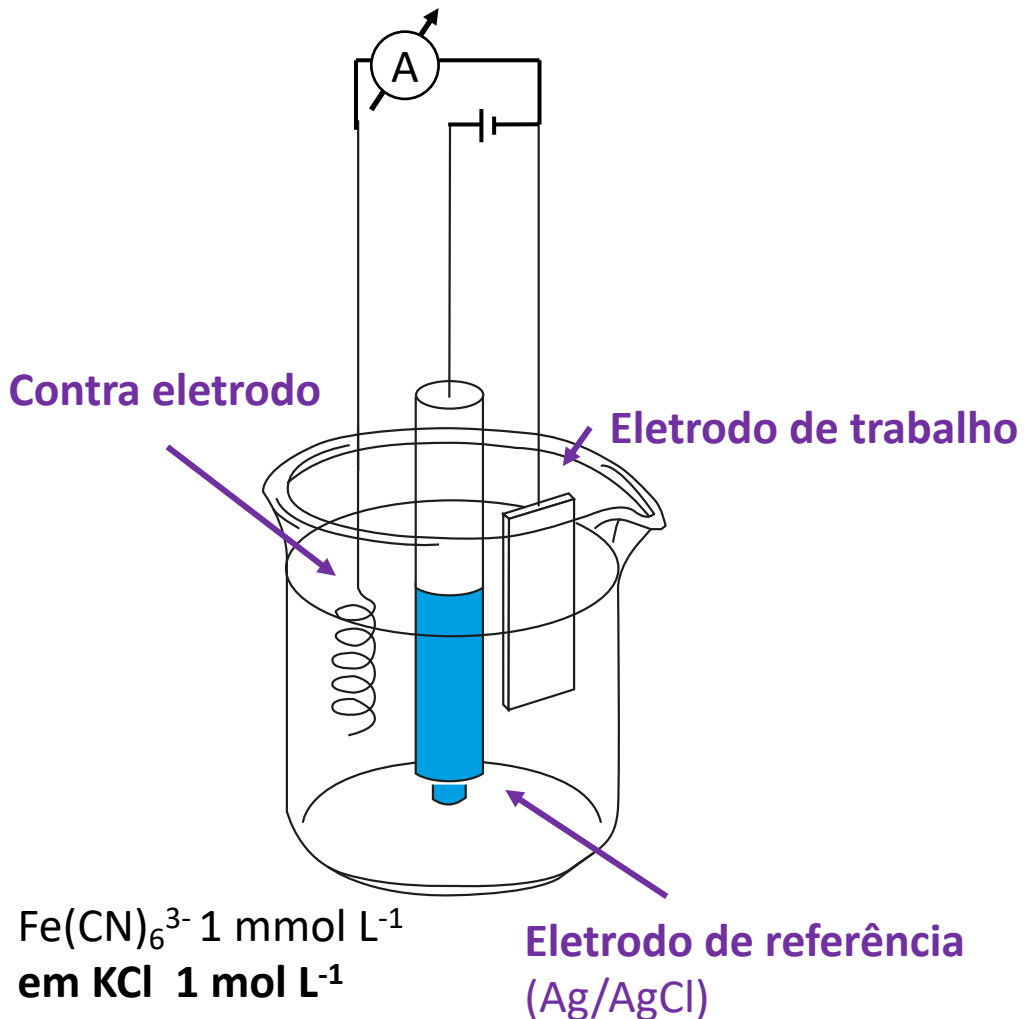


Biamperometria e Karl-Fisher

- Processos reversíveis e irreversíveis
- Célula de 2 eletrodos
- Titulação biamperométrica
- Biamperometria direta
- Titulação de Karl-Fisher

Processos eletroquímicos reversíveis

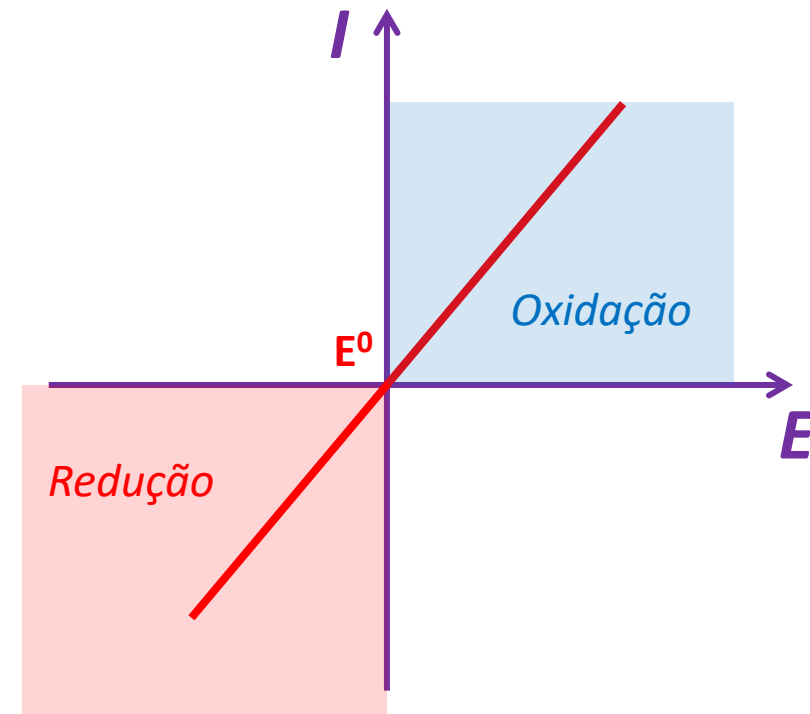
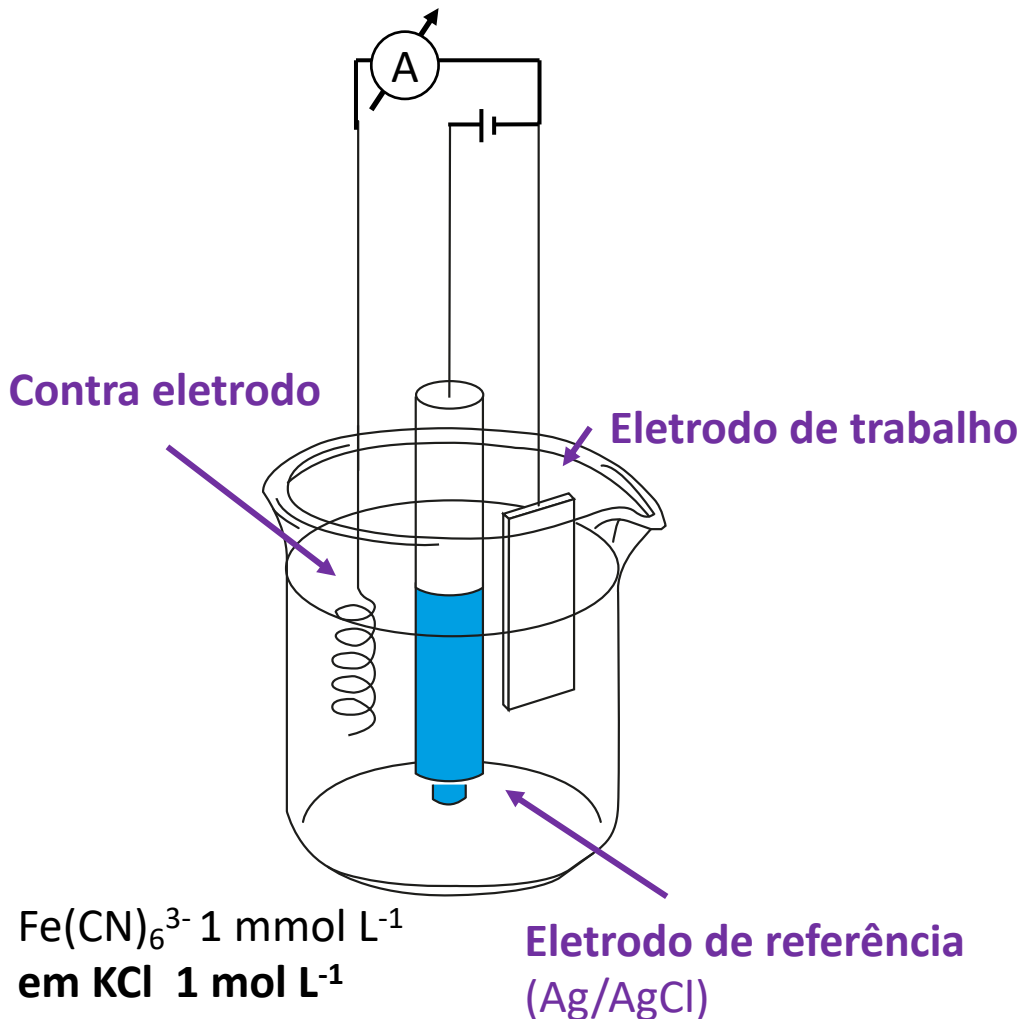
Em eletroquímica, processos reversíveis são aqueles cuja reação de transferência eletrônica é extremamente rápida, onde não ocorrem fenômenos de polarização por ativação. São processos que podem ser descritos pela equação de Nernst.



Potencial / V vs AgAgCl	$Fe(CN)_6^{3-}$ Concentração superficial / mM	$Fe(CN)_6^{4-}$ Concentração superficial / mM
-0.161	0.00001	0.99999
-0.102	0.0001	0.9999
-0.043	0.001	0.999
0.016	0.01	0.99
0.078	0.1	0.9

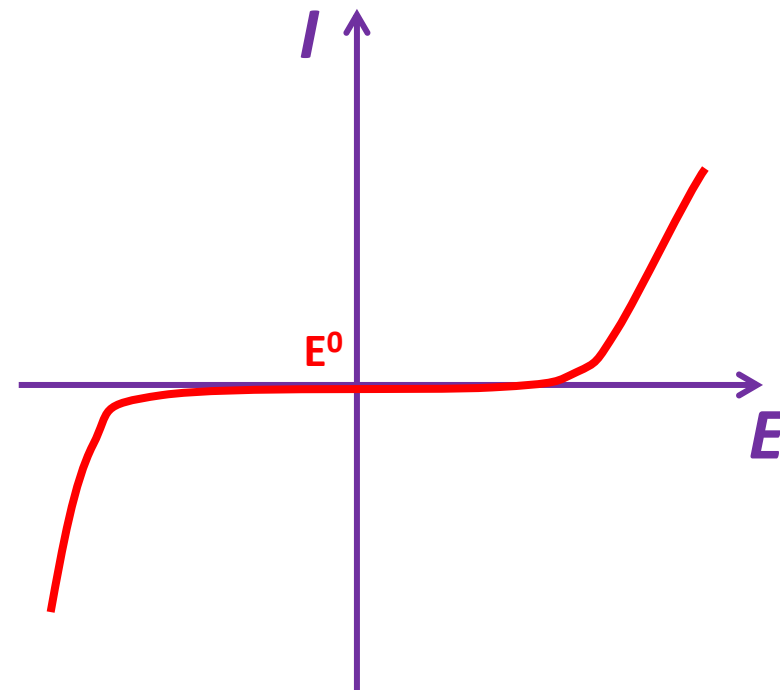
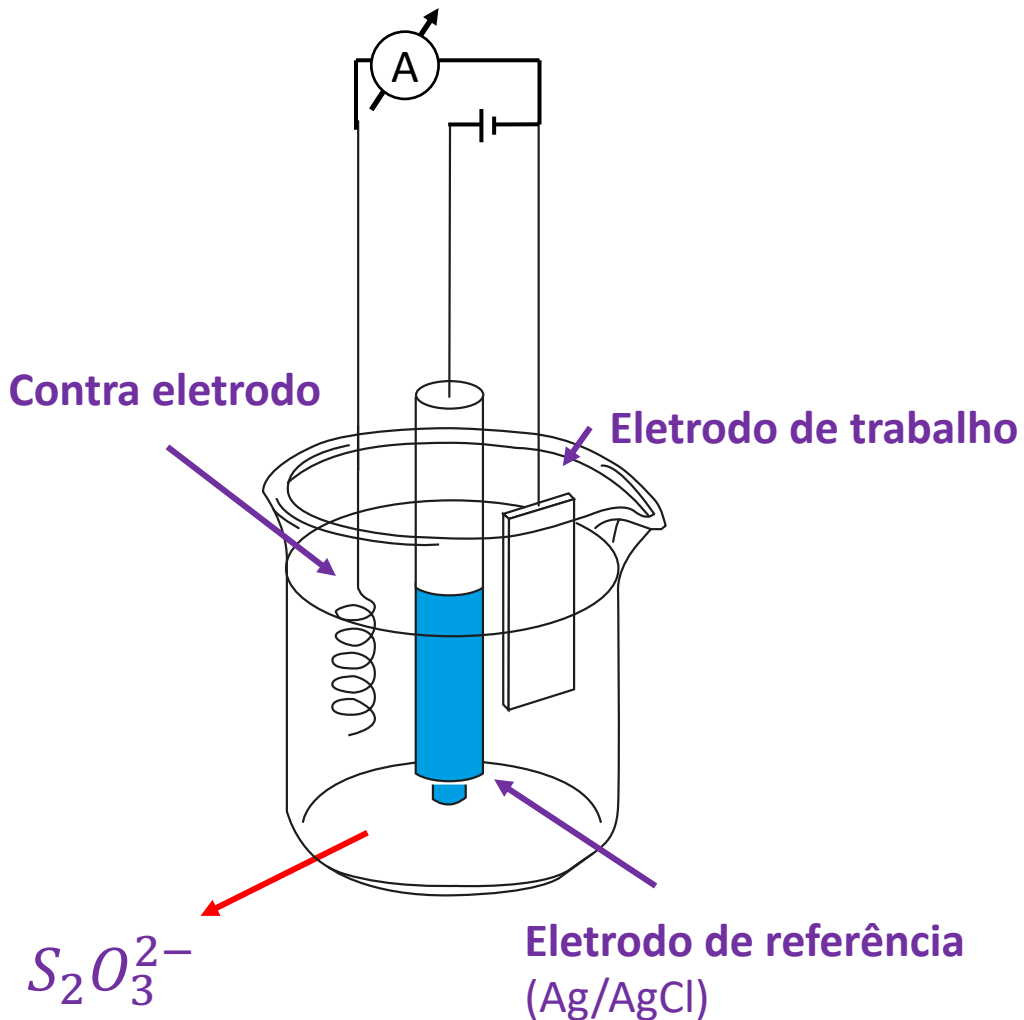
Processos eletroquímicos reversíveis

Na ausência de polarização por ativação, pequenos valores de potenciais aplicados no sistema levam a reações redox, ou seja, a passagem de corrente.



Processos eletroquímicos IRREVERSÍVEL

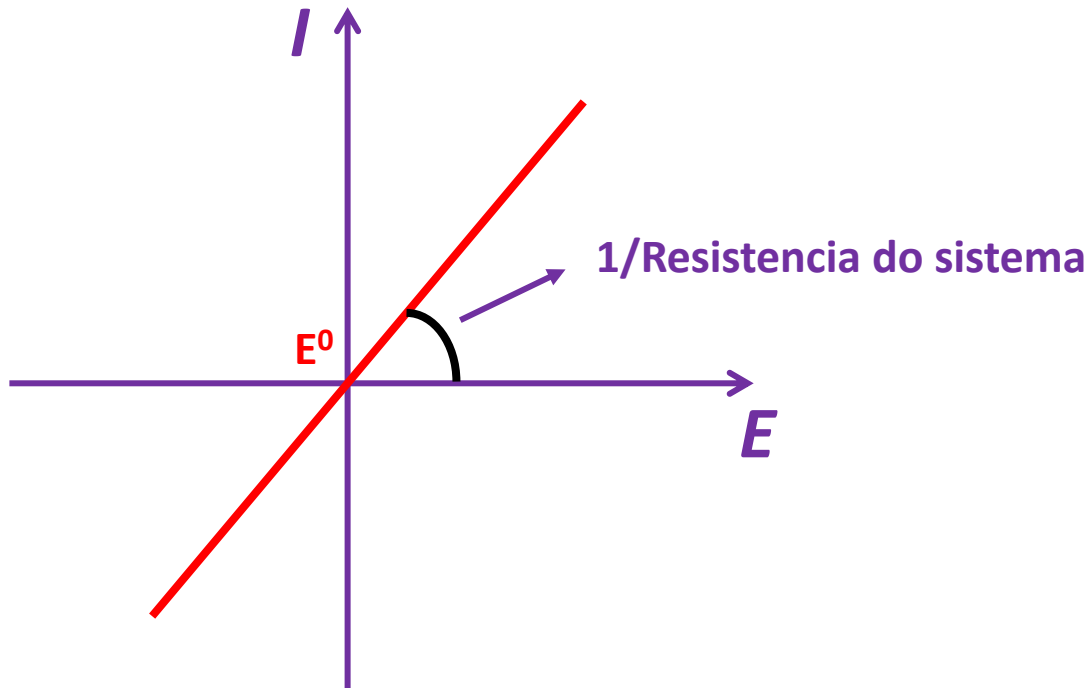
Processos de transferência eletrônica lentos, que possuem polarizações associadas (ex. ativação). A relação entre a concentração das espécies na superfície do eletrodo e o potencial aplicado **não** pode ser descrita pela equação de Nernst.



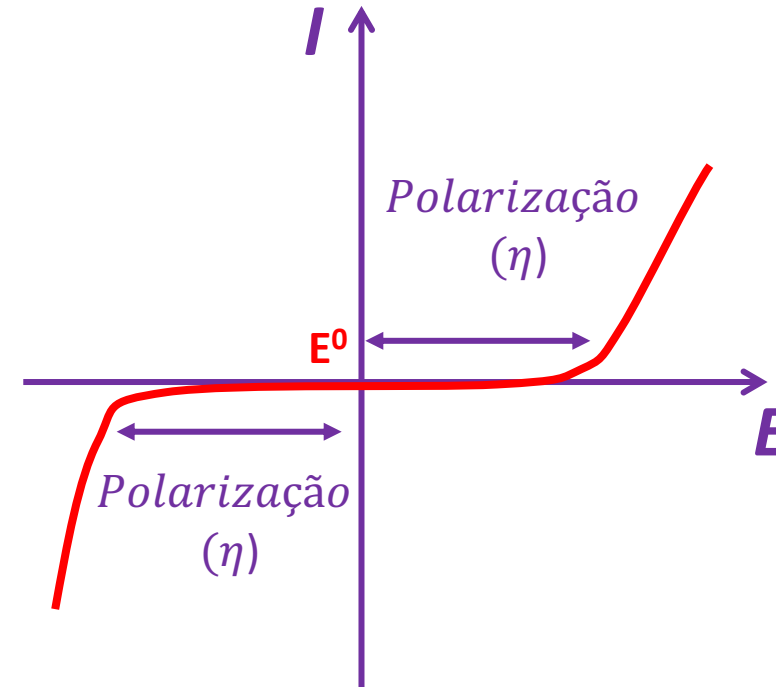
Processos eletroquímicos reversíveis e irreversíveis

Considerando apenas a polarização por queda ôhmica ($U = I \cdot R$)

Reversível



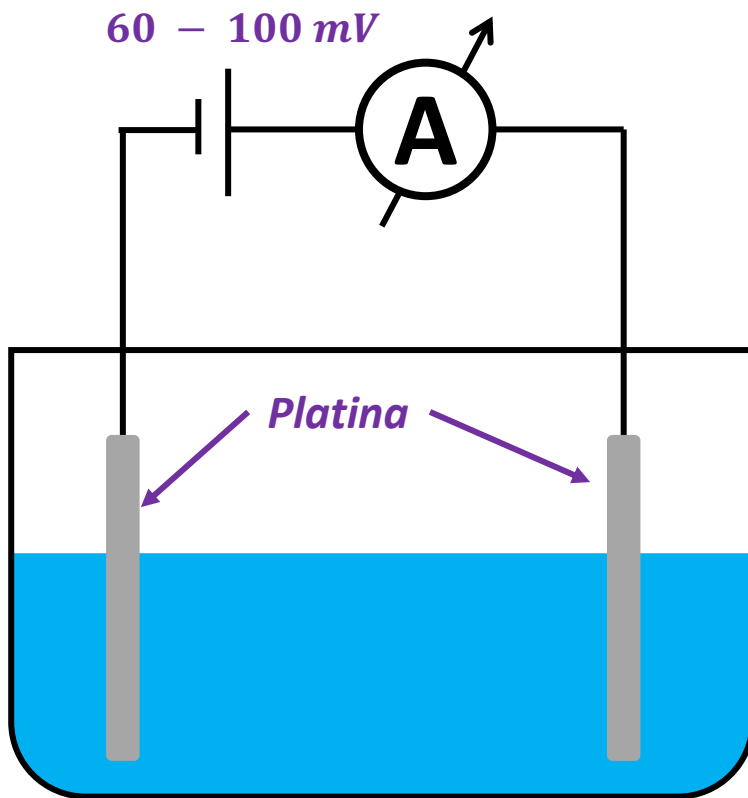
Irreversível



O que acontece com a corrente em cada um dos sistemas quando um pequeno potencial é aplicado?

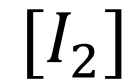
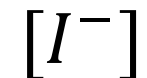
Biamperometria - sistema de 2 eletrodos

Instrumentação simplificada, consistindo de apenas 2 eletrodos metálicos, em geral platina, onde se aplica uma pequena diferença de potencial entre estes eletrodos e a corrente que flui entre os mesmos, caso uma reação redox ocorra, é medida.



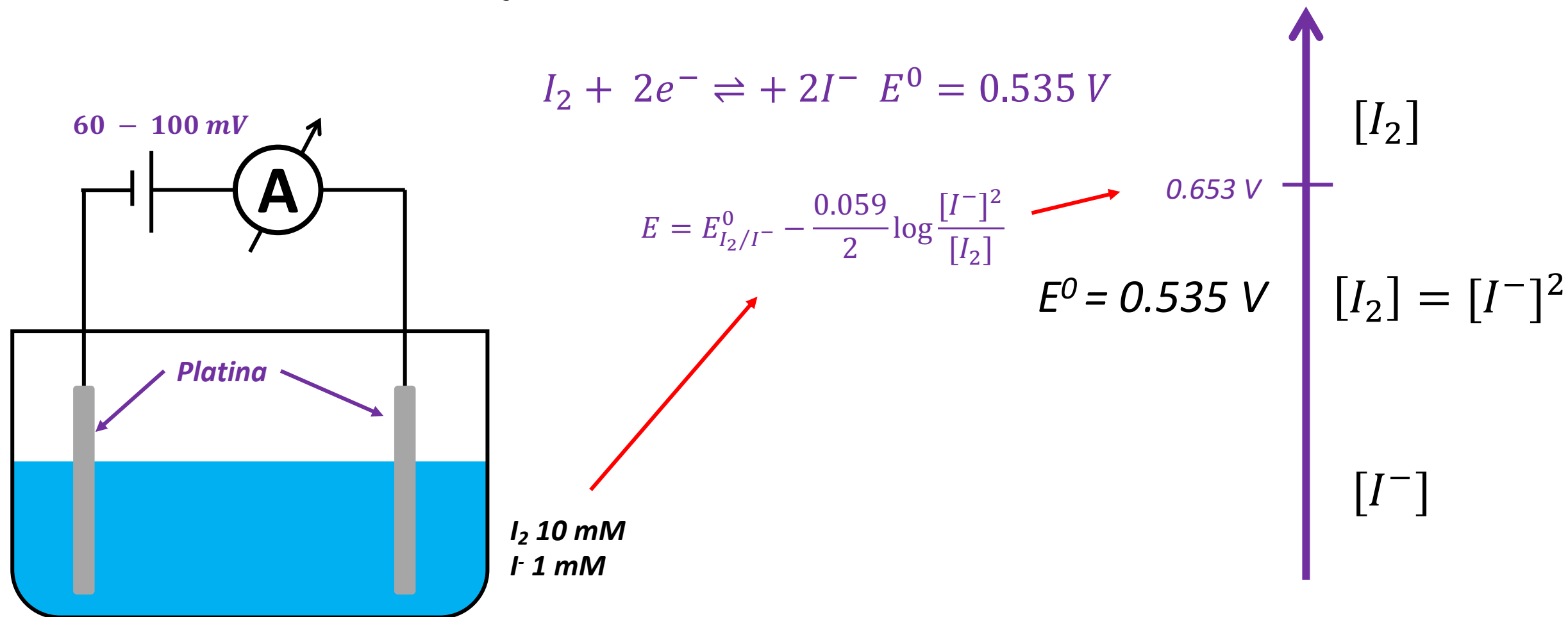
$$E^0 = 0.535 V$$

$$[I_2] = [I^-]^2$$



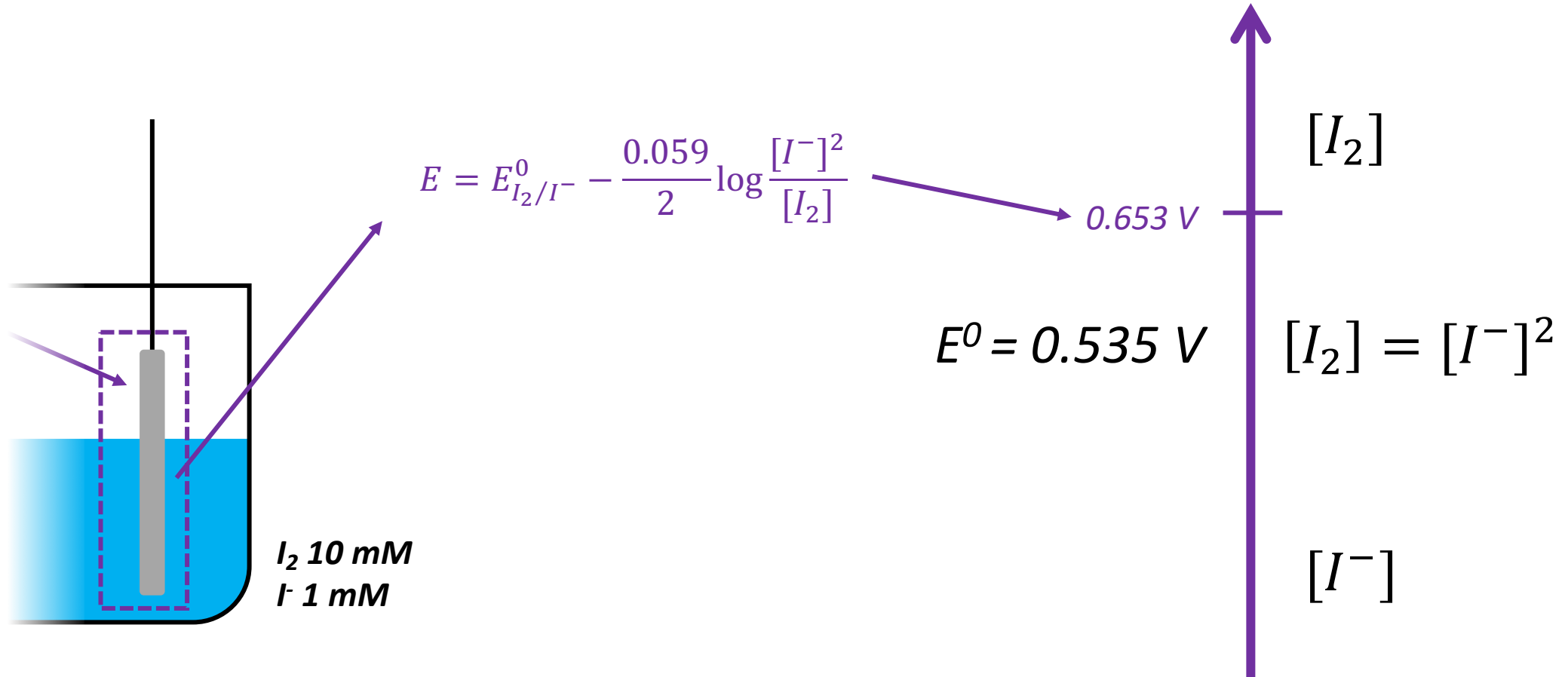
Biamperometria - sistema de 2 eletrodos

Instrumentação simplificada, consistindo de apenas 2 eletrodos metálicos, em geral platina, onde se aplica uma pequena diferença de potencial entre estes eletrodos e a corrente que flui entre os mesmos, caso uma reação redox ocorra, é medida.



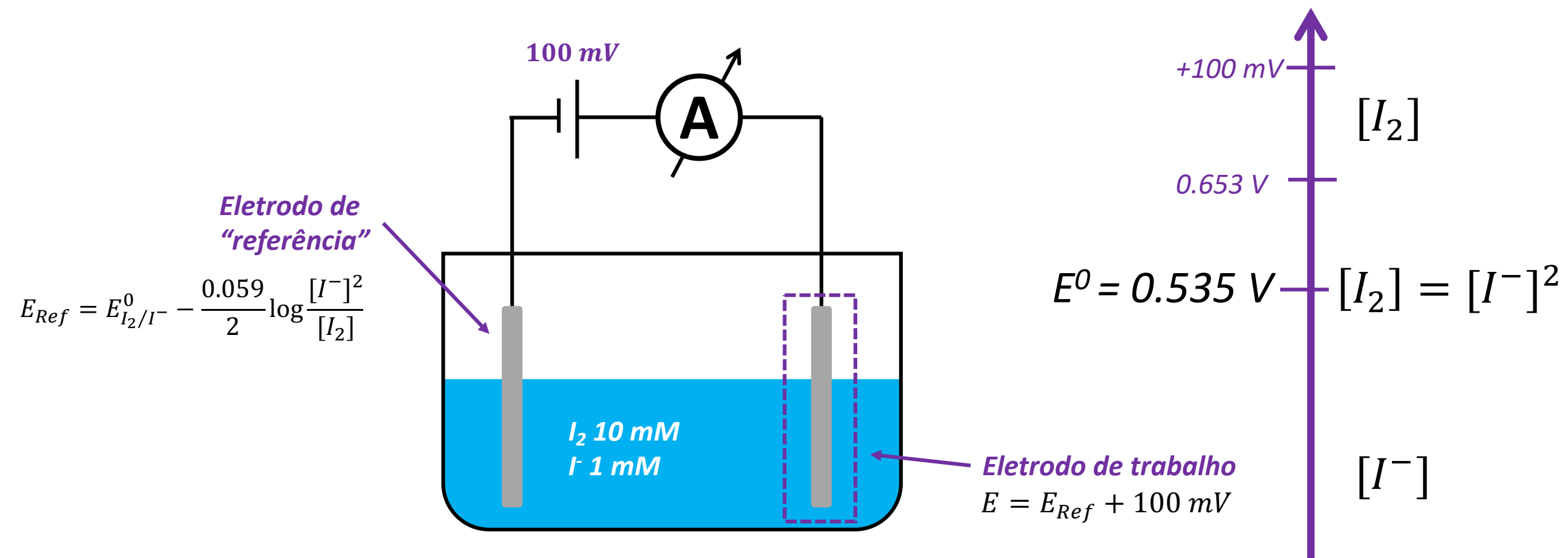
Biamperometria - sistema de 2 eletrodos

Relembrando de potenciometria, um eletrodo metálico imerso em uma solução contendo um par redox reversível, adquire em sua superfície o potencial desta solução!



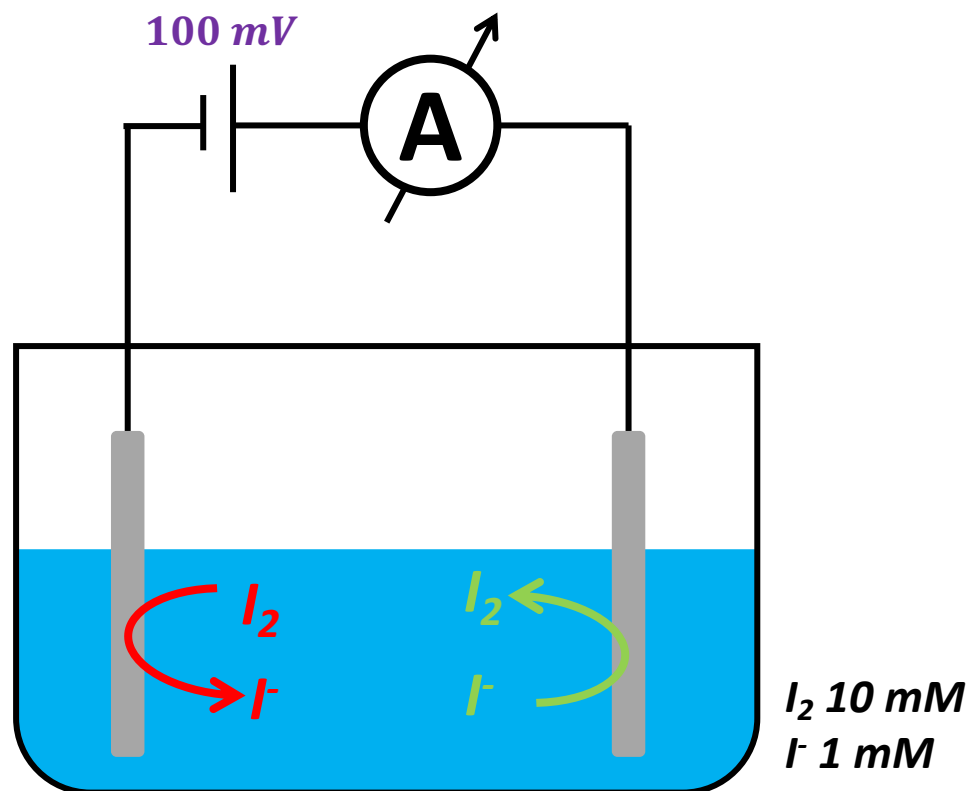
Biamperometria - sistema de 2 eletrodos

Se um pequeno potencial for aplicado neste eletrodo, a concentração das espécies em sua superfície é alterada, de acordo com a equação de Nernst, pois o par I_2/I^- é um par redox reversível. A concentração no seio da solução não é alterada pela aplicação do potencial!



Biamperometria - sistema de 2 eletrodos

A diferença de potencial entre os eletrodos é mantida em **100 mV**. Como a solução só contém o par redox reversível, e o **potencial aplicado é pequeno**, as semi-reações opostas ocorrem em cada um dos eletrodos, permitindo assim a passagem de corrente.



Redução:

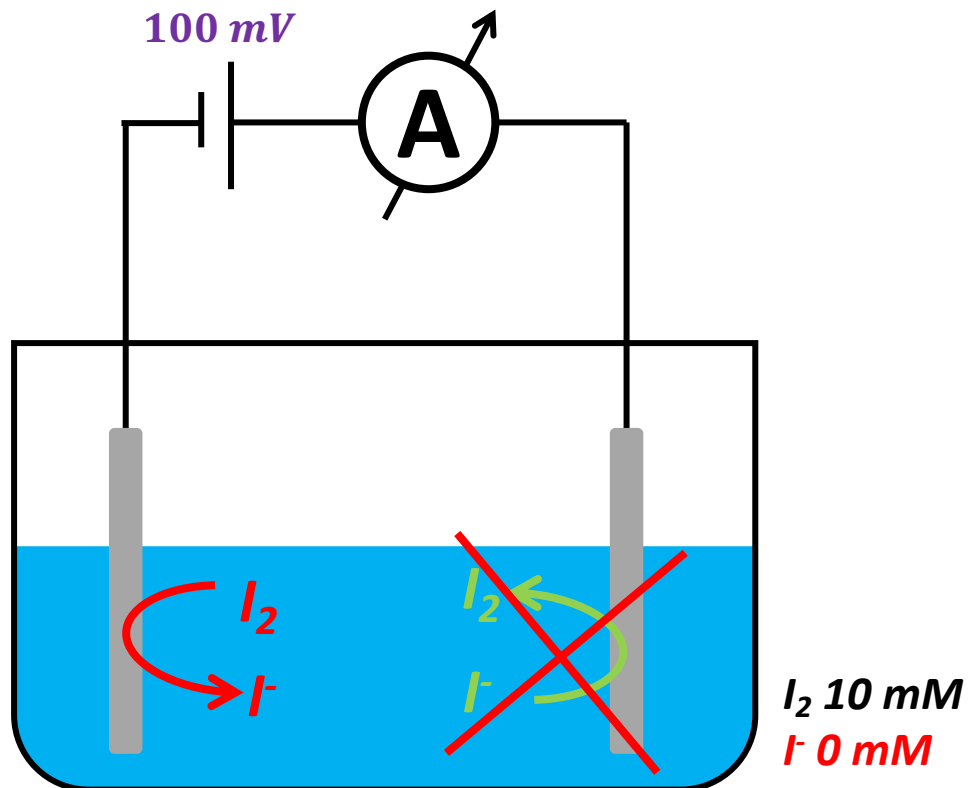


Oxidação:



Biamperometria - sistema de 2 eletrodos

Caso apenas uma das espécies esteja presente em solução, não ocorre passagem de corrente no sistema. A biamperometria é uma técnica capaz de medir a corrente de processos eletroquímicos reversíveis quando ambas as espécies de um par redox estão presentes em solução.



Redução:

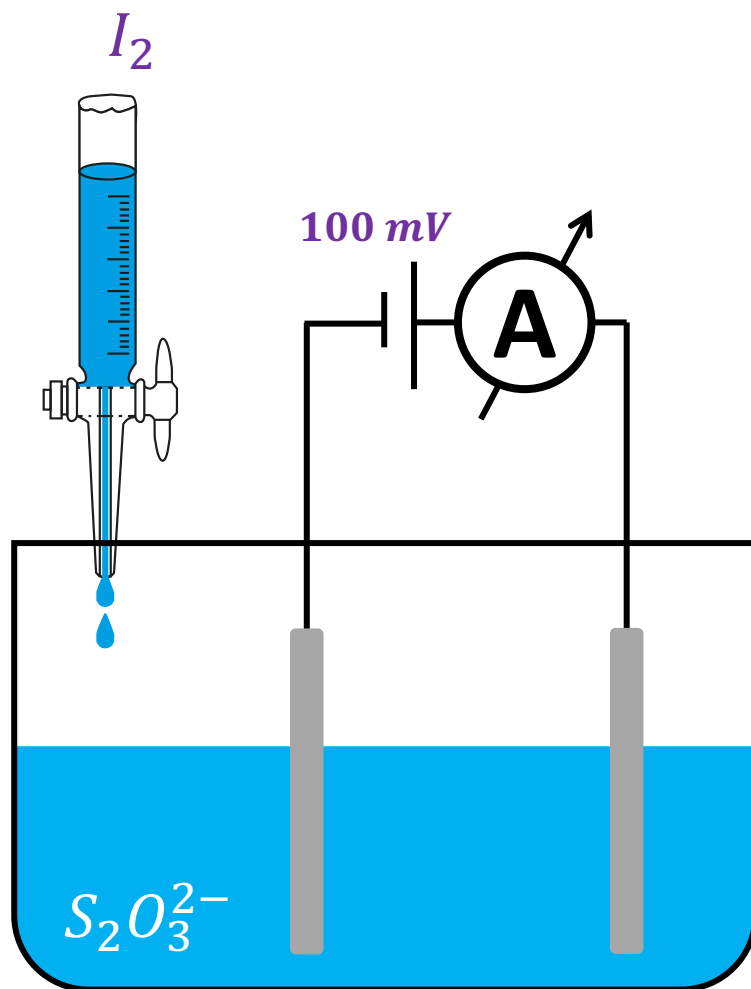


Oxidação:



Biamperometria – Titulação biamperométrica

Titulação de uma espécie eletroquímica **irreversível** por uma **reversível**

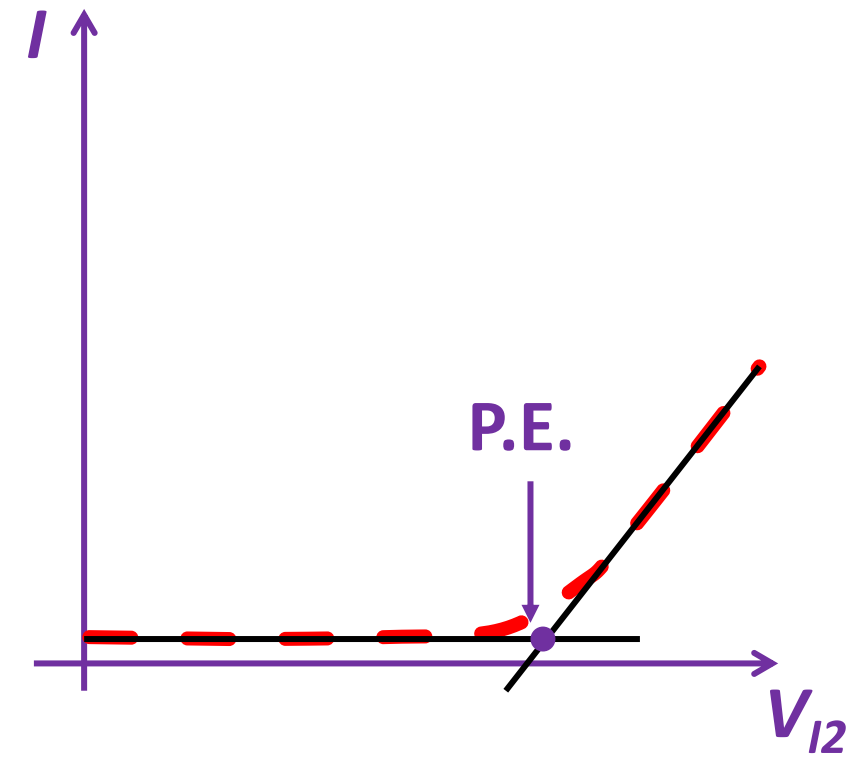
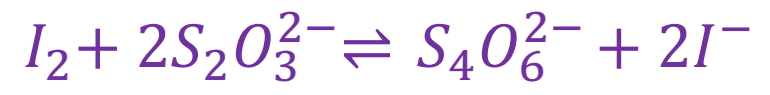
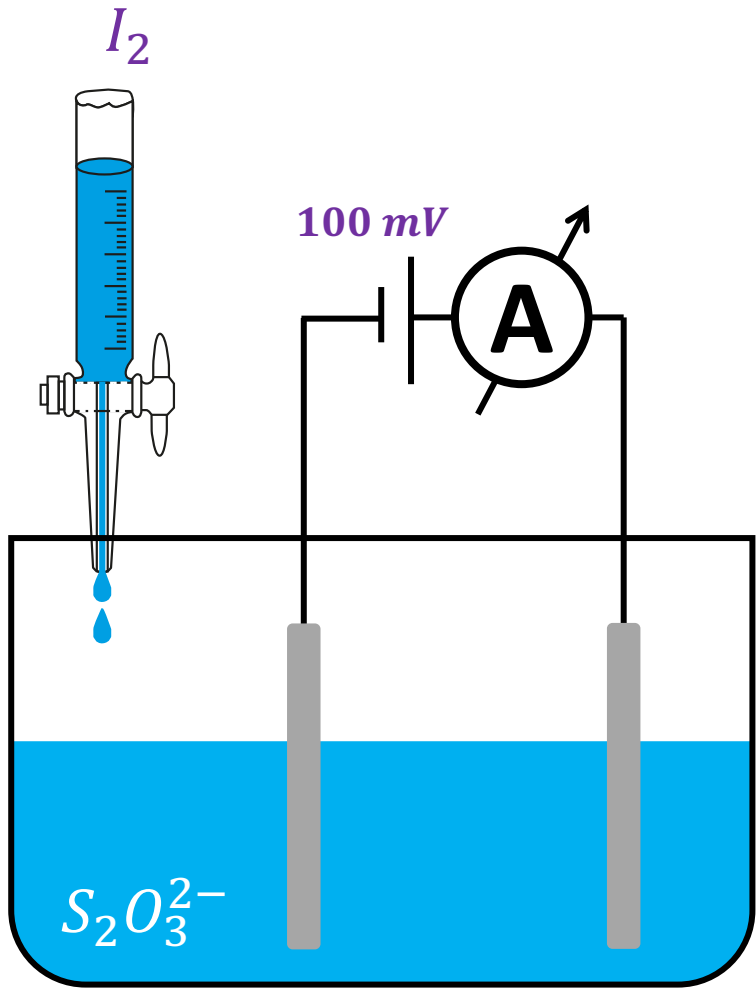


Espécies eletroquímicas reversíveis

	I_2	I^-
Início	Zero	Zero
Antes do P.E.	Zero	Pouco - Crescente
No P.E.	Zero	Muito
Depois do P.E.	Pouco - Crescente	Muito

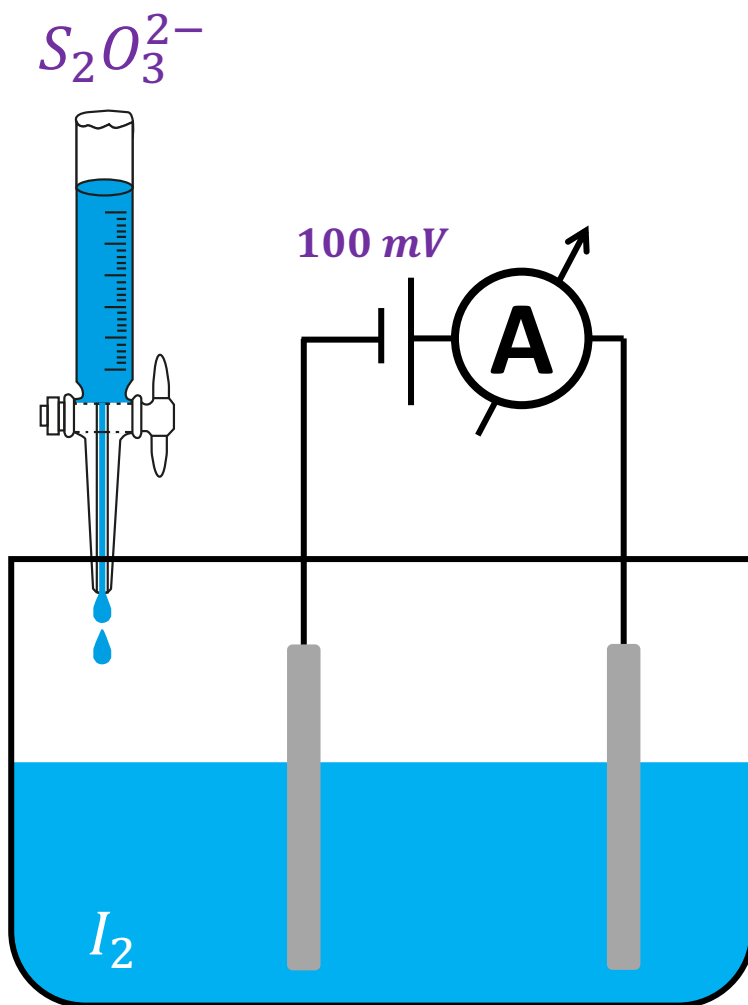
Biamperometria – Titulação biamperométrica

Titulação de uma espécie eletroquímica **irreversível** por uma **reversível**



Biamperometria – Titulação biamperométrica

Titulação de uma espécie eletroquímica **reversível** por uma **irreversível**

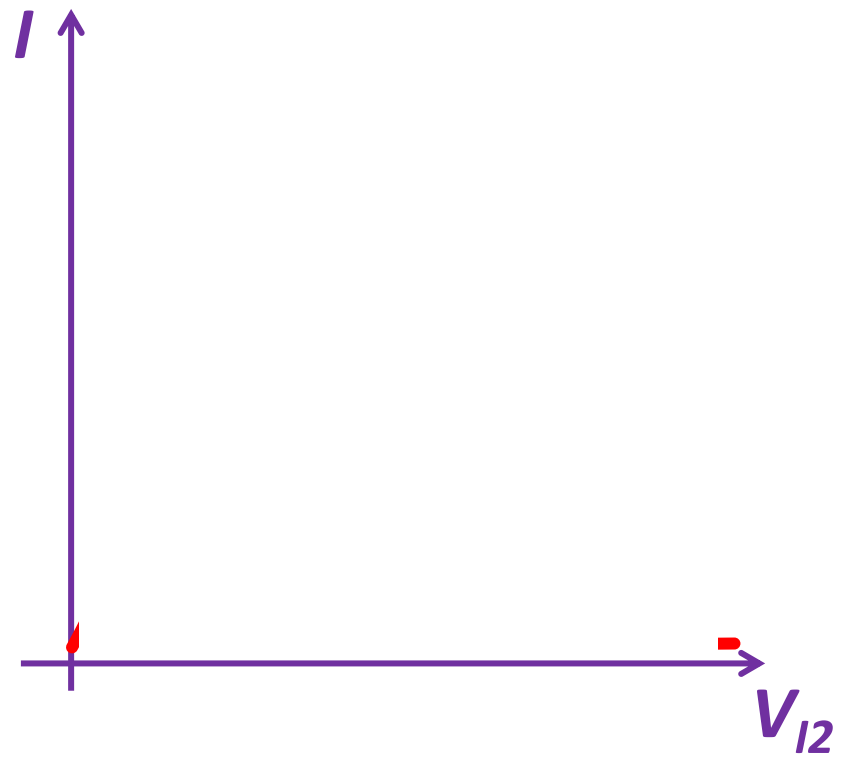
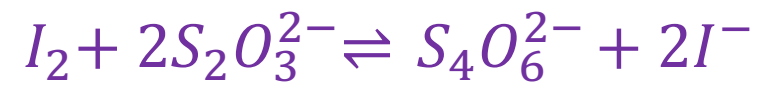
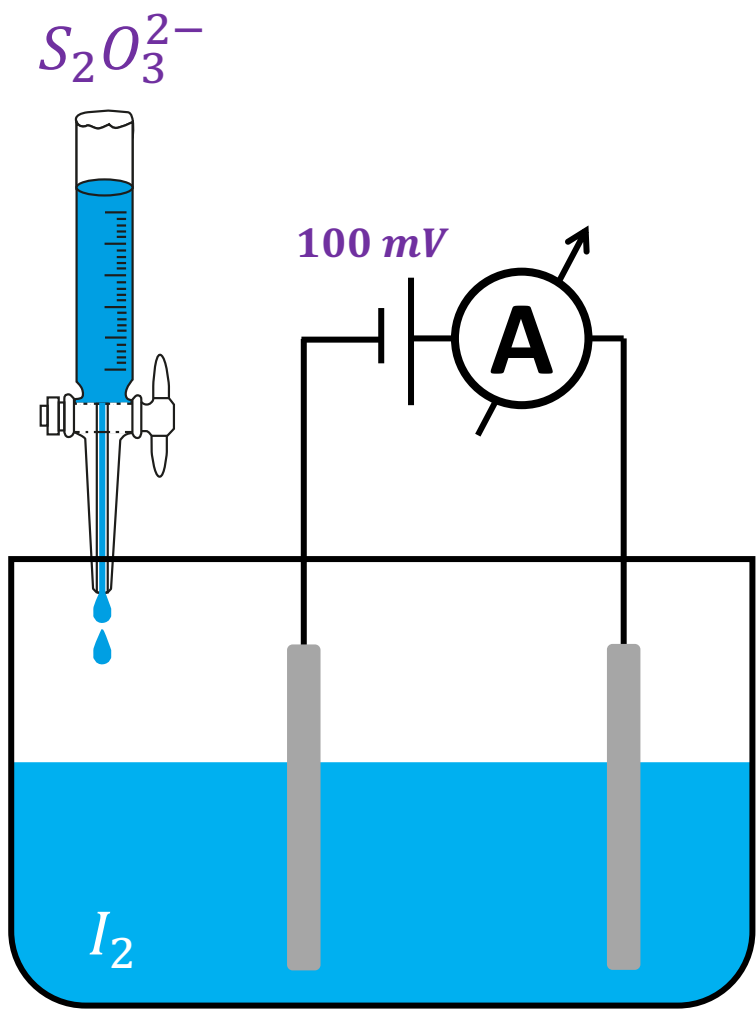


Espécies eletroquímicas reversíveis

	I_2	I^-
Início	Pouco	Zero
Antes do P.E.	Pouco - Decrescente	Pouco - Crescente
No P.E.	Zero	Muito
Depois do P.E.	Zero	Muito

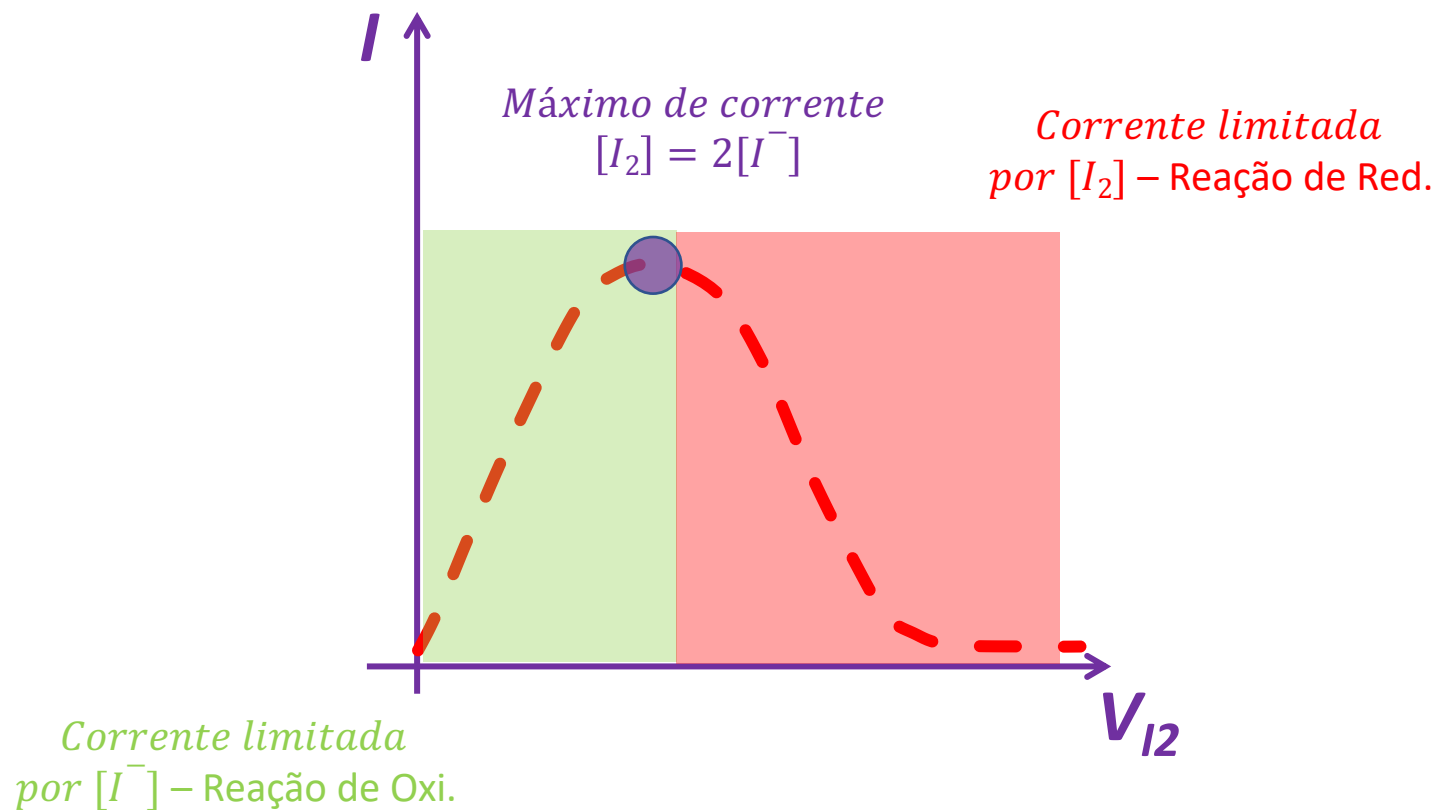
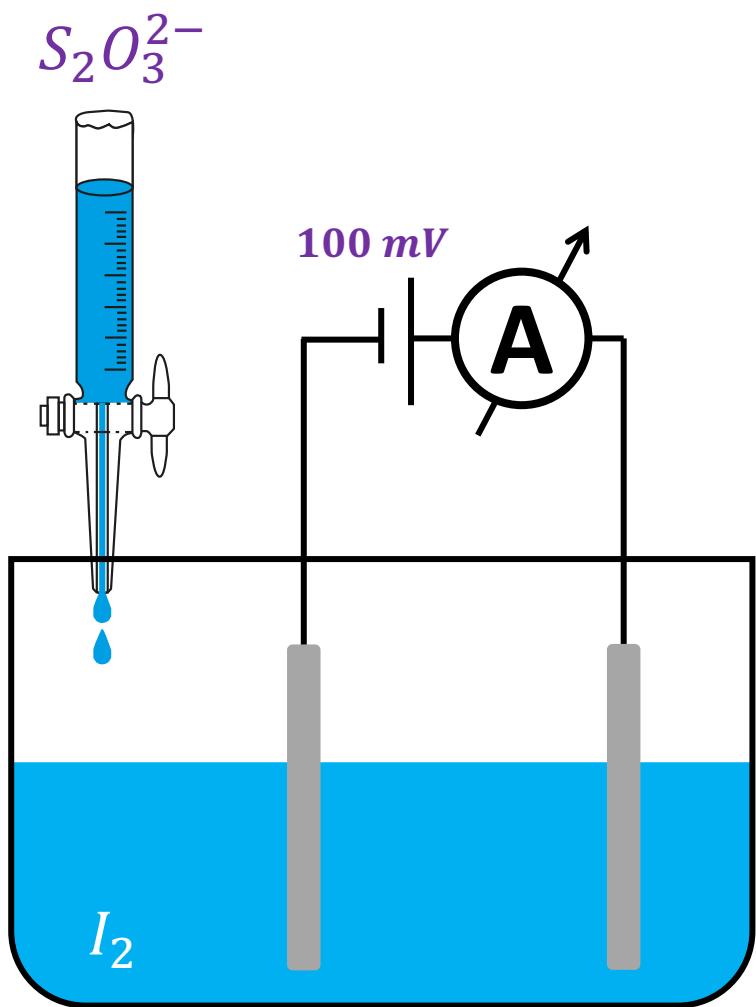
Biamperometria – Titulação biamperométrica

Titulação de uma espécie eletroquímica **reversível** por uma **irreversível**



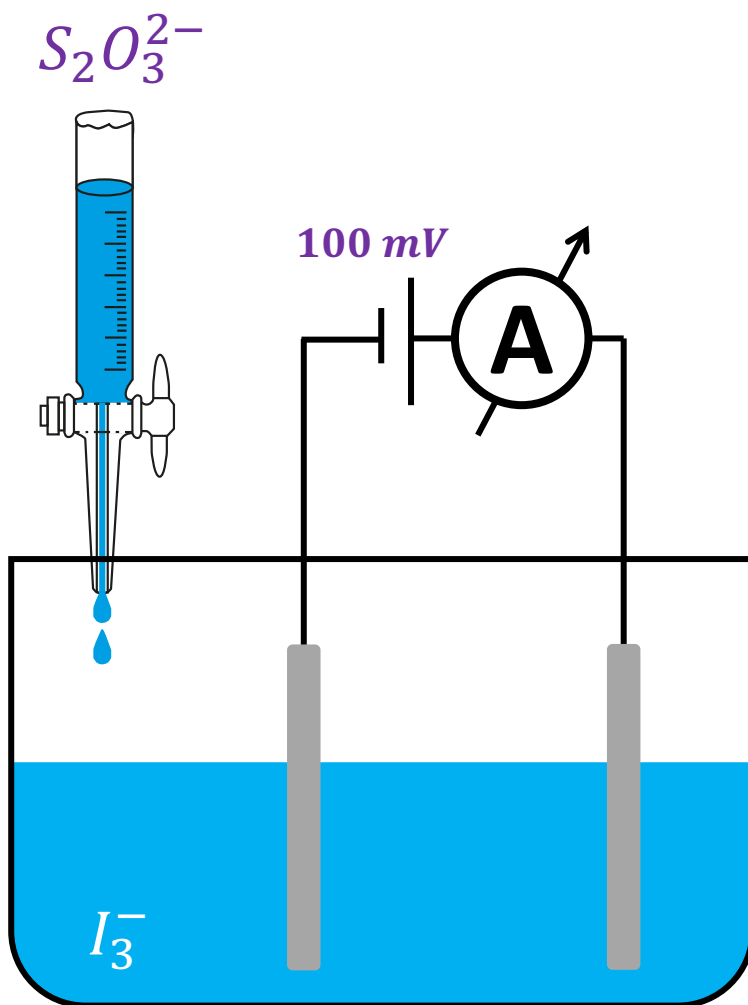
Biamperometria – Titulação biamperométrica

Titulação de uma espécie eletroquímica **reversível** por uma **irreversível**



Biamperometria – Titulação biamperométrica

Titulação de uma espécie eletroquímica **reversível** por uma **irreversível**

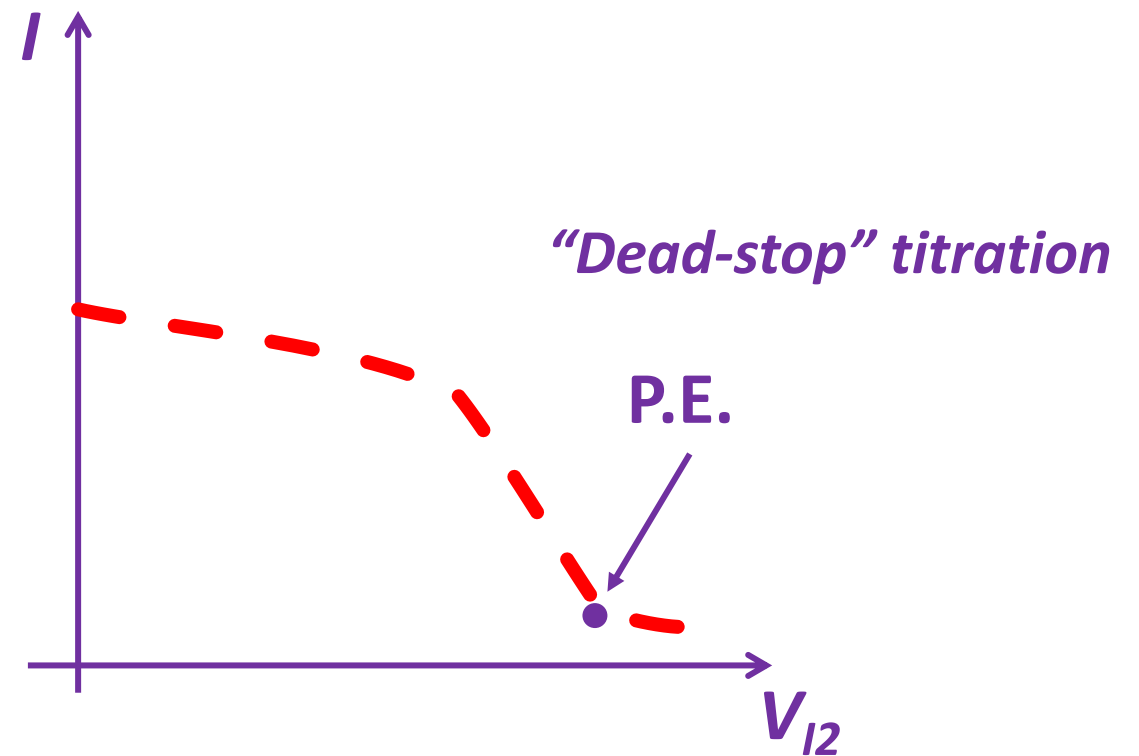
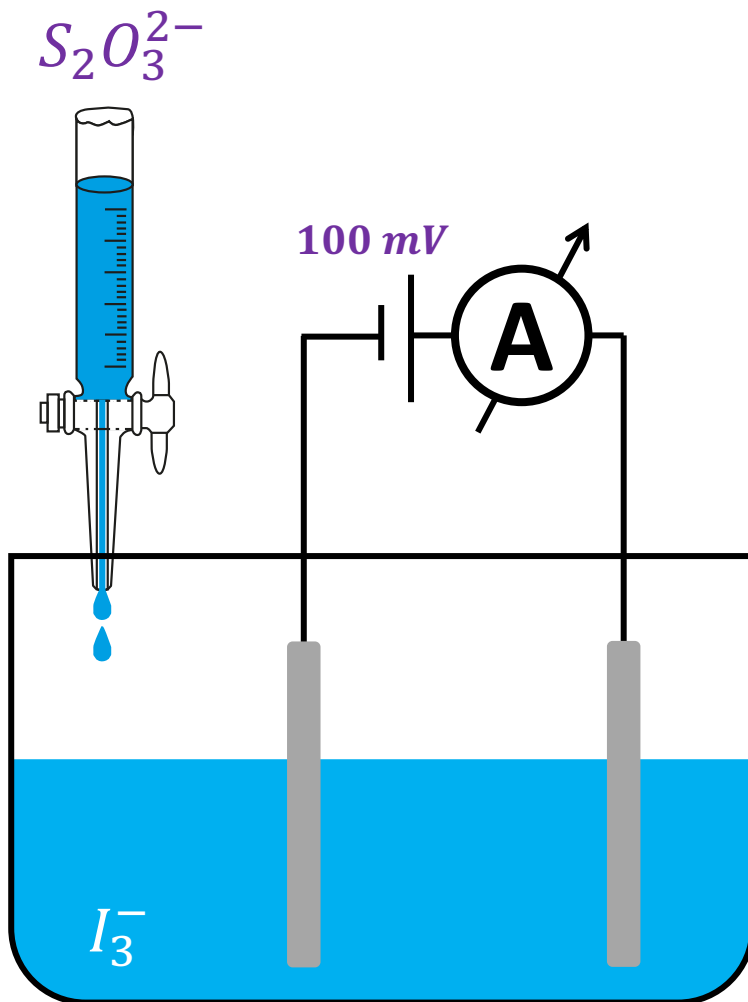


Espécies eletroquímicas reversíveis

	I_2	I^-
Início	Pouco	Muito
Antes do P.E.	Pouco - Decrescente	Muito
No P.E.	Zero	Muito
Depois do P.E.	Zero	Muito

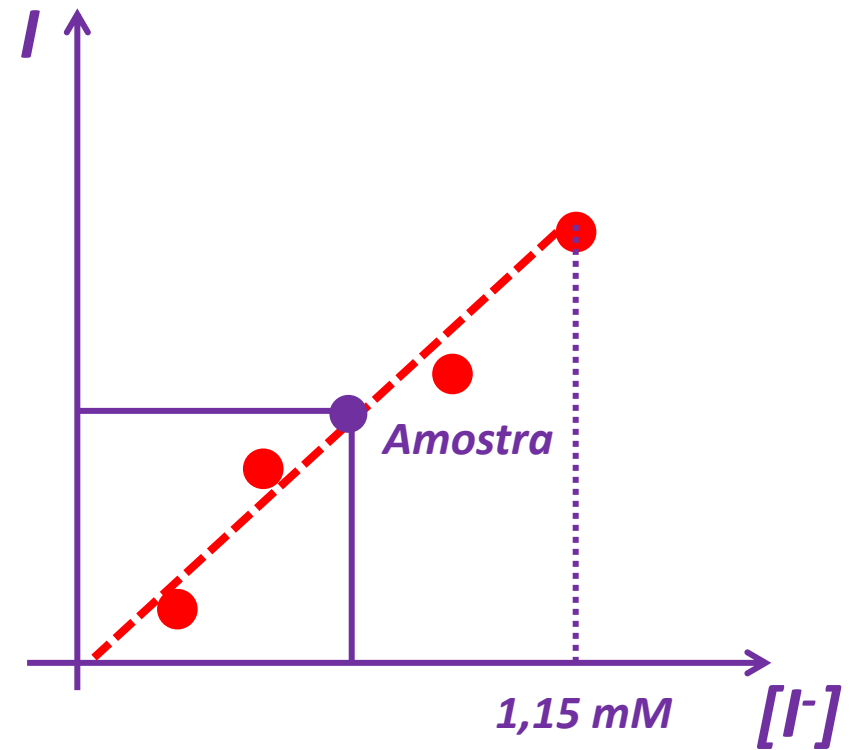
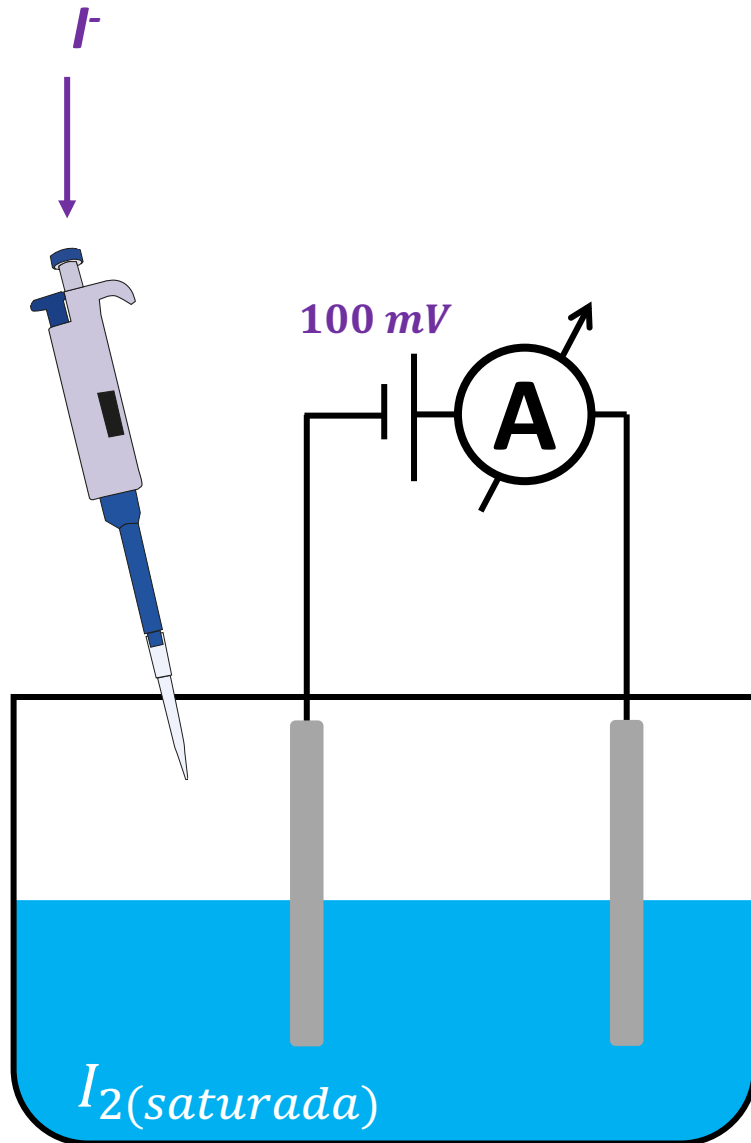
Biamperometria – Titulação biamperométrica

Titulação de uma espécie eletroquímica **reversível** por uma **irreversível**



Biamperometria – Método direto

Determinação de concentração de amostras utilizando uma curva de calibração



Titulação de Karl-Fisher

A titulação de **Karl – Fischer** permite determinar o teor de água residual em óleos de transformadores, solventes puros, alimentos, polímeros, formulações farmacêuticas, cosméticos e muitas outras amostras. Além disso, é um procedimento, que segundo estimativas, é realizados cerca de 500.000 vezes ao dia.

S. Grunke, G. Wunsch, Fresenius J. Anal. Chem. 368 (2000) 139.

- Açúcares: muita umidade - Empedra
- Farinha: pouca umidade - Risco de explosão
- Manteiga: max 16,5% de água - Legislação
- Fluido de freio: muita umidade - Freio não funciona
- Fármacos: muita umidade - Decomposição

Titulação de Karl-Fisher

Pequenas quantidades de água podem ser determinadas com o reagente de Karl-Fischer - solução metanólica anidra contendo $I_2 + SO_2 +$ piridina na razão molar 1:3:10

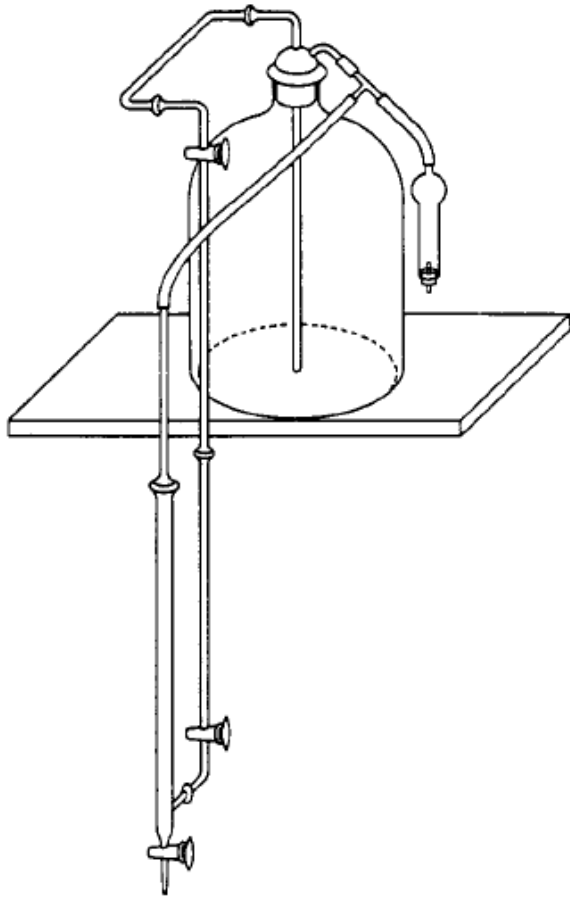


Apenas elucidado corretamente em 1980...

A velocidade da reação de Karl-Fisher é dependente do pH do meio. A piridina funciona como um tampão. Atualmente Imidazol é mais utilizado.

Titulação de Karl-Fisher

Atualmente a titulação é realizada por tituladores automáticos volumétricos ou coulométricos, porém a técnica precede a invenção destes.



Aparato para a titulação de Karl-Fisher



Titulador automático KF

Titulos dos reagents de KF comerciais

*5 mg de H₂O/mL de reagente
2 mg de H₂O/mL de reagente
1 mg de H₂O/mL de reagente*

Titulação de Karl-Fisher

Atualmente a titulação é realizada por tituladores automáticos volumétricos ou coulométricos, porém a técnica precede a invenção destes.

Titulação volumétrica de KF – Determinação de grandes quantidades de água (0.1 – 100 %)

Requer a padronização do reagente de Karl-Fisher

Titulação coulométrica de KF – Determinação de pequenas quantidades de água (0.001 – 1 %)

Coulometria é um método primário, não requer padronização

Titulação de Karl-Fisher - Volumétrica

Padronização do reagente é necessária (concentração de I_2 precisa ser conhecida!).
Utilização de padrões primários de humidade.

- Água destilada
- Sal hidratado – Tartarato de sódio dihidratado (15.66 % de água m/m)
- Padrões de humidade certificados – 5/10 mg de água por grama de padrão

Titulação de Karl-Fisher – Ponto de equivalência

Amostras podem ser dissolvidas ou suspensas em solvente anidro, ou injetadas diretamente. Procedimentos para extração da humidade da amostra para uma outra matriz também podem ser feitos.

Ponto final pode ser identificado visualmente (difícil) ou instrumentalmente. A biamperometria é a técnica mais utilizada.

$$\text{Teor de água} = \frac{V_{KF} \text{ utilizado} * C_{KF} * 100}{m_{\text{Amostra}}}$$

Titulação de Karl-Fisher – Ponto de equivalência

Caso da titulação de uma espécie irreversível com uma espécie reversível.

