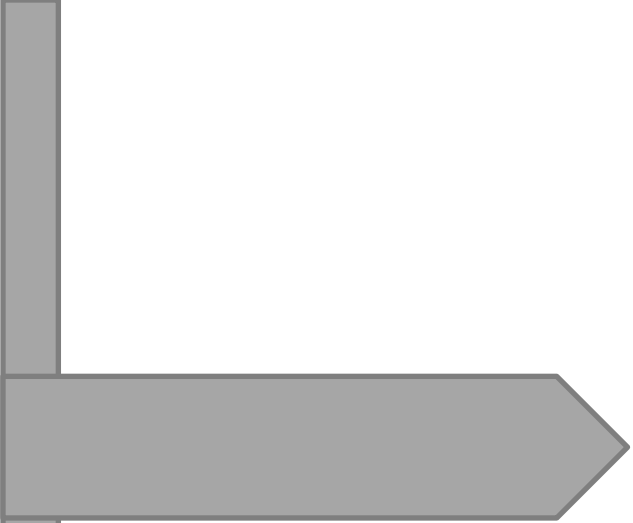




Apontamentos Métodos Eletroanalíticos, Métodos potenciométricos

Métodos Instrumentais de Análise



BETTER MINDS
De estudantes para estudantes



Métodos Electroanalíticos

Métodos Potenciométricos

usamos o medidor de pH

não há produção de corrente (I=0)

O sinal é função de fenômenos que ocorrem na interface entre o electrodo e a solução que está em contacto com o electrodo.

Métodos Interficiais

Métodos Electroanalíticos

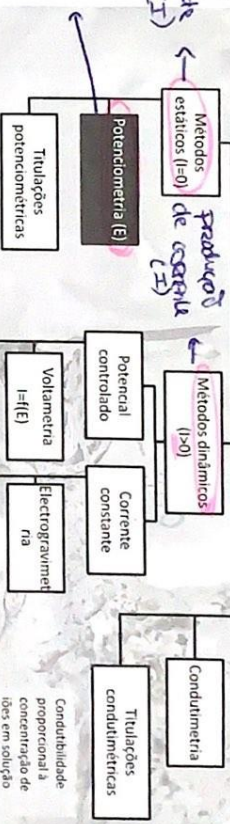
Baseiam-se nos diversos fenómenos que ocorrem numa célula electroquímica.

medo a quantidade de iões numa solução; não temo o sinal

Diferença entre

Métodos Globais

Métodos baseados na propriedade global da solução



Utilizam grandezas eléctricas:

- Corrente eléctrica
- Resistência eléctrica
- Diferença de potencial

Titulações amperométricas

Electrogravimetria

Coulometria

Titulações colorimétricas (Q=f)

Condutimetria

Titulações condutimétricas

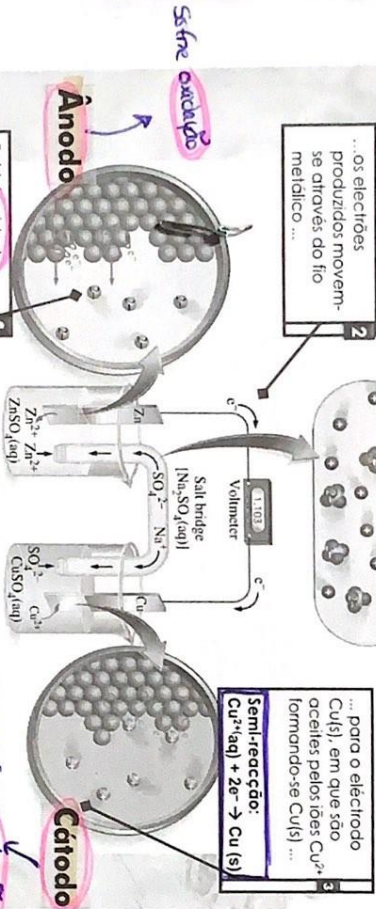
Condutibilidade proporcional à concentração de iões em solução

Antes de iniciar a reacção temo o mesmo n.º de iões.



Célula Galvânica

Zinco-Cobre



Ânodo

Cátodo

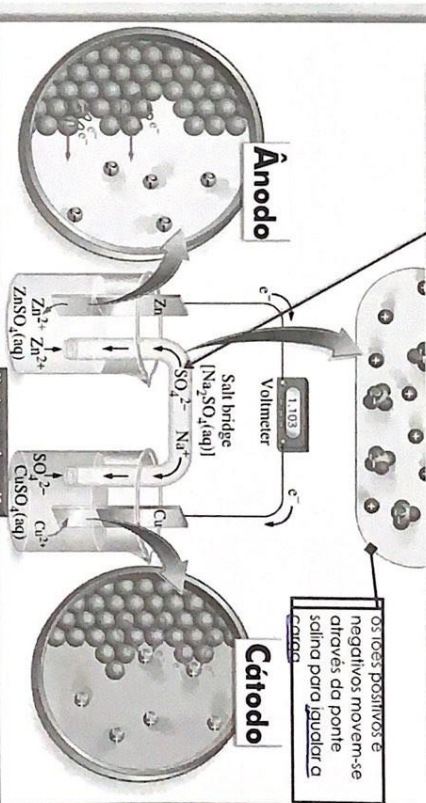
Semir reacção:
 $Zn(s) \rightarrow Zn^{2+} + 2e^{-}$

Semir reacção:
 $Cu^{2+}(aq) + 2e^{-} \rightarrow Cu(s)$

Reacção global: $Zn(s) + Cu^{2+}(aq) \rightarrow Cu(s) + Zn^{2+}(aq)$

As soluções das duas semi-células estão em contacto por intermédio da ponte salina

tema função de manter a electroneutralidade das soluções.



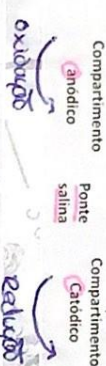
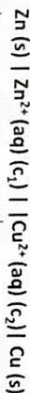
Ânodo

Cátodo

Movimento das carções

fenômeno: decair a ordem alfabética

Diagrama da célula electroquímica



Potencial da célula depende dos potenciais de eléctrodo das semi-reações que ocorrem em cada eléctrodo.

Potencial da célula electroquímica

De-se um potencial quando há $\neq$ de concentrações

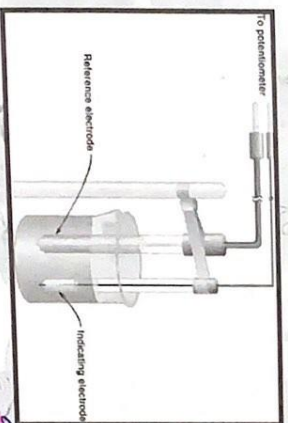
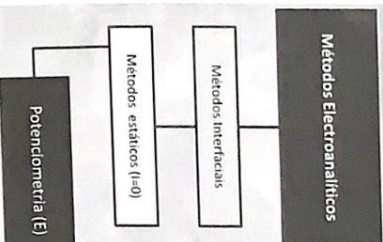
$$E_{\text{cel}} = E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ânodo}}$$

MUITO IMPORTANTE
A designação Potenciais de eléctrodo são sempre relativos à redução

5

BETTER MINDS

O potencial é maior quando tem grande $\neq$ de mo bridade.



eléctrodo de referência | ponte salina | solução a analisar | Eléctrodo indicador

$$E_{\text{cel}} = E_{\text{ind}} - E_{\text{ref}} + E_{\text{il}}$$

ex: calomelanos

Potencial junção LIQUIDA

Métodos Potenciométricos
Utilização de eléctrodos para medir diferenças de potenciais

Os métodos potenciométricos baseiam-se em medições de potencial de uma célula electroquímica, na ausência de correntes eléctricas significativas.

Instrumentação

Potenciômetro (ou dispositivo para leitura do potencial)

Eléctrodo Indicador

Eléctrodo de Referência

Eléctrodo de Referência (E_{ref})

Solução Análito

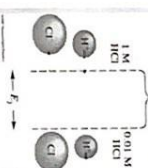
Eléctrodo Indicador (E_{ind})

Manter o potencial fixo, independente da concentração do analito

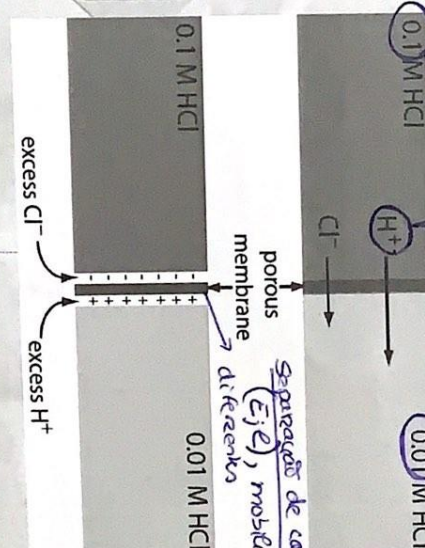
Ponte salina constitui a uma interface entre duas soluções diferentes (solução interna do eléctrodo de referência)

Desenvolve um potencial que depende da actividade do analito

deixa-se mais rapidamente, por e mais pequeno, aumentando as cargas positivas do outro lado, desloca-se sempre com maior mobilidade que potencial de junção líquida



Desenvolve-se um potencial de junção causada pela diferente mobilidade do H^+ e do Cl^-



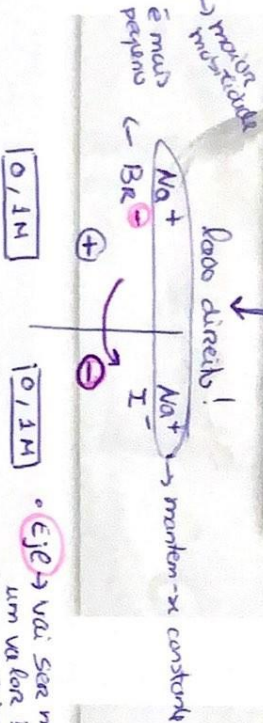
temo que tem um gradiente de concentração

Potencial de junção líquida

Mobilidade de íons em água, a 25°C

Ion	Mobilidade [$\text{m}^2/\text{s} \cdot \text{V}^{-1}$]
H^+	$36,30 \times 10^{-4}$
Rb^+	$7,92 \times 10^{-4}$
K^+	$7,62 \times 10^{-4}$
NH_4^+	$7,61 \times 10^{-4}$
La^{3+}	$7,21 \times 10^{-4}$
Ba^{2+}	$6,59 \times 10^{-4}$
Ag^+	$6,42 \times 10^{-4}$
Ca^{2+}	$6,12 \times 10^{-4}$
Cu^{2+}	$5,56 \times 10^{-4}$
Na^+	$5,19 \times 10^{-4}$
Li^+	$4,01 \times 10^{-4}$
OH^-	$20,50 \times 10^{-4}$
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	$11,45 \times 10^{-4}$
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	$10,47 \times 10^{-4}$
SO_4^{2-}	$8,27 \times 10^{-4}$
Br^-	$8,13 \times 10^{-4}$
I^-	$7,96 \times 10^{-4}$
Cl^-	$7,91 \times 10^{-4}$
NO_3^-	$7,40 \times 10^{-4}$
CO_3^{2-}	$7,05 \times 10^{-4}$
F^-	$5,70 \times 10^{-4}$
HCO_3^-	$4,61 \times 10^{-4}$
CH_3CO_2^-	$4,24 \times 10^{-4}$

Uma solução de NaBr 0,1 M foi colocada em contacto com uma solução de NaI 0,1 M. Que lado da junção será positivo?



Potencial de junção líquida a 25°C

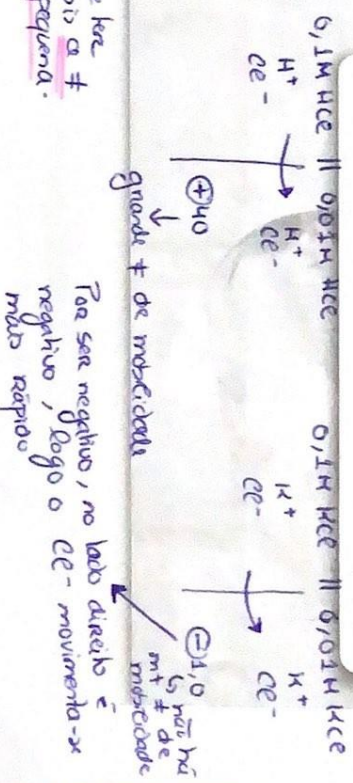
Boundary	$E_j(\text{mV})$
0,1 M KCl 0,1 M NaCl	+6,4
3,5 M KCl 0,1 M NaCl	+0,2
3,5 M KCl 1 M NaCl	+1,9
0,01 M KCl 0,01 M HCl	-26
0,1 M KCl 0,1 M HCl	-27
3,5 M KCl 0,1 M HCl	+3,1
0,1 M KCl 0,1 M NaOH	+18,9
3,5 M KCl 0,1 M NaOH	+2,1
3,5 M KCl 1 M NaOH	+10,5

Sinal positivo significa que o lado direito da junção torna-se positivo em relação ao lado esquerdo

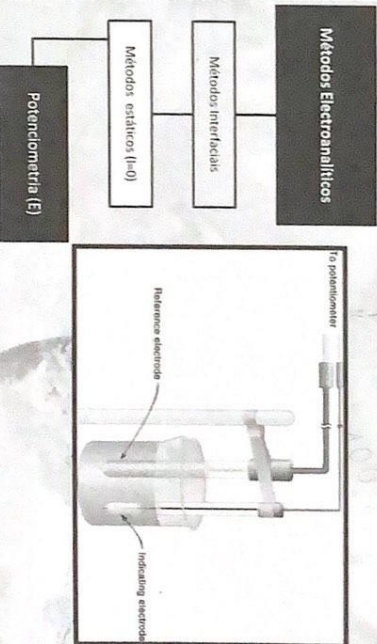
Se houver espécies diferentes em ambos os lados da junção, a tendência é das espécies mais concentradas dominarem

Explique as diferenças encontradas nos seguintes potenciais de junção líquida:

$\text{H}^+ \rightarrow 36,30 \times 10^{-8}$	E/mV
$\text{K}^+ \rightarrow 7,62 \times 10^{-8}$	0,1 M HCl 0,01 M HCl + 40
$\text{Cl}^- \rightarrow 7,91 \times 10^{-8}$	0,1 M KCl 0,01 M KCl -1,0



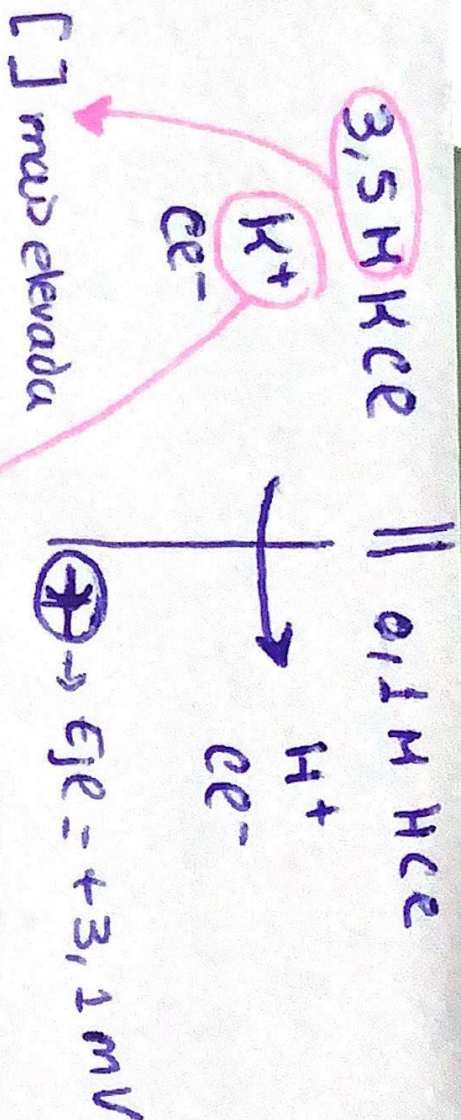
Se os íons tiverem a mesma mobilidade, escolho esse para ponte salina.



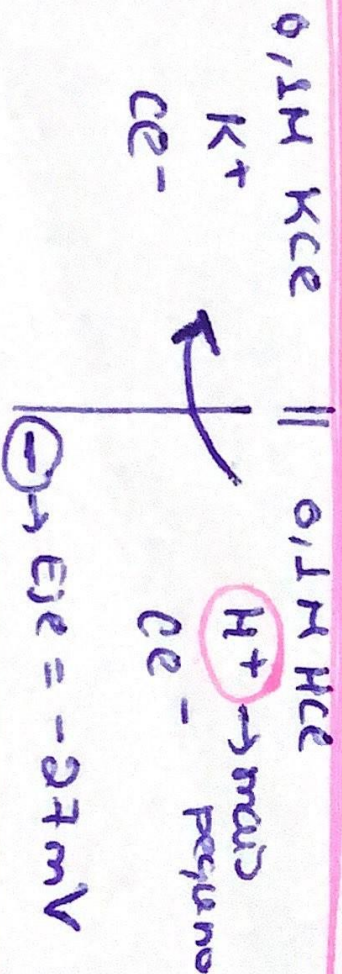
Eletrodo de referência | ponte salina | solução a analisar | Electrodo indicador

$$E_{\text{cel}} = E_{\text{ind}} - E_{\text{ref}} + E_{\text{ref}}$$

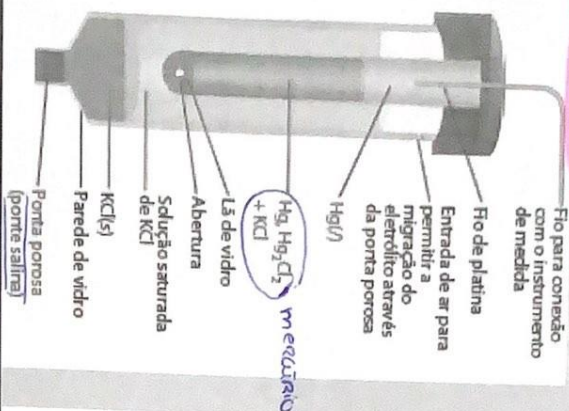
onde E_{ref} é a grandeza em V em relação a H^+/H_2



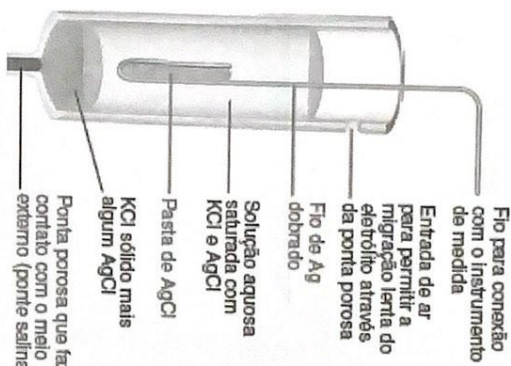
Nota: quando tenho um dos lados da membrana com uma elevada concentração os potenciais são sempre baixos



Calomelanos



Electrodos de Referência Prata/Cloreto de Prata

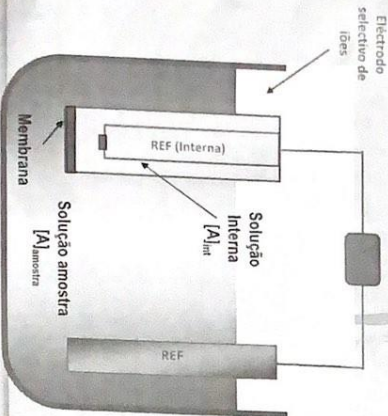


ESC → eletrodo Saturated de Calomelanos CALHA



Células Potenciométricas Equação de Nernst

Electrodo de Referência || solução a analisar | Electrodo indicador



Equação de Nernst

$$E_{cel} = K + S \log a$$

K - Constante relacionada com o potencial padrão, com o potencial de junção líquida, etc.

S - Declive

$$\text{Declive teórico} = \frac{RT}{zF}$$

z - carga do íon

$$E_{cel} = K + S \log c(\text{ião})$$

IMP.

Esta equação é válida quando a força iónica das soluções padrão e amostra é constante

Métodos Potenciométricos – Electrodo de Referência

Potenciais dos Electrodo de referência vs EPH

Temperature, °C	Electrode Potential (V), vs. SHE			3.5 M ^{ph} Ag/AgCl	Saturated ^{ph} Ag/AgCl
	0.1 M ^{ph} Calomel ^{ph}	3.5 M ^{ph} Calomel ^{ph}	Saturated ^{ph} Calomel ^{ph}		
10	0.3362	0.256	0.2528	0.215	0.214
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
38	0.3338		0.2355		
40		0.244		0.193	0.184

$$a_{\text{ião}} = \gamma c_{\text{ião}} \rightarrow \text{coeficiente de atividade}$$

Equação de Nernst Actividade versus Concentração

Os electrodo Selectivos de íões não medem concentrações de um analito, medem a sua actividade.

A actividade iónica tem uma definição termodinâmica, mas em termos práticos, pode ser considerada como a concentração de um íon livre em solução

A actividade de um íon é a concentração a multiplicar pelo coeficiente de actividade (γ):

$$a(X^-) = \gamma(X^-) * c(X^-)$$

Coefficiente de actividade

Soluções em que nenhum dos componente interage entre si são designadas de ideais, e têm propriedades específicas e previsíveis.

Desvios do comportamento ideal são responsáveis pela diferença entre concentração e actividade

Soluções diluídas exibem um comportamento próximo da idealidade

$$(\gamma \rightarrow 1)$$

So muito mais devida

Na prática substitui-se a actividade pela concentração, admitindo que a **força iónica (I)** das soluções se mantém constante à medida que a concentração varia.

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2$$

z - carga,
 c - concentração de cada ião presente na solução

Força iónica mantida constante - adição de um eletrólito forte, com uma concentração suficiente elevada para manter a força iónica constante

Força iónica constante

EJ é constante para as soluções padrão e amostra

Os coeficientes de actividade (γ) são constantes

$$E_{cel} = K + S \log \delta c$$

$$\Leftrightarrow E_{cel} = K + \log \delta + S \log c$$

$$E_{cel} = K + S \log [A]_{um}$$

S é usado para $I = \text{constante}$

Nota: S na potenciometria é que usamos $\log c$

Foi efectuada a calibração de um electrodo selectivo de iões cálcio e obteve-se os seguintes resultados. Antes de aferir estas soluções, para manter a força iónica constante foi adicionado NaNO_3 para se obter uma concentração de 1 M

Concentração de Ca^{2+} / M	E_{cel} / mV
$1,00 \times 10^{-4}$	-2
$5,00 \times 10^{-4}$	+16
$1,00 \times 10^{-3}$	+25
$1,00 \times 10^{-2}$	+51
Solução Amostra	+33

1- Determine a força iónica de uma solução de NaNO_3 0,1 M e da solução #3. Comente.

Na prática substitui-se a actividade pela concentração, admitindo que a **força iónica (I)** das soluções se mantém constante à medida que a concentração varia.

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2$$

$$a(X^-) = \gamma(X^-) * c(X^-)$$

Força iónica mantida constante - adição de um eletrólito forte, com uma concentração suficiente elevada para manter a força iónica constante

$$E = K + S \log a_{i\text{ão}}$$

$$a(X^-) = \gamma(X^-) * c(X^-)$$

$$E = K + S \log \gamma c_{i\text{ão}}$$

$I = \text{constante}$

$\gamma = \text{constante}$

$$E = K + S \log \gamma + S \log c_{i\text{ão}}$$

$$E_{cel} = K + S \log c_{i\text{ão}}$$

O que dá sinal do declive é a carga do ião.

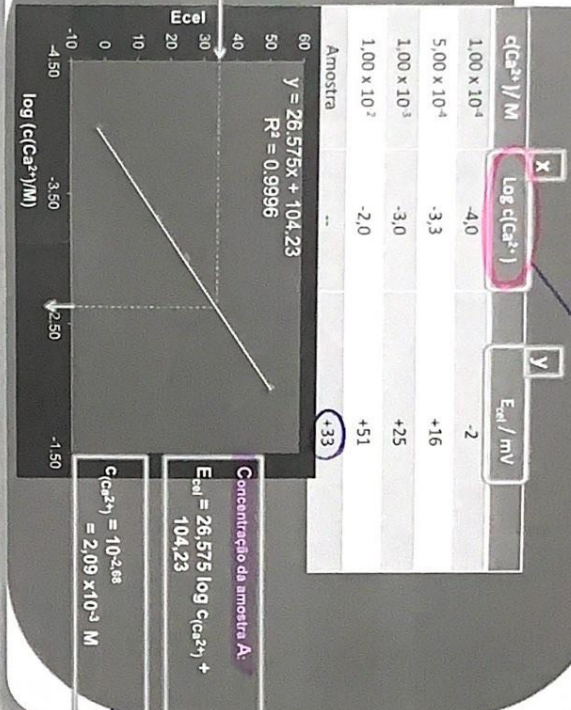
$$E_{cel} = K + \frac{2,303 RT}{zF} \log c_{i\text{ão}}$$

Foi efectuada a calibração de um electrodo selectivo de iões cálcio e obteve-se os seguintes resultados. Antes de aferir estas soluções, para manter a força iónica constante foi adicionado NaNO_3 para se obter uma concentração de 1 M

Concentração de Ca^{2+} / M	E_{cel} / mV
$1,00 \times 10^{-4}$	-2
$5,00 \times 10^{-4}$	+16
$1,00 \times 10^{-3}$	+25
$1,00 \times 10^{-2}$	+51
Solução Amostra	+33

2- Qual a concentração da amostra
3- Calcule a percentagem de erro do declive experimental em relação ao declive Nernstiano teórico.

Curva de calibração:

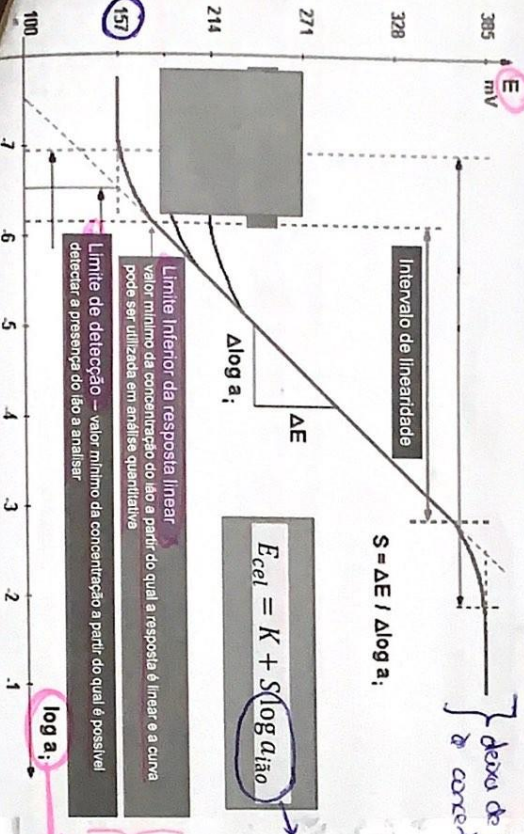


→ 55 em potenciometria

→ substituímos +33 no y

Considerando que trabalhou à temperatura de 25°C, calcule a percentagem de erro do declive experimental em relação ao declive Nernstiano teórico.

Resposta típica de um Electrodo Selectivo de iões



deixa de ser proporcional à concentração

→ c_{Li}

log a_i

→ log c em potenciometria!

T3

Determinação do teor de flúor numa infusão de chá verde utilizando electrodo selectivo de iões

Introdução aos métodos potenciométricos
 Electrodo selectivo de iões fluoreto



T3

Determinação do teor de flúor numa infusão de chá verde utilizando electrodo selectivo de iões

Introdução aos métodos potenciométricos
Electrodo selectivo de iões fluoreto

Na prática, consideramos o valor do branco. Vamos ter um valor mais baixo do que o valor real porque se trata de uma estimativa.

Contextualização do problema

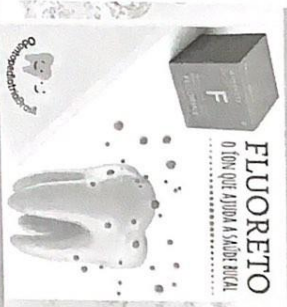
Os F⁻ não são essenciais para o desenvolvimento humano, no entanto, são benéficos na prevenção da cárie dentária, quando ingeridos na concentração de 0,05 mg/kg de massa corporal.
OMS - cárie dentárias - importante problema de saúde pública

- Recomenda: adicionar este elemento à água, ao leite ou ao sal
Principais fontes: chás e peixes marinhos (ex. sardinha)
Ingestão de F⁻ → 3-4 mg/dia (adulto)
→ em excesso → fluorose dentária
(opacidade do esmalte)

Objectivo do estudo

De modo a avaliar a contribuição do chá para a ingestão diária deste elemento, iremos estudar o teor em fluoretos existentes no chá verde

Análise:



Qual a metodologia para resolver o problema???

Potenciometria-Electrodo selectivo de iões fluoreto

Qual o problema

Estimar a concentração de F⁻ chás verdes

Amostragem

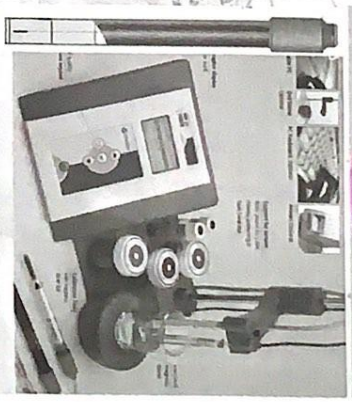
Amostras: chá verde



Tratamento da amostra:



Potenciometria-Electrodo selectivo de iões fluoreto



*TISAB → tempo que permite ajustar a força iónica e o pH do meio, eliminando interferências de outros iões de modo a ↑ a força iónica da solução para um nível relativamente mais elevado. O que nos permite escrever a equação de

Potenciometria-Electrodo selectivo de iões fluoreto

Chá verde
+ TISAB (sempre)
Soluções Padrão F⁻
em kg de
de
ajuda



A solução de TISAB que será usada na aula de laboratório tem a seguinte composição: Na força iónica e a seguinte 30 g NaCl → esta se melhora a condutância. 0,15 g de citrato de sódio → complexa com Fe³⁺ e Al³⁺, evitando que fiquem 20,5 g de acetato de sódio compostos interferentes com o flúoreto.
Ajustar o pH da solução com HCl até se obter o valor 5,5.

Acetato de sódio → impede a formação de ácido fluorosilícico em pH's menores ou a interferência de hidróxidos em pH's superiores

Preparação das soluções padrão

Solução-mãe de F^- - 250 mg/L de F^-

Prepare 250,0 mL de uma solução padrão de 250 mg/L de F^- , a partir de NaF.

Cálculos prévios

Em balões volumétricos de 200 mL:

Padrão	1	2	3	4	5
Volume da solução-mãe de F^- (250 mg/L) / mL	0,25	0,5	1,0	2,5	5,0

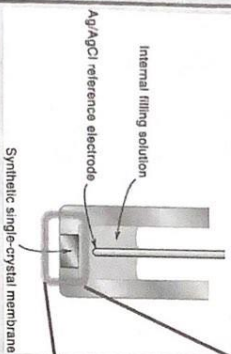
Em 5 balões volumétricos de 100 mL:

25 mL destas soluções
25 mL de solução TISAB

Electrodo Selectivo de Iões F^- Electrodo de estado sólido cristalino

O cristal inorgânico é usado como membrana selectiva de ião cristal de LaF_3 dopado com $Eu(II)$

Dopagem com $Eu(II)$ cria lacunas aniónicas, melhorando a condução iónica do ião fluoreto na membrana



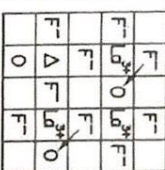
F^- migra através do cristal "saltando" nas lacunas do cristal deixados pelo Eu^{2+}

O potencial é estabelecido pelo desequilíbrio de cargas formado pela migração de iões através da membrana

consequência: condução de iões fluoreto

Electrodos Selectivos de Iões Fluoreto

Solução com $[F^-]$ mais elevada



Solução com $[F^-]$ mais baixa



Quando o equilíbrio entre $F^-(aq)$ e $F^-(s)$ foi estabelecido em cada interface

actividade (superfície interna) $\neq$ actividade (superfície externa)

Resulta num potencial de difusão entre as duas superfícies, semelhante ao potencial de junção líquida

O desequilíbrio de cargas é função da diferença da concentração da solução interna (constante) e da externa

O potencial depende da actividade da solução teste

Electrodo Selectivo de Iões F^- Electrodo de estado sólido cristalino

Escreva a equação que descreve como o potencial de uma célula, que contém um electrodo selectivo de iões fluoreto e um electrodo de referência, responde à concentração do ião fluoreto numa solução teste, à temperatura de 25°C.

$$E_{cel} = K - 0,0592 \log c(F^-)$$

Electrodo Selectivo de Iões F⁻ Electrodo de estado sólido cristalino

Indique três factores que contribuem para a elevada selectividade das membranas de estado sólido

- A selectividade depende do equilíbrio iónico à superfície da membrana. Assim, apenas iões com o mesmo:
 - tamanho,
 - forma e
 - carga
 dos iões da membrana podem ocupar os sítios na rede e participarem no equilíbrio.
- Raramente existem dois iões com a mesma combinação dos três parâmetros, (165 nm) *única ião que vai interferir (pH=8)* o que torna o electrodo altamente selectivo.

• O único ião que consegue deixar-se é o OH⁻, mas só interfere em concentrações elevadas

A medição (E) é influenciada pela Força Iónica, pelo pH e por espécies catiónicas polivalentes

Interferentes: pH > 8 → OH⁻ em

concentrações elevadas entra na membrana

pH < 5 → H⁺ → Liga-se ao F⁻ e forma HF

presença de espécies catiónicas, ex. Al(III) e Fe(III)

Obtenção de concentração mais elevada de F⁻

Solução tampoadora a pH 5,5
Tampão acetato

Reduz a conc. do F⁻ em solução

Reduz a conc. do F⁻ em solução
Formação de AlF₆³⁻, FeF₆³⁻

Presença de agentes complexantes mais fortes que o F⁻, ex. citrato, complexa preferencialmente o catião interferente e liberta os F⁻ em solução

Preço do pH < 5 pois em pH > 8 interfere o OH⁻

Qual a função de cada dos componentes do TISAB

Concentração elevada de NaCl

assegura que a força iónica se mantenha constante, quer nas soluções padrão quer na solução amostra. Assim, o coeficiente de actividade do F⁻ será o mesmo para todas as soluções logo a equação de Nernst pode ser escrita em termos de concentração em vez de actividade...

Acetato de sódio + HCl

é usado para preparar um tampão Acetato. Assim, desta forma o pH é mantido constante entre 5 e 5,5, impedindo que se forme HF (pH abaixo de 5) ou que os iões OH⁻ interfiram e que o electrodo responda significativamente a este ião.

Íão citrato

O agente complexante mais usado é o DCTA (ácido trans-1,2-ciclohexanotetracarboxílico), agente complexante dos iões Fe(III) e Al(III), que podem, eventualmente estar presentes na amostra, evitando assim a formação de FeF₆³⁻ ou AlF₆³⁻.



diminui a concentração de OH⁻

Table 15-5

Properties of solid-state ion-selective electrodes

Ion	Concentration range (M)	Membrane material	pH range	Interfering species
F ⁻	10 ⁻⁶ -1	LaF ₃	5-8	OH ⁻ (0.1 M)
Cl ⁻	10 ⁻⁴ -1	AgCl	2-11	CN ⁻ , S ²⁻ , I ⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻ , Br ⁻
Br ⁻	10 ⁻³ -1	AgBr	2-12	CN ⁻ , S ²⁻ , I ⁻
I ⁻	10 ⁻⁶ -1	AgI	3-12	S ²⁻
SCN ⁻	10 ⁻⁵ -1	AgSCN	2-12	S ²⁻ , I ⁻ , CN ⁻ , Br ⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻
CN ⁻	10 ⁻⁶ -10 ⁻²	AgI	11-13	S ²⁻ , I ⁻
S ²⁻	10 ⁻³ -1	Ag ₂ S	13-14	

