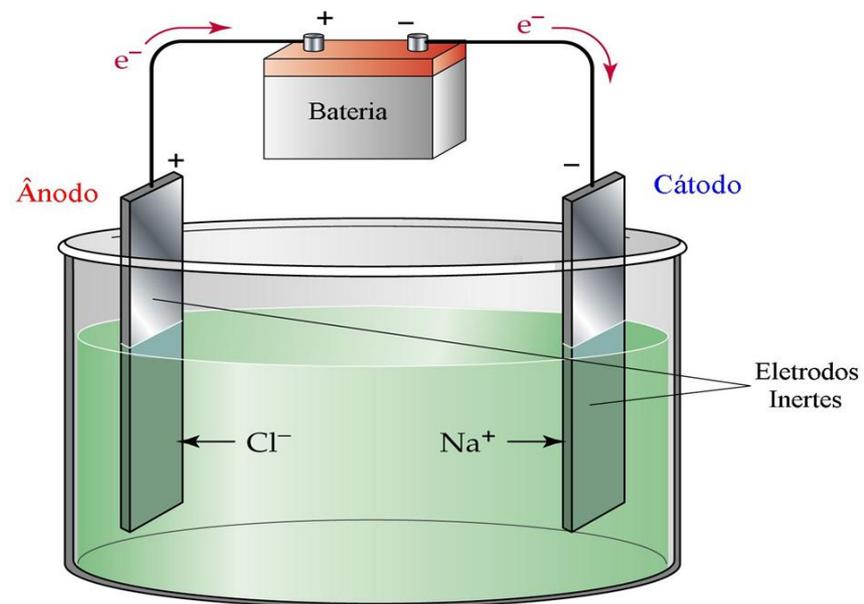
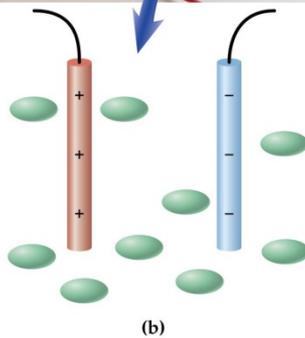
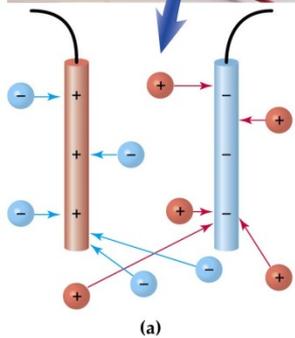
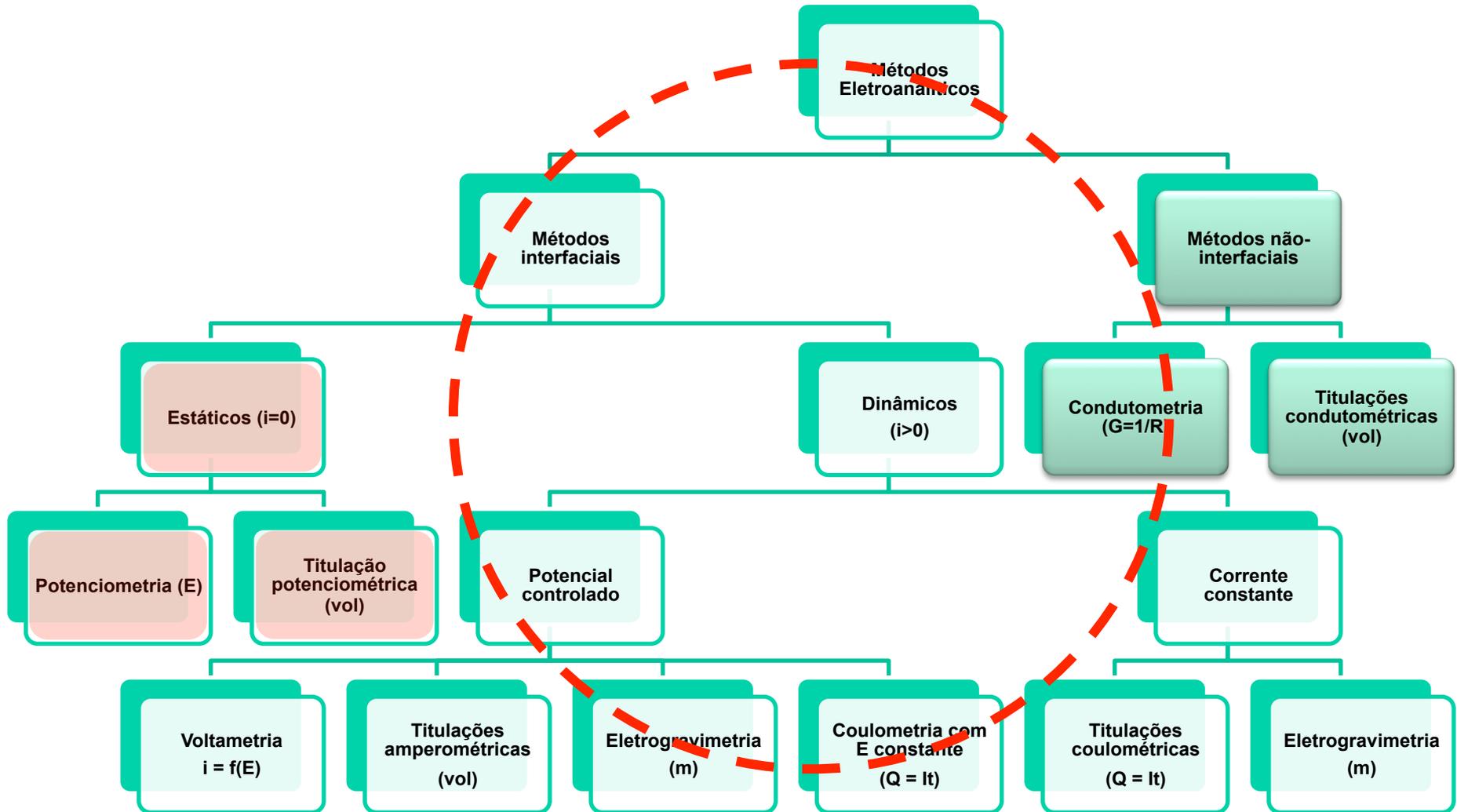


Condutometria



Química Eletroanalítica

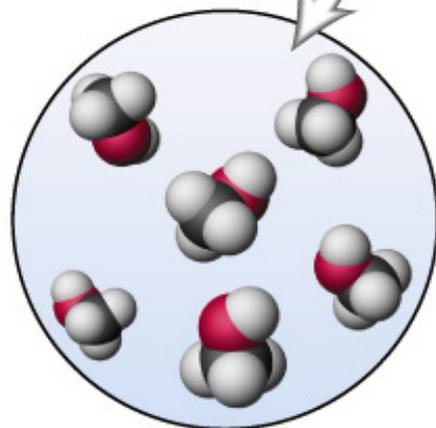




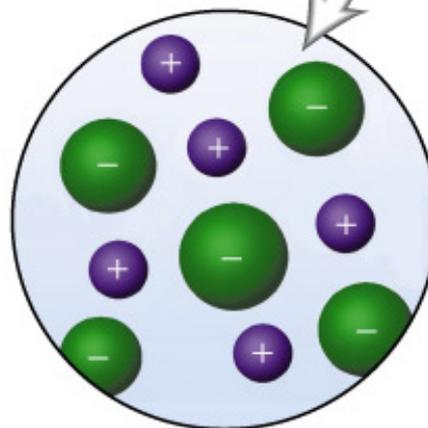
Métodos não-interfaciais

Fonte: Capítulo 13 do livro
do Otto A. Ohlweiler

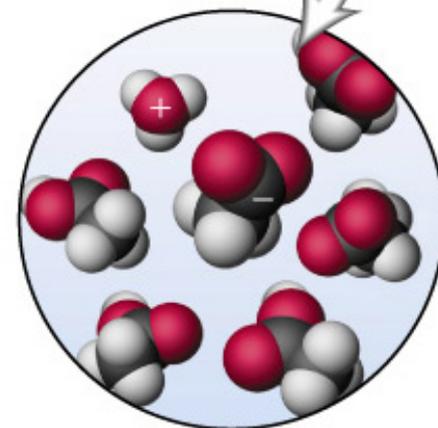
Métodos Condutimétricos



(a)
1 M CH_3OH
Não eletrolítica
Solução de moléculas;
sem íons



(b)
1 M $\text{NaCl}(\text{aq})$
Eletrolito Forte
Solução Iônica
 Na^+  Cl^-



(c)
1 M $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq})$
Eletrolito Fraco
Solução contendo
moléculas e íons
 CH_3COO^-  H_3O^+

Métodos Condutimétricos

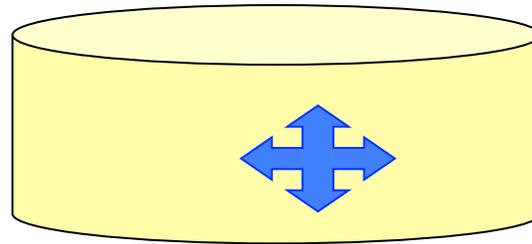
- Baseiam-se nos fenômenos que ocorrem no seio da solução. A condutimetria (ou condutometria) mede a condutância de soluções iônicas.
- A condução da eletricidade através das soluções iônicas é devida à migração de íons positivos e negativos com aplicação de um campo elétrico.
- A condutância da solução iônica depende do número de íons presentes, bem como das cargas e das mobilidades dos íons.
- A condutância elétrica de uma solução é a soma das condutâncias individuais da totalidade das espécies iônicas presentes.

Condutividade

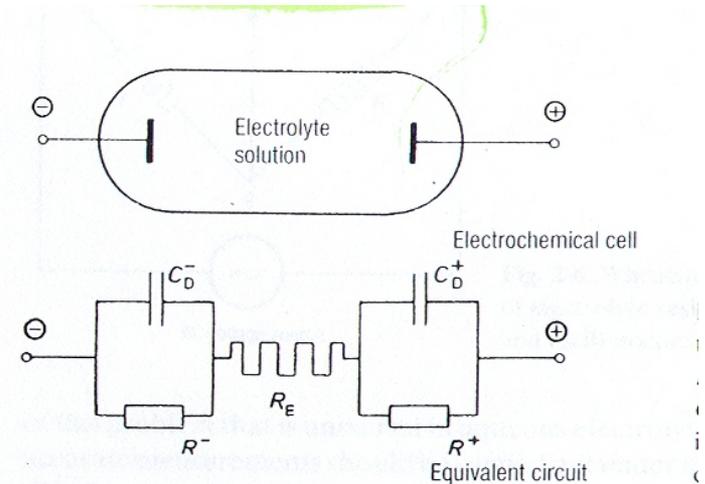
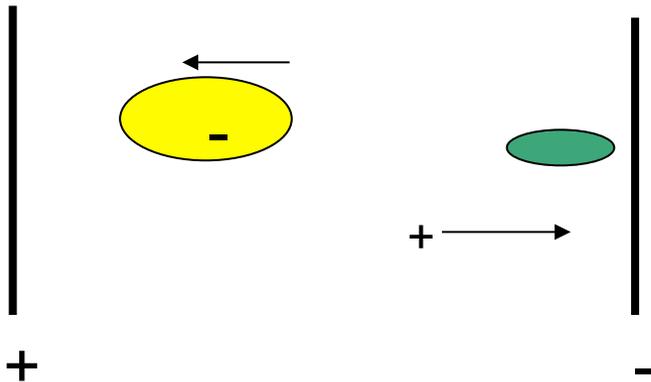
Íons → transportam carga → conduzem corrente na solução

Tipos de movimento dos íons:

Movimento térmico → transporte aleatório em todas as direções, frequentes mudanças de direção



Campo elétrico → íons são atraídos e/ou repelidos pelo campo

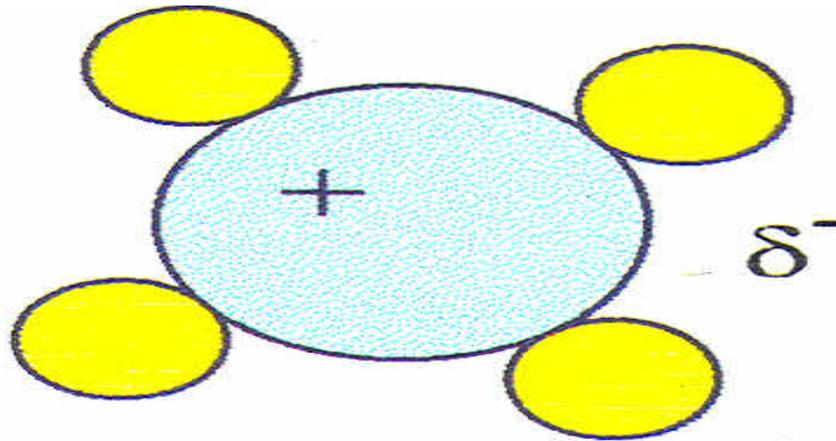


Métodos Condutimétricos

Condutância das soluções aquosas:

- Sob a influência de um campo elétrico aplicado, os íons em uma solução são quase instantaneamente acelerados em direção ao eletrodo polarizado com carga oposta a do íon.
- A velocidade de migração dos íons se relaciona linearmente com a f.e.m aplicada, mas é limitada pela resistência imposta pelo fluido ao movimento das partículas.
- As soluções de eletrólitos obedecem a 1ª lei de Ohm, isto é, $E = Ri$ (ou $V = Ri$).

- Para interpretar as medidas de condutividade é necessário saber porque os íons movem com velocidades diferentes?
- A mobilidade dos íons é governada por 4 forças:



Força elétrica $\rightarrow ZeV/l$

1. \rightarrow é o produto entre o potencial do eletrodo e a carga do íon. Tende mover os íons em uma direção específica. \rightarrow aumentando-se o campo elétrico ((V) o íon Z será atraído para o eletrodo de carga oposta quanto maior for o campo.

Força friccional

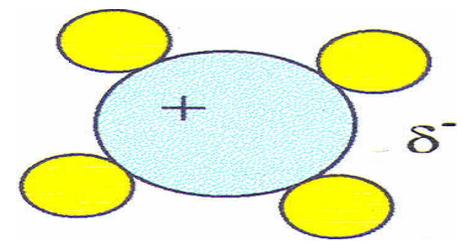
1. → força específica de cada íon. Para se movimentar o íon deve romper a barreira do solvente que serve para impedir o progresso do íon em direção ao polo carregado com sinal oposto a este. A magnitude desta força de retardamento é difícil de calcular mas pode ser estimada pela lei de Stoke.

v = velocidade, η = viscosidade do meio u = mobilidade elétrica

$$\Delta \eta = \frac{z e_0 F}{6 \pi r} = \frac{\text{constante}}{r}$$

- $\text{Na}^+ < \text{Mg}^{+2}$
- Entre os metais alcalinos
- **Condutividade: $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+$**
- No entanto : $r \text{Li}^+ < r \text{Na}^+ < r \text{K}^+$
- Em solução aquosa estes íons encontram-se solvatados e os raios solvatados dos metais alcalinos

- $r \text{Li}^+ > r \text{Na}^+ > r \text{K}^+$



Efeito eletroforético

→ íons em solução não estão livres, estão rodeados pela camada de solvente. O efeito eletroforético é o movimento de íons de carga oposta que rodeiam os íons de interesse. Esses íons estão solvatados e carregam partículas do solvente que retardam o movimento. A camada de solvatação tende a se movimentar em sentido oposto ao íon central.

Efeito de relaxação

→ O movimento do íon é desacelerado devido à presença de cargas com sinal oposto que se encontra no caminho da partícula em movimento.

Movimento dos íons dependem de:

- 1- Carga e tamanho dos íons -
- 2- Viscosidade microscópica do meio
- 3- Magnitude do gradiente de potencial

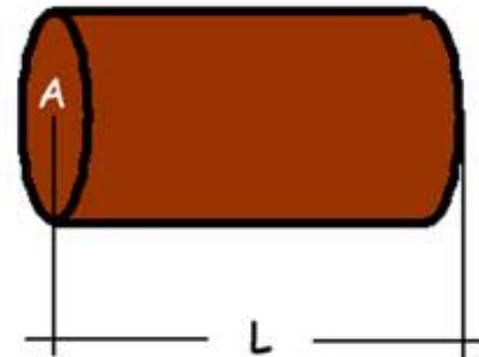
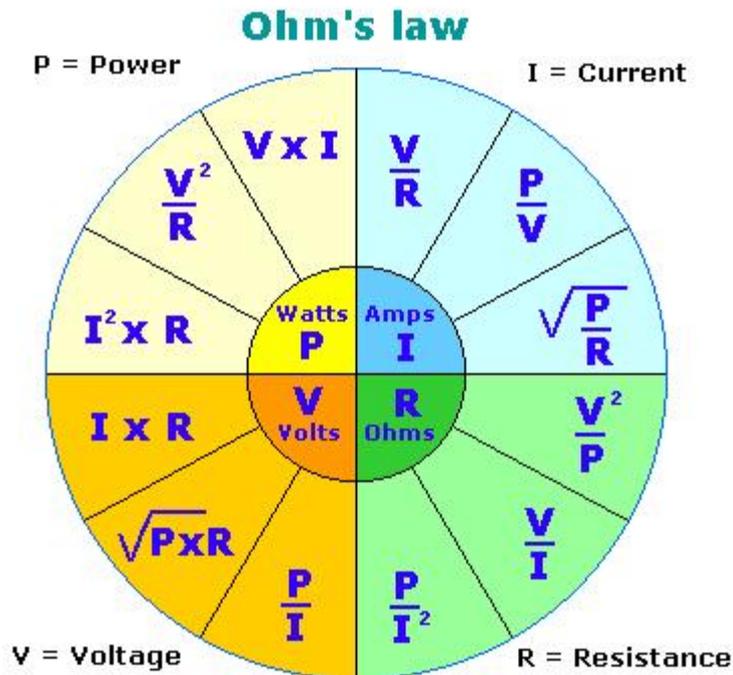
Métodos Condutimétricos

Condutância das soluções aquosas:

Georg Simon Ohm - Físico: 1789 - 1854

1ª Lei de Ohm - 1826

2ª Lei de Ohm



$$R = \rho \frac{L}{A}$$

Métodos Condutimétricos

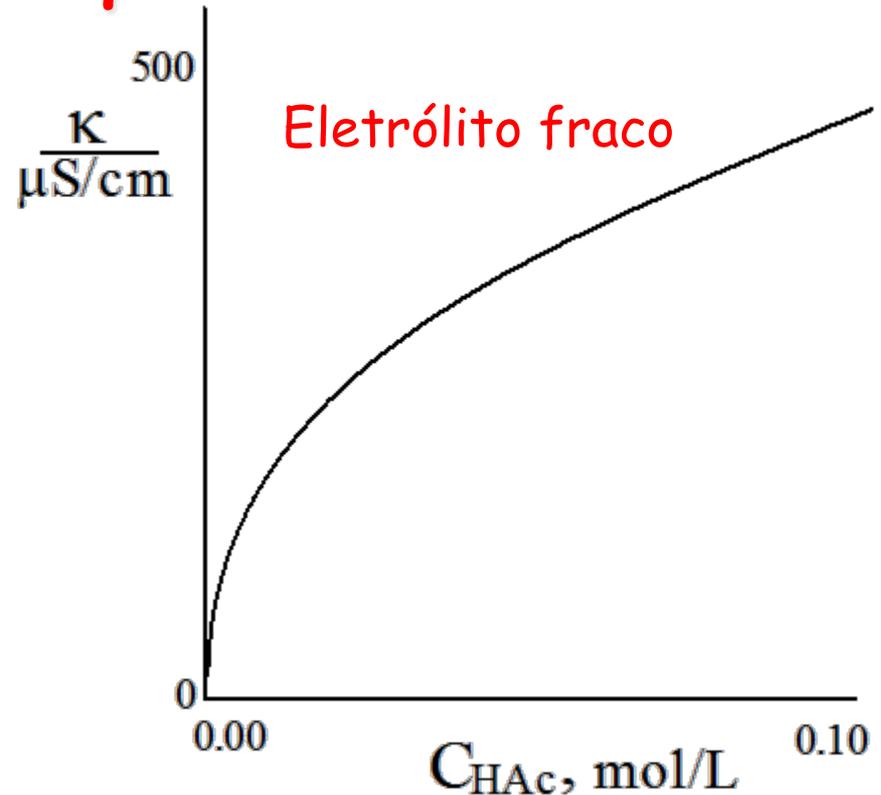
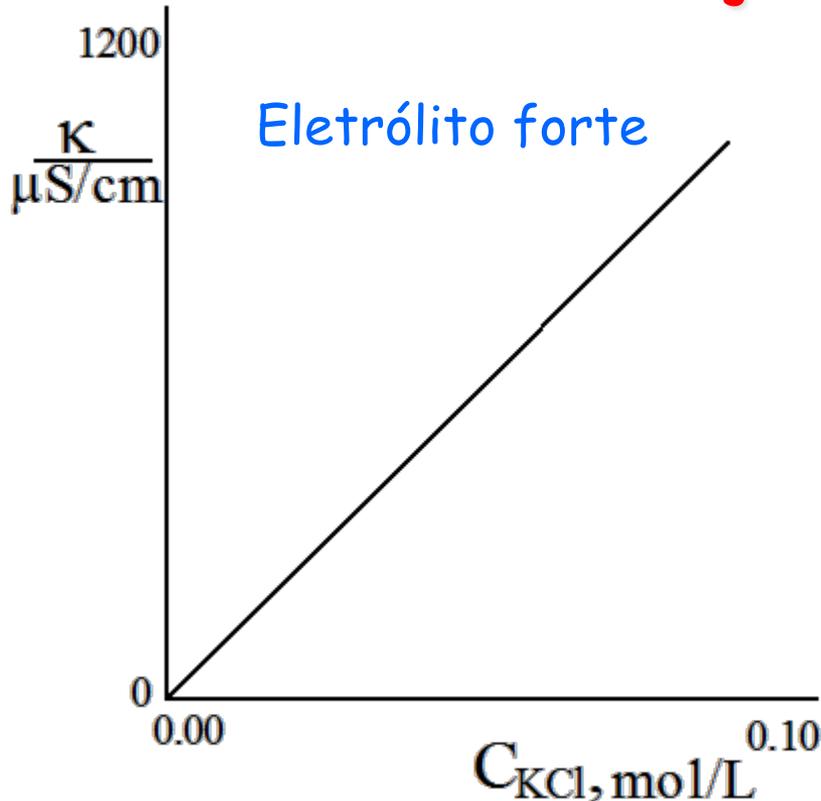
Condutância das soluções aquosas:

A condutividade elétrica de uma substância ou solução é definida como a capacidade dessa em conduzir corrente elétrica.

- A condutância específica (κ) ou condutividade da solução de um eletrólito é função da concentração deste.
- Para um eletrólito forte, κ aumenta muito com o aumento da concentração.
- Para um eletrólito fraco, κ aumenta muito gradualmente com o aumento da concentração.

Métodos Condutimétricos

Condutância das soluções aquosas:



Em concentrações muito baixas, mesmo um eletrólito fraco encontra-se praticamente todo dissociado. Assim, a pequena diferença entre a condutividade da solução do eletrólito forte e da solução do eletrólito fraco é devida às contribuições individuais de cada íon, cátion e ânion.

Métodos Condutimétricos

Condutância das soluções aquosas:

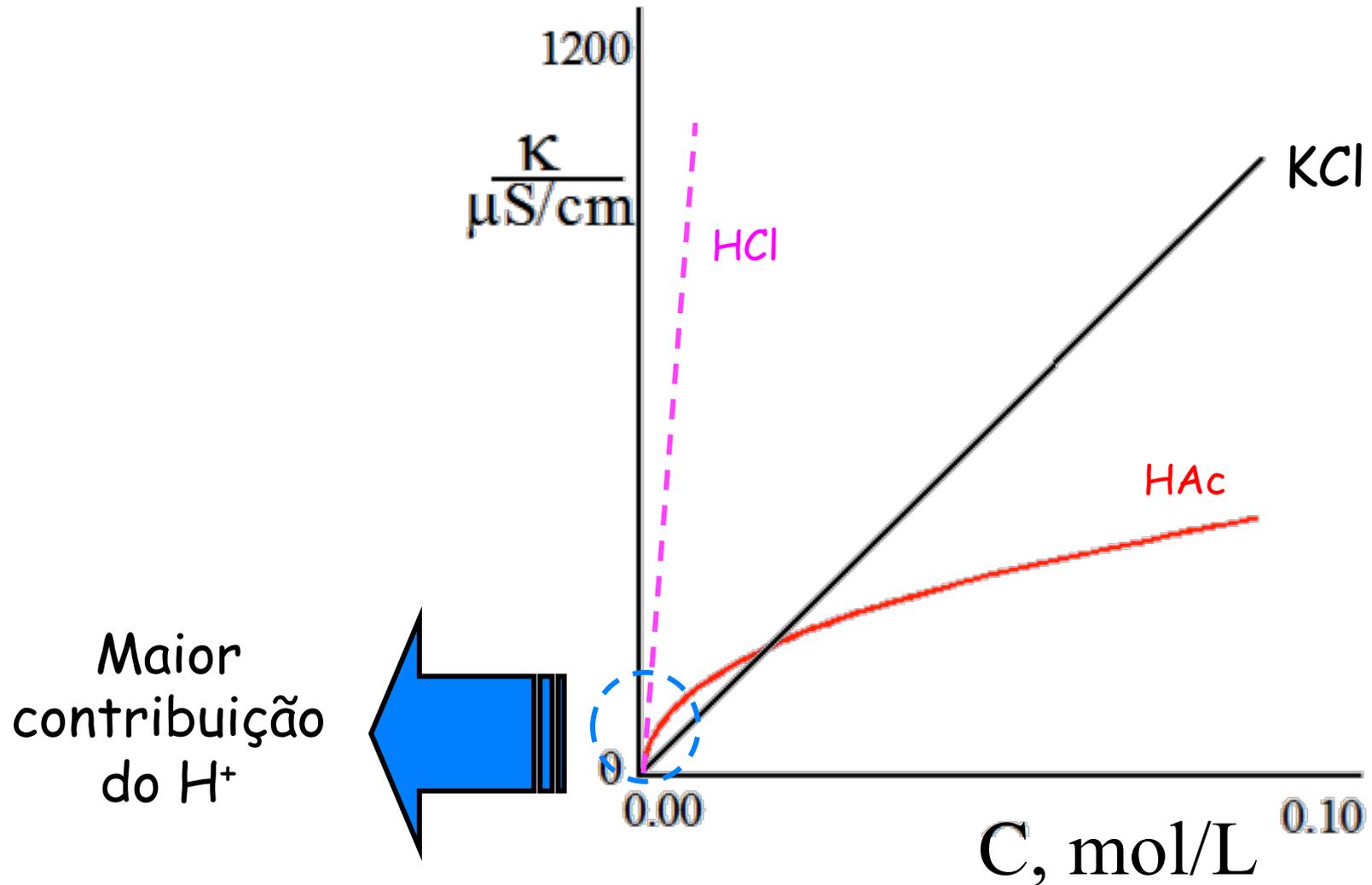
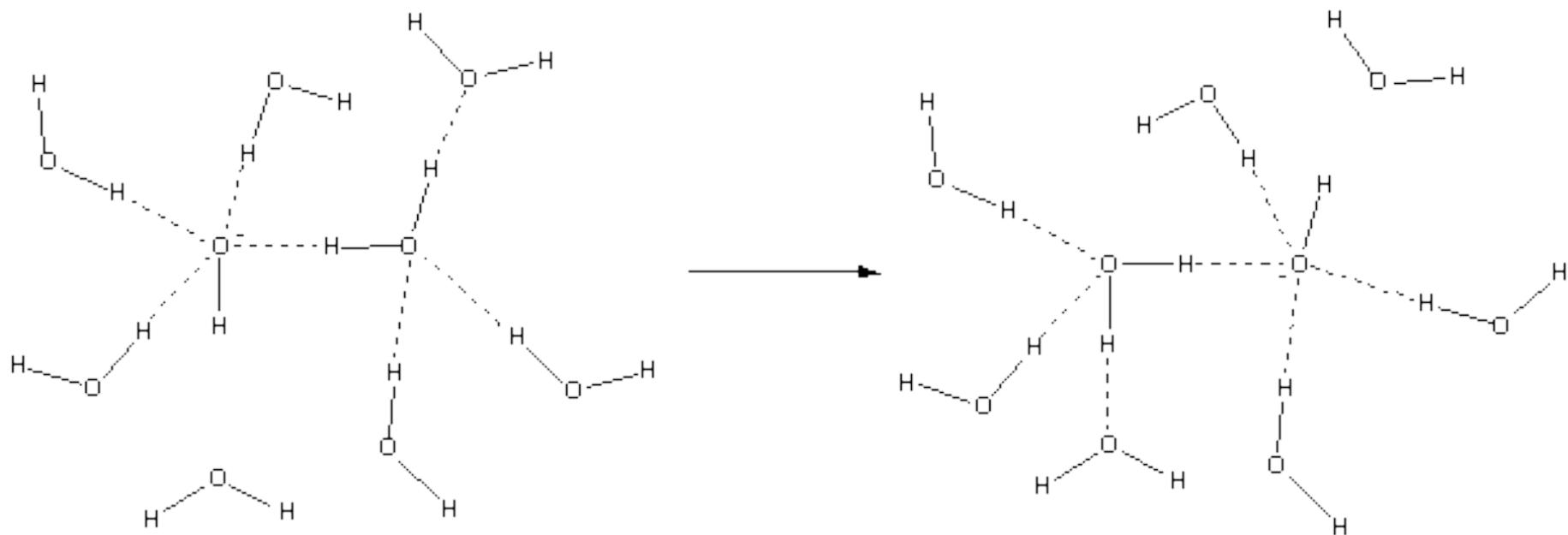
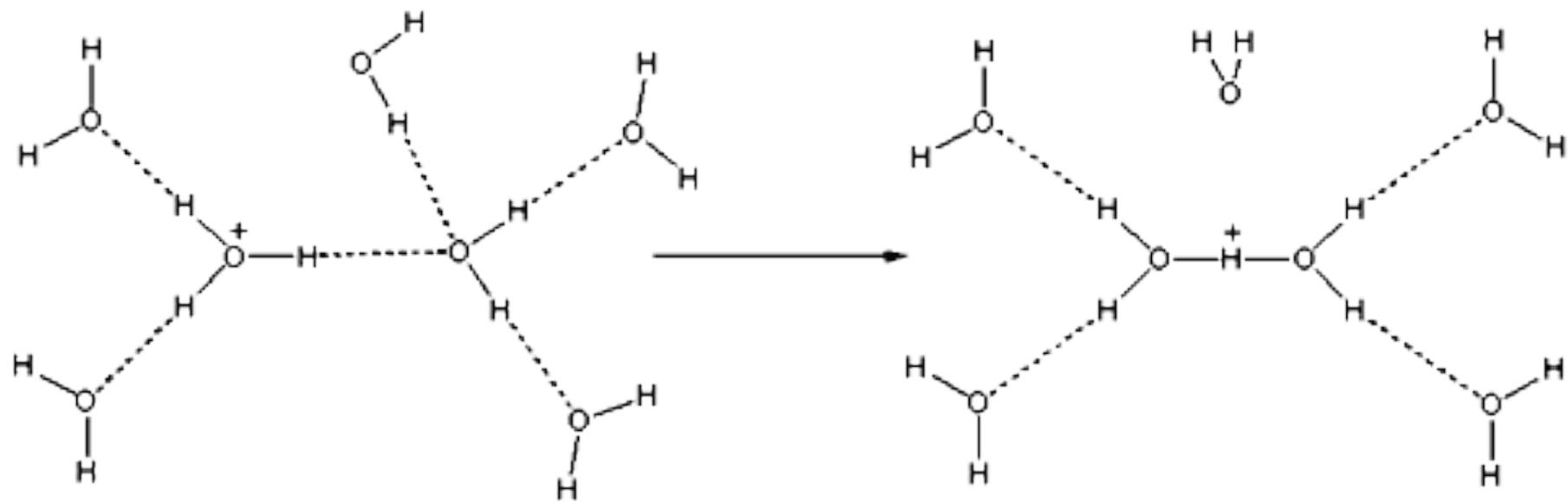


Table 23-2
Equivalent Ionic Conductances at 25 C

Cation	λ_+^0	Anion	λ_-^0
H_3O^+	349.8	OH^-	199.0
Li^+	38.7	Cl^-	76.3
Na^+	50.1	Br^-	78.1
K^+	73.5	I^-	76.8
NH_4^+	73.4	NO_3^-	71.4
Ag^+	61.9	ClO_4^-	67.3
$\frac{1}{2}\text{Mg}^{2+}$	53.1	$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$	40.9
$\frac{1}{2}\text{Ca}^{2+}$	59.5	$\frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}$	80.0
$\frac{1}{2}\text{Ba}^{2+}$	63.6	$\frac{1}{2}\text{CO}_3^{2-}$	69.3
$\frac{1}{2}\text{Pb}^{2+}$	69.5	$\frac{1}{2}\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	74.2
$\frac{1}{3}\text{Fe}^{3+}$	68.0	$\frac{1}{4}\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	110.5
$\frac{1}{3}\text{La}^{3+}$	69.6	—	—

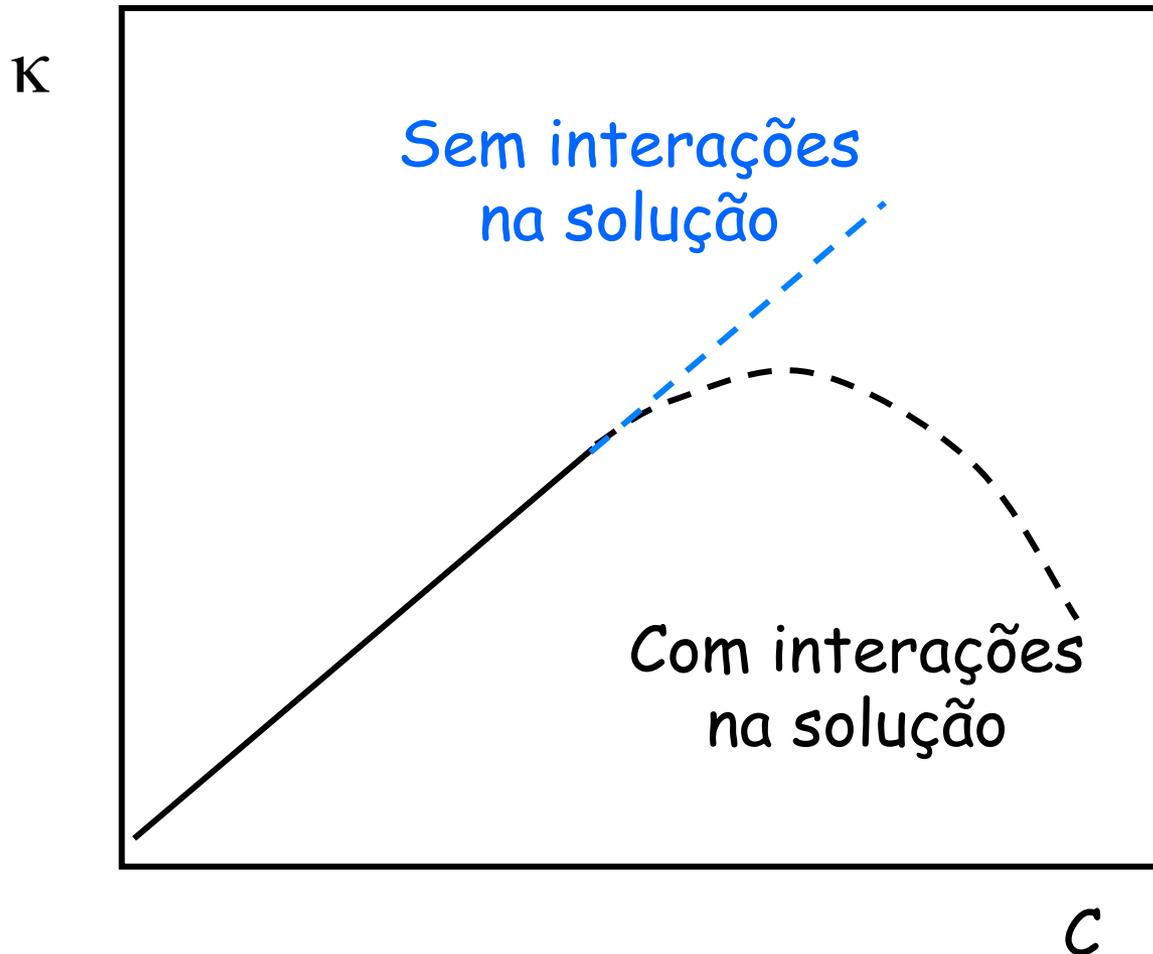
MOBILIDADE H^+ e OH^-

- A grande mobilidade do próton e hidroxíla frente aos outros íons é devido a existência de um mecanismo especial de condução →
- formação de pontes de H ou OH permitindo que o solvente auxilie no processo de condução



Métodos Condutimétricos

Condutância das soluções aquosas:



A condutividade aumenta com a concentração, porém em altas concentrações do eletrólito a condutividade começa a decrescer devido às interações iônicas.

Métodos Condutimétricos

Condutância das soluções aquosas:

- Na condição de diluição infinita, qualquer eletrólito se encontra completamente dissociado e as forças de interação entre os íons deixam de existir, de modo que os íons atuam independentemente uns dos outros e cada um contribui com a sua parte para a condutância total.
- Quanto maior a condutância equivalente iônica em diluição infinita da espécie iônica, maior será sua contribuição para a condutância iônica total da solução.
- A condutância equivalente em diluição infinita de um eletrólito é a soma das contribuições de suas espécies iônicas.

Métodos Condutimétricos

Condutância equivalente iônica em diluição infinita de algumas espécies iônicas a 25°C.

Cátion	λ°_{+} (S.cm ² .eq ⁻¹)	Ânion	λ°_{-} (S.cm ² .eq ⁻¹)
H ⁺	349,8	OH ⁻	199,1
K ⁺	73,5	SO ₄ ²⁻	80,0
NH ₄ ⁺	73,5	Br ⁻	78,1
Ba ²⁺	63,6	I ⁻	76,8
Ag ⁺	61,9	Cl ⁻	76,3
Ca ²⁺	59,5	NO ₃ ⁻	71,5
Cu ²⁺	53,6	CO ₃ ²⁻	69,3
Mg ²⁺	53,0	ClO ₄ ⁻	67,3
Na ⁺	50,1	F ⁻	55,4
Li ⁺	38,6	Ac ⁻	40,9

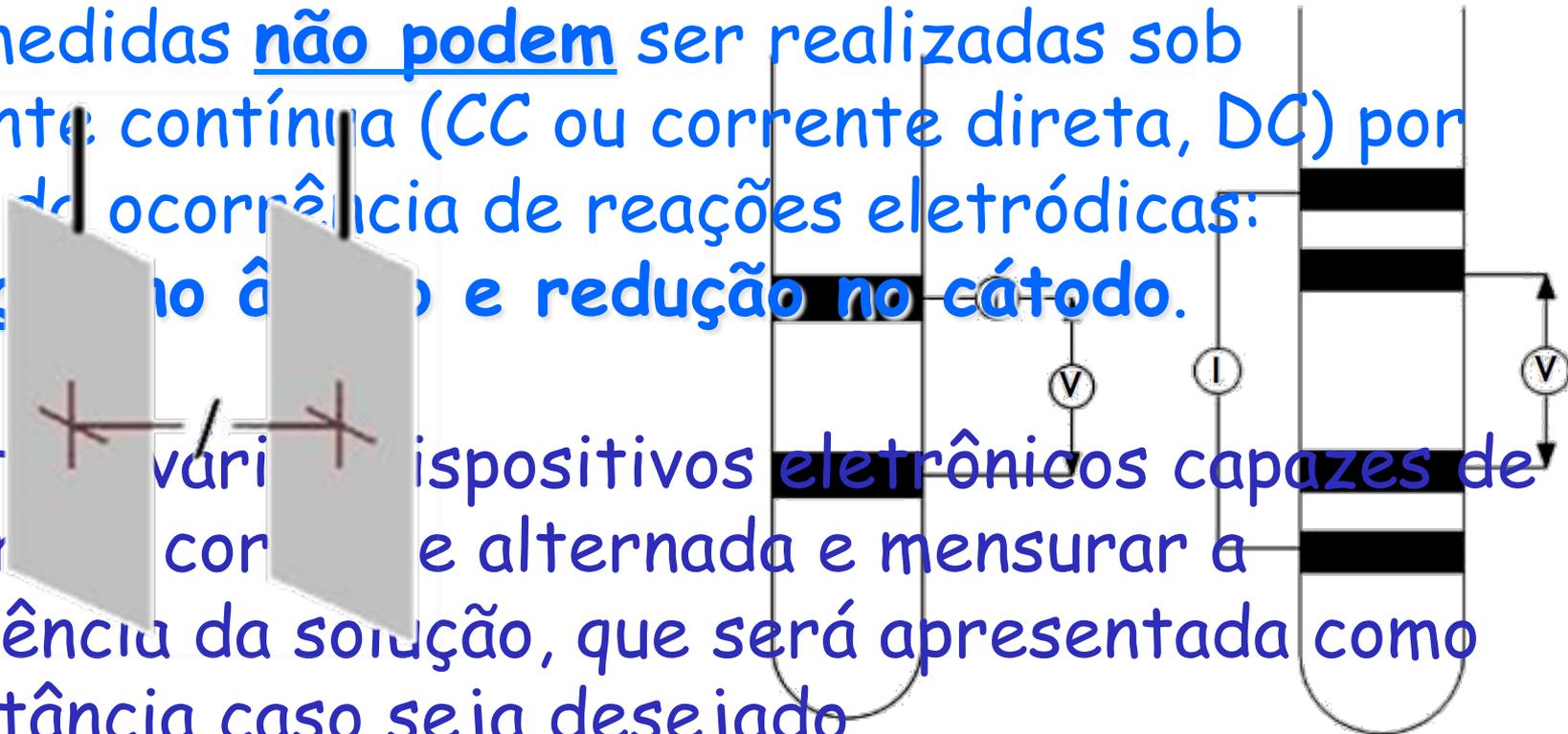
Métodos Condutimétricos

Medidas de condutância de soluções iônicas:

- A condutância de uma solução é determinada pela medida da resistância entre dois eletrodos de platina em uma célula com geometria bem definida.

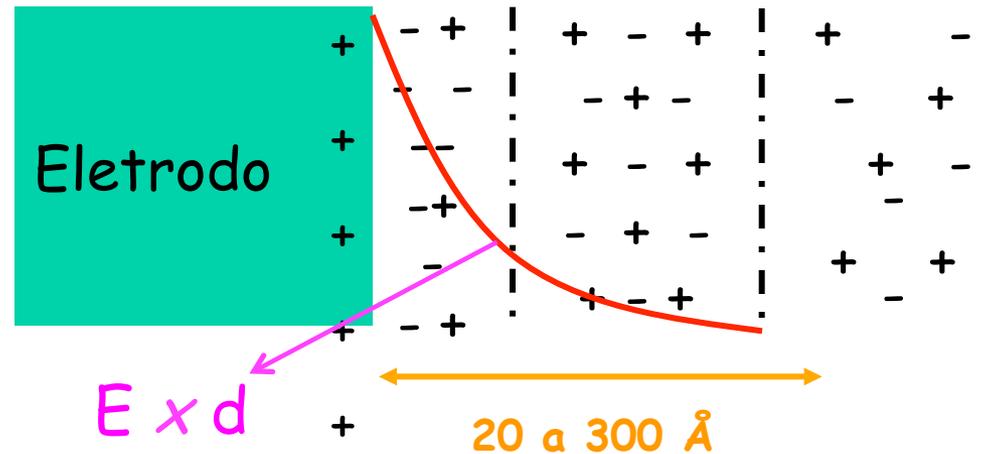
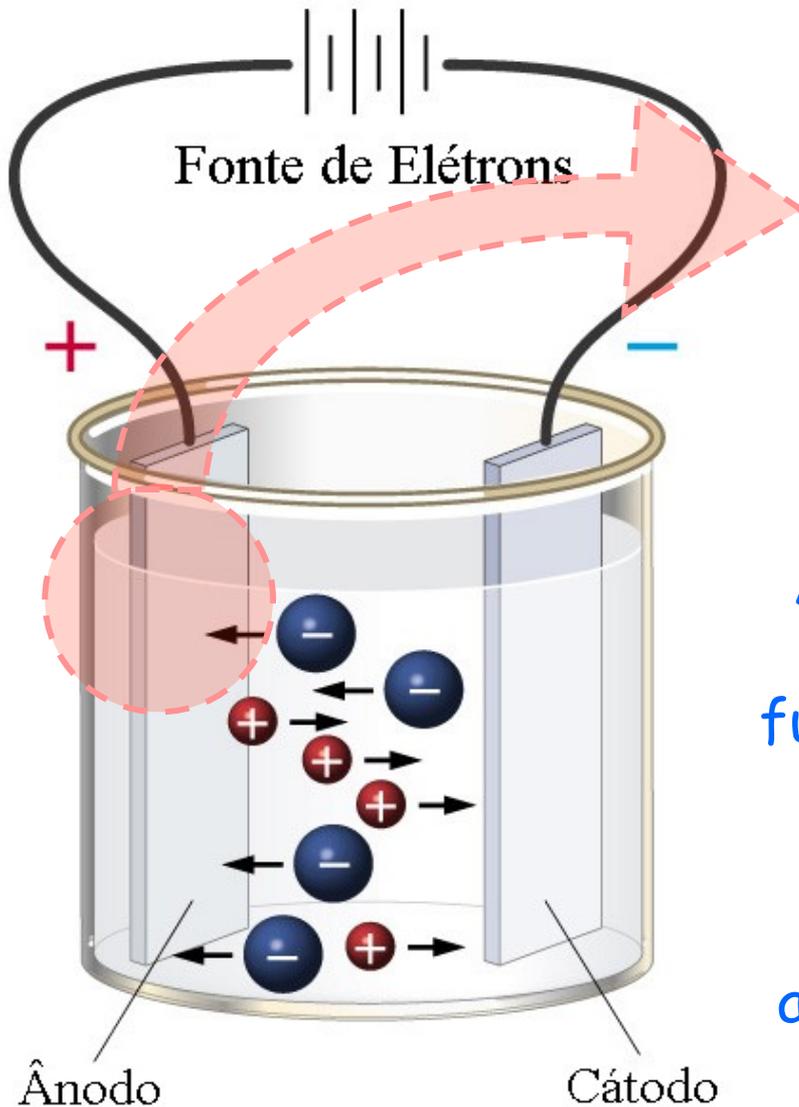
- As medidas não podem ser realizadas sob corrente contínua (CC ou corrente direta, DC) por causa da ocorrência de reações eletródicas: oxidação no ânodo e redução no cátodo.

- Existem vários dispositivos eletrônicos capazes de operar com corrente alternada e mensurar a resistância da solução, que será apresentada como condutância caso seja desejado.



Métodos Condutimétricos

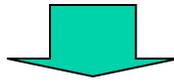
Medidas de condutância de soluções iônicas:



A dupla camada elétrica que se forma ao redor dos eletrodos metálicos funciona como um capacitor. A aplicação de um potencial de CC ocasionaria a carga deste capacitor e nada mais aconteceria, a menos que o potencial aplicado fosse suficientemente grande para promover reações eletroquímicas.

Equipamentos de condutância:

Esquema básico de um condutivímetro =
equipamento para medir a condutividade da
solução



Medidas com corrente alternada ~
frequência de 60 - 10000 Hz.

A passagem de um corrente contínua (DC)
na célula iria provocar eletrólise do íon
de análise e alterar a composição da
amostra.

Métodos Condutimétricos

Medidas de condutância de soluções iônicas:

- No processo não-faradaico, cátions e ânions conduzem a corrente através da solução, alternadamente.
- A frequência da corrente alternada deve ser da ordem de 1000 Hz.
 - Em frequências muito menores surgirá uma pequena corrente faradaica, dando origem a processos faradaicos;
 - Em frequências muito maiores surgem problemas com a capacitância da célula e com capacitâncias “parasitas” que introduzem instabilidade no circuito de detecção.

Métodos Condutimétricos

Medidas de condutância de soluções iônicas:

→ a condutância deve ser medida aplicando aos eletrodos um potencial CA (corrente alternada) a fim de eliminar a ocorrência de reações eletródicas, que alterariam a composição da solução.

- Em corrente alternada, a reversão das cargas em cada meio-ciclo origina uma corrente não-faradaica.
 - A dupla camada elétrica de um dos eletrodos se carrega, enquanto a do outro eletrodo se descarrega;
 - No ciclo negativo, verifica-se um aumento na concentração de cátions com o deslocamento de ânions na superfície do eletrodo;
 - No ciclo positivo, ocorre o inverso.

Equipamento

1- fonte corrente alternada

2- célula para conter solução

3- ponte Wheatstone para medida de resistência.

FIGURE 24.10
Simplified schematic of a conductivity bridge: (a) resistance mode and (b) conductance mode. (Courtesy of Beckman Instruments, Inc.)

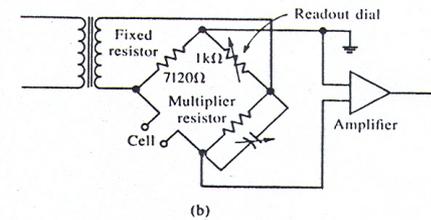
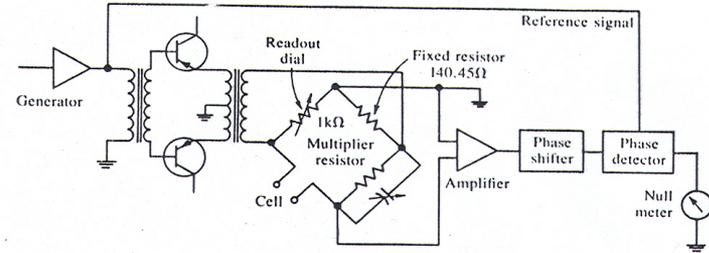
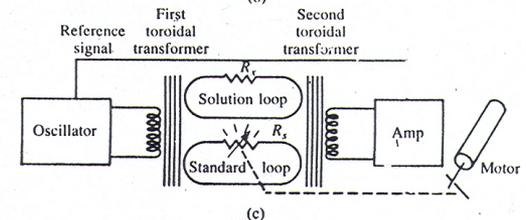
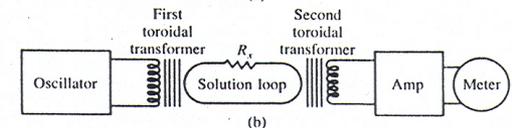
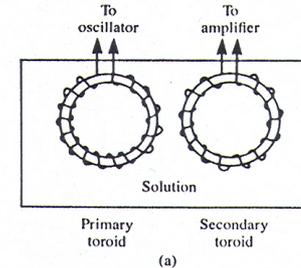


FIGURE 24.12
Electrodeless conductivity systems: (a) schematic of toroids (toroidal transformers), (b) direct-reading conductance meter, and (c) self-balancing bridge circuit.



Métodos Condutimétricos

Medidas de condutância de soluções iônicas:

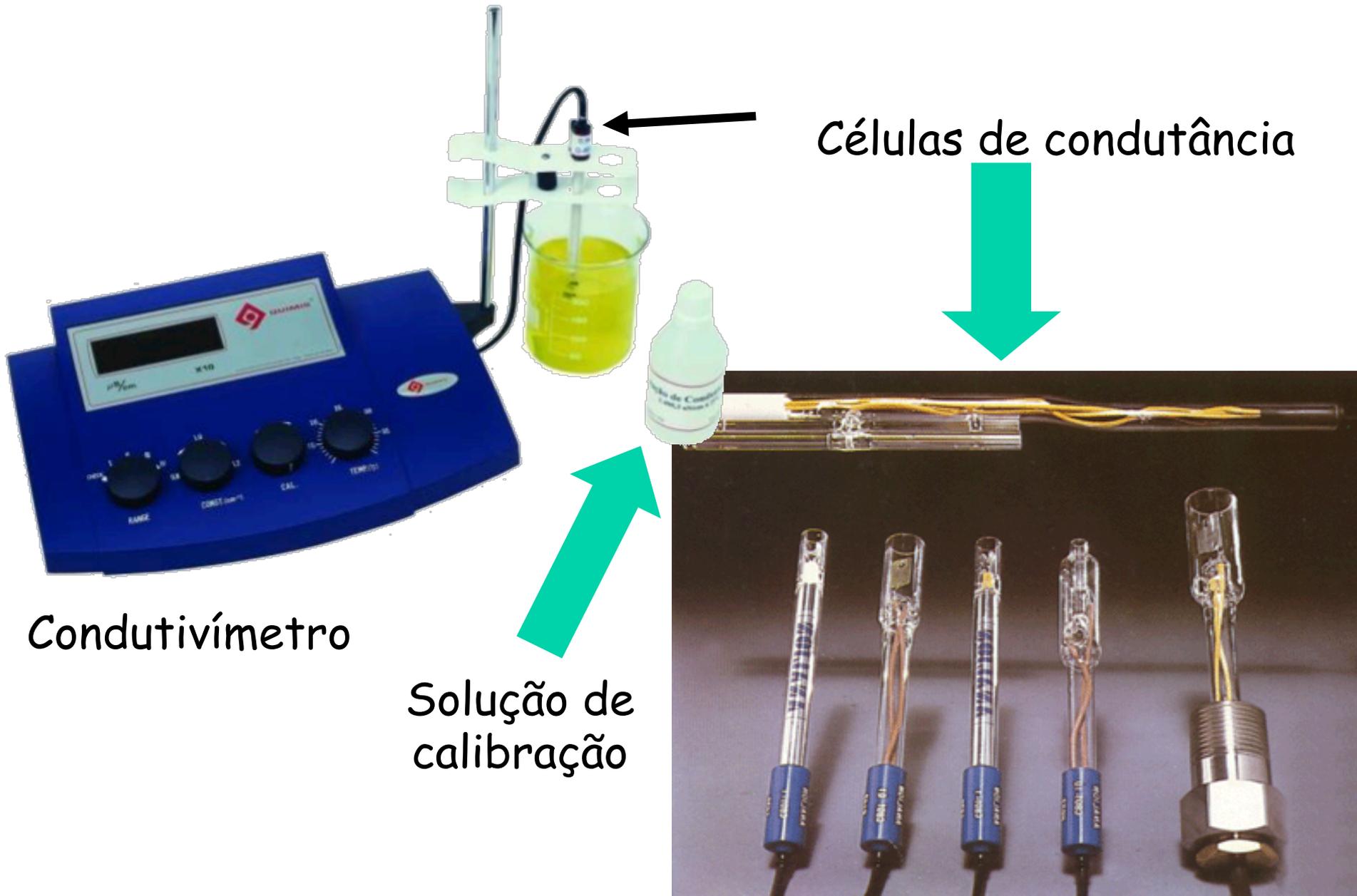
- As células condutimétricas são construídas com eletrodos de platina platinizada (fina camada de negro de platina - Pt coloidal) com uma geometria constante e conhecida. Não é necessário ter conhecimento da área (A) nem da distância entre os eletrodos (l), bastando conhecer a **constante de célula (l/A)**, como será visto logo mais adiante.
- A platinização aumenta a área superficial dos eletrodos e, desta maneira, as capacitâncias. O resultado é a diminuição das correntes faradaicas.

Métodos Condutimétricos



$C_{\text{te}}^{\text{de célula}} = 1,00 \text{ cm}^{-1}$

Métodos Condutimétricos



Métodos Condutimétricos

Condutimetria direta:

Correlaciona a condutância específica com a concentração de um eletrólito. Tem aplicação muito limitada devido à falta de especificidade da medida de condutância.

Titulação condutimétrica:

Assim como a titulação potenciométrica, a titulação condutimétrica registra as variações da condutância devidas às variações das concentrações das espécies iônicas que participam da reação envolvida. Uma série de medidas antes e depois do PE, assinala o ponto final da titulação como uma descontinuidade na variação da condutância.

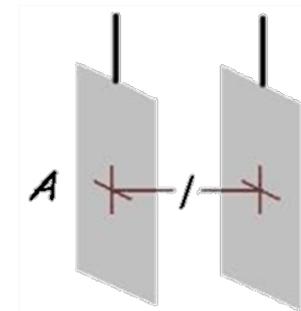
Métodos Condutimétricos

Condutimetria direta

A unidade básica de condutância (L) é o siemens (S). Como a geometria da célula afeta os valores da condutância, medidas padronizadas são expressas em unidades de condutividade, κ (S/cm), para compensar as variações nas dimensões da célula de condutividade.

A condutividade é simplesmente o produto da condutância pela constante de célula (l/A), onde l é o comprimento da coluna de líquido entre os eletrodos e A é a área dos mesmos:

$$\kappa = L \left(\frac{l}{A} \right)$$

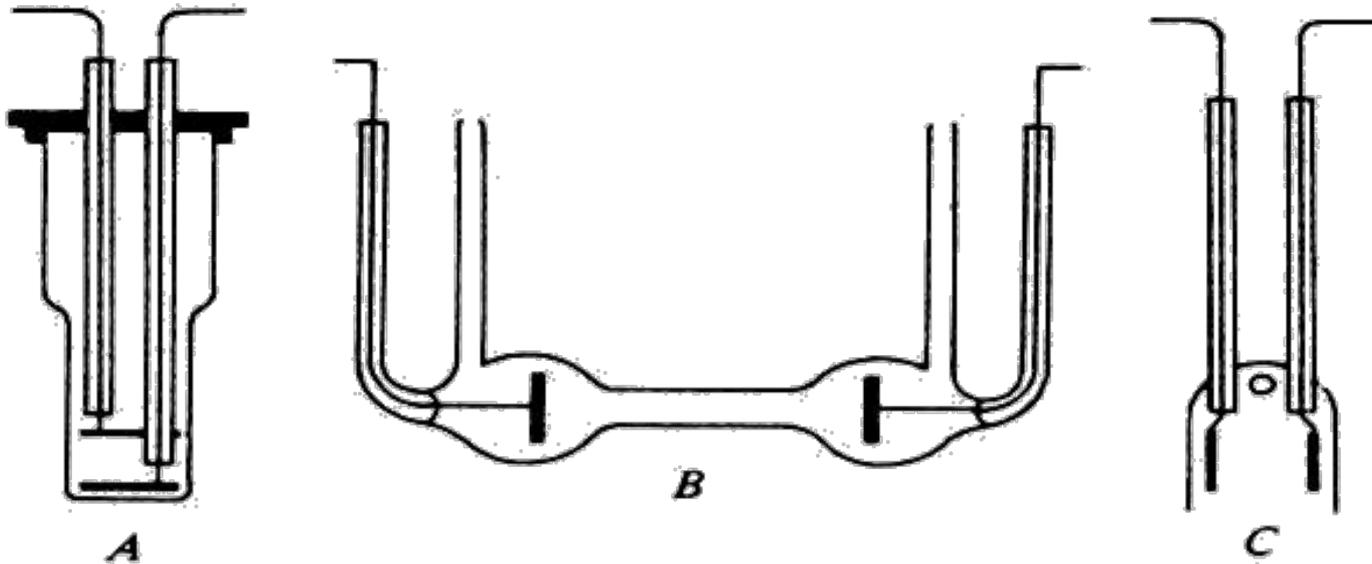


Métodos Condutimétricos

Condutimetria direta

Generalidades:

- Se baseia em medidas de condutância específica.
- Seu campo de aplicação, em análise quantitativa, é muito limitado em virtude da falta de especificidade da condutância.
- As células utilizadas na medidas de condutância específica devem possuir características apropriadas.



Métodos Condutimétricos

Condutimetria direta

Generalidades:

- Correção do solvente:
 - A pureza do solvente (geralmente a água) é importante nos trabalhos sobre condutâncias de soluções.
 - Nas medidas, onde é requerida maior exatidão, é preciso levar em conta a contribuição da água na condutância observada.
 - Soluções em geral possuem condutividade $> 1 \text{ mS cm}^{-1}$, então, a condutância específica da água ($< 1 \text{ }\mu\text{S cm}^{-1}$) pode ser ignorada.
 - No caso de soluções com condutâncias específicas menores que 1 mS cm^{-1} , a contribuição da água precisa ser descontada, desde que os eletrólitos da solução não reajam com as impurezas iônicas da água.

Métodos Condutimétricos

Condutimetria direta

Calibração das células de condutância:

- l/A (constante de célula), para medidas de condutância específica- necessário calibrar equipamento
- Na prática, a constante de célula é avaliada com base na medida da condutância L de uma solução com condutância específica conhecida.

$$l / A = k / L$$

- As soluções de condutâncias específicas conhecidas são as soluções-padrão de calibração: KCl.
 - Os valores de condutância destas soluções foram estabelecidos em células com geometria perfeitamente definidas.

Métodos Condutimétricos



Métodos Condutimétricos

Condutimetria direta

Calibração das células de condutância:

- Executa-se a calibração do sistema de medição com soluções de KCl de concentrações adequadas à faixa de condutividade em que serão realizadas as medições.

Condutância específica ($S.cm^{-1}$) para soluções de KCl

t (°C)	Gramas de KCl em 1000g de solução (no vácuo)		
	71,1352	7,41913	0,745263
0	0,06517	0,007137	0,0007736
18	0,09783	0,011166	0,0012205
25	0,11134	0,012856	0,0014087

O sistema somente necessita ser calibrando quando se deseja relatar o valor absoluto da condutividade ou para posterior comparação.

Métodos Condutimétricos

Condutimetria direta

Para que serve condutimetria direta?

A medição da condutividade serve para:

- Verificar a pureza de uma água destilada ou desionizada;
- Verificar variações nas concentrações das águas minerais;
- Determinar o teor em substâncias iônicas dissolvidas, por exemplo a determinação da salinidade do mar em trabalhos oceanográficos;
- Determinar a concentração de eletrólitos de soluções simples.

Uma aplicação interessante é a determinação de nitrogênio em matéria orgânica. O nitrogênio é convertido em amônia, que é, então, absorvida em uma solução de ácido bórico para a medida de condutância.

Métodos Condutimétricos

Condutimetria direta

Aplicações da Condutimetria direta:

↳ Controle da pureza:

Em água destilada e desionizada, condensados, substâncias orgânicas.

Água pura ($0,055 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$);

Água destilada ($0,5 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$);

Água mineral (30 a $700 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$);

Água potável ($500 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$);

Água doméstica ($500 - 800 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$);

Água do mar ($56.000 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$);

Métodos Condutimétricos

Condutimetria direta

Aplicações da Condutimetria direta:

↳ Determinação dos eletrólitos residuais:

Em água potável, água desmineralizada, água para alimentação de caldeiras, efluentes.

$1,4 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1} \rightarrow 1 \text{ mg/L}$ de sais dissolvidos

Limite de potabilidade da OMS: máximo de 1500 mg/L de sais dissolvidos (máximo recomendável 500 mg/L $\rightarrow \sim 700 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$);

↳ Controle de qualidade de água p/ a Indústria Farmacêutica - USP e WFI (water for injection)

Métodos Condutimétricos

Titulação Condutométrica

Para que serve a titulação condutométrica?

- Titulações ácido-base;
- Titulações de precipitação;
- Titulações de complexação;
- ~~Titulações de oxirredução.~~
 - Não serve devido ao alto teor iônico invariante, quer seja dos reagentes, quanto do meio fortemente ácido ou básico onde se processa a reação.

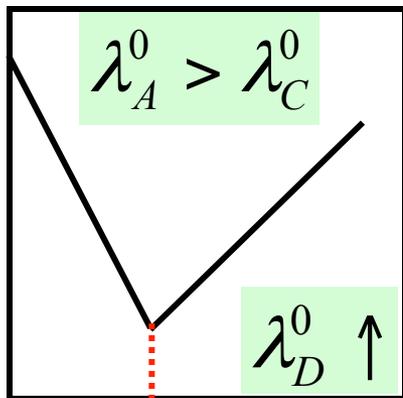
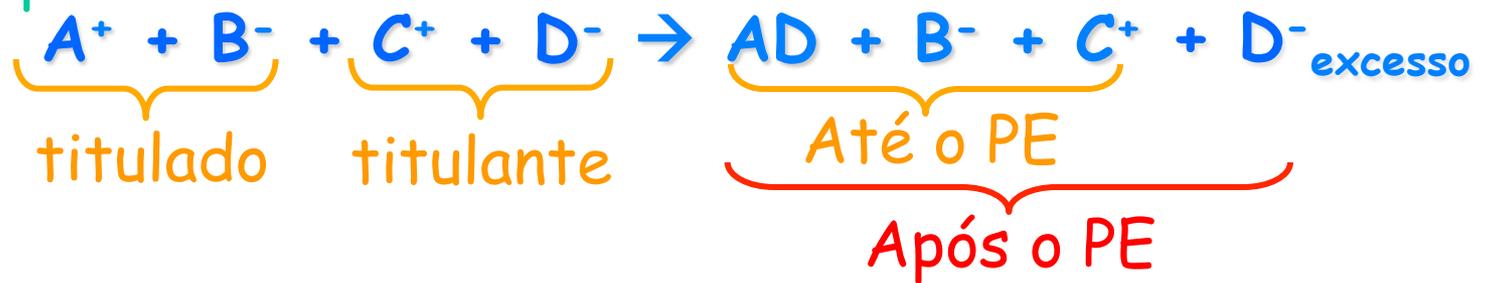
Obs:

Na titulação condutométrica, a falta de especificidade dos métodos condutimétricos não apresenta problema, pois não é necessário o conhecimento exato da condutância a cada ponto, mas que a variação da mesma dependa apenas da reação principal.

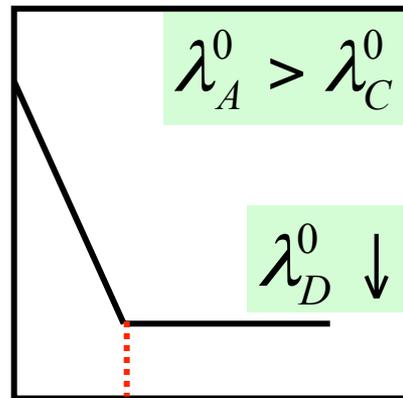
Métodos Condutimétricos

Titulação Condutométrica

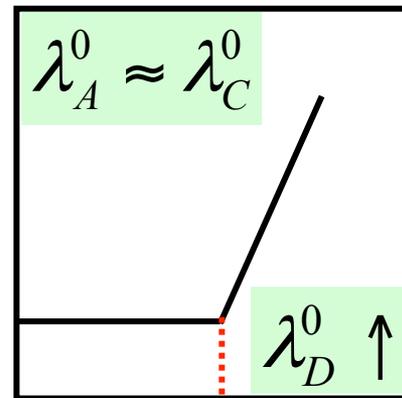
O valor absoluto da condutividade não tem importância alguma. A variação da condutividade devido à reação entre o titulante o titulado deve provocar uma alteração significativa na inclinação ou uma descontinuidade da curva para que o ponto final possa ser detectado.



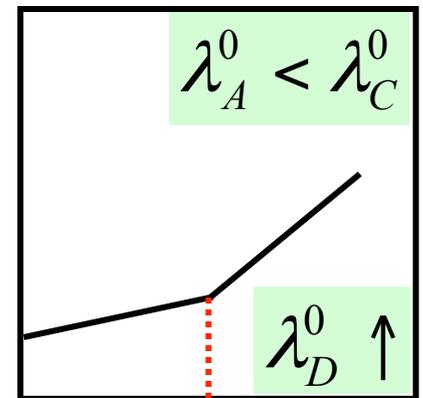
V_{PE}



V_{PE}



V_{PE}



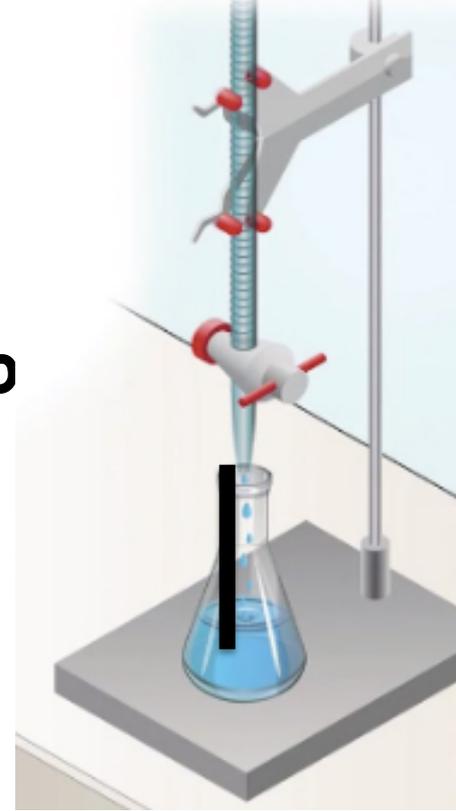
V_{PE}

Titulação condutimétrica

- 1- ácido-base
- 2- Precipitação
- 3- Formação de complexo

Prever forma- da curva de titulação:

- 1- definir titulante e titulado
- 2- verificar as espécies formadas durante a titulação
- 3- verificar valor da condutância equivalente dos diferentes eletrólitos envolvidos



Métodos Condutimétricos

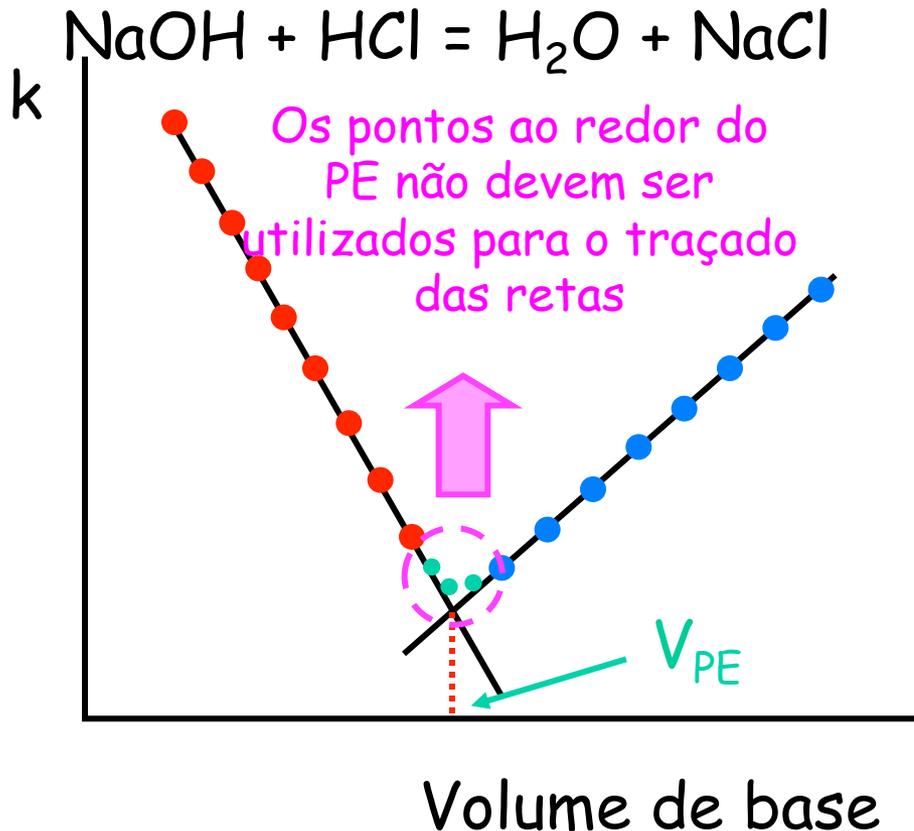
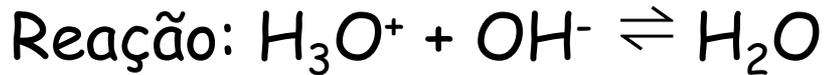
Titulação Condutométrica

- As diferenças de condutâncias iônicas das espécies envolvidas na reação são responsáveis pelo formato da curva de titulação.
- antes do PE → curva de titulação corresponde ao consumo das espécies iônicas do titulado e a introdução de novas espécies iônicas do titulante.
- A variação da condutância da solução será tão mais pronunciada quanto maior for a diferença das condutâncias iônicas individuais.
- O esboço da curva de titulação é feito com base nos valores de condutância iônica em diluição infinita de cada espécie iônica envolvida na reação entre titulante e titulado.

Métodos Condutimétricos

Titulação Condutométrica

- Titulação de ácido forte com base forte: $HX \times MOH$
 - Espécies envolvidas: H_3O^+ , OH^- , M^+ , X^-

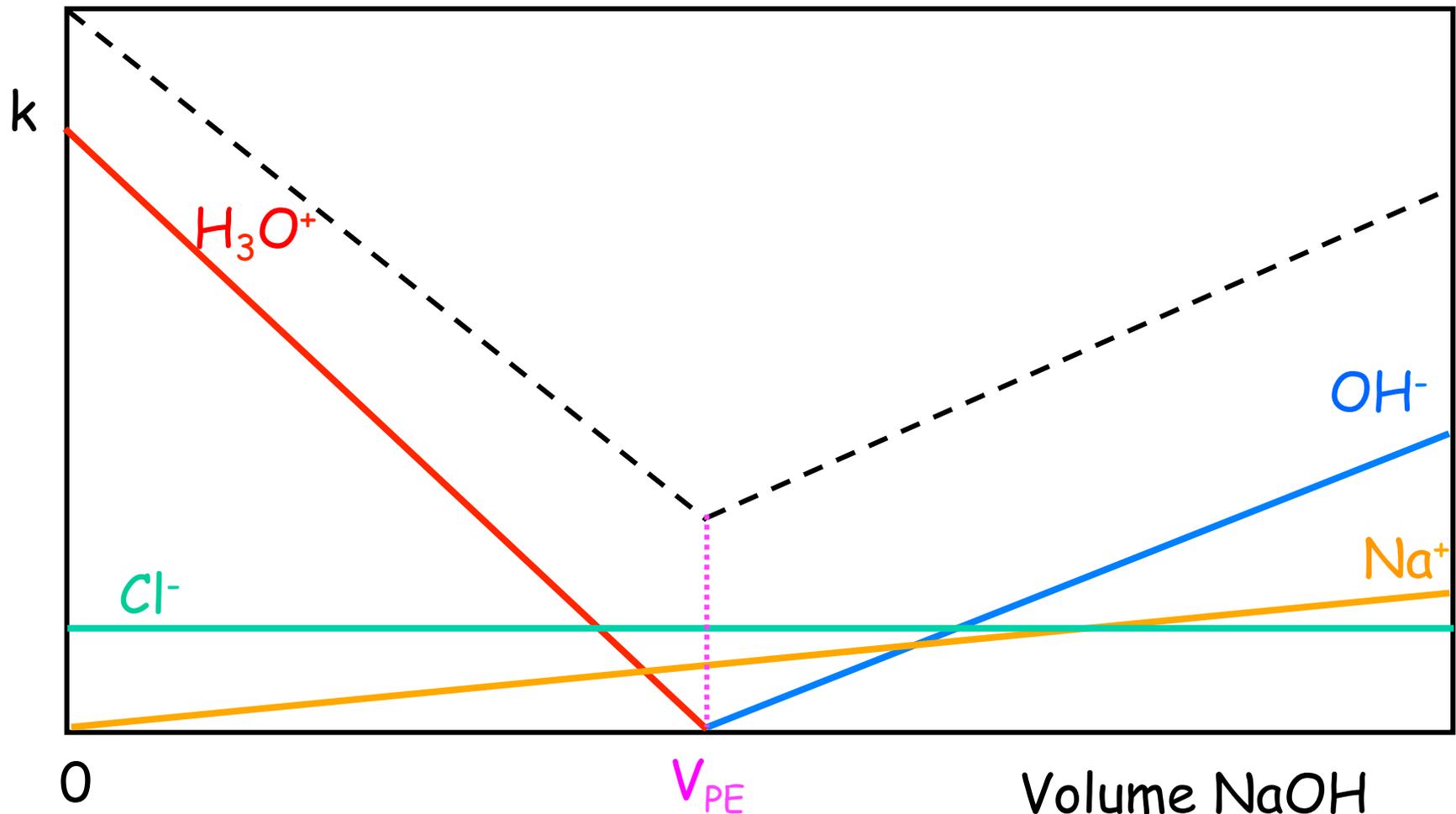


Cátion	λ°_{+} ($S.cm^2.eq^{-1}$)	Ânion	λ°_{-} ($S.cm^2.eq^{-1}$)
H^+	349,8	OH^-	199,1
K^+	73,5	SO_4^{2-}	80,0
NH_4^+	73,5	Br^-	78,1
Ag^+	61,9	I^-	76,8
Ca^{2+}	59,5	Cl^-	76,3
Cu^{2+}	53,6	NO_3^-	71,5
Mg^{2+}	53,0	CO_3^{2-}	69,3
Na^+	50,1	F^-	55,4
Li^+	38,6	Ac^-	40,9

Métodos Condutimétricos

Titulação Condutométrica

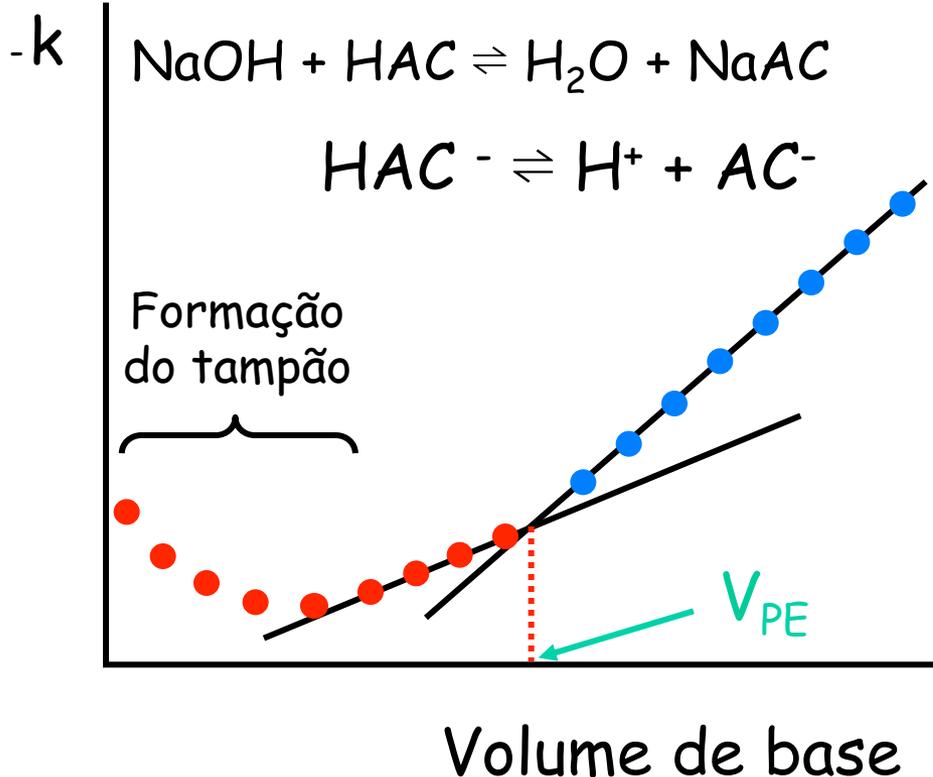
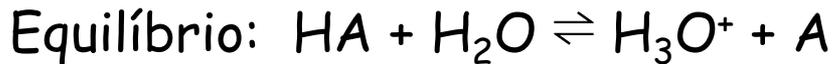
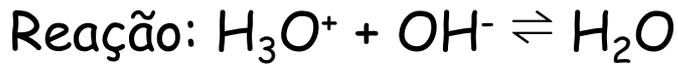
Variação da condutância de cada uma das espécies iônicas durante o curso da titulação de HCl com NaOH.



Métodos Condutimétricos

Titulação Condutométrica

- Titulação de ácido fraco com base forte: $HA \times MOH$
 - Espécies envolvidas: H_3O^+ , OH^- , M^+ , A^-

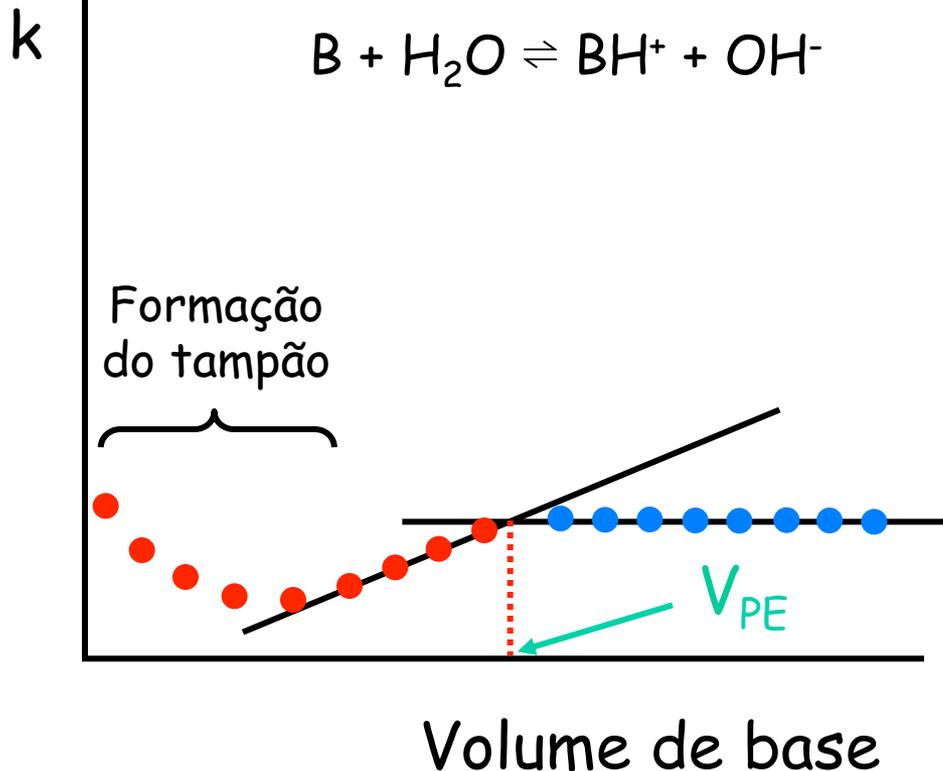
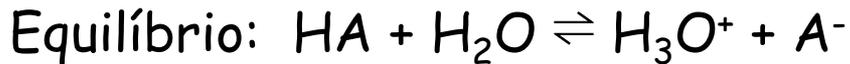
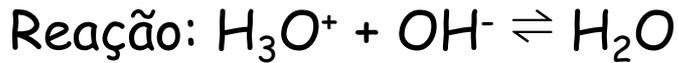


Cátion	λ°_{+} (S.cm ² .eq ⁻¹)	Ânion	λ°_{-} (S.cm ² .eq ⁻¹)
H ⁺	349,8	OH ⁻	199,1
K ⁺	73,5	SO ₄ ²⁻	80,0
NH ₄ ⁺	73,5	Br ⁻	78,1
Ag ⁺	61,9	I ⁻	76,8
Ca ²⁺	59,5	Cl ⁻	76,3
Cu ²⁺	53,6	NO ₃ ⁻	71,5
Mg ²⁺	53,0	CO ₃ ²⁻	69,3
Na ⁺	50,1	F ⁻	55,4
Li ⁺	38,6	Ac ⁻	40,9

Métodos Condutimétricos

Titulação Condutométrica

- Titulação de ácido fraco com base fraca: $HA \times B$
 - Espécies envolvidas: H_3O^+ , OH^- , BH^+ , A^-



Cátion	λ°_{+} ($S.cm^2.eq^{-1}$)	Ânion	λ°_{-} ($S.cm^2.eq^{-1}$)
H^+	349,8	OH^-	199,1
K^+	73,5	SO_4^{2-}	80,0
NH_4^+	73,5	Br^-	78,1
Ag^+	61,9	I^-	76,8
Ca^{2+}	59,5	Cl^-	76,3
Cu^{2+}	53,6	NO_3^-	71,5
Mg^{2+}	53,0	CO_3^{2-}	69,3
Na^+	50,1	F^-	55,4
Li^+	38,6	Ac^-	40,9

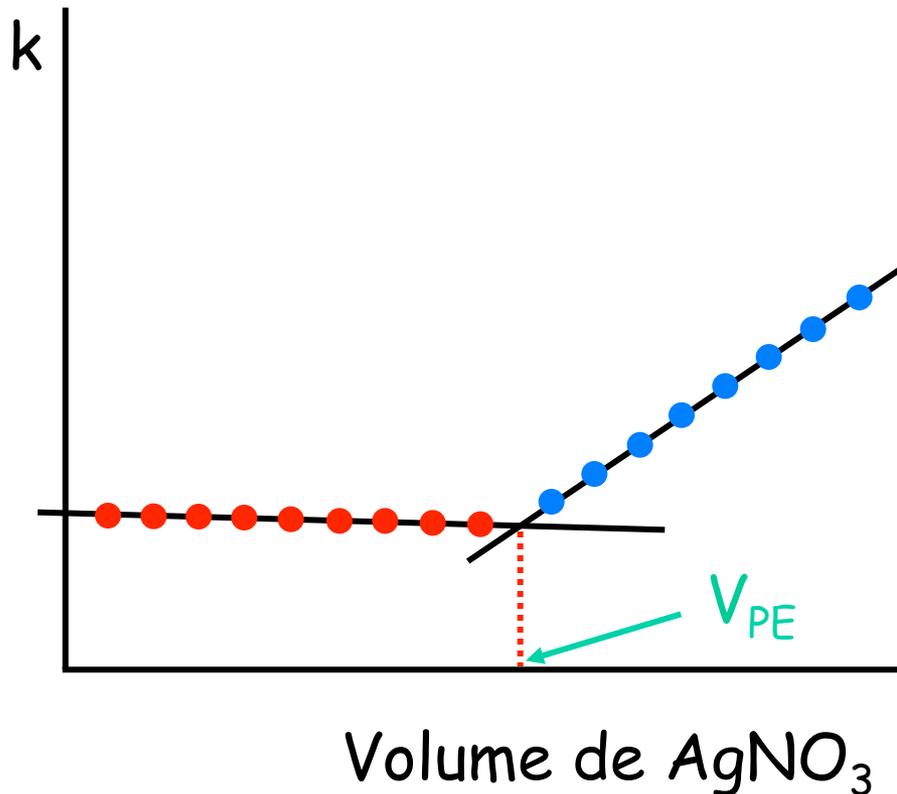
Métodos Condutimétricos

Titulação Condutométrica

• Titulação de NaCl x AgNO₃

• Espécies envolvidas: Ag⁺, NO₃⁻, Na⁺, Cl⁻

Reação: Ag⁺ + Cl⁻ ⇌ AgCl



Cátion	λ°_{+} (S.cm ² .eq ⁻¹)	Ânion	λ°_{-} (S.cm ² .eq ⁻¹)
H ⁺	349,8	OH ⁻	199,1
K ⁺	73,5	SO ₄ ²⁻	80,0
NH ₄ ⁺	73,5	Br ⁻	78,1
Ag ⁺	61,9	I ⁻	76,8
Ca ²⁺	59,5	Cl ⁻	76,3
Cu ²⁺	53,6	NO ₃ ⁻	71,5
Mg ²⁺	53,0	CO ₃ ²⁻	69,3
Na ⁺	50,1	F ⁻	55,4
Li ⁺	38,6	Ac ⁻	40,9

Determinação condutométrica de cloridrato de fluoxetina com AgNO_3

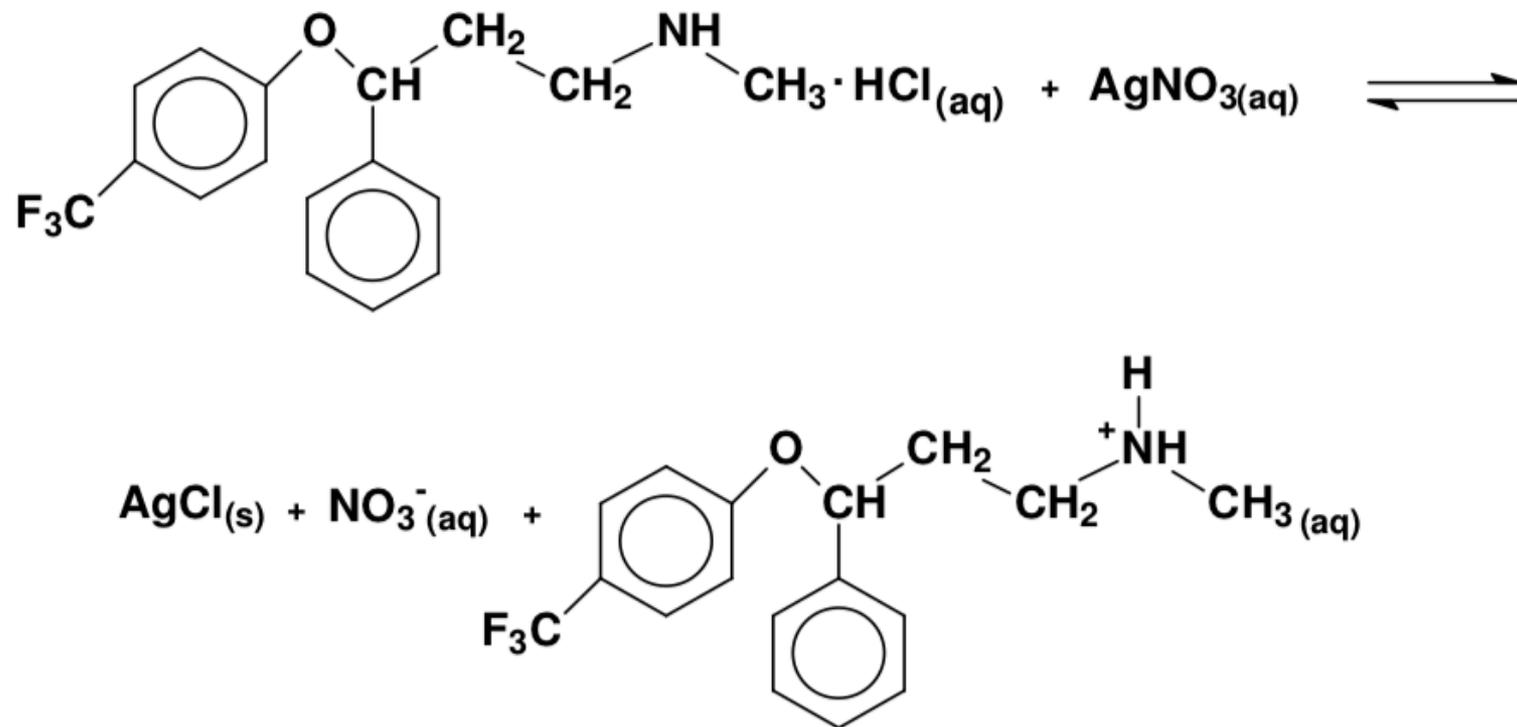


Fig. Reação do cloridrato de fluoxetina com $\text{AgNO}_3(\text{aq})$

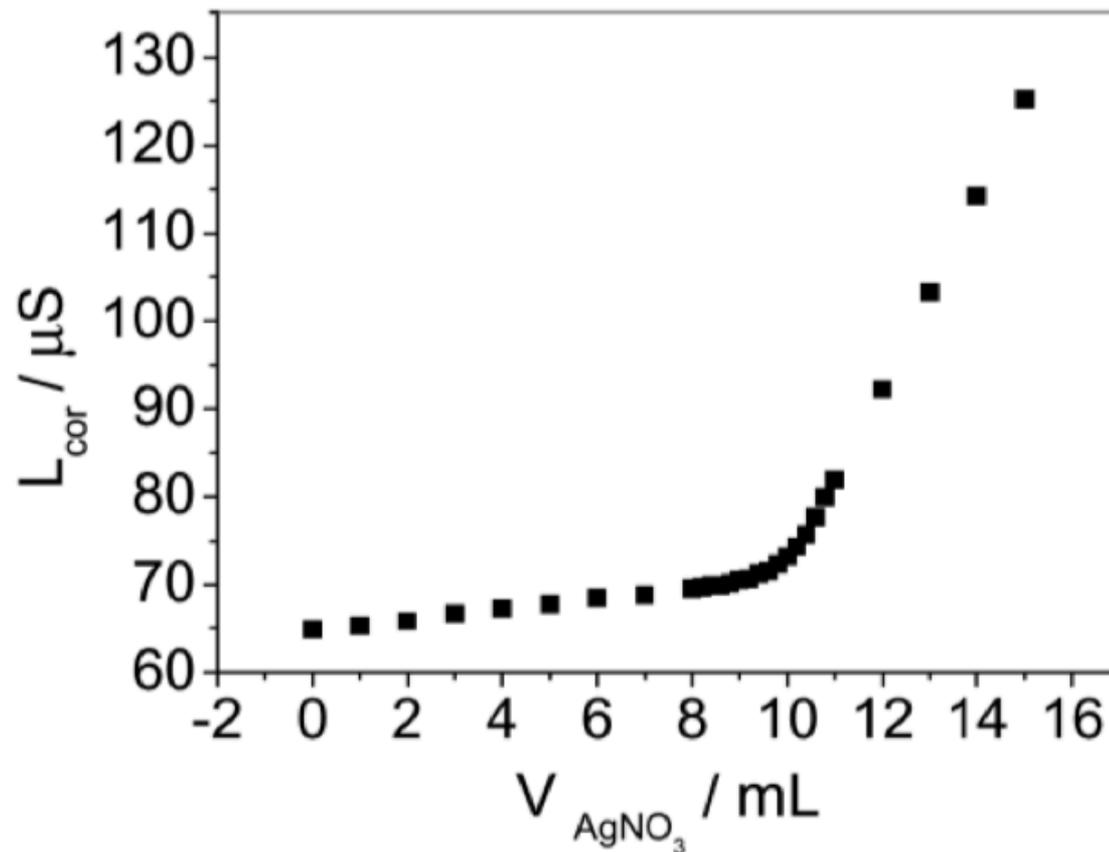


Figura. Titulação condutométrica de cloridrato de fluoxetina 1.0×10^{-3} mol L⁻¹ com solução de AgNO₃ 1.0×10^{-3} mol L⁻¹

Table. Results obtained for three pharmaceutical products employing the reference and the conductometric method

Samples	Label value	Reference method	Conductometric method	Relative error (%)	
				Re ₁ ^a	Re ₂ ^b
A ^c	22.36	22.11 ± 0.02	22.90 ± 0.07	+2.3	+3.5
B ^c	22.36	22.34 ± 0.01	21.80 ± 0.06	-2.6	-2.5
C ^d	22.36	21.89 ± 0.04	21.50 ± 0.04	-4.0	-1.8

n = 3

^a100 x (conductometric value – label value) / label value

^b100 x (conductometric value – reference method) / reference method

^cmg tablet⁻¹

Reference method: HPLC com detecção

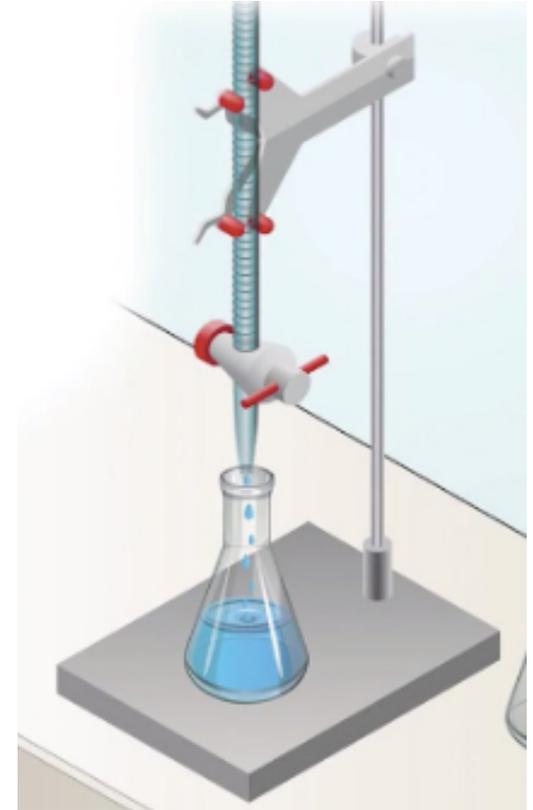
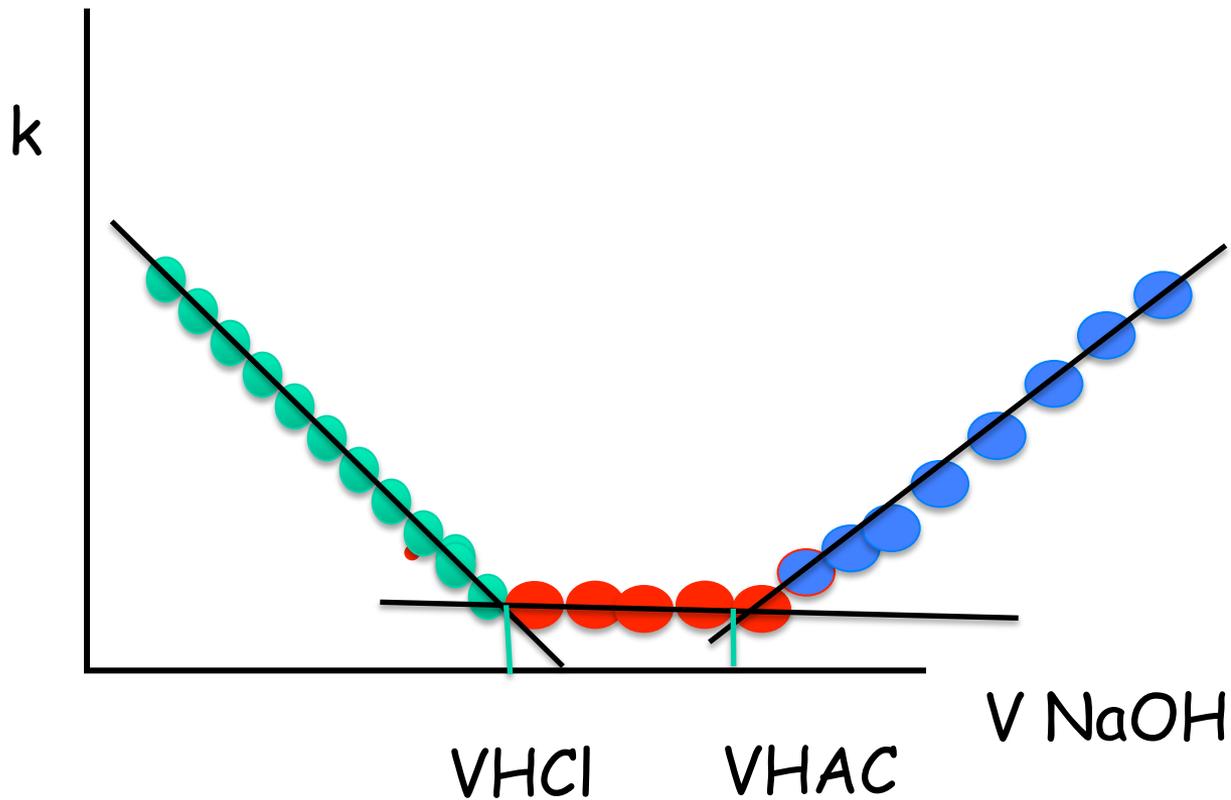
^dmg mL⁻¹

UV (*United States Pharmacopoeia*, 2000).

Tabela-Métodos condutométricos desenvolvidos para a determinação de analitos de interesse farmacêutico

Analito	Titulante	Precipitado gerado	Publicação
Captopril	CuSO_4	$\text{RS}^- \text{--- Cu}^{2+} \text{---} \text{SR}$	<i>Quim. Nova</i> , 31 (2): 349, 2008.
Cloridrato de Metformina	AgNO_3	AgCl	<i>Quim. Nova</i> , 32 (7): 1947, 2009
Cloridrato de Fluoxetina	AgNO_3	AgCl	<i>Anal. Lett.</i> , 42 : 659, 2009.
N-acetilcisteína	CuSO_4	$\text{RS}^- \text{--- Cu}^{2+} \text{---} \text{SR}$	<i>Anal. Lett.</i> 41 : 3264, 2008.

Mistura de ácidos
HCl+HAC
Titulação Condutométrica



Métodos Condutimétricos

Titulação Condutométrica

A condutância específica é diretamente proporcional à concentração de eletrólitos.

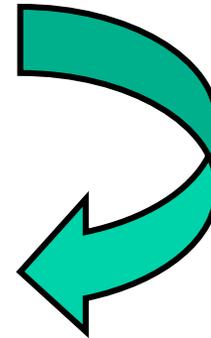
- A condutância sofre, alteração pelo aumento do volume da solução? **S I M !**
- O que se pode fazer quando a diluição afeta significativamente a condutância?

➤ Usar um titulante de 20 a 100 vezes mais concentrado que o titulado;

➤ Usar um grande volume inicial;

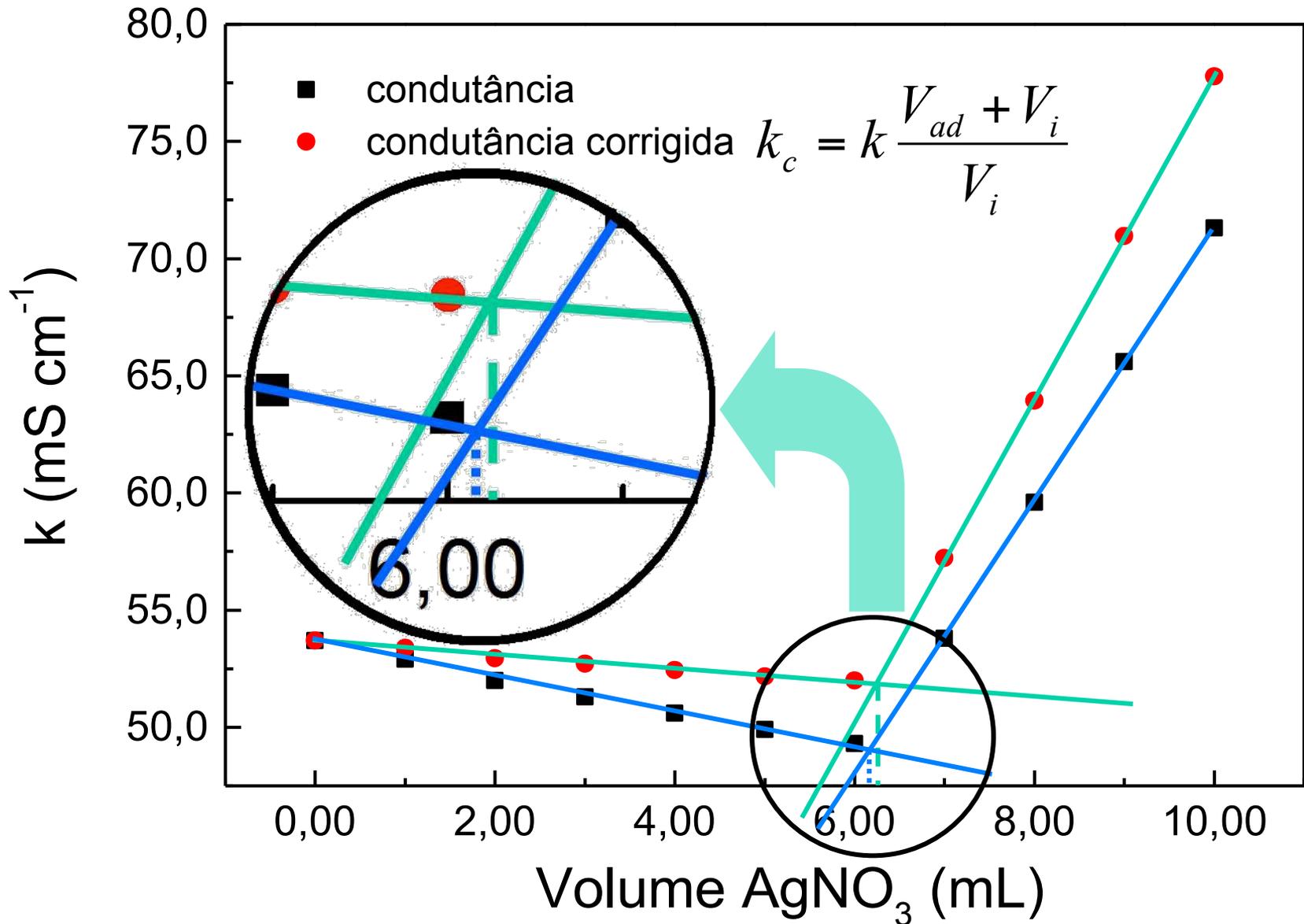
➤ Proceder com a correção da condutividade em função do fator de diluição.

$$k_c = k \frac{V_{ad} + V_i}{V_i}$$



Métodos Condutimétricos

Titulação Condutométrica



Métodos Condutimétricos

Titulação Condutométrica

Vantagens (em comparação à titulação clássica)

- Pode ser utilizada para soluções turvas, opacas ou coloridas;
- Titulação de ácido fraco com base fraca (melhor que na potenciometria);
- Ponto final muito próximo ao ponto de equivalência (maior exatidão na determinação do PE);
- Aproveita certas reações para as quais a técnica convencional é impraticável por falta de indicadores;
- Permite automação e até miniaturização;
- Aplicável para soluções muito diluídas;
- Não requer calibração da célula condutimétrica (em relação à condutimetria direta).

Métodos Condutimétricos

Titulação Condutométrica

Desvantagens (em comparação à titulação clássica)

- Requer um tempo maior na análise;
- Requer equipamento especial (condutivímetro e células) e, conseqüentemente, energia elétrica;
- Maior custo da análise (questionável);
- Não dá bons resultados se a matriz apresentar uma alta condutividade de fundo invariante.

Métodos Condutimétricos

Condutimetria - exercício

Foram preparados vários balões de 50,00 mL com concentrações crescentes a partir de uma solução padrão de NaCl 10% (m/V), conforme tabela abaixo.

Volume NaCl, mL	k, mS cm ⁻¹
2,50	100
3,75	155
6,25	245
7,50	300
10,00	405

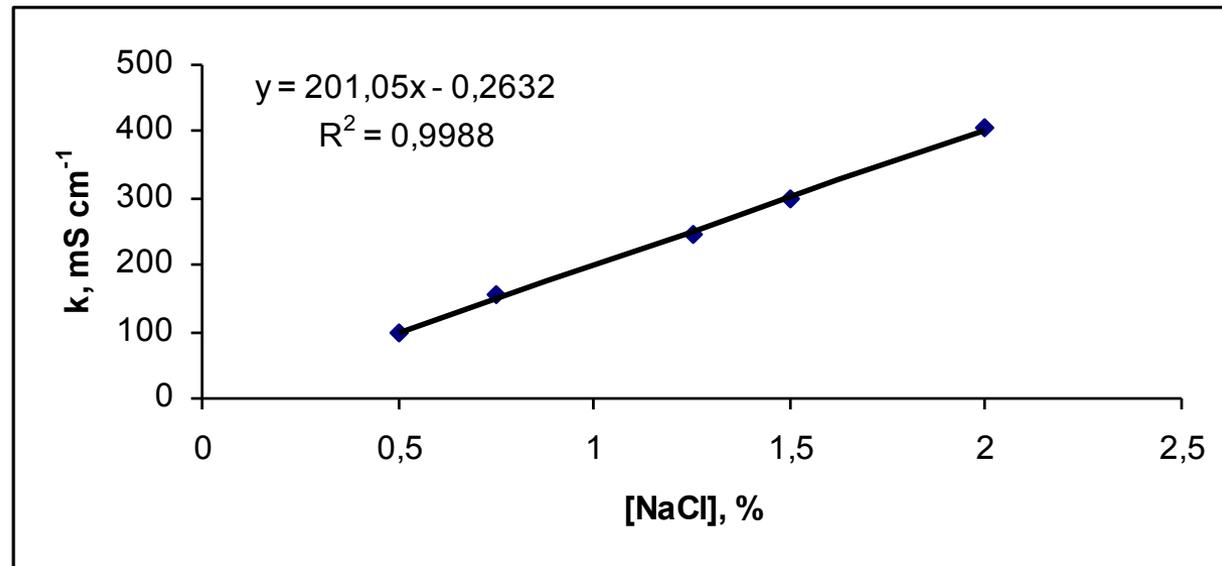
- Construa a curva analítica e determine a [NaCl] para uma amostra que forneceu uma leitura de 215 mS cm⁻¹.
- Determine a sensibilidade do método.

Métodos Condutimétricos

Condutimetria - exercício

A partir dos dados de volume da solução padrão de NaCl, obtém-se os valores de concentração correspondentes, com os quais constrói-se o gráfico k vs. [NaCl].

[NaCl], %	k , mS cm^{-1}
0,500	100
0,750	155
1,25	245
1,50	300
2,00	405



- a) $215 = 201,05C - 0,2632 \rightarrow C = 1,07 \%$
b) Sensibilidade = $201,05 \text{ mS cm}^{-1} \%^{-1}$

Métodos Condutimétricos

Condutometria - exercício

Uma alíquota de 5,00 mL de uma amostra de soro fisiológico foi transferida para um béquer e foram adicionados 100,0 mL de água. Procedeu-se com a titulação com AgNO_3 0,010 mol/L, obtendo-se os dados a seguir:

Volume AgNO_3 , mL	k, mS cm^{-1}
0,00	55
1,00	54
2,00	53
3,00	52
4,00	51
5,00	57
6,00	63
7,00	69
8,00	75
9,00	81

- Determine a concentração de NaCl na amostra de soro em % m/v.
- Se houvesse no soro fisiológico Br^- além de Cl^- , a titulação poderia ser realizada mesmo assim? O que aconteceria com o formato da curva? O volume do ponto final aumentaria ou diminuiria?. Justifique.

Dados:

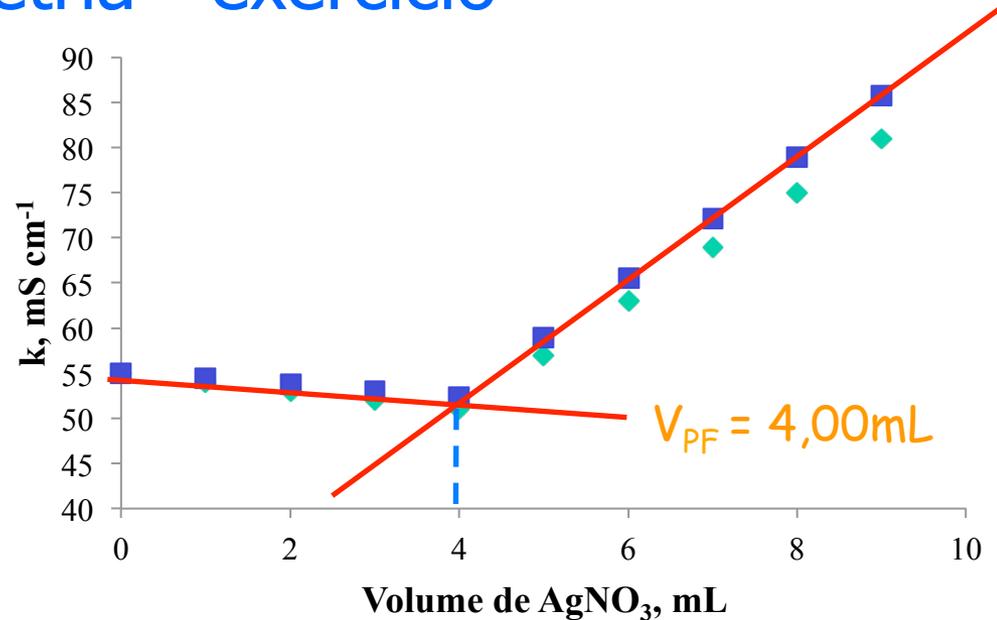
$$K_{ps \text{ AgCl}} = 1,8 \times 10^{-10}$$

$$K_{ps \text{ AgBr}} = 5,0 \times 10^{-13}$$

Métodos Condutimétricos

Condutometria - exercício

Volume AgNO ₃ , mL	k, mS cm ⁻¹	k _{corr} , mS cm ⁻¹
0,00	55	55
1,00	54	54,4
2,00	53	53,7
3,00	52	53,0
4,00	51	52,3
5,00	57	58,9
6,00	63	65,5
7,00	69	72,2
8,00	75	78,9
9,00	81	85,8



a) $C_{\text{NaCl}} = 4,00 \times 0,010 / 5 =$
 $= 0,08 \text{ mol/L} = 0,46 \%$

b) A presença de Br⁻ no soro fisiológico não impediria a realização da titulação, porém haveria um consumo maior de AgNO₃, levando a um resultado incorreto. Haveria inicialmente a precipitação de AgBr até consumir todo Br⁻ e posteriormente precipitaria AgCl. A curva teria praticamente o mesmo formato, pois a condutância iônica em diluição infinita do Br⁻ é quase igual à do Cl⁻.

Referências bibliográficas:

- 1: D. T. Saywer, W. R. Reineman, J. M. Beebe:
Chemistry experiments for instrumental methods, J.
Wiley Sons, N.Y. Cap. 3
 2. C. H. Hamann, A. Hamnett, W. Vielstsh, *Electrical
conductivity and interionic interactions*, Wiley-
VCH, Weinheim
 3. R. G. Compton, G. H. Sanners, *Electrode Potentials*,
Oxford, cap 3
 4. P. W. Atkins, *Physical Chemistry*, 5 ed,
Oxford, Oxford, cap 24.
- *** Slides Baseado Prof. Valmir F. Luciano-
UFMG- [zeus.qui.ufmg.br/~valmir/livros/
conductimetria.pps](http://zeus.qui.ufmg.br/~valmir/livros/conductimetria.pps)