Cr(VI) é medido. Para determinar o Cr(III), a amostra é oxidada com um excesso de permanganato em solução alcalina para converter todo o Cr(III) a Cr(VI). O excesso de oxidante é destruído com a azida sódica. Uma nova medida colorimétrica é feita e então o cromo total é determinado [o Cr(VI) original mais aquele formado pela oxidação do Cr(III)]. Então a concentração de Cr(III) é obtida subtraindo-se a concentração de Cr(VI) obtida na medida original da concentração total de cromo determinada após a oxidação com o permanganato. Note que aqui o permanganato está sendo utilizado como um reagente oxidante auxiliar.<sup>4</sup>

**EXEMPLO 20-2**

Descreva como você prepararia 2,0 L de uma solução aproximadamente  $0,010 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{KMnO}_4$  ( $158,03 \text{ g mol}^{-1}$ ).

$$\begin{aligned} \text{massa de KMnO}_4 \text{ necessária} &= 2,0 \text{ L} \times 0,010 \frac{\text{mol KMnO}_4}{\text{L}} \times 158,03 \frac{\text{g KMnO}_4}{\text{mol KMnO}_4} \\ &= 3,16 \text{ g KMnO}_4 \end{aligned}$$

Dissolva cerca de 3,2 g de  $\text{KMnO}_4$  em um pouco de água. Após a dissolução se completar, adicione água para atingir o volume até quase 2,0 L. Aqueça a solução até a ebulição por um breve período e deixe em repouso até seu resfriamento. Filtre em um cadinho de placa porosa e armazene em um frasco escuro limpo.

Os compostos mais amplamente utilizados na preparação de soluções de cério(IV) estão listados na Tabela 20-4. O nitrato de cério e amônio de grau padrão primário está disponível comercialmente e pode ser empregado para preparar soluções padrão do cátion diretamente via pesagem. Mais comumente, o nitrato de cério(IV) e amônio de grau reagente ou o hidróxido cérico são empregados para preparar

**TABELA 20-4****Compostos Analiticamente Úteis de Cério(IV)**

Nome	Fórmula	Massa Molar
Nitrato de cério(IV) e amônio	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{NO}_3$	548,2
Sulfato de cério(IV) e amônio	$\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	632,6
Hidróxido de cério(IV)	$\text{Ce}(\text{OH})_4$	208,1
Hidrogenosulfato de cério(IV)	$\text{Ce}(\text{HSO}_4)_4$	528,4

<sup>4</sup> W. J. Blot et al., *J. Occup. Environ. Med.*, v. 42, n. 7, 2000, p. 194-199; J. P. Fryzek et al., *J. Occup. Environ. Med.*, v. 43, n. 7, 2001, p. 635-640.

soluções que são subseqüentemente padronizadas. Em qualquer um dos casos, o reagente é dissolvido em uma solução de pelo menos  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  em ácido sulfúrico para prevenir a precipitação de sais básicos.

As soluções de cério(IV) de ácido sulfúrico são notavelmente estáveis e podem ser armazenadas por meses ou aquecidas a  $100^\circ\text{C}$  por períodos prolongados sem alterações na concentração.

#### Padronização de Soluções de Permanganato e Cério(IV)

O oxalato de sódio é largamente utilizado como padrão primário. Em soluções ácidas, o íon oxalato é convertido ao ácido não dissociado. Portanto, sua reação com o permanganato pode ser descrita por



A reação entre o íon permanganato e o ácido oxálico é complexa e se processa lentamente mesmo sob temperaturas elevadas, a menos que o manganês(II) esteja presente como um catalisador. Portanto, quando os primeiros poucos mililitros do permanganato padrão são adicionados a uma solução a quente de ácido oxálico, vários segundos são necessários antes do desaparecimento da cor do permanganato. À medida que a concentração do manganês(II) aumenta, entretanto, a reação se processa mais e mais rapidamente como resultado da autocatálise.

A **autocatálise** é um tipo de catálise na qual o produto de uma reação catalisa a própria reação. Esse fenômeno provoca um aumento na velocidade da reação à medida que ela se desenvolve.

Tem sido observado que quando as soluções de oxalato de sódio são tituladas entre  $60^\circ\text{C}$  e  $90^\circ\text{C}$ , o consumo de permanganato é entre 0,1% e 0,4% menor que o teórico, provavelmente em razão da oxidação de uma fração do ácido oxálico. Esse pequeno erro pode ser evitado pela adição de 90% a 95% do permanganato de potássio necessários à solução a frio do oxalato. Após o permanganato de potássio adicionado ter sido totalmente consumido (conforme indicado pelo desaparecimento da cor), a solução é aquecida até cerca de  $60^\circ\text{C}$  e titulada até o aparecimento da cor violeta que persista por aproximadamente 30 segundos. A desvantagem desse procedimento é que ele requer o conhecimento prévio da concentração aproximada da solução de permanganato, assim um volume inicial adequado pode ser adicionado: na maior parte das vezes, a titulação direta da solução a quente de ácido oxálico é adequada (geralmente, os resultados são entre 0,2% e 0,3% maiores). Se maior exatidão é necessária, a titulação direta da solução a quente de uma alíquota do padrão primário pode ser substituída por titulações de duas ou três alíquotas adicionais nas quais as soluções não sejam aquecidas antes do final.

O oxalato de sódio também é largamente utilizado para padronizar as soluções de Ce(IV). A reação entre  $\text{Ce}^{4+}$  e  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  é



◀ As soluções de  $\text{KMnO}_4$  e  $\text{Ce}^{4+}$  também podem ser padronizadas com fio de ferro eletrolítico ou iodeto de potássio.

Normalmente as padronizações do Ce(IV) com o oxalato de sódio são realizadas a  $50^\circ\text{C}$  em uma solução de ácido clorídrico contendo monoclóreto de iodo como catalisador.

### EXEMPLO 20-3

Você deseja padronizar a solução do Exemplo 20-2 contra o padrão primário  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  ( $134,00 \text{ g mol}^{-1}$ ). Se quiser empregar entre 30 e 45 mL do reagente na padronização, que faixa de massas do padrão primário você deve pesar?

Para uma solução com 30 mL:

$$\text{quantidade de KMnO}_4 = 30 \text{ mL KMnO}_4 \times 0,010 \frac{\text{mmol KMnO}_4}{\text{mL KMnO}_4} = 0,30 \text{ mmol KMnO}_4$$

$$\begin{aligned} \text{massa de Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 &= 0,30 \text{ mmol KMnO}_4 \times \frac{5 \text{ mmol Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}{2 \text{ mmol KMnO}_4} \times 0,134 \frac{\text{g Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}{\text{mmol Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} \\ &= 0,101 \text{ g Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 \end{aligned}$$

Procedendo da mesma maneira, para uma titulação com 45 mL, encontramos:

$$\text{massa de Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 = 45 \times 0,010 \times \frac{5}{2} \times 0,134 = 0,151 \text{ g Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$$

Portanto, você deve pesar amostras entre 0,10 e 0,15 g do padrão primário.

### EXEMPLO 20-4

Uma amostra de 0,1278 g do padrão primário  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  precisou exatamente de 33,31 mL da solução de permanganato do Exemplo 20-2 para alcançar o ponto final. Qual é a concentração molar do reagente  $\text{KMnO}_4$ ?

$$\begin{aligned} \text{quantidade de Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 &= 0,1278 \text{ g Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 \times \frac{1 \text{ mmol Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}{0,13400 \text{ g Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} \\ &= 0,95373 \text{ mmol Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} c_{\text{KMnO}_4} &= 0,95373 \text{ mmol Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 \times \frac{2 \text{ mmol KMnO}_4}{5 \text{ mmol Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} \times \frac{1}{33,31 \text{ mL KMnO}_4} \\ &= 0,01145 \text{ mol L}^{-1} \end{aligned}$$

### Uso das Soluções de Permanganato de Potássio e Cério (IV)

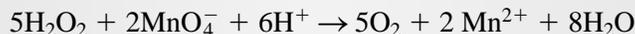
A Tabela 20-5 lista algumas das muitas aplicações de soluções de permanganato e de cério(IV) na determinação volumétrica de espécies inorgânicas. Ambos os reagentes também têm sido aplicados a determinações de compostos orgânicos que contêm grupos funcionais oxidáveis.

TABELA 20-5

Algumas Aplicações de Soluções de Permanganato de Potássio e Cério(IV)		
Substância Desejada	Semi-reação	Condições
Sn	$\text{Sn}^{2+} \rightleftharpoons \text{Sn}^{4+} + 2e^-$	Pré-redução com Zn
$\text{H}_2\text{O}_2$	$\text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}^+ + 2e^-$	
Fe	$\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + e^-$	Pré-redução com $\text{SnCl}_2$ ou com os redutores de Jones ou de Walden
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + e^-$	
V	$\text{VO}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{V}(\text{OH})_4^{3+} + e^-$	Pré-redução com amálgama de Bi ou $\text{SO}_2$
Mo	$\text{Mo}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{MoO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 3e^-$	Pré-redução com o redutor de Jones
W	$\text{W}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{WO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 3e^-$	Pré-redução com Zn ou Cd
U	$\text{U}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{UO}_2^{2+} + 4\text{H}^+ + 2e^-$	Pré-redução com o redutor de Jones
Ti	$\text{Ti}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{TiO}^{2+} + 2\text{H}^+ + e^-$	Pré-redução com o redutor de Jones
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^-$	
Mg, Ca, Zn, Co, Pb, Ag	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^-$	Oxalatos metálicos fracamente solúveis filtrados, lavados e dissolvidos em ácido; o ácido oxálico liberado é titulado
$\text{HNO}_2$	$\text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2e^-$	Tempo de reação de 15 min; o excesso de $\text{KMnO}_4$ é retrotitulado
K	$\text{K}_2\text{NaCo}(\text{NO}_2)_6 + 6\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Co}^{2+} + 6\text{NO}_3^- + 12\text{H}^+ + 2\text{K}^+ + \text{Na}^+ + 11e^-$	Precipitado com $\text{K}_2\text{NaCo}(\text{NO}_2)_6$ ; filtrado e dissolvido em $\text{KMnO}_4$ ; o excesso de $\text{KMnO}_4$ é retrotitulado
Na	$\text{U}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{UO}_2^{2+} + 4\text{H}^+ + 2e^-$	Precipitado como $\text{NaZn}(\text{UO}_2)_2(\text{OAc})_9$ ; filtrado lavado, dissolvido; U é determinado como descrito anteriormente

## EXEMPLO 20-5

As soluções aquosas contendo aproximadamente 3% (m/m) de  $\text{H}_2\text{O}_2$  são vendidas em farmácias como desinfetantes. Proponha um método para a determinação da quantidade de peróxido dessas preparações empregando a solução padrão descrita nos Exemplos 20-3 e 20-4. Considere que você deseja utilizar entre 30 e 45 mL do reagente na titulação. A reação é



A quantidade de  $\text{KMnO}_4$  em 35 a 45 mL do reagente está entre

$$\begin{aligned} \text{quantidade de } \text{KMnO}_4 &= 35 \text{ mL } \text{KMnO}_4 \times 0,01145 \frac{\text{mmol } \text{KMnO}_4}{\text{mL } \text{KMnO}_4} \\ &= 0,401 \text{ mmol } \text{KMnO}_4 \end{aligned}$$

e

$$\text{quantidade de } \text{KMnO}_4 = 45 \times 0,01145 = 0,515 \text{ mmol } \text{KMnO}_4$$

A quantidade de  $\text{H}_2\text{O}_2$  consumida por 0,401 mmol de  $\text{KMnO}_4$  é

$$\text{quantidade de } \text{H}_2\text{O}_2 = 0,401 \text{ mmol } \text{KMnO}_4 \times \frac{5 \text{ mmol } \text{H}_2\text{O}_2}{2 \text{ mmol } \text{KMnO}_4} = 1,00 \text{ mmol } \text{H}_2\text{O}_2$$

e

$$\text{quantidade de } \text{H}_2\text{O}_2 = 0,515 \times \frac{5}{2} = 1,29 \text{ mmol } \text{H}_2\text{O}_2$$

Portanto, precisamos ter amostras que contenham de 1,00 a 1,29 mmol de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

$$\begin{aligned} \text{massa da amostra} &= 1,00 \text{ mmol } \text{H}_2\text{O}_2 \times 0,03401 \frac{\text{g } \text{H}_2\text{O}_2}{\text{mmol } \text{H}_2\text{O}_2} \times \frac{100 \text{ g de amostra}}{3 \text{ g } \text{H}_2\text{O}_2} \\ &= 1,1 \text{ g de amostra} \end{aligned}$$

para

$$\text{massa da amostra} = 1,29 \times 0,03401 \times \frac{100}{3} = 1,5 \text{ g de amostra}$$

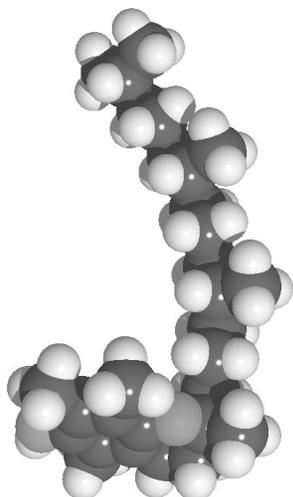
Dessa forma, nossas amostras devem pesar entre 1,1 e 1,5 g. Devem ser diluídas, talvez, para 75 a 100 mL com água e acidificadas com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  diluído.

## DESTAQUE 20-2

Antioxidantes<sup>5</sup>

A oxidação pode ter efeitos deletérios nas células e tecidos do corpo humano. Há um número considerável de evidências de que o oxigênio reativo e as espécies de nitrogênio, como o íon superóxido  $\text{O}_2^-$ , radical hidroxila  $\text{OH}\cdot$ , radicais peróxila  $\text{RO}_2\cdot$ , radicais alcóxila  $\text{RO}\cdot$ , óxido nítrico  $\text{NO}\cdot$  e dióxido de nitrogênio  $\text{NO}_2\cdot$ , danificam as células e outros componentes do corpo. Um grupo de compostos conhecido como **antioxidantes** pode ajudar a minimizar a influência do oxigênio reativo e de espécies de nitrogênio. Os antioxidantes são agentes redutores que são tão facilmente oxidáveis que podem proteger da oxidação outros compostos presentes no corpo. Os antioxidantes típicos incluem as vitaminas A,

<sup>5</sup> Ver B. Halliwell, *Nutr: Rev.*, v. 55, 1997, p. S44.



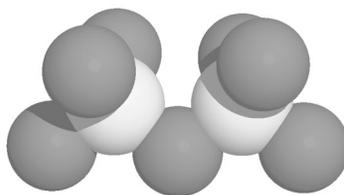
Modelo molecular da vitamina E.

C e E; os minerais como o selênio; e as ervas tais como ginkgo biloba, alecrim e milk thistle (Silimarina).

Vários mecanismos de ação antioxidante têm sido propostos. A presença de antioxidantes pode resultar na diminuição da formação do oxigênio reativo e de espécies de nitrogênio em um primeiro momento. Os antioxidantes também podem seqüestrar as espécies reativas ou seus precursores. A vitamina E é um exemplo desse último comportamento em sua inibição da oxidação de lipídios pela reação com os radicais intermediários gerados a partir de ácidos graxos poliinsaturados. Alguns antioxidantes podem se ligar aos íons metálicos necessários para catalisar a formação dos oxidantes reativos. Outros oxidantes podem reparar o dano oxidativo a biomoléculas ou podem influenciar as enzimas que catalisam os mecanismos de reparação.

Acredita-se que a vitamina E, ou  $\alpha$ -tocoferol, possa deter a arteriosclerose, acelerar a cicatrização de feridas e proteger os tecidos pulmonares de poluentes inalados. Também pode reduzir o risco de doenças do coração e prevenir o envelhecimento prematuro da pele. Os pesquisadores suspeitam de que a vitamina E possa ter vários outros efeitos benéficos, desde aliviar a artrite reumática até prevenir a catarata. A maioria de nós absorve vitamina E suficiente a partir de nossa dieta e não requer suplementos. Os vegetais de folhas verde-escuras, castanhas, óleos vegetais, frutos do mar, ovos e abacates são alimentos ricos em vitamina E.

O selênio tem efeitos antioxidantes que complementam aqueles da vitamina E. O selênio é um constituinte essencial de várias enzimas que removem os oxidantes reativos. O metal pode dar suporte à função imunológica e pode neutralizar alguns venenos à base de metais pesados. Também pode ajudar a deter doenças do coração e alguns tipos de câncer. Boas fontes de selênio na dieta são os grãos integrais, aspargo, alho, ovos, cogumelos, carnes magras e frutos do mar. Normalmente, apenas a dieta normal fornece selênio suficiente para a boa saúde. Os suplementos devem ser tomados apenas se prescritos por um médico, porque doses elevadas podem ser tóxicas.



Modelo molecular do íon dicromato. Por muitos anos, os sais de dicromato de amônio, potássio ou sódio foram empregados em praticamente todas as áreas da química como um poderoso agente oxidante. Além do seu emprego como um padrão primário na química analítica, o dicromato tem sido utilizado como: agente oxidante na química orgânica sintética; pigmento na indústria de tintas, corantes e fotografia; agente alvejante; e inibidor de corrosão. A solução de ácido crômico, preparada a partir do dicromato de potássio em ácido sulfúrico, era utilizada na limpeza pesada de vidraria. O dicromato tem sido empregado como reagente analítico para álcool nos bafômetros, mas, recentemente, esses dispositivos têm sido substituídos por analisadores baseados na absorção de radiação infravermelha. Em seus primórdios, a fotografia colorida utilizava as cores produzidas por compostos de cromo no processo conhecido como goma bicromada, mas este foi substituído pelo processo baseado no brometo de prata. O emprego dos compostos de cromo, em geral, e do dicromato, em particular, tem diminuído ao longo das últimas décadas em virtude da descoberta de que os compostos de cromo são carcinogênicos. A despeito desse fato, muitos milhões de quilos de compostos de cromo são produzidos e consumidos pela indústria a cada ano. Antes de usar o dicromato no trabalho de laboratório, leia o Material Safety Data Sheet (MSDS) para o dicromato de potássio (<http://msds.pdc.cornell.edu/>) ou verifique suas propriedades químicas, toxicológicas e carcinogênicas. Observe todas as precauções no manuseio desse produto químico útil, porém potencialmente perigoso, tanto em sua forma sólida quanto em solução.

**20C-2 Dicromato de Potássio**

Em suas aplicações analíticas, o íon dicromato é reduzido ao íon verde cromo(III):



Geralmente, as titulações empregando o dicromato são realizadas em soluções preparadas em ácido clorídrico ou ácido sulfúrico  $1 \text{ mol L}^{-1}$ . Nesses meios, o potencial formal para a semi-reação varia entre 1,0 e 1,1 V.

As soluções de dicromato de potássio são estáveis indefinidamente, podem ser fervidas sem decomposição e não reagem com o ácido clorídrico. Além disso, o reagente padrão primário está disponível comercialmente e a um preço acessível. As desvantagens do dicromato de potássio, quando comparado ao cério(IV) e ao íon permanganato, são o baixo potencial de eletrodo e a lentidão de sua reação com certos agentes redutores.

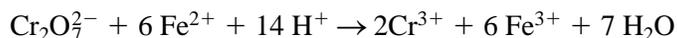
*Preparação de Soluções de Dicromato*

Para a maioria das aplicações, o dicromato de potássio de grau reagente é suficientemente puro para permitir a preparação direta das soluções; simplesmente, o sal é seco a  $150\text{-}200 \text{ }^\circ\text{C}$  antes de ser pesado.

A cor laranja de uma solução de dicromato não é intensa o suficiente para seu uso na detecção do ponto final. Contudo, o ácido difenilaminossulfônico (ver a Tabela 19-2) é um excelente indicador para as titulações com esse reagente. A forma oxidada do indicador é violeta e sua forma reduzida é essencialmente incolor; portanto, a mudança de cor observada em uma titulação direta é de verde, do cromo(III), para violeta.

*Aplicação das Soluções de Dicromato de Potássio*

A principal utilização do dicromato é na titulação de ferro(II) baseada na reação



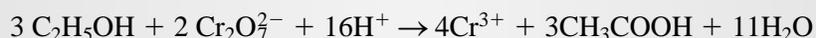
Freqüentemente, essa titulação é realizada na presença de concentrações moderadas de ácido clorídrico.

A reação do dicromato com o ferro(II) tem sido amplamente utilizada na determinação indireta de uma variedade de agentes oxidantes. Nessas aplicações, um excesso medido de uma solução de ferro(II) é adicionado a uma solução ácida contendo o analito. Então, o excesso de ferro(II) é titulado com dicromato de potássio padrão (ver a Seção 20B-1). A padronização da solução de ferro(II) por meio de titulação com dicromato é realizada concomitantemente porque as soluções de ferro(II) tendem a se oxidar pela ação do ar. Esse método tem sido aplicado na determinação de nitrato, clorato, permanganato e íons dicromato, assim como para os peróxidos orgânicos e diversos outros agentes oxidantes.

◀ As soluções padrão de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  têm a grande vantagem de ser indefinidamente estáveis e não oxidar o HCl. Mais do que isso, o reagente de grau padrão primário é barato e está facilmente disponível comercialmente.

**EXEMPLO 20-6**

Uma amostra de 5,00 mL de um conhaque foi diluída para 1,000 L em um balão volumétrico. O etanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) contido em uma alíquota de 25,00 mL da solução diluída foi destilado e recolhido em 50,00 mL de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$   $0,02000 \text{ mol L}^{-1}$  sendo oxidado a ácido acético por aquecimento. A reação é



Após o resfriamento, 20,00 mL de uma solução de  $\text{Fe}^{2+}$   $0,1253 \text{ mol L}^{-1}$  foi pipetada no frasco. Então o excesso de  $\text{Fe}^{2+}$  foi titulado com 7,46 mL de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  padrão até a indicação do ponto final pelo ácido difenilaminossulfônico. Calcule a porcentagem (m/v) de  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  ( $46,07 \text{ g mol}^{-1}$ ) no conhaque.

quantidade total de  $K_2Cr_2O_7$

$$= (50,00 + 7,46) \text{ mL } K_2Cr_2O_7 \times 0,02000 \frac{\text{mmol } K_2Cr_2O_7}{\text{mL } K_2Cr_2O_7}$$

$$= 1,1492 \text{ mmol } K_2Cr_2O_7$$

quantidade de  $K_2Cr_2O_7$  consumida pelo  $Fe^{2+}$

$$= 20,00 \text{ mL } Fe^{2+} \times 0,1253 \frac{\text{mmol } Fe^{2+}}{\text{mL } Fe^{2+}} \times \frac{1 \text{ mmol } K_2Cr_2O_7}{6 \text{ mmol } Fe^{2+}}$$

$$= 0,41767 \text{ mmol } K_2Cr_2O_7$$

quantidade de  $K_2Cr_2O_7$  consumida pelo  $C_2H_5OH = (1,1492 - 0,41767) \text{ mmol } K_2Cr_2O_7$

$$= 0,73153 \text{ mmol } K_2Cr_2O_7$$

massa de  $C_2H_5OH$

$$= 0,73153 \text{ mmol } K_2Cr_2O_7 \times \frac{3 \text{ mmol } C_2H_5OH}{2 \text{ mmol } K_2Cr_2O_7} = 0,04607 \frac{\text{g } C_2H_5OH}{\text{mmol } C_2H_5OH}$$

$$= 0,050552 \text{ g } C_2H_5OH$$

$$\text{porcentagem de } C_2H_5OH = \frac{0,050552 \text{ g } C_2H_5OH}{5,00 \text{ mL de amostra} \times 25,00 \text{ mL}/1.000 \text{ mL}} \times 100\%$$

$$= 40,4\% C_2H_5OH$$

### 20C-3 Iodo

O iodo é um agente oxidante fraco empregado primariamente na determinação de redutores fortes. A descrição mais precisa da semi-reação do iodo nessas aplicações é



em que  $I_3^-$  é o íon triiodeto.

As soluções padrão de iodo têm aplicações relativamente limitadas comparadas com outros oxidantes descritos aqui por causa de seu potencial de eletrodo significativamente inferior. Ocasionalmente, entretanto, esse baixo potencial é vantajoso porque confere um grau de seletividade que torna possível a determinação de agentes redutores fortes na presença de redutores fracos. Uma vantagem importante do iodo é a disponibilidade de um indicador sensível e reversível para as titulações. Entretanto, as soluções de iodo carecem de estabilidade e precisam ser padronizadas regularmente.

#### Propriedades das Soluções de Iodo

O iodo não é muito solúvel em água ( $0,001 \text{ mol L}^{-1}$ ). Para se obter soluções de concentrações analíticas úteis do elemento, o iodo é comumente dissolvido em soluções moderadamente concentradas de iodeto de potássio. Nesse meio, o iodo é razoavelmente solúvel, em consequência da reação



O iodo se dissolve lentamente em soluções de iodeto de potássio, particularmente se a concentração de iodeto for baixa. Para garantir a completa dissolução, o iodo sempre é dissolvido em um pequeno volume de uma solução concentrada de iodeto de potássio, tomando-se o cuidado de se evitar a diluição da solução concentrada até que o último

◀ As soluções preparadas pela dissolução de iodo em uma solução de iodeto de potássio concentrada são apropriadamente chamadas *soluções de triiodeto*. Na prática, contudo, normalmente elas são denominadas *soluções de iodo* porque essa terminologia leva em conta o comportamento estequiométrico dessas soluções ( $I_2 + 2e^- \rightarrow 2I^-$ ).

traço de iodo sólido tenha desaparecido. Caso contrário, a concentração da solução diluída aumenta gradativamente com o tempo. Esse problema pode ser evitado filtrando-se a solução em um cadinho de vidro sinterizado antes da padronização.

As soluções de iodo não têm estabilidade por inúmeras razões, uma delas é a volatilidade do soluto. As perdas de iodo a partir de um frasco aberto ocorrem em um período relativamente curto, mesmo na presença de um excesso de íons iodeto. Além disso, o iodo ataca a maioria dos materiais orgânicos vagarosamente. Conseqüentemente, as rolhas ou tampas de borracha nunca são empregadas para fechar os frascos do reagente e precisam ser tomadas precauções para proteger as soluções padrão do contato com poeira e vapores orgânicos.

A oxidação do íon iodeto pelo ar também provoca alterações na concentração de uma solução de iodo:



Em contraste com outros efeitos, essa reação provoca um aumento na concentração de iodo. A oxidação pelo ar é intensificada por ácidos, calor e luz.

#### *Padronização e Aplicação das Soluções de Iodo*

As soluções de iodo podem ser padronizadas contra o tiosulfato de sódio anidro ou o tiosulfato de bário mono-hidratado, ambos disponíveis comercialmente. A reação entre o iodo e o tiosulfato de sódio é discutida em detalhes na Seção 20B-2. Geralmente, as soluções de iodo são padronizadas contra soluções de tiosulfato de sódio que, por sua vez, tenham sido padronizadas contra soluções de iodato de potássio ou dicromato de potássio (ver a Seção 20B-2). A Tabela 20-6 resume os métodos que empregam o iodo como um agente oxidante.

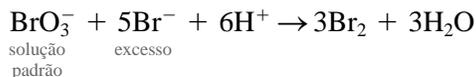
TABELA 20-6

Algumas Aplicações das Soluções de Iodo	
Substância Determinada	Semi-reação
As	$\text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$
Sb	$\text{H}_3\text{SbO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{SbO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$
Sn	$\text{Sn}^{2+} \rightleftharpoons \text{Sn}^{4+} + 2\text{e}^-$
$\text{H}_2\text{S}$	$\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{S}(\text{s}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$
$\text{SO}_2$	$\text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	$2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{e}^-$
$\text{N}_2\text{H}_4$	$\text{N}_2\text{H}_4 \rightleftharpoons \text{N}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^-$
Ácido ascórbico	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6 \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$

#### 20C-4 Bromato de Potássio como uma Fonte de Bromo

O bromato de potássio de grau padrão primário está disponível comercialmente e pode ser empregado diretamente para preparar soluções padrão que são indefinidamente estáveis. As titulações diretas com soluções de bromato de potássio são poucas. Por outro lado, o reagente é amplamente empregado como uma fonte conveniente e estável de bromo.<sup>6</sup> Nessa aplicação, um excesso de brometo de potássio é adicionado a uma solução ácida do analito. Na introdução de um volume medido do bromato de potássio padrão, uma quantidade estequiométrica de bromo é produzida.

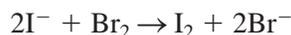
► 1 mol de  $\text{KBrO}_3 = 3$  mols de  $\text{Br}_2$ .



Essa geração indireta contorna os problemas associados com o emprego de soluções padrão de bromo, que não apresentam estabilidade.

<sup>6</sup> Para uma discussão sobre as soluções de bromato e suas aplicações, ver M. R. F. Ashworth, *Titrimetric Organic Analysis*, Parte I. Nova York: Interscience, 1964, p. 118-130.

O principal uso do bromato de potássio padrão é a determinação de compostos orgânicos que reagem com o bromo. Poucas dessas reações são suficientemente rápidas para tornar a titulação direta viável. Em vez disso, um excesso conhecido do padrão de bromato é adicionado à solução que contém a amostra e um excesso de brometo de potássio. Após a acidificação, a mistura permanece em repouso em um frasco de vidro tampado até que a reação do bromo com o analito esteja completa. Para determinar o excesso de bromo, um excesso de iodeto de potássio é introduzido de forma que a seguinte reação ocorra:

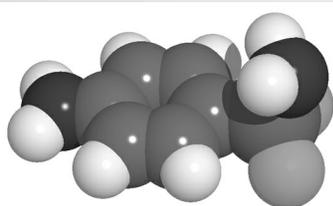


Então o iodo liberado é titulado com o padrão de tiosulfato de sódio (ver a Equação 20-1).

### Reações de Substituição

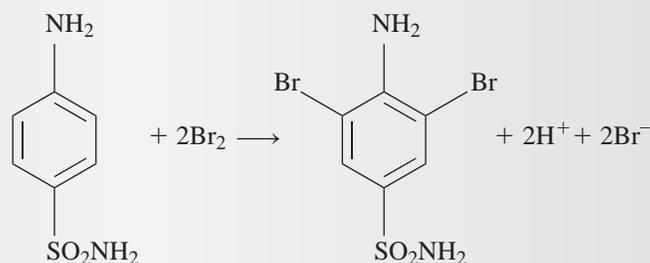
O bromo é incorporado a uma molécula orgânica tanto por substituição quanto por adição. A substituição por halogênios envolve a substituição do hidrogênio presente em um anel aromático por um halogênio. Os métodos de substituição têm sido aplicados com sucesso à determinação de compostos aromáticos que contêm grupos direcionadores *orto* ou *para*, particularmente aminas e fenóis.

### EXEMPLO 20-7

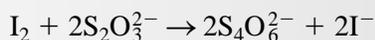
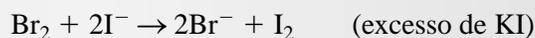


Modelo molecular da sulfanilamida. Na década de 1930 descobriu-se que a sulfanilamida era um agente bactericida efetivo. Com a intenção de prover uma solução da droga que poderia ser convenientemente administrada a pacientes, as companhias farmacêuticas distribuíram um elixir que continha uma alta concentração de etilenoglicol, que é tóxico para os rins. Em consequência, mais de 100 pessoas morreram pelo efeito solvente. Esse evento acelerou a aprovação do Ato Federal sobre Alimentos, Drogas e Cosméticos de 1938, que passou a requerer testes de toxicidade antes da comercialização e uma lista dos ingredientes ativos nos rótulos. Para mais informação sobre a história das leis sobre drogas, ver <http://www.fda.gov/fdac/special/newdrug/benlaw.html>.

Uma amostra de 0,2981 g de um antibiótico em pó foi dissolvida em HCl e a solução foi diluída a 100,0 mL. Uma alíquota de 20,00 mL foi transferida para um frasco, seguida pela adição de 25,00 mL de  $\text{KBrO}_3$   $0,01767 \text{ mol L}^{-1}$ . Um excesso de KBr foi adicionado para formar  $\text{Br}_2$  e o frasco foi fechado. Após dez minutos, durante os quais o  $\text{Br}_2$  reagiu com a sulfanilamida, um excesso de KI foi acrescentado. O iodo liberado foi titulado com 12,92 mL de tiosulfato de sódio  $0,1215 \text{ mol L}^{-1}$ . As reações são



sulfanilamida



Calcule o percentual de sulfanilamida ( $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NH}_2$ ,  $172,21 \text{ g mol}^{-1}$ ) presente no pó.

$$\begin{aligned} \text{quantidade total de Br}_2 &= 25,00 \text{ mL } \text{KBrO}_3^- \times 0,01767 \frac{\text{mmol KBrO}_3^-}{\text{mL KBrO}_3^-} \times \frac{3 \text{ mmol Br}_2}{\text{mmol KBrO}_3^-} \\ &= 1,32525 \text{ mmol Br}_2 \end{aligned}$$

(continua)

A seguir, calculamos quanto  $\text{Br}_2$  estava em excesso em relação ao necessário para realizar a bromação do analito:

quantidade em excesso de  $\text{Br}_2$  = quantidade de  $\text{I}_2$

$$= 12,92 \text{ mL } \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \times 0,1215 \frac{\text{mmol } \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}{\text{mL } \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \times \frac{1 \text{ mmol } \text{I}_2}{2 \text{ mmol } \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$$

$$= 0,78489 \text{ mmol } \text{Br}_2$$

A quantidade de  $\text{Br}_2$  consumida pela amostra é dada por

$$\text{quantidade de } \text{Br}_2 = 1,32525 - 0,78489 = 0,54036 \text{ mmol } \text{Br}_2$$

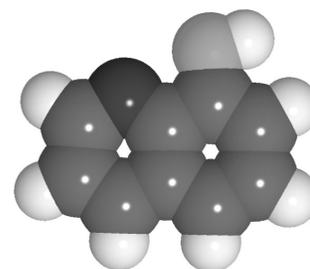
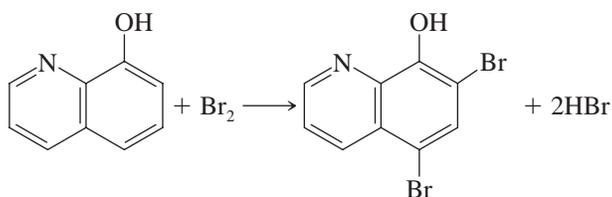
$$\text{massa de analito} = 0,54036 \text{ mmol } \text{Br}_2 \times \frac{1 \text{ mmol de analito}}{2 \text{ mmol } \text{Br}_2} \times 0,17221 \frac{\text{g de analito}}{\text{mmol de analito}}$$

$$= 0,046528 \text{ g de analito}$$

$$\text{porcentagem do analito} = \frac{0,046528 \text{ g de analito}}{0,2891 \text{ g de amostra} \times 20,00 \text{ mL}/100 \text{ mL}} \times 100\%$$

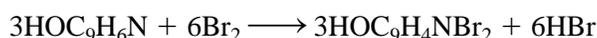
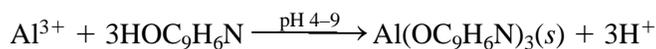
$$= 80,47\% \text{ de sulfanilamida}$$

Um exemplo importante do uso da reação de substituição por bromo é a determinação da 9-hidroxiquinolina:



Modelo molecular da 8-hidroxiquinolina.

Em contraste com a maioria das substituições por bromo, essa reação ocorre de forma rápida o suficiente em solução de ácido clorídrico para tornar a titulação direta viável. A titulação da 8-hidroxiquinolina com o bromo tem um significado especial porque o primeiro é um excelente reagente precipitante para cátions (ver a Seção 12C-3). Por exemplo, o alumínio pode ser determinado de acordo com essa seqüência

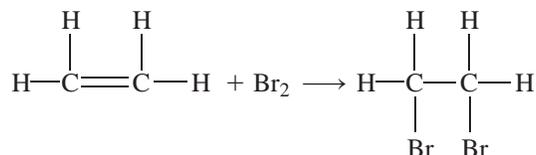


Nesse caso, as relações estequiométricas são

$$1 \text{ mol de } \text{Al}^{3+} = 3 \text{ mols de } \text{HOC}_9\text{H}_6\text{N} = 6 \text{ mols de } \text{Br}_2 = 2 \text{ mols de } \text{KBrO}_3$$

### Reações de Adição

As reações de adição envolvem o rompimento de uma dupla ligação olefínica. Por exemplo, 1 mol de etileno reage com 1 mol de bromo na reação



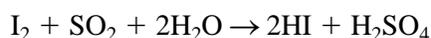
A literatura contém numerosas referências relacionadas ao uso do bromo na estimativa de insaturação olefínica em gorduras, óleos e produtos de petróleo. Um método para a determinação de ácido ascórbico em tabletes de vitamina C é dado na Seção 37I-3.

### 20C-5 Determinação de Água com o Reagente de Karl Fischer

Um dos métodos analíticos mais amplamente utilizados na indústria e no comércio é o procedimento de titulação de Karl Fischer, empregado na determinação de água em inúmeros sólidos e líquidos orgânicos. Esse importante método titulométrico baseia-se em uma oxidação-redução que é relativamente específica para a água.<sup>7</sup>

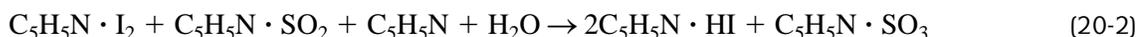
#### Descrição da Estequiometria da Reação

A reação de Karl Fischer baseia-se na oxidação do dióxido de enxofre pelo iodo. Em um solvente que não é nem ácido nem básico – um solvente aprótico – a reação pode ser resumida por



Nessa reação, dois mols de água são consumidos para cada mol de iodo. A estequiometria, contudo, pode variar de 2:1 a 1:1 dependendo da presença de ácidos e bases na solução.

**Química Clássica** Para estabilizar a estequiometria e deslocar o equilíbrio para a direita, Fischer adicionou piridina ( $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ) e empregou metanol anidro como solvente. Um grande excesso de piridina foi utilizado para complexar  $\text{I}_2$  e  $\text{SO}_2$ . A reação clássica tem sido descrita em duas etapas. Na primeira etapa,  $\text{I}_2$  e  $\text{SO}_2$  reagem na presença de piridina e água para formar o sulfito de piridínio e o iodeto de piridínio.



em que  $\text{I}_2$ ,  $\text{SO}_2$  e  $\text{SO}_3$  são mostrados complexados pela piridina. Essa segunda etapa é importante porque o sulfito de piridínio também pode consumir água.

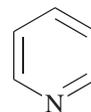
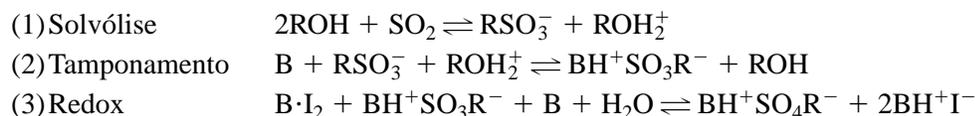


Essa última reação é indesejável, pois não é específica perante a água. Ela pode ser completamente prevenida pela presença de um grande excesso de metanol. Note que a estequiometria é um mol de  $\text{I}_2$  por mol de  $\text{H}_2\text{O}$  presente.

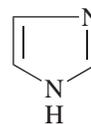
Em análises volumétricas, o reagente de Karl Fischer clássico consiste em  $\text{I}_2$ ,  $\text{SO}_2$ , piridina e metanol anidro ou outro solvente adequado. O reagente se decompõe com o tempo e deve ser padronizado frequentemente. Reagentes estáveis de Karl Fischer estão disponíveis comercialmente. Para as cetonas e os aldeídos, reagentes especialmente formulados estão disponíveis comercialmente. Para os métodos coulométricos (ver o Capítulo 22), o reagente de Karl Fischer contém KI em vez de  $\text{I}_2$ , uma vez que, como veremos, o  $\text{I}_2$  é gerado eletroquimicamente.

<sup>7</sup> Para uma revisão da composição e emprego do reagente de Karl Fischer, ver S. K. MacLeod, *Anal. Chem.*, v. 63, 1991, p. 557A; J. D. Mitchell Jr. e D. M. Smith, *Aquometry*, 2. ed., v. 3. Nova York: Wiley, 1977.

**Química Livre de Piridina** Em anos mais recentes, a piridina e seu odor desagradável têm sido substituídos por outras aminas, no reagente de Karl Fischer, particularmente pelo imidazol, mostrado abaixo. Esses reagentes livres de piridina estão disponíveis comercialmente para ambos os procedimentos volumétricos e coulométricos de Karl Fischer. Estudos mais detalhados da reação têm sido relatados.<sup>8</sup> Nos dias atuais, acredita-se que a reação ocorra como segue:



piridina



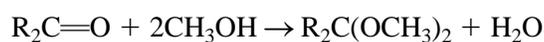
imidazol

Note que novamente a estequiometria é de 1 mol de  $\text{I}_2$  consumido a cada mol de  $\text{H}_2\text{O}$  presente na amostra.

**Reações Interferentes** Várias reações que provocam interferência na titulação de Karl Fischer podem ocorrer. Essas reações indesejáveis podem fazer que os resultados sejam muito altos, muito baixos ou simplesmente imprecisos. No reagente coulométrico, a oxidação do iodeto por agentes redutores, como  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Fe(III)}$ , nitrito,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{Cl}_2$  ou quinonas, produzem  $\text{I}_2$ , que pode reagir com a água e provocar resultados mais baixos, porque nem todo o  $\text{I}_2$  gerado é necessário. Em aldeídos e cetonas, os grupos carbonila podem reagir com o  $\text{SO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  formando complexos com bissulfito. Dado que essa reação consome água, os resultados da titulação agora são muito altos. A substituição da piridina por uma base mais fraca, como o imidazol, pode minimizar o problema.

O iodo gerado coulometricamente, ou presente no reagente, pode ser reduzido por espécies oxidáveis, tais como o ácido ascórbico, amônia, tióis,  $\text{Ti}^+$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{In}^+$ , hidroxilaminas e o tiosulfito. Isso resulta no consumo de  $\text{I}_2$  e as determinações de água fornecem resultados muito altos. Os derivados fenólicos e bicarbonatos também provocam a redução do  $\text{I}_2$ .

Alguns compostos interferentes reagem para produzir água, o que pode resultar em valores muito altos. Os ácidos carboxílicos podem reagir com os alcoóis para produzir um éster e água. Para minimizar esse problema, o álcool pode ser eliminado no reagente, ou um álcool que reaja mais lentamente que o metanol pode ser empregado. O pH do reagente pode ser aumentado porque a formação de ésteres geralmente é catalisada por ácidos. As cetonas e os aldeídos podem reagir com solventes alcoólicos para formar cetais e acetais, com a produção de água ocorrendo de acordo com:



As cetonas aromáticas são menos reativas que as cetonas alifáticas; os aldeídos são muito mais reativos que as cetonas. Algumas preparações comerciais têm sido formuladas para minimizar esse problema, por meio do uso de alcoóis que reagem lentamente e empregando-se pH mais elevado.

Os silanóis e os siloxanos cíclicos também podem reagir com os alcoóis para produzir éteres e água. Alguns óxidos metálicos, hidróxidos e carbonatos podem reagir com HI para produzir água. Todos esses aumentam a quantidade de  $\text{I}_2$  consumida e produzem resultados que são muito altos.

#### Detecção do Ponto Final

Na titulação de Karl Fischer, um ponto final baseado na cor marrom do reagente em excesso pode ser observado visualmente. Mais comumente, entretanto, os pontos finais são obtidos a partir de medidas eletroanalíticas. Diversos fabricantes de instrumentos oferecem equipamentos automáticos ou semi-automáticos para a realização das titulações de Karl Fischer. Todos eles são baseados na detecção eletrométrica do ponto final. Os detalhes da operação de tituladores de Karl Fischer são discutidos no Capítulo 22.

<sup>8</sup> E. Scholz, *Karl Fischer Titration*. Berlin: Springer-Verlag, 1984.

### Propriedades do Reagente

O reagente de Karl Fischer se decompõe com o tempo. Como a decomposição é particularmente rápida imediatamente após sua preparação, uma prática comum consiste em preparar o reagente um dia ou dois antes do seu uso. Normalmente, sua força deve ser estabelecida pelo menos diariamente contra uma solução padrão de água em metanol. Um reagente de Karl Fischer, cujo fabricante alega requerer apenas padronizações ocasionais, encontra-se atualmente disponível comercialmente.

É óbvio que um grande cuidado deve ser tomado para manter o reagente de Karl Fischer e a amostra livres da umidade atmosférica. Toda a vidraria precisa ser cuidadosamente seca antes de ser utilizada e a solução padrão precisa ser armazenada sem contato com o ar. Também é necessário minimizar o contato entre a atmosfera e a solução durante a titulação.

### Aplicações

O reagente de Karl Fischer tem sido aplicado a determinações de água em inúmeros tipos de amostras. Existem diversas variações da técnica básica, dependendo da solubilidade do material, do estado no qual a água é mantida e do estado físico da amostra. Se a amostra pode ser totalmente dissolvida em metanol, uma titulação rápida e direta é geralmente exequível. Esse método tem sido aplicado a determinações de água em muitos ácidos orgânicos, alcoóis, ésteres, éteres, anidridos e haletos. Os sais hidratados da maioria dos ácidos orgânicos, assim como dos hidratos de vários sais inorgânicos que são solúveis em metanol, também podem ser determinados por meio de titulação direta.

A titulação direta de amostras que são apenas parcialmente solúveis no reagente leva, normalmente, à recuperação incompleta da água. Os resultados satisfatórios com esse tipo de amostra são, em geral, obtidos, contudo, pela adição de um excesso de reagente e retrotitulação com uma solução padrão de água em metanol, após um tempo adequado de reação. Uma alternativa efetiva consiste em extrair a água da amostra através de refluxo com metanol anidro ou outros solventes orgânicos. Então a solução resultante é diretamente titulada com a solução de Karl Fischer.

---

## EXERCÍCIOS NA WEB

Utilize seu navegador para conectar-se a <http://www.thomsonlearning.com.br>. Acesse a página do livro e, no item **material suplementar para estudantes**, clique no menu *Chapter Resources* e escolha *Web Works*. Localize a seção do *Chapter 20* e clique no *link* para o *site* sobre o *Material Safety Data Sheet (MSDS)*, da Universidade de Cornell. Localize e leia a ficha de segurança (MSDS) para o dicromato de potássio e observe suas propriedades químicas, toxicológicas e carcinogênicas. Quais os sinais e sintomas usuais da superexposição? Que procedimentos de primeiros socorros são sugeridos?

XXXXXXXXXXXX  
XXXXXXXXXXXX  
XXXXXXXXXXXX

---

## QUESTÕES E PROBLEMAS

- \*20-1. Escreva as equações iônicas líquidas balanceadas que descrevem:
- a oxidação do  $\text{Mn}^{2+}$  a  $\text{MnO}_4^-$  pelo peroxidissulfato de amônio.
  - a oxidação do  $\text{Ce}^{3+}$  a  $\text{Ce}^{4+}$  pelo bismutato de sódio.
  - a oxidação do  $\text{U}^{4+}$  a  $\text{UO}_2^{2+}$  por  $\text{H}_2\text{O}_2$ .
  - a reação do  $\text{V}(\text{OH})_4^+$  com o redutor de Walden.

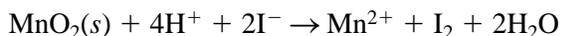
- a titulação de  $\text{H}_2\text{O}_2$  com o  $\text{KMnO}_4$ .
- a reação entre  $\text{KI}$  e  $\text{ClO}_3^-$  em solução ácida.

- 20-2. Escreva as equações iônicas líquidas balanceadas que descrevem:
- a redução do  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$  por  $\text{SO}_2$ .
  - a reação do  $\text{H}_2\text{MoO}_4$  no redutor de Jones.
  - a oxidação do  $\text{HNO}_2$  por uma solução de  $\text{MnO}_4^-$ .

- (d) a reação da anilina ( $C_6H_4NH_2$ ) com uma mistura de  $KBrO_3$  e  $KBr$  em solução ácida.
- (e) a oxidação pelo ar do  $HAsO_3^{2-}$  a  $HAsO_4^{2-}$ .
- (f) a reação do  $KI$  com  $HNO_2$  em solução ácida.
- \*20-3.** Por que o redutor de Walden sempre é utilizado com as soluções que contêm concentrações apreciáveis de  $HCl$ ?
- 20-4.** Por que o amálgama de zinco é preferido ao zinco puro no redutor de Jones?
- \*20-5.** Escreva uma equação iônica líquida balanceada para a redução do  $UO_2^{2+}$  em um redutor de Walden.
- 20-6.** Escreva uma equação iônica líquida balanceada para a redução do  $TiO^{2+}$  em um redutor de Jones.
- \*20-7.** Por que as soluções padrão de redutores são utilizadas menos freqüentemente em titulações que as soluções padrão de oxidantes?
- \*20-8.** Por que as soluções padrão de  $KMnO_4$  raramente são empregadas em titulações contendo  $HCl$ ?
- 20-9.** Por que as soluções de  $Ce^{4+}$  nunca são empregadas nas titulações de redutores em soluções alcalinas?
- \*20-10.** Escreva uma equação iônica mostrando por que o ponto final do  $KMnO_4$  desaparece com o tempo.
- 20-11.** Por que as soluções de  $KMnO_4$  são filtradas antes de serem padronizadas?
- 20-12.** Por que as soluções de  $KMnO_4$  e  $Na_2S_2O_3$  geralmente são armazenadas em frascos escuros?
- \*20-13.** Quando uma solução de  $KMnO_4$  ficou em uma bureta por três horas, um anel marrom se formou na superfície do líquido. Escreva uma equação iônica balanceada que explica essa observação.
- 20-14.** Qual o principal uso das soluções de  $K_2Cr_2O_7$ ?
- \*20-15.** Por que as soluções de iodo são preparadas pela dissolução de  $I_2$  em  $KI$  concentrado?
- 20-16.** Uma solução padrão de  $I_2$  aumentou sua concentração com o passar do tempo. Escreva uma equação iônica líquida balanceada que explique esse aumento.
- \*20-17.** Quando uma solução de  $Na_2S_2O_3$  é introduzida em uma solução de  $HCl$ , uma suspensão se desenvolve quase imediatamente. Escreva uma equação iônica balanceada para explicar esse fenômeno.
- 20-18.** Sugira uma maneira por meio da qual uma solução de  $KIO_3$  poderia ser empregada como fonte de quantidades conhecidas de  $I_2$ .
- \*20-19.** Escreva equações balanceadas mostrando como o  $KBrO_3$  poderia ser utilizado como padrão primário para o  $Na_2S_2O_3$ .
- 20-20.** Escreva equações balanceadas mostrando como o  $K_2Cr_2O_7$  poderia ser empregado como padrão primário para o  $Na_2S_2O_3$ .
- \*20-21.** Escreva uma equação iônica líquida balanceada descrevendo a titulação da hidrazina ( $N_2H_4$ ) com iodo padrão.
- 20-22.** Na titulação de soluções de  $I_2$  com  $Na_2S_2O_3$ , o indicador amido nunca é adicionado até perto do ponto de equivalência. Por quê?
- 20-23.** Uma solução preparada pela dissolução de uma amostra de 0,2256 g de um fio de ferro eletrolítico em ácido foi passada pelo redutor de Jones. A titulação do ferro(II) da solução resultante necessitou de 35,37 mL. Calcule a concentração em mol por litro do oxidante se o titulante empregado for:
- \*(a)**  $Ce^{4+}$  (produto:  $Ce^{3+}$ ).
- (b)**  $Cr_2O_7^{2-}$  (produto:  $Cr^{3+}$ ).
- \*(c)**  $MnO_4^-$  (produto:  $Mn^{2+}$ ).
- (d)**  $V(OH)_4^+$  (produto:  $VO^{2+}$ ).
- \*(e)**  $IO_3^-$  (produto:  $ICl_2^-$ ).
- \*20-24.** Como você prepararia 500,0 mL de  $K_2Cr_2O_7$  0,02500 mol  $L^{-1}$ ?
- 20-25.** Como você prepararia 2,000 L de  $KBrO_3$  0,02500 mol  $L^{-1}$ ?
- \*20-26.** Como você prepararia 2,0 L de  $KMnO_4$  aproximadamente 0,0500 mol  $L^{-1}$ ?
- 20-27.** Como você prepararia 2,0 L de  $I_3^-$  aproximadamente 0,05 mol  $L^{-1}$ ?
- \*20-28.** A titulação de 0,1756 g do padrão primário  $Na_2C_2O_4$  necessitou de 32,04 mL de uma solução de permanganato de potássio. Calcule a concentração em mol por litro de  $KMnO_4$  nessa solução.
- 20-29.** Uma amostra de 0,1809 g de um fio de ferro puro foi dissolvida em ácido, reduzida para o estado +2 e titulada com 31,33 mL de cério(IV). Calcule a concentração em mol por litro da solução de  $Ce^{4+}$ .
- \*20-30.** O iodo produzido quando um excesso de  $KI$  foi adicionado a uma solução contendo 0,1259 g de  $K_2Cr_2O_7$  consumiu 41,26 mL na titulação com  $Na_2S_2O_3$ . Calcule a concentração em mol por litro da solução de tiosulfato.
- 20-31.** Uma amostra de 0,1017 g de  $KBrO_3$  foi dissolvida em  $HCl$  diluído e foi tratada com um excesso de  $KI$ . O iodo liberado necessitou de 39,75 mL de uma solução de tiosulfato de sódio. Calcule a concentração em mol por litro de  $Na_2S_2O_3$ .

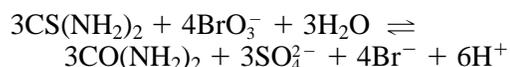
\*20-32. O Sb(III) presente em uma amostra de 0,978 g de um minério necessitou de 44,87 mL em uma titulação com  $I_2$  0,02870 mol  $L^{-1}$  [produto da reação: Sb(V)]. Expresse os resultados dessa análise em termos de (a) percentual de Sb e (b) percentual de estibinita ( $Sb_2S_3$ ).

20-33. Calcule a porcentagem de  $MnO_2$  presente em um mineral se o  $I_2$  liberado por uma amostra de 0,1344 g na reação líquida



necessitou de 32,30 mL de  $Na_2S_2O_3$  0,07220 mol  $L^{-1}$  para sua titulação.

\*20-34. Sob condições adequadas, a tiouréia é oxidada a sulfato por soluções de bromato



Uma amostra de 0,0715 g de um material consumiu 14,1 mL de  $KBrO_3$  0,00833 mol  $L^{-1}$ . Qual a porcentagem de pureza da amostra de tiouréia?

\*20-35. Uma quantidade de um minério de ferro igual a 0,7120 g foi dissolvida e passada por um redutor de Jones. A titulação do Fe(II) produzido necessitou de 39,21 mL de  $KMnO_4$  0,02086 mol  $L^{-1}$ . Expresse os resultados dessa análise em termos de (a) percentual de Fe e (b) percentual de  $Fe_2O_3$ .

20-36. O Sn presente em 0,4352 g de um mineral foi reduzido para o estado +2 com Pb e titulado com 29,77 mL de  $K_2Cr_2O_7$  0,01735 mol  $L^{-1}$ . Calcule os resultados dessa análise em termos de (a) percentual de Sn e (b) percentual de  $SnO_2$ .

\*20-37. O tratamento da hidroxilamina ( $H_2NOH$ ) com um excesso de Fe(III) resulta na formação de  $N_2O$  e uma quantidade equivalente de Fe(II):

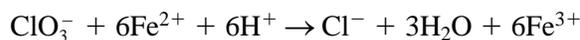


Calcule a concentração em mol por litro de uma solução de  $H_2NOH$  se o Fe(II) produzido pelo tratamento de uma alíquota de 50,00 mL consumiu 19,83 mL de  $K_2Cr_2O_7$  0,0325 mol  $L^{-1}$ .

20-38. A matéria orgânica presente em uma amostra de 0,9280 g de uma pomada para queimadura foi eliminada por calcinação, e logo após o resíduo sólido de ZnO foi dissolvido em ácido. O tratamento com  $(NH_4)_2C_2O_4$  resultou na formação do  $ZnC_2O_4$  fracamente solúvel. O sólido foi filtrado, lavado e então foi redissolvido em ácido diluído. O  $H_2C_2O_4$  liberado necessitou de 37,81 mL de

$KMnO_4$  0,01508 mol  $L^{-1}$  para ser titulado. Calcule a porcentagem de ZnO presente no medicamento.

\*20-39. O  $KClO_3$  existente em uma amostra de 0,1279 g de um explosivo foi determinado pela reação com 50,00 mL de  $Fe^{2+}$  0,08930 mol  $L^{-1}$ :



Quando a reação se completou, o excesso de  $Fe^{2+}$  foi retrotitulado com 14,93 mL de  $Ce^{4+}$  0,083610 mol  $L^{-1}$ . Calcule a porcentagem de  $KClO_3$  presente na amostra.

20-40. O chumbo tetraetila [ $Pb(C_2H_5)_4$ ] presente em 25,00 mL de uma amostra de gasolina de avião foi agitado com 15,00 mL de  $I_2$  0,02095 mol  $L^{-1}$ . A reação é



Após a reação ter se completado, o excesso de  $I_2$  foi titulado com 6,09 mL de  $Na_2S_2O_3$  0,03465 mol  $L^{-1}$ . Calcule o peso (em miligramas) de  $Pb(C_2H_5)_4$  (323,4 g  $mol^{-1}$ ) em cada litro da gasolina.

\*20-41. Uma amostra de 7,41 g de um formicida foi decomposta através de uma digestão com  $H_2SO_4$  e  $HNO_3$ . O As presente no resíduo foi reduzido ao estado trivalente com hidrazina. Após a remoção do excesso do agente redutor, o As(III) consumiu 24,56 mL na titulação com  $I_2$  0,01985 mol  $L^{-1}$  em um meio fracamente alcalino. Expresse os resultados em termos da porcentagem de  $As_2O_3$  existente na amostra original.

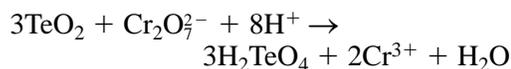
20-42. Uma amostra de cloretos de metais alcalinos foi analisada em relação ao teor de sódio pela dissolução de uma amostra de 0,800 g em água e diluição para exatamente 500 mL. Uma alíquota de 25,00 mL dessa solução foi tratada de maneira que precipite o sódio como  $NaZn(UO_2)_3(OAc)_9 \cdot 6H_2O$ . O precipitado foi filtrado, dissolvido em ácido e passado através de uma coluna redutora de chumbo, que converteu o urânio em  $U^{4+}$ . A oxidação desse a  $UO_2^{2+}$  consumiu 19,9 mL de  $K_2Cr_2O_7$  0,100 mol  $L^{-1}$ . Calcule a porcentagem de NaCl na amostra.

\*20-43. A concentração de mercaptano de etila em uma mistura foi determinada pela agitação de uma amostra de 1,534 g com 50,0 mL de  $I_2$  0,01293 mol  $L^{-1}$  em um frasco hermeticamente fechado:



O excesso de  $I_2$  foi retitulado com 15,72 mL de  $Na_2S_2O_3$   $0,01425 \text{ mol L}^{-1}$ . Calcule a porcentagem de  $C_2H_5SH$  ( $62,13 \text{ g mol}^{-1}$ ) na amostra.

- 20-44. Uma amostra de 4,971 g contendo o mineral telurita foi dissolvida e tratada com 50,00 mL de  $K_2Cr_2O_7$   $0,03114 \text{ mol L}^{-1}$ :



Quando a reação se completou, o excesso de  $Cr_2O_7^{2-}$  consumiu 10,05 mL na retitulação com  $Fe^{2+}$   $0,1135 \text{ mol L}^{-1}$ . Calcule a porcentagem de  $TeO_2$  na amostra.

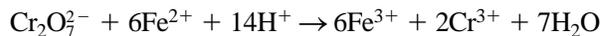
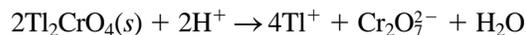
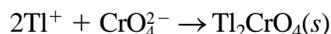
- \*20-45. Um método sensível a  $I^-$  na presença de  $Cl^-$  e  $Br^-$  demanda a oxidação do  $I^-$  a  $IO_3^-$  com  $Br_2$ . Então, o excesso de  $Br_2$  é removido por fervura ou pela redução com o íon formiato. O  $IO_3^-$  produzido é determinado pela adição de um excesso de  $I^-$  e titulação do  $I_2$  resultante. Uma amostra de uma mistura de haletos de 1,309 g foi dissolvida e analisada por meio do procedimento descrito anteriormente; 19,96 mL de tiosulfato  $0,05982 \text{ mol L}^{-1}$  foram requeridos na titulação. Calcule a porcentagem de KI na amostra.

- \*20-46. Uma amostra de 1,065 g de aço inoxidável foi dissolvida em HCl (esse tratamento converte o Cr presente em  $Cr^{3+}$ ) e diluída para 500,0 mL em um balão volumétrico. Uma alíquota de 50,00 mL foi passada através de um redutor de Walden e titulada com 13,72 mL de  $KMnO_4$   $0,01920 \text{ mol L}^{-1}$ . Uma alíquota de 100,0 mL foi passada por um redutor de Jones e recolhida em 50 mL de  $Fe^{3+}$   $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ . A titulação da solução resultante necessitou de 36,43 mL da solução de  $KMnO_4$ . Calcule a porcentagem de Fe e Cr na liga metálica.

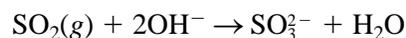
- 20-47. Uma amostra de 2,559 g contendo Fe e V foi dissolvida sob condições que permitiram a conversão dos elementos a Fe(III) e V(V). A solução foi diluída a 500,0 mL e uma alíquota de 50,0 mL foi passada através de um redutor de Walden e, posteriormente, titulada com 17,74 mL de  $Ce^{4+}$   $0,1000 \text{ mol L}^{-1}$ . Uma segunda alíquota de 50,00 mL foi passada por um redutor de Jones e titulada, tendo consumido 44,67 mL da mesma solução de  $Ce^{4+}$  para atingir o ponto final. Calcule as porcentagens de  $Fe_2O_3$  e  $V_2O_5$  na amostra.

- \*20-48. Uma alíquota de 25,00 mL de uma solução contendo o íon Tl(I) foi tratada com  $K_2CrO_4$ . O  $Tl_2CrO_4$  foi filtrado, lavado para

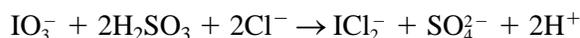
remoção do excesso do agente precipitante e dissolvido em  $H_2SO_4$  diluído. O  $Cr_2O_7^{2-}$  produzido foi titulado com 39,52 mL de uma solução de  $Fe^{2+}$   $0,1044 \text{ mol L}^{-1}$ . Qual era a massa de Tl presente na amostra? As reações são



- \*20-49. Uma mistura gasosa foi passada através de uma solução de hidróxido de sódio a uma vazão de  $2,50 \text{ L min}^{-1}$  por um total de 64,00 min. O  $SO_2$  presente na mistura foi retido como íon sulfito

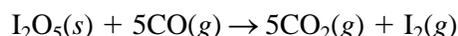


Após a acidificação com HCl, o sulfito foi titulado com 4,98 mL de  $KIO_3$   $0,003125 \text{ mol L}^{-1}$ :



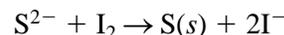
Utilize  $1,20 \text{ g L}^{-1}$  para a densidade da mistura e calcule a concentração de  $SO_2$  em ppm.

- 20-50. Uma amostra de 24,7 L de ar aspirado da vizinhança de um forno doméstico foi passada através de pentóxido de iodo a  $150^\circ\text{C}$ , no qual o CO foi convertido em  $CO_2$  e uma quantidade equivalente de  $I_2$  foi produzida:



O  $I_2$  destilado foi coletado em uma solução de KI. O  $I_3^-$  produzido foi titulado com 7,76 mL de  $Na_2S_2O_3$   $0,00221 \text{ mol L}^{-1}$ . O ar desse local atende à legislação, que determina uma concentração máxima de CO igual a 50 ppm?

- \*20-51. Uma amostra contendo 30,00 L de ar foi passada por uma torre de adsorção contendo uma solução de  $Cd^{2+}$ , na qual o gás  $H_2S$  foi retido na forma de CdS. A mistura foi acidificada e tratada com 10,00 mL de  $I_2$   $0,01070 \text{ mol L}^{-1}$ . Após a reação



ter-se completado, o excesso de iodo foi titulado com 12,85 mL de uma solução de tiosulfato  $0,01344 \text{ mol L}^{-1}$ . Calcule a concentração de  $H_2S$  em ppm; utilize  $1,20 \text{ g L}^{-1}$  para a densidade da corrente de gás.

- 20-52. Uma amostra de um filme fotográfico quadrada, com 2,0 cm de lado, foi adicionada a uma solução de  $Na_2S_2O_3$  a 5% para dis-

solver os haletos de prata. Após a remoção e lavagem do filme, a solução foi tratada com um excesso de  $\text{Br}_2$  para oxidar o iodeto existente em  $\text{IO}_3^-$  e para destruir o excesso de íons tiosulfato. A solução foi fervida para remover o bromo e um excesso de iodeto foi adicionado. O iodo liberado foi titulado com 13,7 mL de uma solução de tiosulfato  $0,0352 \text{ mol L}^{-1}$ .

(a) Escreva as equações balanceadas para as reações envolvidas no método.

(b) Calcule a massa de AgI, em miligramas por centímetro quadrado, no filme fotográfico.

**\*20-53.** O método de Winkler, empregado na determinação de oxigênio dissolvido em água, baseia-se na oxidação rápida do  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  sólido a  $\text{Mn}(\text{OH})_3$  em meio alcalino. Quando acidificado, o Mn(III) libera rapidamente iodo a partir do iodeto. Uma amostra de água de 150 mL, mantida em um frasco fechado, foi tratada com 1,00 mL de uma solução concentrada de NaI e NaOH e 1,00 mL de uma solução de Mn(II). A oxidação do  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  se completou em cerca de 1 min. Então os precipitados foram dissolvidos pela adição de 2,00 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado e conseqüentemente uma quantidade de iodo equivalente à de Mn(OH)<sub>3</sub> (e portanto de  $\text{O}_2$ ) foi liberada. Uma alíquota de 25,0 mL (da solução de 154 mL) foi titulada com 13,67 mL de uma solução de tiosulfato  $0,00942 \text{ mol L}^{-1}$ . Calcule a massa, em miligramas, de  $\text{O}_2$  presente em cada mililitro da amostra. (Considere que os reagentes concentrados estão numa forma livre de  $\text{O}_2$  e leve em consideração as diluições da amostra.)

**20-54.** Utilize uma planilha eletrônica para fazer os cálculos e construa o gráfico das curvas para as seguintes titulações. Calcule os potenciais após a adição do titulante correspondendo a 10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 60%, 70%, 80%, 90%, 95%, 99%, 99,9%, 100%, 101%, 105%, 110% e 120% do volume do ponto de equivalência.

(a) 25,00 mL de  $\text{SnCl}_2$   $0,025 \text{ mol L}^{-1}$  com  $\text{FeCl}_3$   $0,050 \text{ mol L}^{-1}$ .

(b) 25,00 mL de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$   $0,08467 \text{ mol L}^{-1}$  com  $\text{I}_2$   $0,10235 \text{ mol L}^{-1}$ .

(c) 0,1250 g do padrão primário  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  com  $\text{KMnO}_4$   $0,01035 \text{ mol L}^{-1}$ .

(d) 20,00 mL de  $\text{Fe}^{2+}$   $0,1034 \text{ mol L}^{-1}$  com  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$   $0,01500 \text{ mol L}^{-1}$ .

(e) 35,00 mL de  $\text{IO}_3^-$   $0,0578 \text{ mol L}^{-1}$  com  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$   $0,05362 \text{ mol L}^{-1}$ .

**20-55. Problema Desafiador.** Verdini e Lagier<sup>9</sup> desenvolveram um procedimento baseado na titulação iodométrica para a determinação de ácido ascórbico em vegetais e frutas. Eles compararam os resultados de suas titulações com aqueles similares obtidos por um método baseado em CLAE (ver o Capítulo 32). Os resultados de suas comparações são mostrados na seguinte tabela.

#### Comparação de Métodos\*

Amostra	CLAE, mg/100 g	Voltametria, mg/100 g
1	138,6	140,0
2	126,6	120,6
3	138,3	140,9
4	126,2	123,7

\*Conteúdo de ácido ascórbico determinado em amostras de kiwi por CLAE, com detecção por UV e por meio de titulação voltamétrica.

(a) Encontre a média e o desvio padrão para cada conjunto de dados.

(b) Determine se existe uma diferença nas variâncias dos dois conjuntos de dados em um nível de 95%.

(c) Determine se a diferença entre as médias é significativa em um nível de 95%.

Esses pesquisadores também realizaram um teste de recuperação no qual eles determinaram o ácido ascórbico presente originalmente em algumas amostras, então adicionaram ácido ascórbico a elas e determinaram novamente a massa do analito. Seus resultados são mostrados na seguinte tabela.

#### Teste de Recuperação

Amostra	1	2	3	4
<b>Kiwi</b>				
<b>Quantidades</b>				
Inicial, mg	9,32	7,29	7,66	7,00
Adicionada, mg	6,88	7,78	8,56	6,68
Encontrada, mg	15,66	14,77	15,84	13,79
<b>Espinafre</b>				
Inicial, mg	6,45	7,72	5,58	5,21
Adicionada, mg	4,07	4,32	4,28	4,40
Encontrada, mg	10,20	11,96	9,54	9,36

<sup>9</sup> R. A. Verdini e C. M. Lagier, *J. Agric. Food Chem.*, v. 48, 2000, p. 2.812.

- (d) Calcule a porcentagem de recuperação para o ácido ascórbico total em cada amostra.
- (e) Encontre a média e o desvio padrão do percentual recuperado, primeiro para o kiwi e depois para o espinafre.
- (f) Determine se as variâncias dos percentuais recuperados entre o kiwi e o espinafre são diferentes em um nível de confiança de 95%.
- (g) Determine se a diferença entre os percentuais recuperados do ácido ascórbico é significativa em um nível de confiança de 95%.
- (h) Discuta como você aplicaria o método iodométrico para a determinação de ácido ascórbico a várias amostras de frutas e vegetais. Em particular, comente como você aplicaria os resultados de sua análise dos dados nas análises de novas amostras.
- (i) As referências relativas a vários artigos sobre determinação de ácido ascórbico empregando diferentes técnicas analíticas são fornecidas a seguir. Se os artigos estiverem disponíveis em sua biblioteca, examine-os e descreva brevemente os métodos utilizados em cada um deles.
- (j) Comente como cada um dos métodos mencionados no item (i) poderia ser utilizado e sob quais circunstâncias poderiam ser escolhidos no lugar da iodometria. Para cada método, incluindo a iodometria, compare fatores tais como velocidade, conveniência, custo da análise e qualidade dos dados resultantes.

### Referências

- CAMPIGLIO, A. *Analyst*, v. 118, 1993, p. 545.
- CASSELLA, L.; GULLOTI, M.; MARCHESINI, A.; PETRARULO, M. *J. Food Sci.*, v. 54, 1989, p. 374.
- GAO, Z.; IVASKA, A.; ZHA, T.; WANG, G.; LI, P.; ZHAO, Z. *Talanta*, v. 40, 1993, p. 399.
- LAU, O. W.; SHIU K. K.; CHANG, S. T. *J. Sci. Food Agric.*, v. 36, 1985, p. 733.
- MARCHESINI, A.; MONTUORI, F.; MUFFATO, D.; MAESTRI, D. *J. Food Sci.*, v. 39, 1974, p. 568.
- MOESLINGER, T.; BRUNNER, M.; VOLFF, I.; SPIECKERMANN, P. G. *Gen. Clin. Chem.*, v. 41, 1995, p. 1.177.
- PACHLA, L. A.; KISSINGER, P. T. *Anal. Chem.*, v. 48, 1976, p. 364.

# CAPÍTULO 21

## Potenciometria

O navio de pesquisa *Meteor* pertence à República Federal da Alemanha, por intermédio do Ministério da Pesquisa e Tecnologia, e é operado pela Fundação Alemã de Pesquisa. Normalmente, é utilizado por um grupo multidisciplinar de oceanógrafos químicos, na coleta de dados, em um esforço para entender as alterações químicas que ocorrem na atmosfera e nos oceanos. Por exemplo, entre dezembro de 1992 e janeiro de 1993, o *Meteor* navegou do Rio de Janeiro à cidade do Cabo, na África do Sul, monitorando a concentração de dióxido de carbono e de outras espécies e parâmetros oceânicos importantes, incluindo a alcalinidade total, empregando titulações potenciométricas, as quais são discutidas neste capítulo.

**O**s métodos potenciométricos de análises baseiam-se na medida do potencial de células eletroquímicas, sem o consumo apreciável de corrente. Há cerca de um século, as técnicas potenciométricas têm sido utilizadas para localizar o ponto final em titulações. Em métodos mais recentes, as concentrações de espécies iônicas são medidas diretamente a partir do potencial de eletrodos de membranas seletivas a íons. Esses eletrodos são relativamente livres de interferência e representam uma forma rápida, conveniente e não destrutiva de se determinar quantitativamente inúmeros cátions e ânions importantes.<sup>1</sup>

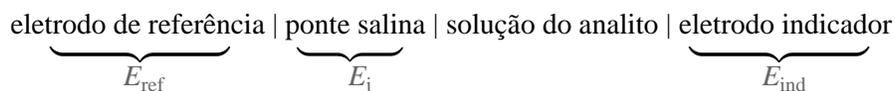
Os analistas realizam mais medidas potenciométricas do que, talvez, qualquer outro tipo de medida química instrumental. O número de medidas potenciométricas feitas diariamente é surpreendente. Os fabricantes medem o pH de muitos produtos comerciais; os laboratórios clínicos determinam gases sanguíneos como importantes indicadores no diagnóstico de doenças; os efluentes industriais e municipais são continuamente monitorados para determinar o pH e a concentração de poluentes; os oceanógrafos determinam dióxido de carbono e outras propriedades relacionadas em água do mar. Medidas potenciométricas também são empregadas em estudos fundamentais para se determinar constantes de equilíbrio termodinâmicas, tais como  $K_a$ ,  $K_b$  e  $K_{ps}$ . Esses exemplos são apenas alguns poucos das milhares de aplicações das medidas potenciométricas.

O equipamento empregado nos métodos potenciométricos é simples e barato e inclui um eletrodo de referência, um eletrodo indicador e um dispositivo de medida do potencial. Os princípios de operação e a variedade de cada um desses componentes são descritos em seções iniciais deste capítulo. Após essas discussões, investigamos as aplicações analíticas das medidas potenciométricas.

<sup>1</sup> R. S. Hutchins e L. G. Bachas, in *Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry*, F. A. Settle, Ed., Capítulo 38, p. 727-748. Upper Saddle River, NJ: Prentice-Hall, 1997.

## 21A PRINCÍPIOS GERAIS

No Destaque 18-3 mostramos que os valores absolutos de potenciais de meia-célula não podem ser determinados no laboratório. Isto é, apenas os potenciais de célula relativos podem ser medidos experimentalmente. A Figura 21-1 exibe uma célula típica para análise potenciométrica. Essa célula pode ser representada por



Um **eletrodo de referência** é uma meia-célula que tem um potencial de eletrodo conhecido, que permanece constante sob temperatura constante, independente da composição da solução do analito.

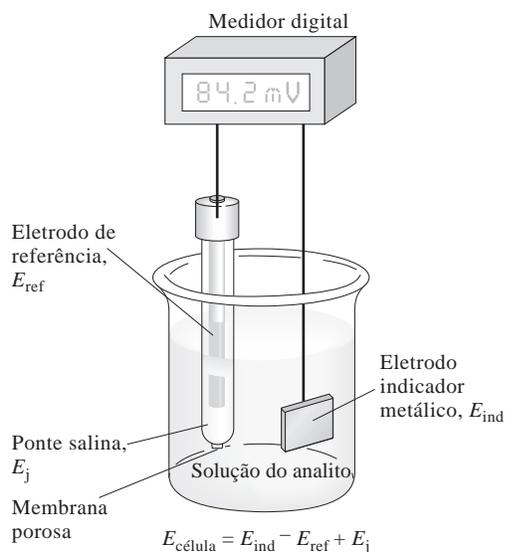
► Eletrodos de referência *sempre* são tratados como aqueles localizados à esquerda neste livro.

Um **eletrodo indicador** tem um potencial que varia de uma forma conhecida com alterações na concentração de um analito.

► Um eletrodo de hidrogênio raramente é utilizado como referência em medidas potenciométricas no dia-a-dia, porque seu emprego e manutenção são, de certa forma, inconvenientes e também por causa do perigo de incêndio.

para ser negligenciado. Nos métodos potenciométricos discutidos neste capítulo, entretanto, o potencial de junção e suas incertezas podem ser fatores que limitam a exatidão e a precisão da medida.

Neste diagrama, o **eletrodo de referência** é uma meia-célula com um potencial de eletrodo exatamente conhecido,  $E_{\text{ref}}$ , independente da concentração do analito ou de outro íon presente na solução em estudo. Pode ser um eletrodo padrão de hidrogênio, mas raramente o é, porque o eletrodo padrão de hidrogênio é de uso e manutenção problemáticos. Por convenção, o eletrodo de referência sempre é tratado como aquele da esquerda em medidas potenciométricas. O **eletrodo indicador**, imerso na solução contendo o analito, desenvolve um potencial,  $E_{\text{ind}}$ , que depende da atividade do analito. A maioria dos eletrodos indicadores empregados na potenciométrie é seletiva em sua resposta. O terceiro componente de uma célula potenciométrica é uma ponte salina que previne os componentes da solução do analito de se misturarem com aqueles do eletrodo de referência. Como pôde ser visto no Capítulo 18, um potencial se desenvolve através das junções líquidas em cada extremidade da ponte salina. Esses dois potenciais tendem a se cancelar se as mobilidades do cátion e do ânion na solução da ponte salina forem aproximadamente iguais. O cloreto de potássio é um eletrólito praticamente ideal para a ponte salina porque as mobilidades do íon  $\text{K}^+$  e do íon  $\text{Cl}^-$  são quase idênticas. Portanto, o potencial líquido desenvolvido através da ponte salina,  $E_j$ , é reduzido a alguns milivolts ou menos. Na maioria dos métodos eletroanalíticos, o potencial de junção líquida é suficientemente pequeno



**Figura 21-1** Uma célula para determinações potenciométricas.

O potencial de uma célula, como a que consideramos anteriormente, é dado pela equação

$$E_{\text{célula}} = E_{\text{ind}} - E_{\text{ref}} + E_j \quad (21-1)$$

O primeiro termo nessa equação,  $E_{\text{ind}}$ , contém a informação que estamos procurando – a concentração do analito. Para fazer uma determinação potenciométrica de um analito, então, devemos medir um potencial de célula, corrigi-lo em virtude dos potenciais de referência e de junção líquida e calcular a concentração do analito a partir do potencial do eletrodo indicador. Estritamente, o potencial de uma célula galvânica está relacionado à atividade do analito. Somente por meio de calibração adequada podemos determinar a concentração da espécie de interesse.

Na seção que segue discutimos a natureza e origem dos três potenciais mostrados do lado direito da Equação 21-1.

## 21B ELETRODOS DE REFERÊNCIA

O eletrodo de referência ideal tem um potencial exatamente conhecido, constante e completamente insensível à composição da solução do analito. Além disso, esse eletrodo deve ser robusto, fácil de construir e deve manter um potencial constante mesmo com a passagem de pequenas correntes.

### 21B-1 Eletrodos de Referência de Calomelano

Um eletrodo de calomelano pode ser representado esquematicamente como



em que  $x$  representa a concentração de cloreto de potássio na solução, em  $\text{mol L}^{-1}$ . As concentrações de cloreto de potássio, comumente empregadas em eletrodos de referência de calomelano, são  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  e saturado (cerca de  $4,6 \text{ mol L}^{-1}$ ). O eletrodo de calomelano saturado (ECS) é o mais amplamente utilizado porque pode ser facilmente preparado. Sua principal desvantagem é que ele é mais dependente da temperatura que os eletrodos que empregam soluções  $0,1$  e  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ . Essa desvantagem é importante apenas naquelas raras circunstâncias nas quais variações substanciais de temperatura ocorrem durante as medidas. O potencial do eletrodo de calomelano saturado é  $0,2444 \text{ V}$  a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

◀ O termo “saturado” no eletrodo de calomelano saturado refere-se à concentração de KCl e não à concentração do calomelano. Todos os eletrodos de calomelano são saturados em  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  (calomelano).

A estrutura do cristal de calomelano,  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , que tem solubilidade limitada em água ( $K_{\text{ps}} = 1,8 \times 10^{-18}$  a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Observe a ligação Hg-Hg na estrutura. Existem consideráveis evidências de que um tipo de ligação similar ocorre em soluções aquosas e então o mercúrio(I) é representado como  $\text{Hg}_2^{2+}$ .

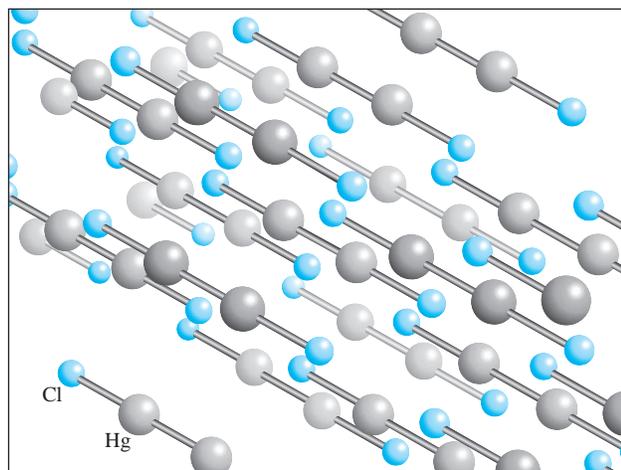
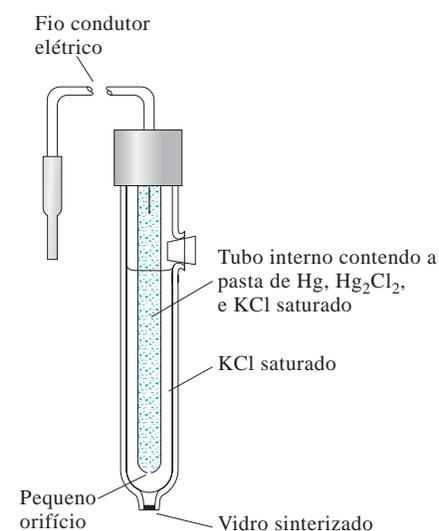


TABELA 21-1

Temperatura, °C	Potencial vs. EPH, V				
	Calomelano* 0,1 mol L <sup>-1</sup>	Calomelano† 3,5 mol L <sup>-1</sup>	Calomelano Saturado*	Ag/AgCl 3,5 mol L <sup>-1</sup> †	Ag/AgCl Saturado†
12	0,3362		0,2528		
15	0,3362	0,254	0,2511	0,212	0,209
20	0,3359	0,252	0,2479	0,208	0,204
25	0,3356	0,250	0,2444	0,205	0,199
30	0,3351	0,248	0,2411	0,201	0,194
35	0,3344	0,246	0,2376	0,197	0,189

\*De R. G. Bates, in *Treatise on Analytical Chemistry*, 2. ed., I. M. Kolthoff e P. J. Elving, Eds., Parte I, vol. 1, p. 793. Nova York: Wiley, 1978.

†De D. T. Sawyer, A. Sobkowiak e J. L. Roberts Jr., *Experimental Electrochemistry for Chemicals*, 2. ed., p. 192. Nova York: Wiley, 1995.

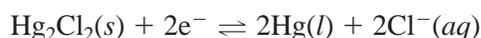


**Figura 21-2** Diagrama de um eletrodo de calomelano saturado comercial típico.

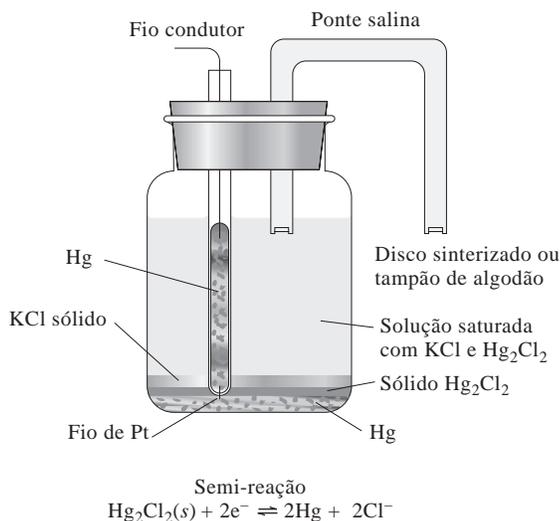
► Uma ponte salina é facilmente construída pelo preenchimento de um tubo em forma de U com um gel condutor preparado pelo aquecimento de cerca de 5 g de agar em 100 mL de uma solução aquosa, contendo cerca de 35 g de cloreto de potássio. Quando o fluido resfria, forma-se um gel que é um bom condutor, mas previne que as duas soluções nas extremidades dos tubos se misturem. Se ambos os íons do cloreto de potássio interferem com o processo de medida, o nitrato de amônio pode ser empregado como o eletrólito na ponte salina.

► **Agar**, disponível na forma de flocos translúcidos, é um heteropolissacarídeo extraído de certas algas do leste da Índia. As soluções de agar preparadas em água quente formam um gel quando são resfriadas.

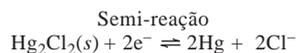
A reação do eletrodo na meia-célula de calomelano é

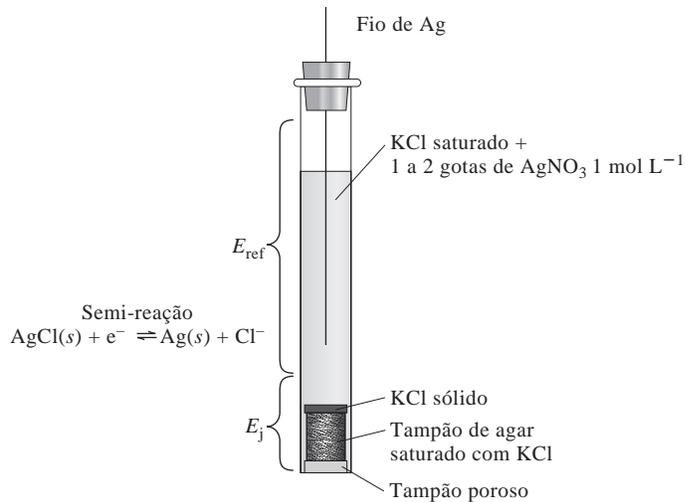


A Tabela 21-1 lista as composições e os potenciais formais de eletrodo para os três eletrodos de calomelano mais comuns. Observe que os eletrodos diferem apenas nas concentrações de cloreto de potássio, todos são saturados com calomelano ( $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ). A Figura 21-2 ilustra um eletrodo de calomelano saturado comercial típico. Consiste em um tubo com comprimento entre 5 e 15 cm que tem diâmetro entre 0,5 e 1,0 cm. Uma pasta de mercúrio/cloreto de mercúrio(I) em cloreto de potássio saturado é colocada em um tubo interno e é conectada a uma solução de cloreto de potássio saturado presente em um tubo externo através de uma pequena abertura. Um eletrodo de metal inerte é imerso na pasta. O contato com a solução do analito é feito por meio de um disco sinterizado, uma fibra porosa ou um pedaço de Vycor (“vidro sedento”, tipo de vidro com porosidade controlada) selado na extremidade do tubo externo.



**Figura 21-3** Um eletrodo de calomelano saturado construído a partir de materiais prontamente disponíveis em qualquer laboratório.



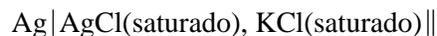


**Figura 21-4** Diagrama de um eletrodo de prata/cloreto de prata mostrando as partes do eletrodo que produzem o potencial do eletrodo de referência  $E_{ref}$  e o potencial de junção  $E_j$ .

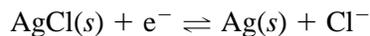
A Figura 21-3 mostra um eletrodo de calomelano saturado que qualquer um pode construir facilmente a partir de materiais disponíveis na maioria dos laboratórios. Uma ponte salina (ver Seção 18B-2) fornece o contato elétrico com a solução do analito.

### 21B-2 Eletrodos de Referência de Prata/Cloreto de Prata

Um sistema análogo ao utilizado em um eletrodo de calomelano saturado emprega um eletrodo de prata imerso em uma solução saturada com ambos, cloreto de potássio e cloreto de prata.



A semi-reação é



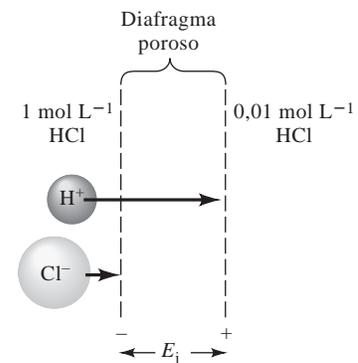
O potencial desse eletrodo é 0,199 V a 25 °C.

Os eletrodos de prata/cloreto de prata de vários tamanhos e formas estão disponíveis comercialmente. Um eletrodo desse tipo, simples e facilmente construído, é mostrado na Figura 21-4. As características do potencial dos eletrodos de referência de prata/cloreto de prata estão listadas na Tabela 21-1.

◀ A 25 °C, o potencial do eletrodo de calomelano saturado *versus* o eletrodo padrão de hidrogênio é 0,244 V; para o eletrodo de prata/cloreto de prata saturado, é 0,199 V.

### 21C POTENCIAIS DE JUNÇÃO LÍQUIDA

Um potencial de junção líquida se desenvolve através da interface entre duas soluções eletrolíticas que tenham composições diferentes. A Figura 21-5 mostra uma junção líquida muito simples que consiste em uma solução de ácido clorídrico 1 mol L<sup>-1</sup> que está em contato com uma solução 0,01 mol L<sup>-1</sup> do mesmo ácido. Uma barreira porosa inerte, como um disco de vidro sinterizado, previne que as duas soluções se misturem. Tanto os íons hidrogênio como os íons cloreto tendem a se difundir nessa interface a partir da solução mais concentrada para a solução mais diluída. A força que direciona cada íon é proporcional às diferenças das atividades das duas soluções. No presente exemplo, os íons hidrogênio são substancialmente mais móveis que os íons cloreto. Assim, os íons hidrogênio difundem mais rapidamente que os íons cloreto e, como mostrado na figura, resulta uma separação de cargas. O



**Figura 21-5** Representação esquemática de uma junção líquida mostrando a fonte do potencial de junção  $E_j$ . O comprimento das setas corresponde às mobilidades relativas dos íons.

lado mais diluído da interface torna-se positivamente carregado por causa da difusão mais rápida dos íons hidrogênio. Portanto, o lado concentrado adquire uma carga negativa em decorrência do excesso dos íons cloreto, que se movem mais vagarosamente. A carga desenvolvida tende a se contrapor às diferenças nas velocidades de difusão dos dois íons de forma que uma condição de estado estacionário seja atingida rapidamente. A diferença de potencial resultante dessa separação de carga é o potencial de junção e pode ser de vários centésimos de volt.

► O potencial de junção gerado através de uma ponte salina típica é igual a poucos milivolts.

As presentes forem aproximadamente iguais e se suas concentrações forem elevadas. Uma solução saturada de cloreto de potássio é adequada em ambos os aspectos. O potencial de junção, com uma ponte salina como esta, é tipicamente de alguns milivolts.

A grandeza do potencial de junção líquida pode ser minimizada pela colocação de uma ponte salina entre as duas soluções. A ponte salina é mais efetiva se as mobilidades dos íons positivos e negativos nela

## 21D ELETRODOS INDICADORES

Um eletrodo indicador ideal responde de forma rápida e reprodutível a variações na concentração de um analito (ou grupo de analitos iônicos). Embora nenhum eletrodo indicador seja absolutamente específico em sua resposta, alguns disponíveis nos dias atuais são extraordinariamente seletivos. Os eletrodos indicadores são de três tipos: metálicos, de membrana e baseados em transistores de efeito de campo seletivos a íons.

► Os resultados das determinações potenciométricas são as atividades dos analitos, em contraste com a maioria dos métodos analíticos, que fornecem a concentração dos analitos. Lembre-se de que a atividade de uma espécie  $a_X$  está relacionada à concentração de X em mol L<sup>-1</sup> pela Equação 10-2

$$a_X = \gamma_X[X]$$

em que  $\gamma_X$  é o coeficiente de atividade de X, um parâmetro que varia com a força iônica da solução. Como os dados potenciométricos são dependentes da atividade, na maioria dos casos, neste capítulo, não faremos a aproximação usual em que  $a_X \approx [X]$ .

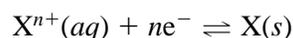
Os resultados das determinações potenciométricas são as atividades dos analitos, em contraste com a maioria dos métodos analíticos, que fornecem a concentração dos analitos. Lembre-se de que a atividade de uma espécie  $a_X$  está relacionada à concentração de X em mol L<sup>-1</sup> pela Equação 10-2

### 21D-1 Eletrodos Indicadores Metálicos

É conveniente classificar os eletrodos indicadores metálicos como **eletrodos do primeiro tipo**, **eletrodos do segundo tipo** ou **eletrodos redox inertes**.

#### Eletrodos do Primeiro Tipo

Um eletrodo do primeiro tipo é aquele de um metal puro que está em equilíbrio direto com seu cátion em solução. Uma única reação está envolvida. Por exemplo, o equilíbrio entre um metal X e seu cátion  $X^{n+}$  é



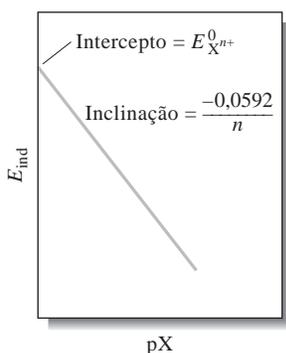
para o qual

$$E_{\text{ind}} = E_{X^{n+}/X}^0 - \frac{0,0592}{n} \log \frac{1}{a_{X^{n+}}} = E_{X^{n+}/X}^0 + \frac{0,0592}{n} \log a_{X^{n+}} \quad (21-2)$$

em que  $E_{\text{ind}}$  é o potencial de eletrodo do eletrodo metálico e  $a_{X^{n+}}$ , a atividade do íon (ou, em soluções diluídas, aproximadamente sua concentração em mol L<sup>-1</sup>,  $[X^{n+}]$ ).

Normalmente, expressamos o potencial de eletrodo do eletrodo indicador em termos da função p do cátion ( $pX = -\log a_{X^{n+}}$ ). Portanto, a substituição dessa definição de pX na Equação 21-2 fornece

$$E_{\text{ind}} = E_{X^{n+}/X}^0 + \frac{0,0592}{n} \log a_{X^{n+}} = E_{X^{n+}/X}^0 - \frac{0,0592}{n} pX \quad (21-3)$$

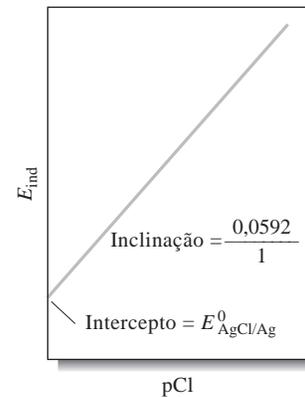


**Figura 21-6** Um gráfico da Equação 21-3 para um eletrodo de primeiro tipo.

Essa função é exibida no gráfico da Figura 21-6.

Os sistemas de eletrodos do primeiro tipo não são amplamente utilizados em determinações potenciométricas por diversas razões.

Primeiro, porque os eletrodos indicadores metálicos não são muito seletivos e respondem não apenas aos seus próprios cátions, mas também a outros cátions mais facilmente redutíveis. Por exemplo, um eletrodo de cobre não pode ser empregado em determinações de íons cobre(II) na presença de íons prata(I), pois o potencial do eletrodo também é uma função da concentração de  $\text{Ag}^+$ . Além disso, muitos eletrodos metálicos tais como o de zinco e o de cádmio podem ser empregados apenas em soluções neutras ou alcalinas porque estes se dissolvem na presença de ácidos. Terceiro, certos metais são tão facilmente oxidáveis que podem ser utilizados apenas quando as soluções do analito são desaeradas para remover o oxigênio. Finalmente, certos metais mais duros, como o ferro, cromo, cobalto e níquel não fornecem potenciais reproduzíveis. Mais que isso, para esses eletrodos, os gráficos de  $\text{pX}$  versus atividade geram inclinações que diferem significativamente e de maneira irregular do valor teórico ( $-0,0592/n$ ). Por essas razões, os únicos sistemas de eletrodo de primeiro tipo que podem ser utilizados na potenciometria são  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  e  $\text{Hg}/\text{Hg}^{2+}$  em soluções neutras e  $\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}/\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Bi}/\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Tl}/\text{Tl}^+$ , e  $\text{Pb}/\text{Pb}^{2+}$  em soluções desaeradas.



**Figura 21-7** Um gráfico da Equação 21-4 para um eletrodo do segundo tipo para  $\text{Cl}^-$ .

### Eletrodos do Segundo Tipo

Metais não servem apenas como eletrodos indicadores para seus próprios cátions, mas também respondem a atividades de ânions que foram precipitados pouco solúveis ou complexos estáveis com tais cátions. O potencial de um eletrodo de prata, por exemplo, se relaciona de forma reproduzível com a atividade do íon cloreto em uma solução saturada de cloreto de prata. Aqui, a reação do eletrodo pode ser escrita como

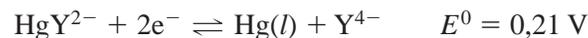


A equação de Nernst para esse processo, a  $25^\circ\text{C}$ , é

$$E_{\text{ind}} = E_{\text{AgCl/Ag}}^0 - 0,0592 \log a_{\text{Cl}^-} = E_{\text{AgCl/Ag}}^0 + 0,0592 \text{ pCl} \quad (21-4)$$

A Equação 21-4 mostra que o potencial de um eletrodo de prata é proporcional a  $\text{pCl}$ , o logaritmo negativo da atividade do íon cloreto. Portanto, em uma solução saturada com cloreto de prata, um eletrodo de prata pode servir como um eletrodo indicador de segundo tipo para o íon cloreto. Observe que o sinal do termo logarítmico para um eletrodo desse tipo é oposto àquele para um eletrodo de primeiro tipo (ver Equação 21-3). Um gráfico do potencial do eletrodo de prata versus  $\text{pCl}$  pode ser visto na Figura 21-7.

O mercúrio serve como um eletrodo indicador do segundo tipo para o ânion  $\text{EDTA} \text{Y}^{4-}$ . Por exemplo, quando uma pequena quantidade de  $\text{HgY}^{2-}$  é adicionada a uma solução contendo  $\text{Y}^{4-}$ , a semi-reação no eletrodo de mercúrio é



para a qual

$$E_{\text{ind}} = 0,21 - \frac{0,0592}{2} \log \frac{a_{\text{Y}^{4-}}}{a_{\text{HgY}^{2-}}}$$

A constante de formação para o  $\text{HgY}^{2-}$  é muito elevada ( $6,3 \times 10^{21}$ ) e assim a concentração do complexo permanece essencialmente constante em uma ampla faixa de concentrações de  $\text{Y}^{4-}$ . Portanto, a equação de Nernst para o processo pode ser escrita como

$$E = K - \frac{0,0592}{2} \log a_{\text{Y}^{4-}} = K + \frac{0,0592}{2} \text{ pY} \quad (21-5)$$

em que

$$K = 0,21 - \frac{0,0592}{2} \log \frac{1}{a_{\text{HgY}^{2-}}}$$

Dessa forma, o eletrodo de mercúrio é um valioso eletrodo do segundo tipo para titulações com EDTA, como discutido na Seção 21G-2.

### *Eletrodos Metálicos Inertes para Sistemas Redox*

Como pôde ser observado no Capítulo 18, vários condutores inertes respondem a sistemas redox. Materiais como platina, ouro, paládio e carbono podem ser empregados para monitorar sistemas redox. Por exemplo, o potencial de um eletrodo de platina imerso em uma solução contendo cério(III) e cério(IV) é

$$E_{\text{ind}} = E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^0 - 0,0592 \log \frac{a_{\text{Ce}^{3+}}}{a_{\text{Ce}^{4+}}}$$

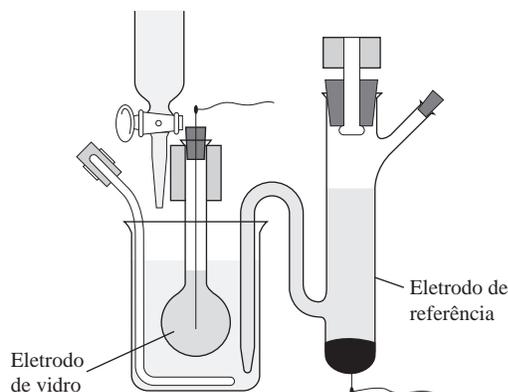
Um eletrodo de platina é um indicador conveniente para as titulações envolvendo soluções padrão de cério(IV).

## 21D-2 Eletrodos de Membrana<sup>2</sup>

Por muitos anos, o método mais conveniente para determinar o pH tem envolvido medidas do potencial que se desenvolve através de uma fina membrana de vidro que separa duas soluções com diferentes concentrações do íon hidrogênio. Um diagrama do primeiro **eletrodo de vidro** prático é ilustrado na Figura 21-8. O fenômeno no qual a medida se baseia foi primeiramente descrito em 1906 e até hoje tem sido extensivamente estudado por muitos pesquisadores. Como resultado, a sensibilidade e a seletividade das membranas de vidro ante os íons hidrogênio são razoavelmente bem compreendidas. Além disso, essa compreensão tem levado ao desenvolvimento de outros tipos de membranas que respondem seletivamente a muitos outros íons.

Algumas vezes os eletrodos de membrana são chamados **eletrodos p-íon** porque os dados obtidos a partir deles são freqüentemente apresentados como funções p como pH, pCa ou pNO<sub>3</sub>. Nesta seção, consideraremos diversos tipos de membranas p-íon.

Ao final desta discussão é importante observar que os eletrodos de membrana são fundamentalmente diferentes dos eletrodos metálicos tanto em desenho quanto em princípio. Utilizaremos o eletrodo de vidro empregado em medidas de pH para ilustrar essas diferenças.



**Figura 21-8** O primeiro eletrodo de vidro prático. (De Haber e Klemensiewicz, *Z. Phys. Chem.*, v. 65, p. 385, 1909.)

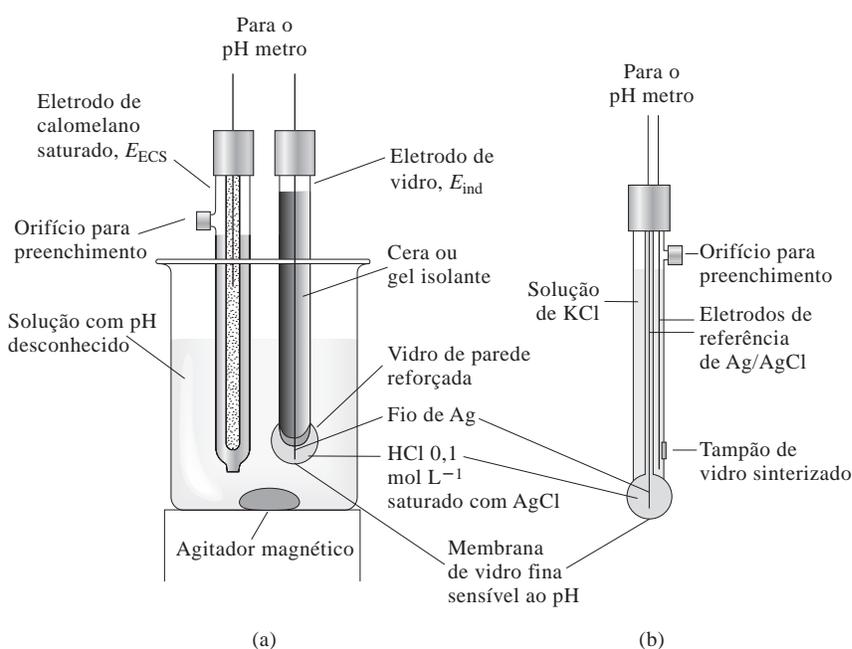
<sup>2</sup> Algumas fontes sugeridas para informações adicionais a este tópico são: A. Evans, *Potentiometry and Ion-Selective Electrodes*. Nova York: Wiley, 1987; J. Koryta, *Ions, Electrodes, and Membranes*, 2. ed. Nova York: Wiley, 1991; R.S. Hutchins e L. G. Bachas, in *Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry*, F. A. Settle, Ed. Upper Saddle River, NJ: Prentice-Hall, 1997.

### 21D-3 O Eletrodo de Vidro para a Medida de pH

A Figura 21-9a mostra uma *célula* típica para a medida do pH. A célula consiste em um eletrodo indicador de vidro e um eletrodo de referência de calomelano saturado imersos em uma solução com pH desconhecido. O eletrodo indicador é composto por uma fina membrana de vidro sensível ao pH selada na ponta de um tubo de vidro ou de plástico. Um pequeno volume de ácido clorídrico diluído saturado com cloreto de prata está contido dentro do tubo. (Em alguns eletrodos a solução interna é um tampão contendo o íon cloreto.) Nessa solução, um fio de prata forma um eletrodo de referência de prata/cloreto de prata, que está conectado a um dos terminais do dispositivo de medida de potencial. O eletrodo de calomelano está conectado ao outro terminal.

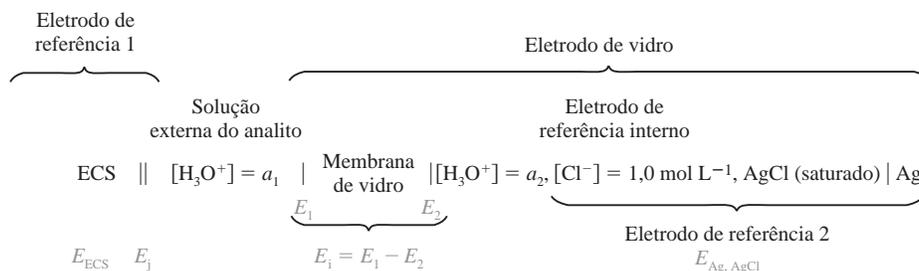
A Figura 21-9a e a representação dessa célula na Figura 21-10 mostram que um sistema de um eletrodo de vidro contém dois eletrodos de referência: o eletrodo externo de calomelano e o eletrodo interno de prata/cloreto de prata. O eletrodo interno de referência é parte do eletrodo de vidro, porém não é o elemento sensível ao pH. Em vez disso, *é a membrana fina do bulbo de vidro na ponta do eletrodo que responde ao pH*. Em um primeiro momento, pode parecer pouco usual que um isolante como o vidro (ver a nota da margem) possa ser empregado para detectar íons, mas tenha em mente que, se existe uma diferença de carga através de qualquer material, há uma diferença de potencial elétrico através do material. No caso do eletrodo de vidro, a concentração de prótons do lado de dentro da membrana é constante e a concentração do lado de fora é determinada pela concentração, ou atividade, dos prótons presentes na solução. Essa diferença de concentração produz a diferença de potencial que medimos com um pH metro. Observe que os eletrodos de referência interno e externo representam apenas uma forma de contato com os dois lados da membrana de vidro e seus potenciais são essencialmente constantes, exceto pelo potencial de junção, que depende, em uma pequena extensão, da composição da solução do analito. Os potenciais dos dois eletrodos de referência dependem das características eletroquímicas dos seus respectivos pares redox, porém o potencial gerado através da membrana do eletrodo depende das características do vidro e de sua resposta às concentrações iônicas de ambos os lados da membrana.

Para entender como o eletrodo de vidro funciona, devemos explorar o mecanismo de criação da diferença de carga gerada através da membrana que produz o potencial. Nas próximas seções, investigaremos esse mecanismo e as características importantes dessas membranas.



**Figura 21-9** Sistema de eletrodo típico para medida de pH. (a) Eletrodo de vidro (indicador) e eletrodo de calomelano saturado (referência) imersos em uma solução de pH desconhecido. (b) Sonda combinada consistindo tanto em eletrodo indicador de vidro quanto em eletrodo de referência de prata/cloreto de prata. Um segundo eletrodo de prata/cloreto de prata serve de referência interna para o eletrodo de vidro. Os dois eletrodos são montados concentricamente com a referência interna localizada no centro e a referência externa do lado de fora. A referência faz contato com a solução do analito através do vidro sinterizado ou outro meio poroso adequado. Sondagens combinadas representam a configuração mais comum de eletrodos de vidro para a medida de pH.

◀A membrana de um eletrodo de vidro típico (com uma espessura de 0,03 a 0,1 mm) tem uma resistência elétrica de 50 a 500 MΩ.



**Figura 21-10** Diagrama de uma célula de vidro/calomelano para a medida do pH.  $E_{ECS}$  é o potencial do eletrodo de referência;  $E_j$ , o potencial de junção;  $a_1$ , a atividade dos íons hidrônio presentes na solução do analito;  $E_1$  e  $E_2$  representam os potenciais dos dois lados da membrana de vidro;  $E_i$  refere-se ao potencial da interface; e  $a_2$  corresponde à atividade dos íons hidrônio na solução de referência interna.

Na Figura 21-9b vemos a configuração mais comum para a medida de pH com um eletrodo de vidro. Nesse arranjo, o eletrodo de vidro e seu eletrodo de referência interno de Ag/AgCl são posicionados no centro de uma sonda cilíndrica. Ao redor do eletrodo de vidro fica o eletrodo de referência externo, que mais freqüentemente é do tipo Ag/AgCl. A presença do eletrodo de referência externo não é tão óbvia como no arranjo com duas sondas da Figura 21-9a, mas esse tipo de sonda única é mais conveniente e pode ser construído com um tamanho muito menor que o do sistema duplo. A membrana de vidro sensível ao pH é colocada na ponta da sonda. Essas sondas são fabricadas em inúmeras formas físicas e tamanhos diferentes (5 cm a 5  $\mu\text{m}$ ) para servir a uma ampla faixa de aplicações laboratoriais e industriais.

#### A Composição e a Estrutura das Membranas de Vidro

Existe uma quantidade apreciável de pesquisa dedicada aos efeitos da composição do vidro sobre a sensibilidade de membranas a prótons e outros cátions e um número significativo de formulações é empregado atualmente na fabricação de eletrodos. O vidro Corning 015, que tem sido amplamente utilizado em membranas, consiste em aproximadamente 22% de  $\text{Na}_2\text{O}$ , 6% de  $\text{CaO}$  e 72% de  $\text{SiO}_2$ . Essa membrana apresenta uma excelente especificidade perante os íons hidrogênio até um pH de cerca de 9. Sob valores mais elevados de pH, entretanto, o vidro se torna de alguma forma sensível ao sódio assim como a outros cátions monovalentes. Vidros com outras formulações estão em uso atualmente e, nesses casos, o sódio e o cálcio têm sido substituídos, em várias proporções, por íons de bário e lítio. Essas membranas apresentam especificidade e durabilidade superiores.

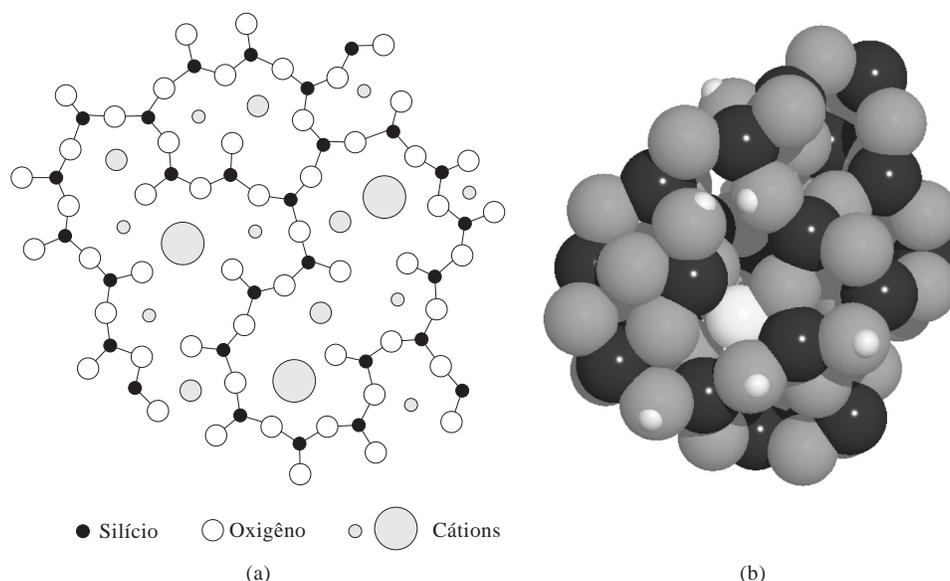
Como mostrado na Figura 21-11, um vidro de silicato empregado em membranas é composto por uma rede tridimensional infinita de grupos nos quais cada átomo de silício está ligado a quatro de oxigênio e cada átomo de oxigênio é compartilhado por dois de silício. Nos espaços vazios (interstícios) dentro dessa estrutura existem cátions suficientes para balancear a carga negativa dos grupos de silicatos. Os cátions monovalentes, como sódio e lítio, podem ser mover pelo retículo e são responsáveis pela condução elétrica na membrana.

Os vidros que absorvem água são chamados **higroscópicos**.

As duas superfícies da membrana de vidro precisam ser hidratadas antes de ela funcionar como um eletrodo de pH. Os vidros não higroscópicos não mostram sensibilidade ao pH. Mesmo vidros higroscópicos perdem sua sensibilidade ao pH após a desidratação pelo armazenamento em um dessecador. Entretanto, o efeito é reversível e a resposta de um eletrodo de vidro pode ser restaurada quando mergulhado em água.

A hidratação de uma membrana sensível ao pH envolve uma reação de troca iônica entre os cátions monovalentes presentes na interface da matriz de vidro e prótons da solução. O processo envolve exclusivamente cátions +1 porque cátions +2 e +3 estão muito fortemente ligados à estrutura do silicato para serem trocados com íons da solução. A reação de troca iônica pode ser escrita como





**Figura 21-11** (a) Vista longitudinal da estrutura de um vidro de silicato. Além das ligações Si|O mostradas, cada átomo de silício está ligado a um átomo de oxigênio adicional, acima ou abaixo do plano do papel. (Adaptado com permissão de G. A. Perley, *Anal. Chem.*, v. 21, p. 395, 1949. Copyright da American Chemical Society, 1949.) (b) Modelo exibindo a estrutura tridimensional da sílica amorfa com íons  $\text{Na}^+$  (azul-escuros grande) e vários íons  $\text{H}^+$  azul-escuros pequenos incorporados. Observe que o íon  $\text{Na}^+$  está circundado por uma gaiola de átomos de oxigênio e que cada próton na matriz amorfa está ligado a um oxigênio. As cavidades na estrutura, o pequeno tamanho e a elevada mobilidade do próton garantem que os prótons possam migrar profundamente na superfície da sílica. Outros cátions e moléculas de água também podem ser incorporados nos interstícios da estrutura.

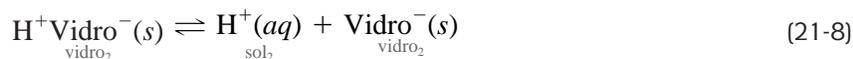
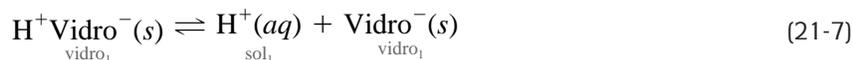
Átomos de oxigênio ligados apenas a um átomo de silício são os sítios  $\text{Vidro}^-$  negativamente carregados, mostrados na Equação 21-6. A constante de equilíbrio para esse processo é tão elevada que as superfícies hidratadas de uma membrana de vidro consistem normalmente em ácido silícico ( $\text{H}^+\text{Vidro}^-$ ). Existe uma exceção a essa situação em meios altamente alcalinos, onde a concentração do íon hidrogênio é extremamente pequena e a concentração do íon sódio é elevada; nesse caso, uma fração significativa dos sítios está ocupada por íons sódio.

### Potenciais de Membrana

A parte de baixo da Figura 21-10 apresenta quatro potenciais que se desenvolvem na célula quando o pH está sendo determinado com um eletrodo de vidro. Dois destes,  $E_{\text{Ag,AgCl}}$  e  $E_{\text{ECS}}$ , são potenciais do eletrodo de referência e são constantes. Um terceiro potencial é o de junção  $E_j$  que se desenvolve na ponte salina que separa o eletrodo de calomelano da solução do analito. O quarto e mais importante potencial exposto na Figura 21-10 é o **potencial de interface**,  $E_i$ , que varia com o pH da solução do analito. Os dois eletrodos de referência simplesmente provêm os contatos elétricos com as soluções para que as variações do potencial de interface possam ser medidas.

### O Potencial de Interface

A Figura 21-10 mostra que o potencial de interface é determinado por dois potenciais,  $E_1$  e  $E_2$ , que aparecem nas duas superfícies da membrana de vidro. A fonte desses dois potenciais é a carga que se acumula como consequência das reações



em que o subscrito 1 se refere à interface entre o exterior do vidro e a solução do analito e subscrito 2 corresponde à interface entre a solução interna e o interior do vidro. Essas duas reações fazem que as duas superfícies de vidro tornem-se negativamente carregadas em relação à solução com a qual elas estão em contato. Essas cargas negativas na superfície produzem os dois potenciais  $E_1$  e  $E_2$  expostos na Figura 21-10. As concentrações dos íons hidrogênio nas soluções dos dois lados da membrana controlam as posições dos equilíbrios mostrados nas Equações 21-7 e 21-8, que, por seu lado, determinam  $E_1$  e  $E_2$ . Quando as posições dos dois equilíbrios diferem, a superfície onde a maior dissociação ocorre é negativa com relação à outra superfície. A diferença de potencial resultante existente entre as duas superfícies do vidro é o potencial de interface, o qual está relacionado às atividades do íon hidrogênio em cada uma das soluções pela equação similar à equação de Nernst

$$E_i = E_1 - E_2 = 0,0592 \log \frac{a_1}{a_2} \quad (21-9)$$

em que  $a_1$  é a atividade da solução externa e  $a_2$ , a da solução interna. Para um eletrodo de vidro de pH, a atividade do íon hidrogênio da solução interna é mantido constante, assim a Equação 21-9 simplifica-se para

$$E_i = L' + 0,0592 \log a_1 = L' - 0,0592 \text{ pH} \quad (21-10)$$

na qual

$$L' = -0,0592 \log a_2$$

Então o potencial de interface é uma medida da atividade do íon hidrogênio na solução externa.

O significado dos potenciais e das diferenças de potencial apresentados na Equação 21-10 é ilustrado pelos perfis de potencial exibidos na Figura 21-12. Os perfis são mostrados na forma de gráfico através da membrana, a partir da solução do analito, do lado esquerdo, ao longo da membrana, até a solução interna, do lado direito. O que é importante ser mencionado sobre esses perfis é que, a despeito do potencial absoluto no interior das camadas higroscópicas do vidro, o potencial de interface é determinado pela *diferença* nos potenciais em ambos os lados da membrana de vidro, os quais, por sua vez, são estabelecidos pela atividade do próton em cada lado da membrana.

#### *O Potencial de Assimetria*

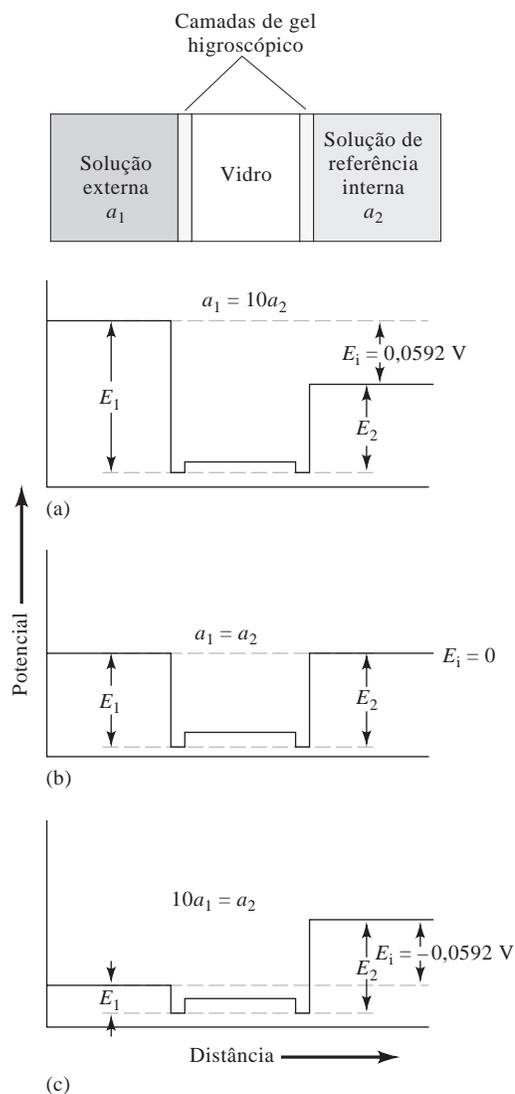
Quando soluções e eletrodos de referência idênticos são colocados nos dois lados de uma membrana de vidro, em princípio o potencial na interface deveria ser igual a zero. Entretanto, geralmente encontramos um pequeno potencial de assimetria que varia gradativamente com o tempo.

As fontes do potencial de assimetria são obscuras e incluem, indubitavelmente, as causas como diferenças de tensão nas duas superfícies da membrana geradas durante a sua fabricação, abrasão mecânica da superfície externa devido ao uso e seu desgaste químico. Para eliminar os erros sistemáticos provocados pelo potencial de assimetria, todas as membranas de eletrodos precisam ser calibradas contra uma ou mais soluções padrão. Essas calibrações devem ser realizadas pelo menos diariamente e mais freqüentemente quando os eletrodos são utilizados em rotina.

#### *O Potencial do Eletrodo de Vidro*

O potencial de um eletrodo indicador de vidro,  $E_{\text{ind}}$ , tem três componentes: (1) o potencial de interface, dado pela Equação 21-9; (2) o potencial do eletrodo de referência interna de Ag/AgCl; (3) um pequeno potencial de assimetria,  $E_{\text{ass}}$ , que varia lentamente com o tempo. Podemos escrever, na forma de uma equação

$$E_{\text{ind}} = E_i + E_{\text{Ag/AgCl}} + E_{\text{ass}}$$



**Figura 21-12** Perfil do potencial, através de uma membrana de vidro, a partir de uma solução externa até a solução de referência interna. Os potenciais do eletrodo de referência não são mostrados.

A substituição do termo  $E_i$  na Equação 21-10 resulta em

$$E_{\text{ind}} = L' + 0,0592 \log a_1 + E_{\text{Ag/AgCl}} + E_{\text{ass}}$$

ou

$$E_i = L + 0,0592 \log a_1 = L - 0,0592 \text{ pH} \quad (21-11)$$

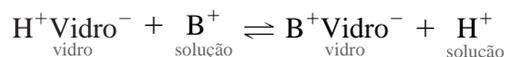
em que  $L$  é uma combinação dos três termos constantes. Compare as Equações 21-11 e 21-3. Embora essas duas equações sejam similares na forma e ambos os potenciais sejam produzidos pela separação de cargas, lembre-se de que *os mecanismos de separação de cargas que resultam nessas expressões são consideravelmente diferentes*.

### O Erro Alcalino

Em soluções alcalinas, os eletrodos de vidro respondem a concentrações tanto do íon hidrogênio quanto de íons de metais alcalinos. A grandeza do erro alcalino resultante para quatro membranas de vidro diferentes é mostrada na Figura 21-13 (curvas  $C$  a  $F$ ). Essas curvas referem-se a soluções nas quais a concentração do íon sódio foi mantida constante em  $1 \text{ mol L}^{-1}$ , enquanto variou-se o pH. Note que o erro é negativo (isto

é, os valores de pH medidos são menores que os valores verdadeiros), sugerindo que os eletrodos respondem tanto a íons sódio quanto ao próton. Essa observação é confirmada por dados obtidos para soluções contendo concentrações diferentes de íons sódio. Portanto, a pH 12, o eletrodo com uma membrana Corning 015 (curva C na Figura 21-13) registrou um pH de 11,3 quando imerso em uma solução contendo íons sódio em uma concentração de  $1 \text{ mol L}^{-1}$ , mas 11,7 em uma solução  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  desses íons. Todos os cátions monovalentes induzem ao erro alcalino e as grandezas dependem de ambos, o cátion em questão e a composição da membrana de vidro.

O erro alcalino pode ser explicado de forma satisfatória considerando-se uma alteração no equilíbrio entre os íons hidrogênio presentes na superfície da membrana de vidro e os cátions presentes na solução. Esse processo é simplesmente o inverso daquele mostrado na Equação 21-6:



em que  $\text{B}^+$  representa alguns cátions monovalentes, como o íon sódio.

A constante de equilíbrio para essa reação

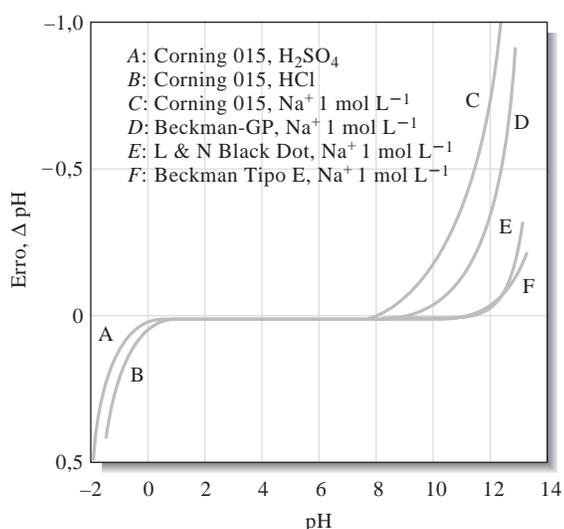
► Na Equação 21-12,  $b_1$  representa a atividade de alguns cátions monovalentes, como  $\text{Na}^+$  ou  $\text{K}^+$ .

$$K_{\text{tr}} = \frac{a_1 b'_1}{a'_1 b_1} \quad (21-12)$$

em que  $a_1$  e  $b_1$  representam as atividades de  $\text{H}^+$  e  $\text{B}^+$  na solução e  $a'_1$  e  $b'_1$  são as atividades desses íons na superfície do vidro. A Equação 21-12 pode ser rearranjada para fornecer a razão das atividades entre  $\text{B}^+$  e  $\text{H}^+$  na superfície do vidro:

$$\frac{b'_1}{a'_1} = K_{\text{tr}} \frac{b_1}{a_1}$$

Para os vidros empregados em eletrodos de pH,  $K_{\text{tr}}$  é tão pequeno que a razão das atividades  $b'_1/a'_1$  é ordinariamente minúscula. A situação difere em meio fortemente alcalino, contudo. Por exemplo,  $b'_1/a'_1$  para um eletrodo imerso em uma solução pH 11, que tem concentração  $1 \text{ mol L}^{-1}$  de íons sódio (ver Figura 21-13), é  $10^{11} \times K_{\text{tr}}$ . Aqui, a atividade dos íons sódio em relação àquela dos íons hidrogênio torna-se tão grande que o eletrodo responde a ambas as espécies.



**Figura 21-13** Erros ácido e alcalino para os eletrodos de vidro selecionados, a  $25^\circ\text{C}$ . (De R. G. Bates, *Determination of pH*, 2. ed., p. 365. Nova York: Wiley, 1973.)

### Descrição da Seletividade

O efeito de um íon de metal alcalino no potencial gerado na membrana pode ser quantificado pela inclusão de um termo adicional na Equação 21-10, para dar

$$E_i = L' + 0,0592 \log (a_1 + k_{H,B}b_1) \quad (21-13)$$

em que  $k_{H,B}$  é o **coeficiente de seletividade** para o eletrodo. A Equação 21-13 se aplica não apenas a eletrodos de vidro indicadores para íons hidrogênio, como também para outros tipos de eletrodos de membrana. Os coeficientes de seletividade variam de zero (sem interferência) a valores superiores a unidade. Portanto, se um eletrodo para o íon A responde 20 vezes mais fortemente ao íon B que ao íon A,  $k_{A,B}$  tem um valor de 20. Se a resposta do eletrodo ao íon C é 0,001 da sua resposta para A (uma situação muito mais desejável),  $k_{A,C}$  é 0,001.<sup>3</sup>

O coeficiente de seletividade mede a resposta de um eletrodo seletivo a um determinado íon em relação a outros íons.

O produto  $k_{H,B}b_1$  para um eletrodo de vidro é normalmente pequeno em relação a  $a_1$ , desde que o pH seja menor que 9; sob essas condições, a Equação 21-13 é simplificada para a Equação 21-10. Sob valores de pH elevados e concentrações elevadas de um íon monovalente positivo, entretanto, o segundo termo na Equação 21-13 assume um papel mais importante na determinação de  $E_i$ , e um erro alcalino é observado. Para os eletrodos especificamente projetados para o trabalho em meios fortemente alcalinos (curva *E* na Figura 21-13), a grandeza de  $k_{H,B}b_1$  é apreciavelmente menor que aquela dos eletrodos de vidro convencionais.

#### O Erro Ácido

Como mostrado na Figura 21-13, o eletrodo de vidro típico exibe um erro contrário em sinal ao erro alcalino, em uma solução de pH menor que 0,5; as leituras de pH tendem a ser mais altas nessa região. A grandeza do erro depende de uma variedade de fatores e geralmente não é muito reprodutível. As causas do erro ácido não são bem compreendidas, mas uma fonte é o efeito de saturação que ocorre quando todos os sítios da superfície do vidro são ocupados com os íons  $H^+$ . Sob essas condições, o eletrodo não responde mais a incrementos adicionais na concentração de  $H^+$  e as leituras de pH são muito altas.

#### 21D-4 Eletrodos de Vidro para Outros Cátions

O erro alcalino nos primeiros eletrodos de vidro levou a investigações relacionadas aos efeitos da composição do vidro na grandeza desse erro. Uma consequência disso tem sido o desenvolvimento de vidros para os quais o erro alcalino é negligenciável abaixo de pH 12 (ver as curvas *E* e *F*, Figura 21-13). Outros estudos têm descoberto composições de vidros que permitem a determinação de outros cátions, além do hidrogênio. A incorporação de  $Al_2O_3$  ou  $B_2O_3$  ao vidro produz os efeitos desejados. Têm sido desenvolvidos eletrodos de vidro que permitem medidas potenciométricas diretas de espécies monovalentes, como  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Cs^+$ ,  $Li^+$  e  $Ag^+$ . Alguns desses vidros são razoavelmente seletivos perante cátions monovalentes. Os eletrodos de vidro para  $Na^+$ ,  $Li^+$ ,  $NH_4^+$  e concentrações totais de cátions monovalentes estão disponíveis comercialmente.

#### 21D-5 Eletrodos de Membrana Líquida

O potencial de eletrodos de membrana líquida se desenvolve através da interface entre a solução contendo o analito e um trocador iônico que se liga seletivamente ao íon de interesse. Esses eletrodos têm sido desenvolvidos para as medidas potenciométricas diretas de inúmeros cátions polivalentes, assim como para certos ânions.

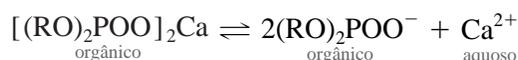
A Figura 21-14 é uma representação esquemática de um eletrodo de membrana líquida para cálcio. Ele consiste em uma membrana condutora que se liga seletivamente a íons cálcio, uma solução interna com uma concentração fixa de cloreto de cálcio e um eletrodo de prata que é recoberto com cloreto de prata para formar um eletrodo de referência interno. Observe as similaridades entre o eletrodo de membrana líquida e o eletrodo de vidro, como exibido na Figura 21-15. O ingrediente ativo da membrana é um trocador iônico

<sup>3</sup>Para as tabelas de coeficientes de seletividade para uma variedade de membranas e espécies iônicas, ver Y. Umezawa, *CRC Handbook of Ion Selective Electrodes: Selectivity Coefficients*. Boca Raton, FL: CRC Press, 1990.

que consiste em um fosfato de dialquil-cálcio que é praticamente insolúvel em água. No eletrodo exposto nas Figuras 21-14 e 21-15, o trocador iônico é dissolvido em um líquido orgânico imiscível que é forçado por gravidade nos poros de um disco poroso hidrofóbico. Esse disco serve de membrana que separa a solução interna da solução do analito. Em um desenho mais recente o trocador iônico é imobilizado em um

**Hidrofobia** significa medo de água. O disco hidrofóbico é poroso em relação a líquidos orgânicos, mas repele a água.

gel de cloreto de polivinila rígido que é colado à extremidade de um tubo que retém a solução interna e o eletrodo de referência. Em ambos os desenhos, um equilíbrio de dissociação se desenvolve em cada interface da membrana, sendo análogos às Equações 21-7 e 21-8:



em que R é um grupo alifático de alta massa molar. Assim como no eletrodo de vidro, um potencial se desenvolve através da membrana quando a extensão da dissociação do trocador iônico em uma superfície difere daquela da outra superfície. Esse potencial é o resultado das diferenças nas atividades dos íons cálcio das soluções internas e externas. A relação entre o potencial da membrana e a atividade dos íons cálcio é dada pela equação que é similar à Equação 21-9:

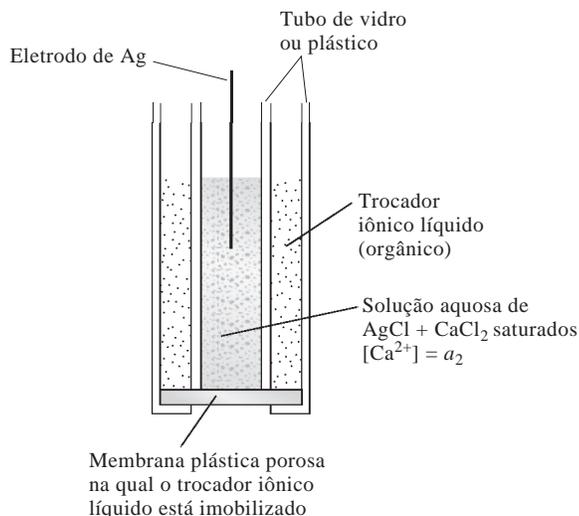
$$E_t = E_1 - E_2 = \frac{0,0592}{2} \log \frac{a_1}{a_2} \quad (21-14)$$

na qual  $a_1$  e  $a_2$  são as atividades dos íons cálcio na solução externa do analito e da solução padrão interna, respectivamente, uma vez que a atividade dos íons cálcio da solução interna é constante.

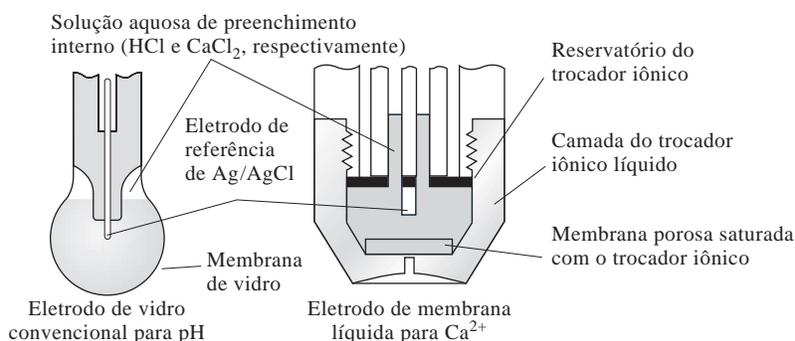
$$E_i = N + \frac{0,0592}{2} \log a_1 = N - \frac{0,0592}{2} \text{pCa} \quad (21-15)$$

em que  $N$  é uma constante (compare as Equações 21-15 e 21-10). Note que, uma vez que o cálcio é divalente, um 2 aparece no denominador do coeficiente do termo logarítmico.

A Figura 21-15 compara os detalhes estruturais de um eletrodo de membrana de vidro e de um eletrodo de membrana líquida para íons cálcio disponível comercialmente. A sensibilidade do eletrodo de membrana líquida para os íons cálcio é relatada como 50 vezes maior que para os íons magnésio e 1.000 vezes maior que para os íons sódio e potássio. Atividades de íons cálcio tão baixas quanto  $5 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$  podem ser medidas. O desempenho do eletrodo independe do pH na faixa entre 5,5 e 11. Em baixos valores de pH, os íons hidrogênio substituem inevitavelmente alguns dos íons cálcio no trocador; então o eletrodo torna-se sensível ao pH, além de pCa.



**Figura 21-14** Diagrama de um eletrodo de membrana líquida para  $\text{Ca}^{2+}$ .



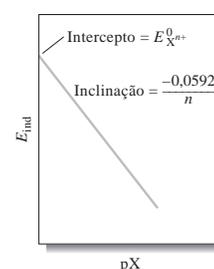
**Figura 21-15** Comparação de um eletrodo de membrana líquida seletiva a íons cálcio com um eletrodo de vidro para pH. (Cortesia de Thermo Orion, Beverly, MA.)

O eletrodo de cálcio de membrana líquida é uma ferramenta valiosa para investigações fisiológicas, porque esse íon desempenha papéis importantes em processos, tais como condução do estímulo nervoso, formação dos ossos, contração muscular, expansão e contração cardíacas, função tubular renal e, talvez, na hipertensão. A maioria desses processos é mais influenciada pela atividade dos íons cálcio, em vez de sua concentração; a atividade, certamente, é o parâmetro medido pelo eletrodo de membrana. Portanto, o eletrodo de cálcio (e o eletrodo para íons potássio e outros) é uma ferramenta poderosa no estudo de processos fisiológicos.

Um eletrodo de membrana líquida específico para os íons potássio também é de grande importância para fisiologistas, pois o transporte de sinais neurais parece envolver o movimento desses íons através de membranas das células nervosas. As investigações sobre esse processo requerem um eletrodo que possa detectar pequenas concentrações de íons potássio em meios que contenham concentrações muito mais elevadas de íons sódio. Vários eletrodos de membrana líquida mostram-se promissores nesse sentido. Um é baseado no antibiótico valinomicina, um éter cíclico que tem uma grande afinidade pelos íons potássio. De igual importância é a observação que uma membrana líquida consistindo em valinomicina em éter difenílico é cerca de  $10^4$  vezes mais sensível aos íons potássio que aos íons sódio.<sup>4</sup> A Figura 21-16 é uma fotomicrografia de um pequeno eletrodo empregado para determinar a quantidade de potássio em um única célula.

A Tabela 21-2 lista alguns eletrodos de membrana líquida disponíveis a partir de fontes comerciais. Os eletrodos seletivos a ânions mostrados fazem uso de uma solução contendo uma resina trocadora iônica em um solvente orgânico. Os eletrodos de membrana líquida nos quais o líquido trocador é retido em um gel de cloreto de polivinila têm sido desenvolvidos para  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{BF}_4^-$ . Esses eletrodos têm a aparência de eletrodos cristalinos, que são considerados na seção seguinte. Um eletrodo seletivo a íons de membrana líquida caseiro é descrito no Destaque 21-1.

◀ Microeletrodos seletivos a íons podem ser empregados para medir as atividades iônicas em organismos vivos.



**Figura 21-16** Photograph of a potassium liquid-ion exchanger microelectrode with 125  $\mu\text{m}$  of ion exchanger inside the tip. The magnification of the original photo was 400 $\times$ . (From J. L. Walker, *Anal. Chem.*, 1971, 43[3] 91A. Reproduced by permission of the American Chemical Society.)

**TABELA 21-2**

Características de Eletrodos de Membrana Líquida*		
Íon do Analito	Faixa de Concentração, mol L <sup>-1</sup>	Principais Interferentes
$\text{Ca}^{2+}$	$10^0$ a $5 \times 10^{-7}$	$\text{Pb}^{2+}$ , $\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Hg}^{2+}$ , $\text{Si}^{2+}$
$\text{Cl}^-$	$10^0$ a $5 \times 10^{-6}$	$\text{I}^-$ , $\text{OH}^-$ , $\text{SO}_4^{2-}$
$\text{NO}_3^-$	$10^0$ a $7 \times 10^{-6}$	$\text{ClO}_4^-$ , $\text{I}^-$ , $\text{ClO}_3^-$ , $\text{CN}^-$ , $\text{Br}^-$
$\text{ClO}_4^-$	$10^0$ a $7 \times 10^{-6}$	$\text{I}^-$ , $\text{ClO}_3^-$ , $\text{CN}^-$ , $\text{Br}^-$
$\text{K}^+$	$10^0$ a $1 \times 10^{-6}$	$\text{Cs}^+$ , $\text{NH}_4^+$ , $\text{Tl}^+$
Dureza da água ( $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ )	$10^0$ a $6 \times 10^{-6}$	$\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Sr}^{2+}$ , $\text{Ba}^{2+}$

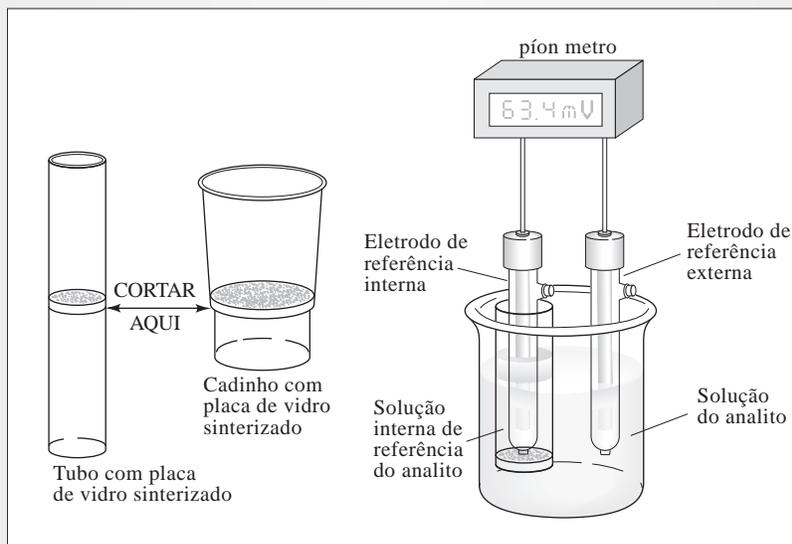
\*De *Orion Guide to Ion Analysis*. Boston, MA: Thermo Electron Corp., 1992.

<sup>4</sup>M. S. Frant e J. W. Ross, Jr., *Science*, v. 167, p. 987, 1970.

**DESTAQUE 21-1**

## Um Eletrodo Seletivo a Íons de Membrana Líquida de Fácil Construção

Você pode construir um eletrodo seletivo a íons de membrana líquida com vidraria e produtos químicos disponíveis na maioria dos laboratórios.<sup>5</sup> Tudo o que você precisa é um pHmetro, um par de eletrodos de referência, um tubo ou cadinho de vidro poroso, trimetilclorossilano, e um trocador iônico líquido.



**Figura 21D-1** Um eletrodo de membrana líquida caseiro.

Primeiro, corte o cadinho de filtração (ou, alternativamente, um tubo com placa de vidro sinterizado) como mostrado na Figura 21D-1. Cuidadosamente, limpe e seque o cadinho e então coloque uma pequena quantidade de trimetilclorossilano na placa sinterizada. Esse recobrimento torna o vidro da placa hidrofóbico. Enxágüe a placa com água, seque-a e aplique um trocador iônico comercial a ela. Após um minuto, remova o excesso de trocador. Adicione alguns mililitros de uma solução  $10^{-2}$  mol  $L^{-1}$  do íon de interesse ao cadinho, insira um eletrodo de referência na solução e, pronto, você tem um eletrodo seletivo a íons muito bom. Os detalhes exatos sobre a lavagem, secagem e preparação do eletrodo são fornecidos no artigo original.

Conecte o eletrodo seletivo a íons e um segundo eletrodo de referência ao pH-metro como exposto na Figura 21D-1. Prepare uma série de soluções padrão do íon de interesse, meça o potencial da célula para cada concentração, faça um gráfico de  $E_{\text{cel}}$  versus  $\log c$  e faça uma análise de mínimos quadrados dos dados (ver Capítulo 8). Compare a inclinação da linha com a inclinação teórica de  $(0,0592 \text{ V})/n$ . Meça o potencial para uma solução de concentração desconhecida do íon e calcule a concentração a partir dos parâmetros dos mínimos quadrados.

### 21D-6 Eletrodos de Membrana Cristalina

Um trabalho considerável tem sido devotado ao desenvolvimento de membranas sólidas que são seletivas ante a ânions da mesma maneira que alguns vidros respondem a cátions. Temos visto que os sítios aniônicos na superfície do vidro são responsáveis pela sensibilidade de uma membrana perante a certos cátions. Por analogia, pode-se esperar que uma membrana com sítios catiônicos responda seletivamente a ânions.

<sup>5</sup>Ver T. K. Christopoulos e E. P. Diamandis, *J. Chem. Educ.*, v. 65, p. 648, 1988.

TABELA 21-3

Características de Eletrodos Cristalinos de Estado Sólido*		
Íon do Analito	Faixa de Concentração, mol L <sup>-1</sup>	Principais Interferentes
Br <sup>-</sup>	10 <sup>0</sup> a 5 × 10 <sup>-6</sup>	CN <sup>-</sup> , I <sup>-</sup> , S <sup>2-</sup>
Cd <sup>2+</sup>	10 <sup>-1</sup> a 1 × 10 <sup>-7</sup>	Fe <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , Hg <sup>2+</sup> , Ag <sup>+</sup> , Cu <sup>2+</sup>
Cl <sup>-</sup>	10 <sup>0</sup> a 5 × 10 <sup>-5</sup>	CN <sup>-</sup> , I <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , S <sup>2-</sup> , OH <sup>-</sup> , NH <sub>3</sub>
Cu <sup>2+</sup>	10 <sup>-1</sup> a 1 × 10 <sup>-8</sup>	Hg <sup>2+</sup> , Ag <sup>+</sup> , Cd <sup>2+</sup>
CN <sup>-</sup>	10 <sup>-2</sup> a 1 × 10 <sup>-6</sup>	S <sup>2-</sup> , I <sup>-</sup>
F <sup>-</sup>	Saturada a 1 × 10 <sup>-6</sup>	OH <sup>-</sup>
I <sup>-</sup>	10 <sup>0</sup> a 5 × 10 <sup>-8</sup>	CN <sup>-</sup>
Pb <sup>2+</sup>	10 <sup>-1</sup> a 1 × 10 <sup>-6</sup>	Hg <sup>2+</sup> , Ag <sup>+</sup> , Cu <sup>2+</sup>
Ag <sup>+</sup> /S <sup>2-</sup>	Ag <sup>+</sup> : 10 <sup>0</sup> a 1 × 10 <sup>-7</sup> S <sup>2-</sup> : 10 <sup>0</sup> a 1 × 10 <sup>-7</sup>	Hg <sup>2+</sup>
SCN <sup>-</sup>	10 <sup>0</sup> a 5 × 10 <sup>-6</sup>	I <sup>-</sup> , Bi <sup>-</sup> , CN <sup>-</sup> , S <sup>2-</sup>

\*De *Orion Guide to Ion Analysis*. Boston, MA: Thermo Electron Corp., 1992.

As membranas preparadas a partir de pequenas pastilhas moldadas de haletos de prata têm sido empregadas com sucesso em eletrodos para a determinação seletiva dos íons cloreto, brometo e iodeto. Além disso, um eletrodo baseado em uma membrana policristalina de Ag<sub>2</sub>S para a determinação de íons sulfeto é oferecido por um fabricante comercial. Em ambos os tipos de membrana, os íons prata são suficientemente móveis para conduzir eletricidade através do meio sólido. As misturas de PbS, CdS e CuS com Ag<sub>2</sub>S fornecem membranas que são sensíveis a Pb<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> e Cu<sup>2+</sup>, respectivamente. O íon prata precisa estar presente nessas membranas para conduzir eletricidade porque íons divalentes não se movem em cristais. O potencial que se desenvolve nos eletrodos de estado sólido cristalinos é descrito por uma relação similar àquela da Equação 21-10.

Um eletrodo cristalino para íons fluoreto está disponível a partir de fontes comerciais. A membrana consiste em uma fatia de um cristal de fluoreto de lantânio que foi dopada com fluoreto de európio(II) para aumentar a condutividade. A membrana, suportada entre uma solução de referência e a solução a ser medida, mostra uma resposta teórica a variações na atividade dos íons fluoreto de 10<sup>0</sup> a 10<sup>-6</sup> mol L<sup>-1</sup>. O eletrodo é mais seletivo a íons fluoreto que a outros ânions comuns por várias ordens de grandeza; apenas os íons hidróxido parecem causar interferência séria.

Alguns eletrodos de estado sólido disponíveis no mercado são listados na Tabela 21-3.

### 21D-7 Transistores de Efeito de Campo Seletivos a Íons (ISFETS, do inglês *ion-selective field effect transistors*)

O **transistor de efeito de campo**, ou o **transistor de efeito de campo tipo metal-óxido (MOSFET do inglês metal oxide field effect transistor)**, é um pequeno dispositivo semicondutor de estado sólido amplamente empregado em computadores e outros circuitos eletrônicos como chave para controlar correntes nesses circuitos. Um dos problemas associados ao uso desse tipo de dispositivo em circuitos eletrônicos tem sido sua pronunciada sensibilidade a impurezas iônicas superficiais; uma quantidade grande de recursos financeiros e de esforços tem sido despendida pela indústria eletrônica para minimizar ou eliminar essa sensibilidade e, assim, produzir transistores estáveis.

Os cientistas têm explorado a sensibilidade dos MOSFETs a impurezas iônicas superficiais na determinação potenciométrica seletiva de vários íons. Esses estudos têm levado ao desenvolvimento de uma variedade de **transistores de efeito de campo seletivos a íons**, denominados **ISFETs**. A teoria de sua sensibilidade seletiva a íons é bem compreendida e é descrita no Destaque 21-2.<sup>6</sup>

**ISFET** é a abreviatura do termo inglês: *ion – selective field effect transistor*.

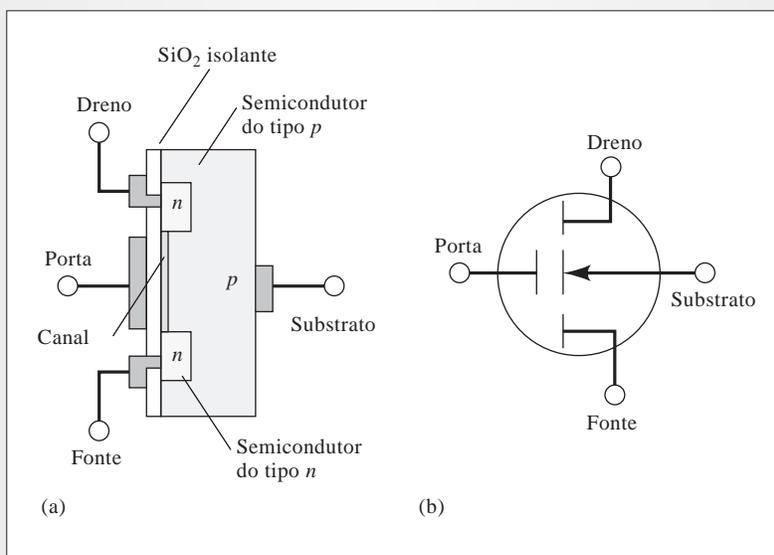
<sup>6</sup>Para uma explicação detalhada da teoria dos ISFETs, ver J. Janata, *Principles of Chemical Sensors*, p. 125-141. Nova York: Plenum, 1989.

**DESTAQUE 21-2**

## A Estrutura e o Desempenho de Transistores de Efeito de Campo Seletivos a Íons

O transistor de efeito de campo tipo metal-óxido (MOSFET) é um semiconductor de estado sólido amplamente utilizado para produzir sinais em computadores e inúmeros outros tipos de circuitos eletrônicos. A Figura 21D-2 mostra um diagrama com um corte transversal (a) e o símbolo empregado em desenhos de circuitos (b) para um MOSFET de canal tipo  $n$  de modo intensificado. Técnicas modernas de fabricação de semicondutores são empregadas para construir MOSFETs na superfície de uma peça de semiconductor do tipo  $p$  chamada substrato. Para uma discussão das características de semicondutores do tipo  $p$  e  $n$ , leia os parágrafos sobre fotodiodos de silício na Seção 25A-4. Conforme mostrado na Figura 21D-2a, duas ilhas de semicondutores do tipo  $n$  são formadas na superfície do substrato do tipo  $p$  e então a superfície é recoberta por  $\text{SiO}_2$  isolante. A última etapa no processo de fabricação é a deposição de condutores metálicos que são utilizados para conectar o MOSFET a circuitos externos. Existem um total de quatro conexões desse tipo, para o dreno, a porta, a fonte e para o substrato, como pode ser visto na figura.

A área da superfície do material tipo  $p$  entre o dreno e a fonte é denominada canal (ver a área sombreada escura na Figura 21D-2a). Observe que o canal é separado da conexão da porta por uma camada isolante de  $\text{SiO}_2$ . Quando um potencial elétrico é aplicado entre a porta e a fonte, a condutividade elétrica do canal é intensificada por um fator que está relacionado à grandeza do potencial aplicado.

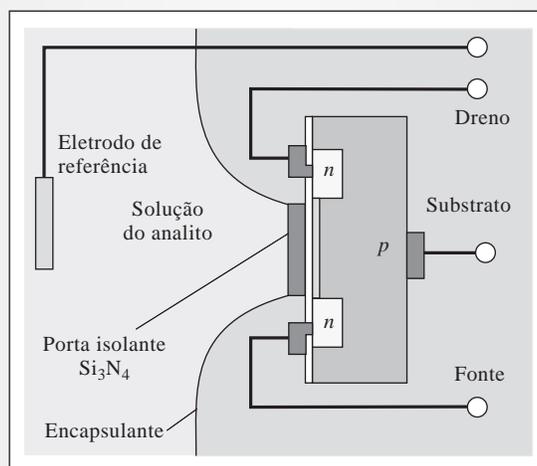


**Figura 21D-2** Um transistor de efeito de campo tipo metal-óxido (MOSFET). (a) Diagrama do corte transversal; (b) símbolo empregado em desenhos de circuitos.

O transistor de efeito de campo seletivo a íons, ou *ISFET*, é muito similar em construção e funcionamento ao MOSFET de canal  $n$  de modo intensificado. O ISFET difere apenas no fato de que as variações na concentração dos íons de interesse fornecem a voltagem variável na porta para controlar a condutividade do canal. Como mostrado na Figura 21D-3, em vez do contato metálico usual, a face do ISFET é recoberta com uma camada isolante de nitreto de silício. A solução analítica, contendo íons hidrônio nesse exemplo, está em contato com essa camada isolante e com o eletrodo de referência. A superfície da porta isolante funciona de forma muito semelhante à superfície de um eletrodo de vidro. Os prótons dos íons hidrônio presentes na solução-teste são absorvidos pelos sítios microscópicos disponíveis no nitreto de silício. Qualquer variação na concentração (ou atividade) dos íons hidrônio na solução resulta em uma variação na concentração dos prótons absorvidos. Então a variação na concen-

tração dos prótons absorvidos dá origem a uma modificação no potencial eletroquímico entre a porta e a fonte, o que, por sua vez, altera a condutividade do canal do ISFET. A condutividade do canal pode ser monitorada eletronicamente para gerar um sinal que é proporcional ao logaritmo da atividade dos íons hidrônio na solução. Note que todo o ISFET, exceto a porta isolante, é recoberto com um encapsulante polimérico para isolar todas as conexões elétricas da solução do analito.

A superfície seletiva a íons do ISFET é naturalmente sensível a variações no pH, mas o dispositivo pode ser modificado para tornar-se sensível a outras espécies pelo recobrimento da porta isolante de nitreto de silício com um polímero contendo moléculas que tendem a formar complexos com outras espécies que não os íons hidrônio. Dessa forma, vários ISFETs podem ser fabricados no mesmo substrato, permitindo a realização de múltiplas medidas simultaneamente. Todos os ISFETs podem detectar as mesmas espécies para aumentar a exatidão e a confiabilidade ou, ainda, cada ISFET pode ser recoberto com um polímero diferente, possibilitando a medida de várias espécies diferentes. Seu pequeno tamanho (cerca de 1 a 2 mm<sup>2</sup>), resposta rápida em relação aos elétrodos de vidro e robustez sugerem que os ISFETs podem se tornar os detectores iônicos do futuro para inúmeras aplicações.



**Figura 21D-3** Um transistor de efeito de campo seletivo a íons (ISFET) para medição de pH.

Os ISFETs oferecem numerosas e significativas vantagens sobre os elétrodos de membrana, incluindo robustez, pequeno tamanho, o fato de serem inertes em ambientes agressivos, resposta rápida e baixa impedância elétrica. Em contraste a elétrodos de membrana, os ISFETs não requerem hidratação antes do uso e podem ser armazenados indefinidamente na forma seca. Não obstante essas inúmeras vantagens, nenhum eletrodo ISFET seletivo a íons apareceu no mercado até o início dos anos 90, mais de 20 anos após sua invenção. A razão para esse atraso é que os fabricantes não eram capazes de desenvolver a tecnologia para encapsular os dispositivos de modo que gere um produto que não exibisse instabilidade ou flutuações na sua resposta. Diversas companhias produzem ISFETs para medições de pH hoje em dia, mas certamente ainda não são tão rotineiramente utilizados como o eletrodo de vidro.

### 21D-8 Sondas Sensíveis a Gases

A Figura 21-17 ilustra os detalhes essenciais de uma sonda potenciométrica sensível a gás, que consiste em um tubo contendo um eletrodo de referência, um eletrodo seletivo a íons e uma solução de um eletrólito. Uma membrana fina, substituível, permeável a gases, encaixada na extremidade de um tubo, serve de barreira entre as soluções interna e do analito. Como pode ser visto na Figura 21-17, esse

Uma sonda sensível a gás é uma célula galvânica cujo potencial está relacionado à concentração da espécie gasosa em solução. Geralmente, esses dispositivos são chamados elétrodos sensíveis a gás em folhetos de propaganda de instrumentos, o que é impróprio.

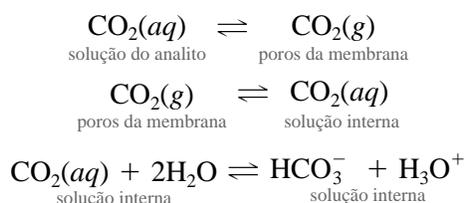
dispositivo é uma célula eletroquímica completa, sendo mais apropriadamente denominado sonda que eletrodo, um termo freqüentemente encontrado em propagandas dos fabricantes de instrumentos. Sondas sensíveis a gases têm encontrado um amplo emprego em determinações de gases dissolvidos em água e outros solventes.

#### Composição da Membrana

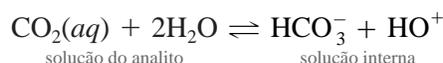
Uma **membrana microporosa** é fabricada com um polímero hidrofóbico. Como o nome sugere, a membrana é altamente porosa (o tamanho médio dos poros é menor que  $1 \mu\text{m}$ ) e permite a livre passagem de gases; ao mesmo tempo, o polímero previne que a água e os íons do soluto penetrem nos poros. A espessura da membrana é de cerca de 0,1 mm.

#### O Mecanismo de Resposta

Empregando o dióxido de carbono como exemplo, podemos representar a transferência do gás para a solução interna, na Figura 21-17, pela seguinte seqüência de equações:



O último equilíbrio provoca uma mudança no pH da solução interna. Então essa variação é detectada pelo sistema do eletrodo de vidro/calomelano interno. Uma descrição do processo global é obtida pela adição das três equações referentes aos três equilíbrios para dar

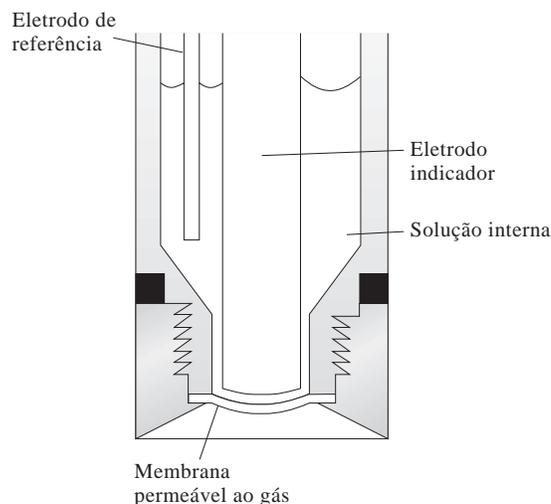


A constante de equilíbrio termodinâmico  $K$  para a reação global é

$$K = \frac{(a_{\text{H}_3\text{O}^+})_{\text{int}}(a_{\text{HCO}_3^-})_{\text{int}}}{(a_{\text{CO}_2})_{\text{ext}}}$$

Para uma espécie neutra como o  $\text{CO}_2$ ,  $a_{\text{CO}_2} = [\text{CO}_2(aq)]$ , então

$$K = \frac{(a_{\text{H}_3\text{O}^+})_{\text{int}}(a_{\text{HCO}_3^-})_{\text{int}}}{[\text{CO}_2(aq)]_{\text{ext}}}$$



**Figura 21-17** Diagrama de uma sonda sensível a gás.

em que  $[\text{CO}_2(aq)]_{\text{ext}}$  é a concentração em mol por litro do gás na solução do analito. Para que o potencial de célula medido varie linearmente com o logaritmo da concentração do dióxido de carbono da solução externa, a atividade do hidrogênio carbonato da solução interna precisa ser suficientemente elevada para que não seja alterada de maneira significativa pelo dióxido de carbono proveniente da solução externa. Considerando então que  $(a_{\text{HCO}_3^-})_{\text{int}}$  seja constante, podemos reorganizar a equação anterior para

$$\frac{(a_{\text{H}_3\text{O}^+})_{\text{int}}}{[\text{CO}_2(aq)]_{\text{ext}}} = \frac{K}{(a_{\text{HCO}_3^-})_{\text{int}}} = K_g$$

Se levarmos em conta que  $a_1$  é a atividade dos íons hidrogênio na solução interna, reorganizamos essa equação para obter

$$(a_{\text{H}_3\text{O}^+})_{\text{int}} = a_1 = K_g[\text{CO}_2(aq)]_{\text{ext}} \quad (21-16)$$

Substituindo a Equação 21-16 na Equação 21-11, temos

$$\begin{aligned} E_{\text{ind}} &= L + 0,0592 \log a_1 = L + 0,0592 \log K_g[\text{CO}_2(aq)]_{\text{ext}} \\ &= L + 0,0592 \log K_g + 0,0592 \log [\text{CO}_2(aq)]_{\text{ext}} \end{aligned}$$

Combinando-se os dois termos constantes para dar uma nova constante  $L'$  temos

$$E_{\text{ind}} = L' + 0,0592 \log [\text{CO}_2(aq)]_{\text{ext}} \quad (21-17)$$

Finalmente, uma vez que

$$E_{\text{célula}} = E_{\text{ind}} - E_{\text{ref}}$$

então

$$E_{\text{célula}} = L' + 0,0592 \log [\text{CO}_2(aq)]_{\text{ext}} - E_{\text{ref}} \quad (21-18)$$

ou

$$E_{\text{célula}} = L'' + 0,0592 \log [\text{CO}_2(aq)]_{\text{ext}}$$

em que

$$L'' = L + 0,0592 \log K_g - E_{\text{ref}}$$

Portanto, o potencial entre o eletrodo de vidro e o eletrodo de referência na solução interna é determinado pela concentração de  $\text{CO}_2$  na solução externa. Observe que nenhum eletrodo entra em contato direto com a solução contendo o analito. Assim sendo, esses dispositivos são células sensíveis a gases, ou sondas, em vez de eletrodos sensíveis a gases. Apesar disso, eles continuam a ser chamados eletrodos em algumas publicações e em muitos folhetos de propaganda.

As únicas espécies que interferem são os outros gases dissolvidos que permeiam a membrana e então afetam o pH da solução interna. A especificidade dos sensores para gases depende apenas da permeabilidade do gás pela membrana. Sensores sensíveis a gás para  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{HCN}$  e  $\text{NH}_3$  estão disponíveis no comércio.

◀ Embora vendidos como eletrodos sensíveis a gases, esses dispositivos são células eletroquímicas completas e deveriam ser chamados sondas sensíveis a gases.

## DESTAQUE 21-3

## Teste de Beira de Leito: Gases e Eletrólitos Sangüíneos com Instrumentos Portáteis

A medicina moderna apóia-se fortemente em medidas analíticas para o diagnóstico e tratamento em salas de emergência, de cirurgia e em unidades de tratamento intensivo. A pronta informação sobre teores de gases sangüíneos, as concentrações de eletrólitos no sangue, assim como outras variáveis, são especialmente importantes para os médicos nessas áreas. Em situações críticas de vida e morte, raramente existe tempo suficiente para transportar as amostras de sangue a laboratórios clínicos, realizar as análises requeridas e transmitir os resultados de volta para a beira do leito. Neste destaque, descrevemos um monitor de gases e eletrólitos sangüíneos automático, especificamente projetado para analisar amostras de sangue à beira do leito.<sup>7</sup> O Analisador Clínico Portátil i-STAT é um dispositivo portátil que pode medir uma variedade de analitos clínicos importantes, como potássio, sódio, pH, pCO<sub>2</sub>, pO<sub>2</sub> e o hematócrito (ver a nota na margem). Além disso, o analisador com base em cálculos computacionais estima os teores de bicarbonato, dióxido de carbono total, excesso de base, saturação de O<sub>2</sub> e hemoglobina no sangue. Em uma avaliação do desempenho do i-STAT em uma unidade de terapia

► Hematócrito (Hct) é a razão entre o volume de glóbulos vermelhos e o volume total de uma amostra de sangue expresso em termos percentuais.

intensiva para Meonatais e pediatria foram obtidos os resultados exibidos na tabela seguinte.<sup>8</sup> Os resultados foram avaliados e considerados suficientemente confiáveis e baratos para substituir as medidas similares realizadas em um laboratório clínico remoto convencional.

Analito	Faixa	Precisão, DPR%	Resolução
pO <sub>2</sub>	5–800 mm Hg	3,5	1 mm Hg
pCO <sub>2</sub>	5–130 mm Hg	1,5	0,1 mm Hg
Na <sup>+</sup>	100–180 mmol/L	0,4	1 mmol/L
K <sup>+</sup>	2,0–9,0 mmol/L	1,2	0,1 mmol/L
Ca <sup>2+</sup>	0,25–2,50 mmol/L	1,1	0,01 mmol/L
pH	6,5–8,0	0,07	0,001

A maioria dos analitos (pCO<sub>2</sub>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup> e pH) é determinada por meio de medidas potenciométricas empregando a tecnologia dos eletrodos seletivos a íons. O hematócrito é medido por detecção de condutividade eletrolítica e o pO<sub>2</sub> é determinado com um sensor voltamétrico de Clark (ver a Seção 23B-4). Outros resultados são calculados a partir desses dados.

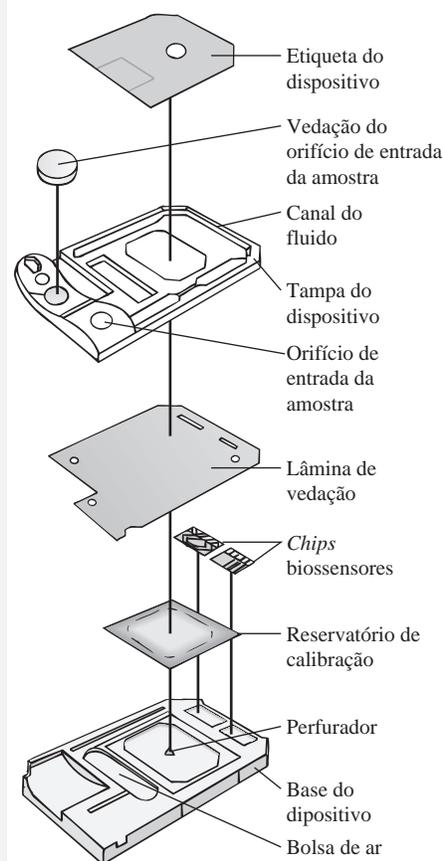
O componente central do monitor é o arranjo de sensores eletroquímicos i-STAT descartável, exibido na Figura 21D-4. Os eletrodos sensores individuais microfabricados estão localizados em *chips* dispostos ao longo de um canal estreito de fluxo, como mostrado na figura. Cada novo arranjo de sensores é automaticamente calibrado antes da etapa de medidas. Uma amostra de sangue retirada do paciente é depositada no orifício de introdução da amostra e o cartucho é inserido no analisador i-STAT. O reservatório de calibração, que contém uma solução padrão tamponada dos analitos, é perfurado pelo analisador i-STAT e é comprimido para forçar os fluidos de calibração a se deslocar no canal de fluxo ao longo da superfície do arranjo de sensores. Quando a etapa de calibração é finalizada, o analisador comprime uma bolsa de ar, que força o sangue a se deslocar ao longo do canal de fluxo, expele a solução de calibração para o descarte e traz o sangue ao contato com o arranjo de sensores. Então, as medidas eletroquímicas são realizadas, os resultados são calculados e os dados apresentados no mostrador de cristal líquido do analisador. Os resultados são armazenados na memória do analisador e podem ser transmitidos para o sistema de gerenciamento de dados do laboratório do hospital para armazenamento permanente.

<sup>7</sup>i-STAT Corporation, East Windsor, NJ.

<sup>8</sup>J. N. Murthy, J. M. Hicks e S. J. Soldin, *Clin. Biochem.*, v. 30, p. 385, 1997.

Esse destaque mostra como a tecnologia moderna de eletrodos seletivos a íons, associada com o controle computadorizado dos processos de medida e apresentação de dados, pode ser empregada para fornecer medidas rápidas e essenciais das concentrações de analitos em amostras de sangue à beira dos leitos dos pacientes.

**Figura 21D-4** Vista explodida do arranjo de sensores do i-STAT. (i-STAT Corporation, East Windsor, NJ.)



## INSTRUMENTOS PARA A MEDIDA DO POTENCIAL DE CÉLULA

21E

A maioria das células que contêm um eletrodo de membrana tem resistência elétrica muito elevada (tão altas quanto ou maiores que  $10^8$  ohms). Para medir os potenciais desses circuitos de elevada resistência, é necessário que o voltímetro tenha uma resistência elétrica que seja várias ordens de grandeza superior à resistência da célula que está sendo medida. Se a resistência do medidor for muito baixa, a corrente será drenada da célula, o que tem o efeito de diminuir o potencial de saída, criando assim um *erro de carga* negativo. Quando o medidor e a célula tiverem a mesma resistência, resultará um erro relativo de  $-50\%$ . Quando a razão for 10, o erro será de cerca de  $-9\%$ . Quando for 1.000, o erro será de menos de  $0,1\%$ .

### DESTAQUE 21-4

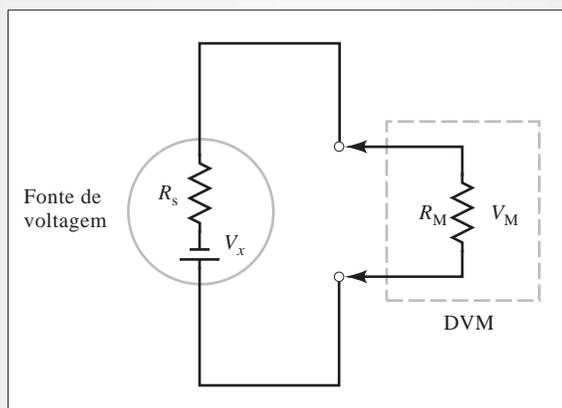
#### O Erro de Carga em Medidas Potenciométricas

Quando medimos voltagens em circuitos elétricos, o medidor se torna uma parte do circuito, perturba o processo de medida e produz um **erro de carga** na medida. Essa situação não é exclusiva das medidas de potencial. De fato, é um exemplo básico de uma limitação geral a qualquer medida física. Isto é, o processo de medida inevitavelmente perturba o sistema de interesse de forma que a quantidade verdadeiramente medida difira do seu valor anterior à medida. Esse tipo de erro jamais pode ser completamente eliminado, mas frequentemente pode ser reduzido a um nível insignificante.

(continua)

A grandeza do erro de carga nas medidas de potencial depende da razão entre a resistência interna do medidor e a resistência do circuito que está sendo estudado. O erro de carga porcentual relativo  $E_r$  associado com o potencial medido  $V_M$  na Figura 21D-5 é dado por

$$E_r = \frac{V_M - V_x}{V_x} \times 100\%$$



**Figura 21D-5** Medida de  $V_x$  na saída de uma fonte de potencial com um voltímetro digital.

em que  $V_x$  é a voltagem verdadeira da fonte de tensão. A queda de voltagem ao longo da resistência do medidor é dada por

$$V_M = V_x \frac{R_M}{R_M + R_s}$$

Substituindo essa equação na equação prévia e rearranjando, temos

$$E_r = \frac{-R_s}{R_M + R_s} \times 100\%$$

Note que nessa equação o erro de carga relativo torna-se menor à medida que a resistência do medidor  $R_M$  se torna maior, em relação à resistência da fonte,  $R_f$ . A Tabela 21D-1 ilustra esse efeito. Os voltímetros digitais oferecem a grande vantagem de ter resistências internas bastante elevadas ( $10^{11}$  a  $10^{21}$  ohms), evitando assim os erros de carga, exceto em circuitos que tenham resistências de carga maiores que  $10^9$  ohms.

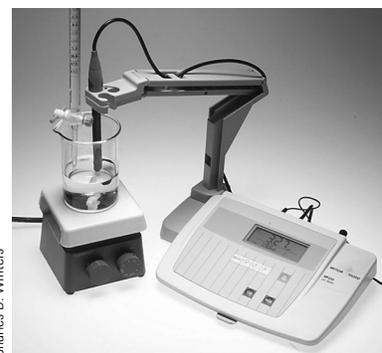
**TABELA 21D-1**

**Efeito da Resistência do Medidor na Exatidão das Medidas de Potencial**

Resistência do Medidor $R_M, \Omega$	Resistência da Fonte $R_s, \Omega$	$R_M/R_s$	Erro Relativo, %
10	20	0,50	-67
50	20	2,5	-29
500	20	25	-3,8
$1,0 \times 10^3$	20	50	-2,0
$1,0 \times 10^4$	20	500	-0,2

Inúmeros voltímetros digitais de alta resistência e leitura direta com resistências internas  $> 10^{11}$  ohms estão agora no mercado. Esses medidores são comumente chamados **pHmetros**, mas poderiam ser mais apropriadamente denominados **p<sup>h</sup>ion metros** ou **íon-metros**, uma vez que eles são igual e freqüentemente utilizados em medidas de concentrações de outros íons. Uma fotografia de um pHmetro típico é exposta na Figura 21-18.

Os íons-metros modernos são instrumentos digitais e são capazes de atingir precisão da ordem de 0,001 a 0,005 unidades de pH. Raramente se torna possível medir-se o pH com um grau de exatidão comparável. Erros de  $\pm 0,02$  a  $\pm 0,03$  unidades de pH são típicos.



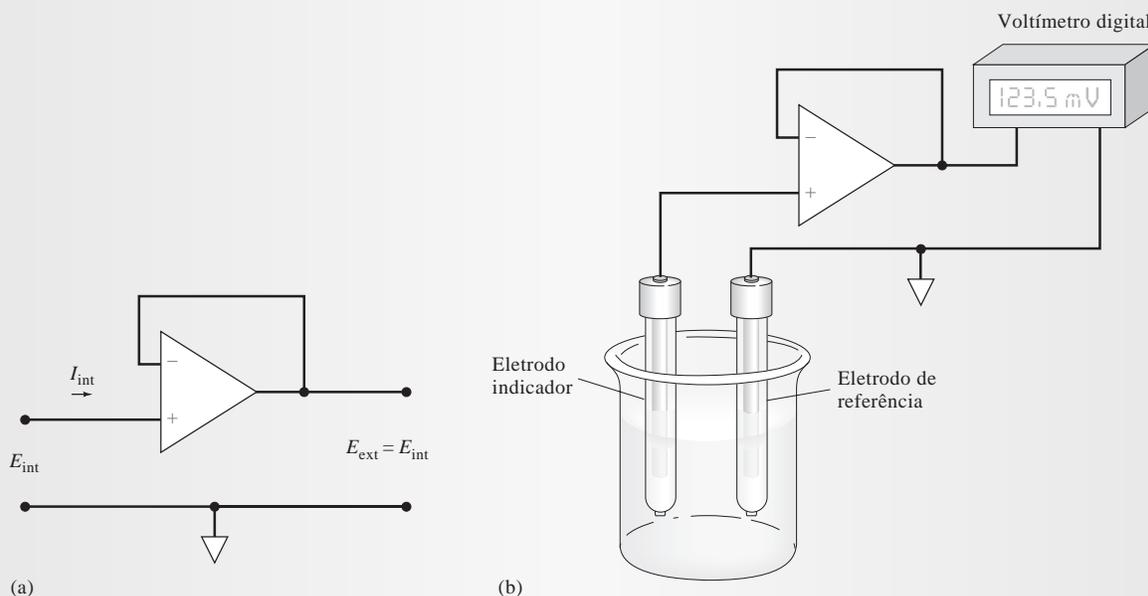
Charles D. Winters

**Figura 21-18** Fotografia de um pHmetro de bancada típico montado para uma titulação potenciométrica. (Cortesia de Mettler-Toledo, Inc., Columbus, OH.)

### DESTAQUE 21-5

#### Medidas de Voltagem com Amplificadores Operacionais

Um dos mais importantes desenvolvimentos na instrumentação química ocorrido ao longo das três décadas passadas foi o advento de circuitos integrados amplificadores (amp op) compactos, baratos e versáteis.<sup>9</sup> Esses dispositivos nos permitem realizar medidas de potencial em células de alta resistência, como aquelas que contêm um eletrodo de vidro, sem que seja drenada uma corrente apreciável. Mesmo uma pequena corrente ( $10^{-7}$  a  $10^{-10}$  A) em um eletrodo de vidro produz um erro grande na voltagem medida em razão da carga (ver Destaque 21-4) e polarização do eletrodo (ver Capítulo 22). Um dos mais importantes usos dos amp op é o isolamento das fontes de voltagem dos seus circuitos



**Figura 21D-6** (a) Um amplificador operacional seguidor de voltagem. (b) Um arranjo típico para as medidas potenciométricas com um eletrodo de membrana.

(continua)

<sup>9</sup>Para uma descrição detalhada dos circuitos amp op, ver H. V. Malmstadt, C. G. Enke e S. R. Crouch, *Microcomputers and Electronic Instrumentation: Making the Right Connections*, Ch. 5. Washington, DC: American Chemical Society, 1994.

de medida. O **seguidor de voltagem** básico, que permite esse tipo de medida, é mostrado na Figura 21D-6a. Esse circuito tem duas características importantes. A voltagem de saída  $E_{\text{ext}}$  é igual à voltagem de entrada  $E_{\text{int}}$  e a corrente de entrada  $I_{\text{int}}$  é essencialmente zero ( $10^{-9}$  a  $10^{-15}$  A).

Uma aplicação prática desse circuito é a medida de potenciais de uma célula. Simplesmente conectamos a célula à entrada do amp op, como ilustrado na Figura 21D-6b e conectamos a saída do amp op a um voltímetro digital para medir a voltagem. Os amp op modernos são dispositivos praticamente ideais de medida de voltagem e são incorporados na maioria dos medidores de íons e pHmetros para monitorar os eletrodos indicadores de alta resistência com erros mínimos.

## 21F POTENCIOMETRIA DIRETA

Medidas potenciométricas diretas provêm um método rápido e conveniente para determinar a atividade de uma variedade de cátions e ânions. A técnica requer apenas uma comparação do potencial desenvolvido na célula quando o eletrodo indicador é imerso na solução do analito, com seu potencial quando imerso em uma ou mais soluções padrão de concentrações conhecidas do analito. Se a resposta do eletrodo é específica para o analito, como geralmente o é, nenhuma etapa prévia de separação é necessária. As medidas potenciométricas diretas também são prontamente adaptadas para as aplicações que requerem o registro contínuo e automático de dados analíticos.

### 21F-1 Equações Relevantes para a Potenciometria Direta

A convenção de sinais na potenciometria é consistente com a convenção descrita no Capítulo 18 para os potenciais padrão de eletrodo.<sup>10</sup> Nessa convenção, o eletrodo indicador sempre é tratado como o da direita e o eletrodo de referência como o da esquerda. Para as medidas potenciométricas diretas, o potencial de uma célula pode ser expresso em termos dos potenciais desenvolvidos pelo eletrodo indicador, eletrodo de referência e um potencial de junção, como descrito na Seção 21A:

$$E_{\text{célula}} = E_{\text{ind}} - E_{\text{ref}} + E_j \quad (21-19)$$

Na Seção 21D, descrevemos a resposta de vários tipos de eletrodos indicadores perante a atividades de analitos. Para o cátion  $X^{n+}$  a 25 °C, a resposta do eletrodo toma a forma *nernstiana* geral

$$E_{\text{ind}} = L - \frac{0,0592}{n} \text{pX} = L + \frac{0,0592}{n} \log a_X \quad (21-20)$$

em que  $L$  é uma constante e  $a_X$  é a atividade do cátion. Para os eletrodos indicadores metálicos, normalmente  $L$  é o potencial padrão do eletrodo; para eletrodos de membrana,  $L$  é a soma de várias constantes, incluindo o potencial de assimetria, que é dependente do tempo e de valor incerto.

A substituição da Equação 21-20 pela Equação 21-19 gera, com rearranjos,

$$\text{pX} = -\log a_X = \frac{E_{\text{célula}} - (E_j - E_{\text{ref}} + L)}{0,0592/n} \quad (21-21)$$

Os termos constantes entre parênteses podem ser combinados para gerar uma nova constante  $K$ .

$$\text{pX} = -\log a_X = -\frac{(E_{\text{célula}} - K)}{0,0592/n} = -\frac{n(E_{\text{célula}} - K)}{0,0592} \quad (21-22)$$

<sup>10</sup>De acordo com Bates, a convenção descrita aqui tem sido corroborada por grupos de padronização nos Estados Unidos e Grã-Bretanha, assim como pela IUPAC. Ver R. G. Bates, em *Treatise on Analytical Chemistry*, 2. ed., I. M. Kolthoff e P. J. Elving, Eds., Parte I, v. 1, p. 831-832. Nova York: Wiley, 1978.

Para o ânion  $A^{n-}$ , o sinal da Equação 21-22 se inverte:

$$pA = \frac{(E_{\text{célula}} - K)}{0,0592/n} = \frac{n(E_{\text{célula}} - K)}{0,0592} \quad (21-23)$$

Todos os métodos potenciométricos diretos baseiam-se na Equação 21-22 ou 21-23. A diferença de sinal nas duas equações tem uma consequência sutil, mas importante na maneira como os eletrodos seletivos a íons são conectados a pH metros e pÍon-metros. Quando as duas equações são resolvidas para  $E_{\text{célula}}$ , temos, para os cátions,

$$E_{\text{célula}} = K - \frac{0,0592}{n} pX \quad (21-24)$$

e para os ânions

$$E_{\text{célula}} = K + \frac{0,0592}{n} pA \quad (21-25)$$

A Equação 21-24 mostra que, para um eletrodo seletivo a cátions, um aumento em  $pX$  resulta em uma *diminuição* de  $E_{\text{célula}}$ . Assim, quando um voltímetro de alta resistência é conectado à célula da forma usual, com o eletrodo indicador ligado ao terminal positivo, a leitura no medidor diminui à medida que  $pX$  aumenta. Outra maneira de se colocar isso é que à medida que a concentração (ou atividade) do cátion aumenta,  $pX = -\log [X]$  diminui e  $E_{\text{célula}}$  aumenta. Note que o sentido dessas variações é exatamente o oposto do que esperaríamos que ocorresse com a leitura do pHmetro em razão do aumento da concentração dos íons hidrônio. Para eliminar essa inversão de nossa noção sobre a variação da escala de pH, os fabricantes de instrumentos geralmente invertem os contatos de forma que os eletrodos seletivos a cátions como os eletrodos de vidro sejam conectados ao terminal negativo do dispositivo de medida de voltagem. Dessa forma, as leituras no medidor aumentam com a elevação de  $pX$  e, como resultado, elas diminuem com o aumento da concentração do cátion. Portanto, os eletrodos seletivos a ânions são conectados ao terminal positivo do medidor para que um aumento em  $pA$  também gere leituras maiores. Esse truque de inversão de sinal normalmente causa confusão, assim sempre é uma boa idéia olhar cuidadosamente as consequências das Equações 21-24 e 21-25 para entender o comportamento do sinal de saída do instrumento com as variações nas concentrações das espécies catiônicas ou aniônicas de interesse e as correspondentes variações em  $pX$  ou  $pA$ .

## 21F-2 O Método de Calibração de Eletrodos

Como vimos em nossas discussões na Seção 18D, a constante  $K$  nas Equações 21-22 e 21-23 é uma composição de várias constantes, das quais pelo menos uma, o potencial de junção, não pode ser medida diretamente ou, ainda, calculada teoricamente sem certas considerações. Assim, antes de se utilizar as equações para a determinação de  $pX$  ou  $pA$ ,  $K$  precisa ser avaliada experimentalmente com uma solução padrão do analito.

◀ O método de calibração de eletrodos também é chamado método dos padrões externos, descrito em algum detalhe na Seção 8C-2.

No método de calibração de eletrodo,  $K$  presente nas Equações 21-22 e 21-23 é determinada pela medida de  $E_{\text{célula}}$  para uma ou mais soluções padrão de  $pX$  ou  $pA$  conhecidos. Considera-se então que  $K$  não varia quando o padrão é substituído pela solução do analito. A calibração é realizada geralmente no momento em que  $pX$  ou  $pA$  para a amostra desconhecida é determinado. Com eletrodos de membrana, a recalibração pode ser necessária se as medidas prosseguem por várias horas em decorrência de variações lentas no potencial de assimetria.

O método de calibração de eletrodo oferece as vantagens associadas à simplicidade, velocidade e aplicabilidade no monitoramento contínuo de pX ou pA. Sofre, contudo, de uma exatidão limitada por causa das incertezas nos potenciais de junção.

#### *Erro Inerente no Procedimento de Calibração de Eletrodos*

Uma desvantagem séria do método de calibração de eletrodos é o erro inerente que resulta da consideração que  $K$  nas Equações 21-22 e 21-23 permanece constante após a calibração. Esta premissa raramente pode ser considerada verdadeiramente exata porque a composição eletrolítica da solução desconhecida difere quase inevitavelmente daquela da solução de calibração. O termo referente ao potencial de junção contido em  $K$  varia ligeiramente como consequência desse fato, mesmo quando uma ponte salina é utilizada. Esse erro é freqüentemente da ordem de 1 mV ou mais. Infelizmente, em decorrência da natureza da relação potencial/atividade, essa incerteza tem um efeito amplificado na exatidão da análise.

A grandeza do erro na concentração do analito pode ser estimada diferenciando-se a Equação 21-22 enquanto se considera  $E_{\text{célula}}$  como constante.

$$-\log_{10} e \frac{da_1}{a_1} = -0,434 \frac{da_1}{a_1} = -\frac{dK}{0,0592/n}$$

$$\frac{da_1}{a_1} = \frac{ndK}{0,0257} = 38,9 ndK$$

Quando substituimos  $da_1$  e  $dK$  por incrementos finitos e multiplicamos ambos os lados da equação por 100%, obtemos

$$\begin{aligned} \text{erro relativo porcentual} &= \frac{\Delta a_1}{a_1} \times 100\% = 38,9n\Delta K \times 100\% \\ &= 3,89 \times 10^3 n\Delta K\% \approx 4.000n\Delta K\% \end{aligned}$$

A quantidade  $\Delta a_1/a_1$  é o erro relativo em  $a_1$ , associado à incerteza absoluta  $\Delta K$  em  $K$ . Se, por exemplo,  $\Delta K$  é  $\pm 0,001$  V, um erro relativo na atividade de cerca de  $\pm 4n\%$  pode ser esperado. *É importante verificar que esse erro é característico de todas as medidas envolvendo células que contenham uma ponte salina e que esse erro não pode ser eliminado mesmo por meio da mais cuidadosa medida do potencial da célula ou do uso de dispositivos mais sensíveis e precisos.*

#### *Atividade versus Concentração*

A resposta do eletrodo está relacionada à atividade do analito em vez da sua concentração. Apesar disso, geralmente estamos interessados na concentração e a determinação dessa grandeza a partir de medidas potenciométricas requer dados de coeficientes de atividade. Os coeficientes de atividade raramente estão disponíveis porque a força iônica da solução tanto pode ser desconhecida quanto pode ser tão elevada que a equação de Debye-Hückel não pode ser aplicada.

A diferença entre atividade e concentração é ilustrada na Figura 21-19, na qual a resposta de um eletrodo de cálcio é representada na forma de gráfico contra a função logarítmica da concentração de cloreto de cálcio. A não-linearidade é consequência do aumento da força iônica que ocorre com a elevação da concentração eletrolítica e a consequente diminuição da atividade dos íons cálcio. A curva superior é obtida quando essas concentrações são convertidas em atividades. Essa linha reta tem uma inclinação teórica de 0,0296 (0,0592/2).

Os coeficientes de atividade de espécies monovalentes são menos afetados por variações na força iônica que os coeficientes de atividade de íons com múltiplas cargas. Assim, o efeito mostrado na Figura 21-19 é menos pronunciado para os eletrodos que respondem a  $H^+$ ,  $Na^+$  e outros íons monovalentes.

Em medidas potenciométricas de pH, o pH da solução tampão empregada na calibração baseia-se geralmente na atividade dos íons hidrogênio. Portanto, os resultados também são dados na escala de atividade. Se a amostra desconhecida tem uma força iônica elevada, a *concentração* dos íons hidrogênio vai diferir apreciavelmente da atividade medida.

Uma maneira óbvia de converter medidas potenciométricas envolvendo atividade para concentração consiste em fazer uso de uma curva de calibração empírica, como a curva inferior indicada na Figura 21-19. Para que essa abordagem tenha sucesso, é necessário fazer que a composição iônica dos padrões seja essencialmente a mesma da solução contendo o analito. Igualar as forças iônicas dos padrões às das amostras é normalmente difícil, particularmente para aquelas que são quimicamente complexas.

Quando as concentrações eletrolíticas não são muito elevadas, é freqüentemente útil enriquecer tanto as amostras quanto os padrões com um excesso conhecido de um eletrólito inerte. O efeito eletrolítico da matriz da amostra torna-se negligenciável sob essas circunstâncias e a curva de calibração empírica gera resultados em termos da concentração. Essa estratégia tem sido empregada, por exemplo, em determinações de íons fluoreto em amostras de água potável. Tanto as amostras quanto os padrões são diluídos com uma solução contendo cloreto de sódio, um tampão acetato e um tampão citrato; o diluente é suficientemente concentrado para que amostras e padrões tenham essencialmente forças iônicas idênticas. Esse método representa uma maneira rápida para se medir concentrações de fluoreto na faixa de partes por milhão com uma exatidão relativa de cerca de 5%.

### 21F-3 O Método da Adição de Padrão

O método da adição de padrão (ver Seção 8C-3) envolve a determinação do potencial do sistema de eletrodos antes e depois da adição de um volume medido de um padrão a um volume conhecido da solução contendo o analito. Adições múltiplas também podem ser feitas. Normalmente, um excesso de um eletrólito é incorporado à solução do analito logo no início para prevenir qualquer variação significativa na força iônica que possa acompanhar a adição do padrão. Também é necessário considerar que o potencial de junção permanece constante durante a realização da medida.

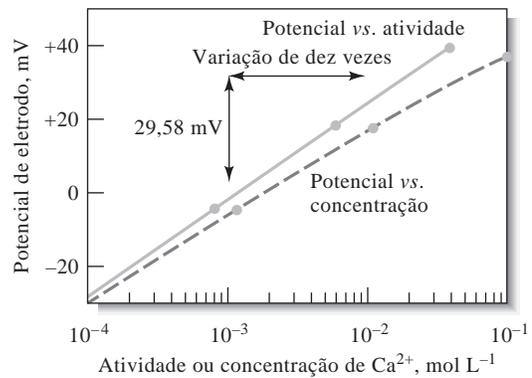
#### EXEMPLO 21-1

Uma célula que consiste em um eletrodo de calomelano saturado e um eletrodo seletivo a íons chumbo desenvolveu um potencial de  $-0,4706$  V quando imersa em  $50,00$  mL de uma amostra. A adição de  $5,00$  mL de um padrão de chumbo  $0,02000$  mol  $L^{-1}$  fez que o potencial se alterasse para  $-0,4490$  V. Calcule a concentração em mol por litro de chumbo na amostra.

Podemos considerar que a atividade do  $Pb^{2+}$  seja aproximadamente igual a  $[Pb^{2+}]$  e podemos aplicar a Equação 21-22. Assim,

$$pPb = -\log [Pb^{2+}] = -\frac{E'_{\text{célula}} - K}{0,0592/2}$$

(continua)



**Figura 21-19** Resposta de um eletrodo de membrana líquida a variações na concentração e atividade dos íons cálcio. (Cortesia de Thermo Electron Corp., Beverly, MA.)

◀ Muitas reações químicas de importância fisiológica dependem da atividade dos íons do metal em vez de sua concentração.

Essa estratégia tem sido empregada, por exemplo, em determinações de íons fluoreto em amostras de água potável. Tanto as amostras

Um **tampão de ajuste total da força iônica (TISAB)** é empregado para controlar a força iônica e o pH de amostras e padrões em medidas com eletrodos seletivos a íons.

em que  $E'_{\text{célula}}$  é o potencial medido inicialmente ( $-0,4706$  V).

Após a adição da solução padrão, o potencial torna-se  $E''_{\text{célula}}$  ( $-0,4490$  V), e

$$-\log \frac{50,00 \times [\text{Pb}^{2+}] + 5,00 \times 0,0200}{50,00 + 5,00} = -\frac{E''_{\text{célula}} - K}{0,0592/2}$$

$$-\log(0,9091[\text{Pb}^{2+}] + 1,818 \times 10^{-3}) = -\frac{E''_{\text{célula}} - K}{0,0592/2}$$

Subtraindo essa equação da primeira, temos

$$\begin{aligned} -\log \frac{[\text{Pb}^{2+}]}{0,09091[\text{Pb}^{2+}] + 1,818 \times 10^{-3}} &= \frac{2(E''_{\text{célula}} - E'_{\text{célula}})}{0,0592} \\ &= \frac{2[-0,4490 - (-0,4706)]}{0,0592} \\ &= 0,7297 \end{aligned}$$

$$\frac{[\text{Pb}^{2+}]}{0,09091[\text{Pb}^{2+}] + 1,818 \times 10^{-3}} = \text{antilog}(-0,7297) = 0,1863$$

$$[\text{Pb}^{2+}] = 4,08 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

#### 21F-4 Medidas Potenciométricas do pH com o Eletrodo de Vidro<sup>11</sup>

O eletrodo de vidro é, inquestionavelmente, o eletrodo indicador mais importante para os íons hidrogênio. É conveniente de se usar e sujeito a poucas das interferências que afetam outros eletrodos sensíveis ao pH.

O sistema de eletrodos vidro/calomelano é uma ferramenta reconhecidamente versátil para a medida do pH sob muitas condições. Pode ser utilizado sem interferência em soluções contendo oxidantes fortes, redutores fortes, proteínas e gases; o pH de fluidos viscosos ou mesmo de semi-sólidos pode ser determinado. Eletrodos para aplicações especiais também estão disponíveis. Entre estes estão os pequenos eletrodos para a medida do pH em uma gota (ou menos) de solução, em cavidades dentárias, ou no suor do corpo; microeletrodos que permitem a medida do pH dentro de uma célula viva; eletrodos robustos para inserção em correntes de líquidos para monitorar continuamente o pH; e pequenos eletrodos que possam ser engolidos, para as medidas da acidez do conteúdo estomacal. (O eletrodo de calomelano é retido na boca.)

##### *Erros que Afetam as Medidas de pH*

A ubiquidade do pHmetro e a aplicabilidade geral do eletrodo de vidro tendem a iludir o químico e a levá-lo a crer que qualquer medida obtida com esse equipamento seja sempre correta. O leitor precisa estar alerta ao fato de que existem limitações referentes ao eletrodo, algumas das quais foram discutidas em seções anteriores:

1. *O erro alcalino.* O eletrodo de vidro comum torna-se de alguma forma sensível a íons de metais alcalinos e fornece leituras mais baixas em valores de pH superiores a 9.
2. *O erro ácido.* Valores registrados pelo eletrodo de vidro tendem a ser mais elevados quando o pH é menor que 0,5.

<sup>11</sup>Para uma discussão detalhada sobre as medidas potenciométricas de pH, ver R. G. Bates, *Determination of pH*, 2. ed. Nova York: Wiley, 1973.

3. *Desidratação.* A desidratação pode provocar o desempenho errático do eletrodo.
4. *Erros em soluções com baixa força iônica.* Tem sido observado que erros significativos (da ordem de uma ou duas unidades de pH) podem ocorrer quando o pH de amostras de baixa força iônica, como de lagos ou de riachos, é medido com um sistema de eletrodos vidro/calomelano.<sup>12</sup> A principal fonte desses problemas tem mostrado ser a falta de reprodutibilidade dos potenciais de junção, que aparentemente resultam do entupimento do contato ou fibra porosa que é empregado para restringir o fluxo de líquido da ponte salina para a solução do analito. Para superar esse problema, têm sido desenvolvidas junções livres de difusão de vários tipos e uma delas está sendo produzida comercialmente.
  - ◀ Um cuidado especial precisa ser tomado na medida do pH de soluções próximas da neutralidade e não tamponadas como amostras de lagos e riachos.
5. *Variações no potencial de junção.* Uma fonte fundamental de incerteza para a qual uma correção não pode ser aplicada é a variação do potencial de junção que resulta de diferenças na composição de padrões e de soluções das amostras.
6. *Erro no pH da solução padrão do tampão.* Qualquer inexatidão na preparação do tampão utilizado para a calibração ou qualquer variação em sua composição durante o armazenamento provocam erros nas medidas de pH subsequentes. A ação de bactérias sobre os componentes orgânicos do tampão é uma causa comum de deterioração.

#### A Definição Operacional do pH

A utilidade do pH como uma medida da acidez e alcalinidade de meios aquosos, a ampla disponibilidade comercial dos eletrodos de vidro e a proliferação relativamente recente de pHmetros com eletrônica de estado sólido de baixo preço talvez tenham feito das medidas potenciométricas de pH a técnica analítica mais comum em toda a ciência. Portanto, é extremamente importante que o pH seja definido de uma maneira que seja facilmente reproduzida em vários momentos e em vários laboratórios ao redor do mundo. Para satisfazer esses requisitos, é necessário definir o pH em termos operacionais – isto é, pela forma como a medida é realizada. Apenas então o pH medido por um analista será o mesmo que aquele medido por outro.

A definição operacional do pH, endossada pelo Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia norte-americano (NIST), organizações similares em outros países e pela IUPAC, baseia-se na calibração direta do medidor com soluções padrão cuidadosamente prescritas, seguida pela determinação potenciométrica do pH de soluções desconhecidas.

Considere, por exemplo, um dos pares de eletrodos de vidro/referência da Figura 21-9. Quando esses eletrodos são imersos em um tampão padrão, a Equação 21-22 se aplica e podemos escrever

$$\text{pH}_S = \frac{E_T - K}{0,0592}$$

em que  $E_T$  é o potencial da célula quando os eletrodos estão mergulhados no tampão. Similarmente, se o potencial da célula é  $E_D$  quando os eletrodos estão imersos em uma solução de pH desconhecido, temos

$$\text{pH}_U = \frac{E_D - K}{0,0592}$$

Subtraindo-se a primeira equação da segunda e resolvendo a equação em termos de  $\text{pH}_D$ , obtemos

$$\text{pH}_D = \text{pH}_T - \frac{(E_D - E_T)}{0,0592} \quad (21-26)$$

<sup>12</sup>Ver W. Davison e C. Woolf, *Anal. Chem.*, v. 57, p. 2567, 1985; T. R. Harbinson e W. Davison, *Anal. Chem.*, v. 59, p. 2450, 1987; A. Kopelove, S. Franklin e G. M. Miller, *Amer. Lab.*, v. 21, n. 6, p. 40, 1989.

► Uma definição operacional estabelece a grandeza em termos de como ela é medida.

A Equação 21-26 tem sido adotada em todo o mundo como a *definição operacional do pH*.

Os técnicos do NIST e de outros locais têm empregado células sem junções líquidas para estudar extensivamente os tampões utilizados como padrões primários. Algumas das propriedades desses tampões são discutidas em outros trabalhos.<sup>13</sup> Observe que os tampões do NIST são descritos pelas suas concentrações em mol de soluto por quilograma do solvente para melhorar a exatidão e a precisão da sua preparação. Para uso geral, os tampões podem ser preparados a partir de reagentes de laboratório relativamente baratos; para um trabalho cuidadoso, contudo, os tampões certificados devem ser adquiridos do NIST.

Deve ser enfatizado que a abrangência da definição operacional do pH é aquela que fornece uma escala coerente para a determinação da acidez ou alcalinidade. Não se pode esperar que os valores de pH medidos possam gerar uma fotografia detalhada da composição de uma solução que seja totalmente consistente com a teoria das soluções, todavia. Essa incerteza é fruto de nossa falta de habilidade fundamental de medir as atividades de íons monovalentes. Isto é, a definição operacional do pH não fornece o pH exato como definido pela equação

$$\text{pH} = -\log \gamma_{\text{H}^+} [\text{H}^+]$$

## 21G TITULAÇÕES POTENCIOMÉTRICAS

Uma **titulação potenciométrica** envolve medidas do potencial de um eletrodo indicador adequado em função do volume do titulante. A informação fornecida por uma titulação potenciométrica não é a mesma daquela obtida a partir de uma medida potenciométrica direta. Por exemplo, a medida direta de soluções 0,100 mol L<sup>-1</sup> de ácido clorídrico e ácido acético deveria gerar duas concentrações de íons hidrogênio substancialmente diferentes porque o último se dissocia apenas parcialmente. Em contraste, a titulação potenciométrica de volumes iguais dos dois ácidos requer a mesma quantidade da base padrão porque ambos os solutos têm o mesmo número de prótons tituláveis.

As titulações potenciométricas fornecem dados que são mais confiáveis que aqueles gerados por titulações que empregam indicadores químicos e elas são particularmente úteis com soluções coloridas ou turvas e na detecção da presença de espécies insuspeitas. As titulações potenciométricas têm sido automatizadas em uma variedade de diferentes maneiras e tituladores comerciais estão disponíveis no mercado. As titulações potenciométricas manuais, entretanto, sofrem da desvantagem de consumirem mais tempo que aquelas envolvendo indicadores.

► Os *tituladores* automáticos para a realização de titulações potenciométricas estão disponíveis a partir de diversos fabricantes. O operador do aparelho simplesmente adiciona a amostra ao frasco de titulação e aperta um botão para iniciar a titulação. O instrumento adiciona o titulante, registra o potencial *versus* o volume e analisa os dados para determinar a concentração da solução desconhecida.

As titulações potenciométricas oferecem vantagens adicionais sobre a potencimetria direta. Como a medida é baseada no volume de titulante que provoca uma *variação* rápida no potencial próximo do ponto de equivalência, as titulações potenciométricas não são dependentes da medida de valores absolutos de  $E_{\text{cel}}$ . Isso torna a titulação relativamente livre das incertezas do potencial de junção, pois este permanece relativamente constante durante a titulação. Por outro lado, os resultados dependem muito do uso de um titulante com uma concentração exatamente conhecida. O instrumento potenciométrico sinaliza meramente o ponto final e comporta-se, portanto, de modo idêntico a um indicador químico. Os problemas com o recobrimento da superfície do eletrodo ou com a produção de respostas não-nernstianas não são tão sérios quando o sistema de eletrodos é empregado para monitorar uma titulação. Da mesma forma, o potencial do eletrodo de referência não precisa ser exatamente

<sup>13</sup>R. G. Bates, *Determination of pH*, 2. ed., Cap. 4. Nova York: Wiley, 1973.

conhecido e estável nas titulações potenciométricas. Outra vantagem da titulação é que o resultado é a concentração do analito, embora o eletrodo responda à atividade. Por essa razão, os efeitos da força iônica não são importantes em procedimentos titulométricos.

As Figuras 21-18 e 21-20 ilustram um aparato típico para a realização de titulações potenciométricas manuais. Seu emprego envolve a medida e o registro do potencial da célula (em unidades de milivolts ou pH, conforme for apropriado) após cada adição do reagente. O titulante é adicionado inicialmente em incrementos grandes que são reduzidos à medida que se aproxima do ponto final (indicado por grandes variações na resposta por unidade de volume).

### 21G-1 Detecção do Ponto Final

Diversos métodos podem ser utilizados para determinar o ponto final de uma titulação potenciométrica. O mais simples envolve um gráfico direto do potencial em função do volume de reagente. Na Figura 21-21a, fizemos um gráfico dos dados da Tabela 21-4, estimamos visualmente o ponto de inflexão na porção mais vertical da curva e o tomamos como o ponto final.

Uma segunda abordagem para a detecção do ponto final consiste em calcular a variação do potencial por unidade de titulante (isto é,  $\Delta E/\Delta V$ ); ou seja, estimamos a primeira derivada numérica da curva de titulação. Um gráfico dos dados da primeira derivada (Tabela 21-4, coluna 3), em função do volume médio  $V$ , produz uma curva com um máximo que corresponde ao ponto de inflexão, como mostrado na Figura 21-21b. Alternativamente, essa razão pode ser avaliada durante a titulação e registrada, em vez do potencial. A partir desse gráfico, pode ser visto que o máximo ocorre no volume de titulante de cerca de 24,30 mL. Se a curva de titulação é simétrica, o ponto de máxima inclinação coincide com o ponto de equivalência. Para as curvas de titulação assimétricas, que são observadas quando as semi-reações do titulante e do analito envolvem números diferentes de elétrons, um pequeno erro de titulação ocorre se o ponto de inclinação máxima for empregado.

TABELA 21-4

Dados de Titulação Potenciométrica de 2,433 mmol de Cloreto com Nitrato de Prata 0,1000 mol L <sup>-1</sup>			
Volume de AgNO <sub>3</sub> , mL	<i>E</i> vs. ECS, V	$\Delta E/\Delta V$ , V/mL	$\Delta^2 E/\Delta V^2$ , V <sup>2</sup> /mL <sup>2</sup>
5,00	0,062		
15,00	0,085	0,002	
20,00	0,107	0,004	
22,00	0,123	0,008	
23,00	0,138	0,015	
23,50	0,146	0,016	
23,80	0,161	0,050	
24,00	0,174	0,065	
24,10	0,183	0,09	
24,20	0,194	0,11	2,8
24,30	0,233	0,39	4,4
24,40	0,316	0,83	-5,9
24,50	0,340	0,24	-1,3
24,60	0,351	0,11	-0,4
24,70	0,358	0,07	
25,00	0,373	0,050	
25,50	0,385	0,024	
26,00	0,396	0,022	
28,00	0,426	0,015	

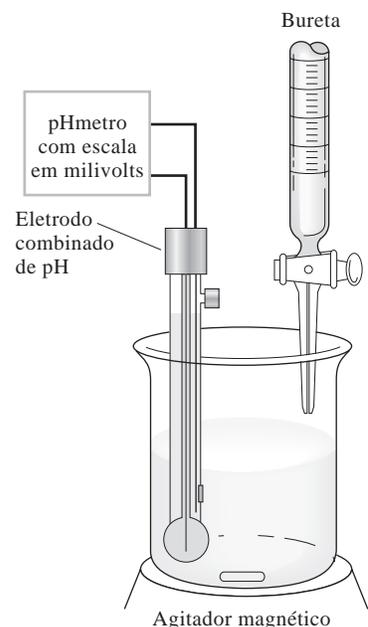
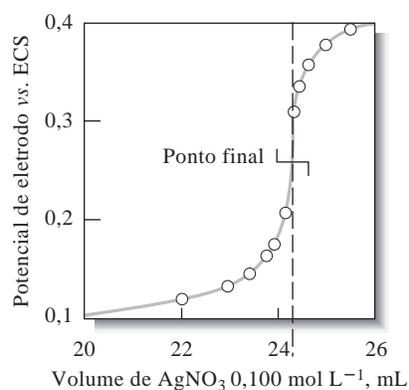
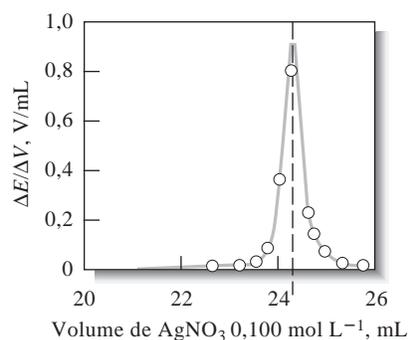


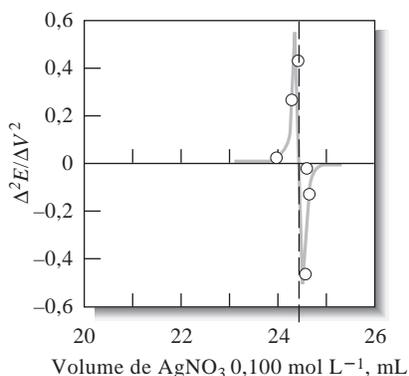
Figura 21-20 Aparato para uma titulação potenciométrica.



(a)



(b)



(c)

**Figura 21-21** Titulação de 2,433 mmol de íons cloreto com nitrato de prata 0,1000 mol L<sup>-1</sup>. (a) Curva de titulação. (b) Curva da primeira derivada. (c) Curva da segunda derivada.

A Figura 21-21c mostra que a segunda derivada dos dados altera o sinal no ponto de inflexão. Essa mudança é empregada como sinal analítico em alguns tituladores automáticos. O ponto no qual a segunda derivada passa pelo zero é o ponto de inflexão, que é tomado como ponto final da titulação; este pode ser localizado de maneira bastante precisa.

Todos os métodos de detecção do ponto final discutidos nos parágrafos anteriores baseiam-se na consideração de que a curva de titulação seja simétrica nas proximidades do ponto de equivalência e que a inflexão da curva corresponda a esse ponto. Essa consideração é válida se o analito e o titulante reagirem em uma razão 1:1 e se a reação de eletrodo for reversível. Muitas reações redox tais como a reação do ferro(II) com permanganato não ocorrem de acordo com essa relação equimolar. Mesmo assim, essas curvas de titulação normalmente são tão inclinadas no ponto final que um erro muito pequeno é introduzido quando se considera que as curvas sejam simétricas.

## 21G-2 Titulações de Formação de Complexos

Tanto os eletrodos metálicos quanto os de membrana têm sido utilizados para detectar pontos finais em titulações potenciométricas envolvendo a formação de complexos. Os eletrodos de mercúrio são úteis em titulações com EDTA de cátions que formam complexos que são menos estáveis que  $HgY^{2-}$ . Ver a Seção 21D-1 para as semi-reações envolvidas e a Equação 21-5 para a expressão de Nernst que descreve o comportamento do eletrodo. Os eletrodos de mercúrio de gota pendente e de filme de mercúrio apropriados para as titulações com EDTA estão disponíveis no mercado. Como sempre, se o mercúrio é utilizado em experimentos como esses, precisamos tomar todas as precauções para evitar seu vazamento e ele precisa ser armazenado em uma capela bem ventilada ou em um armário especial para a remoção de vapores tóxicos do metal líquido. Antes de trabalhar com mercúrio, assegure-se de ler as fichas MSDS (*Materials Safety Data Sheet*, Ficha de Informação sobre Segurança dos Materiais) e de seguir todos os procedimentos de segurança adequados.

## 21G-3 Titulações de Neutralização

As curvas de titulação de neutralização experimentais se aproximam bastante das curvas teóricas descritas nos Capítulos 14 e 15. Normalmente, as curvas experimentais são, de alguma forma, deslocadas em relação às curvas teóricas ao longo do eixo do pH porque concentrações, ao invés das atividades, são utilizadas em sua obtenção. Esse deslocamento tem pouco efeito na determinação dos pontos finais e assim as titulações potenciométricas de neutralização são muito úteis na análise de misturas de ácidos ou de ácidos polipróticos. O mesmo é verdadeiro para as bases.

### Determinação de Constantes de Dissociação

Um valor numérico aproximado para a constante de dissociação de ácidos ou bases fracos pode ser estimado a partir de curvas de titulação potenciométricas. Essa grandeza pode ser calculada a partir do pH em

qualquer ponto ao longo da curva, porém um ponto muito conveniente é o ponto de meia-titulação. Nesse ponto, na curva

$$[\text{HA}] \approx [\text{A}^-]$$

Portanto,

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$\text{p}K_a = \text{pH}$$

É importante observar que o uso da concentração em vez da atividade pode fazer que o valor de  $K_a$  seja diferente do valor encontrado nos livros por um fator de 2 ou mais. Uma forma mais correta para expressar a constante de dissociação para HA é

$$\begin{aligned} K_a &= \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} a_{\text{A}^-}}{a_{\text{HA}}} = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} \gamma_{\text{A}^-} [\text{A}^-]}{\gamma_{\text{HA}} [\text{HA}]} \\ &= \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} \gamma_{\text{A}^-}}{\gamma_{\text{HA}}} \end{aligned} \quad (21-27)$$

Dado que o eletrodo de vidro fornece uma boa aproximação para  $a_{\text{H}_3\text{O}^+}$ , o valor medido de  $K_a$  difere do valor termodinâmico pela razão dos dois coeficientes de atividade. O coeficiente de atividade no denominador da Equação 21-27 não se altera significativamente à medida que a força iônica aumenta porque HA é uma espécie neutra. O coeficiente de atividade para  $\text{A}^-$ , por outro lado, diminui conforme a concentração do eletrólito aumenta. Isso significa que a atividade dos íons hidrogênio observada deve ser numericamente maior que a constante de dissociação termodinâmica.

## EXEMPLO 21-2

Para determinar  $K_1$  e  $K_2$  para o  $\text{H}_3\text{PO}_4$  a partir de dados de titulação, medidas cuidadosas do pH precisam ser feitas após a adição de 0,5 e 1,5 mol de base para cada mol de ácido. Considera-se que as atividades dos íons hidrogênio calculadas a partir desses dados sejam idênticas às constantes de dissociação desejadas. Calcule o erro relativo introduzido pela consideração de que a força iônica seja igual a 0,1 no momento da medida. (Do Apêndice 3,  $K_1$  e  $K_2$  para o  $\text{H}_3\text{PO}_4$  são  $7,11 \times 10^{-3}$  e  $6,34 \times 10^{-8}$ , respectivamente.)

Se rearranjamos a Equação 21-27, descobrimos que

$$K_a(\text{exp}) = a_{\text{H}_3\text{O}^+} = K \left( \frac{\gamma_{\text{HA}}}{\gamma_{\text{A}^-}} \right)$$

O coeficiente de atividade para o  $\text{H}_3\text{PO}_4$  é aproximadamente igual a 1, uma vez que o ácido não dissociado não tem carga. Na Tabela 10-1 temos que o coeficiente de atividade para o  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  é 0,78 e que para o  $\text{HPO}_4^{2-}$  é 0,36. Quando substituimos esses valores nas equações para  $K_1$  e  $K_2$ , encontramos que

$$\begin{aligned} K_1(\text{exp}) &= 7,11 \times 10^{-3} \left( \frac{1,00}{0,78} \right) = 9,1 \times 10^{-3} \\ \text{erro} &= \frac{9,1 \times 10^{-3} - 7,11 \times 10^{-3}}{7,11 \times 10^{-3}} \times 100\% = 28\% \end{aligned}$$

(continua)

$$K_2(\text{exp}) = 6,34 \times 10^{-8} \left( \frac{0,78}{0,36} \right) = 1,37 \times 10^{-7}$$

$$\text{erro} = \frac{1,37 \times 10^{-7} - 6,34 \times 10^{-8}}{6,34 \times 10^{-8}} \times 100\% = 116\%$$

É possível identificar um ácido puro desconhecido realizando-se uma única titulação para se determinar sua massa equivalente (massa molar se o ácido for monoprótico) e sua constante de dissociação.

### 21G-4 Titulações de Oxidação-Redução

Um eletrodo indicador inerte construído de platina é normalmente utilizado para detectar pontos finais em titulações de oxidação-redução. Ocasionalmente, outros metais inertes tais como prata, paládio, ouro e mercúrio podem ser utilizados. Geralmente são obtidas curvas de titulação similares àquelas construídas na Seção 19D, embora elas possam se deslocar ao longo do eixo dos potenciais (eixo vertical) como consequência de forças iônicas mais elevadas. Os pontos finais são determinados pelos métodos descritos anteriormente neste capítulo.

## 21H DETERMINAÇÃO POTENCIOMÉTRICA DE CONSTANTES DE EQUILÍBRIO

Os valores numéricos para as constantes do produto de solubilidade, de dissociação e de formação são avaliadas de maneira conveniente por meio de medidas de potenciais de células. Uma virtude importante dessa técnica é que a medida pode ser realizada sem afetar apreciavelmente qualquer equilíbrio que possa estar presente na solução. Por exemplo, o potencial de um eletrodo de prata em uma solução contendo íons prata, íons cianeto e o complexo formado entre ambos, depende das atividades das três espécies. É possível medir esse potencial com uma corrente desprezível. Dado que as atividades dos participantes não se alteram durante a medida, a posição do equilíbrio



não deverá ser perturbada.

### EXEMPLO 21-3

Calcule a constante de formação  $K_f$  para o  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ :



se a célula



desenvolve um potencial de  $-0,625 \text{ V}$ .

Procedendo como nos exemplos anteriores, temos

$$\begin{aligned} \text{Ag}^+ + \text{e}^- &\rightleftharpoons \text{Ag}(s) & E^0 &= +0,799 \text{ V} \\ -0,625 &= E_{\text{direita}} - E_{\text{esquerda}} = E_{\text{Ag}^+} - 0,244 \\ E_{\text{Ag}^+} &= -0,625 + 0,244 = -0,381 \text{ V} \end{aligned}$$

Então aplicamos a equação de Nernst para o eletrodo de prata para encontrar que

$$\begin{aligned} -0,381 &= 0,799 - \frac{0,0592}{1} \log \frac{1}{[\text{Ag}^+]} \\ \log[\text{Ag}^+] &= \frac{-0,381 - 0,799}{0,0592} = -19,93 \\ [\text{Ag}^+] &= 1,2 \times 10^{-20} \\ K_f &= \frac{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]}{[\text{Ag}^+][\text{CN}^-]^2} = \frac{7,50 \times 10^{-3}}{(1,2 \times 10^{-20})(2,5 \times 10^{-2})^2} \\ &= 1,0 \times 10^{21} \approx 1 \times 10^{21} \end{aligned}$$

Em teoria, qualquer sistema de eletrodo no qual participam os íons hidrogênio pode ser utilizado para avaliar as constantes de dissociação de ácidos e bases.

#### EXEMPLO 21-4

Calcule a constante de dissociação  $K_{\text{HP}}$  para o ácido fraco HP se a célula



desenvolve um potencial de  $-0,591 \text{ V}$ .

O diagrama dessa célula indica que o eletrodo de calomelano saturado é o da esquerda. Portanto,

$$\begin{aligned} E_{\text{célula}} &= E_{\text{direita}} - E_{\text{esquerda}} = E_{\text{direita}} - 0,244 = -0,591 \text{ V} \\ E_{\text{direita}} &= -0,591 + 0,244 = -0,347 \text{ V} \end{aligned}$$

Então aplicamos a equação de Nernst para o eletrodo de hidrogênio para descobrir que

$$\begin{aligned} -0,347 &= 0,000 - \frac{0,0592}{2} \log - \frac{1,00}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2} \\ &= 0,000 - \frac{2 \times 0,0592}{2} \log[\text{H}_3\text{O}^+] \\ \log[\text{H}_3\text{O}^+] &= \frac{-0,347 - 0,000}{0,0592} = -5,86 \\ [\text{H}_3\text{O}^+] &= 1,38 \times 10^{-6} \end{aligned}$$

Substituindo esse valor da concentração dos íons hidrônio bem como as concentrações do ácido fraco e de sua base conjugada na expressão da constante de dissociação, obtemos

$$K_{\text{HP}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{P}^-]}{\text{HP}} = \frac{(1,38 \times 10^{-6})(0,040)}{0,010} = 5,5 \times 10^{-6}$$

## EXERCÍCIOS NA WEB

XXXXXXXXXXXX  
 XXXXXXXXXXXXXXX  
 XXXXXXXXXXXXXXX

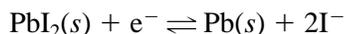
Utilize um programa de busca como o Google para encontrar *sites* sobre tituladores automáticos. Essa pesquisa deve resultar em companhias tais como Spectralab, Analyticon, Fox Scientific, Brinkmann, Metrohm, Mettler-Toledo e Thermo Electron. Acesse um ou dois *sites* e explore os tipos de tituladores que estão disponíveis no comércio. Nos *websites* de dois fabricantes diferentes, encontre notas de aplicações ou boletins relacionados à determinação de dois analitos por titulação potenciométrica. Para cada um deles, liste o analito, o instrumento e os reagentes que são necessários para a determinação e as exatidões e precisões esperadas para os resultados. Descreva detalhadamente os aspectos relacionados com a química de cada determinação assim como o procedimento experimental.

## QUESTÕES E PROBLEMAS

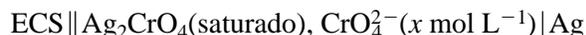
- 21-1. Descreva ou defina brevemente  
 \*(a) eletrodo indicador.  
 (b) eletrodo de referência.  
 \*(c) eletrodo do primeiro tipo.  
 (d) eletrodo do segundo tipo.
- 21-2. Descreva ou defina brevemente  
 \*(a) potencial de junção líquida.  
 (b) potencial de interface.  
 (c) potencial de assimetria.
- \*21-3. Descreva como um eletrodo de mercúrio poderia funcionar como  
 (a) um eletrodo do primeiro tipo para Hg(II).  
 (b) um eletrodo do segundo tipo para EDTA.
- 21-4. Qual o significado do termo comportamento nernstiano para um eletrodo indicador?
- \*21-5. Descreva as fontes de dependência do pH de um eletrodo de membrana de vidro.
- 21-6. Por que é necessário que a membrana de vidro de um eletrodo sensível ao pH seja bastante higroscópica?
- \*21-7. Liste várias fontes de incertezas em medidas de pH feitas com um sistema de eletrodos vidro/calomelano.
- 21-8. Que fatores experimentais limitam o número de algarismos significativos na resposta de um eletrodo de membrana?
- \*21-9. Descreva o erro alcalino na medida do pH. Sob quais circunstâncias esse erro é significativo? Como as medidas de pH são afetadas pelo erro alcalino?
- 21-10. Como as sondas sensíveis a gases diferem de outros eletrodos de membrana?
- 21-11. Quais as fontes do  
 \*(a) potencial de assimetria em um eletrodo de membrana?  
 (b) potencial de interface em um eletrodo de membrana?  
 \*(c) potencial de junção em um sistema de eletrodos vidro/calomelano?  
 (d) potencial de um eletrodo de membrana cristalina empregado para determinar a concentração de F<sup>-</sup>?
- \*21-12. Como a informação fornecida por uma medida potenciométrica direta do pH difere daquela obtida por uma titulação potenciométrica ácido-base?
- 21-13. Apresente as vantagens de uma titulação potenciométrica sobre uma medida potenciométrica direta.
- 21-14. Qual a “definição operacional do pH”? Por que ela é utilizada?
- \*21-15. (a) Calcule  $E^0$  para o processo  

$$\text{AgIO}_3(s) + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}(s) + \text{IO}_3^-$$
  
 (b) Utilize a notação simplificada para descrever uma célula, que consiste em um eletrodo de referência de calomelano saturado e um eletrodo indicador de prata, que poderia ser empregada para medir pIO<sub>3</sub>.  
 (c) Desenvolva uma equação que relacione o potencial da célula descrita em (b) para pIO<sub>3</sub>.

- (d) Calcule  $p\text{IO}_3$  se a célula do item (b) apresentasse um potencial de 0,294 V.
- 21-16. (a) Calcule  $E^0$  para o processo

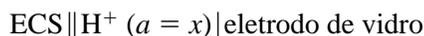


- (b) Use a notação simplificada para descrever uma célula, que consiste em um eletrodo de referência de calomelano saturado e um eletrodo indicador de chumbo, que poderia ser empregada para medir  $p\text{I}$ .
- (c) Gere uma equação que relacione o potencial dessa célula a  $p\text{I}$ .
- (d) Calcule  $p\text{I}$  se essa célula apresentasse um potencial de  $-0,348$  V.
- 21-17. Utilize a notação simplificada para descrever uma célula composta por um eletrodo de referência de calomelano saturado e um eletrodo indicador de prata para a medida de
- (a)  $p\text{SCN}$ .
- \*21-18. Gere uma equação que relacione  $p\hat{\text{Anion}}$  a  $E_{\text{célula}}$  para cada uma das células do Problema 21-17. (Para  $\text{Ag}_2\text{SO}_3$ ,  $K_{\text{ps}} = 1,5 \times 10^{-14}$ ; para  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ ,  $K_{\text{ps}} = 1,3 \times 10^{-20}$ .)
- 21-19. Calcule
- \*21-20. A célula



é empregada na determinação de  $p\text{CrO}_4$ . Calcule  $p\text{CrO}_4$  quando o potencial da célula for 0,336 V.

- \*21-21. A célula



tem um potencial de 0,2094 V quando a solução no compartimento do lado direito é um tampão de  $\text{pH}$  4,006. Os seguintes potenciais são obtidos quando o tampão é substituído por soluções desconhecidas: (a)  $-0,2910$  V e (b)  $+0,2011$  V. Calcule o  $\text{pH}$  e a atividade dos íons hidrogênio para cada

uma das soluções desconhecidas. (c) Considerando-se uma incerteza de 0,002 V no potencial de junção, qual a faixa de atividade dos íons hidrogênio na qual se espera que esteja inserido o valor verdadeiro?

- \*21-22. Uma amostra de 0,5788 g de um ácido orgânico purificado foi dissolvida em água e titulada potenciometricamente. Um gráfico dos dados revelou um único ponto final alcançado após a introdução de 23,29 mL de  $\text{NaOH}$  0,0994 mol  $\text{L}^{-1}$ . Calcule a massa molar do ácido.
- 21-23. Calcule o potencial de um eletrodo indicador de prata *versus* um eletrodo de calomelano saturado, após a adição de 5,00; 15,00; 25,00; 30,00; 35,00; 39,00; 39,50; 39,60; 39,70; 39,80; 39,90; 39,95; 39,99; 40,00; 40,01; 40,05; 40,10; 40,20; 40,30; 40,40; 40,50; 41,00; 45,00; 50,00; 55,00; e 70,00 mL de  $\text{AgNO}_3$  0,1000 mol  $\text{L}^{-1}$  a 50,00 mL de  $\text{KSeCN}$  0,0800 mol  $\text{L}^{-1}$ . Construa uma curva de titulação e um gráfico com a primeira e segunda derivadas desses dados. ( $K_{\text{ps}}$  para o  $\text{AgSeCN} = 4,20 \times 10^{-16}$ .)
- 21-24. Uma alíquota de 40,00 mL de  $\text{HNO}_2$  0,05000 mol  $\text{L}^{-1}$  é diluída a 75,00 mL e titulada com  $\text{Ce}^{4+}$  0,0800 mol  $\text{L}^{-1}$ . O  $\text{pH}$  da solução é mantido em 1,00 durante a titulação; o potencial formal do sistema cério é 1,44 V.
- \*21-25. A titulação de  $\text{Fe(II)}$  com permanganato gera uma curva de titulação particularmente assimétrica por causa dos diferentes números de elétrons envolvidos nas semi-reações. Considere a titulação de 25,00 mL de  $\text{Fe(II)}$  0,1 mol  $\text{L}^{-1}$  com  $\text{MnO}_4^-$  0,1 mol  $\text{L}^{-1}$ . A concentração de  $\text{H}^+$  é mantida em 1,0 mol  $\text{L}^{-1}$  durante a titulação. Utilize

uma planilha eletrônica de cálculo para gerar uma curva de titulação teórica e gráficos da primeira e segunda derivadas. Os pontos de inflexão obtidos pelo ponto máximo da primeira derivada ou pelo ponto que passa pelo zero na segunda derivada correspondem ao ponto de equivalência? Explique por que sim ou por que não.

\*21-26. A concentração de  $\text{Na}^+$  de uma solução foi determinada por medidas realizadas com um eletrodo seletivo ao íon sódio. O sistema de eletrodos desenvolveu um potencial de  $-0,2331$  V quando imerso em  $10,00$  mL da solução de concentração desconhecida. Após a adição de  $1,00$  mL de  $\text{NaCl}$   $2,00 \times 10^{-2}$  mol  $\text{L}^{-1}$ , o potencial variou para  $-0,1846$  V. Calcule a concentração de  $\text{Na}^+$  na solução original.

21-27. A concentração de  $\text{F}^-$  de uma solução foi determinada por medidas realizadas com um eletrodo de membrana líquida. O sistema de eletrodos desenvolveu um potencial de  $0,4965$  V quando imerso em  $25,00$  mL da solução da amostra e  $0,4117$  V após a adição de  $2,00$  mL de  $\text{NaF}$   $5,45 \times 10^{-2}$  mol  $\text{L}^{-1}$ . Calcule pF para a amostra.

21-28. Um eletrodo seletivo a íon para lítio forneceu os potenciais listados na tabela para as seguintes soluções padrão de  $\text{LiCl}$  e para duas amostras de concentrações desconhecidas.

Solução ( $a_{\text{Li}}$ )	Potencial vs. SCE, mV
$0,100$ mol $\text{L}^{-1}$	+1,0
$0,050$ mol $\text{L}^{-1}$	-30,0
$0,010$ mol $\text{L}^{-1}$	-60,0
$0,001$ mol $\text{L}^{-1}$	-138,0
Amostra 1	-48,5
Amostra 2	-75,3

(a) Desenhe uma curva de calibração com o potencial do eletrodo *versus*  $\log a_{\text{Li}^+}$  e determine se o eletrodo obedece à equação de Nernst.

(b) Utilize um procedimento de linearização baseado em mínimos quadrados para determinar as concentrações das duas amostras.

21-29. Um eletrodo para fluoreto foi empregado para determinar a quantidade de fluoreto em amostras de água potável. Os resultados exibidos na tabela foram obtidos para quatro padrões e duas amostras. A força iônica e o pH foram mantidos constantes.

Solução contendo $\text{F}^-$	Potencial vs. ESC, mV
$5,00 \times 10^{-4}$ mol $\text{L}^{-1}$	0,02
$1,00 \times 10^{-4}$ mol $\text{L}^{-1}$	41,4
$5,00 \times 10^{-5}$ mol $\text{L}^{-1}$	61,5
$1,00 \times 10^{-5}$ mol $\text{L}^{-1}$	100,2
Amostra 1	38,9
Amostra 2	55,3

(a) Construa um gráfico da curva de calibração do potencial *versus*  $\log[\text{F}^-]$ . Estabeleça se o sistema de eletrodos apresenta uma resposta nernstiana.

(b) Determine as concentrações desconhecidas de  $\text{F}^-$  nas duas amostras por meio de um procedimento de linearização por mínimos quadrados.

21-30. **Problema Desafiador.** Em trabalho recente, Ceresa, Pretsch e Bakker<sup>14</sup> investigaram três eletrodos seletivos a íons (ESIs) para a determinação da concentração de cálcio. Os três eletrodos empregaram a mesma membrana, porém diferiram na composição da solução interna. O eletrodo 1 era um ESI com uma solução de  $\text{CaCl}_2$   $1,00 \times 10^{-3}$  mol  $\text{L}^{-1}$  e  $0,10$  mol  $\text{L}^{-1}$  de  $\text{NaCl}$ . O eletrodo 2 (baixa atividade de  $\text{Ca}^{2+}$ ) tinha uma solução interna contendo a mesma concentração analítica de  $\text{CaCl}_2$ , mas com EDTA  $5,0 \times 10^{-2}$  mol  $\text{L}^{-1}$  com pH ajustado para 9,0 com  $\text{NaOH}$   $6,0 \times 10^{-2}$  mol  $\text{L}^{-1}$ . O eletrodo 3 (alta atividade de  $\text{Ca}^{2+}$ ) tinha uma solução interna de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$   $1,00$  mol  $\text{L}^{-1}$ .

(a) Determine a concentração de  $\text{Ca}^{2+}$  na solução interna do eletrodo 2.

(b) Estabeleça a força iônica da solução do eletrodo 2.

(c) Utilize a equação de Debye-Hückel e determine a atividade do  $\text{Ca}^{2+}$  no eletrodo 2. Empregue  $0,6$  nm para o valor de  $\alpha_X$  para o  $\text{Ca}^{2+}$ .

(d) O eletrodo 1 foi utilizado em uma célula com um eletrodo de calomelano saturado para medir soluções padrão de cálcio com atividades variando de  $0,001$  mol  $\text{L}^{-1}$  a  $1,00 \times 10^{-9}$  mol  $\text{L}^{-1}$ . Os seguintes dados foram obtidos.

Atividade de $\text{Ca}^{2+}$ , mol $\text{L}^{-1}$	Potencial da Célula, mV
$1,0 \times 10^{-3}$	93
$1,0 \times 10^{-4}$	73
$1,0 \times 10^{-5}$	37
$1,0 \times 10^{-6}$	2
$1,0 \times 10^{-7}$	-23
$1,0 \times 10^{-8}$	-51
$1,0 \times 10^{-9}$	-55

<sup>14</sup>A. Ceresa, E. Pretsch e E. Bakker, *Anal. Chem.*, v. 72, p. 2054, 2000.

Construa um gráfico do potencial da célula *versus* pCa e determine o valor de pCa onde o gráfico desvia significativamente da linearidade. Para a porção linear, estipule a inclinação e o intercepto do gráfico. O gráfico obedece à Equação 21-24, como esperado?

- (e) Para o eletrodo 2, os seguintes resultados foram obtidos.

Atividade de $\text{Ca}^{2+}$ $\text{mol L}^{-1}$	Potencial da Célula, V
$1,0 \times 10^{-3}$	228
$1,0 \times 10^{-4}$	190
$1,0 \times 10^{-5}$	165
$1,0 \times 10^{-6}$	139
$5,6 \times 10^{-7}$	105
$3,2 \times 10^{-7}$	63
$1,8 \times 10^{-7}$	36
$1,0 \times 10^{-7}$	23
$1,0 \times 10^{-8}$	18
$1,0 \times 10^{-9}$	17

Novamente, construa um gráfico do potencial *versus* pCa e estabeleça a faixa de linearidade para o eletrodo 2. Determine a inclinação e o intercepto para a porção linear. Esse eletrodo obedece à Equação 21-24 para atividades mais elevadas de  $\text{Ca}^{2+}$ ?

- (f) Diz-se que o eletrodo 2 é supernernstiano para as concentrações entre  $10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$  e  $10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ . Por que esse

termo é empregado? Se você tem acesso a uma biblioteca que assine o periódico *Analytical Chemistry* ou se tem acesso ao website do periódico, leia o artigo. Diz-se que esse eletrodo incorpora  $\text{Ca}^{2+}$ . O que isso significa e como pode explicar sua resposta?

- (g) O eletrodo 3 forneceu os seguintes resultados.

Atividade de $\text{Ca}^{2+}$ $\text{mol L}^{-1}$	Potencial da Célula, mV
$1,0 \times 10^{-3}$	175
$1,0 \times 10^{-4}$	150
$1,0 \times 10^{-5}$	123
$1,0 \times 10^{-6}$	88
$1,0 \times 10^{-7}$	75
$1,0 \times 10^{-8}$	72
$1,0 \times 10^{-9}$	71

Construa o gráfico do potencial *versus* pCa e estipule a faixa de linearidade. Novamente, determine a inclinação e o intercepto. Esse eletrodo obedece à Equação 21-24?

- (h) Diz-se que o eletrodo 3 libera  $\text{Ca}^{2+}$ . A partir do artigo, explique esse termo e descreva como isso pode justificar a resposta.
- (i) O artigo fornece alguma explicação alternativa para os resultados experimentais obtidos? Em caso afirmativo, descreva essas alternativas.

# CAPÍTULO 22

## Eletrólise Completa:<sup>1</sup> Eletrogravimetria e Coulometria

A eletrólise é amplamente utilizada comercialmente para produzir coberturas metálicas atraentes para objetos como: pára-choques de caminhões, que são recobertos com cromo; e talheres, que normalmente são recobertos com prata e jóias, que podem ser recobertas com vários metais preciosos. Outro exemplo de um material recoberto eletroliticamente é o Oscar, que é oferecido aos premiados pela Academia de Cinema de Hollywood. Cada Oscar mede cerca de 35 cm, não incluída a base, e pesa 3,8 kg. A estatueta é feita à mão em brintânio, uma liga feita de estanho, cobre e antimônio, em um molde de aço. Então o molde é eletroliticamente recoberto com cobre. O recobrimento eletrolítico com níquel é aplicado para selar os poros do metal. Depois a estatueta recebe um banho de prata, que adere muito bem ao ouro. Finalmente, após o polimento, a estatueta é recoberta eletroliticamente com ouro 24 quilates e depois recebe um acabamento com uma laca. A quantidade de ouro depositada no Oscar poderia ser determinada pesando-se a estatueta antes e após a etapa final de eletrólise. Essa técnica, chamada eletrogravimetria, é um dos tópicos deste capítulo. Alternativamente, a corrente gerada durante o processo de recobrimento eletrolítico poderia ser integrada para se determinar a quantidade total de carga requerida para recobrir eletroliticamente o Oscar. Então, o número de mols de elétrons necessário poderia ser empregado para calcular a massa de ouro depositada. Esse método, conhecido como coulometria, também é um dos assuntos deste capítulo.

Neste capítulo descrevemos dois métodos eletroanalíticos quantitativos: eletrogravimetria e coulometria.<sup>2</sup> Em contraste aos métodos potenciométricos descritos nos Capítulos 18 a 21, os métodos aqui apresentados são eletrolíticos, com uma corrente líquida e uma reação líquida de célula. A eletrogravimetria e a coulometria são métodos correlatos nos quais a eletrólise é realizada por um tempo suficiente para assegurar a oxidação ou redução completa do analito a um produto de composição conhecida. Na eletrogravimetria, o objetivo consiste em se determinar a quantidade de analito presente por meio da sua conversão eletrolítica a um produto que é pesado na forma de um depósito sobre um dos eletrodos. Em procedimentos coulométricos, estabelecemos a quantidade de analito pela medida da quantidade de carga elétrica necessária para convertê-lo completamente a um dado produto.

► Frequentemente, a eletrogravimetria e a coulometria podem exibir exatidões na faixa de poucas partes por mil.

<sup>1</sup>NRT: A expressão “eletrólise completa” é aqui utilizada no lugar da expressão inglesa *bulk electrolysis* para designar os métodos eletroquímicos nos quais a eletrólise é empregada para converter quantitativamente todo o analito presente na amostra em uma espécie que pode ser pesada (eletrogravimetria) ou aqueles (coulometria), nos quais um reagente é gerado de acordo com a relação estequiométrica entre o número de elétrons empregados no processo eletrolítico e o número de mols do analito. De modo alternativo, um reagente pode ser gerado para se combinar com toda a quantidade de analito presente na amostra.

A palavra “completa” refere-se, normalmente, a uma redução a  $10^{-4}$  da concentração inicial da espécie.

<sup>2</sup>Para informações adicionais a respeito dos métodos contidos neste capítulo, veja A. J. Bard e L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, 2. ed., Capítulo 11, Nova York: Wiley, 2001; J. A. Dean, *Analytical Chemistry Handbook*, Seção 14, p. 14, 93-14, 133, Nova York: McGraw-Hill, 1995.

A eletrogravimetria e a coulometria são moderadamente sensíveis e estão entre as técnicas mais exatas e precisas disponíveis aos químicos. Assim como as técnicas gravimétricas discutidas no Capítulo 12, a eletrogravimetria não requer calibrações preliminares contra padrões químicos porque a relação funcional entre a grandeza medida e a concentração do analito pode ser estipulada a partir da teoria e dados de massa atômica.

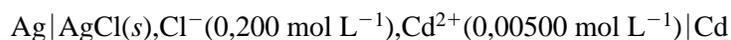
Uma vez que esse tópico ainda não foi discutido, ou seja, o que ocorre quando a corrente está presente em uma célula eletroquímica, iniciaremos com uma discussão a esse respeito. Os métodos eletrolíticos quantitativos são apresentados com algum detalhe. Os métodos voltamétricos descritos no Capítulo 23 também requerem uma corrente líquida na célula, mas empregam eletrodos com áreas muito inferiores de forma que não ocorram variações da concentração total em solução.

◀ André Marie Ampère (1775-1836), um matemático e físico francês, foi o primeiro a aplicar a matemática no estudo da corrente elétrica. Consiste com a definição de cargas positivas e negativas de Benjamin Franklin, Ampère definiu uma corrente positiva como sendo o sentido do fluxo de cargas positivas. Embora saibamos hoje em dia que elétrons negativos carregam corrente em metais, a definição de Ampère sobreviveu até os dias atuais. A unidade de corrente, o ampère, foi assim nomeada em sua homenagem.

## 22A O EFEITO DA CORRENTE NO POTENCIAL DA CÉLULA

Quando existe uma corrente líquida em uma célula eletroquímica, o potencial medido entre os dois eletrodos não corresponde mais simplesmente à diferença entre os dois potenciais de eletrodo, da maneira como calculado pela equação de Nernst. Dois fenômenos adicionais, a **queda IR** e a **polarização**, devem ser considerados quando uma corrente se faz presente. Por causa desses fenômenos, potenciais superiores aos potenciais termodinâmicos são necessários para operar uma célula eletrolítica. Quando presentes em uma célula galvânica, a queda IR e a polarização resultam no desenvolvimento de potenciais menores que aqueles previstos.

Vamos examinar esses dois fenômenos detalhadamente. Como exemplo, considere a seguinte célula eletrolítica para a determinação de cádmio(II) em soluções de ácido clorídrico por eletrogravimetria ou coulometria:



Células similares podem ser utilizadas para determinar Cu(II) e Zn(II) em soluções ácidas. Nessa célula, o eletrodo do lado direito é um eletrodo de metal que foi recoberto com uma camada de cádmio. Como este é o eletrodo no qual ocorre a redução de íons  $\text{Cd}^{2+}$ , esse **eletrodo de trabalho** funciona como cátodo. À esquerda encontra-se o eletrodo de prata/cloreto de prata cujo potencial de eletrodo se mantém mais ou menos constante durante a análise. O eletrodo da esquerda é, portanto, o **eletrodo de referência**. Observe que este é um exemplo de uma célula sem junção líquida. Como mostrado no Exemplo 22-1, essa célula, da maneira como escrita, tem um potencial termodinâmico de  $-0,734\text{ V}$ . Aqui o sinal negativo da célula indica que a reação espontânea *não* é a redução do  $\text{Cd}^{2+}$ , à direita, nem a oxidação de Ag, à esquerda. Para reduzir  $\text{Cd}^{2+}$  a Cd, precisamos construir uma célula eletrolítica e *aplicar* um potencial um pouco mais negativo que  $-0,734\text{ V}$ . Essa célula pode ser vista na Figura 22-1a. Com essa célula, forçamos o eletrodo de Cd a se tornar o cátodo para que a reação líquida mostrada na Equação 22-1 ocorra na direção da esquerda para a direita.

**Corrente** é a grandeza do fluxo de carga em um circuito ou solução. Um ampère de corrente refere-se a um fluxo de carga de um coulomb por segundo ( $1\text{ A} = 1\text{ C s}^{-1}$ ). **Voltagem**, a diferença de potencial elétrico, é a energia potencial que resulta da separação das cargas. Um volt de potencial elétrico resulta quando um joule de energia potencial é requerido para separar um coulomb de cargas ( $1\text{ V} = 1\text{ J}^{-1}$ ).



Observe que essa célula é reversível; assim, na ausência da fonte de voltagem externa exposta na figura, a reação espontânea da célula é aquela da direita para a esquerda, no sentido da oxidação do  $\text{Cd}(s)$  para  $\text{Cd}^{2+}$ .

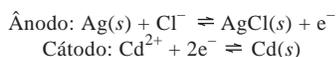
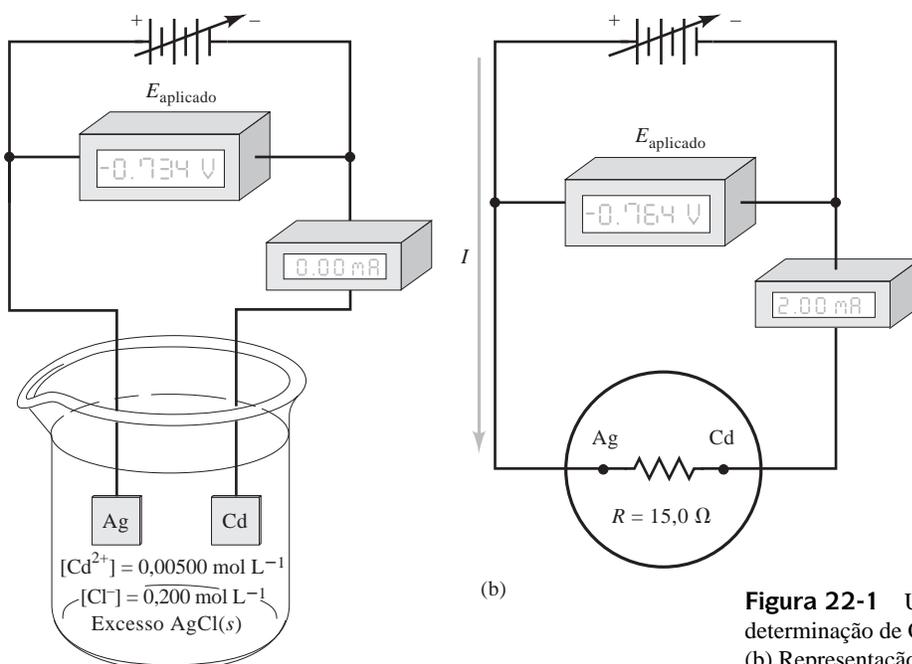
Se permitirmos que a reação espontânea ocorra promovendo um curto-circuito na célula galvânica, o eletrodo de Cd se torna o anodo.

### 22A-1 Potencial Ôhmico; Queda $IR$

Células eletroquímicas, como os condutores metálicos, resistem à passagem de carga. A lei de Ohm descreve o efeito dessa resistência na grandeza da corrente na célula. O produto da resistência  $R$  de uma célula em ohms ( $\Omega$ ) pela corrente  $I$  em ampères (A) é chamado potencial ôhmico ou queda  $IR$  da célula. Na Figura 22-1b, empregamos um resistor  $R$  para representar a resistência da célula na Figura 22-1a. Para gerar uma corrente de  $I$  ampères nessa célula, precisamos aplicar um potencial que seja  $IR$  mais negativo que o potencial termodinâmico da célula,  $E_{\text{célula}} = E_{\text{direita}} - E_{\text{esquerda}}$ . Isto é,

$$E_{\text{aplicado}} = E_{\text{célula}} - IR \quad (22-2)$$

Normalmente tentamos minimizar a queda  $IR$  empregando uma célula com resistência muito pequena (força iônica elevada) ou pelo uso de uma **célula de três eletrodos** especial (veja a Seção 22C-2), na qual a corrente passa entre o eletrodo de trabalho e um **eletrodo auxiliar**, ou **contra-eletrodo**. Com esse arranjo, apenas uma corrente muito pequena passará entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência, o que minimiza a queda  $IR$ .

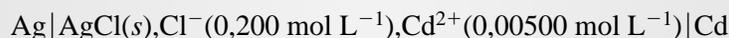


(a)

**Figura 22-1** Uma célula eletrolítica para a determinação de  $\text{Cd}^{2+}$ . (a) Corrente = 0,00 mA. (b) Representação esquemática da célula (a) com uma resistência interna da célula representada por um resistor de  $15,0 \Omega$  e  $E_{\text{aplicado}}$  aumentado para gerar uma corrente de 2,00 mA.

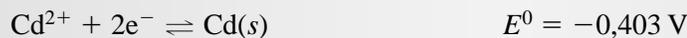
### EXEMPLO 22-1

A célula mostrada a seguir foi utilizada na determinação de cádmio na presença de íons cloreto tanto por eletrogravimetria quanto por coulometria



Calcule o potencial que (a) precisa ser aplicado para prevenir que a corrente se desenvolva na célula quando os dois eletrodos forem conectados e aquele que (b) precisa ser aplicado para provocar o desenvolvimento de uma corrente eletrolítica de 2,00 mA. Considere que a resistência interna da célula seja 15,0  $\Omega$ .

(a) No Apêndice 5, encontramos os seguintes potenciais padrão de redução:



O potencial do eletrodo de cádmio é

$$E_{\text{direita}} = -0,403 - \frac{0,0592}{2} \log \frac{1}{0,00500} = -0,471 \text{ V}$$

e para o eletrodo de prata é

$$E_{\text{esquerda}} = 0,222 - 0,0592 \log (0,200) = 0,263 \text{ V}$$

Visto que a corrente deve ser igual a 0,00 mA, da Equação 22-2 descobrimos que,

$$\begin{aligned} E_{\text{aplicado}} &= E_{\text{célula}} = E_{\text{direita}} - E_{\text{esquerda}} \\ &= -0,471 - 0,263 = -0,734 \text{ V} \end{aligned}$$

Uma vez mais, para prevenir a passagem de corrente nessa célula, precisamos aplicar uma voltagem de  $-0,734 \text{ V}$ , como mostrado na Figura 22-1a. Note que para obter uma corrente de 0,00 mA, a voltagem aplicada precisa ser exatamente equivalente ao potencial da célula. Esta é a base para uma medida do potencial da célula galvânica feita de forma comparativa de nulo, com uma elevada precisão. Empregamos uma fonte de voltagem padrão variável para gerar a voltagem aplicada e ajustamos sua saída até que a corrente de 0,00 mA seja obtida. Nesse *ponto de nulo*, a voltagem padrão é lida no voltímetro para obter o valor do  $E_{\text{célula}}$ . Dado que não há corrente no ponto de nulo, esse tipo de medida de voltagem previne o erro de carga discutido na Seção 21E.

(b) Para calcular o potencial aplicado necessário para desenvolver uma corrente de 2,00 mA, ou  $2,00 \times 10^{-3} \text{ A}$ , substituímos na Equação 22-2 para dar

$$\begin{aligned} E_{\text{aplicado}} &= E_{\text{célula}} - IR \\ &= -0,734 - 2,00 \times 10^{-3} \text{ A} \times 15 \Omega \\ &= -0,734 - 0,030 = -0,764 \text{ V} \end{aligned}$$

Assim, para obter uma corrente de 2,00 mA como na Figura 22-1b, é necessário um potencial aplicado de  $-0,764 \text{ V}$ .

**Corrente contínua (cc)** é a corrente que está sempre em uma direção; é unidirecional. A direção da **corrente alternada (ca)** se inverte periodicamente. Também podemos falar de fontes de voltagem que são unidirecionais (cc) ou de polaridade alternada (ca). Os termos ca e cc também são empregados para descrever fontes de energia, circuitos e componentes projetados para operação alternada ou unipolar, respectivamente. Frequentemente, às fontes de voltagem cc são dados os símbolos com as polaridades + e – indicadas, como mostrado na Figura 22-1. Uma seta através da bateria indica que a fonte de voltagem é variável e pode ser controlada de forma a se obter diversos valores de vcc.

## 22A-2 Efeitos de Polarização

Se resolvermos a Equação 22-2 em termos da corrente  $I$ , obtemos

$$I = \frac{E_{\text{célula}} - E_{\text{aplicado}}}{R} = -\frac{E_{\text{aplicado}}}{R} + \frac{E_{\text{célula}}}{R} \quad (22-3)$$

Note que um gráfico da corrente em uma célula eletrolítica *versus* o potencial aplicado deve ser uma linha reta com uma inclinação igual ao recíproco negativo da resistência,  $-1/R$ , e um intercepto igual a  $E_{\text{célula}}/R$ .

Como pode ser visto na Figura 22-2, o gráfico é linear para correntes baixas. Nesse experimento, as medições foram feitas em um tempo suficientemente curto para que nenhum dos potenciais de eletrodo variasse significativamente como consequência da reação eletrolítica. À medida que a voltagem aplicada aumenta, a corrente finalmente começa a se desviar da linearidade.

A **polarização** é o desvio do potencial do eletrodo de seu valor teórico com base na equação de Nernst sob a passagem de corrente. A **sobrevoltagem** é a diferença de potencial entre o potencial teórico da célula da Equação 22-2 e do potencial verdadeiro da célula a um determinado nível de corrente.

O termo polarização refere-se ao desvio do potencial de eletrodo do valor previsto pela equação de Nernst sob a passagem de corrente. As células que apresentam comportamentos não-lineares sob correntes elevadas exibem polarização e o grau de polarização é dado por uma **sobrevoltagem**, ou **sobrepotencial**, o qual é simbolizado por  $\Pi$  na figura. Observe que a polarização requer a aplicação de um potencial maior que o valor teórico para fornecer uma corrente de grandeza esperada. Assim, o sobrepotencial requerido para alcançar uma corrente de 7,00 mA na célula eletrolítica da Figura 22-2 é de cerca de -0,23 V. Então, para uma célula eletrolítica afetada pela sobrevoltagem, a Equação 22-2 torna-se

$$E_{\text{aplicado}} = E_{\text{célula}} - IR - \Pi \quad (22-4)$$

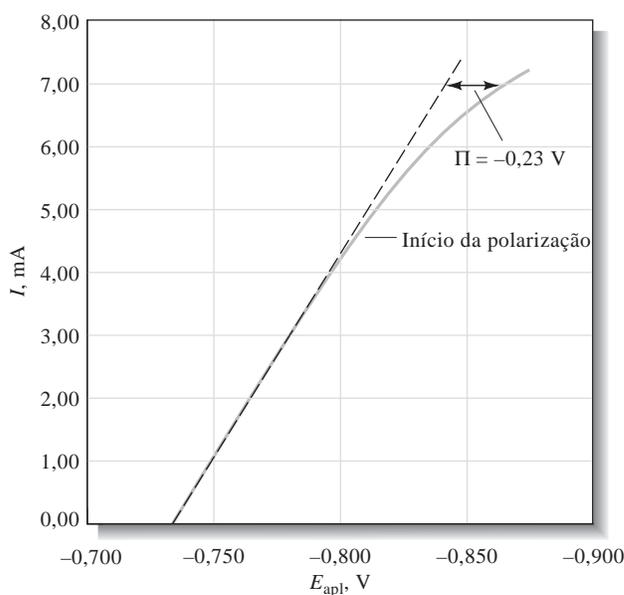
► Fatores que influenciam a polarização incluem (1) tamanho, forma e composição do eletrodo; (2) composição da solução eletrolítica; (3) temperatura e velocidade de agitação; (4) nível de corrente; e (5) estado físico da espécie envolvida na reação da célula.

A **transferência de massa** é o movimento de material, por exemplo, de íons, de um lugar para outro.

trodo pode ter lugar apenas na região de interface localizada imediatamente adjacente à superfície do eletrodo; essa região é apenas uma fração de um nanômetro em espessura e contém um número limitado de íons ou moléculas reativas. Para que exista uma corrente estável em uma célula, a região de interface precisa ser continuamente reabastecida com o reagente a partir do seio da solução.

#### Polarização de Concentração

A polarização de concentração ocorre por causa da velocidade finita de transferência de massa da solução para a superfície do eletrodo. A transferência de elétrons entre uma espécie reativa em uma solução e um eletrodo



**Figura 22-2** Curva experimental corrente/voltagem para a operação da célula mostrada na Figura 22-1. A linha pontilhada representa a curva teórica considerando a inexistência de polarização. A sobrevoltagem  $\Pi$  é a diferença de potencial entre as curvas teórica e a experimental.

Isto é, à medida que íons ou moléculas do reagente são consumidos na reação eletroquímica, mais material precisa ser transportado para a camada da superfície a uma velocidade que seja suficiente para manter a corrente. Por exemplo, para se ter uma corrente de 2,0 mA na célula descrita na Figura 22-1b, é necessário transportar íons cádmio para a superfície do cátodo a uma velocidade de cerca de  $1 \times 10^{-8}$  mol/s ou  $6 \times 10^{15}$  íons cádmio por segundo. De maneira similar, íons prata precisam ser removidos da superfície do ânodo a uma velocidade de  $2 \times 10^{-8}$  mol/s.<sup>3</sup>

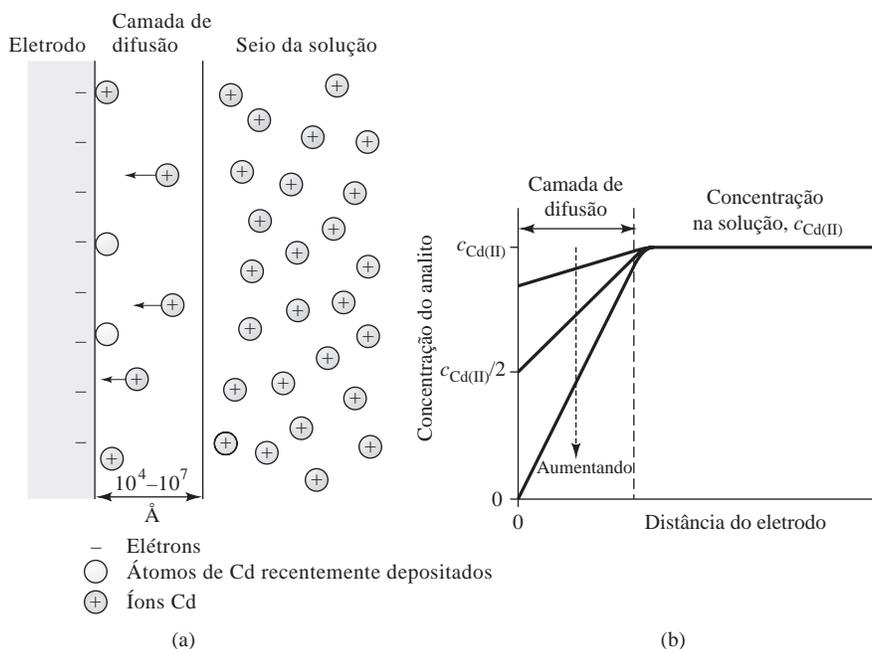
A polarização de concentração ocorre quando as espécies reagentes não chegam à superfície do eletrodo ou quando as espécies produzidas não deixam a superfície do eletrodo de maneira suficientemente rápida para manter a corrente desejada. Quando isso acontece, a corrente é limitada a valores menores que os previstos pela Equação 22-2.

Reagentes são transportados para a superfície de um eletrodo por três mecanismos: (1) difusão, (2) migração e (3) convecção. Os produtos são removidos da superfície do eletrodo das mesmas maneiras.

◀ Reagentes são transportados para o eletrodo e os produtos são transportados para longe do eletrodo por (1) difusão, (2) migração e (3) convecção.

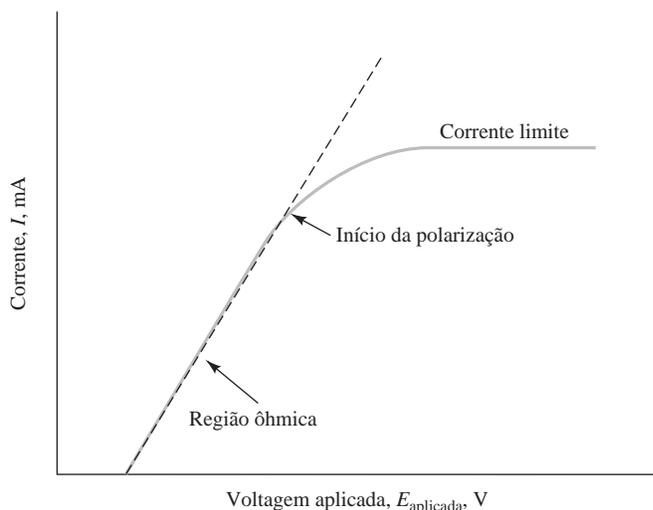
**Difusão** Quando há uma diferença de concentração entre duas regiões de uma solução, os íons ou as moléculas movem-se a partir da região mais concentrada para a região mais diluída. Esse processo é chamado **difusão** e leva, em última instância, ao desaparecimento do gradiente de concentração. A velocidade de difusão é diretamente proporcional à diferença de concentração. Por exemplo, quando íons cádmio são depositados em um eletrodo de cádmio, como ilustrado na Figura 22-3a, a concentração de  $\text{Cd}^{2+}$  na superfície do eletrodo  $[\text{Cd}^{2+}]_0$  torna-se menor que aquela do seio da solução. A diferença entre a concentração na superfície e a concentração na solução,  $[\text{Cd}^{2+}]$ , cria um *gradiente de concentração* que provoca a difusão dos íons cádmio do seio da solução para a camada da superfície próxima ao eletrodo (ver Figura 22-3b).

**Difusão** é o movimento de uma espécie sob a influência de um gradiente de concentração. É o processo que provoca o movimento de íons ou moléculas de uma parte mais concentrada da solução para uma região mais diluída.



**Figura 22-3** Diagrama representativo (a) e gráfico da concentração *versus* distância (b) mostrando variações na concentração na superfície de um eletrodo de cádmio. À medida que íons  $\text{Cd}^{2+}$  são reduzidos a átomos de Cd na superfície do eletrodo, a concentração de íons  $\text{Cd}^{2+}$  na superfície torna-se menor que aquela no seio da solução. Então os íons difundem da solução para a superfície como resultado do gradiente de concentração. Quanto maior a corrente, maior o gradiente de concentração, até que a concentração na superfície caia a zero, seu menor valor possível. Nesse ponto, a máxima corrente possível, chamada corrente limite, é obtida.

<sup>3</sup>Para mais detalhes, veja D. A. Skoog, F. J. Holler e T. A. Nieman, *Principles of Instrumental Analysis*, 5. ed. Belmont, CA, Brooks/Cole/Thomson, p. 622-623, 1998.



**Figura 22-4** Curva corrente-potencial para uma eletrólise mostrando a região linear ou ôhmica, o início da polarização e o platô da corrente limite. Na região da corrente limite, diz-se que o eletrodo está completamente polarizado, uma vez que seu potencial pode variar amplamente sem afetar a corrente.

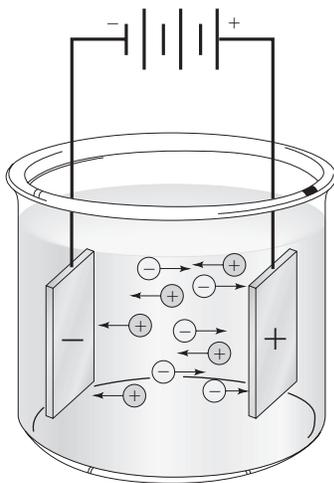
A velocidade de difusão é dada por

$$\text{velocidade de difusão para a superfície do cátodo} = k'([Cd^{2+}] - [Cd^{2+}]_0) \quad (22-5)$$

na qual  $[Cd^{2+}]$  é a concentração do reagente no seio da solução,  $[Cd^{2+}]_0$  é sua concentração de equilíbrio na superfície do eletrodo e  $k'$  é uma constante de proporcionalidade ou velocidade. O valor de  $[Cd^{2+}]_0$  a qualquer instante é dado pelo potencial do eletrodo e pode ser calculado pela equação de Nernst. Neste exemplo, encontramos a concentração de íons cádmio na superfície do eletrodo a partir da relação

$$E_{\text{cátodo}} = E_{Cd^{2+}/Cd}^0 - \frac{0,0592}{2} \log \frac{1}{[Cd^{2+}]_0}$$

A **migração** envolve o movimento de íons por meio de uma solução como resultado da atração eletrostática entre estes e os eletrodos.



**Figura 22-5** O movimento de íons ao longo de uma solução em razão da atração eletrostática entre os íons e os eletrodos é chamado migração.

em que  $E_{\text{cátodo}}$  é o potencial aplicado ao cátodo. À medida que o potencial aplicado se torna mais e mais negativo,  $[Cd^{2+}]_0$  passa a ser cada vez menor. O resultado é que a velocidade de difusão e a corrente tornam-se correspondentemente maiores até que a concentração na superfície caia a zero e a corrente máxima, ou **corrente limite**, é atingida, como ilustrado na Figura 22-4.

**Migração** O processo eletrostático por meio do qual os íons se movem sob a influência de um campo elétrico é chamado **migração**. Esse processo, representado de maneira esquemática na Figura 22-5, é a principal causa da transferência de massa no seio da solução de uma célula. A velocidade na qual os íons migram para a superfície do eletrodo ou para longe dela geralmente sobe à medida que o potencial do eletrodo aumenta. Esse movimento de cargas constitui-se em uma corrente, que também se eleva com o potencial. A migração faz que os ânions sejam atraídos para o eletrodo positivo e os cátions para o eletrodo negativo. A migração de espécies do analito é indesejável na maioria dos processos eletroquímicos. Queremos reduzir os ânions, bem como os cátions, em um eletrodo de polaridade negativa e oxidar os cátions, assim como os ânions, em um eletrodo positivo. A migração de espécies do analito pode ser minimizada pelo uso de elevadas concentrações de um eletrólito inerte, denominado **eletrólito de suporte**,

presente na célula. Então a corrente na célula ocorre principalmente em razão das cargas transportadas pelos íons do eletrólito de suporte. O eletrólito de suporte também serve para reduzir a resistência da célula, que diminui a queda  $IR$ .

**Convecção** Reagentes podem ser transferidos para ou de um eletrodo por um processo mecânico. A **convecção forçada**, por exemplo, a agitação, tende a reduzir a espessura da camada de difusão na superfície de um eletrodo e, portanto, a diminuir a polarização de concentração. A **convecção natural** resultante de diferenças de temperatura ou densidade também contribui para o transporte de moléculas e íons da solução para o eletrodo e vice-versa.

**Convecção** é o transporte de íons ou moléculas por meio de uma solução como resultado da agitação, vibração ou de gradientes de temperatura.

**A Importância da Polarização de Concentração** Como observado anteriormente, a polarização de concentração ocorre quando os efeitos de difusão, migração e convecção são insuficientes para transportar um reagente para a superfície de um eletrodo, ou removê-lo dali, a uma velocidade que produza uma corrente de grandeza dada pela Equação 22-2. A polarização de concentração requer que sejam aplicados potenciais maiores que aqueles calculados a partir dessa equação, para manter uma determinada corrente em uma célula eletrolítica (ver Figura 22-2). De maneira similar, o fenômeno faz com que o potencial de uma célula galvânica seja menor que o valor previsto com base no potencial teórico e da queda  $IR$ .

◀ As variáveis experimentais que influenciam o grau da polarização de concentração são: (1) concentração do reagente, (2) concentração total do eletrólito, (3) agitação mecânica e (4) tamanho do eletrodo.

A polarização de concentração é importante em vários métodos eletroanalíticos. Em algumas aplicações, seus efeitos são indesejáveis e existem etapas destinadas à sua eliminação. Em outras, ela é essencial ao método analítico e as condições são ajustadas para garantir sua ocorrência.

#### *Polarização Cinética*

Na polarização cinética, a grandeza da corrente é limitada pela velocidade de uma ou das duas reações do eletrodo – isto é, a velocidade de transferência de elétrons entre os reagentes e o eletrodo. Para contrabalançar a polarização cinética, um potencial adicional, ou sobrevoltagem, é requerido para superar a energia de ativação da semi-reação.

◀ Em uma célula cineticamente polarizada, a corrente é controlada pela velocidade de transferência de elétrons em vez da velocidade de transporte de massa.

A polarização cinética é mais pronunciada para os processos de eletrodo que geram produtos gasosos, porque a cinética de processos de evolução de gases é complexa e freqüentemente lenta. A polarização cinética pode ser desprezível para as reações que envolvam a deposição de metais tais como Cu, Ag, Zn, Cd e Hg. Também pode ser significativa, entretanto, para as reações envolvendo metais de transição, como Fe, Cr, Ni e Co. Normalmente, os efeitos cinéticos diminuem com o aumento da temperatura e com a diminuição da densidade de corrente. Esses efeitos também dependem da composição do eletrodo e são mais pronunciados com metais mais moles, como chumbo, zinco e, particularmente, o mercúrio. A grandeza dos efeitos de sobrevoltagem não pode ser prevista a partir da teoria atual e sim apenas estimada a partir de informações empíricas contidas na literatura.<sup>4</sup> Assim como a queda  $IR$ , os efeitos da sobrevoltagem requerem a aplicação de voltagens superiores àquelas calculadas para operar uma célula eletrolítica a uma determinada corrente. A polarização cinética também faz que o potencial de uma célula galvânica seja menor que aquele calculado a partir da equação de Nernst e da queda  $IR$  (ver Equação 22-2).

A **densidade de corrente** é a corrente por unidade de área superficial de um eletrodo ( $A/cm^2$ ).

**Polarização cinética** é mais comumente encontrada quando o reagente ou produto de uma célula eletroquímica for um gás.

<sup>4</sup>Dados a respeito de sobrevoltagem para várias espécies gasosas em diferentes superfícies de eletrodo foram compilados em J. A. Dean, *Analytical Chemistry Handbook*, Seção 14. p. 14, 96-14, 97. Nova York: Mc Graw-Hill, 1995.

As sobrevoltagens associadas à formação de hidrogênio e oxigênio são, geralmente, de 1 V ou mais e são bastante importantes, pois essas moléculas são produzidas, freqüentemente, por intermédio de reações eletroquímicas. A elevada sobrevoltagem do hidrogênio em relação aos metais, como cobre, zinco, chumbo e mercúrio, é especialmente interessante. Esses metais e vários outros podem, portanto, ser depositados sem interferência da evolução do hidrogênio. Em teoria, não é possível depositar zinco em uma solução aquosa neutra uma vez que o hidrogênio é formado em um potencial que é consideravelmente menor que aquele necessário para a deposição do zinco. De fato, o zinco pode ser depositado em um eletrodo de cobre sem formação significativa de hidrogênio, porque a velocidade na qual o gás é formado tanto no cobre quanto no zinco é desprezível, como evidenciado pela elevada sobrevoltagem associada a esses metais.

### DESTAQUE 22-1

#### Sobrevoltagem e Baterias de Chumbo/Ácido

Se não fosse pela elevada sobrevoltagem do hidrogênio em eletrodos de chumbo e de óxido de chumbo, as baterias de chumbo/ácido encontradas nos automóveis e caminhões (Figura 22D-1) não operariam em virtude da formação de hidrogênio no cátodo tanto durante a etapa de carga quanto durante o uso. Certos metais traço presentes no sistema diminuem essa sobrevoltagem e levam à formação de hidrogênio, o que limita o tempo de vida da bateria. A diferença fundamental entre uma bateria com garantia de 48 meses e uma de 72 meses é a concentração desses metais traço no sistema. A reação global da célula, quando a célula está descarregando, é



A bateria de chumbo/ácido comporta-se como uma célula galvânica durante a descarga e como uma célula eletrolítica quando está sendo carregada. Essas baterias que funcionam como células galvânicas foram utilizadas no passado como fontes de tensão em eletrólise. Nos dias atuais seu emprego foi superado pelas fontes de energia modernas ligadas à rede elétrica.

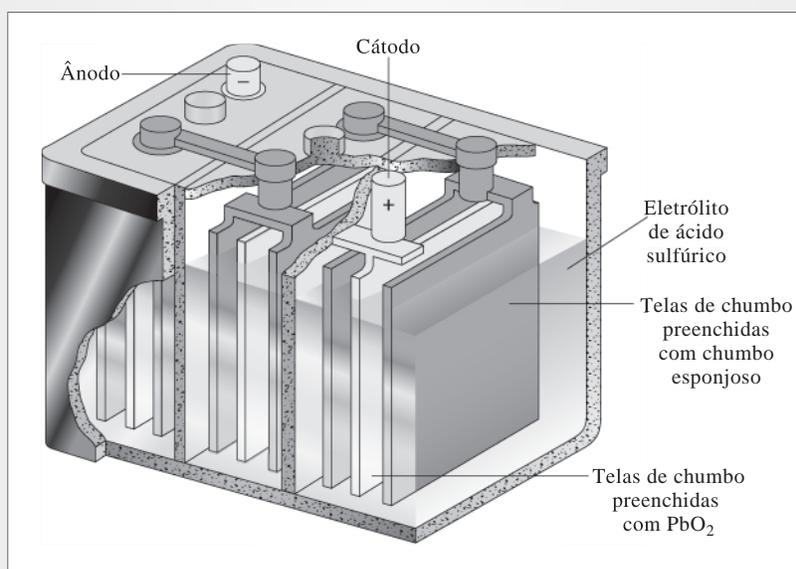


Figura 22D-1 A bateria de chumbo/ácido.

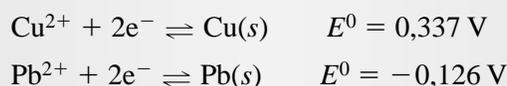
**22B** A SELETIVIDADE DOS MÉTODOS ELETROLÍTICOS

Em princípio, os métodos eletrolíticos oferecem uma forma relativamente seletiva de separar e determinar inúmeras espécies iônicas. A viabilidade dos mesmos e as condições teóricas para o alcance de uma dada separação podem ser obtidas a partir dos potenciais padrão de eletrodo das espécies de interesse, como ilustrado no Exemplo 22-2.

**EXEMPLO 22-2**

Uma separação quantitativa de  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  pela deposição eletrolítica é exequível? Em caso afirmativo, que faixa de potenciais do cátodo, em relação ao eletrodo saturado de calomelano (ESC), poderia ser empregada? Considere que a solução contendo a amostra tem uma concentração inicial de  $0,1000 \text{ mol L}^{-1}$  de cada íon e que a remoção quantitativa de um deles é obtida quando apenas 1 parte em 10.000 permanece em solução (não depositada).

No Apêndice 5, encontramos que



Note que, com base nos potenciais padrão, o cobre começará a depositar em voltagens aplicadas mais positivas que o chumbo. Primeiro calculamos o potencial requerido para reduzir a concentração de  $\text{Cu}^{2+}$  a  $10^{-4}$  de sua concentração original (isto é, a  $1,00 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ). Substituindo na equação de Nernst, obtemos

$$E = 0,337 - \frac{0,0592}{2} \log \frac{1}{1,00 \times 10^{-5}} = 0,189 \text{ V}$$

De maneira similar, podemos determinar o potencial no qual o chumbo começa a se depositar:

$$E = -0,126 - \frac{0,0592}{2} \log \frac{1}{0,1000} = -0,156 \text{ V}$$

Portanto, se o potencial do cátodo for mantido entre 0,189 e  $-0,156 \text{ V}$ , em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio (EPH), podemos obter uma separação quantitativa. Agora podemos converter esses valores a potenciais medidos em relação ao eletrodo saturado de calomelano pela subtração de  $E_{\text{ESC}}$ :

$$E_{\text{célula}} = E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ESC}} = 0,189 - 0,244 = -0,055 \text{ V} \quad \text{para a deposição do Cu}$$

e

$$E_{\text{célula}} = E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ESC}} = -0,156 - 0,244 = -0,400 \text{ V} \quad \text{para a deposição do Pb}$$

Esses resultados indicam que o potencial do cátodo deve ser mantido entre  $-0,055$  e  $-0,400 \text{ V}$ , contra o ESC, para depositar Cu sem que quantidades apreciáveis de Pb sejam depositadas.

Cálculos como os do Exemplo 22-2 permitem-nos encontrar as diferenças em potenciais padrão de eletrodo teoricamente necessárias para determinar um íon sem a interferência do outro. Essas diferenças variam de cerca de  $0,04 \text{ V}$  para íons trivalentes a aproximadamente  $0,24 \text{ V}$  para as espécies iônicas monovalentes.

Esses limites de separação teóricos podem ser obtidos apenas mantendo-se o potencial do eletrodo de trabalho (geralmente o cátodo, no qual o metal se deposita) no nível requerido. Entretanto, o potencial desse eletrodo pode ser controlado apenas pela variação do potencial aplicado à célula. A Equação 22-4 indica que variações no  $E_{\text{aplicado}}$  afetam não apenas o potencial do cátodo, mas também o do ânodo, a queda  $IR$  e o sobrepotencial. Como consequência, a única maneira prática de realizar a separação de espécies cujos potenciais de eletrodo diferem de alguns décimos de um volt é medindo o potencial do cátodo continuamente contra um eletrodo de referência cujo potencial seja conhecido. Então, o potencial de célula aplicado pode ser ajustado para manter o potencial do cátodo em um nível desejado. Uma análise realizada dessa forma é chamada **eletrólise a potencial controlado**. Métodos de potencial controlado são discutidos nas Seções 22C-2 e 22D-4.

## 22C MÉTODOS ELETRÓGRAVIMÉTRICOS

A deposição eletrolítica tem sido empregada por mais de um século na determinação gravimétrica de metais. Na maioria das aplicações, o metal é depositado em um cátodo de platina previamente pesado e o

Um **eletrodo** de trabalho é aquele no qual a reação analítica ocorre.

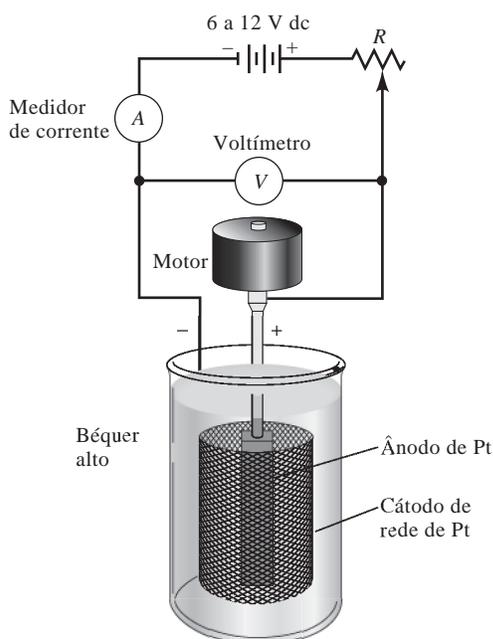
Um **método potenciostático** é um procedimento eletrolítico no qual o potencial no eletrodo de trabalho é mantido em um nível constante contra um eletrodo de referência, como o ESC.

aumento da massa é determinado. Alguns métodos empregam a deposição anódica, por exemplo, a determinação de chumbo como dióxido de chumbo em platina ou cloreto de chumbo em cloreto de prata em prata.

Existem dois tipos gerais de métodos eletrogravimétricos. Em um deles, não é exercido qualquer controle no potencial do eletrodo de trabalho e o potencial de célula aplicado é mantido em um nível mais ou menos constante, o que fornece uma corrente suficientemente alta para completar a eletrólise em um intervalo de tempo razoável. O segundo tipo é um método de potencial controlado, ou **método potenciostático**.

### 22C-1 Eletrogravimetria sem Controle do Potencial

Os procedimentos eletrolíticos nos quais nenhum esforço é realizado no sentido de controlar o potencial do eletrodo de trabalho utilizam equipamentos simples e de baixo custo e requerem pouca atenção do operador. Nesses procedimentos, o potencial aplicado à célula é mantido em um nível mais ou menos constante durante a eletrólise.



#### Instrumentação

Como mostrado na Figura 22-6, o equipamento para a eletrodeposição analítica sem controle do potencial do cátodo consiste em uma célula adequada e uma bateria de corrente contínua de 6 a 12 V. A voltagem aplicada à célula é controlada por um resistor variável,  $R$ . Um medidor de corrente e um voltímetro indicam a corrente aproximada e a tensão aplicada. Para realizar uma eletrólise analítica com esse sistema, a tensão aplicada é ajustada com o potenciômetro  $R$  para fornecer uma corrente de vários décimos de ampère. Então, a voltagem é mantida próxima do nível inicial até que se considere a deposição completa.

**Figura 22-6** Equipamento para a eletrodeposição de metais sem controle do potencial do cátodo. Note que esta é uma célula com dois eletrodos.

### Células de Eletrólise

A Figura 22-6 mostra uma célula típica para a deposição de um metal em um eletrodo sólido. Normalmente, o eletrodo de trabalho tem uma área suficientemente grande na forma de uma rede cilíndrica de platina de 2 ou 3 cm de diâmetro e cerca de 6 cm de comprimento. Os cátodos na forma de redes de platina e de várias ligas também têm sido empregados. Geralmente, como mostrado, o ânodo toma a forma de uma barra de agitação sólida de platina que se localiza dentro do cátodo e é conectada a ele por meio do circuito externo.

### Propriedades Físicas de Precipitados Eletrolíticos

Idealmente, um metal depositado eletroliticamente deve ser fortemente aderente, denso e uniforme, podendo ser lavado, seco e pesado sem perda mecânica ou por reação com o ar atmosférico. Bons depósitos metálicos são finamente granulados e têm um brilho metálico. Precipitados esponjosos, na forma de pó ou flocos, são freqüentemente menos puros e menos aderentes que depósitos finamente granulados.

Os principais fatores que influenciam as características físicas de depósitos são a densidade de corrente, a temperatura e a presença de agentes complexantes. Em geral, os melhores depósitos são formados sob densidades baixas de corrente, tipicamente menores que  $0,1 \text{ mA cm}^{-2}$ . Uma agitação suave normalmente melhora a qualidade do depósito. Os efeitos da temperatura são imprevisíveis e precisam ser determinados empiricamente.

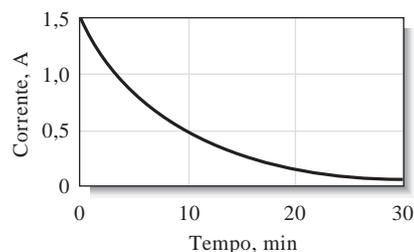
Geralmente, quando os metais são depositados a partir de soluções de complexos metálicos, eles formam filmes mais uniformes e aderentes que quando são depositados a partir de íons simples. Complexos de cianeto e amônia normalmente fornecem os melhores depósitos. As razões para esse efeito não são óbvias.

### Aplicações de Métodos Eletrogravimétricos

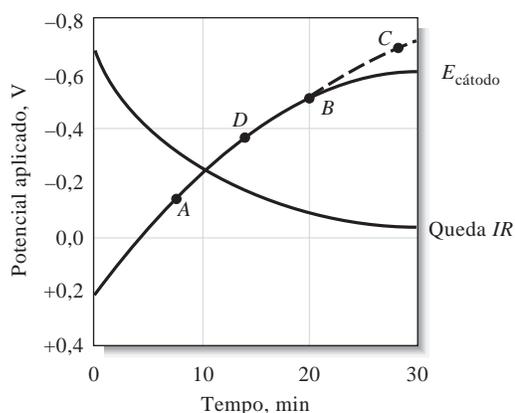
Na prática, a eletrólise sob um potencial de célula constante limita-se à separação de cátions facilmente reduzíveis daqueles que são mais difíceis de ser reduzidos que o íon hidrogênio ou o íon nitrato. A razão para essa limitação é apresentada na Figura 22-7, que mostra as variações de corrente, a queda  $IR$  e o potencial do cátodo durante a eletrólise que ocorre na célula exibida na Figura 22-6. Aqui o analito são os íons  $\text{Cu(II)}$  presentes em uma solução contendo um excesso de ácido sulfúrico ou ácido nítrico. Inicialmente,  $R$  é ajustado de forma que o potencial aplicado à célula seja de cerca de  $-2,5 \text{ V}$ , o qual, conforme se pode ver na Figura 22-7a, leva a correntes de aproximadamente  $1,5 \text{ A}$ . Então, a deposição eletrolítica de cobre se completa sob esse potencial aplicado.

Como mostra a Figura 22-7b, a queda  $IR$  diminui continuamente à medida que a reação ocorre. A razão para esse decréscimo é, principalmente, a polarização de concentração do cátodo, o que limita a velocidade na qual os íons cobre são levados para a superfície do eletrodo e, portanto, a corrente. A partir da Equação 22-4, é evidente que o decréscimo de  $IR$  precisa ser suplantado por um aumento no potencial do cátodo, dado que o potencial da célula é constante.

Finalmente, a diminuição da corrente e o aumento no potencial do cátodo são menores no ponto  $B$ , em razão da



(a)



(b)

**Figura 22-7** (a) Corrente; (b) variações na queda  $IR$  e no potencial do cátodo durante a deposição eletrolítica de cobre sob um potencial de célula aplicado constante. A corrente (a) e a queda  $IR$  (b) diminuem constantemente com o tempo. O potencial do cátodo desloca-se negativamente para compensar a diminuição da queda  $IR$  (b). No ponto  $B$ , o cátodo torna-se despolarizado pela redução dos íons hidrogênio. Metais que se depositam nos pontos  $A$  e  $D$  interferem no cobre por causa da co-deposição. Um metal que se deposita no ponto  $C$  não interfere.

redução dos íons hidrogênio. Como a solução contém grande excesso de ácido, agora a corrente não está mais limitada pela polarização de concentração e a co-deposição de cobre e hidrogênio prossegue simultaneamente até que os íons cobre remanescentes sejam depositados. Nessas condições, diz-se que o cátodo está despolarizado pelos íons hidrogênio.

Considere agora o destino de alguns íons metálicos, como o chumbo(II), que começa a se depositar no ponto A na curva de potencial do cátodo. O chumbo(II) se co-depositaria bem antes de a deposição do cobre se completar e, portanto, deveria interferir na determinação do cobre. Em contraste, um íon metálico como o cobalto(II), que reage em um potencial do cátodo correspondente ao do ponto C mostrado na curva, não deveria interferir porque a despolarização pelo gás hidrogênio previne o cátodo de alcançar este potencial.

A co-deposição do hidrogênio durante a eletrólise freqüentemente leva à formação de depósitos de fraca adesão. Normalmente, eles não são satisfatórios do ponto de vista dos propósitos analíticos. Esse problema pode ser resolvido pela introdução de outra espécie que seja reduzida em um potencial mais negativo que os íons hidrogênio e que não afete de maneira adversa as propriedades físicas do depósito. Um **despolarizador** desse tipo é o íon nitrato. A hidrazina e a hidroxilamina também são comumente empregadas para esse fim.

Um **despolarizador** é uma espécie química facilmente reduzida (ou oxidada). Ele ajuda a manter o potencial do eletrodo de trabalho em um valor relativamente baixo e constante e previne a ocorrência de reações interferentes sob condições mais redutoras ou oxidantes.

Os métodos eletrolíticos desenvolvidos sem controle do potencial do eletrodo, embora limitados pela sua falta de seletividade, têm inúmeras aplicações de importância prática. A Tabela 22-1 lista os elementos comumente determinados por esse tipo de procedimento.

## 22C-2 Eletrogravimetria de Potencial Controlado

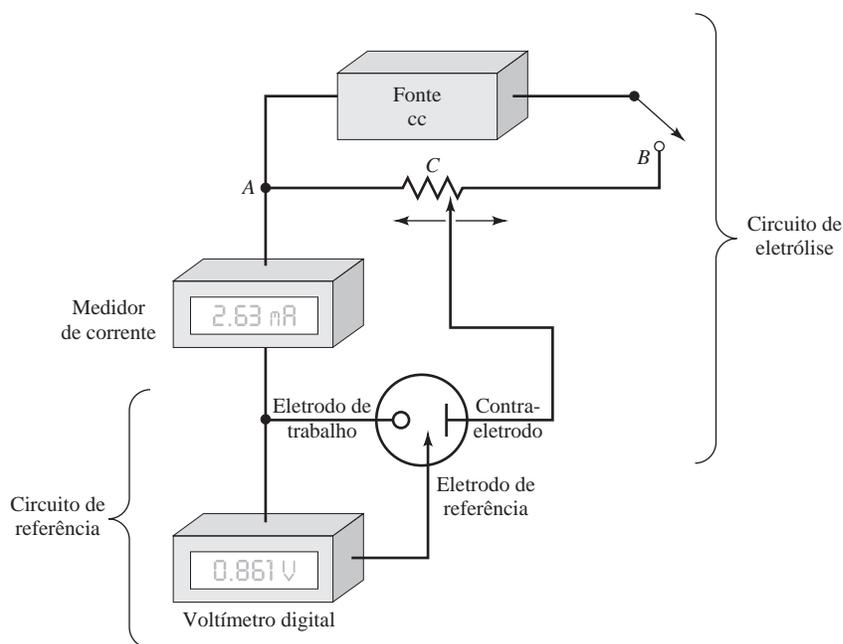
Na discussão que segue, consideramos que o eletrodo de trabalho é um cátodo em que o analito é depositado como um metal. Entretanto, os princípios podem ser estendidos a um eletrodo de trabalho anódico em que são formados depósitos não metálicos. A determinação de  $\text{Br}^-$  pela formação de  $\text{AgBr}$  e de  $\text{Mn}^{2+}$  pela formação de  $\text{MnO}_2$  são exemplos de deposições anódicas.

### Instrumentação

Para separar as espécies com potenciais de eletrodo que diferem apenas por uns poucos décimos de um volt, precisamos empregar uma abordagem mais sofisticada que aquela que descrevemos há pouco. A menos que alguma coisa seja feita, a polarização de concentração que ocorre no cátodo faz que o potencial do eletrodo torne-se tão negativo que a co-deposição de outras espécies presentes se inicie antes de o analito ser completamente depositado (ver Figura 22-7). Um grande deslocamento negativo no potencial do cátodo pode ser evitado pelo uso do sistema de três eletrodos mostrado na Figura 22-8, em vez do sistema de dois eletrodos apresentado na Figura 22-6.

TABELA 22-1

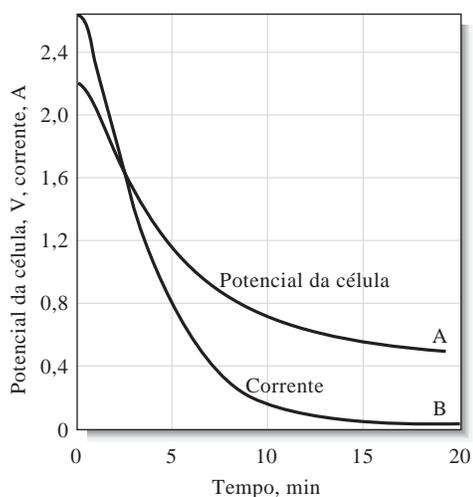
Algumas Aplicações da Eletrogravimetria sem Controle de Potencial				
Analito	Pesado como	Cátodo	Ânodo	Condições
$\text{Ag}^+$	Ag	Pt	Pt	Solução alcalina de $\text{CN}^-$
$\text{Br}^-$	$\text{AgBr}$ (no ânodo)	Pt	Ag	
$\text{Cd}^{2+}$	Cd	Cu em Pt	Pt	Solução alcalina de $\text{CN}^-$
$\text{Cu}^{2+}$	Cu	Pt	Pt	Solução de $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$
$\text{Mn}^{2+}$	$\text{MnO}_2$ (no ânodo)	Pt	Pt placa	Solução de $\text{HCOOH}/\text{HCOONa}$
$\text{Ni}^{2+}$	Ni	Cu em Pt	Pt	Solução amoniacal
$\text{Pb}^{2+}$	$\text{PbO}_2$ (no ânodo)	Pt	Pt	Solução de $\text{HNO}_3$
$\text{Zn}^{2+}$	Zn	Cu em Pt	Pt	Solução de ácido tartárico



**Figura 22-8** Arranjo para eletrólise com potencial controlado. O voltímetro digital monitora o potencial entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência. A tensão aplicada entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletródo varia pelo ajuste do contato do potenciômetro mostrado em C, para manter o eletrodo de trabalho (neste caso o cátodo) sob um potencial constante contra o eletrodo de referência. A corrente no eletrodo de referência permanece essencialmente igual a zero durante todo o tempo. Os potenciostatos modernos são completamente automáticos e normalmente controlados por computador. Os símbolos dos eletrodos mostrados (—○ Trabalho, → Referência, —| Contra) representam as notações correntemente aceitas.

O sistema com potencial controlado exposto na Figura 22-8 é constituído por dois circuitos elétricos independentes que compartilham um eletrodo em comum, o eletrodo de trabalho no qual o analito é depositado. O circuito de eletrólise consiste em uma fonte cc, um potenciômetro (ACB) que permite que a tensão aplicada entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletródo varie continuamente e um medidor de corrente. O circuito de controle consiste no eletrodo de referência (geralmente o ESC), um voltímetro digital de alta resistência e do eletrodo de trabalho. A resistência elétrica do circuito de controle é tão grande que o circuito de eletrólise fornece essencialmente toda a corrente para a eletrólise. O circuito de controle monitora continuamente a voltagem entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência e a mantém sob um valor controlado.

As variações de corrente e do potencial da célula que ocorrem em uma eletrólise a potencial controlado são ilustradas na Figura 22-9. Note que o potencial de célula aplicado tem de decrescer continuamente



**Figura 22-9** Variações no potencial da célula (A) e na corrente (B) durante a deposição de potencial controlado de cobre. O cátodo é mantido a  $-0,36$  V (vs. ESC) durante o experimento. (Dados de J. J. Lingane, *Anal. Chem. Acta*, 2, p. 590, 1948.)

◀ A corrente de eletrólise flui entre o eletrodo de trabalho e um **contra-eletródo**. O contra-eletródo não tem efeito na reação que ocorre no eletrodo de trabalho.

Um **potenciostato** mantém o potencial do eletrodo de trabalho em um valor constante em relação ao eletrodo de referência.

◀ Seria esperado que o  $Pb^{2+}$  interferisse na eletrólise mostrada na Figura 22-9? Por quê?

durante a eletrólise. O ajuste manual do potencial é tedioso (particularmente no início) e, acima de tudo, demorado. As eletrólises de potencial controlado modernas são realizadas com instrumentos chamados **potenciostatos**, os quais mantêm automaticamente o potencial do eletrodo de trabalho em um valor controlado em relação ao eletrodo de referência.

### *Células de Eletrólise*

As células de eletrólise são similares às aquelas mostradas na Figura 22-6. Normalmente são empregados béqueres altos e geralmente as soluções são agitadas mecanicamente para minimizar a polarização de concentração; freqüentemente, o ânodo gira de maneira a funcionar como um agitador mecânico.

Em geral o eletrodo de trabalho consiste em uma malha cilíndrica metálica, como mostrado na Figura 22-6. Normalmente, os eletrodos são construídos com platina, embora o cobre, o latão e outros metais encontrem uso ocasional. Alguns metais como o bismuto, o zinco e o gálio não podem ser depositados diretamente sobre a platina sem causar danos permanentes ao eletrodo. Em decorrência dessa incompatibilidade, uma camada protetora de cobre é depositada no eletrodo de platina antes da eletrólise desses metais.

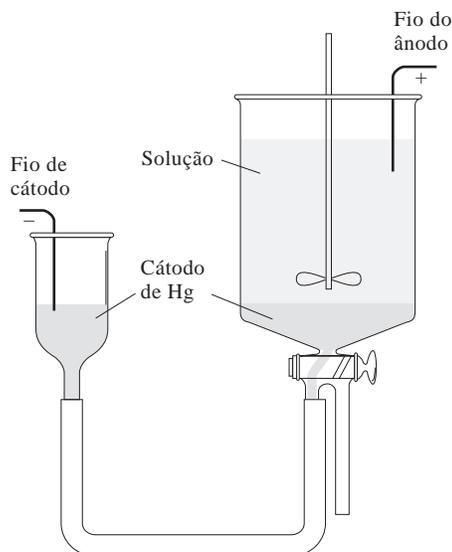
### *O Cátodo de Mercúrio*

O cátodo de mercúrio, como pode ser visto na Figura 22-10, é particularmente útil para remover elementos facilmente redutíveis em uma etapa preliminar de uma análise. Por exemplo, cobre, níquel, cobalto, prata e cádmio são prontamente separados nesse eletrodo de íons como alumínio, titânio, metais alcalinos, sulfatos e fosfatos.

Os metais depositados dissolvem-se no mercúrio com pouca evolução de hidrogênio, porque, mesmo a potenciais aplicados elevados, a formação do gás é prevenida pela elevada sobrevoltagem em mercúrio. Os metais se dissolvem no mercúrio para formar amálgamas que são importantes em várias formas de voltametria (ver Seção 23B-2). Normalmente, os metais depositados não são determinados após a eletrólise, sendo meramente removidos da solução do analito.

### *Aplicações da Eletrogravimetria de Potencial Controlado*

O método do potencial controlado é uma ferramenta potente para a separação e determinação de espécies metálicas que tenham potenciais padrão que diferem por apenas alguns décimos de volt. Por exemplo, cobre, bismuto, chumbo, cádmio, zinco e estanho podem ser determinados em misturas por deposições sucessivas dos metais em um cátodo de platina previamente pesado. Os três primeiros elementos depositam-se a partir de soluções praticamente neutras contendo íons tartarato para complexar o estanho(IV) e assim prevenir sua deposição. O cobre é o primeiro a ser reduzido quantitativamente pela manutenção do



**Figura 22-10** Um cátodo de mercúrio para a remoção eletrolítica de íons metálicos de uma solução.

potencial do cátodo em  $-0,2$  V em relação ao ESC. Após ser pesado, o cátodo recoberto com cobre retorna para a solução e o bismuto é removido em um potencial de  $-0,4$  V. Então o chumbo é depositado quantitativamente pelo aumento do potencial do cátodo para  $-0,6$  V. Quando a deposição do chumbo se completa, adiciona-se um excesso de amônia e o cálcio e o zinco são sucessivamente depositados em  $-1,2$  e  $-1,5$  V. Finalmente, a solução é acidificada para decompor o complexo estanho/tartarato pela formação de ácido tartárico não dissociado. Então o estanho é depositado em um potencial do cátodo de  $-0,65$  V. Aqui, um cátodo limpo precisa ser empregado, pois o zinco redissolve-se nessas condições. Um procedimento como este é particularmente atraente para o uso em potenciostatos controlados por computador, porque requer pouco tempo do operador para realizar a análise.

A Tabela 22-2 lista algumas outras separações realizadas via eletrolise de potencial controlado. Em virtude da baixa sensibilidade e do tempo necessário para a lavagem, secagem e pesagem dos eletrodos, muitos métodos eletrogravimétricos têm sido substituídos pelos métodos coulométricos discutidos na próxima seção.

TABELA 22-2

Algumas Aplicações da Eletrolise a Potencial Controlado*			
Metal	Potencial <i>versus</i>		Outros Elementos que Podem Estar Presentes
	ESC	Eletrólito	
Ag	+ 0,10	Ácido acético/tampão acetato	Cu e metais pesados
Cu	- 0,30	Tartarato + hidrazina + Cl <sup>-</sup>	Bi, Sb, Pb, Sn, Ni, Cd, Zn
Bi	- 0,40	Tartarato + hidrazina + Cl <sup>-</sup>	Pb, Zn, Sb, Cd, Sn
Sb	- 0,35	HCl + hidrazina a 70 °C	Pb, Sn
Sn	- 0,60	HCl + hidroxilamina	Cd, Zn, Mn, Fe
Pb	- 0,60	Tartarato + hidrazina	Cd, Sn, Ni, Zn, Mn, Al, Fe
Cd	- 0,80	HCl + hidroxilamina	Zn
Ni	- 1,10	Tartarato amoniacal + sulfito de sódio	Zn, Al, Fe

\*De J. J. Lingane, *Electroanalytical Chemistry*, 2. ed., Nova York: Interscience, p. 413, 1958. Esse material é utilizado com permissão de John Wiley & Sons, Inc.

## 22D MÉTODOS COULOMÉTRICOS

Os métodos coulométricos são realizados por meio da medida da quantidade de carga elétrica requerida para converter uma amostra de um analito quantitativamente a um diferente estado de oxidação. Os métodos coulométricos e gravimétricos compartilham a vantagem comum de que a constante de proporcionalidade entre a quantidade medida e a massa do analito tem origem a partir de constantes físicas exatamente conhecidas, as quais podem eliminar a necessidade de calibração com padrões químicos. Em contraste aos métodos gravimétricos, os procedimentos coulométricos são geralmente rápidos e não requerem que o produto da reação eletroquímica seja um sólido passível de ser pesado. Os métodos coulométricos são tão exatos quanto os procedimentos gravimétricos e volumétricos convencionais e, além disso, são facilmente automatizados.<sup>5</sup>

### 22D-1 Determinação da Carga Elétrica

A carga elétrica é a base de outras grandezas elétricas – corrente, voltagem e potência. A carga de um elétron (e próton) é definida como  $1,6022 \times 10^{-19}$  coulombs (C). A intensidade do fluxo de carga igual a

O coulomb (C) é a quantidade de carga elétrica necessária para produzir 0,00111800 g de prata metálica a partir de íons prata. Um coulomb = 1 ampère  $\times$  1 s = 1 A s.

<sup>5</sup>Para informações adicionais sobre métodos coulométricos veja J. A. Dean, *Analytical Chemistry Handbook*, Seção 14, Nova York: McGraw-Hill, p. 14118-14133, 1995; D. J. Curran, em *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*, 2. ed., P. T. Kissinger e W. R. Heinemann, Eds., Nova York: Marcel Dekker, p. 739-768, 1996; J. A. Plambeck, *Electroanalytical Chemistry*, Capítulo 12. Nova York: Wiley, 1982.

um coulomb por segundo é definida como um ampère (A) de corrente. Portanto, um coulomb pode ser considerado como a carga transportada por uma corrente constante de um ampère por um segundo. A carga  $Q$  que resulta de uma corrente constante de  $I$  ampère operada por  $t$  segundos é

► Na descrição da corrente elétrica, é comum empregar a letra maiúscula  $I$  para uma corrente estática ou direta (cc). Uma corrente variável ou alternada (ca) é comumente indicada pela letra minúscula  $i$ . Da mesma forma, voltagens cc e ca são representadas pelas letras  $E$  e  $e$ , respectivamente.

$$Q = It \quad (22-6)$$

Para correntes variáveis  $i$ , a carga é dada pela integral

$$Q = \int_0^t i dt \quad (22-7)$$

► Os valores completos das constantes para as grandezas fundamentais estão disponíveis no site do Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia (NIST), em <http://physics.nist.gov/cuu/Constants/index.html>. O valor para o faraday de 1998 é 96.485,3415 C mol<sup>-1</sup> com uma incerteza padrão de 0,0039 C mol<sup>-1</sup>. O valor para a carga do elétron é 1,602176462 × 10<sup>-19</sup> C com uma incerteza padrão de 0,000000063 × 10<sup>-19</sup> C. Uma descrição detalhada dos dados e das análises que levaram aos valores pode ser encontrada em P. J. Mohr e B. N. Taylor, *Rev. Mod. Phys.*, 72, p. 351, 2000.

O faraday ( $F$ ) é a quantidade de carga que corresponde a um mol, ou 6,022 × 10<sup>23</sup> elétrons. Como cada elétron tem uma carga de 1,6022 × 10<sup>-19</sup> C, o faraday é igual a 96,485 C.

A lei de Faraday relaciona o número de mols do analito  $n_A$  com a carga

$$n_A = \frac{Q}{nF} \quad (22-8)$$

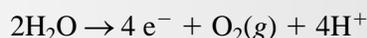
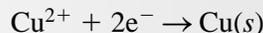
em que  $n$  é o número de mols de elétrons na semi-reação de interesse. Como mostrado no Exemplo 22-3, podemos utilizar essas definições para calcular a massa de uma espécie química que é formada em um eletrodo por uma corrente de grandeza conhecida.

### EXEMPLO 22-3

Uma corrente constante de 0,800 A é empregada para depositar cobre no cátodo e oxigênio no ânodo de uma célula eletrolítica. Calcule a massa de cada produto formada após 15,2 min, considerando a inexistência de outra reação redox.

As duas semi-reações são

► Michael Faraday (1791-1867) foi um dos químicos e físicos mais importantes de sua época. Entre suas mais importantes descobertas está a lei de Faraday da eletrólise. Faraday, um homem simples que não tinha conhecimentos de matemática sofisticada, foi um experimentalista soberbo e um professor e palestrante inspirador. O nome da quantidade de carga igual a um mol de elétrons foi dado em sua homenagem.



Assim, 1 mol de cobre é equivalente a 2 mols de elétrons e 1 mol de oxigênio corresponde a 4 mols de elétrons.

Substituindo na Equação 22-6, temos

$$Q = 0,800 \text{ A} \times 15,2 \text{ min} \times 60 \text{ s/min} = 729,6 \text{ A}\cdot\text{s} = 729,6 \text{ C}$$

Podemos obter o número de mols de Cu e O<sub>2</sub> a partir da Equação 22-8:

$$n_{\text{Cu}} = \frac{729,6 \text{ C}}{2 \text{ mol } e^- / \text{mol Cu} \times 96,485 \text{ C/mol } e^-} = 3,781 \times 10^{-3} \text{ mol Cu}$$

$$n_{\text{O}_2} = \frac{729,6 \text{ C}}{4 \text{ mol } e^- / \text{mol O}_2 \times 96,485 \text{ C/mol } e^-} = 1,890 \times 10^{-3} \text{ mol O}_2$$

As massas de Cu e O<sub>2</sub> são dadas por

$$\text{massa Cu} = 3,781 \times 10^{-3} \text{ mol} \times \frac{63,55 \text{ g Cu}}{\text{mol}} = 0,240 \text{ g Cu}$$

$$\text{massa O}_2 = 1,890 \times 10^{-3} \text{ mol} \times \frac{32,00 \text{ g O}_2}{\text{mol}} = 0,0605 \text{ g O}_2$$

## 22D-2 Caracterização dos Métodos Coulométricos

Dois métodos foram desenvolvidos com base na medida da quantidade de carga: **coulometria a potencial controlado (potenciostático)** e **coulometria a corrente controlada**, normalmente denominada **titulação coulométrica**. Os métodos potenciostáticos são realizados de maneira bastante semelhante aos métodos gravimétricos de potencial controlado, com o potencial do eletrodo de trabalho sendo mantido a um valor constante, em relação ao eletrodo de referência, durante a eletrólise. Na coulometria de potencial controlado, contudo, a corrente de eletrólise é registrada como uma função do tempo para fornecer uma curva similar à curva B na Figura 22-9. Então a análise se completa pela integração da curva corrente-tempo (ver Equação 22-7) para se obter a carga e, a partir da lei de Faraday, a quantidade do analito (ver Equação 22-8).

As titulações coulométricas são similares a outros métodos titulométricos nos quais as análises se baseiam na medida da reação do analito com um reagente padrão. No procedimento coulométrico, o reagente consiste em elétrons e a solução padrão é a corrente constante de grandeza conhecida. Os elétrons são adicionados ao analito (via corrente direta) ou a alguma outra espécie que reage imediatamente com o analito até que o ponto final seja atingido. Nesse ponto, a eletrólise é interrompida. A quantidade de analito é determinada a partir da grandeza da corrente e do tempo requerido para completar a titulação. A grandeza da corrente em ampères é análoga ao volume medido na titulometria convencional.

◀ A **coulometria a corrente constante** também é chamada **titulação coulométrica**.

◀ Os elétrons são os reagentes em uma **titulação coulométrica**.

## 22D-3 Requisitos para a Eficiência da Corrente

Um requisito fundamental para todos os métodos coulométricos é que a eficiência da corrente seja igual a 100%; isto é, cada faraday de eletricidade precisa promover uma transformação química no analito equivalente a um mol de elétrons. Note que a eficiência de 100% da corrente pode ser alcançada sem a participação direta do analito na transferência de elétrons no eletrodo. Por exemplo, os íons cloreto podem ser determinados muito facilmente usando a coulometria potenciostática ou empregando a titulação coulométrica com íons prata em um ânodo de prata. Nesse caso, os íons prata reagem com íons cloreto para formar um precipitado, ou depósito, de cloreto de prata. A quantidade de eletricidade requerida para completar a formação de cloreto de prata serve como variável analítica. Neste exemplo, a eficiência de 100% da corrente é alcançada porque o número de mols de elétrons é essencialmente igual ao número de mols de íons cloreto presentes na amostra, a despeito do fato de esses íons não reagirem diretamente na superfície do eletrodo.

**Um equivalente de transformação química** é a transformação realizada por 1 mol de elétrons. Assim, para as duas semi-reações do Exemplo 22-3, um equivalente de transformação química envolve a produção de  $\frac{1}{2}$  mol de Cu ou  $\frac{1}{4}$  mol de O<sub>2</sub>.

## 22D-4 Coulometria de Potencial Controlado

Na coulometria de potencial controlado, o potencial do eletrodo de trabalho é mantido em um nível constante de forma que apenas o analito seja responsável pela condução de carga na interface eletrodo/solução.

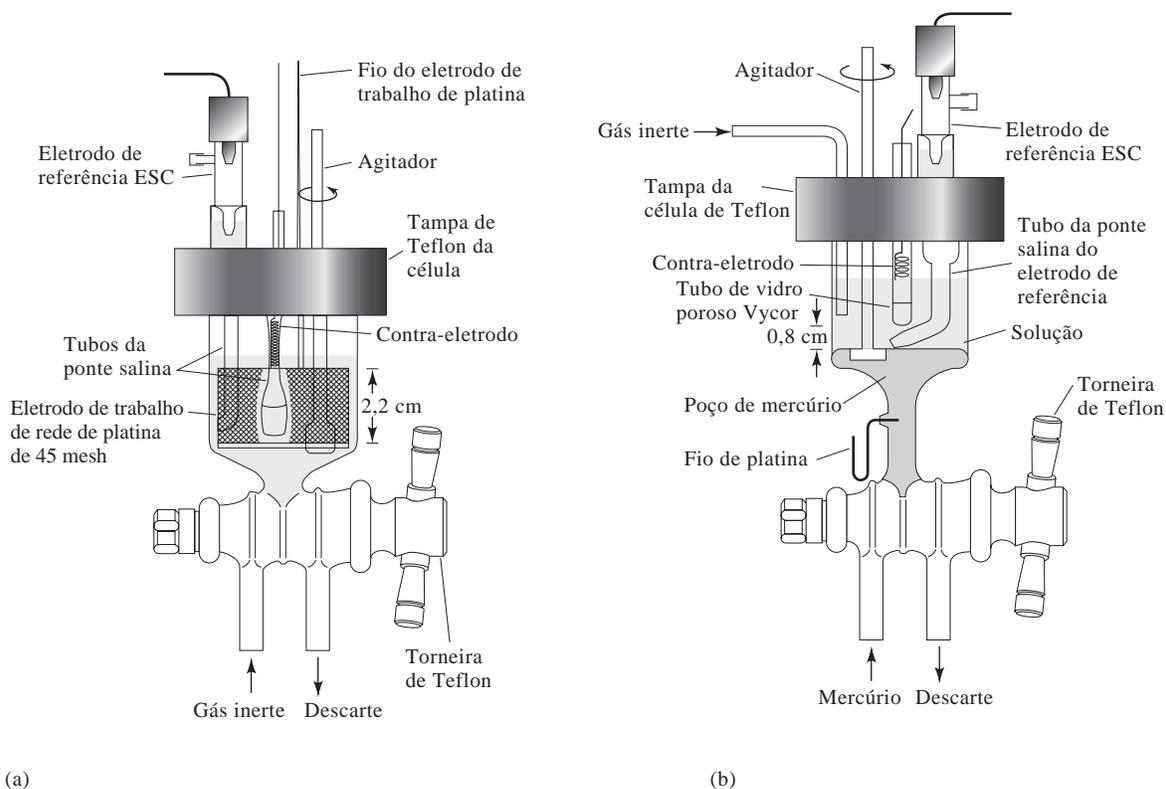
Então, a carga requerida para converter o analito ao seu produto de reação é determinada registrando-se e integrando-se a curva corrente *versus* tempo, durante a eletrólise.

### Instrumentação

A instrumentação necessária para a coulometria potenciostática é composta por uma célula de eletrólise, um potenciostato e um dispositivo para determinar a carga consumida pelo analito.

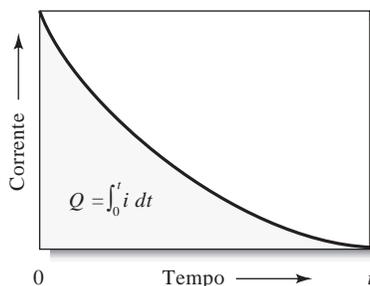
**Células** A Figura 22-11 ilustra dois tipos de células que são utilizadas na coulometria potenciostática. A primeira consiste em um eletrodo de trabalho de rede de platina, um fio de platina como contra-eletródo e um eletrodo de referência de calomelano saturado. O contra-eletródo está separado da solução do analito por uma ponte salina, que geralmente contém o mesmo eletrólito que a solução que está sendo analisada. Esta ponte é necessária para prevenir que os produtos de reação formados no contra-eletródo difundam para a solução contendo o analito, interferindo no processo. Por exemplo, o gás hidrogênio é um produto comum formado em um contra-eletródo catódico. A menos que essa espécie esteja fisicamente isolada da solução por meio da ponte contendo o analito, ela vai reagir com muitos analitos que serão determinados por oxidação no ânodo de trabalho.

A segunda célula, mostrada na Figura 22-11b, é do tipo poço de mercúrio. Um cátodo de mercúrio é particularmente útil na separação de elementos facilmente reduzíveis em uma etapa preliminar na análise. Além disso, contudo, tem encontrado uma utilidade considerável na determinação coulométrica de vários cátions metálicos que formam metais que são solúveis no mercúrio. Nessas aplicações, pouca ou quase nenhuma evolução de hidrogênio ocorre, mesmo em potenciais aplicados elevados, em virtude da grande sobrevoltagem do hidrogênio sobre o mercúrio. Uma célula coulométrica como a ilustrada na Figura 22-11b também é útil na determinação coulométrica de certos tipos de compostos orgânicos.



**Figura 22-11** Células de eletrólise para coulometria potenciostática. Eletrodo de trabalho: (a) rede de platina, (b) poço de mercúrio. (Reimpresso com permissão de J. E. Harrar e C. L. Pomernacki, *Anal. Chem.*, 45, p. 57, 1973. Copyright da American Chemical Society, 1973.)

**Potenciostatos e Coulômetros** Para a coulometria de potencial controlado, empregamos um potenciostato similar àquele apresentado na Figura 22-8. Geralmente, entretanto, o potenciostato é automatizado e equipado com um computador ou integrador de corrente eletrônica que fornece a carga necessária, em coulombs, para completar a reação, como pode ser visto na Figura 22-12.



**Figura 22-12** Para uma corrente que varia com o tempo, a quantidade de carga  $Q$  em um tempo  $t$  é a área sombreada sob a curva, obtida pela integração da curva corrente-tempo.

### EXEMPLO 22-4

O Fe(III) presente em 0,8202 g de uma amostra foi determinado pela redução coulométrica a Fe(II) em um cátodo de platina. Calcule a porcentagem de  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  ( $M = 399,88$  g/mol) na amostra se 103,2775 C foram requeridos para promover a redução.

Dado que 1 mol de  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  consome 2 mols de elétrons, podemos escrever, a partir da Equação 22-8,

$$n_{\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3} = \frac{103,2775 \text{ C}}{2 \text{ mol e}^-/\text{mol Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \times 96,485 \text{ C/mol e}^-}$$

$$= 5,3520 \times 10^{-4} \text{ mol Fe}_2(\text{SO}_4)_3$$

$$\text{massa Fe}_2(\text{SO}_4)_3 = 5,3520 \times 10^{-4} \text{ mol Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \times \frac{399,88 \text{ g Fe}_2(\text{SO}_4)_3}{\text{mol Fe}_2(\text{SO}_4)_3}$$

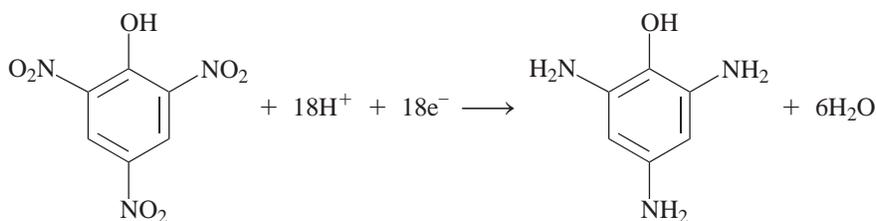
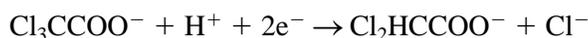
$$= 0,21401 \text{ g Fe}_2(\text{SO}_4)_3$$

$$\% \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 = \frac{0,21401 \text{ g Fe}_2(\text{SO}_4)_3}{0,8202 \text{ g (amostra)}} \times 100\% = 26,09\%$$

### Aplicações da Coulometria a Potencial Controlado

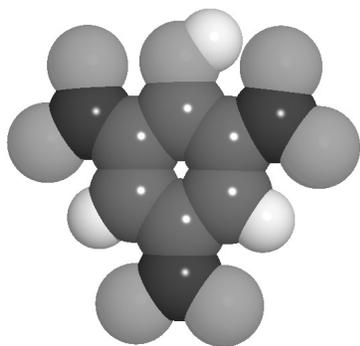
Os métodos coulométricos a potencial controlado têm sido empregados na determinação de mais de 55 elementos em compostos inorgânicos.<sup>6</sup> O mercúrio é um cátodo popular; têm sido descritos métodos para a deposição de mais de duas dúzias de metais nesse eletrodo. O método encontrou utilidade no campo da energia nuclear nas determinações relativamente livres de interferência de urânio e plutônio.

A coulometria de potencial controlado também oferece possibilidades para as determinações eletrolíticas (e sínteses) de compostos orgânicos. Por exemplo, os ácidos tricloroacético e pícrico são quantitativamente reduzidos em um cátodo de mercúrio cujo potencial seja adequadamente controlado:



Medidas coulométricas permitem a determinação desses compostos com um erro relativo de poucos décimos de porcentagem.

<sup>6</sup>Para um resumo das aplicações, veja J. A. Dean, *Analytical Chemistry Handbook*, Seção 14, Nova York: McGraw-Hill, p. 14119-14123, 1995; A. J. Bard e L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, 2. ed. Nova York: Wiley, p. 427-431, 2001.



Modelo molecular do ácido pícrico. O ácido pícrico (2,4,6-trinitrofenol) é um parente próximo do trinitrotolueno (TNT). É um composto explosivo e tem aplicações militares. O ácido pícrico também tem sido empregado como corante amarelo e como agente anti-séptico.

Algumas vezes, os geradores de corrente constante são denominados **galvanostatos**.

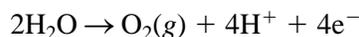
► Reagentes auxiliares são essenciais em titulações coulométricas.

## 22D-5 Titulações Coulométricas<sup>7</sup>

As titulações coulométricas são realizadas com uma fonte de corrente constante, algumas vezes chamada **galvanostato**, que percebe diminuições na corrente de uma célula e responde por meio do aumento do potencial aplicado à célula até que a corrente seja restabelecida ao seu valor inicial. Por causa dos efeitos de polarização de concentração, a eficiência de 100% da corrente, em relação ao analito, pode ser mantida apenas na presença de um grande excesso de um reagente auxiliar que seja oxidado ou reduzido no eletrodo para formar um produto que reaja com o analito. Como exemplo, considere a titulação coulométrica de ferro(II) em um ânodo de platina. No início da titulação, a principal reação anódica consome  $\text{Fe}^{2+}$  e é



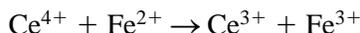
À medida que a concentração de ferro(II) diminui, entretanto, os requisitos para uma corrente constante resultam em um aumento no potencial aplicado à célula. Em virtude da polarização de concentração, esse aumento no potencial faz que o potencial do ânodo aumente a um ponto no qual a decomposição da água se torna um processo competitivo:



Então, a quantidade de eletricidade necessária para completar a oxidação do ferro(II) excede àquela necessária teoricamente e a eficiência de corrente é menor que 100%. A diminuição na eficiência de corrente é evitada, contudo, pela introdução, no início, de um excesso de cério(III), que é oxidado em potenciais mais baixos que a água:



Sob agitação, o cério(IV) produzido é rapidamente transportado da superfície do eletrodo para o seio da solução, onde oxida uma quantidade equivalente de ferro(II):



O efeito líquido é a oxidação eletroquímica de ferro(II) com 100% de eficiência de corrente, embora apenas uma fração dessa espécie seja *diretamente* oxidada na superfície do eletrodo.

### Detecção do Ponto Final

Titulações coulométricas, assim como as titulações volumétricas, requerem um meio de se determinar quando a reação entre o analito e o reagente se completa. Geralmente, os pontos finais descritos nos capítulos relativos aos métodos volumétricos são aplicáveis também às titulações coulométricas. Portanto, para a titulação do ferro(II) descrita anteriormente, um indicador redox, por exemplo, a 1,10-fenantrolina, pode ser empregado; como alternativa, o ponto final pode ser encontrado potenciométricamente. Os pontos finais potenciométricos ou amperométricos (ver Seção 23B-4) são empregados em titulações Karl Fischer. Algumas titulações coulométricas utilizam um ponto final fotométrico (ver Seção 26A-4).

<sup>7</sup>Para detalhes adicionais sobre essa técnica, veja D. J. Curran, in *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*, 2. ed., P. T. Kissinger e W. R. Heineman, Eds., Nova York: Marcel Dekker, p. 750-768, 1996.

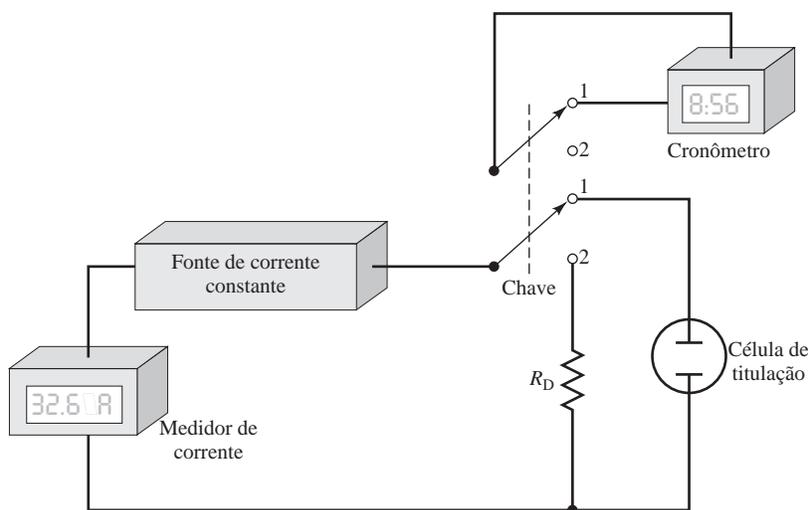
### Instrumentação

Conforme mostrado na Figura 22-13, o equipamento necessário para realizar uma titulação coulométrica inclui uma fonte de corrente constante que opere na faixa de um a várias centenas de miliampères, uma célula de titulação, uma chave, um cronômetro e um dispositivo para medida da corrente. A mudança da chave para a posição 1 inicia simultaneamente o cronômetro e a corrente na célula de titulação. Quando a chave é colocada na posição 2, a eletrólise e a cronometragem são interrompidas. Com a chave nessa posição, contudo, a corrente continua a ser drenada da fonte e passa através do resistor dummy  $R_D$  que tem aproximadamente a mesma resistência elétrica que a célula. Esse arranjo assegura a operação contínua da fonte, que auxilia na manutenção da corrente em um valor constante.

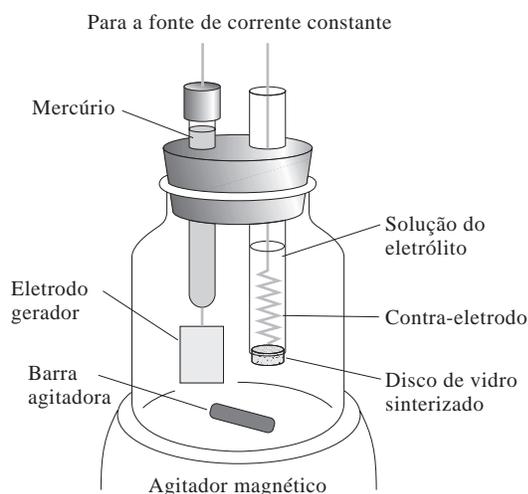
**Fontes de Corrente** A fonte de corrente constante para a titulação coulométrica é um dispositivo eletrônico capaz de manter uma corrente de 200 mA ou mais, que seja constante em alguns centésimos de porcentagem. Tais fontes de corrente constantes estão disponíveis no mercado, a partir de diversos fabricantes. O tempo da eletrólise pode ser medido de maneira bastante exata com um cronômetro digital ou com um sistema baseado em um computador.

**Células para as Titulações Coulométricas** A Figura 22-14 exibe uma célula de titulação coulométrica típica, que consiste em um eletrodo de trabalho no qual o reagente é produzido e um contra-eletrodo (eletrodo auxiliar) para completar o circuito. O eletrodo de trabalho empregado para gerar reagentes *in situ* é freqüentemente denominado eletrodo gerador. Geralmente é um retângulo de platina, uma folha, um fio enrolado, ou uma rede cilíndrica com uma área superficial relativamente alta para minimizar os efeitos de polarização. Normalmente o contra-eletrodo é isolado do meio reacional por um disco sinterizado ou algum outro meio poroso, para prevenir suas interferências nos produtos de reação. Por exemplo, algumas vezes o hidrogênio é liberado nesse eletrodo. Dado que o hidrogênio é um agente redutor, um erro sistemático positivo pode ocorrer, a menos que o gás seja produzido em um compartimento separado.

Uma alternativa para o isolamento do contra-eletrodo é a geração do reagente externamente por meio de um dispositivo similar àquele exposto na Figura 22-15. A célula geradora externa é montada de maneira que um fluxo do eletrólito continue brevemente após a corrente ser desligada, o que introduz o reagente residual no frasco de titulação. Observe que o dispositivo gerador mostrado na Figura 22-15 fornece tanto hidrogênio quanto íons hidróxido, dependendo do braço utilizado. As células geradoras externas também têm sido empregadas na geração de outros reagentes tais como iodo.



**Figura 22-13** Diagrama representativo de um aparato de titulação coulométrica. Os tituladores coulométricos comerciais são totalmente eletrônicos e, freqüentemente, controlados por computador.



**Figura 22-14** Célula de titulação coulométrica típica.

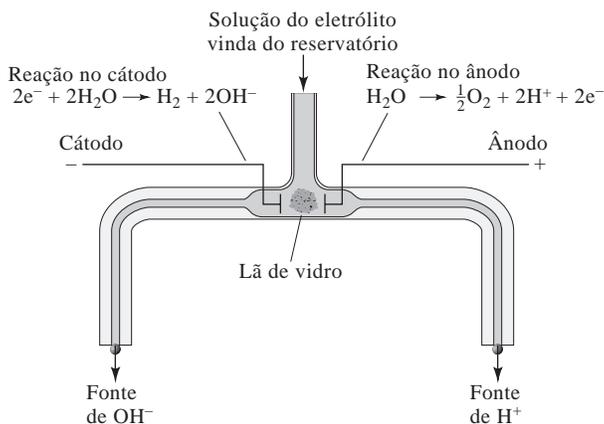
► Os métodos coulométricos são tão exatos e precisos quanto os métodos volumétricos.

As titulações coulométricas oferecem diversas vantagens significativas quando comparadas com os procedimentos volumétricos. A principal, entre outras, é a eliminação de problemas associados com a preparação, padronização e armazenamento das soluções padrão. Essa vantagem é particularmente significativa com reagentes como cloro, bromo e íons titânio(III), que são bastante instáveis em soluções aquosas e que limitam seriamente sua utilização como reagentes volumétricos. Seu emprego em uma determinação coulométrica é, contudo, direto, uma vez que eles são consumidos tão logo sejam gerados.

Os métodos coulométricos também são vantajosos quando pequenas quantidades de amostra precisam ser tituladas porque diminutas quantidades de reagentes são geradas de maneira fácil e exata pela escolha apropriada da corrente. Nas titulações convencionais, é difícil e normalmente pouco exato empregar soluções muito diluídas e pequenos volumes.

Uma vantagem adicional dos procedimentos coulométricos é que uma única fonte de corrente constante fornece reagentes para as titulações de precipitação, formação de complexos, neutralização e de oxidação-redução. Finalmente, as titulações coulométricas são mais facilmente automatizadas, visto que é mais fácil controlar a corrente elétrica que a vazão de um fluido.

As medidas de corrente *versus* tempo requeridas nas titulações coulométricas são inerentemente tão ou mais exatas que as medidas de volume/molaridade de um método volumétrico convencional, particularmente quando pequenas quantidades de reagentes estão envolvidas. Quando a exatidão de uma titulação é limitada pela sensibilidade do ponto final, os dois métodos titulométricos apresentam exatidões comparáveis.



**Figura 22-15** Uma célula para geração externa de ácido e base.

### Comparação das Titulações Coulométricas com as Convencionais

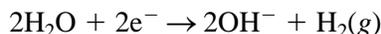
Os vários componentes do titulador apresentado na Figura 22-13 têm seus similares nos reagentes e aparatos necessários para uma titulação volumétrica. A fonte de corrente constante de grandeza conhecida tem a mesma função da solução padrão em um método volumétrico. O cronômetro digital e a chave correspondem à bureta e à sua torneira, respectivamente. A eletricidade passa através da célula por intervalos de tempo relativamente longos a partir do início de uma titulação coulométrica, mas os intervalos de tempo vão se tornando cada vez menores à medida que a equivalência química se aproxima. Note que essas etapas são análogas à operação de uma bureta em uma titulação convencional.

As titulações coulométricas oferecem diversas van-

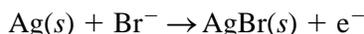
*Aplicações das Titulações Coulométricas*

As titulações coulométricas têm sido empregadas em todos os tipos de reações volumétricas.<sup>8</sup> Algumas aplicações são descritas nesta seção.

**Titulações de Neutralização** Os íons hidróxido podem ser gerados na superfície de um cátodo de platina imerso em uma solução contendo o ácido a ser determinado:



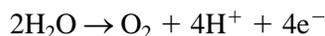
O ânodo de platina precisa estar isolado por um diafragma para eliminar potenciais interferências dos íons hidrogênio produzidos pela oxidação anódica da água. Como uma alternativa conveniente, um fio de prata pode ser utilizado no lugar do ânodo de platina, desde que íons cloreto ou brometo sejam adicionados à solução do analito. Então, a reação no ânodo torna-se



O brometo de prata não interfere na reação de neutralização.

As titulações coulométricas de ácidos são muito menos suscetíveis ao erro em razão do carbonato observado nos métodos volumétricos (ver Seção 16A-3). O erro pode ser evitado se o dióxido de carbono for removido da solução por meio da sua fervura ou pelo borbulhamento de um gás inerte, como por exemplo o nitrogênio, através da solução por um curto período.

Os íons hidrogênio gerados na superfície de um ânodo de platina podem ser empregados na titulação coulométrica de bases fortes e fracas:



Aqui, o cátodo precisa estar isolado da solução do analito para prevenir interferências dos íons hidróxido.

**Reação de Precipitação e Formação de Complexos** As titulações coulométricas com EDTA são realizadas pela redução do quelato amino mercúrio(II) EDTA no cátodo de mercúrio:



Como o quelato de mercúrio é mais estável que o complexo correspondente de cátions, tais como cálcio, zinco, chumbo ou cobre, a complexação desses íons ocorre apenas após o ligante ter sido liberado pelo processo eletrodico.

Como mostrado na Tabela 22-3, vários reagentes precipitantes podem ser gerados coulometricamente. Os mais amplamente empregados entre eles são os íons prata, que são gerados no ânodo de prata, como discutido no Destaque 22-2.

TABELA 22-3

Resumo das Titulações Coulométricas Envolvendo Reações de Neutralização, Precipitação e Formação de Complexo		
Espécie Determinada	Reação no Eletrodo Gerador	Reação Analítica Secundária
Ácidos	$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{OH}^- + \text{H}_2$	$\text{OH}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$
Bases	$\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + \frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{e}^-$	$\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$
$\text{Cl}^-$ , $\text{Br}^-$ , $\text{I}^-$	$\text{Ag} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{e}^-$	$\text{Ag}^+ + \text{X}^- \rightleftharpoons \text{AgX}(\text{s})$
Mercaptanas (RSH)	$\text{Ag} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{e}^-$	$\text{Ag}^+ + \text{RSH} \rightleftharpoons \text{AgSR}(\text{s}) + \text{H}^+$
$\text{Cl}^-$ , $\text{Br}^-$ , $\text{I}^-$	$2\text{Hg} \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e}^-$	$\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{X}^- \rightleftharpoons \text{Hg}_2\text{X}_2(\text{s})$
$\text{Zn}^{2+}$	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	$3\text{Zn}^{2+} + 2\text{K}^+ + 2\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} \rightleftharpoons \text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2(\text{s})$
$\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$	Ver Equação 22-9	$\text{HY}^{3-} + \text{Ca}^{2+} \rightleftharpoons \text{CaY}^{2-} + \text{H}^+$ etc.

<sup>8</sup>Para um resumo das aplicações, veja J. A. Dean, *Analytical Chemistry Handbook*, Seção 14. Nova York: McGraw-Hill, p. 14127-14133, 1995.

**Reações de Oxidação-Redução** As titulações coulométricas têm sido desenvolvidas para muitas, mas não todas, titulações redox. A Tabela 22-4 revela que uma variedade de reagentes redox pode ser gerada coulometricamente. Por exemplo, a geração coulométrica de bromo representa a base para um grande número de métodos coulométricos. Também são de interesse reagentes como prata(II), manganês(III) e o complexo de cobre(I) com cloreto, que são muito instáveis para ser usados em análises volumétricas convencionais.

TABELA 22-4

Resumo das Titulações Coulométricas Envolvendo Reações Redox		
Reagente	Reação no Eletrodo Gerador	Substância Determinada
Br <sub>2</sub>	$2\text{Br}^- \rightleftharpoons \text{Br}_2 + 2\text{e}^-$	As(III), Sb(III), U(IV), Tl(I), I <sup>-</sup> , SCN <sup>-</sup> , NH <sub>3</sub> , N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , NH <sub>2</sub> OH, fenol, anilina, gás mostarda, mercaptanas, 8-hidroxiquinolina, olefinas
Cl <sub>2</sub>	$2\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$	As(III), I <sup>-</sup> , estireno, ácidos graxos
I <sub>2</sub>	$2\text{I}^- \rightleftharpoons \text{I}_2 + 2\text{e}^-$	As(III), Sb(III), S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , H <sub>2</sub> S, ácido ascórbico
Ce <sup>4+</sup>	$\text{Ce}^{3+} \rightleftharpoons \text{Ce}^{4+} + \text{e}^-$	Fe(II), Ti(III), U(IV), As(III), I <sup>-</sup> , Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>4-</sup>
Mn <sup>3+</sup>	$\text{Mn}^{2+} \rightleftharpoons \text{Mn}^{3+} + \text{e}^-$	H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , Fe(II), As(III)
Ag <sup>2+</sup>	$\text{Ag}^+ \rightleftharpoons \text{Ag}^{2+} + \text{e}^-$	Ce(III), V(IV), H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , As(III)
Fe <sup>2+</sup>	$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	Cr(VI), Mn(VII), V(V), Ce(IV)
Ti <sup>3+</sup>	$\text{TiO}^{2+} + 2\text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ti}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$	Fe(III), V(V), Ce(IV), U(VI)
CuCl <sub>3</sub> <sup>-</sup>	$\text{Cu}^{2+} + 3\text{Cl}^- + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{CuCl}_3^-$	V(V), Cr(VI), IO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
U <sup>4+</sup>	$\text{UO}_2^{2+} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{U}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$	Cr(VI), Ce(IV)

**DESTAQUE 22-2**

## Titulação Coulométrica de Cloreto em Fluidos Biológicos

O método de referência aceito para a determinação de cloreto em soro sanguíneo, plasma, urina, suor e outros fluidos corpóreos é o procedimento baseado na titulação coulométrica.<sup>9</sup> Nessa técnica, os íons prata são gerados coulometricamente. Então, os íons prata reagem com os íons cloreto para formar o cloreto de prata sólido. O ponto final é detectado, em geral amperometricamente (ver Seção 23B-4) quando ocorre um rápido aumento na corrente em decorrência da geração de um ligeiro excesso de Ag<sup>+</sup>. Em princípio, a quantidade absoluta de Ag<sup>+</sup> necessária para reagir quantitativamente com Cl<sup>-</sup> pode ser obtida a partir da aplicação da lei de Faraday. Na prática, a calibração é usada. Primeiro, o tempo  $t_p$  requerido para titular uma solução padrão de cloreto contendo uma quantidade conhecida de cloreto ( $n_{\text{Cl}^-}$ )<sub>s</sub>, empregando uma corrente constante  $I$ , é medido. A mesma corrente constante é utilizada, em seguida, na titulação da solução contendo a quantidade desconhecida e o tempo  $t_d$  é medido. O número de mols de cloreto na amostra ( $n_{\text{Cl}^-}$ )<sub>d</sub> é então obtido como segue:

► **DESAFIO:** Desenvolva a equação mostrada no Destaque 22-2 para o número de mols de íons cloreto presentes na amostra desconhecida. Inicie com a lei de Faraday.

$$(n_{\text{Cl}^-})_d = \frac{t_d}{t_p} \times (n_{\text{Cl}^-})_s$$

Se os volumes da solução padrão e da solução desconhecida são iguais, as concentrações podem substituir o número de mols nesta equação. Há, por exemplo, um titulador comercial denominado medidor de cloreto que é projetado para determinar íons cloreto em amostras de interesse clínico, tais como soro, urina e suor.

Outros métodos populares para determinar o cloreto são o eletrodo íon-seletivo (ver Seção 21D), titulações fotométricas (ver Seção 26A-4) e a espectrometria de massas de diluição isotópica.

<sup>9</sup>L. A. Kaplan e A. J. Pesce, *Clinical Chemistry: Theory, Analysis, and Correlation*, St. Louis: C. V. Mosby, p. 1060, 1984.

*Titulações Coulométricas Automáticas*

Vários fabricantes de instrumentos oferecem tituladores coulométricos automáticos; a maioria dos quais emprega o ponto final potenciométrico. Alguns desses instrumentos são do tipo multipropósito e podem ser empregados na determinação de uma variedade de espécies. Outros são projetados para um único tipo de análise. Os exemplos desses últimos são: tituladores para cloreto, nos quais íons prata são gerados coulometricamente; medidores de dióxido de enxofre, em que o bromo produzido anodicamente oxida o analito a íons sulfato; medidores de dióxido de carbono, nos quais o gás, absorvido em monoetanolamina, é titulado com uma base gerada coulometricamente; tituladores de água, nos quais o reagente de Karl Fischer (ver Seção 20C-5) é gerado eletroquimicamente.

**EXERCÍCIOS NA WEB**

Acesse o endereço [www.thomsonlearning.com.br](http://www.thomsonlearning.com.br) e, na página do livro, clique em menu *Chapter Resources*, escolha *Web Works*. Localize a seção do Capítulo 22 e clique no *link* para *Bioanalytical Systems*. Investigue os instrumentos eletroquímicos produzidos por essa empresa. Em particular, descreva as características e especificações da célula para eletrólise quantitativa. Use o dispositivo de pesquisa do Google para encontrar empresas que produzam coulômetros. Compare as características de dois instrumentos de dois fabricantes diferentes.

XXXXXXXXXXXXX  
XXXXXXXXXXXXXXXXX  
XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX

**QUESTÕES E PROBLEMAS**

*Observação:* Os dados numéricos representam concentrações analíticas em mol por litro se a fórmula completa da espécie é fornecida. As concentrações em mol por litro no equilíbrio são dadas para as espécies apresentadas na forma de íons.

22-1. Faça uma breve distinção entre

- \*(a) polarização de concentração e polarização cinética.
- (b) um galvanostato e um potenciostato.
- \*(c) um coulomb e um faraday.
- (d) um eletrodo de trabalho e um contra-eletrodo.
- (e) o circuito de eletrólise e o circuito de controle para os métodos de potencial controlado.

22-2. Defina brevemente

- \*(a) densidade de corrente.
- (b) potencial ôhmico.
- \*(c) titulação coulométrica.
- (d) eletrólise com potencial controlado.
- \*(e) eficiência de corrente.
- (f) um equivalente eletroquímico.

\*22-3. Descreva três mecanismos responsáveis pelo transporte de espécies dissolvidas para a superfície de um eletrodo e a partir dela.

22-4. Como a existência de uma corrente afeta o potencial de uma célula eletroquímica?

\*22-5. Como as polarizações de concentração e cinética se assemelham entre si? Como elas diferem?

22-6. Que variáveis experimentais afetam a polarização de concentração em uma célula eletroquímica?

22-7. O que é o eletrólito de suporte e qual seu papel na eletroquímica?

\*22-8. Descreva as condições que favorecem a polarização cinética em uma célula eletroquímica.

22-9. Como os métodos eletrogravimétrico e coulométrico diferem dos métodos potenciométricos? Considere as correntes, voltagens e instrumentação em sua resposta.

\*22-10. Identifique três fatores que influenciam as características físicas de um depósito eletrolítico.

22-11. Qual é o propósito de um despolarizador?

\*22-12. Qual a função de (a) um galvanostato e (b) um potenciostato?

\*22-13. Evidencie as diferenças entre a coulometria a potencial controlado e a coulometria a corrente constante.

\*22-14. Por que é normalmente necessário isolar o eletrodo de trabalho do contra-eletrodo em uma análise coulométrica a potencial controlado?

- 22-15. Por que um reagente auxiliar sempre é necessário em uma titulação coulométrica?
- 22-16. Determine o número de íons produzidos na superfície de um eletrodo durante cada segundo em que uma célula eletroquímica é operada a 0,020 A com 100% de eficiência de corrente e os íons envolvidos são
- monovalentes.
  - bivalentes.
  - trivalentes.
- 22-17. Calcule o potencial teórico, a 25 °C, necessário para iniciar a deposição de
- cobre, a partir de uma solução que é 0,150 mol L<sup>-1</sup> em Cu<sup>2+</sup>, tamponada a pH 3,00. O oxigênio é formado no ânodo a 1,00 atm.
  - estanho, a partir de uma solução que é 0,120 mol L<sup>-1</sup> em Sn<sup>2+</sup>, tamponado a pH 4,00. O oxigênio é formado no ânodo a 770 torr.
  - brometo de prata em um ânodo de prata, a partir de uma solução que é 0,0864 mol L<sup>-1</sup> em Br<sup>-</sup>, tamponada a pH 3,40. O hidrogênio é formado no cátodo a 765 torr.
  - Tl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a partir de uma solução que é 4,00 × 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup> em Tl<sup>+</sup>, tamponada a pH 8,00. A solução também é 0,010 mol L<sup>-1</sup> em Cu<sup>2+</sup>, que atua como um despolarizador do cátodo para o processo
- $$\text{Tl}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Tl}^+ + 6\text{OH}^-$$
- $$E^0 = 0,020 \text{ V}$$
- \*22-18. Calcule o potencial inicial necessário para gerar uma corrente de 0,078 A na célula
- $$\text{Co} | \text{Co}^{2+}(6,40 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}) || \text{Zn}^{2+}(3,75 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}) | \text{Zn}$$
- se essa célula tiver uma resistência de 5,00 Ω.
- 22-19. A célula
- $$\text{Sn} | \text{Sn}^{2+}(8,22 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}) || \text{Cd}^{2+}(7,50 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}) | \text{Cd}$$
- tem uma resistência de 3,95 Ω. Calcule o potencial inicial que será necessário para gerar uma corrente de 0,072 A na célula.
- \*22-20. O cobre deve ser depositado a partir de uma solução que é 0,200 mol L<sup>-1</sup> em Cu(II), tamponada a pH 4,00. O oxigênio é formado a partir do ânodo a uma pressão parcial de 740 torr. A célula tem uma resistência de 3,60 Ω; a temperatura é 25 °C. Calcule
- o potencial teórico necessário para iniciar a deposição do cobre a partir da solução.
  - a queda *IR* associada a uma corrente de 0,10 A nessa célula.
  - o potencial inicial, dado que a sobrevoltagem do oxigênio é de 0,50 V sob essas condições.
  - o potencial da célula quando [Cu<sup>2+</sup>] é 8,00 × 10<sup>-6</sup> mol L<sup>-1</sup>, considerando que a queda *IR* e o sobrepotencial do O<sub>2</sub> permaneçam inalterados.
- 22-21. O níquel deve ser depositado em um cátodo de platina (área = 120 cm<sup>2</sup>) a partir de uma solução que é 0,200 mol L<sup>-1</sup> em Ni<sup>2+</sup>, tamponada a pH 2,00. O oxigênio é formado a partir do ânodo de platina com uma área de 80cm<sup>2</sup>, a uma pressão de 1,00 atm. A célula tem uma resistência de 3,15 Ω; a temperatura é de 25 °C. Calcule
- o potencial termodinâmico necessário para iniciar a deposição do níquel a partir da solução.
  - a queda *IR* associada a uma corrente de 1,10 A.
  - a densidade de corrente no ânodo e no cátodo.
  - o potencial inicial aplicado, dado que a sobrevoltagem do oxigênio é de 0,52 V sob essas condições.
  - o potencial aplicado quando a concentração de níquel tiver diminuído para 2,00 × 10<sup>-4</sup> mol L<sup>-1</sup>. (Considere que todas as variáveis, exceto [Ni<sup>2+</sup>], permanecem constantes.)
- \*22-22. A prata deve ser depositada a partir de uma solução que é 0,150 mol L<sup>-1</sup> em Ag(CN)<sub>2</sub><sup>-</sup>, 0,320 mol L<sup>-1</sup> em KCN e é tamponada a pH 10,00. O oxigênio é formado no ânodo a uma pressão parcial de 1,00 atm. A célula tem uma resistência de 2,90 Ω; a temperatura é de 25 °C. Calcule
- o potencial teórico necessário para iniciar a deposição da prata a partir da solução.
  - a queda *IR* associada a uma corrente de 0,12 A nessa célula.
  - o potencial inicial aplicado, dado que a sobrevoltagem do oxigênio é de 0,80 V.
  - o potencial da célula quando [Ag(CN)<sub>2</sub><sup>-</sup>] é 1,00 × 10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup>, considerando que não há variações na queda *IR* e no sobrepotencial do O<sub>2</sub>.
- 22-23. Uma solução é 0,150 mol L<sup>-1</sup> em Co<sup>2+</sup> e 0,0750 mol L<sup>-1</sup> em Cd<sup>2+</sup>.
- Calcule a concentração de Co<sup>2+</sup> na solução quando o cádmio começa a se depositar.

- (b) Calcule o potencial do cátodo necessário para diminuir a concentração de  $\text{Co}^{2+}$  para  $1,00 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ .
- (c) Com base nos itens (a) e (b), pode-se separar quantitativamente o  $\text{Co}^{2+}$  do  $\text{Cd}^{2+}$ ?
- \*22-24.** Uma solução é  $0,0500 \text{ mol L}^{-1}$  em  $\text{BiO}^+$  e  $0,0400 \text{ mol L}^{-1}$  em  $\text{Co}^{2+}$  e tem pH igual a 2,50.
- (a) Qual a concentração do cátion mais prontamente reduzido no início da deposição do menos reduzível?
- (b) Qual o potencial do cátodo quando a concentração do mais facilmente reduzível for  $1,00 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ ?
- (c) Podemos realizar uma separação quantitativa com base nos resultados obtidos em (a) e (b)?
- 22-25.** A análise eletrogravimétrica envolvendo o controle do potencial do cátodo é proposta como meio de separar  $\text{Bi}^{3+}$  e  $\text{Sn}^{2+}$  em uma solução que é  $0,200 \text{ mol L}^{-1}$  em cada um deles e é tamponada a pH 1,50.
- (a) Calcule o potencial teórico do cátodo no início da deposição do íon mais facilmente reduzido.
- (b) Calcule a concentração residual da espécie mais facilmente reduzida no início da deposição da espécie menos facilmente reduzível.
- (c) Proponha uma faixa (*versus* ESC), se possível, na qual o potencial do cátodo deveria ser mantido; considere uma concentração residual menor que  $10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  como representativa da remoção quantitativa.
- \*22-26.** Os íons haleto podem ser depositados em um ânodo de prata por meio da reação
- $$\text{Ag}(s) + \text{X}^- \rightarrow \text{AgX}(s) + e^-$$
- (a) Se  $1,00 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  for empregado como critério para a remoção quantitativa, seria teoricamente viável separar  $\text{Br}^-$  de  $\text{I}^-$  por meio do controle do potencial do ânodo em uma solução com concentração inicial de cada íon de  $0,250 \text{ mol L}^{-1}$ ?
- (b) A separação do  $\text{Cl}^-$  do  $\text{I}^-$  seria teoricamente viável em uma solução com concentração inicial de cada íon de  $0,250 \text{ mol L}^{-1}$ ?
- (c) Se a separação for viável tanto em (a) quanto em (b), que faixa de potencial do ânodo (*versus* ESC) deveria ser empregada?

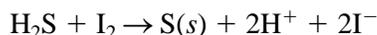
- 22-27.** Uma solução é  $0,100 \text{ mol L}^{-1}$  em cada um de dois cátions reduzíveis, A e B. A remoção da espécie mais reduzível (A) é considerada completa quando A diminuiu a  $1,00 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ . Que diferença mínima nos potenciais de eletrodo padrão permitirá a separação de A sem interferência de B quando

A for	B for
(a) monovalente	monovalente
(b) bivalente	monovalente
(c) trivalente	monovalente
(d) monovalente	bivalente
(e) bivalente	bivalente
(f) trivalente	bivalente
(g) monovalente	trivalente
(h) bivalente	trivalente
(i) trivalente	trivalente

- \*22-28.** Calcule o tempo necessário para uma corrente de 0,852 A depositar 0,250 g de  $\text{Co(II)}$  como
- (a) cobalto elementar na superfície do cátodo.
- (b)  $\text{Co}_3\text{O}_4$  em um ânodo.  
Considere 100% de eficiência da corrente para ambos os casos.
- 22-29.** Calcule o tempo necessário para uma corrente constante de 1,20 A para depositar 0,500 g de
- (a)  $\text{Tl(III)}$  na forma do elemento em um cátodo.
- (b)  $\text{Tl(I)}$  como  $\text{Tl}_2\text{O}_3$  no ânodo.
- (c)  $\text{Tl(I)}$  na forma do elemento em um cátodo.
- \*22-30.** Uma amostra de 0,2416 g de um ácido orgânico puro foi neutralizada por íons hidróxido produzidos em 5 min e 24 s por uma corrente constante de 367 mA. Calcule o equivalente-grama do ácido.
- 22-31.** A concentração de  $\text{CN}^-$  em 10,0 mL de uma solução de galvanização foi estabelecida pela titulação com íons hidrogênio eletrogerados até o ponto final, determinado com vermelho de metila. A mudança de cor ocorreu após 3 min e 22 s com uma corrente de 43,4 mA. Calcule a quantidade em gramas de  $\text{NaCN}$  por litro de solução, calcule também a concentração em ppm de  $\text{NaCN}$  na solução.
- \*22-32.** Um excesso de  $\text{HgNH}_3\text{Y}^{2-}$  foi introduzido a 25,00 mL de água de poço. Expresse a dureza da água em termos de ppm de  $\text{CaCO}_3$  se o EDTA necessário para a titulação foi gerado em um cátodo de mer-

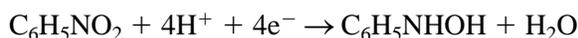
cúrio (ver Equação 22-9) em 1,05 min por uma corrente constante de 52,7 mA. Considere 100% de eficiência de corrente.

- 22-33. O  $I_2$  gerado eletroliticamente foi empregado na determinação da quantidade de  $H_2S$  em 100,0 mL de água salobra. Após a adição de um excesso de KI, a titulação precisou de uma corrente constante de 36,32 mA por 10,12 min. A reação é



Expresse os resultados da análise em termos de ppm de  $H_2S$ .

- \*22-34. O nitrobenzeno presente em 194 mg de uma mistura orgânica foi reduzido a fenil hidroxilamina em um potencial constante de  $-0,96$  V (*versus* ESC), aplicado a um cátodo de mercúrio:



A amostra foi dissolvida em 100 mL de metanol; após eletrólise por 30 min, a reação foi considerada completa. Um coulômetro eletrônico conectado em série com a célula indicou que a redução necessitou de 31,23 C. Calcule a porcentagem de  $C_6H_5NO_2$  na amostra.

- \*22-35. O teor de fenol de uma amostra de água coletada a jusante de uma coquearia foi determinado por meio de análise coulométrica. Uma amostra de 100 mL foi levemente acidificada e um excesso de KBr foi introduzido. Para produzir  $Br_2$  segundo a reação



foi necessária uma corrente constante de 0,0313 A por 7 min e 33 s. Expresse os resultados dessa análise em termos de partes de fenol por milhão de partes de água. (Considere a densidade da água como 1,00 g/mL.)

- 22-36. Sob um potencial de  $-1,0$  V (*versus* ESC), o  $CCl_4$  em metanol é reduzido a  $CHCl_3$  em um cátodo de mercúrio:



A  $-1,80$  V, o  $CHCl_3$  reage para formar  $CH_4$ :



Várias amostras diferentes de 0,750 g contendo  $CCl_4$ ,  $CHCl_3$  e uma espécie orgânica

inerte foram dissolvidas em metanol e eletrolizadas a  $-1,0$  V até que a corrente se aproximasse de zero. Um coulômetro indicou que a carga requerida para completar a reação, conforme indicado na coluna do meio da tabela que segue. Então, o potencial do cátodo foi ajustado para  $-1,8$  V. A carga adicional, mostrada na última coluna da tabela, foi aquela necessária nesse potencial.

Nº da Amostra	Carga requerida a $-1,0$ V, C	Carga requerida a $-1,8$ V, C
1	11,63	68,60
2	21,52	85,33
3	6,22	45,98
4	12,92	55,31

Calcule a porcentagem de  $CCl_4$  e  $CHCl_3$  presente em cada mistura.

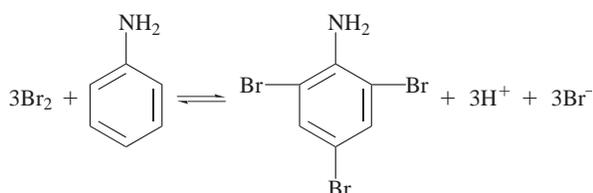
- 22-37. Uma mistura contendo apenas  $CHCl_3$  e  $CH_2Cl_2$  foi dividida em cinco partes para a obtenção de amostras para determinações em réplicas. Cada amostra foi dissolvida em metanol e eletrolizada em uma célula contendo um cátodo de mercúrio; o potencial do cátodo foi mantido constante a  $-1,80$  V (*versus* ESC). Ambos os compostos foram reduzidos a  $CH_4$  (ver as reações no Problema 22-36). Calcule o valor médio das porcentagens de  $CHCl_3$  e  $CH_2Cl_2$  presentes na mistura. Encontre os desvios padrão e os desvios padrão relativos.

Amostra	Massa da Amostra, g	Carga Requerida, C
1	0,1309	306,72
2	0,1522	356,64
3	0,1001	234,54
4	0,0755	176,91
5	0,0922	216,05

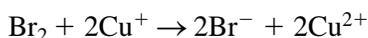
- 22-38. Construa uma curva de titulação coulométrica de 100,0 mL de uma solução 1 mol  $L^{-1}$  de  $H_2SO_4$  contendo Fe(II) titulado com Ce(IV) gerado a partir de 0,075 mol  $L^{-1}$  de Ce(III). A titulação é monitorada por potenciometria. A quantidade inicial de Fe(II) presente é 0,05182 mmol. Uma corrente constante de 20,0 mA foi utilizada. Encontre o tempo correspondente ao ponto de equivalência. Então, para cerca de dez valores de tempo antes do ponto de equivalência, empregue a estequiometria da reação para calcular a quan-

tidade de  $\text{Fe}^{3+}$  produzida e a quantidade de  $\text{Fe}^{2+}$  remanescente. Utilize a equação de Nernst para obter o potencial do sistema. Encontre o potencial do ponto de equivalência da maneira usual para uma titulação redox. Para cerca de dez vezes após o ponto de equivalência, calcule a quantidade de  $\text{Ce}^{4+}$  produzida na eletrólise e a quantidade de  $\text{Ce}^{3+}$  remanescente. Construa a curva do potencial do sistema em função do tempo de eletrolise.

- \*22-39. Traços de anilina,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ , em água potável podem ser determinados pela reação com um excesso de  $\text{Br}_2$  gerado eletroquimicamente:



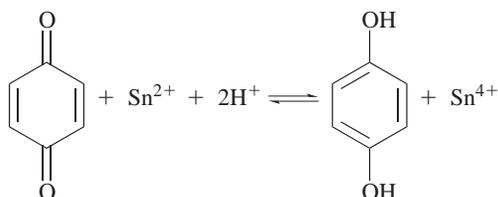
A polaridade do eletrodo de trabalho é então revertida e o excesso de  $\text{Br}_2$  é determinado pela titulação coulométrica envolvendo a geração de  $\text{Cu(I)}$ :



Quantidades adequadas de  $\text{KBr}$  e  $\text{CuSO}_4$  foram adicionadas a uma amostra de 25,0 mL contendo anilina. Calcule a massa de anilina (em microgramas) na amostra a partir dos seguintes dados:

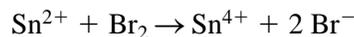
Eletrodo de Trabalho Funcionando como	Tempo de Geração com Corrente Constante de 1,51 mA, min
Ânodo	3,76
Cátodo	0,270

- \*22-40. A quinona pode ser reduzida a hidroquinona com um excesso de  $\text{Sn(II)}$  gerado eletroliticamente:



A polaridade do eletrodo de trabalho é então revertida e o excesso de  $\text{Sn(II)}$  é oxi-

do com  $\text{Br}_2$  gerado em uma titulação coulométrica:

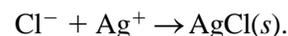


Quantidades apropriadas de  $\text{SnCl}_4$  e  $\text{KBr}$  foram adicionadas a 50,0 mL de amostra. Calcule a massa de  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$  na amostra a partir dos seguintes dados:

Eletrodo de Trabalho Funcionando como	Tempo de Geração com Corrente Constante de 1,062 mA, min
Cátodo	8,34
Ânodo	0,691

- 22-41. **Problema Desafiador.** Os íons sulfeto ( $\text{S}^{2-}$ ) são formados em águas residuais pela ação de bactérias anaeróbias sobre a matéria orgânica. Os sulfetos podem ser prontamente protonados para formar o  $\text{H}_2\text{S}$ , que é volátil e tóxico. Além da toxicidade e do odor desagradável, o sulfeto e o  $\text{H}_2\text{S}$  geram problemas de corrosão porque podem ser facilmente convertidos ao ácido sulfúrico quando as condições mudam para aeróbias. Um método comum de determinação do sulfeto é a titulação coulométrica com geração de íons prata. No eletrodo gerador, a reação é  $\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}^+ + \text{e}^-$ . A reação de titulação é  $\text{S}^{2-} + 2\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}_2\text{S}(s)$ .

- (a) Um medidor de cloreto digital foi usado para determinar a massa de sulfeto em uma amostra de água residual. O medidor exibe os resultados diretamente em ng de  $\text{Cl}^-$ . Nas determinações de cloreto, a mesma reação é empregada, mas a reação de titulação é



Desenvolva uma equação que relacione a quantidade desejada, em ng de  $\text{S}^{2-}$ , com a leitura do medidor de cloreto em ng de  $\text{Cl}^-$ .

- (b) Um dado padrão de água residual forneceu uma leitura de 1.689,6 ng de  $\text{Cl}^-$ . Qual a carga total em coulombs necessária para gerar  $\text{Ag}^+$  suficiente para precipitar o sulfeto nesse padrão?
- (c) Os seguintes resultados foram obtidos em amostras de 20,00 mL contendo quantidades desconhecidas de sulfeto (D. T. Pierce, M. S. Applebee, C. Lacher e J. Bessie, *Environ. Sci. Technol.*, v. 32, p. 1.734, 1998.) Cada padrão foi analisado em triplicata e a massa de cloreto registrada. Converta cada um dos resultados em cloreto para ng de  $\text{S}^{2-}$ .

Massa conhecida de $S^{2-}$ , ng	Massa de $Cl^{-}$ determinada, ng		
6.365	10.447,0	10.918,1	10.654,9
4.773	8.416,9	8.366,0	8.416,9
3.580	6.528,3	6.320,4	6.638,9
1.989	3.779,4	3.763,9	3.936,4
796	1.682,9	1.713,9	1.669,7
699	1.127,9	1.180,9	1.174,3
466	705,5	736,4	707,7
373	506,4	521,9	508,6
233	278,6	278,6	247,7
0	-22,1	-19,9	-17,7

(d) Determine a massa média de  $S^{2-}$  em ng, o desvio padrão e o DPR % para cada padrão.

- (e) Prepare um gráfico da massa média de  $S^{2-}$  determinada (ng) *versus* a massa verdadeira (ng). Estabeleça a inclinação, o intercepto, o erro padrão e o valor de  $R^2$ . Comente a respeito do ajuste dos dados a um modelo linear.
- (f) Determine o limite de detecção (LD) em ng e em ppm empregando um fator  $k$  de 2 (ver Equação 8-22).
- (g) Uma amostra desconhecida de água residual forneceu uma leitura média de 893,2 ng  $Cl^{-}$ . Qual a massa de sulfeto em ng? Se 20,00 mL da amostra de água foram introduzidos no frasco de titulação, qual a concentração de  $S^{2-}$  em ppm?

# CAPÍTULO 23

## Voltametria

O envenenamento de crianças por chumbo pode provocar anorexia, vômito, convulsões e danos permanentes ao cérebro. O chumbo pode contaminar a água por meio da lixiviação de soldas empregadas para conectar tubos de cobre. A voltametria de redissolução anódica, discutida neste capítulo, é um dos métodos analíticos mais sensíveis para a determinação de metais pesados tais como o chumbo. A foto exibe uma célula de três eletrodos empregada na voltametria de redissolução anódica. O eletrodo de trabalho é de carbono vítreo no qual foi depositado um filme de mercúrio. Uma etapa de eletrólise é utilizada para depositar chumbo no filme de mercúrio, na forma de um amálgama. Após a etapa de eletrólise, é feita uma varredura anódica na direção de valores positivos para oxidar (redissolver) o metal presente no filme. Níveis tão baixos quanto algumas partes por bilhão podem ser determinados.



Cortesia de: Bioanalytical Systems, Inc.

Os métodos eletroanalíticos que dependem da medida da corrente, em função do potencial aplicado, são chamados **métodos voltamétricos**. Esses métodos empregam condições que favorecem a polarização do eletrodo de trabalho. Geralmente, para aumentar a polarização, os eletrodos de trabalho utilizados na voltametria são relativamente pequenos, com áreas superficiais de alguns milímetros quadrados, no máximo e, em algumas aplicações, apenas alguns micrômetros quadrados.

A voltametria baseia-se na medida da corrente em uma célula eletroquímica sob condições de completa polarização de concentração, na qual a velocidade de oxidação ou redução do analito é limitada pela velocidade de transferência de massa do analito para a superfície do eletrodo. A voltametria difere da eletrogravimetria e da coulometria, uma vez que nesses últimos métodos tomam-se cuidados para minimizar ou compensar os efeitos da polarização de concentração. Mais do que isso, na voltametria ocorre um consumo mínimo do analito, ao passo que na eletrogravimetria e coulometria essencialmente todo o analito é convertido em produto.

Historicamente, os eletrodos de trabalho com áreas superficiais menores que alguns poucos milímetros quadrados foram denominados **microeletrodos**. Recentemente, esse termo passou a significar eletrodos com áreas na escala de micrômetros. Na literatura mais antiga, os eletrodos com dimensão micrométrica foram geralmente chamados **ultramicroeletrodos**.

O campo da voltametria desenvolveu-se a partir da **polarografia**, um tipo de voltametria que foi descoberto pelo químico checoslovaco Jaroslav Heyrovsky no início dos anos 1920.<sup>1</sup> A polarografia, que

**Métodos voltamétricos** baseiam-se na medida da corrente em função do potencial aplicado a um pequeno eletrodo.

ainda é um ramo importante da voltametria, difere de outros tipos de voltametria porque, nesse caso, um **eletrodo gotejante de mercúrio** (EGM) é empregado como eletrodo de trabalho. A construção e as propriedades únicas desse eletrodo são discutidas na Seção 23B-5.<sup>2</sup>

**Polarografia** é a voltametria em um eletrodo gotejante de mercúrio.

A voltametria é amplamente empregada por químicos analíticos, inorgânicos, físico-químicos e bioquímicos para estudos fundamentais de (1) processos de oxidação e redução em vários meios, (2) processos de adsorção às superfícies e (3) mecanismos de transferência de elétrons em superfícies modificadas de eletrodos. Para fins analíticos, várias formas da voltametria encontram-se em uso atualmente.<sup>3</sup> A voltametria de redissolução é, atualmente, um método relevante na análise de traços, particularmente na determinação de metais em amostras de interesse ambiental. A polarografia de pulso diferencial e a voltametria de varredura rápida são importantes na determinação de espécies de interesse farmacêutico. Os detectores voltamétricos, entre outros, são freqüentemente empregados na cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) e na eletroforese capilar (ver Seções 32A e 33C). Técnicas amperométricas são amplamente utilizadas na tecnologia de sensores e no acompanhamento de titulações e reações de interesse biológico. Os métodos voltamétricos modernos continuam a ser ferramentas poderosas empregadas por vários tipos diferentes de químicos interessados no estudo e no emprego de processos de oxidação, redução e adsorção.

## 23A SINAIS DE EXCITAÇÃO

Na voltametria, a voltagem no eletrodo de trabalho varia sistematicamente enquanto a resposta de corrente é medida. Várias funções voltagem-tempo, chamadas **sinais de excitação**, podem ser aplicadas ao eletrodo. A mais simples delas é a varredura linear, na qual o potencial no eletrodo de trabalho muda linearmente com o tempo. Tipicamente, o potencial no eletrodo de trabalho varia em uma faixa de 1 ou 2 V. Outras formas de onda que podem ser aplicadas são as ondas pulsadas e triangulares. As formas de onda de quatro dos sinais de excitação mais comuns empregados na voltametria são mostradas na Figura 23-1. O sinal de excitação voltamétrico clássico corresponde à varredura linear, exposta na Figura 23-1a, na qual uma tensão dc aplicada à célula aumenta linearmente em função do tempo. Então, a corrente que se desenvolve na célula é medida em função da voltagem aplicada.

Dois sinais de excitação do tipo pulso são apresentados na Figura 23-1b e 23.1c. As correntes são medidas em vários instantes durante o tempo de vida dos pulsos, como discutido na Seção 23C. Com a função de onda triangular mostrada na Figura 23-1d, o potencial varia linearmente entre um valor máximo e um valor mínimo. Esse processo pode ser repetido diversas vezes enquanto a corrente é registrada em função do potencial.

Os tipos de voltametria que empregam os vários tipos de sinais de excitação também são listados na Figura 23-1. As três primeiras entre as técnicas exibidas nas partes a-c da Figura 23-1 são discutidas em detalhes nas seções que seguem. A voltametria cíclica tem encontrado aplicação considerável como uma ferramenta de diagnóstico que fornece informações acerca de mecanismos de reações redox realizadas sob várias condições. A voltametria cíclica é discutida na Seção 23D.

<sup>1</sup> J. Heyrovsky, *Chem. Listy*, v. 16, p. 256, 1922.

<sup>2</sup> Para um retrospecto sobre polarografia e voltametria, ver A. J. Bard e C. G. Zoski, *Anal. Chem.*, v. 72, p. 346A, 2000.

<sup>3</sup> Para mais informações sobre métodos voltamétricos, ver J. A. Dean, *Analytical Chemistry Handbook*, Seção 14, p. 14,57-14,93. Nova York: McGraw-Hill, 1995; *Analytical Voltammetry*, M. R. Smyth e F. G. Vos, Eds. Nova York: Elsevier, 1992; A. J. Bard e L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, 2. ed. Nova York: Wiley, 2001; *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*, 2. ed., P. T. Kissinger e W. R. Heinemann, Eds. Nova York: Marcel Dekker, 1996.

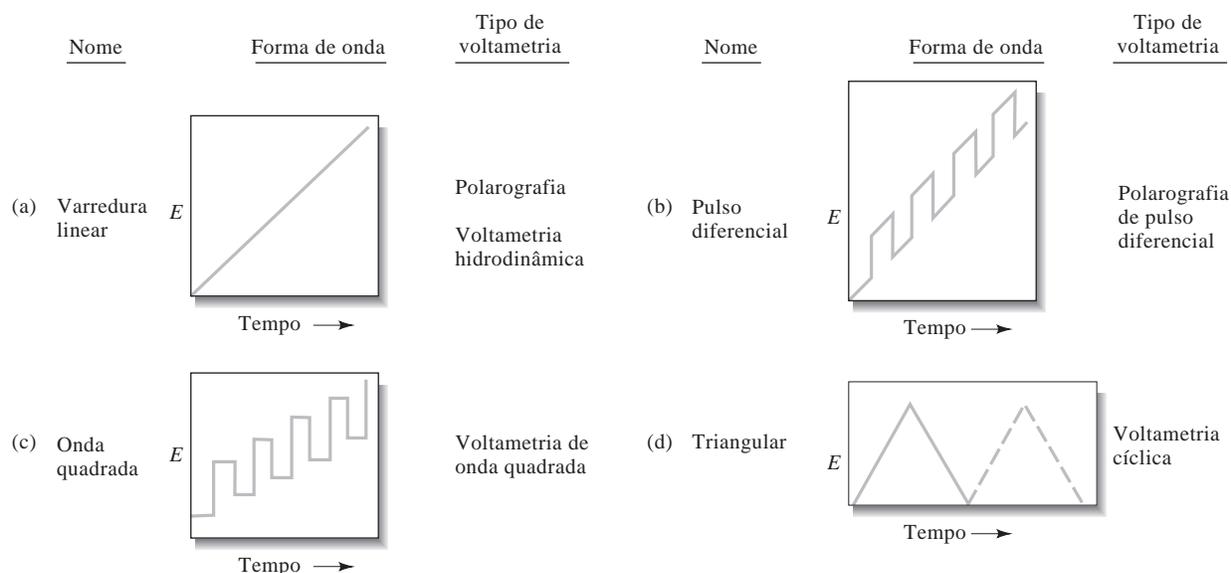


Figura 23-1 Sinais de excitação de tensão *versus* tempos empregados na voltametria.

## 23B VOLTAMETRIA DE VARREDURA LINEAR

No primeiro e mais simples método voltamétrico, o potencial no eletrodo de trabalho pode ser aumentado ou diminuído a uma velocidade típica de 2 a 5 mV s<sup>-1</sup>. Então, a corrente, que geralmente está na faixa de microampères, é registrada para fornecer um **voltamograma**, que é um gráfico da corrente em função do potencial aplicado.

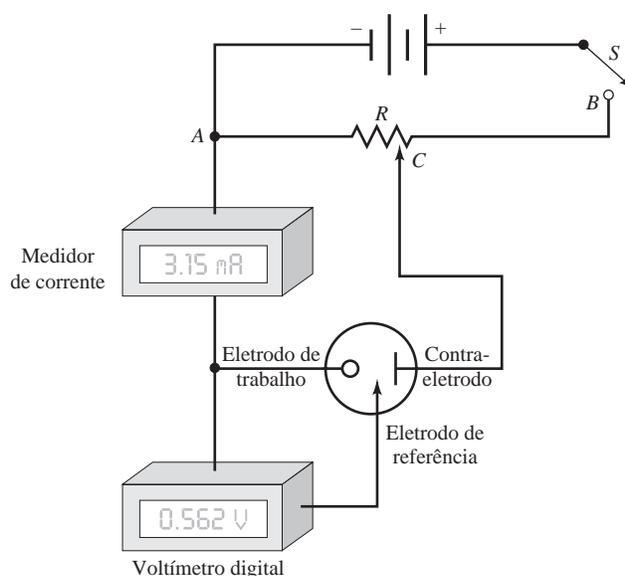
### 23B-1 Instrumentos Voltamétricos

A Figura 23-2 mostra os componentes de um sistema simples utilizado no desenvolvimento de medidas voltamétricas de varredura linear. A célula é constituída de três eletrodos imersos em uma solução contendo o analito e também um excesso de um eletrólito não reativo chamado **eletrólito de suporte**. (Note a similaridade dessa célula com aquela da eletrólise com potencial controlado mostrada na Figura 22-7.) Um dos três eletrodos é o **eletrodo de trabalho**, cujo potencial em relação a um **eletrodo de referência** varia linearmente com o tempo. As dimensões do eletrodo de trabalho são mantidas pequenas para aumentar sua tendência em se tornar polarizado. O eletrodo de referência tem um potencial que permanece constante durante o experimento. O terceiro eletrodo é um **contra-eletrodo**, que frequentemente é um fio de platina enrolado ou um poço de mercúrio. Na célula, a corrente flui entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo.<sup>4</sup> A fonte de sinal é uma fonte cc variável que consiste em uma bateria ligada em série com um resistor variável *R*. O potencial desejado é selecionado movimentando-se o contato *C* para uma posição apropriada no resistor. O voltímetro digital tem uma resistência tão elevada (>10<sup>11</sup> Ω) que

Um **eletrólito de suporte** é um sal adicionado em excesso à solução do analito. Mais comumente, é um sal de um metal alcalino que não reage no eletrodo de trabalho nos potenciais que estão sendo empregados. O sal reduz os efeitos da migração e diminui a resistência da solução.

O **eletrodo de trabalho** é aquele no qual o analito é oxidado ou reduzido. O potencial entre o eletrodo de trabalho e o **eletrodo de referência** é controlado. A corrente de eletrólise flui entre o eletrodo de trabalho e o **contra-eletrodo**.

<sup>4</sup>No início, a voltametria era realizada com o sistema de dois eletrodos em vez de três eletrodos mostrado na Figura 23-2. Com o sistema de dois eletrodos, o segundo tanto pode ser um eletrodo metálico grande, como um poço de mercúrio, ou um eletrodo de referência suficientemente grande para prevenir sua polarização durante um experimento. Esse segundo eletrodo combina as funções de eletrodo de referência e de contra-eletrodo na Figura 23-2. Aqui, considera-se que o potencial neste segundo eletrodo permaneça constante durante a varredura, assim o potencial no microeletrodo é simplesmente a diferença entre o potencial aplicado e o potencial no segundo eletrodo. Com soluções de elevada resistência elétrica, contudo, esta consideração não é válida porque a queda *IR* se torna significativa e aumenta à medida que a corrente se eleva. A consequência são voltamogramas distorcidos. Atualmente, quase toda a voltametria é realizada com sistemas de três eletrodos.



**Figura 23-2** Um potenciostato manual para voltametria.

voltamétricos modernos, entretanto, os sinais de excitação representados na Figura 23-1 são gerados eletronicamente. Esses instrumentos variam o potencial de uma maneira sistemática com relação ao eletrodo de referência e registram a corrente resultante. A variável independente nesse experimento é o potencial no eletrodo de trabalho contra o eletrodo de referência e não o potencial entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo. Um potenciostato desenhado para a voltametria de varredura linear é descrito no Destaque 23-1.

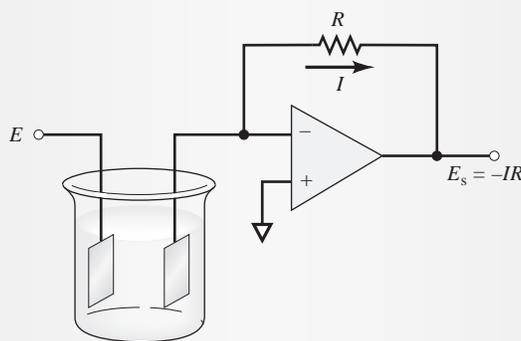
essencialmente não há passagem de corrente pelo circuito contendo o medidor e o eletrodo de referência. Portanto, virtualmente toda a corrente oriunda da fonte flui entre o contra-eletrodo e o eletrodo de trabalho. Um voltamograma é registrado movendo-se o contato C, exposto na Figura 23-2, e registrando a corrente resultante em função do potencial aplicado entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência.

Em princípio, o potenciostato manual da Figura 23-2 poderia ser utilizado para gerar um voltamograma de varredura linear. Nesse experimento, o contato C é movido a uma velocidade constante de A para B para produzir o sinal de excitação mostrado na Figura 23-1a. A corrente e a voltagem são então registradas em intervalos de tempo iguais e consecutivos durante a varredura de potencial (ou tempo). Em instrumentos

### DESTAQUE 23-1

#### Instrumentos Voltamétricos Baseados em Amplificadores Operacionais

No Destaque 21-5 descrevemos o emprego de amplificadores operacionais para medir o potencial de células eletroquímicas. Os *op amps* (do inglês *operational amplifiers* – amplificadores operacionais) também podem ser empregados para medir correntes e realizar uma variedade de outras tarefas de controle e de medida. Considere a medida da corrente, como ilustrado na Figura 23D-1.



**Figura 23D-1** Um circuito com *op amp* para medição da corrente voltamétrica.

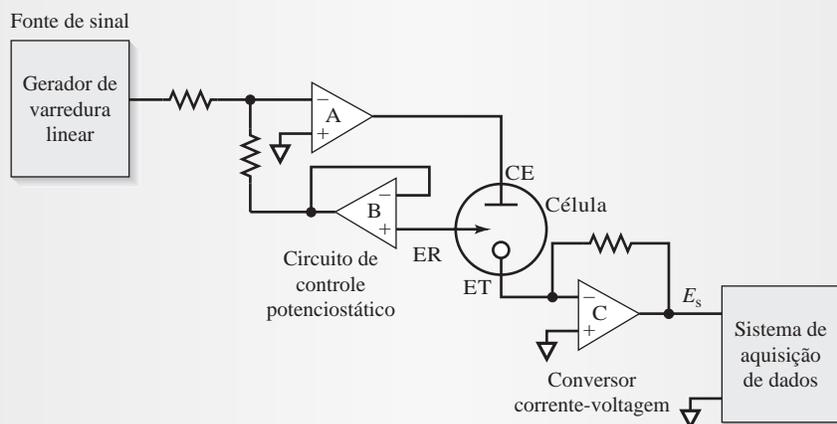
Nesse circuito, a fonte de voltagem  $E$  está ligada a um eletrodo de uma célula eletroquímica que produz uma corrente  $I$  na célula. Em virtude da elevada resistência de entrada do *op amp*, essencialmente toda a corrente flui através do resistor  $R$  para a sua saída. A voltagem na saída do *op amp* é dada por  $E_s = -IR$ , em que o sinal negativo aparece pois a voltagem de saída do amplificador  $E_s$  precisa ser

oposta em sinal à queda de voltagem da resistência  $R$  para que a diferença de potencial entre as entradas do amplificador operacional seja próxima de zero volts. Resolvendo essa equação em relação a  $I$ , temos:

$$I = \frac{-E_s}{R}$$

Em outras palavras, a corrente na célula eletroquímica é proporcional à voltagem de saída do *op amp*. Então, o valor da corrente pode ser calculado a partir dos valores medidos de  $E_s$  e da resistência  $R$ . Esse circuito é chamado **conversor corrente-voltagem**.

Os *op amps* podem ser utilizados na construção de um potenciostato de três eletrodos automático, como pode ser visto na Figura 23D-2. Observe que o circuito de medida de corrente da Figura 23D-1 está conectado ao eletrodo de trabalho da célula (*op amp* C). O eletrodo de referência está ligado ao seguidor de voltagem (*op amp* B). Como discutido no Destaque 21-4, o seguidor de voltagem monitora o potencial do eletrodo de referência sem drenar qualquer corrente da célula. A saída B do *op amp*, que representa o potencial do eletrodo de referência, é alimentada de volta para a entrada do *op amp* A para completar o circuito. As funções do *op amp* A são (1) fornecer a corrente na célula eletroquímica entre o contra-eletrodo e o eletrodo de trabalho e (2) manter a diferença de potencial entre o eletrodo de referência e o eletrodo de trabalho em um valor fornecido pelo gerador de voltagem de varredura linear.



**Figura 23D-2** Um potenciostato com *op amp*. A célula com três eletrodos tem um eletrodo de trabalho (ET), um eletrodo de referência (ER) e um contra-eletrodo (CE).

Em operação, o gerador de voltagem de varredura linear varia o potencial entre os eletrodos de referência e de trabalho e a corrente na célula é monitorada pelo *op amp* C. A voltagem de saída do *op amp* B, que é proporcional à corrente  $I$  na célula, é registrada ou adquirida por um computador para análise dos dados e apresentação.<sup>5</sup>

## 23B-2 Eletrodos Voltamétricos

Os eletrodos empregados na voltametria possuem uma variedade de desenhos e formas. Geralmente, como mostra a Figura 23-3a, são compostos por pequenos discos planos de um condutor que são presos sob pressão a um tubo de material inerte, por exemplo, Teflon ou Kel-F. Um fio de contato é integrado ao material. O condutor pode ser um metal inerte, como platina ou ouro; grafite pirolítico ou carbono vítreo; um

<sup>5</sup>Para uma discussão completa sobre potenciostatos com *op amp* e de três eletrodos, ver P. T. Kissinger, em *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*, P. T. Kissinger e W. R. Heineman, Eds., p. 165-194. Nova York: Marcel Dekker, 1996.

semicondutor tal como óxido de estanho ou de índio; ou um metal recoberto com um filme de mercúrio. Conforme mostra a Figura 23-4, a faixa de potencial que pode ser utilizada com esses eletrodos, em soluções aquosas, varia e depende não apenas do material do eletrodo, como também da composição da solução na qual ele está imerso. Em geral, as limitações positivas do potencial são provocadas por elevadas correntes que ocorrem por causa da oxidação da água para formar oxigênio. Os limites negativos surgem da redução

▶ Os potenciais negativos elevados podem ser empregados com os eletrodos de mercúrio. da água, para formar hidrogênio. Note que os potenciais negativos relativamente elevados podem ser tolerados com os eletrodos de mercúrio, em decorrência da alta sobretensão do hidrogênio nesse metal.

Os eletrodos de mercúrio têm sido amplamente empregados na voltametria por diversas razões. Uma delas é a faixa de potencial negativo relativamente ampla descrita anteriormente. Além disso, muitos íons metálicos são reduzidos reversivelmente a amálgamas na superfície de um eletrodo de mercúrio, o que simplifica os aspectos químicos envolvidos. Com os eletrodos de gota de mercúrio, uma superfície metálica nova é prontamente formada pela simples produção de uma nova gota. Os eletrodos de mercúrio tomam várias formas. A mais simples delas é o eletrodo de filme de mercúrio formado pela eletrodeposição do metal em um eletrodo na forma de disco, como aquele mostrado na Figura 23-3a. A Figura 23-3b ilustra um **eletrodo de mercúrio de gota pendente** (EMGP). Esse eletrodo, que está disponível comercialmente, consiste em um tubo capilar muito fino conectado a um reservatório que contém mercúrio. O metal é forçado a passar pelo

capilar por um arranjo contendo um pistão, controlado por um parafuso micrométrico. O micrômetro permite a formação de gotas com áreas superficiais que são reproduzíveis em um nível de 5% ou melhor.

Metals que são solúveis no mercúrio formam ligas líquidas conhecidas como **amálgamas**.

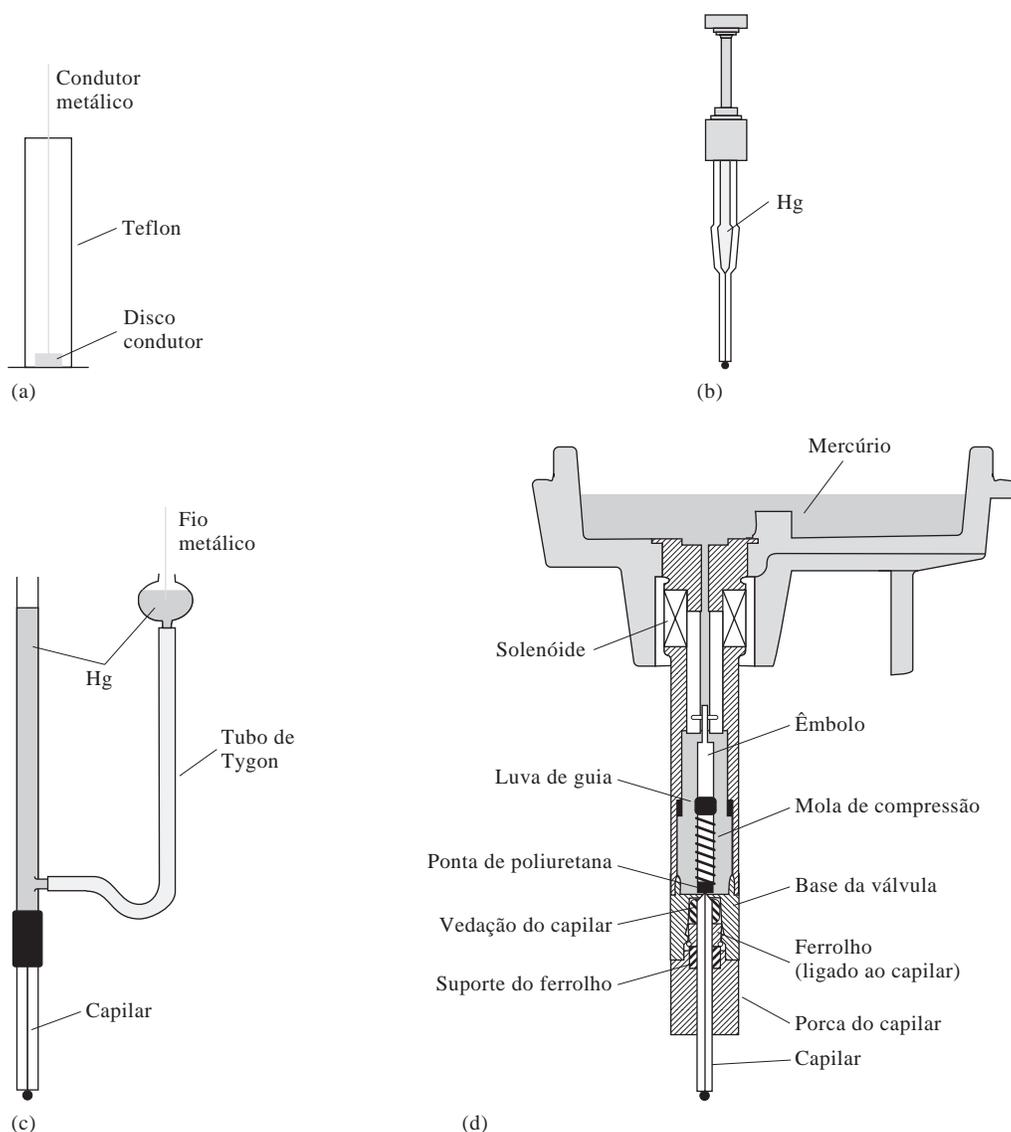
A Figura 23-3c mostra um típico eletrodo gotejante de mercúrio (EGM), que foi empregado em praticamente todos os primeiros experimentos polarográficos. Esse eletrodo é composto por cerca de 10 cm de um tubo capilar (diâmetro interno = 0,05 mm) através do qual o mercúrio é forçado por um volume do metal contido em uma coluna de cerca de 50 cm de altura, acima do capilar. O tamanho do diâmetro do capilar faz que uma nova gota se forme e se quebre a cada 2 a 6 s. O diâmetro da gota é de 0,5 a 1 mm e é bastante reproduzível. Em algumas aplicações, o tempo da gota é controlado por um martetele mecânico que a desprende após um tempo fixo de sua formação.

A Figura 23-3d apresenta um eletrodo de mercúrio disponível comercialmente e que pode ser operado como um eletrodo gotejante de mercúrio ou um eletrodo de gota pendente. O mercúrio está contido em um reservatório recoberto por um plástico localizado cerca de 25 cm acima da extremidade superior do capilar. Uma mola força o êmbolo com ponta de poliuretana contra a cabeça do capilar, prevenindo assim o fluxo de mercúrio. Esse êmbolo é levantado pela ativação do solenóide por meio de um sinal do sistema de controle. O capilar é muito mais largo, em diâmetro (0,15 mm), que outros típicos. Como resultado, a formação da gota é extremamente rápida. Após 50, 100 ou 200 ms, a válvula é fechada, mantendo-se uma gota no lugar até que ela seja destacada do capilar por um martetele mecânico que é construído dentro do bloco de suporte do eletrodo. Esse sistema tem a vantagem de que a gota se forma rapidamente e as medidas da corrente podem ser atrasadas até que a área superficial esteja estável e constante. Esse procedimento elimina significativamente as altas flutuações de corrente encontradas no eletrodo gotejante clássico.

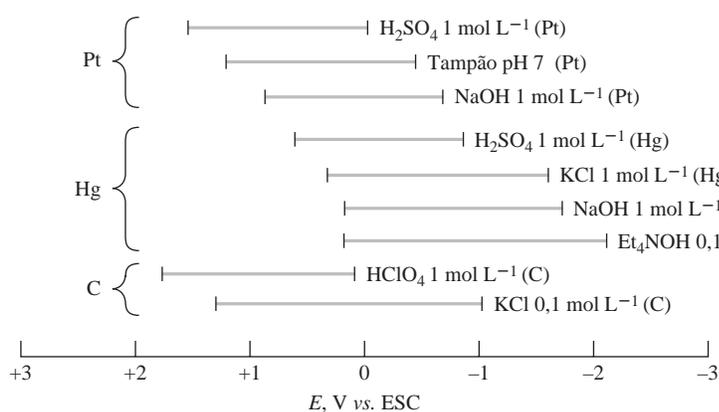
▶ A convenção norte-americana de sinais para a voltametria considera as correntes catódicas como positivas e correntes anódicas, negativas. Os voltamogramas são exibidos na forma de gráficos com correntes positivas no hemisfério superior e correntes negativas na parte inferior. Por razões históricas, principalmente o eixo dos potenciais é posicionado de forma que se torne menos positivo (mais negativo), indo da esquerda para a direita.

### 23B-3 Voltamogramas

A Figura 23-5 mostra um voltamograma de varredura linear típico para uma eletrólise envolvendo a redução de um analito A para formar o produto P em um eletrodo de filme de mercúrio. Aqui, considera-se que o eletrodo esteja conectado ao terminal negativo do gerador de varredura linear para que se possa dar sinais negativos dos potenciais aplicados como exibido. Por convenção, as correntes catódicas (de redução) são tratadas como positivas, enquanto às correntes anódicas são atribuídos sinais negativos. Nesse experimento hipotético, a solução é considerada como  $10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> em A,  $0,0$  mol L<sup>-1</sup> em P e

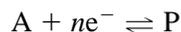


**Figura 23-3** Alguns tipos comuns de eletrodos voltamétricos: (a) um eletrodo de disco; (b) um eletrodo de gota pendente de mercúrio; (c) um eletrodo gotejante de mercúrio; (d) um eletrodo de gota estática de mercúrio.



**Figura 23-4** Faixas de potenciais para três tipos de eletrodos em vários eletrólitos de suporte. (Adaptado de A. J. Bard e L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, 2. ed. Nova York: Wiley, 2001, contracapa. Esse material está sendo utilizado com permissão de John Wiley & Sons, Inc.)

0,1 mol L<sup>-1</sup> em KCl, que serve como eletrólito de suporte. A semi-reação no eletrodo de trabalho é a reação reversível



Por conveniência, ignoramos as cargas de A e P.

Uma **onda voltamétrica** é aquela na forma de  $f$ , obtida em gráficos da corrente *versus* voltagem na voltametria.

Na voltametria, a **corrente limite** é o patamar de corrente que é observado no topo da onda voltamétrica. Isso ocorre porque a concentração do analito na superfície cai a zero. Nesse ponto, a velocidade de transferência de massa está em seu valor máximo. O platô da corrente limite é um exemplo de polarização completa de concentração.

O **potencial de meia-onda** ocorre quando a corrente é igual à metade do valor limite.

Os voltamogramas de varredura linear obtidos sob condições de baixa velocidade de varredura (de poucos milivolts por segundo) geralmente têm a forma de uma curva sigmoidal (forma de  $f$ ) chamada de **onda voltamétrica**. A corrente constante observada após o rápido aumento (ponto Z na Figura 23-5) é chamada **corrente limite**  $i_l$ , porque é limitada pela velocidade na qual o reagente é conduzido à superfície do eletrodo por processos de transporte de massa. Correntes limite geralmente são diretamente proporcionais às concentrações dos reagentes. Portanto, podemos escrever

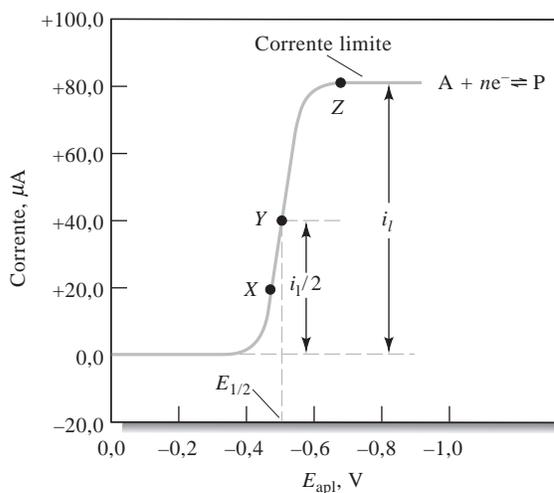
$$i_l = kc_A$$

onde  $c_A$  é a concentração do analito e  $k$ , uma constante. A voltametria de varredura linear quantitativa baseia-se nessa relação.

O potencial no qual a corrente é igual à metade da corrente limite é denominado **potencial de meia-onda** e tem o símbolo  $E_{1/2}$ . O potencial de meia-onda está aproximadamente relacionado com o potencial padrão para a semi-reação, mas geralmente não é idêntico a essa constante. Algumas vezes os potenciais de meia-onda são úteis na identificação de componentes de uma solução.

Para obter correntes limites reproduzíveis de maneira rápida, tanto (1) a solução quanto o eletrodo precisam estar sob movimento reproduzível e constante ou (2) um eletrodo gotejante de mercúrio deve ser utilizado. A voltametria de varredura linear na qual a solução é agitada ou na qual o eletrodo permanece em rotação é conhecida como **voltametria hidrodinâmica**. A voltametria com o eletrodo gotejante de mercúrio é chamada **polarografia**.

No tipo de voltametria de varredura linear discutido até aqui, o potencial varia de forma suficientemente vagarosa e a transferência de massa é rápida de modo que um estado estacionário possa ser alcançado na superfície do eletrodo. Conseqüentemente, o transporte de massa do analito A para o eletrodo apenas balanceia sua velocidade de redução no eletrodo. De maneira análoga, o transporte de massa de P para



**Figura 23-5** Voltamograma de varredura linear para a redução da espécie hipotética A, para formar o produto P. A corrente limite  $i_l$  é proporcional à concentração do analito e é empregada na análise quantitativa. O potencial de meia-onda  $E_{1/2}$  está relacionado ao potencial padrão para a semi-reação e normalmente é utilizado na identificação qualitativa da espécie. O potencial de meia-onda é aquele aplicado no qual a corrente  $i$  é  $i_l/2$ .

longe do eletrodo é igual a sua velocidade de produção na superfície do eletrodo. Existe outro tipo de voltametria de varredura linear na qual velocidades de varredura rápidas (1V/s ou mais) são empregadas em soluções não agitadas. Nesse tipo de voltametria, um sinal de corrente-tempo na forma de pico é obtido em razão da depleção do analito na solução próxima do eletrodo. A voltametria cíclica (ver Seção 23D) é um exemplo de um processo no qual as varreduras lineares diretas e inversas são aplicadas. Na voltametria cíclica, os produtos formados na varredura direta podem ser detectados na varredura inversa se não foram removidos do eletrodo ou não foram alterados por uma reação química subsequente

### 23B-4 Voltametria Hidrodinâmica

A voltametria hidrodinâmica é realizada de várias formas. Um método envolve a agitação vigorosa da solução enquanto ela está em contato com um eletrodo fixo. Alternativamente, gira-se o eletrodo a uma velocidade elevada e constante na solução, fornecendo assim a ação de agitação. Outra maneira de se realizar a voltametria hidrodinâmica consiste em permitir que a solução contendo o analito flua através de um tubo no qual o eletrodo de trabalho é montado. Essa última técnica está se tornando amplamente empregada na detecção de analitos oxidáveis ou reduzíveis à medida que eles deixam uma coluna de um sistema cromatográfico líquido (ver Seção 32A-5).

A voltametria hidrodinâmica é um tipo de voltametria no qual a solução contendo o analito é mantida sob agitação constante.

Como descrito na Seção 22A-2, durante a eletrólise o reagente é transportado para a superfície do eletrodo por meio de três mecanismos: (1) migração sob a influência de um campo elétrico, (2) convecção resultante de agitação ou vibração e (3) difusão em razão de qualquer diferença de concentração entre a superfície do eletrodo e o seio da solução. Na voltametria, todo o esforço é feito para minimizar o efeito da migração pela introdução de um excesso de um eletrólito de suporte inerte. Quando a concentração do eletrólito de suporte excede a do analito por um fator de 50 a 100 vezes, a fração da corrente total carregada pelo analito se aproxima de zero. Como resultado, a velocidade de migração do analito para o eletrodo de carga oposta torna-se essencialmente independente do potencial aplicado.

◀ Processos de transporte de massa incluem difusão, migração e convecção.

#### *Perfis de Concentração na Superfície de Eletrodos Voltamétricos durante a Eletrólise*

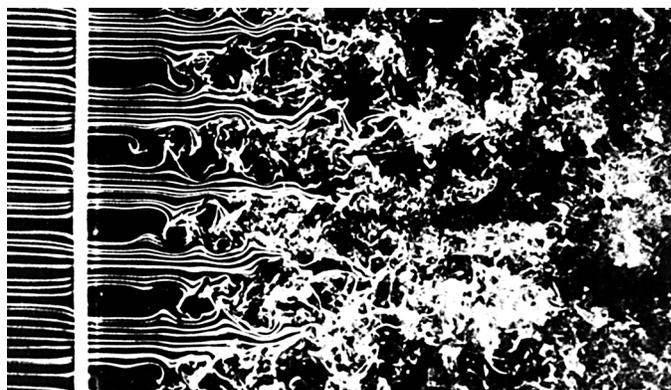
Durante a discussão, consideramos que a reação no eletrodo  $A + ne^- \rightleftharpoons P$  ocorra em um eletrodo recoberto com mercúrio em uma solução contendo A, que também contém um excesso de um eletrólito de suporte. Mais uma vez, deixamos de lado as cargas de A e P para termos maior clareza. Além disso, consideramos que a concentração inicial de A seja  $c_A$  enquanto a de P, zero, e que P não é solúvel no mercúrio. Finalmente, levamos em conta que a reação de redução seja rápida e reversível de forma que as concentrações de A e P na camada de solução imediatamente adjacente ao eletrodo sejam dadas, a qualquer instante, pela Equação de Nernst:

$$E_{\text{apl}} = E_A^0 - \frac{0,0592}{n} \log \frac{c_P^0}{c_A^0} - E_{\text{ref}} \quad (23-1)$$

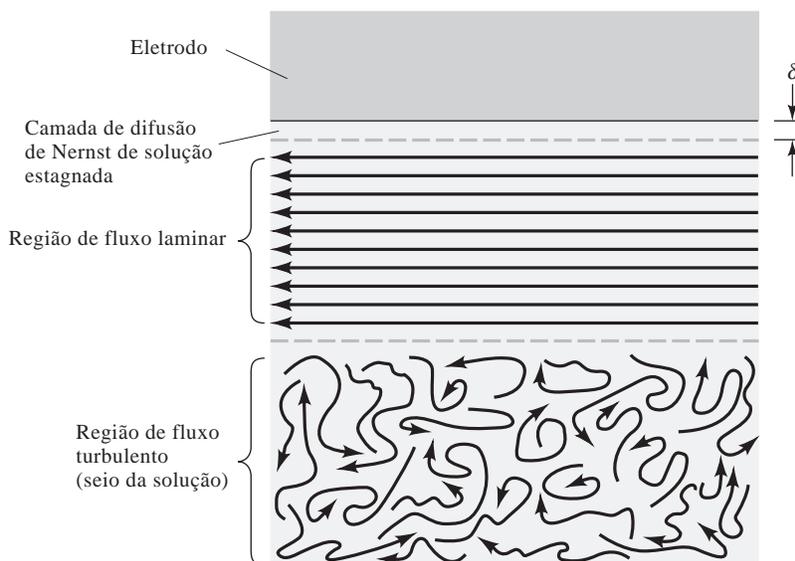
em que  $E_{\text{apl}}$  é a diferença de potencial entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência,  $E_A^0$  corresponde ao potencial de eletrodo padrão para a semi-reação e  $c_P^0$  e  $c_A^0$  são as concentrações molares de P e A em uma camada fina de solução muito próxima à superfície do eletrodo. Também consideramos que, como o eletrodo é muito pequeno, a eletrólise, para pequenos intervalos de tempo, não altera significativamente a concentração da solução. Como resultado, a concentração de A na solução,  $c_A$ , é essencialmente constante. Da mesma forma, a concentração de P na solução,  $c_P$ , permanece, para todos os efeitos, igual a zero ( $c_P \approx 0$ ).

◀ A eletrólise em um eletrodo voltamétrico pequeno não altera significativamente a concentração do analito no seio da solução, durante o curso de um experimento voltamétrico.

As correntes voltamétricas dependem do gradiente de concentração que é estabelecido muito próximo do eletrodo durante a eletrólise. Para visualizar esses gradientes, considere os perfis de concentração/distância quando a redução descrita na seção anterior for realizada em um eletrodo planar imerso em uma solução agitada vigorosamente. Para entender esses perfis, primeiro consideramos os diferentes tipos de fluxos de líquidos que possam existir em uma solução mantida sob agitação. Podemos identificar dois tipos de fluxo, dependendo da velocidade média, como mostra a Figura 23-6. O fluxo laminar ocorre a baixas velocidades e apresenta um movimento suave e regular. O fluxo turbulento, ao contrário, acontece em altas velocidades e possui um movimento irregular e flutuante. Em uma célula eletroquímica agitada, temos uma região de fluxo turbulento no seio da solução distante do eletrodo e também uma região de fluxo laminar à medida que se aproxima do eletrodo. Essas regiões são ilustradas na Figura 23-7. Na região do fluxo laminar, as camadas do líquido deslizam umas sobre as outras em uma direção paralela à superfície do eletrodo. Na região muito próxima ao eletrodo, a uma distância  $\delta$  cm da superfície, forças de atrito resultam em uma região onde a velocidade do fluxo é essencialmente zero. A fina camada de solução nesta região é uma camada estagnada conhecida como **camada de difusão de Nernst**. É apenas nos limites da camada de difusão de Nernst que as concentrações de reagentes e produtos variam em função da distância da superfície do eletrodo e nos quais existe um gradiente de concentração. Isto é, nas regiões de fluxo laminar e de fluxo turbulento, a convecção mantém a concentração de A em seu valor original e a concentração de P em níveis muito baixos.



**Figura 23-6** Visualização dos padrões de fluxo em uma corrente de fluido. O fluxo laminar, mostrado à esquerda, torna-se um fluxo turbulento à medida que a velocidade do fluido aumenta. No fluxo turbulento, as moléculas se movem de uma forma irregular, em ziguezague e existem redemoinhos e turbilhões no movimento. No fluxo laminar as linhas são estáveis conforme as camadas do líquido deslizam umas sobre as outras de uma forma regular. (De *An Album of Fluid Motion*, montado por Milton Van Dyke, n. 152, fotografia de Thomas Corke e Hassan Nagib, Parabolic Press, Stanford, Califórnia, 1982.)

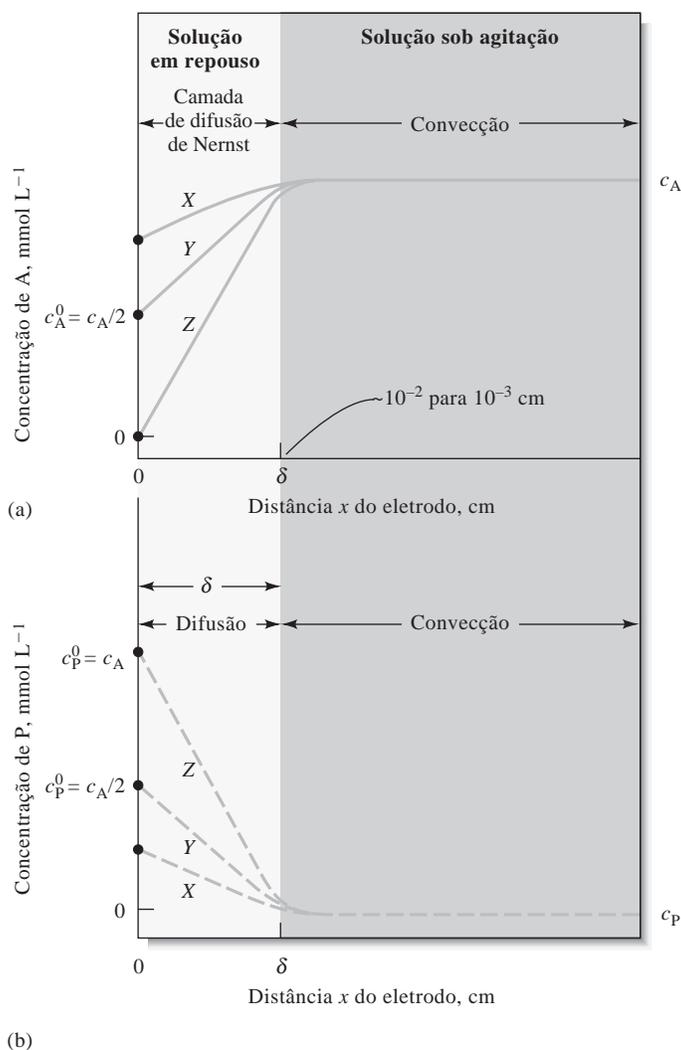


**Figura 23-7** Padrões de fluxo e regiões de interesse próximas ao eletrodo de trabalho na voltametria hidrodinâmica.

A Figura 23-8a mostra os perfis de concentração de A em três potenciais denominados X, Y e Z na Figura 23-5. A solução é dividida em duas regiões. Uma delas é o seio da solução, em que o transporte de massa ocorre pela convecção mecânica causada pela agitação. A concentração de A nessa região é  $c_A$ . A segunda região corresponde à camada de difusão de Nernst, que está localizada imediatamente adjacente à superfície do eletrodo e que tem uma espessura de  $\delta$  cm. Tipicamente,  $\delta$  varia de 0,01 a 0,001 cm, dependendo da eficiência da agitação e da viscosidade do líquido. Na camada de difusão, o transporte de massa tem lugar apenas por difusão. Entretanto, com a agitação, a difusão é limitada a uma camada bastante estreita de líquido e não pode se estender indefinidamente para a solução. Como consequência, correntes estáveis, controladas pela difusão, são observadas pouco tempo após a aplicação do potencial.

A Figura 23-8b fornece perfis de concentração para P nos três potenciais, X, Y e Z. Na região de difusão de Nernst, a concentração de P diminui linearmente com o distanciamento da superfície do eletrodo e se aproxima de zero em  $\delta$ .

Observe nas figuras que, sob o potencial X, a concentração de equilíbrio da espécie A na superfície do eletrodo foi reduzida para cerca de 80% de seu valor original, enquanto a concentração de equilíbrio de P aumentou em uma proporção equivalente (isto é,  $c_P^0 = c_A - c_A^0$ ). Sob o potencial Y, que corresponde ao potencial de meia-onda, as concentrações de equilíbrio das duas espécies na superfície do eletrodo são aproximadamente as mesmas e são iguais a  $c_A/2$ . Finalmente, sob o potencial Z e após este, a concentração de A na superfície se aproxima de zero, ao passo que a de P se aproxima do valor original da concentração de A, ou seja,  $c_A$ . Sob potenciais mais negativos que Z, essencialmente todos os íons de A próximos à super-



**Figura 23-8** Perfis de concentração na interface eletrodo/solução durante a eletrólise  $A + ne^- \rightarrow P$  a partir de uma solução de A mantida sob agitação. Ver a Figura 23-5 para potenciais correspondentes às curvas X, Y e Z.

fície do eletrodo são imediatamente reduzidos a P. Os íons P formados dessa maneira difundem rapidamente para o interior da solução, assim a concentração de P na camada superficial permanece constante e igual em  $c_A$ .

### Correntes Voltamétricas

Em qualquer ponto de um experimento voltamétrico a corrente descrita na Figura 23-5 é determinada por uma combinação da (1) velocidade de transporte de massa de A para o limite da camada de difusão de Nernst por convecção e (2) pela velocidade de transporte de A da parte externa da camada de difusão para a superfície do eletrodo. Como o produto P da eletrólise se difunde para regiões mais distantes da superfície do eletrodo e acaba sendo removido também pela convecção, uma corrente contínua é necessária para manter as concentrações na superfície demandadas pela equação de Nernst. A convecção, contudo, mantém um suprimento constante da espécie A no limite externo da camada de difusão. Assim sendo, resulta uma corrente de estado estacionário que é determinada pelo potencial aplicado.

Nesse experimento voltamétrico, a corrente é uma medida quantitativa de quão rápida a espécie A está sendo conduzida à superfície do eletrodo; esta velocidade é dada por  $\partial c_A / \partial x$  em que  $x$  é a distância, em centímetros, da superfície do eletrodo. Para um eletrodo planar, pode-se mostrar que a corrente é dada pela expressão

$$i = nFAD_A \left( \frac{\partial c_A}{\partial x} \right) \quad (23-2)$$

em que  $i$  é a corrente em ampères,  $n$  é o número de mols de elétrons por mol de analito reduzido,  $F$  é o faraday,  $A$  é a área superficial do eletrodo em  $\text{cm}^2$ ,  $D_A$  é o coeficiente de difusão de A em  $\text{cm}^2\text{s}^{-1}$  e  $c_A$  é a concentração de A em  $\text{mol cm}^{-3}$ . Observe que  $\partial c_A / \partial x$  é a inclinação da parte inicial dos perfis de concentração exibidos na Figura 23-8a; essas inclinações podem ser aproximadas por  $(c_A - c_A^0) / \delta$ . Portanto, a Equação 23-2 se reduz a

$$i = \frac{nFAD_A}{\delta} (c_A - c_A^0) = k_A (c_A - c_A^0) \quad (23-3)$$

em que a constante  $k_A$  é igual a  $nFAD_A / \delta$ .

A Equação 23-3 mostra que, à medida que  $c_A^0$  diminui, como resultado de potenciais aplicados mais elevados, a corrente aumenta até que a concentração na superfície se aproxime de zero, ponto no qual a corrente torna-se constante e independente do potencial aplicado. Dessa forma, quando  $c_A^0 \rightarrow 0$ , a corrente torna-se a corrente limite  $i_l$  (ver Figura 23-5) e

► DESAFIO: Mostre que as unidades da Equação 23-4 são ampères se as unidades das grandezas contidas na equação são as que seguem:

$$i_l = \frac{nFAD_A}{\delta} c_A = k_A c_A \quad (23-4)$$

Grandeza	Unidades
$n$	mol de elétrons/mol do analito
$F$	coulomb/mol de elétrons
$A$	$\text{cm}^2$
$D_A$	$\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$
$c_A$	mol do analito/ $\text{cm}^3$
$\delta$	cm

Essa dedução baseia-se em uma simplificação do modelo da camada de difusão, na qual a interface entre as camadas em movimento e estacionária é vista como uma fronteira muito bem definida na qual cessa o transporte por convecção e se inicia o transporte por difusão. Todavia, esse modelo simplificado fornece uma boa aproximação da relação entre a corrente e as variáveis que a afetam.<sup>6</sup>

<sup>6</sup>Para um tratamento mais rigoroso, ver A. J. Bard e L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, 2. ed. Nova York: Wiley, p. 137-153, 2001.

*Relações Corrente/Voltagem para Reações Reversíveis*

Para deduzir uma equação para a curva sigmoideal apresentada na Figura 23-5, podemos substituir o termo  $i_l$  da Equação 23.4 por  $k_A c_A$  na Equação 23-3 e rearranjá-la, obtendo

$$c_A^0 = \frac{i_l - i}{k_A} \quad (23-5)$$

A concentração superficial de P também pode ser expressa em termos da corrente empregando-se uma relação similar à Equação 23-3. Isto é,

$$i = -\frac{nFAD_P}{\delta}(c_P - c_P^0) \quad (23-6)$$

em que o sinal negativo resulta da inclinação negativa do perfil de concentração de P. Observe que agora  $D_P$  é o coeficiente de difusão de P. Entretanto, dissemos anteriormente que, durante a eletrólise, a concentração de P aproxima-se de zero na solução e, portanto, quando  $c_P \approx 0$ ,

$$i = -\frac{nFAD_P}{\delta} c_P^0 = k_P c_P^0 \quad (23-7)$$

em que  $k_P = -nFAD_P/\delta$ . Rearranjando essa última equação, temos

$$c_P^0 = \frac{i}{k_P} \quad (23-8)$$

Se agora substituímos as Equações 23-5 e 23-8 na Equação 23-1, e rearranjarmos, obtemos

$$E_{\text{apl}} = E_A^0 - \frac{0,0592}{n} \log \frac{k_A}{k_P} - \frac{0,0592}{n} \log \frac{i}{i_l - i} - E_{\text{ref}} \quad (23-9)$$

O potencial de meia-onda,  $E_{1/2}$ , é definido como aquele aplicado quando a corrente  $i$  corresponde à metade da corrente limite. Vemos, a partir da Equação 23-9 que quando  $i = i_l/2$ , o terceiro termo do lado direito dessa equação torna-se igual a zero. Nesse ponto,  $E_{\text{apl}} = E_{1/2}$  e

$$E_{1/2} = E_A^0 - \frac{0,0592}{n} \log \frac{k_A}{k_P} - E_{\text{ref}} \quad (23-10)$$

Se desta vez substituímos essa expressão na Equação 23-9, obtemos uma equação para o voltamograma mostrado na Figura 23-5;

$$E_{\text{apl}} = E_{1/2} - \frac{0,0592}{n} \log \frac{i}{i_l - i} \quad (23-11)$$

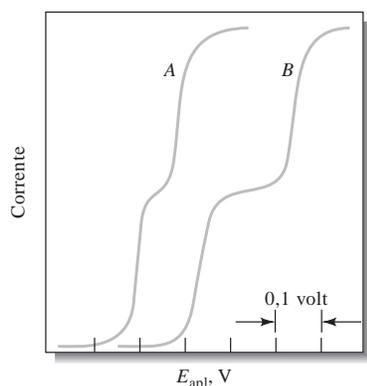
Freqüentemente, a razão  $k_A/k_P$  contida na Equação 23-10 aproxima-se da unidade, de modo que, para a espécie A, podemos escrever

$$E_{1/2} \approx E_A^0 - E_{\text{ref}} \quad (23-12)$$

◀ Embora nosso modelo seja simplificado, ele fornece um cenário razoavelmente exato dos processos que ocorrem na interface eletrodo/solução.

◀ O potencial de meia-onda é um identificador do par redox e relaciona-se intimamente com o potencial padrão de redução.

Um processo eletroquímico tal como  $A + ne^- \rightleftharpoons P$  é dito reversível se a equação de Nernst for obedecida sob as condições do experimento. Em um **sistema totalmente irreversível**, a reação direta ou a inversa é tão lenta que pode ser considerada completamente desprezível. Em um **sistema parcialmente reversível**, a reação em uma direção é muito mais lenta que na outra, mas ela não é insignificante. Um processo que parece reversível em uma escala de tempo lenta pode mostrar sinais de irreversibilidade quando a escala de tempo do experimento for mais rápida.



**Figura 23-9** Voltamogramas para misturas contendo dois componentes. Os potenciais de meia-onda diferem em 0,1 V na curva A e em 0,2 V na curva B.

### Relações Corrente/Voltagem para Reações Irreversíveis

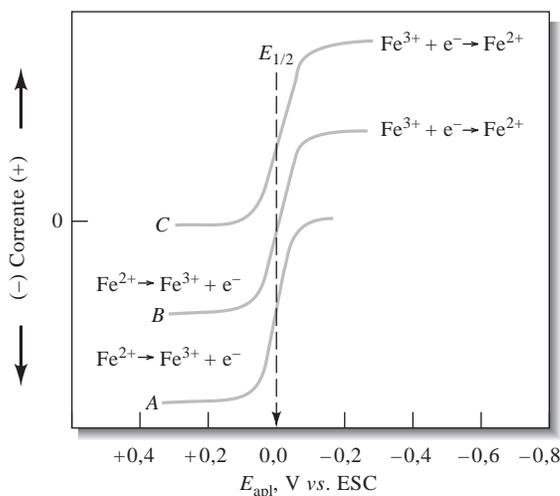
Muitos processos voltamétricos, particularmente aqueles associados a sistemas orgânicos, são parcial ou totalmente irreversíveis, o que produz curvas mal definidas. A descrição quantitativa de tais ondas requer um termo adicional (envolvendo a energia de ativação da reação) na Equação 23-11 para que seja levada em conta a cinética do processo eletródico. Embora os potenciais de meia-onda para as reações irreversíveis mostrem geralmente alguma dependência com a concentração, normalmente as correntes de difusão permanecem linearmente relacionadas à concentração; muitos processos irreversíveis podem, portanto, ser adaptados às análises quantitativas.

### Voltamogramas para Misturas de Reagentes

De forma geral, as espécies eletroativas presentes em uma mistura comportam-se de maneira independente umas das outras em um eletrodo voltamétrico; um voltamograma para uma mistura é, então, simplesmente a soma das ondas dos componentes individuais. A Figura 23-9 mostra os voltamogramas para um par de misturas contendo dois componentes. Os potenciais de meia-onda dos dois reagentes diferem em cerca de 0,1 V na curva A e em cerca de 0,2 V na curva B. Observe que um único voltamograma pode permitir a determinação quantitativa de duas ou mais espécies desde que haja uma diferença suficiente entre os sucessivos potenciais de meia-onda para permitir a avaliação de correntes de difusão individuais. Geralmente, alguns décimos de volts são necessários para separar as espécies diferentes.

### Voltamogramas Anódicos e Mistos Anódicos/Catódicos

As curvas anódicas, assim como as catódicas, são encontradas em voltametria. Um exemplo de uma curva anódica é ilustrado na curva A da Figura 23-10, na qual a reação do eletrodo envolve a oxidação de ferro(II) para o ferro(III) na presença de íons citrato. Observe que, por convenção, é atribuído um valor negativo para a corrente anódica. Uma corrente limite é obtida em cerca de +0,1 V, em virtude da semi-reação



**Figura 23-10** Comportamento voltamétrico de ferro(II) e ferro(III) em meio contendo citrato. Curva A: onda anódica para uma solução na qual  $c_{\text{Fe}^{2+}} = 1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ . Curva B: onda anódica/catódica para uma solução na qual  $c_{\text{Fe}^{2+}} = c_{\text{Fe}^{3+}} = 0,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ . Curva C: onda catódica para uma solução na qual  $c_{\text{Fe}^{3+}} = 1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ .

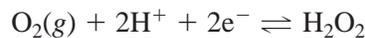
À medida que o potencial torna-se mais negativo, ocorre um decréscimo na corrente anódica; em cerca de  $-0,02$  V, a corrente torna-se zero em razão do término do processo de oxidação dos íons ferro(II).

A curva *C* representa o voltamograma para a solução de ferro(III) no mesmo meio. Aqui, uma curva catódica resulta da redução de íons ferro(III) para o estado bivalente. O potencial de meia-onda é idêntico àquele da curva anódica, indicando que a oxidação e a redução das duas espécies de ferro são perfeitamente reversíveis no eletrodo de trabalho.

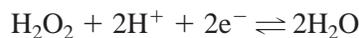
A curva *B* é o voltamograma de uma mistura equimolar de ferro(II) e ferro(III). A porção da curva abaixo da linha de corrente igual a zero corresponde à oxidação do ferro(II); essa reação cessa em um potencial aplicado igual ao potencial de meia-onda. A porção superior da curva é decorrente da redução do ferro(III).

### Ondas do Oxigênio

O oxigênio dissolvido é facilmente reduzido em vários eletrodos; uma solução aquosa saturada com ar exibe duas ondas distintas para o oxigênio, conforme mostra a Figura 23-11. A primeira resulta da redução do oxigênio para formar peróxido



A segunda corresponde à redução posterior do peróxido de hidrogênio



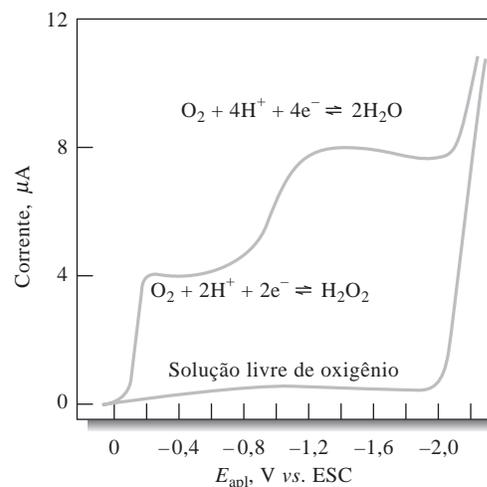
Como se poderia esperar, as duas ondas têm alturas iguais. A Figura 23-11 mostra a soma dos dois processos nas proximidades da segunda onda.

As medidas voltamétricas fornecem um método conveniente e amplamente utilizado para determinar oxigênio dissolvido em soluções. Na determinação de outras espécies, contudo, geralmente o oxigênio interfere nas medidas. Geralmente a solução é desaerada por vários minutos borbulhando-se um gás inerte de elevada pureza (**purga**). Durante a análise, um fluxo do mesmo gás, normalmente nitrogênio, é mantido acima da superfície para prevenir a reentrada de oxigênio na solução.

A **purga** é um processo por meio do qual gases dissolvidos são removidos de uma solução borbulhando-se um gás inerte, por exemplo, nitrogênio, argônio ou hélio, através da solução.

### Aplicações da Voltametria Hidrodinâmica

Atualmente, as utilizações mais importantes da voltametria hidrodinâmica incluem (1) detecção e determinação de espécies químicas à medida que elas deixam colunas cromatográficas ou um sistema de fluxo



**Figura 23-11** Voltamograma para a redução de oxigênio em uma solução de KCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  saturada com ar. A curva inferior é para uma solução na qual o oxigênio foi removido pelo borbulhamento de nitrogênio através da solução.

contínuo; (2) determinação rotineira de oxigênio e certas espécies de interesse bioquímico como glicose, lactato e sacarose; (3) detecção de pontos finais em titulações coulométricas e voltamétricas; e (4) estudos fundamentais de processos eletroquímicos.

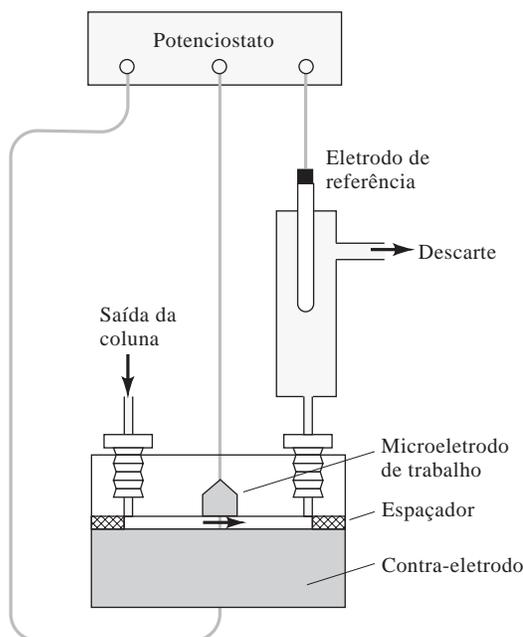
**Detectores Voltamétricos** A voltametria hidrodinâmica tem sido amplamente empregada na detecção e determinação de compostos oxidáveis ou redutíveis, ou ainda íons, em sistemas em fluxo. Os compostos que tenham sido separados por cromatografia líquida (ver Capítulo 32) ou processados por analisadores em fluxo contínuo, são exemplos típicos.<sup>7</sup> Nessas aplicações, uma célula muito pequena, como a mostrada na Figura 23-12, é empregada. Nessas células, o eletrodo de trabalho é preso na parede de um bloco isolante que fica separado do contra-eletrodo por um espaçador fino, conforme exibido na figura. Tipicamente, o volume dessas células varia entre 0,1 e 1  $\mu\text{L}$ . Aplica-se um potencial correspondente àquele da corrente limite entre um eletrodo metálico ou de carbono vítreo e o eletrodo de referência de prata/cloreto de prata que fica localizado após o detector. Nesse tipo de aplicação, têm sido alcançados limites de detecção da ordem de  $10^{-9}$  a  $10^{-10}$  mol  $\text{L}^{-1}$ .

**Sensores Amperométricos** Inúmeros sistemas voltamétricos são produzidos comercialmente para a determinação de espécies de interesse industrial específico e de pesquisa. Em geral, baseiam-se na medida da corrente limite sob um potencial aplicado constante e relacionam a corrente com a concentração. Frequentemente, essa técnica é denominada **amperometria**. Dispositivos amperométricos são, algumas vezes, chamados eletrodos, mas, na verdade, são células voltamétricas completas e, assim sendo, são mais bem denominados sensores. Aqui são descritos dois desses dispositivos.

A determinação de oxigênio dissolvido em uma variedade de soluções aquosas, como águas naturais, sangue, águas residuais, efluentes de indústrias químicas e solos, é de grande importância. Um dos dispositivos mais comuns e convenientes para a realização dessas medidas

► O sensor para oxigênio de Clark é amplamente empregado em laboratórios de análises clínicas na determinação de  $\text{O}_2$  dissolvido em sangue e outros fluidos biológicos.

é o **sensor para oxigênio de Clark**, que foi patenteado por L. C. Clark Jr. em 1956.<sup>8</sup> Uma representação esquemática do sensor para oxigênio de Clark é mostrada na Figura 23-13. A célula consiste em um eletrodo catódico de trabalho de disco de platina preso em um isolante cilíndrico



**Figura 23-12** Um sistema voltamétrico para a detecção de espécies eletroativas à medida que elas são eluídas de uma coluna. O volume da célula é de 1  $\mu\text{L}$ .

<sup>7</sup>Para uma descrição recente de detectores para cromatografia líquida disponíveis no mercado, ver B. E. Erickson, *Anal. Chem.*, v. 72, p. 353A, 2000.

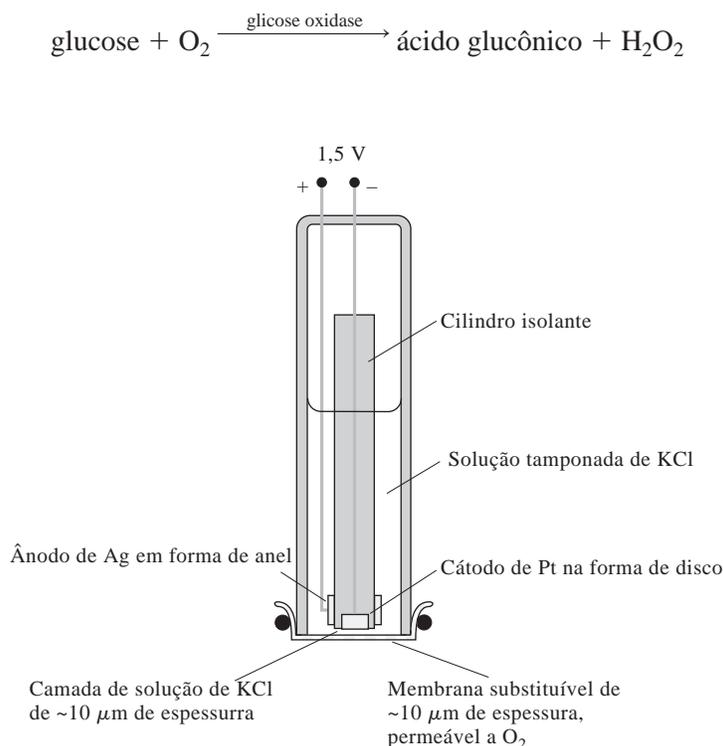
<sup>8</sup>Para uma discussão detalhada do sensor para oxigênio de Clark, ver M. L. Hitchman, *Measurement of Dissolved Oxygen*, Capítulos 3 a 5. Nova York: Wiley, 1978.

central. Ao redor da parte inferior do isolante localiza-se um ânodo de prata em forma de anel. O isolante tubular e os eletrodos são montados dentro de um segundo cilindro que contém uma solução tampão de cloreto de potássio. Uma fina membrana substituível de Teflon ou polietileno permeável a oxigênio é fixada na base do tubo por um anel de vedação. A espessura da solução do eletrólito entre o cátodo e a membrana é de aproximadamente  $10 \mu\text{m}$ .

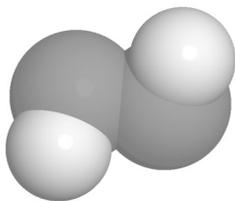
Quando o sensor para oxigênio é imerso em uma solução contendo o analito, mantida em fluxo ou sob agitação, o oxigênio difunde através da membrana para a fina camada do eletrólito imediatamente adjacente ao disco do cátodo, no qual difunde para o eletrodo, sendo imediatamente reduzido à água. Dois processos de difusão estão envolvidos – um através da membrana e outro pela solução entre a membrana e a superfície do eletrodo. Para atingir a condição de estado estacionário em um período razoável (10 a 20 s), a espessura da membrana e o filme de eletrólito precisam ter  $20 \mu\text{m}$  ou menos. Sob essas condições, é a velocidade do processo de transferência do oxigênio através da membrana que determina a corrente de estado estacionário que pode ser alcançada. Essa velocidade é diretamente proporcional à concentração de oxigênio dissolvido na solução.

Muitos sensores amperométricos baseados em enzimas estão disponíveis no mercado. Um exemplo é o sensor de glicose amplamente empregado em laboratórios clínicos. Esse dispositivo é similar, em construção, ao sensor de oxigênio ilustrado na Figura 23-13. Nesse caso, a membrana é mais complexa e consiste em três camadas. A camada externa é feita de um filme de policarbonato, que é permeável à glicose, mas impermeável a proteínas e outros constituintes do sangue. A camada intermediária é constituída de uma enzima imobilizada, a glicose oxidase. A camada interna é uma membrana de acetato de celulose, que é permeável a moléculas pequenas tais como o peróxido de hidrogênio. Quando esse dispositivo é imerso em uma solução contendo glicose, esta se difunde através da membrana externa para a enzima imobilizada, onde a seguinte reação catalítica ocorre

◀ Sensores baseados em enzimas podem ser fundamentados na detecção de peróxido de hidrogênio, oxigênio ou pH, dependendo do analito e da enzima. Sensores voltamétricos são empregados para  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{O}_2$ , enquanto um eletrodo potenciométrico para pH é utilizado na determinação de  $\text{H}^+$ .

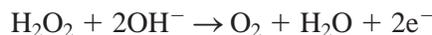


**Figura 23-13** O sensor voltamétrico de Clark para oxigênio. Reação catódica:  $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$ . Reação anódica:  $\text{Ag(s)} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{AgCl(s)} + \text{e}^-$ .



Modelo molecular do peróxido de hidrogênio. O peróxido de hidrogênio é um agente oxidante forte que desempenha um importante papel em processos biológicos e ambientais. O peróxido de hidrogênio é produzido em reações enzimáticas envolvendo a oxidação de moléculas de açúcar. Os radicais peróxido podem danificar células e tecidos corpóreos (ver Destaque 20-2). Os radicais peróxido ocorrem no *smog* fotoquímico e podem atacar as moléculas oriundas da queima incompleta de combustíveis.

Então o peróxido de hidrogênio difunde através da membrana interna, para a superfície do eletrodo, onde é oxidado para formar oxigênio. Isto é,



A corrente resultante é diretamente proporcional à concentração de glicose na solução.

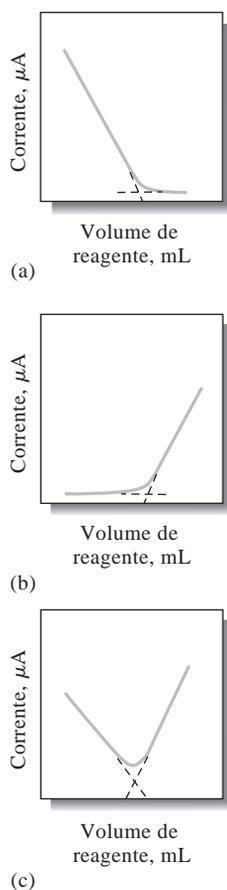
Vários outros sensores baseados em medidas amperométricas de peróxido de hidrogênio, produzido por reações enzimáticas, estão disponíveis no mercado. Os analitos determinados incluem a sacarose, lactose e L-lactato. Naturalmente, cada sistema requer uma enzima diferente para cada espécie de interesse. Em alguns casos, os eletrodos enzimáticos podem ser baseados na medida de oxigênio ou na medida do pH.

**Titulações Amperométricas** A voltametria hidrodinâmica pode ser empregada para estimar o ponto de equivalência em titulações, desde que pelo menos um dos participantes ou produtos da reação envolvida seja oxidado ou reduzido em um eletrodo. Na região da corrente limite, a corrente em um potencial fixo é medida em função do volume de reagente (ou do tempo se o reagente for gerado por um processo coulométrico de corrente constante). Os gráficos dos dados em ambos os lados do ponto de equivalência são linhas retas com diferentes inclinações. Normalmente, determinamos o ponto final pela extrapolação dessas linhas retas até uma interseção.

Tipicamente, as curvas de titulação amperométricas têm uma das formas mostradas na Figura 23-14. A curva na parte (a) representa uma titulação na qual o analito reage no eletrodo, ao passo que o titulante não reage. A Figura 23-14b é típica de uma titulação na qual o reagente promove uma reação no eletrodo e o analito, não. A Figura 23-14c corresponde a uma titulação na qual tanto o analito quanto o titulante reagem no eletrodo de trabalho.

Dois tipos de sistemas de eletrodos amperométricos são encontrados. Um emprega um único eletrodo de trabalho polarizável ligado a um eletrodo de referência; o outro utiliza um par de eletrodos de estado sólido imerso em uma solução mantida sob agitação. Para o primeiro, frequentemente o eletrodo é um disco rotatório de platina conectado a um motor de agitação, como mostra a Figura 23-15. Um eletrodo de fio de platina, construído selando-se um fio de platina na lateral de um tubo de vidro, também é usado. Ocasionalmente, o eletrodo gotejante de mercúrio também é empregado em titulações amperométricas.

As titulações amperométricas com um único eletrodo indicador têm sido, com notável exceção, confinadas àqueles casos nos quais um precipitado ou um complexo estável seja o produto. Os reagentes precipitantes incluem o nitrato de prata, para os haletos, o nitrato de chumbo (II), para o sulfato e diversos reagentes orgânicos tais como a 8-hidroxi-quinolina, a dimetilglioxima e o cupferron, para vários íons metálicos que podem sofrer redução em eletrodos voltamétricos. Muitos íons metálicos também têm sido determinados por titulações com soluções padrão de EDTA. A única exceção observada envolve titulações de com-



**Figura 23-14** Curvas de titulação amperométricas típicas: (a) o analito é reduzido e o reagente não; (b) o reagente é reduzido e o analito não; (c) o reagente e o analito são reduzidos.

postos orgânicos, por exemplo, certos fenóis, aminas aromáticas e olefinas; hidrazina; arsênio(III) e antimônio(III) com bromo. O bromo é frequentemente gerado coulometricamente. O bromo também tem sido formado pela adição de uma solução padrão de bromato de potássio a uma solução ácida do analito que também contém um excesso de brometo de potássio, pela reação



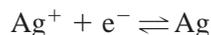
Esse tipo de titulação tem sido realizada com um eletrodo rotatório de platina ou com dois eletrodos idênticos de platina. Nenhuma corrente é observada antes do ponto de equivalência. Após a equivalência química, um rápido aumento na corrente tem lugar em virtude da redução eletroquímica do excesso de bromo.

O emprego de um par de eletrodos metálicos idênticos para estabelecer o ponto de equivalência em titulações amperométricas oferece as vantagens de simplicidade de equipamento e eliminação da necessidade de preparação e manutenção de um eletrodo de referência. Esse tipo de sistema tem sido incorporado a equipamentos desenhados para determinações automáticas rotineiras de uma única espécie, em geral, com um reagente gerado coulometricamente. Um exemplo desse tipo de sistema é um instrumento para a determinação automática de cloreto em amostras de soro sanguíneo, suor, extratos de tecidos, pesticidas e produtos alimentícios. Nesse equipamento, o reagente é constituído pelos íons prata gerados coulometricamente a partir de um ânodo de prata. O sistema indicador consiste em um par de eletrodos de prata idênticos que são mantidos em um potencial de cerca de 0,1 V. Antes do ponto de equivalência, durante a titulação de íons cloreto, essencialmente não existe corrente porque nenhuma espécie facilmente reduzível está presente na solução. Conseqüentemente, a transferência de elétrons no cátodo é impedida e o eletrodo fica completamente polarizado. Note que o ânodo não fica polarizado porque a reação



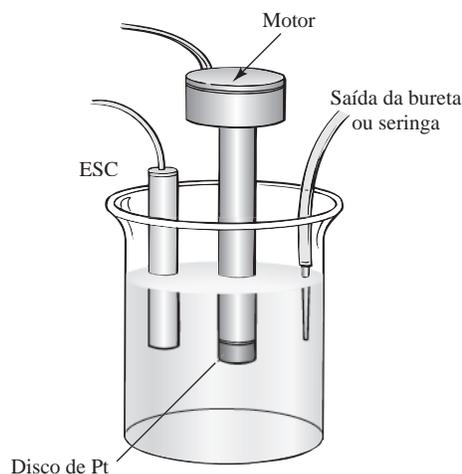
ocorre na presença de um reagente catódico adequado ou de um despolarizador.

Após o ponto de equivalência ter sido ultrapassado, o cátodo torna-se despolarizado em razão da presença de uma quantidade significativa de íons prata, os quais reagem para formar a prata. Isto é,



Uma corrente surge como resultado dessa semi-reação e a correspondente oxidação da prata no ânodo. A grandeza da corrente, assim como em outros métodos coulométricos, é diretamente proporcional à concentração do excesso de reagente. Assim sendo, a curva de titulação é similar àquela mostrada na Figura 23-14b. No titulador automático mencionado, o sinal de corrente amperométrico faz parar o gerador de corrente coulométrico; então, a concentração de cloreto é calculada a partir da grandeza da corrente e do tempo de geração. Relata-se que o instrumento apresenta uma faixa de trabalho de 1 a 999,9 mmol L<sup>-1</sup>, uma precisão relativa de 0,1% e uma exatidão relativa de 0,5%. O tempo típico de titulação é de 20 s.

O método de detecção de ponto final mais comum para a titulação de Karl Fischer envolvendo a determinação de água (ver Seção 20C-5) é o método amperométrico com dois eletrodos polarizados. Diversos fabricantes oferecem instrumentos totalmente automáticos para o emprego nessas titulações. Um método muito parecido de detecção do ponto final para as titulações de Karl Fischer mede a diferença de potencial entre dois eletrodos idênticos pelos quais passa uma corrente pequena e constante.



**Figura 23-15** Arranjo típico de uma célula para titulações amperométricas empregando um eletrodo de disco rotatório de platina.

### 23B-5 Polarografia

A polarografia de varredura linear foi o primeiro tipo de voltametria a ser descoberto e empregado. Ela difere da voltametria hidrodinâmica em dois aspectos. Primeiro, não há essencialmente convecção ou migração e, segundo, um eletrodo gotejante de mercúrio (EGM), como pode ser visto na Figura 23-3c, é empregado como eletrodo de trabalho. Como não há convecção, *apenas a difusão* controla as correntes

▶ Correntes polarográficas são controladas somente por difusão e não por convecção.

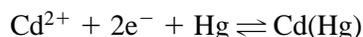
limite polarográficas. Comparada com a voltametria hidrodinâmica, entretanto, as correntes limite polarográficas são de uma ordem de grandeza menor, dado que a convecção está ausente na polarografia.<sup>9</sup>

#### Correntes Polarográficas

A corrente em uma célula contendo um eletrodo gotejante de mercúrio sofre variações periódicas correspondentes em frequência à velocidade de formação da gota. À medida que uma gota se solta do capilar, a corrente cai para zero, como mostra a Figura 23-16. Conforme a área superficial de uma nova gota aumenta, o mesmo ocorre com a corrente. A corrente de difusão normalmente é amostrada no máximo da variação da corrente. Na literatura mais antiga recomendava-se a medida da *corrente média* porque os instrumentos respondiam lentamente e amorteciam as oscilações. Como pode ser visto na curva A da Figura 23-16, alguns polarógrafos modernos têm filtros eletrônicos que permitem que tanto a corrente média quanto a máxima sejam determinadas, desde que o tempo de gota  $t$  seja reproduzível. Observe o efeito de gotas irregulares na parte superior da curva A, provocado provavelmente pela vibração do sistema.

#### Polarogramas

A Figura 23-16 apresenta dois polarogramas – um para uma solução contendo ácido clorídrico  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  e  $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  de cádmio (curva A) e o segundo apenas para uma solução de ácido clorídrico  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  (curva B). A onda polarográfica na curva A ocorre em decorrência da reação



em que Cd(Hg) representa o cádmio elementar dissolvido no mercúrio para formar um amálgama. O rápido aumento na corrente em cerca de  $-1 \text{ V}$  em ambos os polarogramas é provocado pela redução dos íons hidrogênio para formar o hidrogênio. O exame do polarograma obtido apenas para o eletrólito de suporte revela que uma pequena corrente, chamada **corrente residual**, está presente na célula mesmo na ausência de íons cádmio.

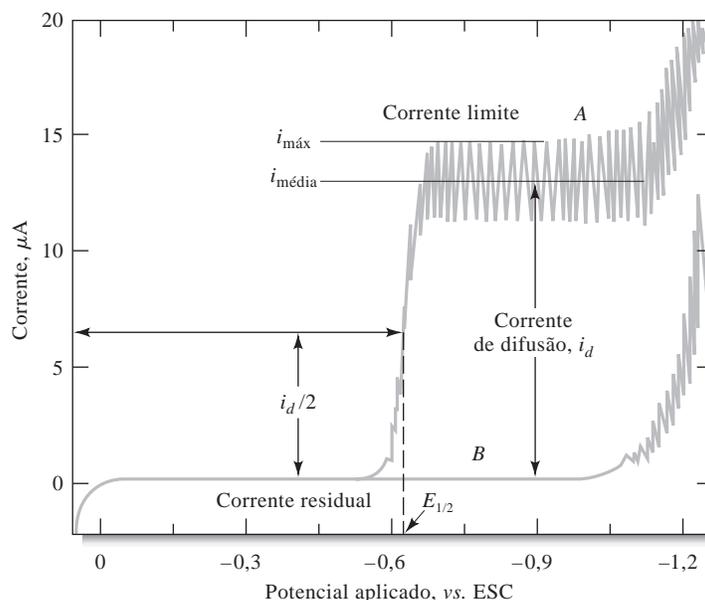
Em polarografia, a **corrente residual** é a pequena corrente observada na ausência de uma espécie eletroativa.

A **corrente de difusão** é a corrente limite observada na polarografia quando esta é limitada apenas pela velocidade da difusão para a superfície do eletrodo gotejante de mercúrio.

▶ Em polarografia a corrente de difusão é proporcional à concentração do analito.

Assim como na voltametria hidrodinâmica, as correntes limite são observadas quando a grandeza da corrente é limitada pela velocidade na qual o analito pode ser conduzido à superfície do eletrodo. Na polarografia, contudo, o único mecanismo de transporte de massa é a difusão. Por essa razão, as correntes limite polarográficas são normalmente denominadas **correntes de difusão** e a elas é dado o símbolo  $i_d$ . Como mostrado na Figura 23-16, a corrente de difusão é a diferença entre a corrente limite máxima (ou média) e a corrente residual. A corrente de difusão é diretamente proporcional à concentração do analito na solução, como evidenciado no texto.

<sup>9</sup>Referências sobre polarografia incluem A. J. Bard e L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, 2. ed., Capítulo 7. Nova York: Wiley, 2001; R. C. Kapoor e B. S. Aggarwal, *Principles of Polarography*. Nova York: Wiley, 1991; T. Riley e A. Watson, *Polarography and Other Voltammetric Methods*. Nova York: Wiley, 1987; A. M. Bond, *Modern Polarographic Methods in Analytical Chemistry*. Nova York: Dekker, 1980; I. M. Kolthoff e J. J. Lingane, *Polarography*, 2. ed. Nova York: Wiley, 1952.



**Figura 23-16** Polarogramas para A, uma solução de HCl 1,0 mol L<sup>-1</sup> contendo  $5,0 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> de Cd<sup>2+</sup> e B, uma solução de HCl 1,0 mol L<sup>-1</sup>. (De D. T. Sawyer, A. Sobkowiak e J. L. Roberts Jr., *Experimental Electrochemistry for Chemists*, 2. ed. Nova York: Wiley, p. 59, 1995. Este material é utilizado com permissão de John Wiley & Sons, Inc.)

### Correntes de Difusão no Eletrodo Gotejante de Mercúrio

Para desenvolver uma equação para as correntes de difusão polarográficas, precisamos levar em consideração a velocidade de crescimento do eletrodo esférico, que está relacionada com o tempo da gota em segundos,  $t$ ; a velocidade do fluxo de mercúrio por meio do capilar  $m$  em mg/s e o coeficiente de difusão  $D$  do analito, em cm<sup>2</sup>/s. Essas variáveis são consideradas na equação de Ilkovic:

$$(i_d)_{\text{máx}} = 708 nD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}c \quad (23-13)^{10}$$

onde  $(i_d)_{\text{máx}}$  é a corrente de difusão máxima em  $\mu\text{A}$ , e  $c$  refere-se à concentração do analito, em mmol L<sup>-1</sup>.

### Correntes Residuais

A Figura 23-17 mostra uma curva de corrente residual (obtida sob alta sensibilidade) para uma solução de HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>. Essa corrente tem duas fontes. A primeira é a redução de traços de impurezas que estão quase inevitavelmente presentes na solução do branco. As contribuições aqui incluem pequenas quantidades de oxigênio dissolvido, íons de metais pesados existentes na água destilada e impurezas contidas no sal empregado como eletrólito de suporte.

A segunda componente da corrente residual é a chamada **corrente de carga** ou **capacitiva** resultante do fluxo de elétrons que carrega as gotas de mercúrio em relação à solução; essa corrente pode ser tanto negativa quanto positiva. Sob potenciais mais negativos que cerca de  $-0,4$  V, um excesso de elétrons da fonte cc carrega a superfície de cada gota com uma carga negativa. Esse excesso de elétrons é levado com a gota quando ela se destaca; como cada nova gota é carregada à medida que se forma, isso resulta em uma corrente pequena, porém contínua. Sob potenciais menos negativos que cerca de  $-0,4$  V, o mercúrio tende a se tornar mais positivo que a solução. Assim sendo, a cada nova gota formada, os elétrons são repelidos da superfície para o interior do mercúrio e como resultado uma corrente negativa é gerada. Próximo a  $-0,4$  V

◀ Na polarografia, normalmente as correntes são registradas em microampères. A constante 708 na Equação 23-13 engloba unidades tais que a concentração  $c$  seja dada em milimols por litro quando  $(i_d)$  é dado em microampères,  $D$  é expresso em cm<sup>2</sup>/s,  $m$  em mg/s e  $t$  é dado em s.

<sup>10</sup>Se for tomada a média da corrente de difusão, em vez da corrente máxima, a constante 708 presente na equação de Ilkovic torna-se 607 porque  $(i_d)_{\text{médio}} = 6/7 (i_d)_{\text{máx}}$ .

Uma **corrente faradaica** em uma célula eletroquímica é a corrente que resulta de um processo redox. Uma **corrente não-faradaica** é uma corrente de carga resultante da expansão da gota de mercúrio que precisa ser carregada com o potencial do eletrodo. Carregar eletricamente a dupla camada é similar a carregar um capacitor.

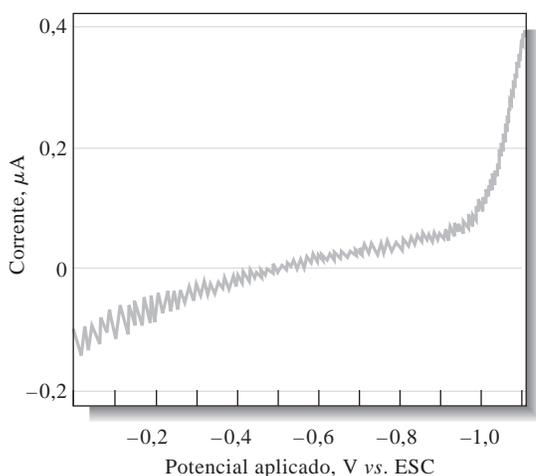
a superfície do mercúrio permanece descarregada e a corrente resultante é igual a zero. Esse potencial é denominado **potencial de carga zero**. A corrente de carga é um tipo de corrente conhecido como **corrente não-faradaica** no sentido de que a carga é transportada na interface eletrodo/solução sem a ocorrência de qualquer processo de oxidação/redução.

Em última instância, a exatidão e a sensibilidade do método polarográfico dependem da grandeza da corrente residual não-faradaica e da exatidão com a qual a correção para esse efeito pode ser realizada.

#### Comparação entre Eletrodos Gotejante de Mercúrio e Eletrodos Planos Estacionários

Correntes constantes não são obtidas em períodos muito longos com um eletrodo planar em uma solução não agitada, porque os gradientes de concentração que ocorrem fora da superfície do eletrodo variam constantemente com o tempo. Em contraste, o EGM exhibe correntes constantes e reproduzíveis quase instantaneamente após o ajuste do potencial aplicado. Esse comportamento representa uma vantagem do EGM que é responsável pelo seu amplo emprego nos primeiros anos da voltametria.

O alcance rápido de correntes constantes advém da natureza altamente reproduzível do processo de formação da gota e, igualmente importante, do fato de a solução presente na área do eletrodo ser homogênea cada vez que uma gota é liberada do capilar. Dessa forma, o gradiente de concentração é desenvolvido apenas durante o breve tempo de vida da gota. Como observamos, variações na corrente em razão do aumento da área superficial ocorrem durante cada tempo de vida da gota. As variações no gradiente de concentração  $dc/dx$  também ocorrem durante esse período, mas essas variações são altamente reproduzíveis, gerando correntes que também são altamente reproduzíveis.



**Figura 23-17** Corrente residual para uma solução de HCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .

**TABELA 23-1**

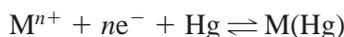
Efeito da Presença de Agentes Complexantes nos Potenciais de Meia-Onda Polarográficos ( $E_{1/2}$ , V)				
Íon	Ausência de Complexante	KCN $1 \text{ mol L}^{-1}$	KCl $1 \text{ mol L}^{-1}$	$\text{NH}_3$ , $1 \text{ mol L}^{-1}$ $\text{NH}_4\text{Cl}$ $1 \text{ mol L}^{-1}$
$\text{Cd}^{2+}$	-0,59	-1,18	-0,64	-0,81
$\text{Zn}^{2+}$	-1,00	NR*	-1,00	-1,35
$\text{Pb}^{2+}$	-0,40	-0,72	-0,44	-0,67
$\text{Ni}^{2+}$	-1,01	-1,36	-1,20	-1,10
$\text{Co}^{2+}$	—	-1,45	-1,20	-1,29
$\text{Cu}^{2+}$	+0,02	NR*	+0,04 e -0,22†	-0,24 e -0,51†

\*Nenhuma redução ocorre antes do envolvimento do eletrólito de suporte.

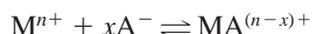
†A redução ocorre em duas etapas tendo potenciais de eletrodo diferentes.

*Efeito da Complexação em Ondas Polarográficas*

Já tivemos oportunidade de observar (ver Seção 18C-6) que o potencial para a ocorrência de oxidação ou redução de um íon metálico é fortemente afetado pela presença de espécies que formam complexos com o íon. Não é surpreendente notar que efeitos similares são observados nos potenciais de meia-onda. Os dados contidos na Tabela 23-1 mostram claramente que o potencial de meia-onda para a redução de um complexo metálico é geralmente mais negativo que aquele para a redução do correspondente íon metálico. De fato, esse deslocamento para potenciais mais negativos nos permite determinar a composição do complexo e sua constante de formação *desde que a reação no eletrodo seja reversível*. Portanto, para as reações



e



Lingane<sup>11</sup> desenvolveu a seguinte relação entre concentração em mol por litro e um dado ligante  $c_L$  e o deslocamento no potencial de meia-onda provocado pela sua presença:

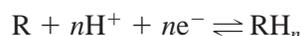
$$(E_{1/2})_c - E_{1/2} = -\frac{0,0592}{n} \log K_f - \frac{0,0592x}{n} \log c_L \quad (23-14)$$

em que  $(E_{1/2})_c$  e  $E_{1/2}$  são os potenciais de meia-onda para o cátion complexado e não complexado, respectivamente,  $K_f$  refere-se à constante de formação para o complexo e  $x$  corresponde ao número de mols de ligante que se combina com cada mol do íon metálico.

A Equação 23-14 torna possível avaliar a fórmula do complexo. Dessa forma, um gráfico do potencial de meia-onda em função de  $\log c_L$  para várias concentrações do ligante fornece uma linha reta com uma inclinação igual a  $0,0592x/n$ . Se  $n$  for conhecido, a razão de combinação do ligante em relação ao íon metálico  $x$  será prontamente calculada. A Equação 23-14 pode ser empregada para calcular  $K_f$ .

*O Efeito do pH sobre os Polarogramas*

A maioria dos processos eletródicos orgânicos e uns poucos inorgânicos envolve íons hidrogênio. Podemos representar uma reação típica como



na qual R e  $RH_n$  são as formas oxidada e reduzida, respectivamente, do reagente. Os potenciais de meia-onda para os compostos deste tipo são, portanto, marcadamente dependentes do pH. Além disso, variações no pH podem resultar em diferentes produtos de reação.

Um processo de eletrodo que consome ou produz íons hidrogênio vai alterar o pH da solução *na superfície do eletrodo*, freqüentemente de maneira drástica, a menos que a solução seja bem tamponada. Essas variações afetam o potencial de redução da reação e deixam as ondas polarográficas com baixa definição. Além disso, onde o processo de eletrodo for alterado pelo pH, são encontrados desvios da linearidade na relação entre a corrente de difusão e a concentração do analito. Assim sendo, o tamponamento é normalmente vital para a geração de potenciais de meia-onda e correntes de difusão reprodutíveis em polarografia envolvendo compostos orgânicos.

*Vantagens e Desvantagens do Eletrodo Gotejante de Mercúrio*

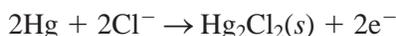
No passado, o eletrodo gotejante de mercúrio foi o eletrodo mais amplamente utilizado na voltametria em virtude de várias características únicas. A primeira é a elevada sobrevoltagem pouco usual associada à redução dos íons hidrogênio. Como consequência, os íons metálicos tais como zinco e cádmio podem ser

<sup>11</sup>J. J. Lingane, *Chem. Rev.*, v. 29, p. 1, 1941.

► O EGM apresenta uma sobre-voltagem elevada para a redução de  $H^+$  e, também, uma superfície metálica nova a cada gota formada. Correntes reprodutíveis são obtidas rapidamente com o emprego do EGM.

irregular, que está relacionado à adsorção ou deposição de impurezas. Uma terceira característica pouco comum do EGM, que já foi devidamente descrita, é que correntes reprodutíveis são observadas *imediatamente* em qualquer potencial, não importando se este for alcançado a partir de valores menores ou maiores.

Uma limitação séria do EGM é a facilidade com a qual o mercúrio é oxidado; essa propriedade limita severamente a faixa de potenciais anódicos que pode ser empregada. Sob potenciais superiores a +0,4 V, ocorre a formação de mercúrio(I), que gera uma onda que interfere nas curvas de outras espécies oxidáveis. Na presença de íons que formam precipitados ou complexos com o mercúrio(I), esse comportamento ocorre até mesmo em potenciais mais baixos. Por exemplo, na Figura 23-17 pode ser visualizado o início de uma onda anódica em 0 V, em conseqüência da reação:



► O limite de detecção na polarografia clássica é de cerca de  $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ . Normalmente as determinações de rotina envolvem concentrações na faixa de  $\text{mmol L}^{-1}$ .

Essa onda anódica pode ser empregada, no entanto, na determinação de íons cloreto.

Outra desvantagem importante do EGM é a corrente residual não-faradaica, ou corrente de carga, que limita a sensibilidade do método clássico a concentrações de cerca de  $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ . Em baixas concentrações, a corrente residual pode ser maior que a corrente de difusão, o

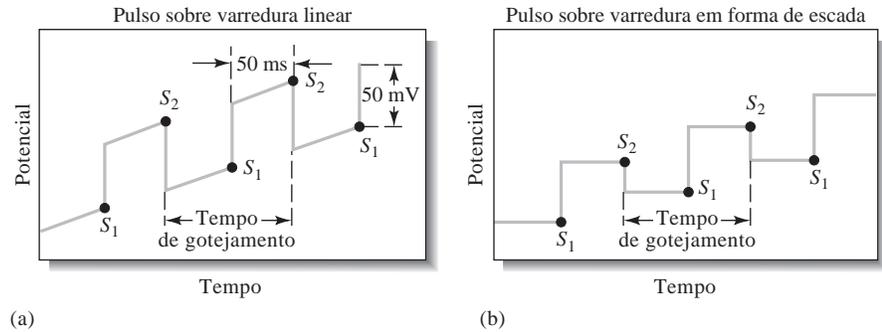
que não permite a medição exata das correntes de difusão. Como será mostrado nas próximas seções, os métodos atualmente disponíveis melhoram os limites de detecção em uma ou duas ordens de grandeza.

O uso do eletrodo gotejante de mercúrio também pode ser trabalhoso e tende a apresentar problemas de mau funcionamento em razão do entupimento do capilar. Um problema adicional associado à polarografia clássica é a existência de picos em curvas de corrente-voltagem denominados **máximos polarográficos**. Embora não sejam totalmente explicados, os máximos polarográficos são atribuídos à convecção que ocorre nas adjacências da gota de mercúrio crescente. Geralmente a adição de pequenas quantidades de um tensoativo, por exemplo gelatina ou Triton X-100, elimina esses máximos. É preciso ter cuidado com o emprego de grandes quantidades de **supressores de máximos**, pois podem alterar a viscosidade da solução e reduzir a grandeza da corrente de difusão. Essas limitações, associadas à toxicidade do mercúrio, têm sido responsáveis pelo aumento na popularidade de eletrodos sólidos, em detrimento do EGM, na voltametria.

## MÉTODOS VOLTAMÉTRICOS 23C E POLAROGRÁFICOS DE PULSO

Nos anos 1960, a polarografia deixou de ser uma ferramenta analítica importante na maioria dos laboratórios. A razão para o declínio no uso dessa técnica, que havia sido considerada popular, ocorreu não apenas em decorrência do aparecimento de vários outros métodos espectroscópicos mais convenientes, mas também em conseqüência das desvantagens inerentes ao método, incluindo a lentidão, a inconveniência dos instrumentos e, particularmente, aos limites de detecção pobres. Essas limitações foram compensadas pelos métodos de pulso e pelo desenvolvimento de eletrodos tais como aqueles mostrados na Figura 23-3d. Aqui discutimos as duas técnicas de pulso mais importantes, a **polarografia de pulso diferencial** e **polarografia de onda quadrada**. Ambos os métodos têm sido aplicados com o uso de eletrodos alternativos ao eletrodo gotejante de mercúrio; nesses casos os procedimentos são chamados voltametria diferencial e de onda quadrada.<sup>12</sup>

<sup>12</sup>Para revisões sobre voltametria de pulso e de onda quadrada, ver G. N. Eccles, *Crit. Rev. Anal. Chem.*, v. 22, p. 345, 1991; J. Osteryoung, *Accts. Chem. Res.*, v. 26, p. 77, 1993. Ver também A. J. Bard e L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, 2. ed. Nova York: Wiley, p. 275-301, 2001.



**Figura 23-18** Sinais de excitação para a polarografia de pulso diferencial.

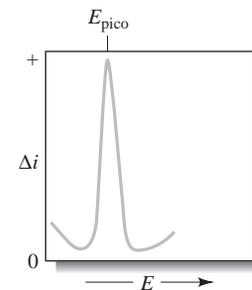
### 23C-1 Polarografia de Pulso Diferencial

A Figura 23-18 exibe os dois sinais de excitação mais comuns empregados em instrumentos comerciais de polarografia de pulso diferencial. Instrumentos analógicos utilizam a forma de onda mostrada na Figura 23-18a, que é obtida pela sobreposição de um pulso periódico em uma varredura linear. Os instrumentos digitais normalmente empregam a forma de onda exposta na Figura 23-18b, que envolve a combinação da aplicação de um pulso sobre uma varredura em forma de escada. Em ambos os casos, um pequeno pulso, tipicamente de 50 mV, é aplicado durante os últimos 50 ms de vida da gota de mercúrio. Novamente, aqui, para sincronizar o pulso com a gota, esta é destacada após um intervalo de tempo apropriado por meio de um dispositivo eletromecânico.

Como pode ser visto na Figura 23-18, duas medidas de corrente são feitas alternadamente – uma em  $S_1$  logo antes da aplicação do pulso, e outra em  $S_2$ , imediatamente após o final do pulso. A *diferença de corrente por pulso*  $\Delta i$  é registrada em função do aumento linear da voltagem. Como resultado, temos uma curva diferencial com um pico, como mostra a Figura 23-19. A altura do pico é diretamente proporcional à concentração. Para uma reação reversível, o potencial de pico é aproximadamente igual ao potencial padrão para a semi-reação. Uma vantagem do polarograma em forma de derivada é que os picos máximos individuais podem ser observados para substâncias com potenciais de meia-onda que diferem entre 0,04 e 0,05 V; em contraste, a polarografia clássica requer uma diferença de potencial de cerca de 0,2 V para uma boa resolução das curvas.

Outra vantagem é que a polarografia de pulso diferencial geralmente é mais sensível quando comparada com a polarografia normal e apresenta limites de detecção significativamente menores. Essa melhoria é ilustrada na Figura 23-20. Note que um polarograma clássico para uma solução contendo 180 mg  $L^{-1}$  do antibiótico tetraciclina fornece duas ondas de difícil distinção; a polarografia de pulso diferencial, todavia, gera picos bem definidos em um nível de concentração que é 500 vezes menor que aquele para a curva clássica. Observe também que a escala de corrente para  $\Delta i$  está em nanoampères. Geralmente os limites de detecção com a polarografia de pulso diferencial são duas ou três ordens de grandeza menores que aqueles obtidos com a polarografia clássica e estão na faixa entre  $10^{-7}$  e  $10^{-8}$  mol  $L^{-1}$ .

A maior sensibilidade da polarografia de pulso diferencial pode ser atribuída a duas fontes: uma melhoria da corrente faradaica ou uma diminuição na corrente de carga não-faradaica. Para a primeira, considere os eventos que ocorrem na camada superficial em torno do eletrodo à medida que o potencial é repentinamente aumentado em 50 mV. Se uma espécie reativa está presente nessa camada, haverá um pico de corrente que diminui a concentração do reagente ao valor demandado pelo novo potencial. À medida



**Figura 23-19** Voltamograma de um experimento de polarografia de pulso diferencial. Aqui,  $\Delta i = i_{S_2} - i_{S_1}$  (ver Figura 23-18). O potencial de pico,  $E_{pico}$ , está relacionado ao potencial de meia-onda polarográfico.

◀ Polarogramas com a forma de derivada geram picos que são convenientes para a identificação qualitativa de analitos com base no potencial de pico,  $E_{pico}$ .

◀ Os limites de detecção obtidos na polarografia de pulso diferencial são duas ou três ordens de grandeza menores que aqueles na polarografia clássica.

que a concentração de equilíbrio para aquele potencial é alcançada, entretanto, a corrente decai para um nível suficiente para compensar a difusão (isto é, decai para a corrente controlada pela difusão).

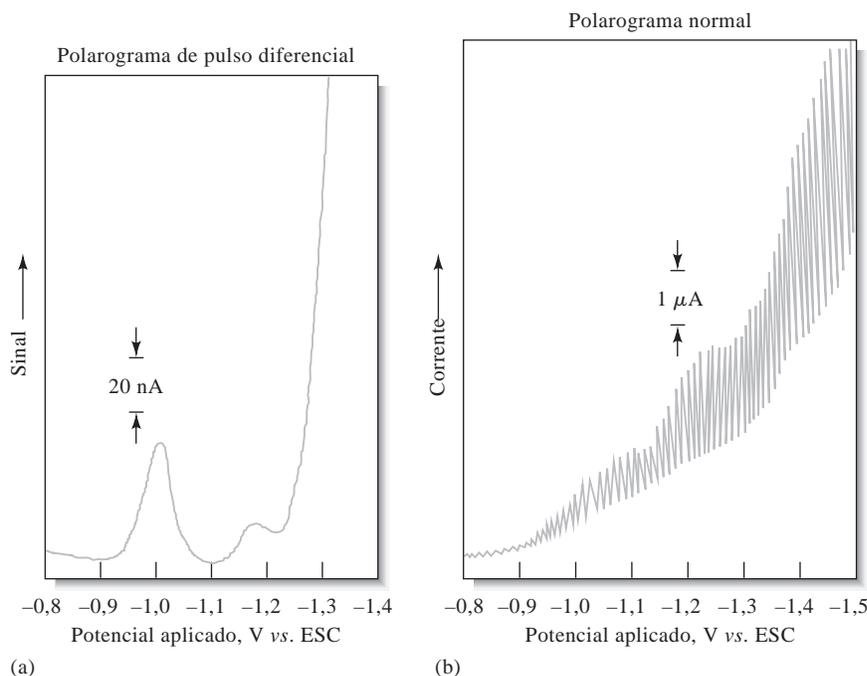
Na polarografia clássica, o pico inicial de corrente não é observado, pois a escala de tempo da medida é longa em relação ao tempo de vida da corrente momentânea. Na polarografia de pulso, todavia, a medida da corrente é feita antes que o pico tenha decaído completamente. Assim, a corrente medida contém tanto a componente controlada pela difusão quanto uma componente que tem a ver com a redução da camada superficial à concentração requerida pela expressão de Nernst; a corrente total é tipicamente várias vezes maior que a corrente de difusão. Quando a gota se destaca, novamente a solução torna-se homogênea em relação ao analito. Dessa forma, em qualquer voltagem, um pico idêntico de corrente acompanha cada pulso de voltagem.

Quando o pulso de potencial é aplicado pela primeira vez ao eletrodo, também ocorre um pico na corrente não-faradaica à medida que a carga na gota aumenta. No entanto, essa corrente decai exponencialmente com o tempo e aproxima-se de zero próximo do final de vida da gota quando sua área superficial está se alterando apenas levemente. Assim, medindo-se as correntes apenas neste momento, a corrente residual não-faradaica é grandemente reduzida e a razão sinal-ruído torna-se maior. O resultado é uma melhora na sensibilidade.

Instrumentos confiáveis para a polarografia de pulso diferencial estão atualmente disponíveis no mercado a preços razoáveis. Esse método tem-se tornado o procedimento polarográfico mais amplamente utilizado.

### 23C-2 Polarografia e Voltametria de Onda Quadrada<sup>13</sup>

A polarografia de onda quadrada é um tipo de polarografia de pulso que oferece as vantagens de grande velocidade e elevada sensibilidade. Um voltamograma inteiro é obtido em menos de 10 ms. Com um EGM, a varredura é realizada durante os últimos milissegundos do tempo de vida da gota quando a corrente de carga é essencialmente constante. A voltametria de onda quadrada também tem sido utilizada com eletrodos de gota pendente e em detectores para cromatografia líquida.



**Figura 23-20** (a) Polarograma de pulso diferencial:  $0,36 \text{ mg L}^{-1}$  de tetraciclina  $\cdot \text{HCl}$  em tampão acetato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , pH 4, Analisador polarográfico PAR modelo 174, EGM, amplitude de pulso de 50 mV, tempo de gota de 1 s. (b) Polarograma DC:  $180 \text{ mg L}^{-1}$  de tetraciclina  $\cdot \text{HCl}$  em tampão acetato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , pH 4, condições similares. (Reimpresso com permissão de J. B. Flato, *Anal. Chem.*, v. 44, p. 75A, 1972. Publicado em 1972, American Chemical Society.)

<sup>13</sup>Para informações adicionais sobre voltametria de onda quadrada, ver J. Osteryoung, *Accts. Chem. Res.*, v. 26, p. 77, 1993; J. Osteryoung e J. J. O'Dea, *Electroanal. Chem.*, v. 14, p. 209, 1986; J. Osteryoung e R. A. Osteryoung, *Anal. Chem.*, v. 57, p. 101A, 1985.

A Figura 23-21c mostra o sinal de excitação na voltametria de onda quadrada, o qual é obtido pela superposição da seqüência de pulsos exibida na parte (b) sobre o sinal na forma de escada exposto em (a). A largura de cada degrau da escada e o período dos pulsos ( $\tau$ ) são idênticos e, usualmente, de cerca de 5 ms. O potencial de cada degrau da escada  $\Delta E_S$  é tipicamente de 10 mV. A grandeza do pulso  $2E_{OQ}$  geralmente é de 50 mV. Operando sob essas condições, que correspondem a uma frequência de pulso de 200 Hz, uma varredura de 1 V requer 0,5 s. Para uma reação reversível de redução, o tamanho de um pulso é suficientemente elevado para que a oxidação do produto formado no pulso direto ocorra durante o pulso inverso. Assim, como mostrado na Figura 23-22, o pulso no sentido direto produz uma corrente catódica  $i_1$ , enquanto o pulso no sentido inverso gera uma corrente  $i_2$ . Normalmente a diferença nessas correntes  $\Delta i$  é colocada em um gráfico para dar origem aos voltamogramas. Essa diferença é diretamente proporcional à concentração. O potencial de pico corresponde àquele de meia-onda polarográfico. Em virtude da velocidade da medida, é possível e viável aumentar a precisão da análise tomando-se a média dos resultados de várias varreduras voltamétricas. Os limites de detecção para a voltametria de onda quadrada são relatados como entre  $10^{-7}$  e  $10^{-8}$  mol L $^{-1}$ .

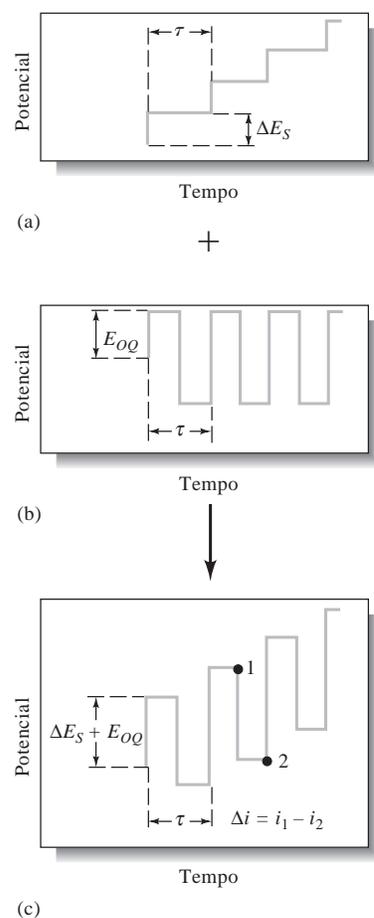
Instrumentos comerciais de diferentes fabricantes estão disponíveis, atualmente, para análises envolvendo a voltametria de onda quadrada e, como consequência, parece que essa técnica deverá ganhar uma utilização considerável na análise de espécies inorgânicas e orgânicas. A voltametria de onda quadrada também tem sido empregada como detector em cromatografia líquida.<sup>14</sup>

### 23C-3 Aplicações da Polarografia de Pulso

No passado, a polarografia de varredura linear foi utilizada na determinação quantitativa de ampla variedade de espécies inorgânicas e orgânicas, incluindo moléculas de interesse biológico e bioquímico. Atualmente, os métodos de pulso têm superado quase completamente o método clássico em razão de sua maior sensibilidade, conveniência e seletividade. Geralmente as aplicações quantitativas baseiam-se em curvas de calibração nas quais as alturas, ou áreas, dos picos são exibidas em um gráfico em função da concentração do analito. Em alguns casos, o método da adição de padrão (ver Seção 8C-3) é empregado no lugar das curvas de calibração. Em ambos os casos, é essencial que a composição dos padrões represente da maneira mais próxima possível a composição da amostra, tanto em termos da concentração de eletrólitos quanto do pH. Quando isso é feito, os desvios padrão relativos e exatidões na faixa de 1% a 3% podem ser freqüentemente alcançados.

#### Aplicações Inorgânicas

O método polarográfico é amplamente aplicável na análise de substâncias inorgânicas. A maioria dos cátions metálicos, por exemplo, é reduzida no EGM. Mesmo os metais alcalinos e alcalinoterrosos são



**Figura 23-21** Geração de um sinal de excitação em voltametria de onda quadrada. O sinal na forma de escada em (a) é adicionado a uma seqüência de pulsos em (b) para dar o sinal de excitação de onda quadrada mostrado em (c). A resposta de corrente  $\Delta i$  é igual a corrente no potencial 1 menos a corrente no potencial 2.

◀ As varreduras múltiplas para múltiplas gotas podem ser somadas para melhorar a razão sinal-ruído de um voltamograma de onda quadrada.

◀ Os limites de detecção tanto para a polarografia de pulso diferencial quanto para a voltametria de onda quadrada são da ordem de  $10^{-7}$  a  $10^{-8}$  mol L $^{-1}$ .

<sup>14</sup>Ver, por exemplo, W. LaCourse, *Pulsed Electrochemical Detection in High-Performance Liquid Chromatography*. Nova York: Wiley, 1997; S. M. Lunte, C. E. Lunte, e P. T. Kissinger, em *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*, 2. ed., P. T. Kissinger e W. R. Heinemann, Eds., Capítulo 27. Nova York: Marcel Dekker, 1996.

passíveis de serem reduzidos, desde que o eletrólito de suporte não seja reativo nos altos potenciais requeridos; aqui, os haletos de tetra-alquilamônio são exemplos de eletrólitos úteis por causa dos seus elevados potenciais de redução. A determinação polarográfica bem-sucedida de cátions depende, com frequência, do eletrólito de suporte empregado. Para auxiliar nessa determinação, as compilações de tabelas contendo dados de potenciais de meia-onda estão disponíveis.<sup>15</sup>

A escolha criteriosa do ânion geralmente melhora a seletividade do método. Por exemplo, com cloreto de potássio como eletrólito de suporte, as ondas do ferro(III) e do cobre(II) interferem uma sobre a outra; em um meio de fluoreto, entretanto, o potencial de meia-onda do primeiro é deslocado de cerca de  $-0,5$  V, ao passo que, para o último, o deslocamento é de apenas alguns centésimos de volt. Assim, a presença de fluoreto resulta no aparecimento de duas ondas bem separadas para os dois íons.

A polarografia de pulso também é aplicada à análise de ânions inorgânicos tais como o bromato, iodato, dicromato, vanadato, selenito e nitrito. Em geral, os polarogramas dessas substâncias são afetados pelo pH da solução porque o íon hidrogênio participa das suas respectivas reduções. Como conseqüência, é necessário tamponar fortemente o meio de reação para a obtenção de dados reproduzíveis.

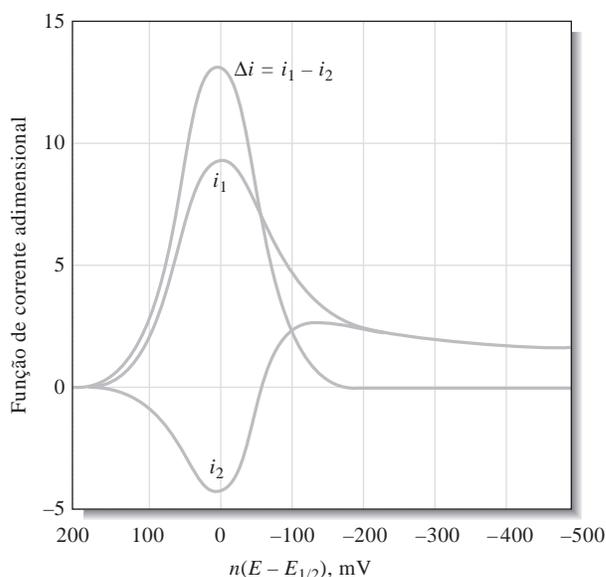
► Os seguintes grupos funcionais orgânicos produzem ondas polarográficas:

1. Grupos carbonila.
2. Certos ácidos carboxílicos.
3. A maioria dos peróxidos e epóxidos.
4. Grupos nitro, nitroso, óxidos aminos e azo.
5. A maioria dos grupos halógenos.
6. Ligações duplas carbono/carbono.
7. Hidroquinonas e mercaptanas.

### Análise Polarográfica Orgânica

Praticamente desde o seu surgimento, a polarografia tem sido empregada na análise de compostos orgânicos. Diversos grupos funcionais comuns são reduzidos no eletrodo gotejante, tornando possível a determinação de ampla variedade de compostos orgânicos.<sup>16</sup>

Em geral, as reações de compostos orgânicos em um eletrodo voltamétrico são mais lentas e mais complexas que aquelas para as espécies inorgânicas. Conseqüentemente, a interpretação teórica dos dados é normalmente mais difícil ou até mesmo impossível. Geralmente, uma atenção muito maior a detalhes é necessária no trabalho quantitativo. Não obstante essas desvantagens, a polarografia orgânica tem-se mostrado útil na determinação de estruturas, na análise quantitativa de misturas e, ocasionalmente, na identificação qualitativa de compostos.



**Figura 23-22** Resposta da corrente para uma reação reversível ao sinal de excitação mostrado na Figura 23-21c. Essa resposta teórica é representada em forma de gráfico como uma função adimensional de corrente *versus* uma função do potencial,  $n(E - E_{1/2})$ , em mV. Aqui,  $i_1$  = corrente direta;  $i_2$  = corrente inversa;  $i_1 - i_2$  = diferença de corrente. (De J. J. O’Dea, J. Osteryoung e R. A. Osteryoung, *Anal. Chem.*, v. 53, p. 695, 1981. Copyright de 1981, da American Chemical Society.)

<sup>15</sup>Por exemplo, ver J. A. Dean, *Analytical Chemistry Handbook*. Nova York: McGraw-Hill, p. 14,66-14,70, 1995; D. T. Sawyer, A. Sobkowiak, e J. L. Roberts, Jr., *Experimental Electrochemistry for Chemists*, 2. ed. Nova York: Wiley, p. 100-130, 1995.

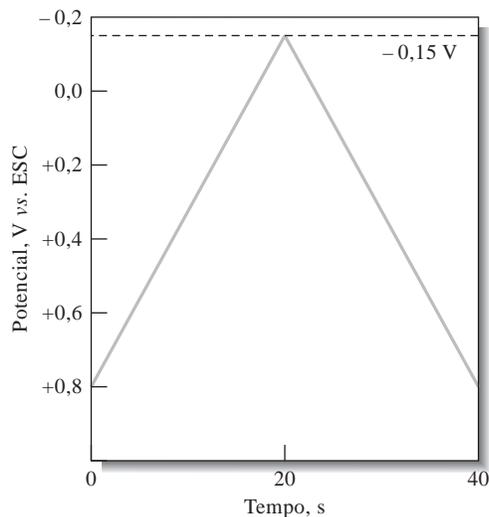
<sup>16</sup>Para uma discussão detalhada sobre a análise polarográfica orgânica, ver P. Zuman, *Organic Polarographic Analysis*. Oxford: Pergamon Press, 1964; W. F. Smyth, *Polarography of Molecules of Biological Significance*. Nova York: Academic Press, 1979.

**23D** VOLTAMETRIA CÍCLICA<sup>17</sup>

A voltametria cíclica (VC) é uma técnica eletroanalítica importante e amplamente empregada. Embora a VC não seja utilizada com frequência na análise quantitativa, ela encontra ampla aplicabilidade no estudo de reações redox, na detecção de intermediários de reação e na observação e no acompanhamento de reações envolvendo produtos formados nos eletrodos. Na VC, em primeiro lugar a varredura de potencial é feita em uma direção e, em seguida, na outra, enquanto a corrente é medida. Um experimento envolvendo VC pode empregar um ciclo inteiro, um ciclo parcial ou ainda vários ciclos.

Durante um experimento de VC, a resposta de corrente de um pequeno eletrodo estacionário em uma solução mantida em repouso é excitada na forma de uma onda triangular, como aquela mostrada na Figura 23-23. A onda triangular produz a varredura no sentido direto e depois no sentido inverso. No exemplo da Figura 23-23, primeiramente o potencial varia linearmente de +0,8 V a -0,15 V, em relação ao eletrodo saturado de calomelano, ponto no qual a direção da varredura é invertida e o potencial retorna ao seu valor original de +0,8 V. Em ambas as direções a velocidade de varredura, nesse exemplo, é de 50 mV/s. Normalmente o ciclo é repetido diversas vezes. Os potenciais nos quais a reversão ocorre (nesse caso -0,15 V e +0,8 V) são chamados **potenciais de inversão**. Para um dado experimento, os potenciais de inversão são escolhidos de maneira que possamos observar a oxidação ou redução, controlada por difusão, de uma ou mais espécies. A direção da varredura inicial pode tanto ser negativa, como mostra a figura, quanto positiva, dependendo da composição da amostra. Uma varredura na direção de potenciais mais negativos é denominada **varredura direta**, enquanto uma varredura na direção oposta é chamada **varredura inversa**. Geralmente os tempos de ciclo variam de 1 ms, ou menos, a 100 s ou mais. Nesse exemplo, o tempo de ciclo é de 40 s.

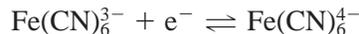
A Figura 23-24 fornece a resposta de corrente quando uma solução de  $K_3Fe(CN)_6$  6 mmol L<sup>-1</sup> em  $KNO_3$  1 mol L<sup>-1</sup> é sujeita a um sinal de excitação cíclico como exposto na Figura 23-23. O eletrodo de trabalho é um eletrodo estacionário de platina cuidadosamente polido e o eletrodo de referência é um eletrodo saturado de calomelano. Observa-se a ocorrência de uma pequena corrente anódica no potencial inicial de +0,8 V, que decai imediatamente para zero à medida que a varredura prossegue. Essa corrente inicial negativa surge da oxidação da água para formar o oxigênio. (Em potenciais mais positivos, essa corrente aumenta rapidamente e torna-se muito elevada em cerca de +0,9 V.) Nenhuma corrente é observada entre um potencial de +0,7 e +0,4 V, pois não há espécie possível de ser oxidada ou reduzida nessa faixa de potencial. Quando o potencial se torna menos positivo que aproximadamente +0,4 V, tem início o



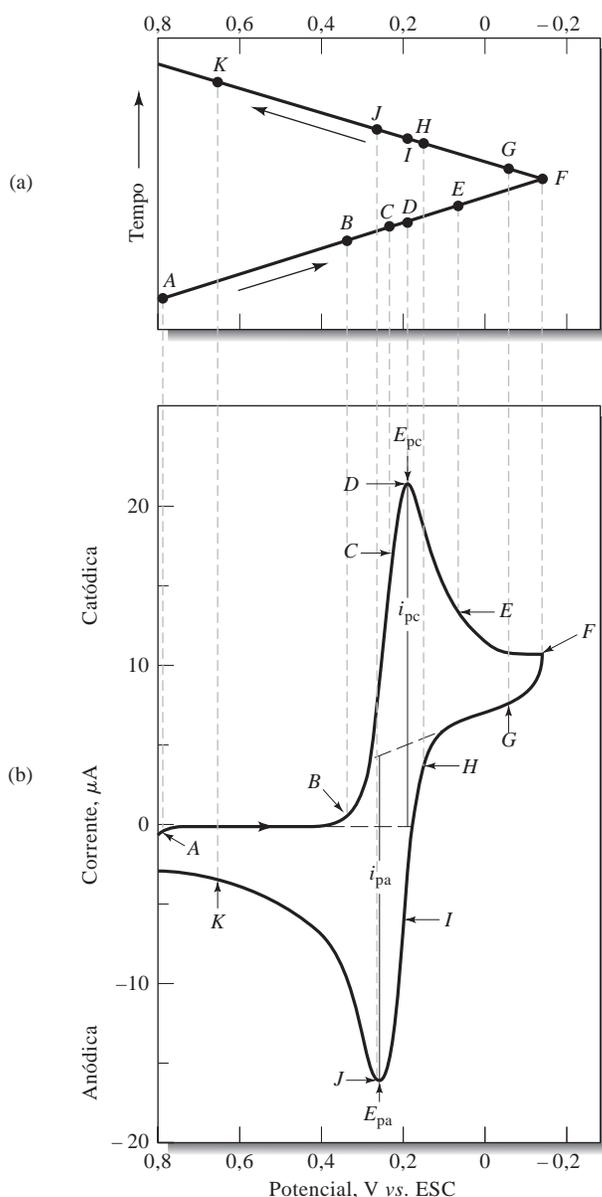
**Figura 23-23** Sinal de excitação em voltametria cíclica.

<sup>17</sup>Para mais discussões, ver A. J. Bard e L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, 2. ed., Nova York: Wiley, p. 239-246, 2001; P. T. Kissinger e W. R. Heinemann, *J. Chem. Educ.*, v. 60, p. 702, 1983.

desenvolvimento de uma corrente catódica (ponto B) em virtude da redução do íon ferricianeto a ferrocianato. A reação catódica é



Então, ocorre um rápido aumento na corrente nessa região de B a D, à medida que a concentração de  $\text{Fe(CN)}_6^{3-}$  torna-se cada vez menor. No pico, a corrente tem duas componentes. Uma componente é a variação de corrente inicial abrupta necessária para ajustar a concentração na superfície do reagente ao seu valor de equilíbrio dado pela equação de Nernst. A segunda é a corrente normal controlada pela difusão. A primeira corrente decai rapidamente (pontos D a F), à medida que a camada de difusão se estende para as regiões mais e mais distantes da superfície do eletrodo (ver também a Figura 23-7a). No ponto F (-0,15 V), a direção da varredura é invertida. A corrente, todavia, continua a ser catódica, embora a varredura seja realizada na direção de potenciais mais positivos, porque os potenciais ainda são suficientemente negativos para provocar a redução do  $\text{Fe(CN)}_6^{3-}$ . À medida que o potencial caminha para a direção positiva, a redução do  $\text{Fe(CN)}_6^{3-}$  finalmente deixa de ocorrer e a corrente vai para zero e então se torna anódica. A corrente



**Figura 23-24** (a) Curva potencial vs. tempo e (b) voltamograma cíclico para uma solução de  $\text{K}_3\text{Fe(CN)}_6$   $6 \text{ mmol L}^{-1}$  e  $\text{KNO}_3$   $1 \text{ mol L}^{-1}$ . (Utilizado com permissão de P. T. Kissinger e W. H. Heinemann, *J. Chem. Educ.*, v. 60, p. 702, 1983. Copyright de 1983; Divisão de Educação em Química, Inc.)

anódica resulta da reoxidação do  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ , que se acumulou próximo à superfície durante a realização da varredura no sentido direto. Essa corrente anódica atinge um pico e então diminui conforme o  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  acumulado é utilizado na reação anódica.

Os parâmetros importantes em um voltamograma cíclico são o potencial de pico catódico,  $E_{pc}$ , o potencial de pico anódico,  $E_{pa}$ , a corrente de pico catódica,  $i_{pc}$ , e a corrente de pico anódica,  $i_{pa}$ . As definições e medidas desses parâmetros são ilustradas na Figura 23-24. Para uma reação eletrodica reversível, os picos de corrente catódico e anódico são aproximadamente iguais em valores absolutos, mas com sinais opostos. Para uma reação eletrodica reversível, a 25 °C, a diferença entre os potenciais de pico,  $\Delta E_p$ , deve ser

$$\Delta E_p = |E_{pa} - E_{pc}| = 0,059/n \quad (23-15)$$

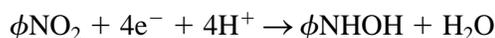
onde  $n$  é o número de elétrons envolvido na semi-reação. A irreversibilidade causada por cinéticas lentas de transferência de elétrons resulta em valores de  $\Delta E_p$  que excedem os valores previstos. Embora uma reação de transferência de elétrons possa parecer reversível sob baixas velocidades de varredura, o aumento dessa velocidade pode levar ao acréscimo dos valores de  $\Delta E_p$ , o que representa um sinal seguro de irreversibilidade. Dessa forma, para detectar as cinéticas lentas de transferência de elétrons e para obter as constantes de velocidade,  $\Delta E_p$  é medido em diferentes velocidades de varredura.

As informações quantitativas são obtidas a partir da equação de Randles-Sevcik, que a 25 °C é

$$i_p = 2,686 \times 10^5 n^{3/2} A c D^{1/2} \nu^{1/2} \quad (23-16)$$

onde  $i_p$  é a corrente de pico em A,  $A$  corresponde à área do eletrodo em  $\text{cm}^2$ ,  $D$  refere-se ao coeficiente de difusão em  $\text{cm}^2/\text{s}$ ,  $c$  equivale à concentração em  $\text{mol}/\text{cm}^3$  e  $\nu$  é a velocidade de varredura em V/s. A voltametria cíclica oferece uma forma de determinação de coeficientes de difusão se a concentração, a área do eletrodo e a velocidade de varredura forem conhecidas.

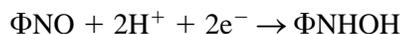
A principal utilização da voltametria cíclica se dá no sentido de gerar informações qualitativas sobre processos eletroquímicos sob diferentes condições. Como um exemplo, considere o voltamograma cíclico do inseticida parathion, que é mostrado na Figura 23-25. Aqui, os potenciais de inversão são aproximadamente  $-1,2$  V e  $+0,3$  V. A varredura direta inicial, contudo, teve início em  $0,0$  V e não em  $+0,3$  V. Três picos são observados. O primeiro pico catódico (A) resulta da redução envolvendo quatro elétrons do parathion para formar um derivado da hidroxilamina.



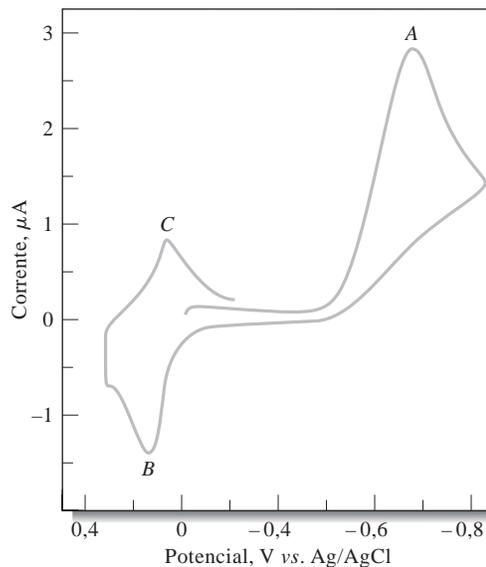
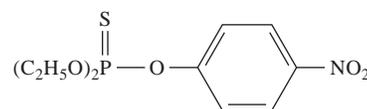
O pico anódico B provém da oxidação da hidroxilamina a um derivado nitroso durante a varredura no sentido oposto. A reação eletrodica é



O pico catódico em C resulta da redução do grupo nitroso para formar hidroxilamina como mostrado pela equação



Os voltamogramas cíclicos para amostras contendo os dois intermediários puros confirmam as identidades dos produtos responsáveis pelos picos B e C.



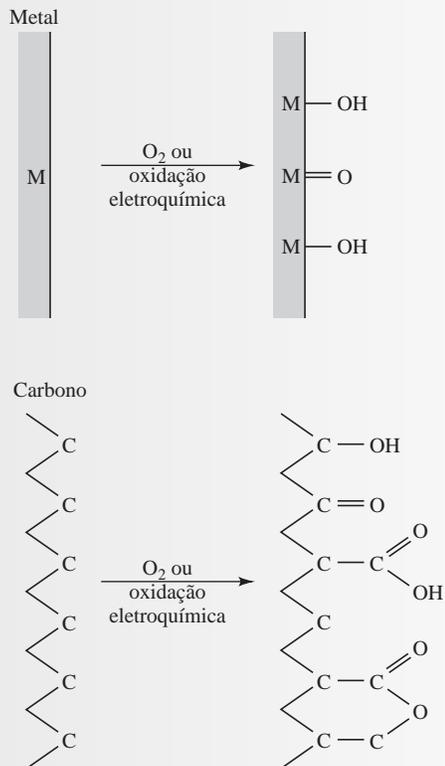
**Figura 23-25** Voltamograma cíclico do inseticida parathion em uma solução tampão acetato  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  e pH 5 em etanol 50%. Eletrodo de gota pendente de mercúrio. Velocidade de varredura:  $200 \text{ mV/s}$ . (De W. R. Heinemann e P. J. Kissinger, *Amer. Lab.*, n. 11, p. 34, 1982. Copyright de 1982, da International Scientific Communications, Inc. Reimpresso com permissão.)

A voltametria cíclica é amplamente utilizada na química orgânica e inorgânica. Frequentemente é a primeira técnica selecionada na investigação de um sistema que contém espécies eletroativas. Geralmente os voltamogramas cíclicos deverão revelar a presença de intermediários em reações redox (ver Figura 23-15, por exemplo). Normalmente eletrodos de platina são empregados em voltametria cíclica. Para potenciais negativos, os eletrodos de filme de mercúrio podem ser utilizados. Outros eletrodos de trabalho populares incluem o de carbono vítreo, ouro, grafite e pasta de carbono. Eletrodos quimicamente modificados são discutidos no Destaque 23-2.

### DESTAQUE 23-2

#### Eletrodos Modificados<sup>18</sup>

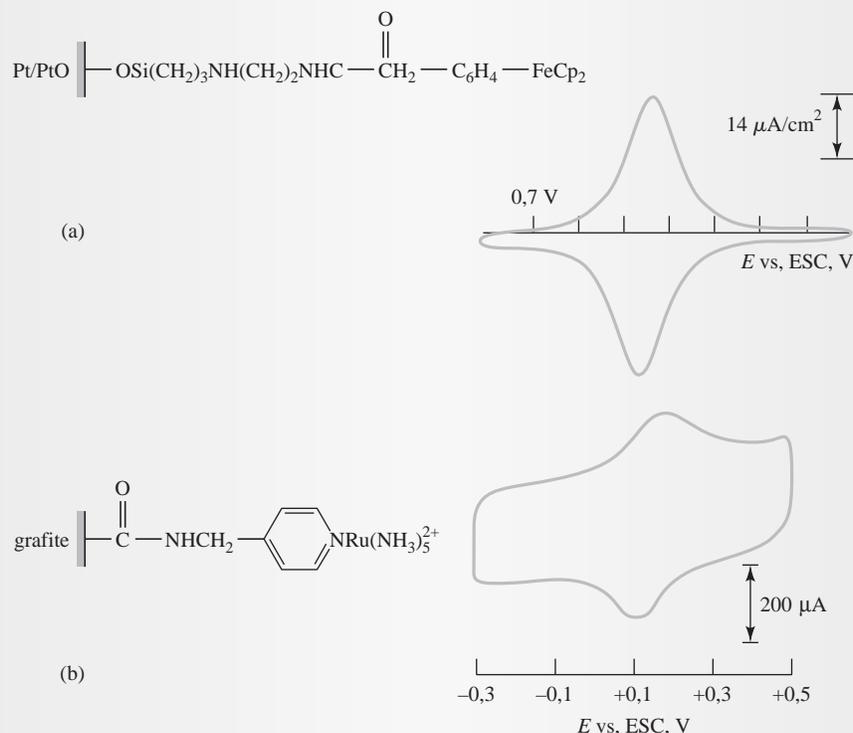
Uma área de pesquisa ativa na eletroquímica é o desenvolvimento de eletrodos que são produzidos por meio da modificação química de vários substratos condutores. Tais eletrodos podem, em princípio, ser produzidos para desempenhar várias funções. As modificações incluem a presença de substratos adsorvidos irreversivelmente com funcionalidades desejadas, ligação covalente de componentes à superfície e recobrimento do eletrodo com filmes poliméricos de outras substâncias. O processo de ligação covalente é mostrado nas Figuras 23D-3 e 23D-4. Agentes ligantes tais como organossilanos e aminas são fixados à superfície antes da ligação do grupo de interesse. Filmes poliméricos podem ser preparados a partir de polímeros dissolvidos por *dip-coating* (recobrimento por imersão), *spin-coating* (recobrimento por rotação), eletrodeposição e ligação covalente. Também podem ser produzidos a partir do monômero por meio de métodos de polimerização térmicos, por plasma, fotoquímicos, ou eletroquímicos. Biossensores com enzimas imobilizadas, como os sensores amperométricos, descritos na Seção 23B-4, são um tipo de eletrodo modificado. Podem ser preparados por ligação covalente, adsorção ou aprisionamento em gel.



**Figura 23D-3** Grupos funcionais formados na superfície de metais, ou carbono, por oxidação. Geralmente os agentes ligantes tais como os organossilanos são ligados à superfície funcionalizada. Os componentes reativos, como ferrocenos, viologenos e complexos de metais com bipyridinas, são então fixados para formar a superfície modificada mostrada na Figura 23D-4. (De A. J. Bard, *Integrated Chemical Systems*. Nova York: Wiley, 1994. Esse material é utilizado com permissão de John Wiley & Sons, Inc.)

<sup>18</sup>Para mais informações, ver R. W. Murray, "Molecular Design of Electrode Surfaces," em *Techniques in Chemistry*, v. XXII, W. Weissberger, Founding Ed. Nova York: Wiley, 1992; A. J. Bard, *Integrated Chemical Systems*. Nova York: Wiley, 1994.

Os eletrodos modificados apresentam inúmeras aplicações potenciais. Um dos principais interesses tem sido na área de eletrocatalise. Aqui, os eletrodos capazes de reduzir o oxigênio a água têm sido idealizados para utilização em células combustíveis e baterias. Outra aplicação potencial é na produção de dispositivos electrocrômicos, que mudam de cor pela oxidação ou redução. Esses dispositivos poderiam ser empregados em mostradores ou em *janelas* ou *espelhos inteligentes*. Dispositivos electroquímicos, que poderiam servir como dispositivos eletrônicos moleculares, como os diodos e transistores, também estão sendo intensamente estudados. Finalmente, o emprego analítico mais importante desses eletrodos se dá na forma de sensores analíticos que são preparados para serem seletivos ante uma determinada espécie ou grupo funcional.



**Figura 23D-4** Eletrodos modificados por fixação covalente de vários componentes. À direita são expostos os voltamogramas cíclicos. Em (a), é mostrado um eletrodo de Pt com ferroceno suportado. (Reimpresso com permissão de J. R. Lenhard e R. W. Murray, *J. Amer. Chem. Soc.*, v. 100, p. 7.870, 1978, Copyright de 1978, da American Chemical Society). Em (b) é apresentado um eletrodo de grafite com py-Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub><sup>2+</sup> suportado. (Reimpresso com permissão de C. A. Koval e F. C. Anson, *Anal. Chem.*, v. 50, p. 223, 1978. Copyright de 1978 da American Chemical Society.)

## 23E MÉTODOS DE REDISSOLUÇÃO

Os métodos de redissolução abrangem uma variedade de procedimentos electroquímicos que incluem uma etapa de pré-concentração quantitativa seguida por uma etapa voltamétrica.<sup>19</sup> Em todos esses procedimentos, primeiramente o analito é depositado em um pequeno volume de mercúrio, geralmente a partir de uma solução mantida sob agitação. Uma gota de mercúrio pendente ou um filme fino de mercúrio são utilizados com maior frequência. Após um tempo de deposição medido com exatidão, a eletrólise é

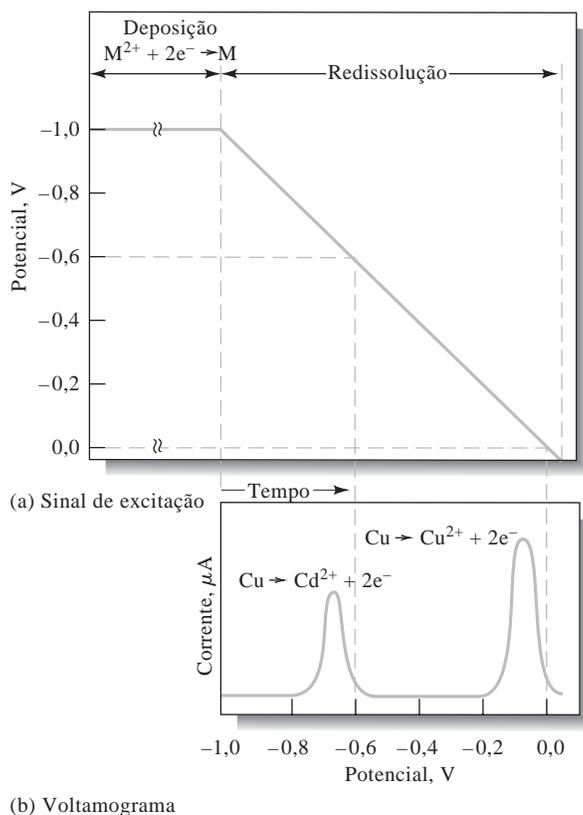
<sup>19</sup>Para mais discussões sobre métodos voltamétricos de redissolução, ver A. J. Bard e L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, 2. ed. Nova York: Wiley, p. 458-464, 2001. J. Wang, *Stripping Analysis*. Deerfield Beach, FL: VCH Publishers, 1985; A. M. Bond, *Modern Polarographic Methods in Analytical Chemistry*, Capítulo 9. Nova York: Marcel Dekker, 1980.

Nos **métodos de redissolução anódicos**, o analito é depositado por redução e posteriormente analisado por oxidação a partir de um filme ou gota de mercúrio de pequeno volume.

Nos **métodos de redissolução catódicos**, o analito é eletrolizado em um pequeno volume de mercúrio por oxidação e depois redissolvido por redução.

► Uma das principais vantagens da análise envolvendo a redissolução é a capacidade de pré-concentrar eletroquimicamente o analito antes da etapa de medida.

que provoca a redução de ambos os íons, cádmio e cobre, que são depositados na forma de amálgamas metálicos. O eletrodo é mantido nesse potencial por vários minutos, até que uma quantidade significativa dos dois metais tenha se acumulado no eletrodo. Então a agitação é interrompida por cerca de 30 s enquanto o eletrodo é mantido a  $-1$  V. Em seguida, o potencial do eletrodo é diminuído linearmente para valores menos negativos enquanto a corrente na célula é registrada em função do tempo. Em um potencial menos negativo que  $-0,6$  V, o cádmio começa a ser oxidado, provocando um rápido aumento na corrente. À medida que o cádmio depositado é consumido, a corrente atinge um máximo e então decresce para os níveis originais. Um segundo pico, representando a oxidação do cobre, é observado quando o potencial é diminuído para cerca de  $-0,1$  V. As alturas dos dois picos são proporcionais às massas dos metais depositados.



**Figura 23-26** (a) Sinal de excitação para a determinação de  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$ . (b) Voltamograma de redissolução anódica.

Os métodos de redissolução são de vital importância nas análises envolvendo traços porque a etapa de eletrodeposição concentra o analito e permite a determinação de quantidades bastante baixas com razoável exatidão. Dessa forma, analitos na faixa de  $10^{-6}$  a  $10^{-9}$  mol L<sup>-1</sup> podem ser determinados pelos métodos de redissolução que empregam procedimentos simples e rápidos.

### 23E-1 Etapa de Eletrodeposição

Normalmente, apenas uma fração do analito é depositada durante a etapa de eletrodeposição; assim, os resultados quantitativos dependem não apenas do controle do potencial no eletrodo, mas também de fatores como tamanho do eletrodo, tempo de deposição e velocidade de agitação tanto para as amostras quanto para os padrões empregados na calibração.

Os eletrodos para os métodos de redissolução têm sido produzidos a partir de uma variedade de materiais, incluindo mercúrio, ouro, prata, platina e carbono em várias formas. O eletrodo mais popular é o **eletrodo de gota pendente de mercúrio** (EGPM), que consiste em uma única gota de mercúrio em contato com um fio de platina. Os eletrodos de gota pendente disponíveis no mercado têm sido produzidos por diferentes fabricantes. Esses eletrodos são compostos normalmente por uma microsseringa, com um micrômetro, para o controle exato do tamanho da gota. Então a gota é formada na ponta de um capilar pela dispensa do mercúrio contido em uma seringa por meio de um sistema de controle (ver Figura 23-1b). O sistema mostrado na Figura 23-1d também é capaz de produzir um eletrodo de gota pendente.

Para realizar determinações de íons metálicos por meio da redissolução catódica, uma nova gota pendente é formada, inicia-se uma agitação cuidadosa e é aplicado um potencial correspondente a alguns décimos de volt mais negativo que o potencial de meia-onda do íon de interesse. A deposição ocorre durante um intervalo de tempo cuidadosamente medido, podendo variar de um minuto ou menos, para as soluções de concentração da ordem de  $10^{-7}$  mol L<sup>-1</sup>, ou de 30 min ou mais para as concentrações na faixa de  $10^{-9}$  mol L<sup>-1</sup>. Esses tempos raramente resultam na remoção completa do analito. O período de eletrólise é determinado pela sensibilidade do método empregado para se completar a análise.

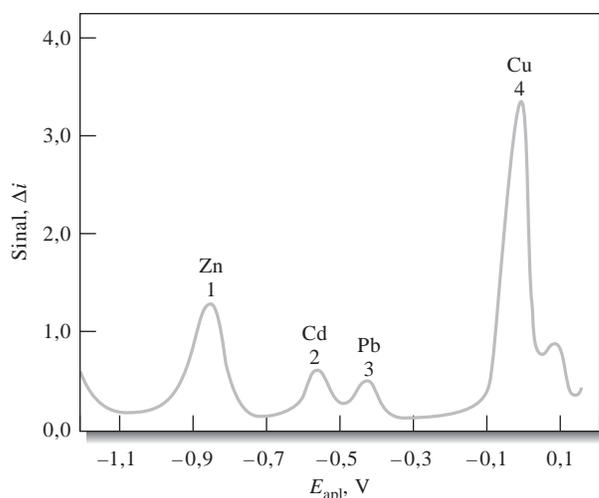
Outro eletrodo amplamente empregado é o de filme de mercúrio, em que o filme é depositado sobre um disco de carbono vítreo ou sobre um disco impregnado com cera. Raramente esses filmes apresentam espessura superior a 10 nm. Os eletrodos de filme de mercúrio têm volumes menores que o EGPM convencional e permitem, dessa forma, determinações com maior sensibilidade. Os eletrodos sólidos têm sido empregados, porém com menor frequência que os eletrodos de mercúrio.

### 23E-2 Etapa de Finalização Voltamétrica da Análise

O analito depositado no EGPM ou no filme de mercúrio pode ser determinado por qualquer dos vários procedimentos voltamétricos. Por exemplo, em um procedimento de varredura anódica linear, como aquele descrito no início desta seção, a agitação é interrompida por cerca de 30 s após o término da deposição. Então a voltagem é diminuída em uma velocidade linear constante desde seu valor catódico original e a corrente anódica resultante é registrada em função da voltagem aplicada. Essa varredura linear produz uma curva similar àquela mostrada na Figura 23-26b. Análises desse tipo são geralmente baseadas na calibração com soluções padrão dos cátions de interesse. Tomando-se alguns cuidados, podem ser obtidos desvios padrão relativos de cerca de 2%.

A maioria dos outros procedimentos voltamétricos descritos nas seções anteriores também tem sido aplicada na etapa de redissolução. O mais amplamente empregado, entre eles, parece ser a técnica de pulso diferencial anódico. Normalmente são obtidos picos mais estreitos pela utilização desse procedimento, o que é desejável quando se necessita analisar misturas.

O emprego do eletrodo de filme de mercúrio também produz picos mais estreitos. Como a distância média de difusão entre o filme e a interface com a solução é muito menor que a da gota, o analito pode escapar rapidamente, o que gera picos voltamétricos mais estreitos e maiores. Entretanto, parece que o EGPM gera resultados mais reprodutíveis, especialmente para concentrações mais elevadas do analito. A Figura 23-27 é um polarograma de redissolução anódica de pulso diferencial para uma mistura de cátions presentes em concentrações de 25  $\mu$ g L<sup>-1</sup> mostrando boa resolução e uma sensibilidade adequada para vários fins.

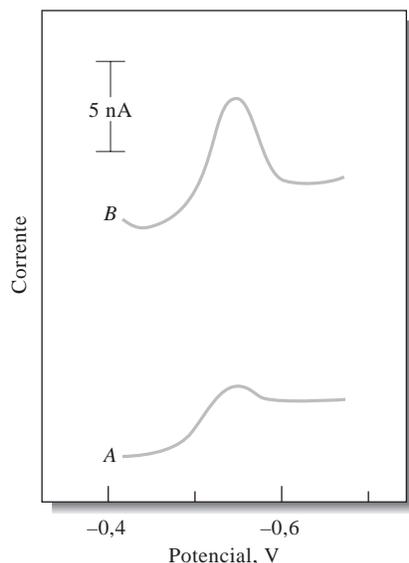


**Figura 23-27** Voltamograma de redissolução anódica de pulso diferencial para solução contendo  $25 \mu\text{g L}^{-1}$  de zinco, cádmio, chumbo e cobre. (De W. M. Peterson e R. V. Wong, *Amer. Lab.*, v. 13, n. 11, p. 116, 1981. Copyright da International Scientific Communications, Inc. Reimpresso com permissão.)

Muitas outras variações da técnica de redissolução têm sido desenvolvidas. Por exemplo, vários cátions têm sido determinados pela eletrodeposição em um cátodo de platina. A quantidade de eletricidade requerida para remover o depósito é então medida coulometricamente. Aqui, novamente, o método é particularmente vantajoso na análise de traços. Os métodos de redissolução catódicos também têm sido desenvolvidos para a determinação de haletos, que são primeiramente depositados na forma de sais de mercúrio(I) em um ânodo de mercúrio. Então a redissolução é realizada por meio de uma corrente catódica.

### 23E-3 Métodos de Redissolução Adsorptivos

Os métodos de redissolução adsorptivos são bastante similares aos de redissolução anódicos e catódicos que foram considerados há pouco. Aqui, um eletrodo pequeno, mais comumente o de gota pendente de mercúrio, é imerso em uma solução contendo o analito mantida sob agitação por vários minutos. Então a deposição do analito ocorre pela adsorção física na superfície do eletrodo, e não pela deposição eletrolítica. Após o acúmulo de uma quantidade suficiente do analito, a agitação é interrompida e o material depositado é determinado por medidas voltamétricas de pulso ou de varredura linear. A informação quantitativa baseia-se na calibração com soluções padrão que são tratadas da mesma forma que as amostras.



**Figura 23-28** Voltamograma de pulso diferencial para uma solução de riboflavina  $5 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$ . Pré-concentração adsorptiva por 5 min (A) e 30 min (B) em  $-0,2 \text{ V}$ . (De J. Wang, *Amer. Lab.*, n. 5, p. 43, 1985. Copyright da International Scientific Communications, Inc. Reimpresso com permissão.)

Muitas moléculas orgânicas de interesse clínico e farmacêutico apresentam uma forte tendência a ser adsorvidas em superfícies de mercúrio a partir de soluções aquosas, particularmente se a superfície for mantida em cerca de  $-0,4 \text{ V}$  (vs. ESC) quando a carga no mercúrio for zero (ver a página 686). Com boa agitação, a adsorção é rápida e são requeridos apenas de 1 a 5 min para se acumular quantidades suficientes de analito para a análise de soluções com concentração de  $10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$  10 a 20 min para soluções  $10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ . A Figura 23-28 ilustra a sensibilidade da voltametria de redissolução adsorptiva de pulso diferencial quando aplicada à determinação de riboflavina em uma solução  $5 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$ . Muitos outros exemplos desse tipo podem ser encontrados na literatura recente.

A voltametria de redissolução adsorptiva também tem sido aplicada em determinações de uma variedade de cátions inorgânicos em concentrações muito baixas. Nessas aplicações, geralmente os cátions

reagem com agentes complexantes com superfícies ativas, como dimetilglioxima, catecol e bipyridina. Os limites de detecção relatados estão na faixa de  $10^{-10}$  a  $10^{-11}$  mol L<sup>-1</sup>.

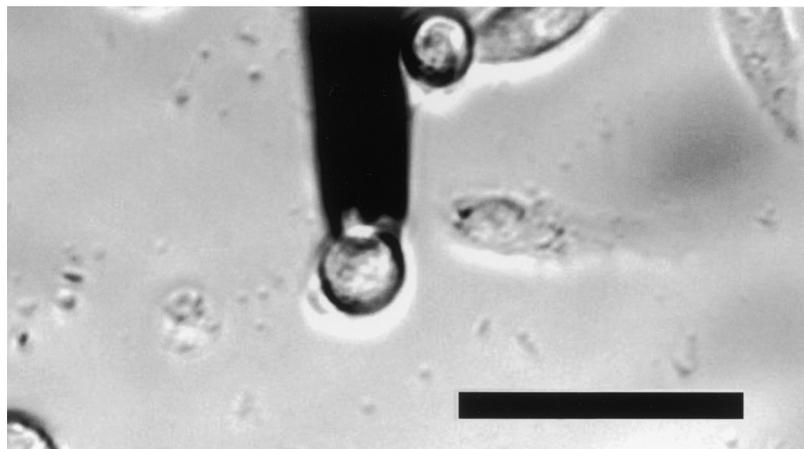
## 23F VOLTAMETRIA COM MICROELETRODOS

Ao longo das duas últimas décadas, inúmeros estudos voltamétricos têm sido realizados com microeletrodos que têm dimensões menores em uma ou mais ordens de grandeza que os eletrodos descritos até o momento. O comportamento eletroquímico desses minúsculos eletrodos é significativamente diferente dos eletrodos clássicos e eles oferecem vantagens em certas aplicações analíticas.<sup>20</sup> Algumas vezes esses eletrodos têm sido chamados **eletrodos microscópicos**, ou *ultramicroeletrodos*, para distingui-los dos eletrodos voltamétricos clássicos. As dimensões desses eletrodos são geralmente menores que cerca de 20  $\mu\text{m}$  e podem ser tão pequenos quanto décimos de um micrômetro. Esses microeletrodos em miniatura assumem várias formas. O mais comum é um eletrodo planar, construído prendendo-se uma fibra de carbono com um raio de 5  $\mu\text{m}$ , ou um fio de platina ou ouro com dimensões de 0,3 a 20  $\mu\text{m}$ , em um tubo capilar fino; a fibra ou os fios são então cortados rentes às extremidades dos tubos. Os eletrodos cilíndricos também são utilizados; nestes, uma pequena porção do fio se estende para além do fim do tubo. Existem várias outras formas desses eletrodos.

A instrumentação empregada com microeletrodos, geralmente, é mais simples que aquela mostrada na Figura 23-2, pois não há necessidade de empregar um sistema com três eletrodos. A razão para que o eletrodo de referência possa ser eliminado é que as correntes são tão pequenas (na faixa de picoampères e nanoampères) que a queda *IR* não distorce as curvas voltamétricas da mesma maneira que as correntes na faixa de microampères o fazem.

Uma das razões para o interesse inicial nos eletrodos microscópicos foi a necessidade de se estudar os processos químicos em uma única célula (Figura 23-29) ou processos dentro de órgãos ou espécies vivas, por exemplo, em cérebros de mamíferos.

Uma estratégia para resolver esse problema consiste no emprego de eletrodos que sejam suficientemente pequenos de maneira a não provocar alterações significativas na função do órgão. Também foi observado que microeletrodos apresentam certas vantagens que justificam sua utilização em outros tipos de problemas analíticos. Entre essas vantagens estão as quedas *IR* muito pequenas, que os tornam aplicáveis em solventes que têm baixas constantes dielétricas, como o tolueno. Em segundo lugar, as correntes de carga capacitivas, que normalmente limitam a detecção com eletrodos voltamétricos normais, são reduzi-



**Figura 23-29** Imagem óptica empregando microscopia de campo claro mostrando um microeletrodo de fibra de carbono adjacente a uma célula cromafina da medula adrenal bovina. A solução extracelular é um tampão TRIS 10 mmol L<sup>-1</sup> contendo 150 mmol L<sup>-1</sup> de NaCl, 2 mmol L<sup>-1</sup> de CaCl<sub>2</sub>, 1,2 mmol L<sup>-1</sup> de MgCl<sub>2</sub>; e 5 mmol L<sup>-1</sup> de glicose. A régua escura tem 50  $\mu\text{m}$ . (De L. Buhler e R. M. Wightman, trabalho não publicado. Com permissão.)

<sup>20</sup>Ver A. C. Michael e R. M. Wightman, in *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*, 2. ed., P. T. Kissinger e W. R. Heinemann, Eds., Capítulo 12. Nova York: Marcel Dekker, 1996; C. G. Zoski, in *Modern Techniques in Electroanalysis*, P. Vanysek, Ed., Capítulo 6. Nova York: Wiley, 1996; R. M. Wightman, *Science*, v. 240, p. 415, 1988; S. Pons e M. Fleischmann, *Anal. Chem.*, v. 59, p. 1391A, 1987.

das a proporções insignificantes à medida que o tamanho do eletrodo diminui. Em terceiro, a velocidade de transporte de massa para e a partir de um eletrodo aumenta à medida que o tamanho do eletrodo diminui; como resultado, as correntes de estado estacionário são observadas em soluções mantidas sem agitação em uma fração de microssegundo, e não de milissegundos ou mais, como no caso dos eletrodos clássicos. Essas medidas rápidas permitem o estudo de intermediários em reações eletroquímicas rápidas. Indubitavelmente, o futuro verá muitas outras aplicações dos microeletrodos.

## EXERCÍCIOS NA WEB

Utilize o mecanismo de busca do Google para encontrar as empresas que produzem instrumentos que realizam voltametria de redissolução anódica. Em sua pesquisa, você deverá encontrar indicações de empresas tais como ESA, Cypress Systems e Bioanalytical Systems. Para duas delas, compare os eletrodos de trabalho empregados na voltametria de redissolução anódica. Considere os tipos de eletrodos (filme fino, gota pendente de mercúrio etc.), verifique se são eletrodos rotatórios e se apresentam algum risco à saúde. Compare igualmente as especificações dos equipamentos de dois diferentes fabricantes. Avalie, em sua comparação, as faixas de potenciais de deposição, os tempos de deposição disponíveis, as faixas de potenciais de varredura, as velocidades de varredura e os preços.

XXXXXXXXXXXXX  
XXXXXXXXXXXXX  
XXXXXXXXXXXXX

## QUESTÕES E PROBLEMAS

- 23-1.** Diferencie entre
- \*(a) voltametria e polarografia.
  - (b) polarografia de varredura linear e polarografia de pulso.
  - \*(c) polarografia de pulso diferencial e polarografia de onda quadrada.
  - (d) um eletrodo de gota pendente de mercúrio e um eletrodo gotejante de mercúrio.
  - \*(e) corrente limite e corrente residual.
  - (f) corrente limite e corrente de difusão.
  - \*(g) fluxo laminar e fluxo turbulento.
  - (h) potencial padrão de eletrodo e potencial de meia-onda para uma reação reversível em um eletrodo voltamétrico.
- 23-2.** Por que é empregada uma elevada concentração de um eletrólito de suporte na maioria dos procedimentos eletroanalíticos?
- \*23-3.** Por que o eletrodo de referência é colocado próximo ao eletrodo de trabalho em uma célula de três eletrodos?
- 23-4.** Defina
- (a) voltamograma.
  - (b) voltametria hidrodinâmica.
  - (c) camada de difusão de Nernst.
  - (d) um eletrodo de filme de mercúrio.
  - (e) potencial de meia-onda.
- \*23-5.** Por que é necessário tamponar as soluções em polarografia orgânica?
- 23-6.** Liste as vantagens e desvantagens do eletrodo gotejante de mercúrio comercial, comparadas com as dos eletrodos de platina ou de carbono.
- \*23-7.** Sugira como a Equação 23-11 poderia ser empregada na determinação do número de elétrons envolvidos em uma reação reversível em um eletrodo voltamétrico.
- 23-8.** A quinona (Q) sofre uma reação reversível de redução, para formar hidroquinona (H<sub>2</sub>Q), em um eletrodo gotejante de mercúrio. A reação é
- $$Q + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2Q$$
- \*(a) Considere que os coeficientes de difusão para a quinona e hidroquinona sejam aproximadamente iguais e calcule de forma aproximada o potencial de meia-onda (vs. ESC) para a redução da hidroquinona em um eletrodo planar a partir de uma solução tamponada em pH 7,0.
  - (b) Repita o cálculo feito em (a) para uma solução tamponada em pH 5,0.