

# MÉTODOS ELETROANALÍTICOS

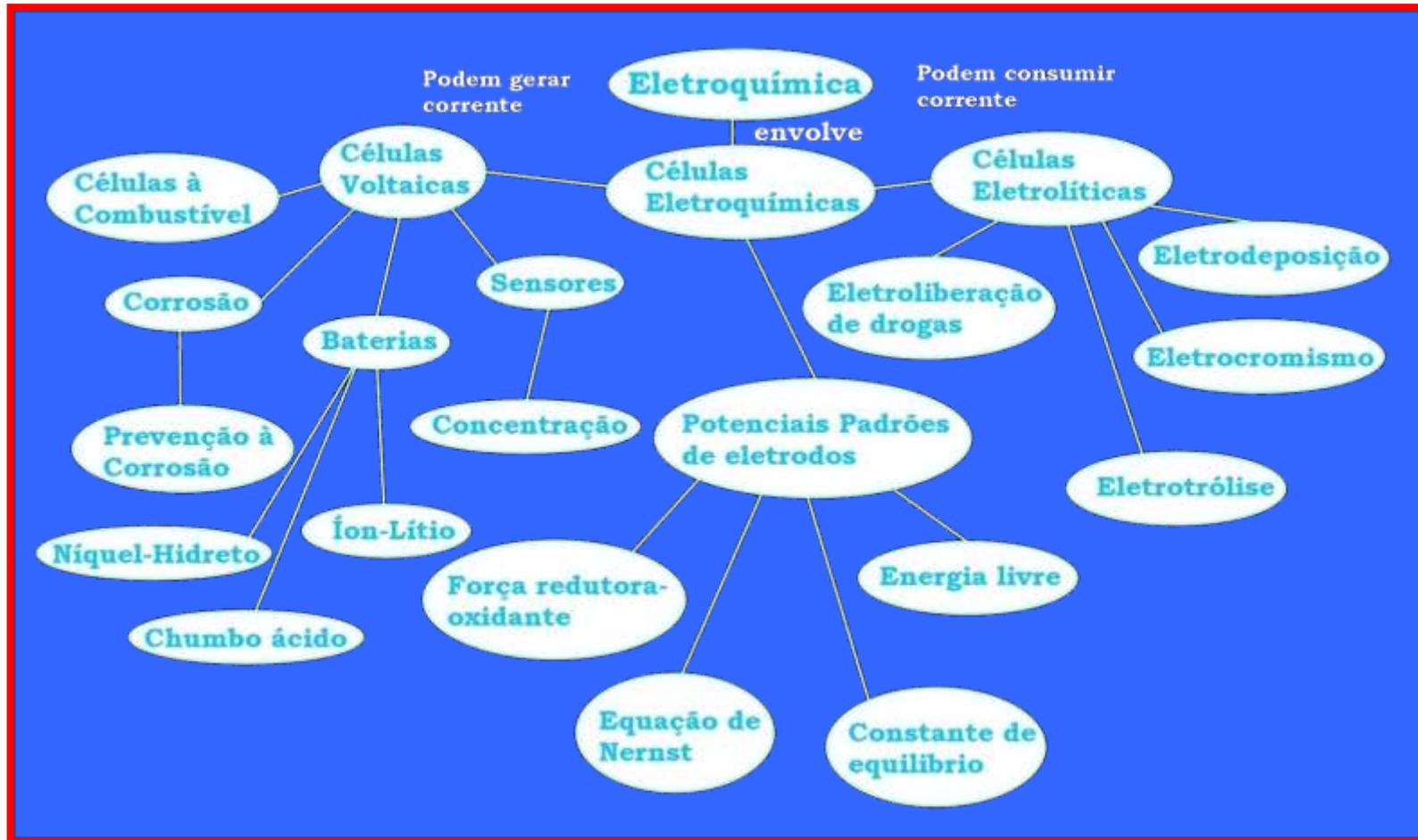
*Potenciometria e Condutimetria*

## **ANÁLISE INSTRUMENTAL**

# Química Eletroanalítica

- **CONJUNTOS DE MÉTODOS ANALÍTICOS QUANTITATIVOS BASEADOS NAS PROPRIEDADES ELÉTRICAS DE UMA SOLUÇÃO DO ANALITO QUANDO ELE ESTÁ TOMANDO PARTE DE UMA CÉLULA ELETROQUÍMICA**

# Introdução aos Métodos Eletroanalíticos



# Introdução aos Métodos Eletroanalíticos

- ◎ **LIMITES DE DETECÇÃO BAIXOS**
- ◎ **INFORMAÇÕES QUE CARACTERIZAM E DESCREVEM ELETROQUIMICAMENTE DETERMINADOS SISTEMAS**
  - **Velocidade de transferência de massa**
  - **Velocidades e constantes de equilíbrio de reações químicas**

# Introdução aos Métodos Eletroanalíticos

- Medidas eletroquímicas são frequentemente específicas para um estado de oxidação particular de um elemento

Ce(III) e Ce(IV)  
[Ce]

método eletroanalítico  
outras técnicas analíticas

- Instrumentação relativamente barata

## ESPECIAÇÃO QUÍMICA

pHmetro	Espectrofotômetro UV/VIS
Digimed Modelo DM-22	Femto Modelo 700 plus
R\$ 3.000,00	R\$ 21.000,00



## Introdução aos Métodos Eletroanalíticos

- **Fornecem informações sobre atividades, em vez de concentração das espécies químicas**

VANTAGEM OU DESVANTAGEM?

**Estudo fisiológico (atividades dos íons cálcio e potássio)**

# Introdução à Eletroquímica

A CARACTERIZAÇÃO DAS REAÇÕES DE OXIDAÇÃO-REDUÇÃO

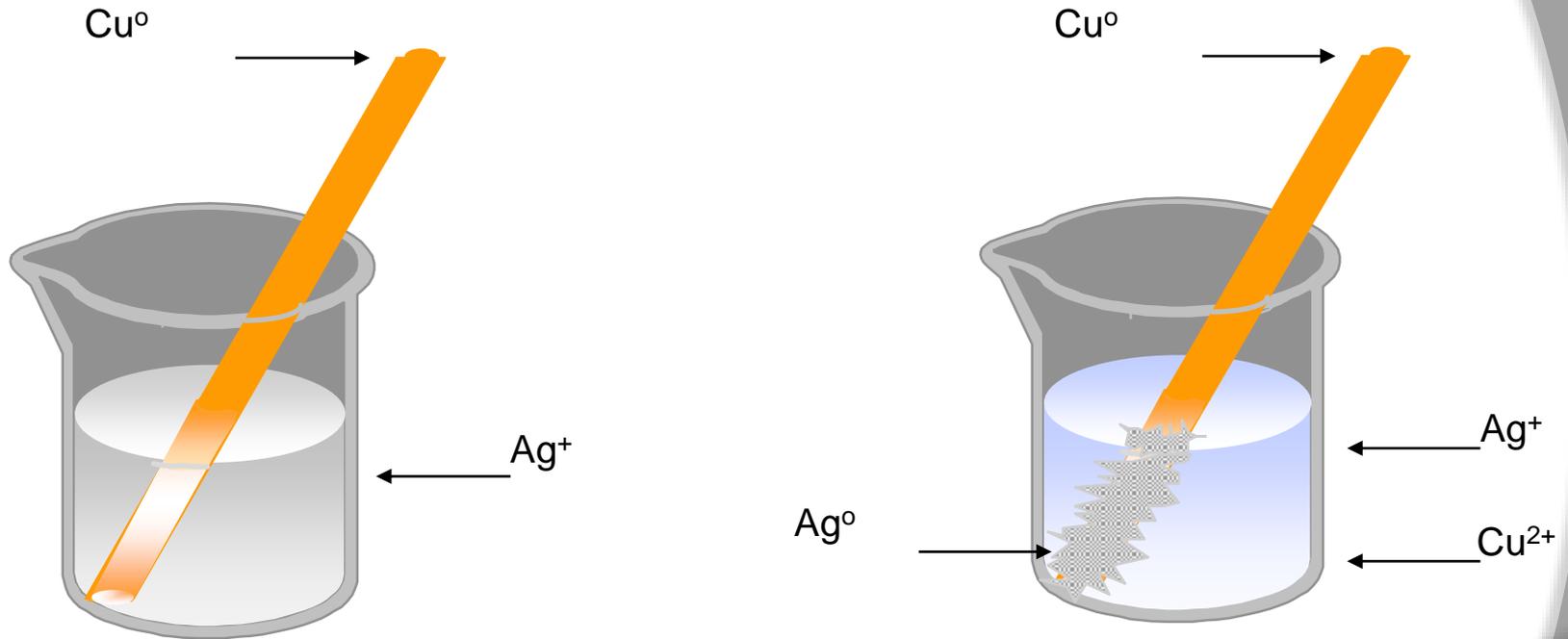


Um agente redutor é um doador de elétrons.  
Um agente oxidante é um receptor de elétrons.



## Semi-reações

# Introdução aos Métodos Electroanalíticos



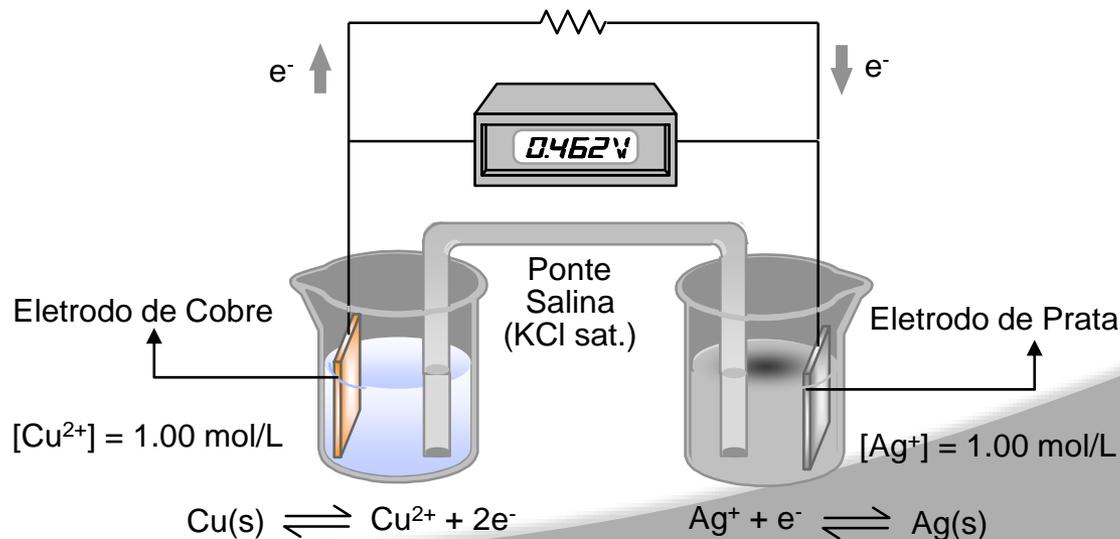
## REAÇÕES DE ÓXIDO-REDUÇÃO EM CÉLULAS ELETROQUÍMICAS

**Agente oxidante e agente redutor fisicamente separados um do outro!**

# Introdução aos Métodos Eletroanalíticos

## Células Eletroquímicas

- UMA CÉLULA ELETROQUÍMICA CONSISTE EM DOIS CONDUTORES CHAMADOS ELETRODOS, CADA UM DELES IMERSO EM UMA SOLUÇÃO ELETROLÍTICA



**Ânodo (oxidação)**

**Cátodo (redução)**

## Introdução aos Métodos Eletroanalíticos

- **As pontes salinas são amplamente utilizadas em eletroquímica para prevenir a mistura dos constituintes das duas soluções eletrolíticas que formam células eletroquímicas.**

Normalmente, as duas extremidades da ponte contém discos de vidro sinterizado ou outros materiais porosos para prevenir a sifonação de líquido de um compartimento da célula para o outro.

# Introdução aos Métodos Eletroanalíticos

## ○ TIPOS DE CÉLULAS ELETROQUÍMICAS

### ● GALVÂNICA

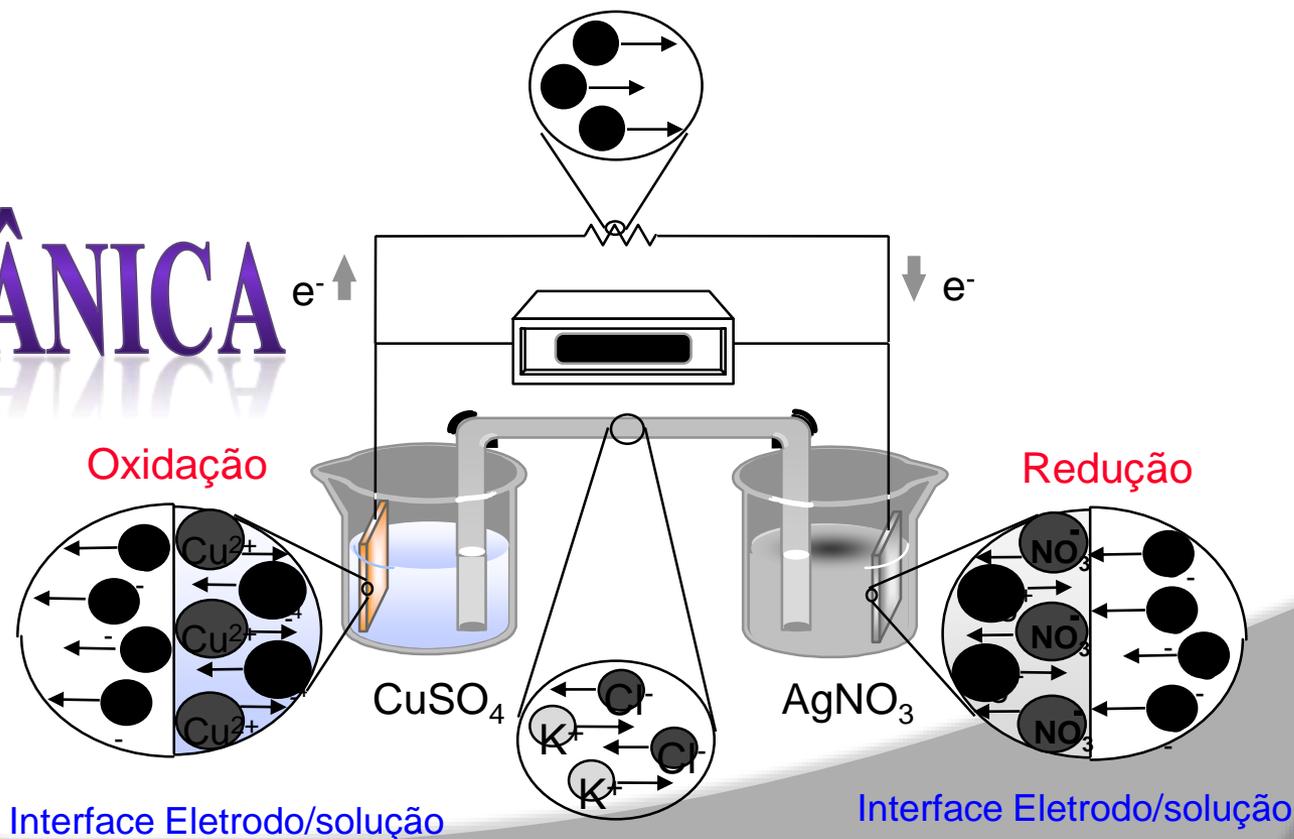
#### ○ ARMAZENAM ENERGIA ELÉTRICA

- Nessas células, as reações que ocorrem nos eletrodos tendem a prosseguir espontaneamente e produzem um fluxo de elétrons do ânodo para o cátodo através de um condutor externo.
- As células galvânicas operam espontaneamente e a reação líquida que ocorre durante a descarga é chamada reação espontânea da célula.

# Introdução aos Métodos Eletroanalíticos

## ○ CÉLULA ELETROQUÍMICA – Movimento de cargas

# GALVÂNICA



# Introdução aos Métodos Eletroanalíticos

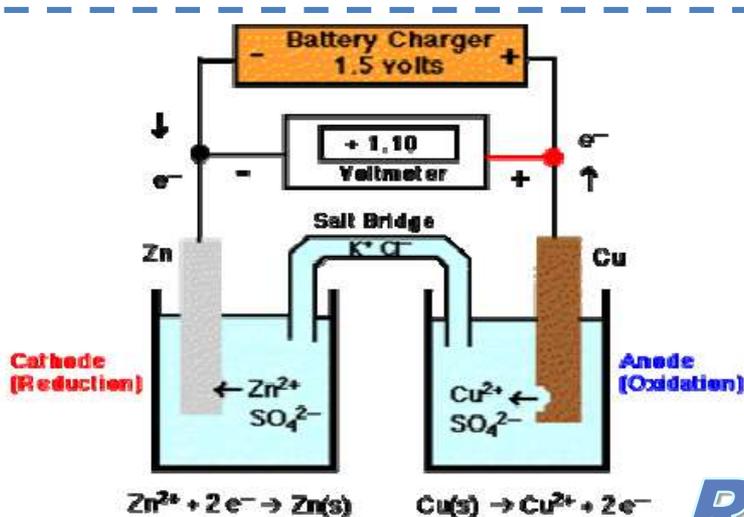
## TIPOS DE CÉLULAS ELETROQUÍMICAS

### ELETROLÍTICAS

- REQUER UMA FONTE EXTERNA DE ENERGIA PARA A SUA OPERAÇÃO

- Reversíveis ou Irreversíveis

Em uma CÉLULA REVERSÍVEL, a inversão da corrente reverte a reação da célula. Em uma CÉLULA IRREVERSÍVEL, a inversão da corrente provoca a ocorrência de uma semi-reação diferente em um ou ambos os eletrodos.



*Reação Não Espontânea*

# Introdução aos Métodos Eletroanalíticos

## ◎ EQUAÇÃO DE NERNST

- Efeito da concentração sobre os potenciais de eletrodo

### POTENCIAL DE ELETRODO

É uma medida da extensão na qual as concentrações das espécies presentes em uma meia-célula diferem de seus valores no equilíbrio.

Dessa forma, por exemplo, existe maior tendência para o processo  $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Ag}_{(s)}$  ocorrer em uma solução concentrada de prata<sub>(l)</sub> do que em uma solução diluída desse íon.

Agora examinaremos a relação quantitativa entre a concentração e o potencial de eletrodo.

Considere a semi-reação:



Em que as letras maiúsculas representam as fórmulas das espécies participantes (átomos, moléculas ou íons),  $e^-$  representa os elétrons e as letras minúsculas em *italico* indicam o número de mols de cada espécie que aparece na semi-reação, da maneira como ele está escrita.

# Introdução aos Métodos Eletroanalíticos

O potencial de eletrodo para este processo é dado por:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[C]^c [D]^d \dots}{[A]^a [B]^b \dots}$$

Em que:

$E^0$  = o *potencial padrão do eletrodo*, que é característico para uma semi-reação

R = a constante do gás ideal, 8,3144 J.K<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup>

T = temperatura, K

$n$  = número de mols de elétrons que aparecem na semi-reação para o processo de eletrodo, da maneira como escrito

F = o faraday = 96,485 C (coulombs) por mol de elétrons

ln = logaritmo natural = 2,303 log

# Introdução aos Métodos Eletroanalíticos

- Substituindo as constantes pelos valores numéricos, convertendo para o logaritmo na base 10 e especificando a temperatura de 25°C, temos:

$$E = E^0 - \frac{0,0592}{n} \log \frac{[C]^c [D]^d \dots}{[A]^a [B]^b \dots}$$

Equação de Nernst

Se A for um soluto → concentrações molares

Se A for um gás → pressão parcial de A

Se A for um liquido, sólido puro ou solvente puro  
→ sua atividade será unitária

# Introdução aos Métodos Eletroanalíticos

## ◎ POTENCIAL PADRÃO DO ELETRODO

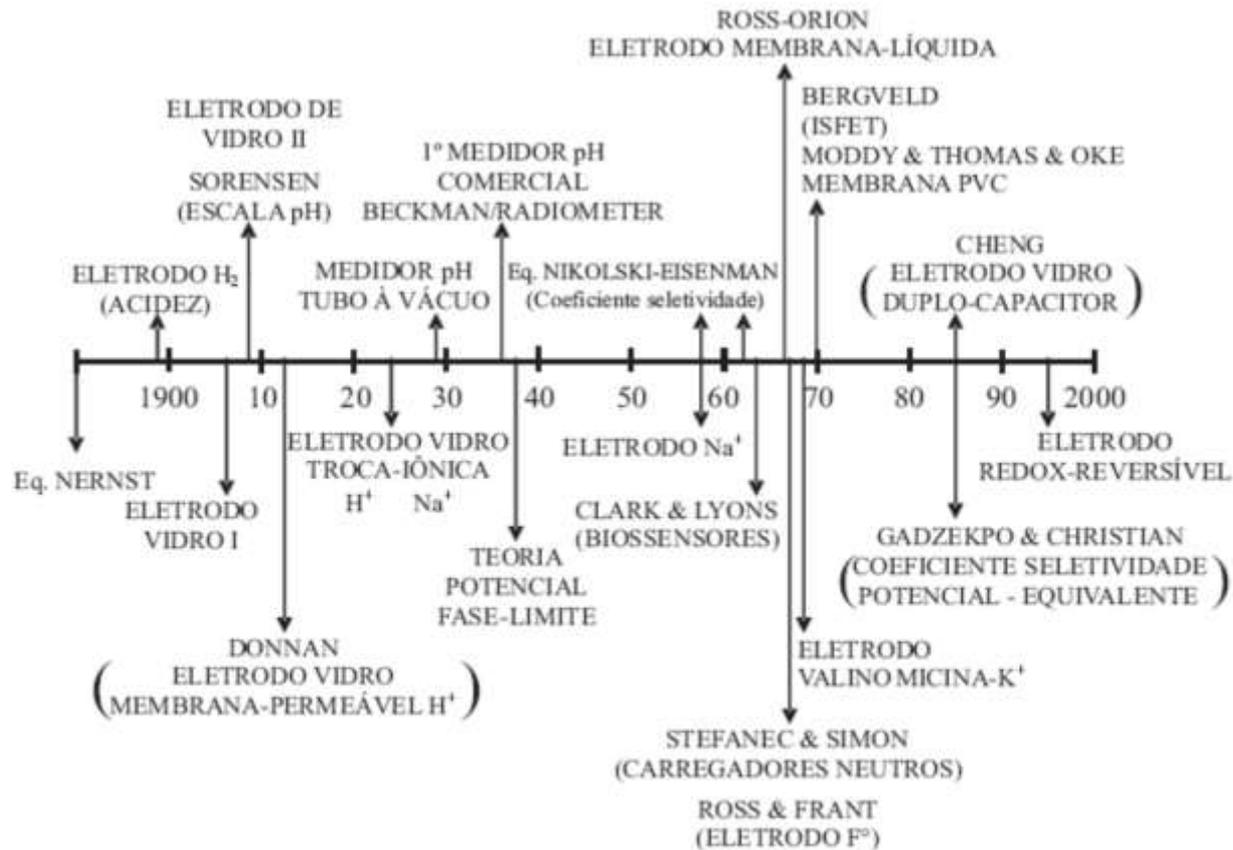
- O potencial padrão do eletrodo para uma semi-reação,  $E^0$ , é definido como o potencial de eletrodo quando todos os reagentes e produtos de uma semi-reação têm atividades unitárias.

Potenciais Padrão de Eletrodos ( $E^0$ )	
Reação	$E^0$ a 25°C (V)
$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \longleftrightarrow 2\text{Cl}^-$	+ 1,359
$\text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \longleftrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1,229
$\text{Br}_2(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longleftrightarrow 2\text{Br}^-$	-1,087
$\text{Br}_2(\text{l}) + 2\text{e}^- \longleftrightarrow 2\text{Br}^-$	+1,065
$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \longleftrightarrow \text{Ag}_{(\text{s})}$	+0,799
$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \longleftrightarrow \text{Fe}^{2+}$	+0,771
$\text{I}_3^- + 2\text{e}^- \longleftrightarrow 3\text{I}^-$	+0,536
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \longleftrightarrow \text{Cu}_{(\text{s})}$	+0,337
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longleftrightarrow \text{H}_{2(\text{g})}$	0,000
$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^- \longleftrightarrow \text{Cd}_{(\text{s})}$	-0,403
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \longleftrightarrow \text{Zn}_{(\text{s})}$	-0,763

# Potenciometria

- ◎ **OS MÉTODOS POTENCIOMÉTRICOS DE ANÁLISES BASEIAM-SE NA MEDIDA DO POTENCIAL DE CÉLULAS ELETROQUÍMICAS, SEM O CONSUMO APRECIÁVEL DE CORRENTE**

# Potenciometria



Crônica do desenvolvimento dos eletrodos de íon-seletivos

Crônica do desenvolvimento dos eletrodos de íon-seletivos

(ELETRODO I<sub>2</sub>)

ROSS & FRANT

(ELETRODO F<sup>2-</sup>)

# Potenciometria

## Electrodos de estado sólido comerciales

Ion (analito)	Intervalo de concentración (M)
$\text{Br}^-$	$10^0$ a $5 \cdot 10^{-6}$
$\text{Cd}^{2+}$	$10^{-1}$ a $10^{-7}$
$\text{Cl}^-$	$10^0$ a $5 \cdot 10^{-5}$
$\text{Cu}^{2+}$	$10^{-1}$ a $10^{-8}$
$\text{CN}^-$	$10^{-2}$ a $10^{-6}$
$\text{F}^-$	sat a $10^{-6}$
$\text{I}^-$	$10^0$ a $5 \cdot 10^{-8}$
$\text{Pb}^{2+}$	$10^{-1}$ a $10^{-6}$
$\text{Ag}^+/\text{S}^{2-}$	$10^{-0}$ a $10^{-7}$ $\text{Ag}^+$ y $10^{-0}$ a $10^{-7}$ $\text{S}_2^-$
$\text{SCN}^-$	$10^0$ a $5 \cdot 10^{-6}$

# Potenciometria

## Electrodos de membrana líquida comerciales

Ion (analito)	Intervalo de concentración (M)
Ca <sup>2+</sup>	10 <sup>0</sup> a 5.10 <sup>-7</sup>
BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	10 <sup>0</sup> a 7.10 <sup>-6</sup>
NO <sub>3</sub> H <sup>-</sup>	10 <sup>0</sup> a 7.10 <sup>-6</sup>
ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	10 <sup>0</sup> a 7 10 <sup>-6</sup>
K <sup>+</sup>	10 <sup>0</sup> a 10 <sup>-6</sup>
Dureza del Agua Ca <sup>2+</sup> y Mg <sup>2+</sup>	10 <sup>-3</sup> a 6.10 <sup>-6</sup>

# Potenciometria

## Electrodos sensores a los gases, comerciales

(Gas)	Equilibrio interno	Electrodo sensible
NH <sub>3</sub>	$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4 + \text{OH}^-$	vidrio, pH
CO <sub>2</sub>	$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$	vidrio, pH
HCN	$\text{HCN} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CN}^-$	Ag <sub>2</sub> S, pCN
HF	$\text{HF} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{F}^-$	LaF <sub>3</sub> , pF
H <sub>2</sub> S	$\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + \text{S}_2^-$	Ag <sub>2</sub> S, pS
SO <sub>2</sub>	$\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HSO}_3 + \text{H}^+$	vidrio, pH
NO <sub>2</sub>	$2\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NO}_2^- + \text{NO}_3^- + 2\text{H}^+$	(intercambio de ion Inmovilizado, pNO <sub>3</sub> )

# Potenciometria

## ⊙ APLICAÇÕES

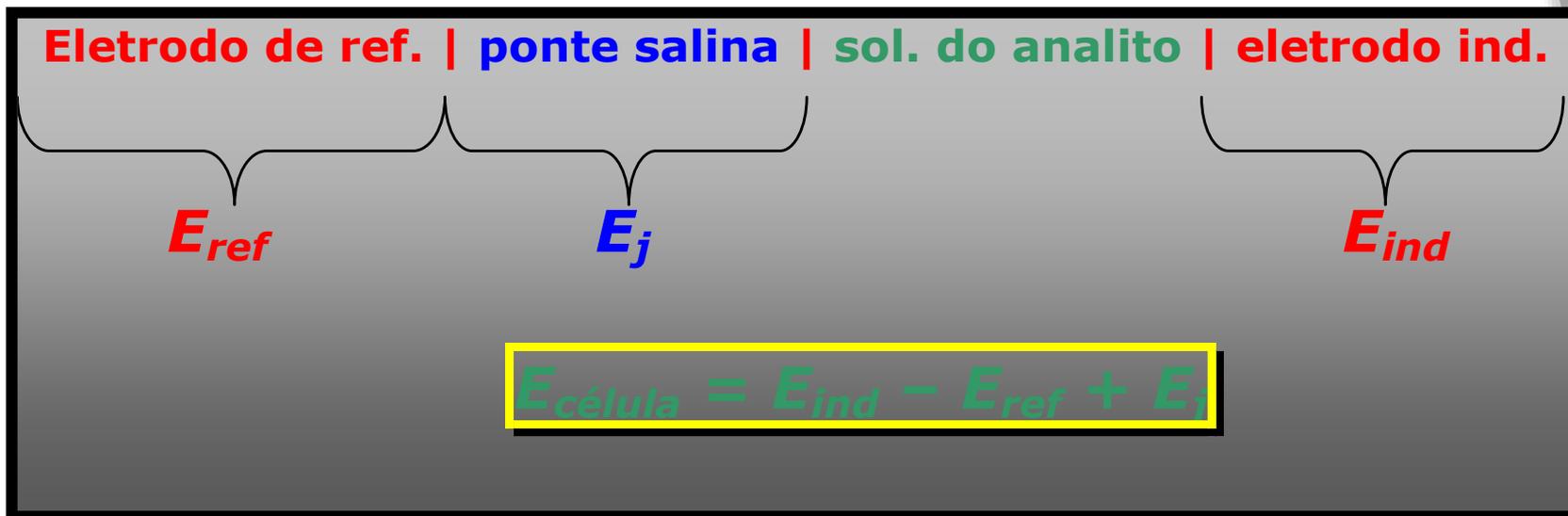
- ⊙ Os analistas realizam mais medidas potenciométricas do que, talvez, qualquer outro tipo de medida química instrumental. O número de medidas potenciométricas feitas diariamente é surpreendente!
- ⊙ *Laboratórios clínicos determinam gases sanguíneos como importantes indicadores no diagnóstico de doenças.*
- ⊙ *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.*
- ⊙ *Estudos fundamentais para se determinar constantes de equilíbrio termodinâmicas, tais como  $K_a$ ,  $K_b$  e  $K_{ps}$ .*

## APLICAÇÕES

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!

# Potenciometria

## ◎ PRINCÍPIOS GERAIS



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

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

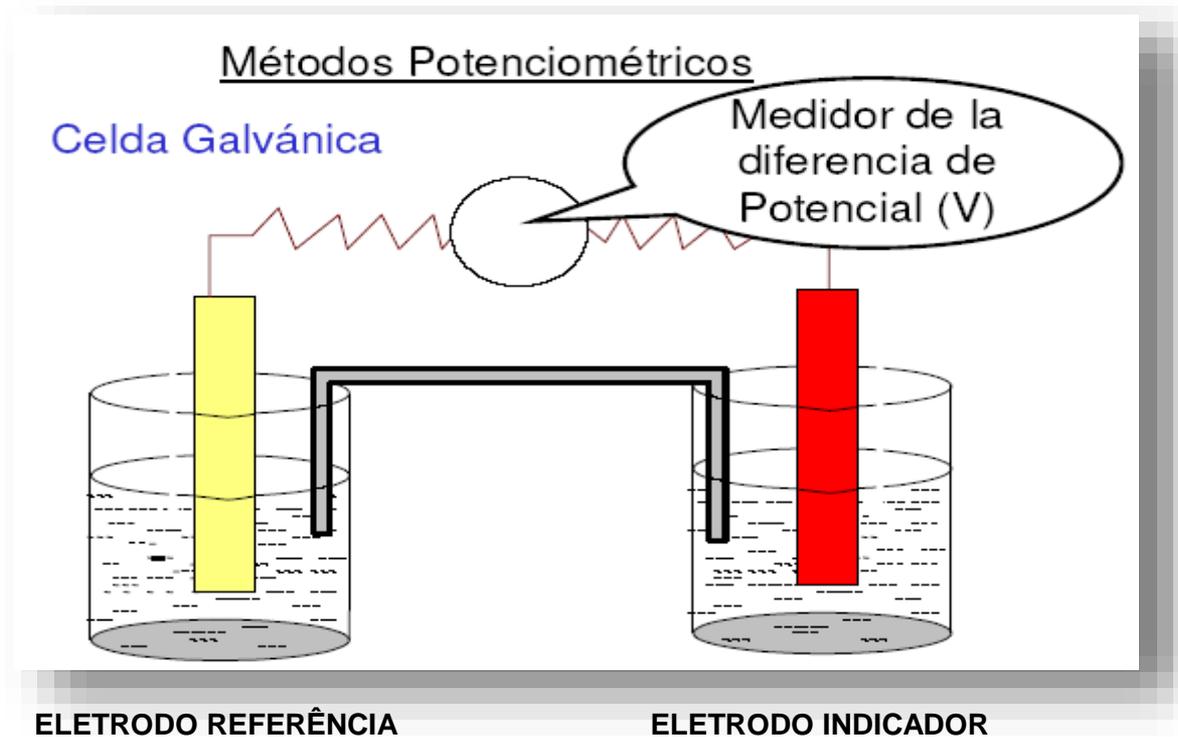
# Potenciometria

- **A força eletromotriz da célula galvânica não depende exclusivamente da diferença de potencial entre os eletrodos, mas também, de um potencial elétrico denominado potencial de junção ( $E_j$ ) que se desenvolve na interface de duas soluções de concentrações iônicas diferentes ligadas por ponte eletrolítica (ponte salina)**



**KCl**

# Potenciometria



$$E_{\text{célula}} = E_{\text{indicador}} - E_{\text{referência}} + E_{\text{Junção}}$$

## ◎ TIPOS DE ELETRODOS

### ● ELETRODOS DE REFERÊNCIA

- Em aplicações eletroanalíticas, é desejável que um dos eletrodos tenha potencial conhecido, constante e completamente insensível à composição da solução em estudo

- ELETRODO PADRÃO DE HIDROGÊNIO (EPH)
- ELETRODO DE REFERÊNCIA DE PRATA/CLORETO DE PRATA
- ELETRODO DE REFERÊNCIA DE CALOMELANO

# Potenciometria

- ⊙ ***Eletrodo de referência ideal:***
  - ***Reversível e obedece à Equação de Nernst***
  - ***Exibe potencial constante com o tempo***
    - ***Retorna ao seu potencial original após submetido à pequenas correntes***
    - ***Exibe baixa histerese com variações de temperatura***

A histerese é a tendência de um material ou sistema conservar suas propriedades na ausência de um estímulo que as gerou.

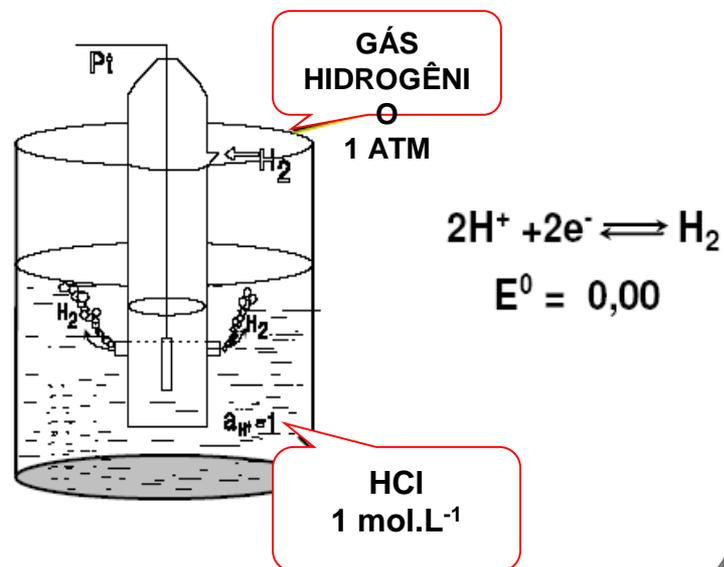
# Potenciometria

- ◉ **Devido à impossibilidade da medida do valor absoluto de uma semi-célula constituída por apenas um eletrodo individual, o potencial de qualquer eletrodo, obrigatoriamente, deve ser referido a um eletrodo-padrão**

# Potenciometria

- A lâmina de platina é recoberta com uma camada (por deposição eletrolítica) finamente dividida chamada de negro de platina.
- Não é prático para trabalhos de rotina  $\Rightarrow$  requer  $H_2$  purificado
- torna-se facilmente inativo pela ação de traços de arsênio (III) e sulfeto de hidrogênio

## ELETRODO NORMAL DE HIDROGÊNIO (ENH PI EPH)



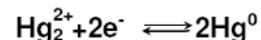
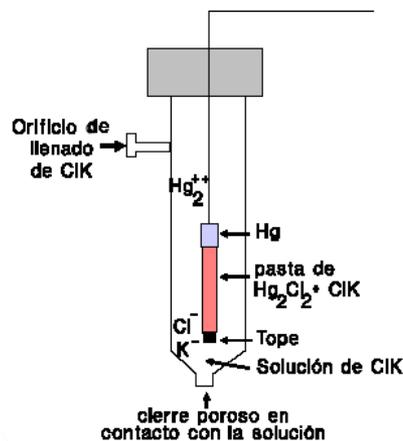
# Potenciometria

- ⊙ **Eletrodo de Calomelano (ESC ou SCE)**
- ⊙ Eletrodo formado por mercúrio em contato com solução saturada de  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  (calomelano) e que contém uma quantidade conhecida de KCl.
- ⊙  $\text{Hg} \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{sat}), \text{KCl} (x \text{ mol.L}^{-1}) \mid \mid$
- ⊙  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Hg}(\text{l}) + 2\text{Cl}^-$   
Potencial depende de x do cloreto

Concentração de KCL empregadas:

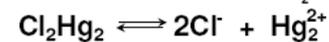
- ⊙ 0,1 mol.L<sup>-1</sup>
- ⊙ 1,0 mol.L<sup>-1</sup>
- ⊙ Saturado (4,6 mol.L<sup>-1</sup>) ⇒ depende da temperatura

Electrodo de Calomelanos



$$E^0 = + 0,789$$

$$E = E^0 - \frac{0,0592}{2} \log \frac{1}{a_{\text{Hg}_2^{2+}}}$$



$$K_{ps} = (a_{\text{Hg}_2^{2+}} \cdot a_{\text{Cl}^-}^2)$$

$$E = E^0 - \frac{0,0592}{2} \log \frac{a_{\text{Cl}^-}^2}{K_{ps}}$$

# Potenciometria

## © Potenciais de calomelano em Função da Composição e Temperatura

Temperatura, C°	Potencial vs.EPH, V		
	Calomelano 0,1molL <sup>-1</sup>	Calomelano 3,5molL <sup>-1</sup>	Calomelano Saturado
12	0,3362		0,2528
15	0,3362	0,254	0,2511
20	0,3359	0,252	0,2479
25	0,3356	0,250	0,2444
30	0,3351	0,248	0,2411
35	0,334	0,246	0,2376

# Potenciometria

Aplicando a equação de Nernst à equação de equilíbrio do eletrodo:

$$E = E_0 - (RT / nF) \ln \frac{[Hg^0]^2 [Cl^-]^2}{[HgCl_2]}$$

Por construção:  $[Hg_2Cl_2] = [Hg^0]^2$

$$E = E_0 - (0,0591/2) \log [Cl^-]^2 = E_0 - 0,0591 \cdot \log [Cl^-]$$

O potencial deste eletrodo dependerá da concentração de KCl:

**KCl 0,1N      E = 0,334 - 0,00007.(θ - 25)**

**KCl 1N                      E = 0,280 - 0,0024.(θ - 25)**

**KCl saturada      E = 0,242 - 0,00076.(θ - 25)**

# Potenciometria

## ELETRODO DE PRATA/CLORETO DE PRATA

**Eletrodo de prata imerso em uma solução de KCl saturada com AgCl**



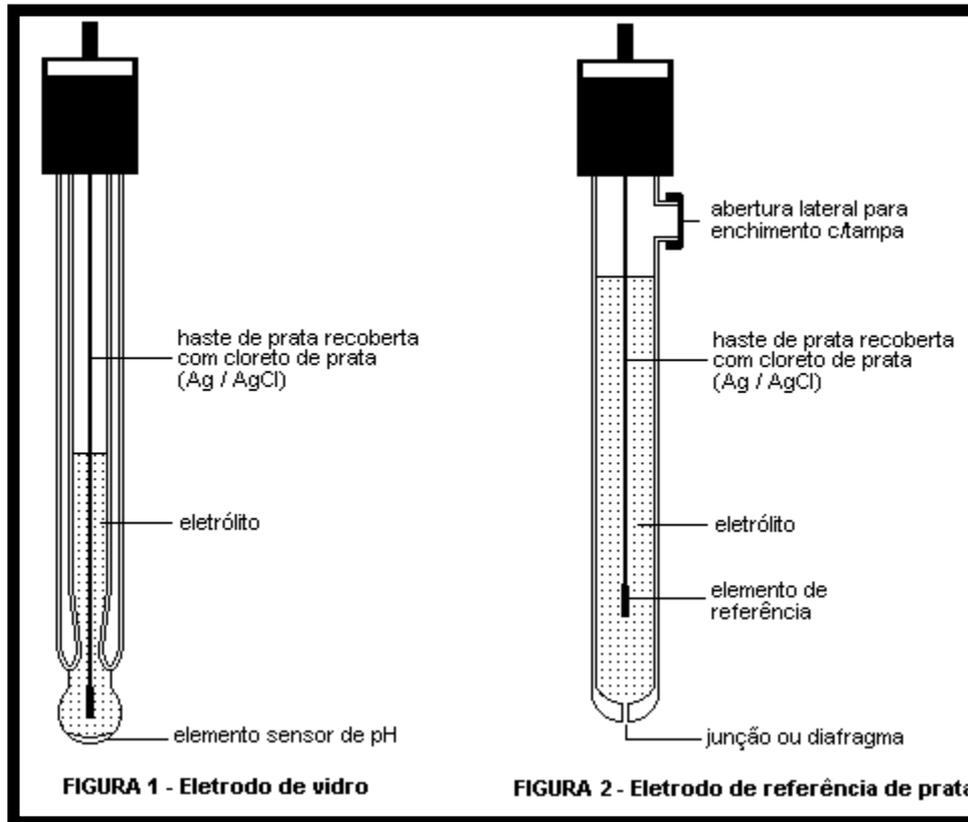
**Podem ser utilizados em  $T > 70^\circ\text{C}$ , ao contrário do ECS**

**Quando  $[\text{Cl}^-] = 1\text{molL}^{-1}$  o potencial do eletrodo é de  $+0,222\text{V}$   
E quando é saturado com KCl o potencial é de  $+0,197\text{V}$**

**Potenciais de Ag/AgCl em Função da Composição e Temperatura**

Temperatura, C°	Potencial vs.EPH, V	
	Ag/AgCl 3,5molL <sup>-1</sup>	Ag/AgCl Saturado
12		
15	0,212	0,209
20	0,208	0,204
25	0,205	0,199
30	0,201	0,194
35	0,197	0,189

# Potenciometria



# Potenciometria

	Calomelano	Ag/AgCl
Temperatura máxima	70° C	105 ° C
Simplicidade de construção	menos simples	mais simples
Possibilidade de miniaturização	difícil	fácil
Entupimento da junção porosa	difícil	fácil
Custo	mais caro	mais barato
Venenos principais	S <sup>=</sup> ; oxidantes e redutores fortes; agentes que complexam o Hg <sub>2</sub> <sup>+2</sup> .	S <sup>=</sup> ; Br <sup>-</sup> ; I <sup>-</sup> ; oxidantes e redutores fortes; agentes que complexam o Ag <sup>+</sup> .

## CUSTO DOS ELETRODOS DE REFERÊNCIA

Calomelano	US\$ 40
Ag/AgCl	US\$ 35
Com junção dupla	US\$ 80

A miniaturização geralmente dobra ou triplica o preço.

## ◎ ELETRODOS INDICADORES OU ÍON SELETIVOS

- **Eletrodo indicador depende da atividade de uma espécie iônica**
  - **Grande sensibilidade à espécie a ser determinada;**
  - **Seletivo a espécie iônica (estrutura e constituição)**
  - **Alto grau de reprodutibilidade;**
  - **Resposta rápida à variação de concentração da espécie em determinação**

# Potenciometria

- ⊙ **ELETRODOS INDICADORES METÁLICOS**
  - 1º TIPO
  - 2º TIPO
  - 3º TIPO
- ⊙ **ELETRODOS INDICADORES METÁLICOS REDOX**
- ⊙ **ELETRODOS INDICADORES DE MEMBRANA**

**PESQUISAR!!**

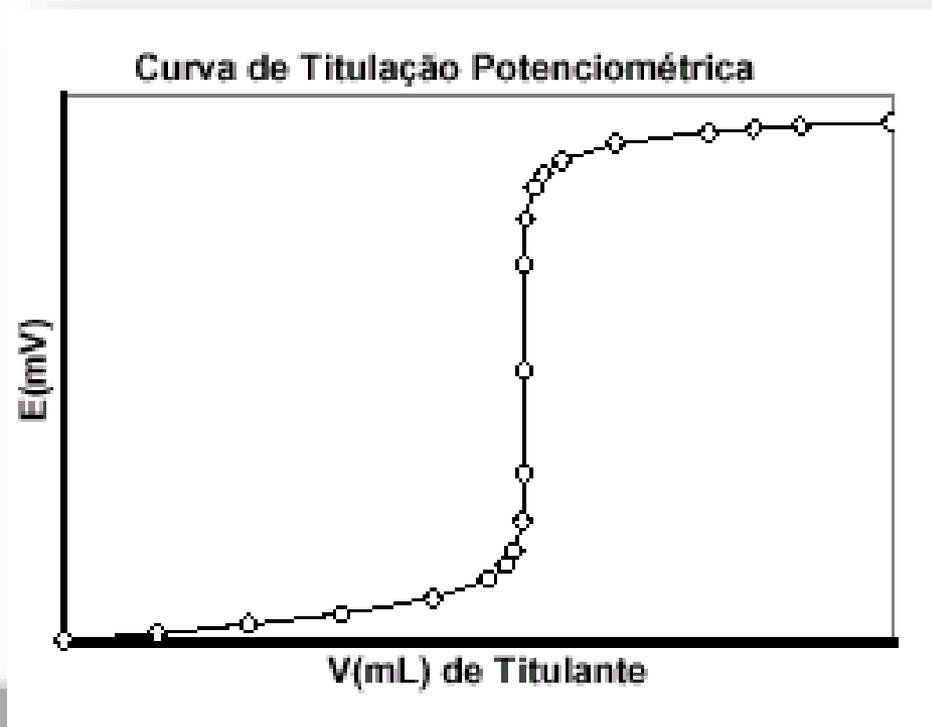
## ◎ TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA

- Utilização da medida do potencial de um eletrodo indicador para determinar o ponto de equivalência de uma titulação
- Método muito mais exato e preciso que a utilização de indicadores visuais

# Potenciometria

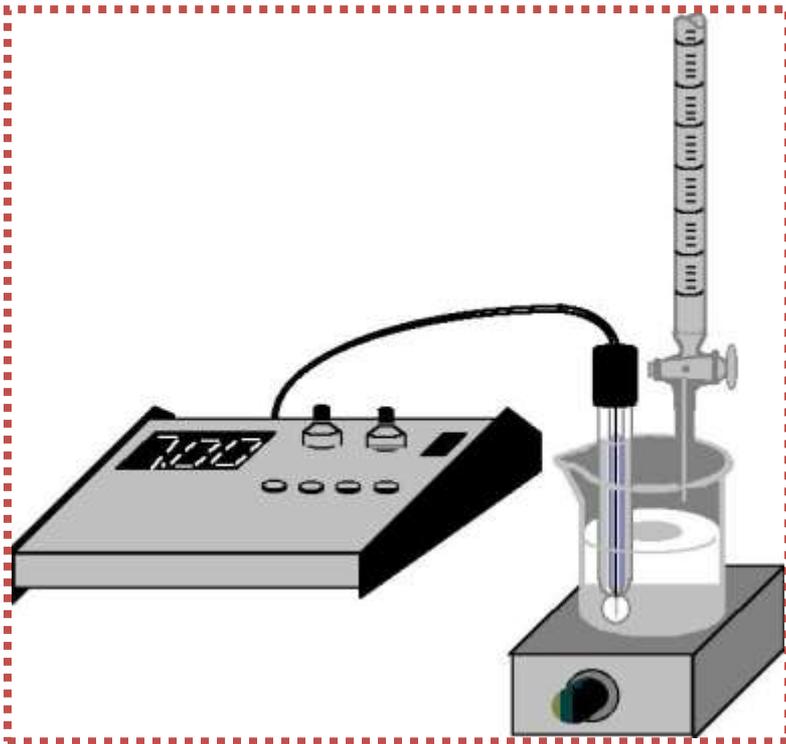
## ◉ DETERMINAÇÃO DO PONTO FINAL

- Gráfico direto do potencial em função do volume de titulante

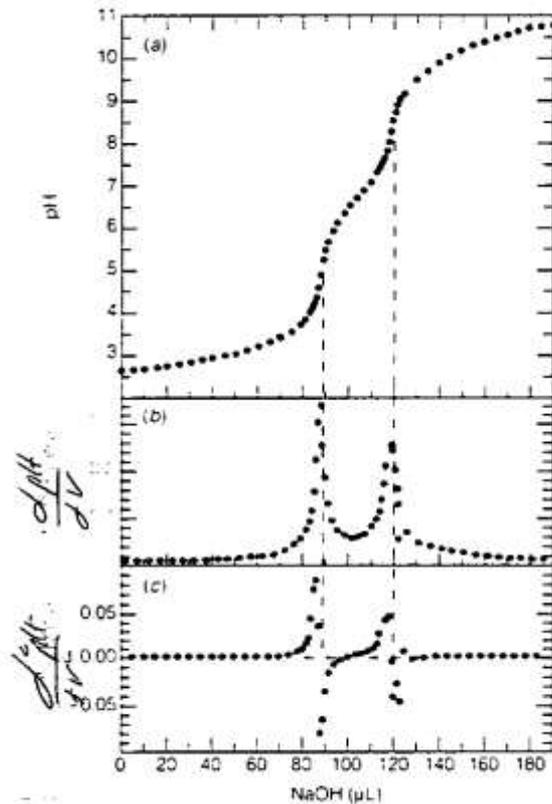


# Potenciometria

- ◎ **POTENCIOMETRIA DIRETA**
- ◎ **MÉTODO ADIÇÃO PADRÃO**



# Potenciometria



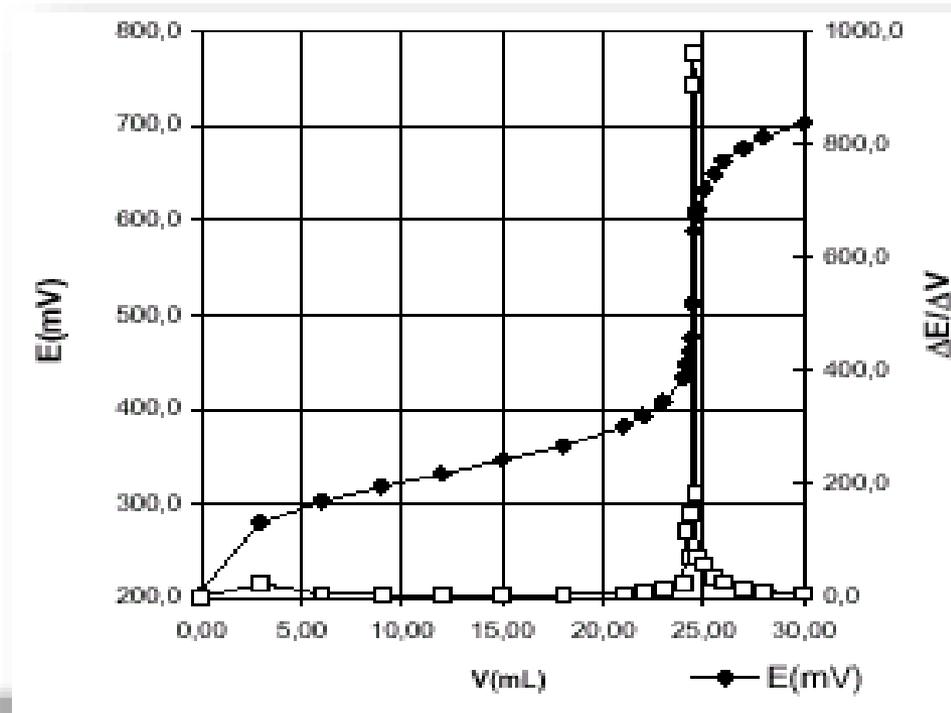
**TABLE 12-3** Computation of first and second derivatives for a titration curve

μL NaOH	pH	First derivative		Second derivative	
		μL	$\frac{\Delta \text{pH}}{\Delta \mu\text{L}}$	μL	$\frac{\Delta(\Delta \text{pH} / \Delta \mu\text{L})}{\Delta \mu\text{L}}$
85.0	4.245				
86.0	4.400	85.5	0.155	86.0	0.0710
87.0	4.626	86.5	0.226	87.0	0.0810
88.0	4.933	87.5	0.307	88.0	0.0330
89.0	5.273	88.5	0.340	89.0	-0.0830
90.0	5.530	89.5	0.257	90.0	-0.0680
91.0	5.719	90.5	0.189	91.25	-0.0390
93.0	5.980	92.0	0.130		

# Potenciometria

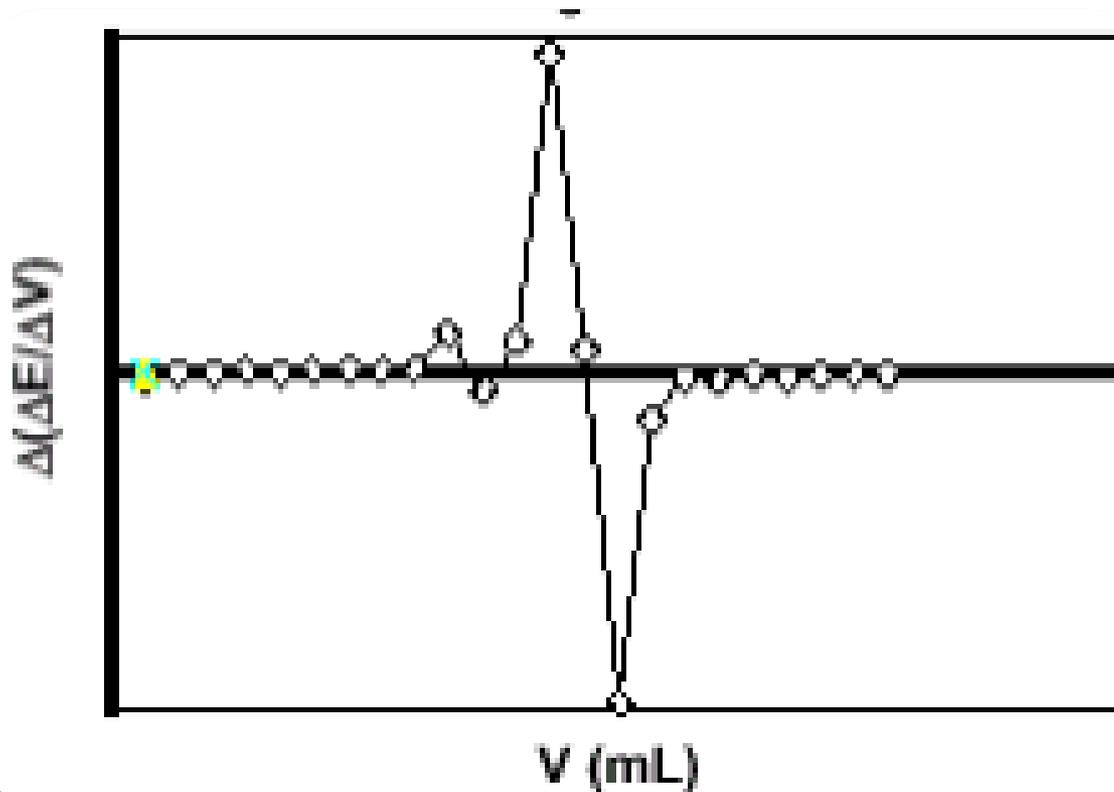
## ◉ DETERMINAÇÃO DO PONTO FINAL

- Calcular a variação do potencial por unidade de titulante  $\Delta E/\Delta V$



# Potenciometria

- ◉ **DETERMINAÇÃO DO PONTO FINAL**
  - **Segunda derivada**



# Potenciometria

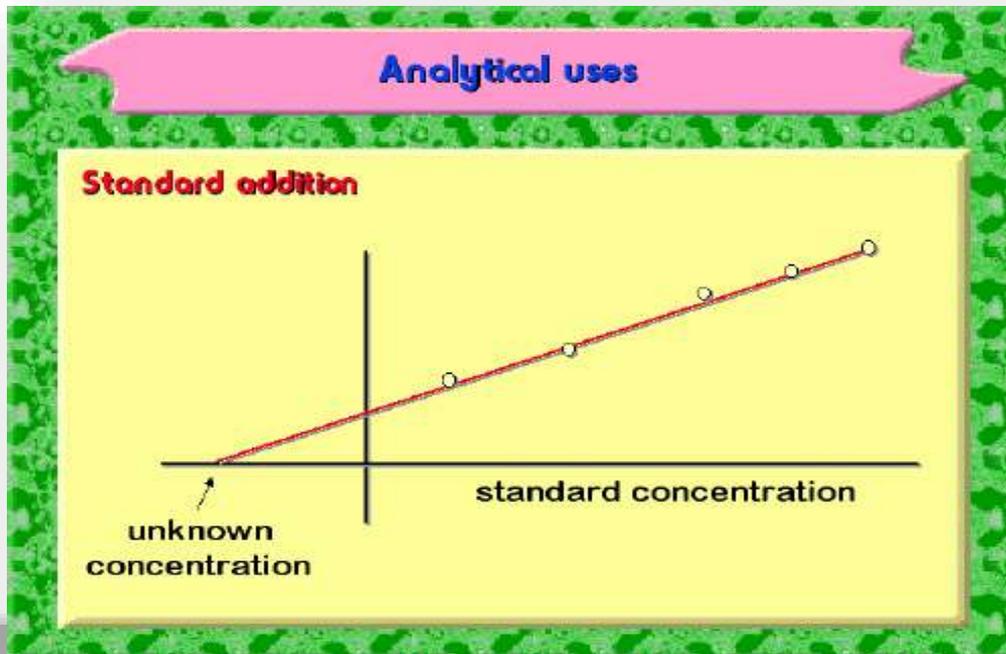
## ○ TITULAÇÕES DE NEUTRALIZAÇÃO

- Usa-se quando a amostra é corada ou turva
- O ponto de equivalência se dá no volume exato em que as quantidades equivalente de um ácido e de uma base reagem
- Acompanha a variação da espécie iônica envolvida na reação
- $E_{obs} = E_{ind} - E_{ref}$  e  $E_{obs}$  (+) quando  $E_{ind} > E_{ref}$  e (-) quando  $E_{ind} < E_{ref}$
- Titulação de solução ácidas ou básicas:
- -solução padrão: NaOH
- -Ácidos clorídrico, acético (vinagre comercial) ou fosfórico

# Potenciometria

## ○ MÉTODO DA ADIÇÃO PADRÃO

- Mede-se uma série de soluções padrão, para a construção de uma curva de calibração



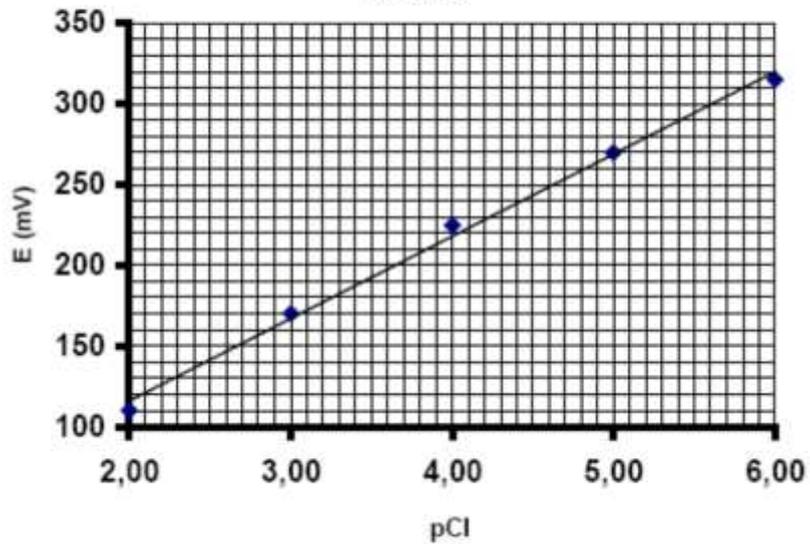
A equação linear do método  
 $Y = b_0 + b_1 \times X$

Fica:  $E(\text{V ou mV}) = b_0 + b_1 \times \text{Log} [\text{analito}]$

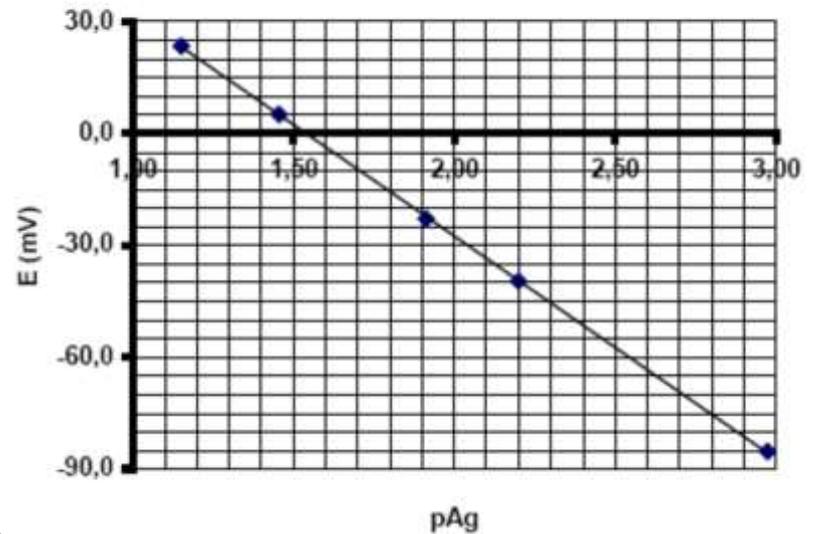
Onde o coeficiente de correlação de Pearson ( $r$ ) será negativo

# Potenciometria

Curva de Calibração do Eletrodo de Cloreto

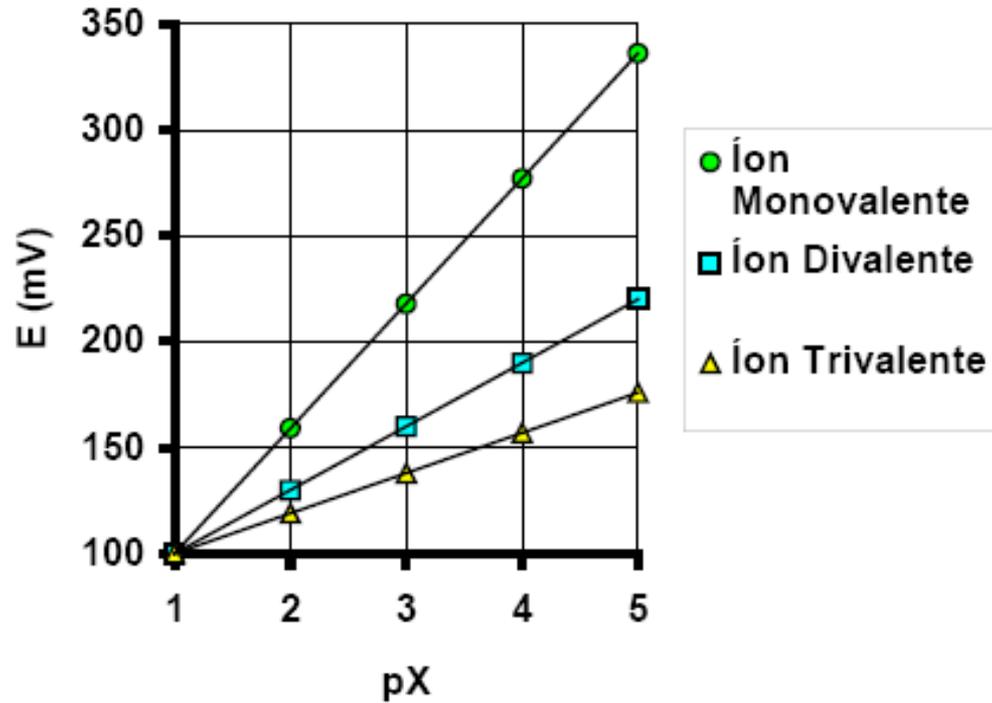


Curva de Calibração do Eletrodo de Prata



# Potenciometria

Curvas de Calibração  
Íons Mono-, Di- e Trivalentes



# Potenciometria

$$E_A = \text{const.} - 59,2\text{mV} \times \text{Log} [\text{analito}]_A$$

$$E_{A+P} = \text{const.} - 59,2\text{mV} \times \text{Log} [\text{analito}]_{A+P}$$

Equação:

$$\frac{E_A - E_{A+P}}{59,2\text{mV}} = -\text{Log} \frac{(X \times V_{A+P})}{(X + C_P \times V_A)}$$

# Potenciometria

ARTIGO

---

## MÉTODO POTENCIOMÉTRICO PARA DETERMINAÇÃO DE COBRE EM CACHAÇA

---

Ivo L. Küchler\* e Fernando Antônio M. Silva

Instituto de Química - Universidade Federal Fluminense - 24020-150 - Niterói - RJ

Recebido em 5/5/98; aceito em 3/9/98

---

**POTENTIOMETRIC METHOD FOR COPPER DETERMINATION IN SUGARCANE SPIRIT.** 'Cachaça' is the Brazilian name for the spirit obtained from sugarcane. According to Brazilian regulations, it may be sold raw or with addition of sugar and may contain up to 5 mg/L of copper. Copper in "cachaça" was determined by titration with EDTA, using a homemade copper membrane electrode for end-point detection. It was found a pooled standard deviation of 0,057 mg/L and there was no significant difference between the results obtained by the potentiometric method and by flame atomic absorption spectrometry with standard addition. Among the 21 'cachaça' samples from 16 different brands analyzed, three overpassed the legal copper limit. For its characteristics of accuracy, precision, and speed, the potentiometric method may be employed advantageously in routine analysis, specially when low cost is a major concern.

**Keywords:** copper electrode; EDTA titration; sugarcane spirit.

Palavras-chave: cobre; eletrodo; EDTA; titulação; análise potenciométrica

Abstract

Abstract

## Transporte de carga em materiais

- Um material apresenta condutividade elétrica quando possuir partículas carregadas que podem se mover livremente através do material

### SÓLIDOS

- Condutores – elétrons
- Semicondutores – elétrons e lacunas
- Isolantes – não há transporte (significativo)

1ª classe

### SOLUÇÕES CONDUTORAS

Íons carregados  
negativamente e positivamente

$\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$

$\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$

2ª classe

# Conductimetria

- ◎ **ANÁLISE BASEADA NA CONDUTÂNCIA ELETROLÍTICA DE SOLUÇÕES**
- ◎ ***DIRETA***: determinação da concentração de uma solução eletrolítica através de uma única medida da condutância, que é limitada face ao caráter não-seletivo dessa propriedade
- ◎ ***MEDIDAS RELATIVAS***: TITULAÇÃO CONDUTOMÉTRICA
  - *Se fundamenta na medida da condutância do eletrólito de interesse, enquanto um de seus íons, pela titulação, é substituído por outro de condutividade diferente*

## Condutimetria

- O termo **CONDUTOMÉTRICO** é adotado para procedimentos de titulação, e o **CONDUTIMÉTRICO** para medidas não titulativas. O conjunto é denominado **CONDUTIMETRIA**

# Conduímetria

## RESISTÊNCIA E CONDUTÂNCIA EM SOLUÇÕES ELETROLÍTICAS

$$R = \rho \cdot d/A$$

- $R =$  resistência (ohm)
- $\rho =$  constante de proporcionalidade (ohm.cm)
- $d =$  distância entre as placas (cm)
- $A =$  área da seção reta dos eletrodos (cm<sup>2</sup>)

$$L = 1/R$$

- $L =$  Condutância

# Conduțimetria

- Combinando-se as expressões da resistênãia R e da condutância L, tem-se:

$$L = A/\rho \cdot d$$

- O inverso da resistênãia específica,  $1/\rho$ , é denominado condutância específica K, expressa em Siemens ( $S \cdot cm^{-1}$ ).

$$L = K \cdot A/d$$

A condutância específica representa a condutância do centímetro cúbico de solução eletrolítica contida entre os dois eletrodos afastados entre si de 1 cm e área de 1  $cm^2$ . Neste caso,  $L = K$ , e a condutância específica é chamada simplesmente, de CONDUTÂNCIA

# Condutimetria

- A condutância específica de soluções diluídas de eletrólitos tipicamente fortes é função da **concentração** e depende da **temperatura**. Em soluções eletrolíticas concentradas, a condutância diminui devido ao aumento das atrações inter-iônicas.
- A medida da condutividade de uma solução aquosa é dada como condutividade equivalente,  $\Lambda$ , que é a condutividade por unidade de concentração. Quando a concentração tende a zero,  $\Lambda$  tende a uma constante denominada **condutividade molar limite  $\Lambda_0$**

Compostos orgânicos  
NÃO são bons  
condutores

Compostos  
inorgânicos são  
geralmente bons  
condutores

# Condutimetria

Cátion	$\lambda_0^+$	Cátion	$\lambda_0^+$	ânion	$\lambda_0^-$	ânion	$\lambda_0^-$
<b>H<sup>+</sup></b>	<b>349,8</b>	$\frac{1}{2}\text{Ba}^{2+}$	64,0	<b>OH</b>	<b>198</b>	$\text{HCO}_3^-$	44,5
Li <sup>+</sup>	38,7	$\frac{1}{2}\text{Fe}^{2+}$	54,0	F <sup>-</sup>	55,0	$\frac{1}{2}\text{CO}_3^{2-}$	70,0
Na <sup>+</sup>	50,1	$\frac{1}{2}\text{Cu}^{2+}$	54,0	Cl <sup>-</sup>	76,3	$\frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}$	79,8
K <sup>+</sup>	73,5	$\frac{1}{2}\text{Pb}^{2+}$	73,0	Br <sup>-</sup>	78,4	$\frac{1}{2}\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	70,0
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	73,4	$\frac{1}{3}\text{Fe}^{3+}$	68,0	I <sup>-</sup>	76,8	$\frac{1}{3}\text{PO}_4^{3-}$	80,0
$\frac{1}{2}\text{Ca}^{2+}$	59,5	$\frac{1}{3}\text{La}^{3+}$	69,6	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	71,4	$\frac{1}{3}\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	<b>101,0</b>
$\frac{1}{2}\text{Sr}^{2+}$	59,4	$\frac{1}{3}\text{Ce}^{3+}$	70,0	IO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	55,0	$\frac{1}{4}\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	<b>110,0</b>

## ◎ CÉLULAS PARA MEDIDAS DE CONDUTÂNCIA

**$d/A = \text{constante de célula } (\theta)$**

- **CÉLULAS COM  $\theta \geq 1 \text{ cm}^{-1}$  são empregadas para soluções com condutância elevada**
- **CÉLULAS COM  $\theta \leq 1 \text{ cm}^{-1}$  para as que apresentam baixa condutância**

**PLACAS RECOBERTAS COM NEGRO DE PLATINA, PARALELAS E NA POSIÇÃO VERTICAL**

- ◇ **Diminui o efeito da polarização e impede adsorção de gases**
- ◇ **Evita disposições superficiais e eventuais danos no recobrimento**

# Condutimetria

## ◉ TEMPERATURA

- O valor da condutância aumenta de 1 a 2% para cada grau de temperatura
- Na prática...

$$\theta = K / L$$

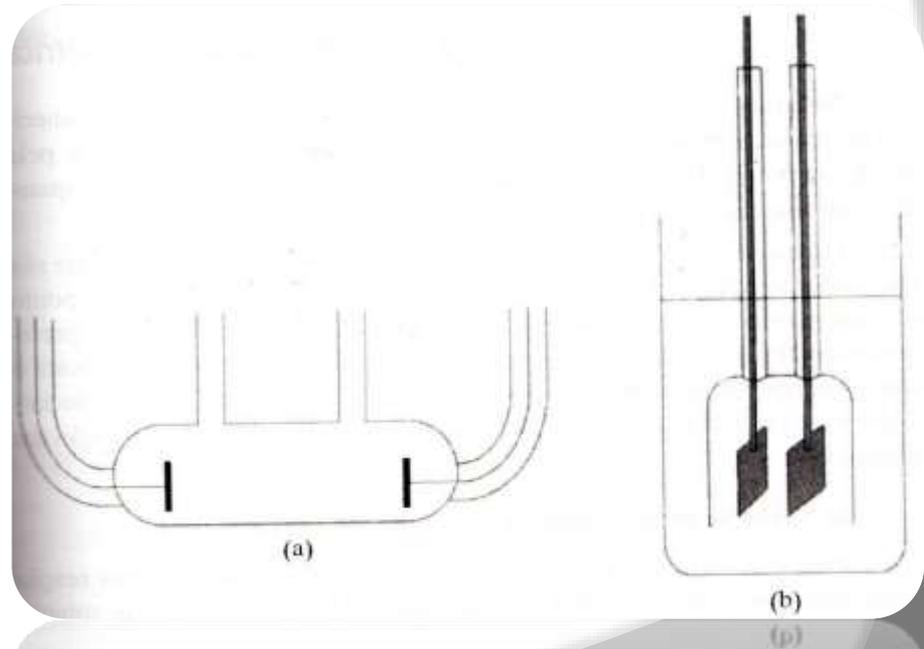
## ◉ CLORETO DE POTÁSSIO, KCl

KCl (N)	0 °C	10 °C	18 °C	20 °C	25 °C
1	0,06541	0,09319	0,09822	0,10207	0,11180
0,1	0,00715	0,00933	0,01119	0,01167	0,01288
0,001	0,000776	0,001020	0,001225	0,001278	0,001413

# Condutimetria

## TIPOS DE CÉLULAS DE CONDUTIVIDADE

- (a) de fluxo
- (b) de imersão



# Condutimetria

## ◎ CLASSIFICAÇÃO DA CONDUTIMETRIA

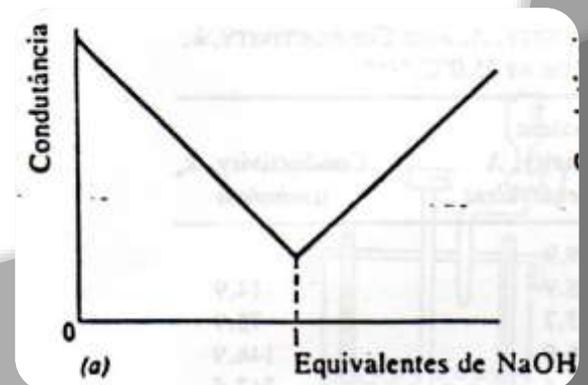
- **Medição direta da condutividade da solução, utilizando um condutímetro**
  - **Alguns exemplos de condutividade**

Amostra	K ( $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ )
Água destilada	0,5-3
Água potável	50-1500
Efluentes industriais	$\sim 10^4$

**Em águas naturais, a condutividade é resultante principalmente da presença de íons  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^-$  e  $\text{Cl}^-$ .**

## ○ TITULAÇÃO CONDUTOMÉTRICA

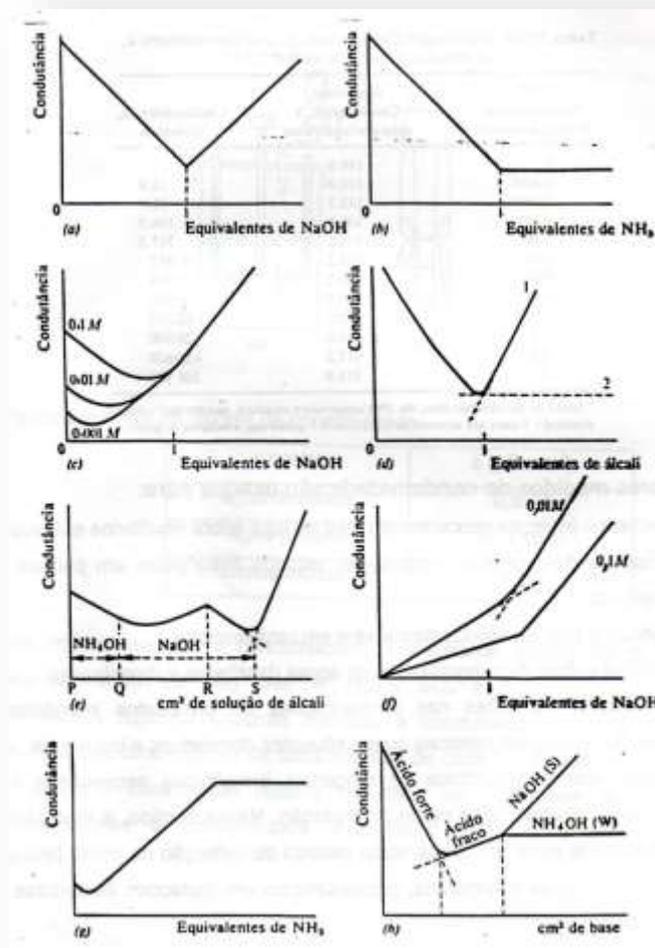
- Na titulação condutométrica, adições de volume sucessivos e conhecidos de titulante provoca variação linear de condutância da solução que pela sua descontinuidade, nas proximidades do ponto de equivalência, indicará quando a substituição for completa



# Conductimetria

## TIPOS DE CURVAS

- Em titulações condutométricas, as curvas podem apresentar diversas formas, devido à variação na condutividade depender das características de cada tipo de íon (concentração, carga, mobilidade, etc...)



## ◎ TIPOS DE TITULAÇÃO

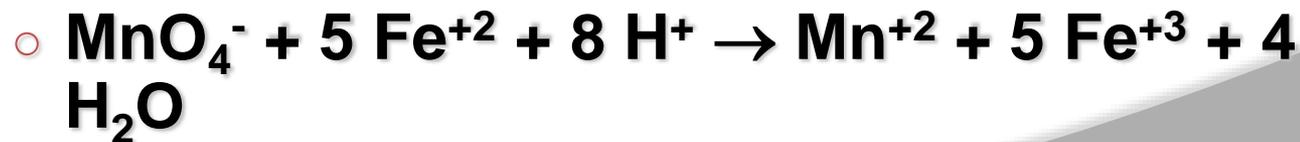
- **Titulação de Neutralização (*vantajoso*)**



- **Titulação de precipitação (*satisfatório*)**



- **Titulações de óxido-redução e de formação de complexos (*aplicação limitada*)**



## ○ TITULAÇÕES ENVOLVENDO ÁCIDOS FORTES E BASES FORTES

- A Titulação de ácidos fortes com bases fortes e de bases fortes com ácidos fortes se constitui na **condição mais favorável em conduíimétrie**
- Isto ocorre devido às grandes diferenças de condutividade dos íons  $H^+$  e  $OH^-$  com relação a todos os demais íons
  - **PARA ILUSTRAR ESTE ASPECTO, AS SEGUINTEs CONDIÇÕES SERÃO CONSIDERADAS...**

# Conductimetria

○ **Consideremos a titulação condutométrica de 25,0 mL de HCl 1,0 M com uma solução de NaOH 1,00 M**

• **A condutividade equivalente antes de iniciar a titulação será:**

○  $H^+ = 349,8$

○  $Cl^- = \frac{76,3}{1}$

**Início 426,1 Siemens**

**IMPORTANTE:** Por facilidade, nestes cálculos estaremos utilizando dados obtidos a “diluição infinita”, condição irreal para  $1 \text{ mol.L}^{-1}$

**Ao adicionar NaOH, consome-se  $H^+$ , o íon com a maior condutividade equivalente, o que faz com que a condutividade da solução caia**

# Conductimetria

- Após a adição de 25 mL de NaOH, todo HCl foi neutralizado. A solução resultante contém 0,5 M de Na<sup>+</sup> e 0,5 M de Cl<sup>-</sup>
- A condutividade equivalente pode ser calculada por:
  - $\frac{50,1}{2} + \frac{76,3}{2} = \frac{126,4}{2} = 63,2$  Siemens
  - Continuando a titulação, após a adição de mais 25 mL de NaOH (V total = 75 mL) teremos:
    - 0,33 M de Na<sup>+</sup> Cl<sup>-</sup>
    - 0,33 M de Na<sup>+</sup> OH<sup>-</sup>

# Conductimetria

## ○ Calculando as condutividades equivalentes nesta situação teremos:

- $\text{Na}^+ = 50,1 * 0,67\text{M} = 33,57$

- $\text{Cl}^- = 76,3 * 0,33\text{M} = 25,18$

- $\text{OH}^- = 198 * 0,33\text{M} = 65,34$

- **TOTAL = 124,09 SIEMENS**

## • CONSIDEREMOS AGORA A TITULAÇÃO CONDUTOMÉTRICA INVERSA...

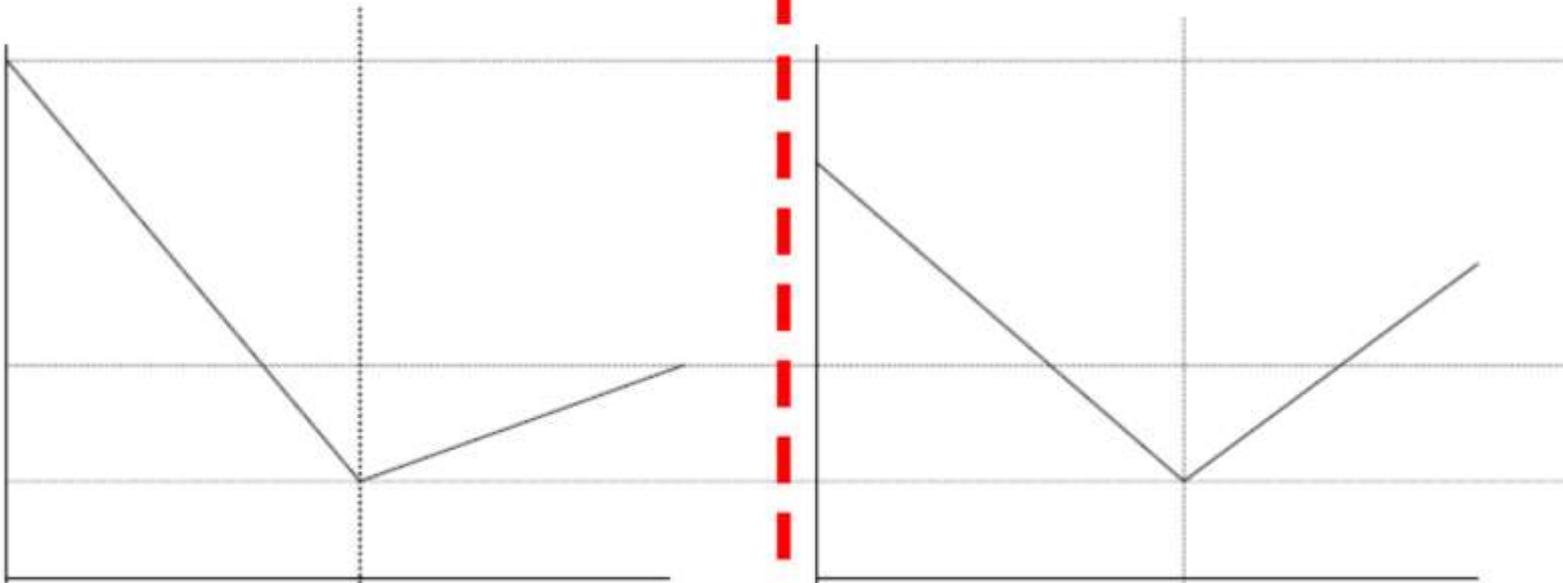
- Envolvendo 25,0 mL de NaOH 1,00 M, titulada com uma solução de HCl 1,00 M

# Condutimetria

- A condutividade equivalente de uma solução 1,00 M de NaOH pode ser facilmente calculada e corresponde a:
  - $50,1 + 198 = 248,1$  SIEMENS
- Após a adição de 25 mL de HCl 1,00 M, a condutividade corresponderá a: **63,2 SIEMENS**
- Após a adição de 50 mL de HCl teremos:
  - $\text{Na}^+ = 50,1 * 0,33 = 16,53$
  - $\text{Cl}^- = 76,3 * 0,67 = 51,12$
  - $\text{H}^+ = 349,8 * 0,33 = 115,43$
  - **TOTAL = 183,08 SIEMENS**

# Conduțimetria

- **Titulação de ácido por base** | **Titulação de base por ácido**



# Conductimetria

- ⊙ **A variação da CONDUTIVIDADE torna-se menor à medida que a concentração do ácido e da base diminuem**
- ⊙ **Assim, em uma titulação envolvendo HCl e NaOH, ambos 0,1 mol/L, a condutividade inicial seria igual a 42,61 Siemens e decairá para 6,32 Siemens quando atingir a neutralidade**
- ⊙ **Diminuindo para concentrações de 0,01 mol/L, o valor seria 4,261 siemens e 0,632 siemens**
- ⊙ **Diminuindo para concentrações de 0,001 mol/L, o valor seria 0,4261 e 0,0632 siemens...**

## Condutimetria

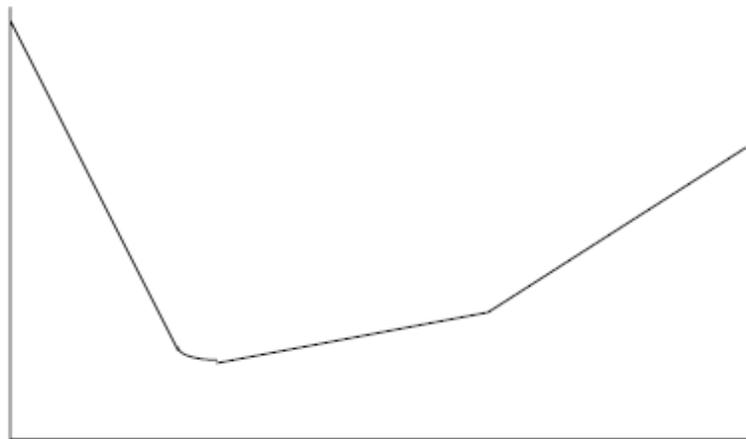
- ⦿ **Na prática, é possível titular ácidos fortes até  $10^{-5}$  mol/L. Abaixo desta concentração, a contribuição da protonação da água já se torna muito significativa**
- ⦿ **É importante lembrar que na faixa menor de concentração, a contribuição de impurezas da água e principalmente o gás carbônico dissolvido podem levar a erros bem significativos**

## Conduțimetria

- ❑ **E A TITULAÇÃO DE ÁCIDOS FRACOS COM BASES FORTES???**
- ❑ **BASES FRACAS COM ÁCIDOS FORTES???**
- ❑ **BASES OU ÁCIDOS MUITO FRACOS, COM ÁCIDOS OU BASES FORTES???**
- ❑ **ÁCIDOS OU BASES FRACAS, COM BASES OU ÁCIDOS FORTES???**

**PESQUISAR!**

- **TITULAÇÃO DE MISTURAS DE ÁCIDOS FORTES E FRACOS OU DE BASES FORTES E FRACAS**
  - **Estas misturas devem ser tituladas com ácidos ou bases fortes**
  - **O perfil típico da titulação é o seguinte:**



# Conductimetria

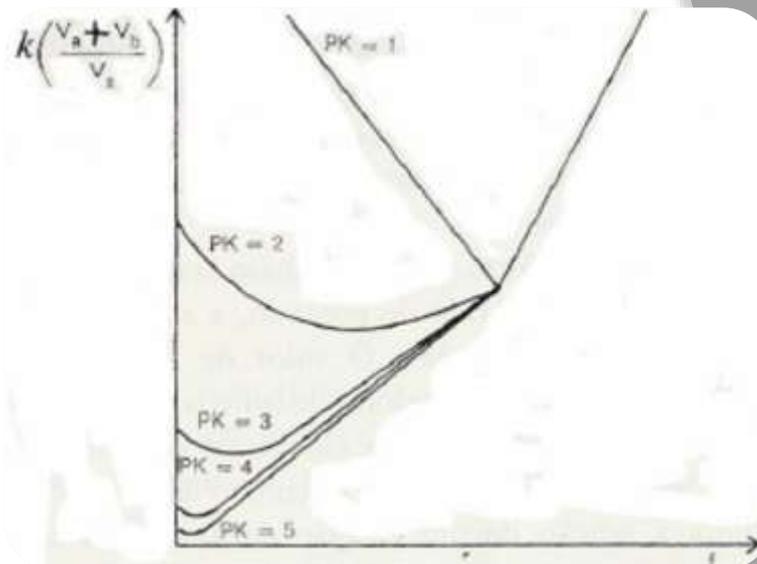
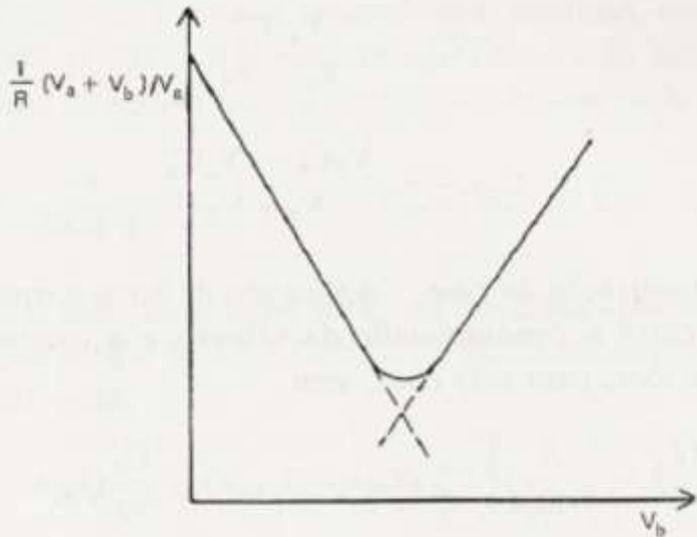
- ⦿ **Na primeira etapa tem-se a reação do ácido forte com a base forte. Estamos trocando  $H^+$  por  $Na^+$**
- ⦿ **Ao terminar o ácido forte (primeiro ramo da curva), inicia-se a neutralização do ácido fraco**
- ⦿ **A curvatura observada no final da primeira etapa e no início da segunda, deve-se ao  $H^+$  proveniente da dissociação do ácido fraco**
- ⦿ **O segundo ramo da curva é ascendente porque estamos formando sal da base fraca**
- ⦿ **Terminada a base fraca, no terceiro ramo verifica-se um aumento acentuado da condutividade, devido ao  $OH^-$  que está agora sobrando**

# Conduțimetria

- **Para facilitar a observação dos pontos estequiométricos das titulações, deve-se registrar, durante a titulação, as leituras em um gráfico de condutância corrigida contra volume do titulante**
  - **A condutância corrigida é obtida pela multiplicação da condutância pelo fator  $(V+v)/V$ , onde  $V$  é o volume inicial e  $v$  é o volume do titulante adicionado**

# Conduțimetria

## DETERMINAÇÃO DO PUNTO ESTEQUIOMÉTRICO



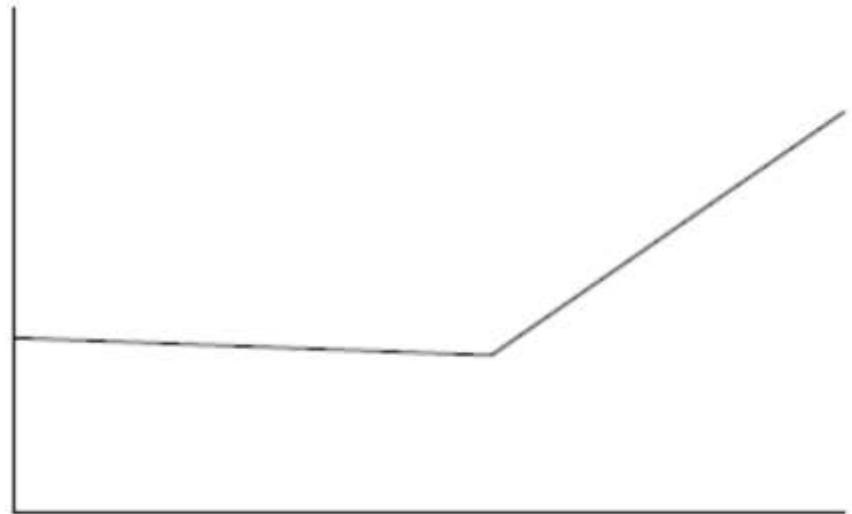
# Conduíimétrie

## ○ **TITULAÇÕES ENVOLVENDO PRECIPITAÇÕES**

- **Titulações que envolvam a formação de sais pouco solúveis podem ser monitoradas por conduíimétrie**
- **Um exemplo bem típico é a quantificação do cloreto, utilizando como titulante uma solução de nitrato de prata**
  - **Neste caso, ao adicionar nitrato de prata sobre uma solução de cloreto de sódio, precipitamos  $\text{AgNO}_3$ , restando em solução íons sódio e nitrato. Como o nitrato apresenta condutividade específica menor que o íon cloreto, o primeiro ramo da curva é descendente**

# Condutimetria

- **A figura apresenta a curva que seria obtida nesta titulação**
- **Na primeira etapa temos um pequeno decréscimo da condutividade e a seguir um aumento devido ao fato de todo o cloreto já ter sido precipitado e haver um excesso de  $\text{Ag}^+\text{NO}_3^-$  em solução**



# Conductimetria

## ● APLICAÇÕES

- Verificar o efeito da concentração total de íons sobre equilíbrios químicos, velocidades de processos corrosivos, estudos fisiológicos em plantas, animais, etc...
- Estimar o total de sólidos dissolvidos numa amostra
- Verificar o grau de mineralização de águas destiladas e deionizadas
- Determinar variações nas concentrações de compostos inorgânicos dissolvidos em águas minerais ou em efluentes domésticos e industriais
- Determinar a quantidade de reagentes inorgânicos necessários em reações de neutralização ou de precipitação. Nesse sentido, a medida de condutividade pode ser usada como método de detecção do ponto final de curvas de análise volumétrica, principalmente em titulações ácido-base e de precipitação

# Condutimetria

*Quim. Nova*, Vol. 31, No. 2, 349-352, 2008

## DETERMINAÇÃO CONDUTOMÉTRICA DE CAPTOPRIL EM FORMULAÇÕES FARMACÊUTICAS UTILIZANDO SULFATO DE COBRE(II) COMO TITULANTE

**Bruna Cláudia Lourenção, Luiz Humberto Marcolino-Junior e Orlando Fatibello-Filho\***

Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, CP 676, 13560-970 São Carlos - SP, Brasil

Recebido em 26/4/07; aceito em 16/7/07; publicado na web em 26/2/08

CONDUCTOMETRIC DETERMINATION OF CAPTOPRIL IN PHARMACEUTICAL FORMULATIONS USING COPPER(II) SULPHATE AS TITRANT. A simple and rapid conductometric method for captopril determination using copper(II) sulphate solution as titrant was developed. The method was based on the chemical reaction between captopril and Cu(II) ions yielding a precipitate. The conductance of the solution was monitored as a function of the added volume of titrant. The method was applied with success for captopril determination in three pharmaceutical formulations. The relative standard deviation for six successive measurements was smaller than 0.5%. Recovery values from three samples, ranging from 97.7 to 103%, were obtained.

Keywords: captopril; conductometric titration; copper (II).

Artigo