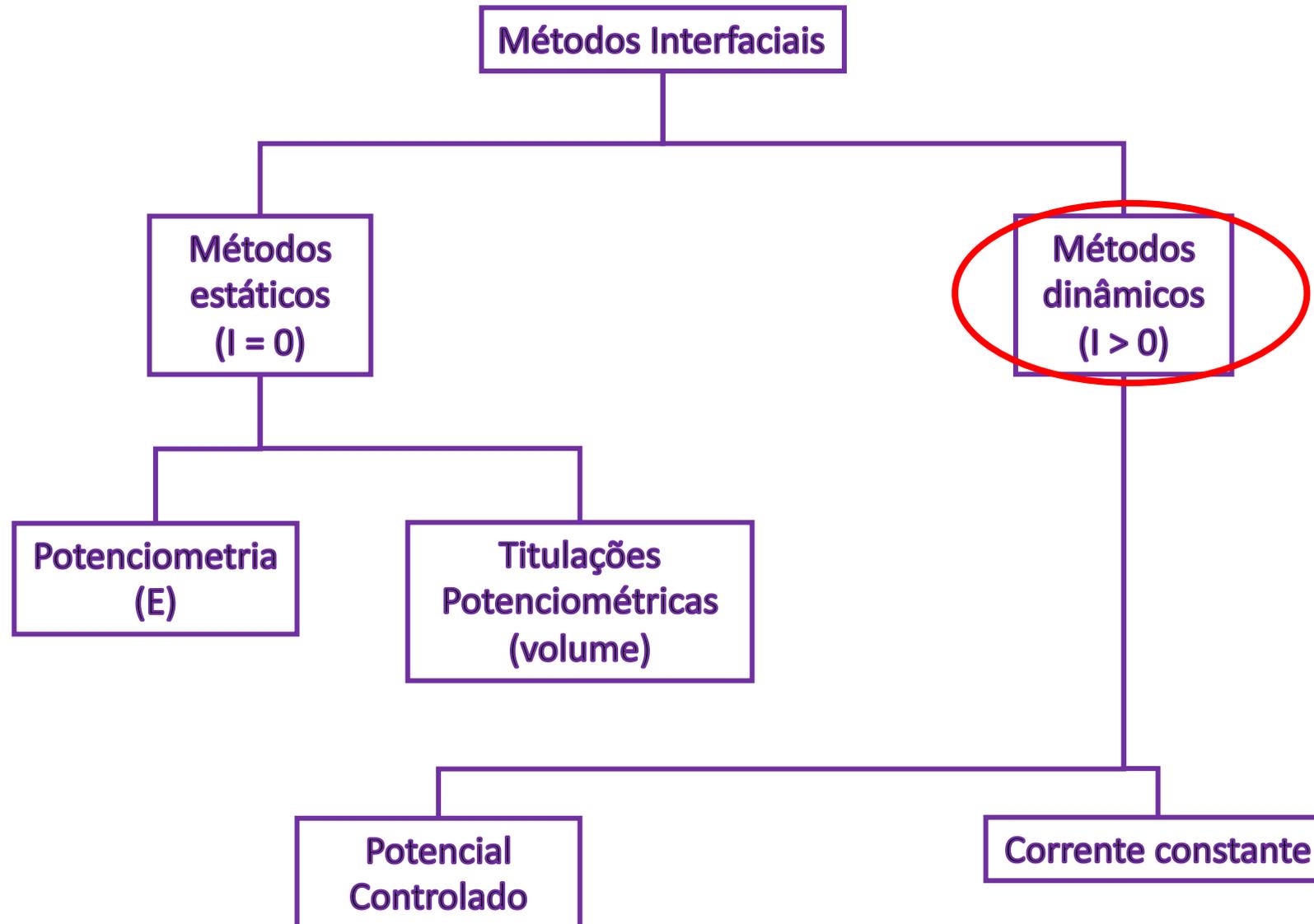


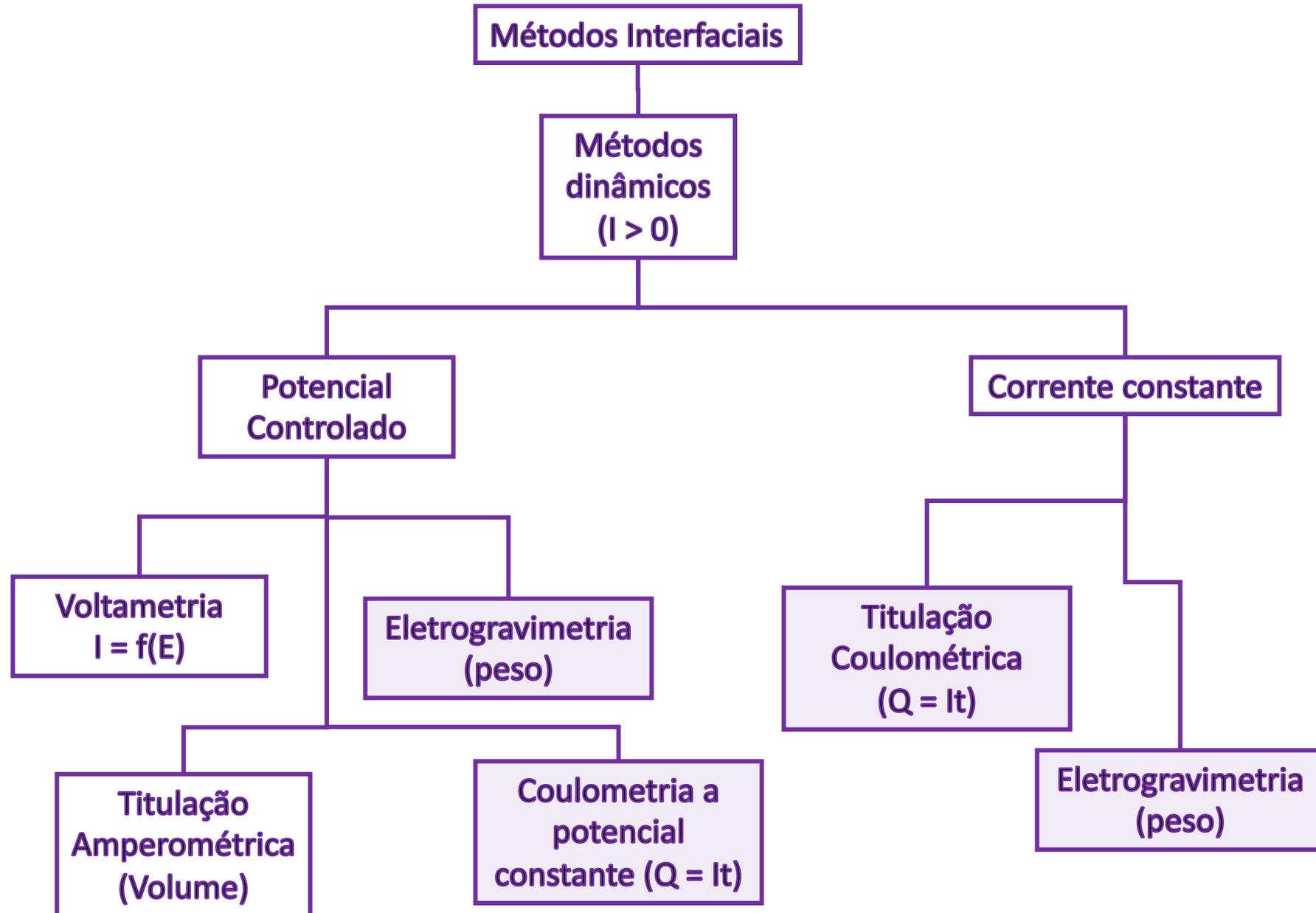
# Eletrogravimetria e coulometria

- Tipos de métodos eletroanalíticos (Relembrando)
- Definição: Eletrogravimetria e Coulometria
- O que acontece quando aplicamos potenciais a células eletroquímicas
- Diagrama de "Ladder"
- Sobrepotencial
- Eletrogravimetria
- Coulometria

# Técnicas eletroanalíticas



# Técnicas eletroanalíticas



## *Métodos dinâmicos*

Em técnicas dinâmicas, potenciais são aplicados a eletrodos para promover uma reação de oxidação ou redução, onde a espécie em solução troca elétrons com um eletrodo (**reação de transferência de carga heterogênea**) gerando assim um fluxo de elétrons, ou seja **corrente elétrica**

$$1 A = 96458 C s^{-1} = 1 mol de e^{-} s^{-1}$$

*Constante de Faraday*



## *Fluxo de elétrons e polaridade - convenção*

- No cátodo ocorre redução. No anodo ocorre oxida. (**CRAO**)
- Elétrons fluem (saem) do **polo negativo** para (entram) o **polo positivo**

*Em uma pilha (“similar” a potenciometria):*

Anodo é o polo negativo, cátodo é o polo positivo

*Em uma célula eletrolítica (métodos dinâmicos):*

Anodo é o polo positivo, cátodo é o polo negativo

*É tudo uma questão de referencial*

## ***Definição de Eletrogravimetria e Coloumetria***

São métodos que se baseiam na oxidação ou redução eletrolítica de um analito por um ***período suficiente que assegure sua conversão química total*** a um novo estado de oxidação.

$$\Delta m \cong n^\circ \text{ de mols}$$

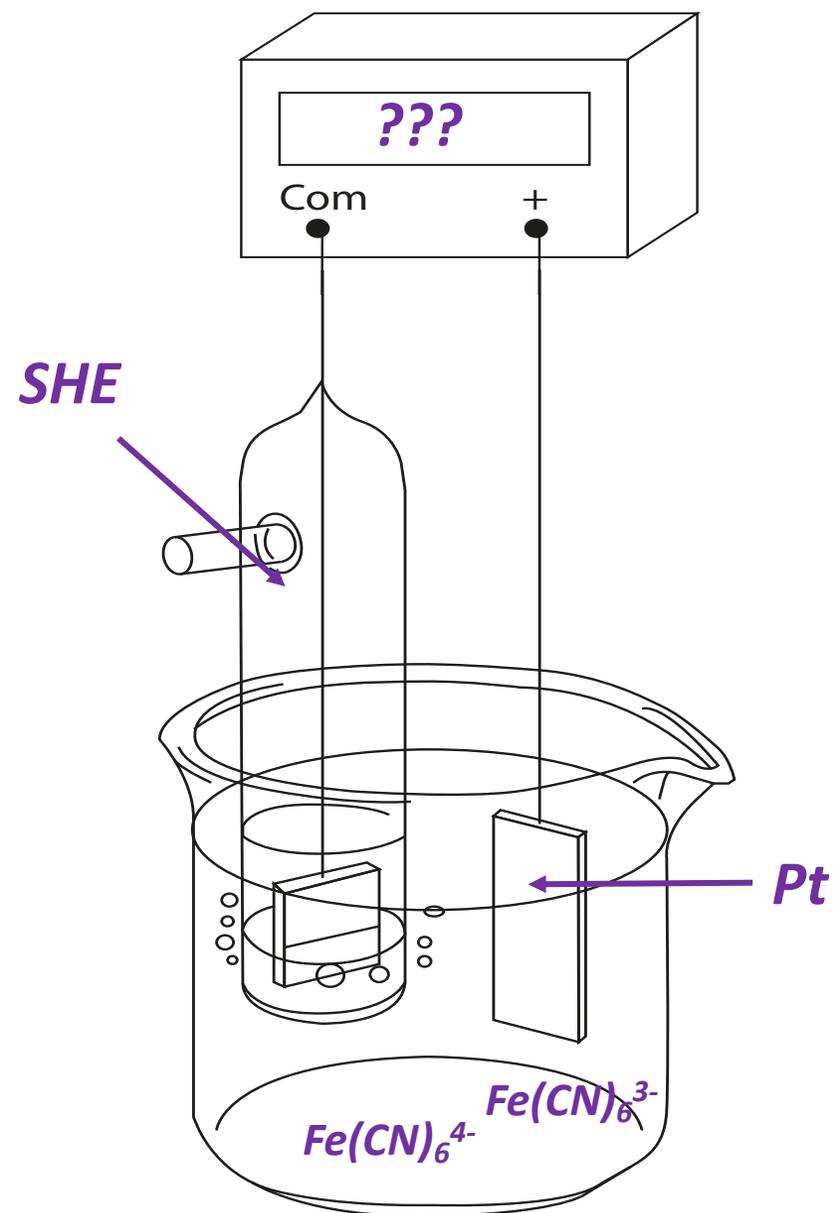
**Eletrogravimetria**, o produto da eletrólise é pesado como um depósito formado sobre um dos eletrodos.

$$Q \cong n^\circ \text{ de mols}$$

**Coulometria**, a quantidade de eletricidade necessária para completar a eletrólise é a medida da quantidade do analito presente.

***São métodos primários!***

## O que acontece quando aplicamos potenciais em células eletroquímicas



- Qual o potencial dessa “pilha” desconsiderando qualquer potencial de junção?

$$E = E_{Cat} - E_{an}$$

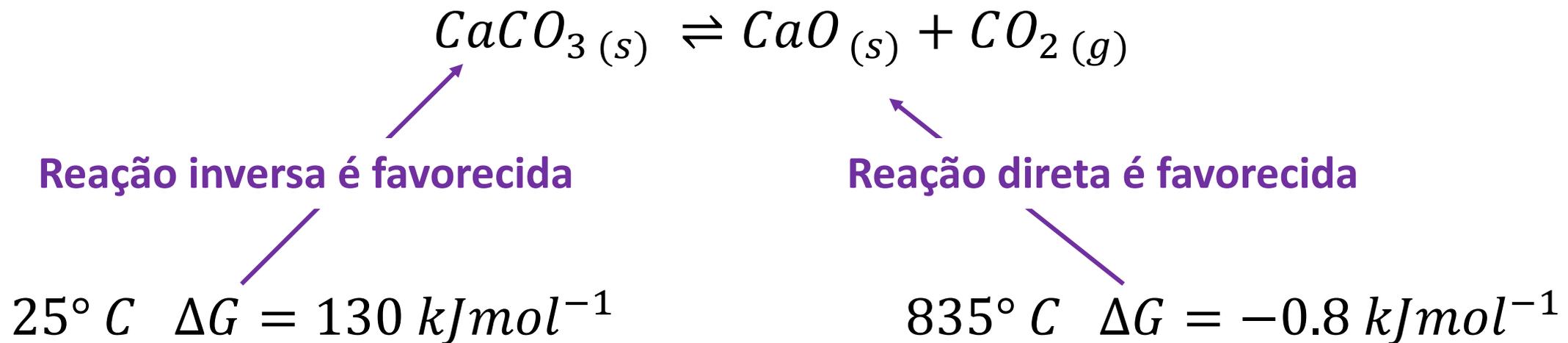
- O que acontece quando aplicamos um potencial externo ao sistema?

$$E = E^0_{Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}} - \frac{0.059}{1} \log \frac{[Fe(CN)_6^{4-}]}{[Fe(CN)_6^{3-}]}$$

# O que acontece quando aplicamos potenciais em células eletroquímicas

Quando fornecemos energia para um sistema, alteramos a posição de equilíbrio, favorecendo a reação direta ou inversa.

**Análogo não eletroquímico:**

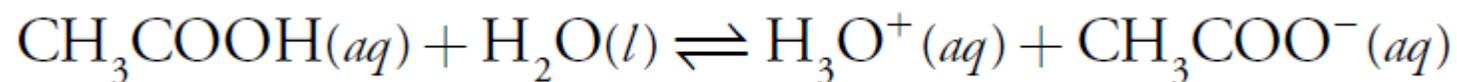


## Equilíbrio químico, deslocamento e o diagrama de “Ladder”

O diagrama de “Ladder” é uma representação gráfica que nós permite avaliar um equilíbrio químico.

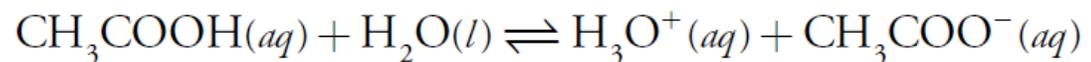
Com ele é possível determinar qual reação está ocorrendo quando combinamos diferentes reagentes e avaliar como mudanças nas condições da solução ou potencial do eletrodo podem afetar o métodos analítico.

### Ex. Equilíbrio ácido-base:



$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1,75 \times 10^{-5}$$

## Ex. Equilíbrio ácido-base. diagrama de "Ladder"

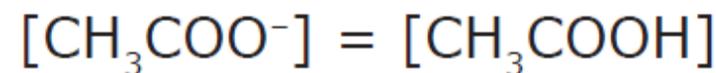


$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1.75 \times 10^{-5}$$

$$-\log K_a = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] - \log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 4,76$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 4,76$$

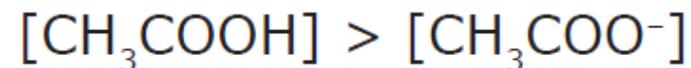
**Se:**  $\text{pH} = \text{p}K_a$



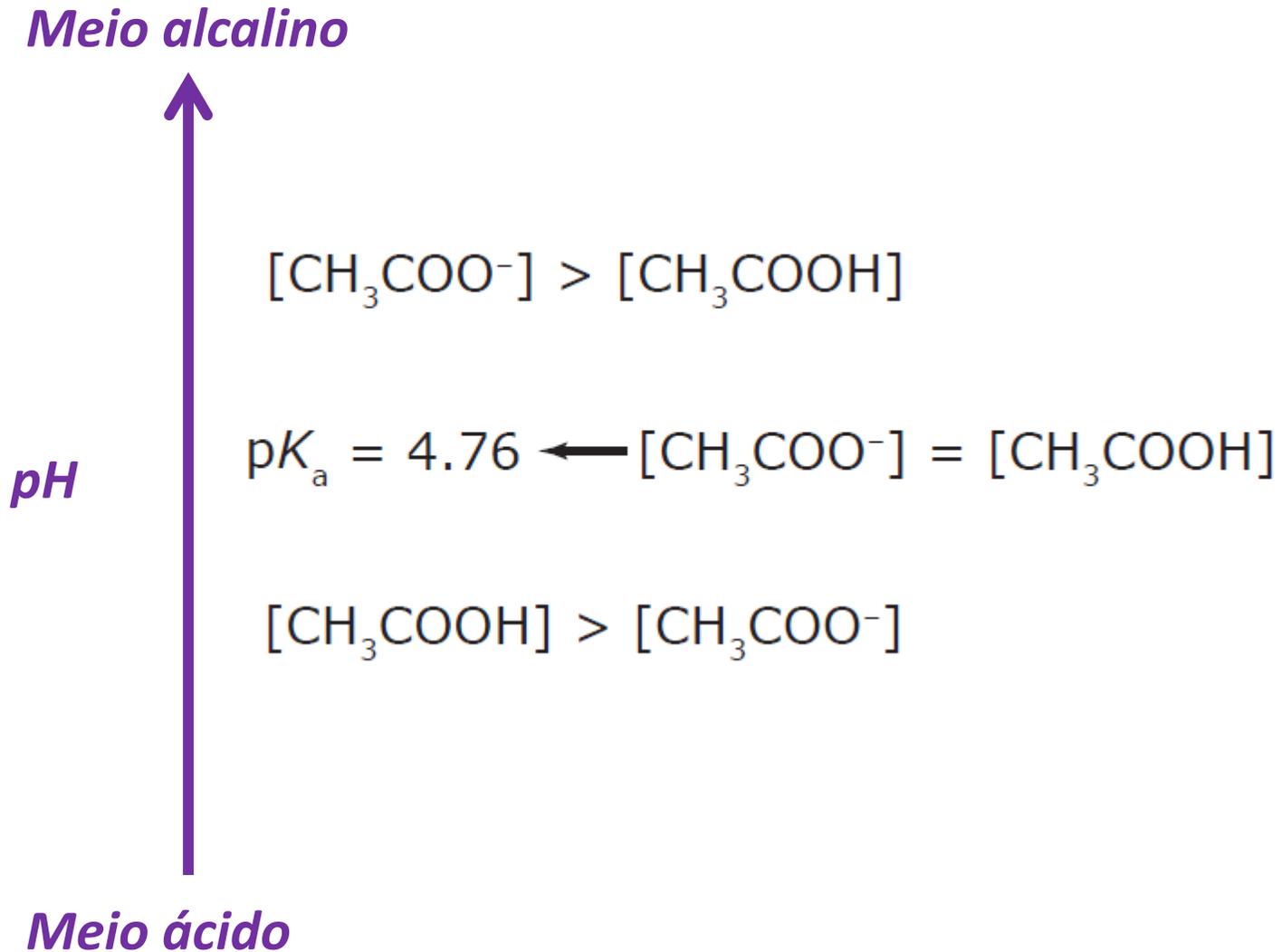
**Se:**  $\text{pH} > 4.76$



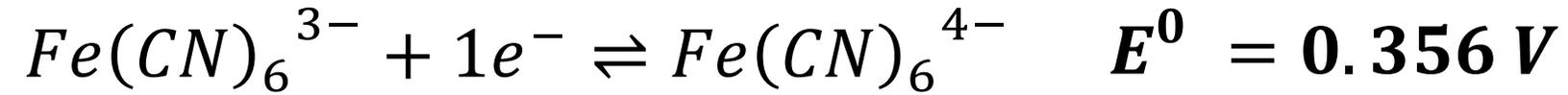
**Se:**  $\text{pH} < 4.76$



## Ex. Equilíbrio ácido-base. diagrama de "Ladder"

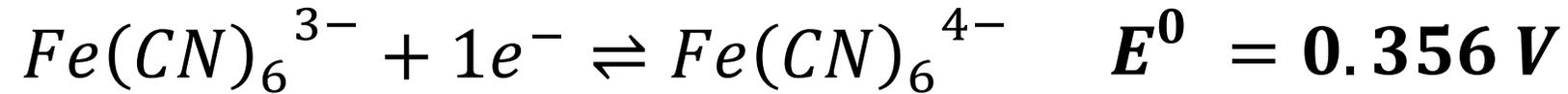


## *O que acontece quando aplicamos potenciais em células eletroquímicas*



- *Qual é o potencial para reduzir  $Fe(CN)_6^{3-}$  para  $Fe(CN)_6^{4-}$  ?*
- *Qual é o potencial para oxidar  $Fe(CN)_6^{4-}$  para  $Fe(CN)_6^{3-}$  ?*

## *O que acontece quando aplicamos potenciais em células eletroquímicas*



Equação de Nernst relaciona o potencial da célula eletroquímica com a concentração das espécies.

Quando fixamos o potencial da célula pela aplicação de um potencial externo, mudando a energia do sistema, a concentração das espécies se altera, de modo a satisfazer o novo estado energético do sistema.

$$E = E_{Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}}^0 - \frac{0.059}{1} \log \frac{[Fe(CN)_6^{4-}]}{[Fe(CN)_6^{3-}]}$$

## Diagrama de “Ladder” - Oxiredução

Por conveniência, vamos rearranjar a equação de Nernst

$$E = 0.356 - \frac{0.059}{1} \log \frac{[Fe(CN)_6^{4-}]}{[Fe(CN)_6^{3-}]}$$

$$E - 0.356 = - \frac{0.059}{1} \log \frac{[Fe(CN)_6^{4-}]}{[Fe(CN)_6^{3-}]}$$

$$10^{-(E-0.356)/0.059} = \frac{[Fe(CN)_6^{4-}]}{[Fe(CN)_6^{3-}]}$$

*E se aplicarmos um pontecial de 0.6 V, o que aconteceria com a razão das espécies? E se este potencial fosse 0 V?*

## Diagrama de "Ladder" - Oxiredução

$$10^{-(E-0.356)/0.059} = \frac{[Fe(CN)_6^{4-}]}{[Fe(CN)_6^{3-}]}$$

$$E = 0.6 \text{ V } (0.244 \text{ V +ve of } E^0)$$

$$\begin{array}{l} \downarrow \\ \uparrow \end{array} \frac{[Fe(CN)_6^{4-}]}{[Fe(CN)_6^{3-}]} = 7.5 \times 10^{-5}$$

$$E = 0.356 \text{ V } (0 \text{ mV of } E^0)$$

$$\frac{[Fe(CN)_6^{4-}]}{[Fe(CN)_6^{3-}]} = 1$$

$$E = 0 \text{ V } (0.356 \text{ V -ve of } E^0)$$

$$\begin{array}{l} \uparrow \\ \downarrow \end{array} \frac{[Fe(CN)_6^{4-}]}{[Fe(CN)_6^{3-}]} = 1041308$$

Se um potencial aplicado a um eletrodo em solução  $E > E^0$ , a oxidação da espécie é favorecida.  
Se um potencial aplicado a um eletrodo em solução  $E < E^0$ , a redução da espécie é favorecida.

*\*Concentrações na superfície do eletrodo onde o potencial esta sendo aplicado!*

# Diagrama de "Ladder" - Oxiredução

Mais positivo

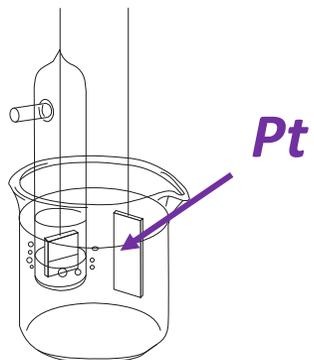


Mais negativo

*E se eu aplicar apenas 0.001 V mais positivo, ou negativo, do que o  $E^0$ ?*

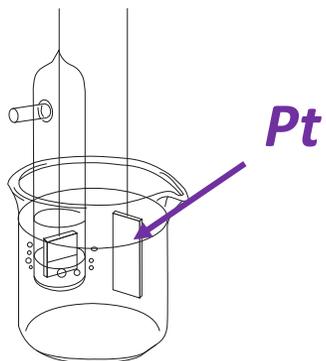
# Diagrama de "Ladder" - Oxiredução

Aplicando  $E = 0.560 \text{ V}$



$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} 1 \text{ mmol L}^{-1}$   
em  $\text{KCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$

Aplicando  $E = -0.120 \text{ V}$



$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} 1 \text{ mmol L}^{-1}$   
em  $\text{KCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$

Mais positivo



$E$

$$E^0 = 0.356 \text{ V}$$



Mais negativo

## *Correntes em células eletroquímicas*

Quando existe passagem de corrente elétrica em uma célula eletroquímica, o potencial medido nesta célula se afasta dos valores calculados termodinamicamente (tabela de potenciais padrão)

Isso se deve a alguns fatores, como:

- Polarização por queda ôhmica – Resistência da solução
- Polarização por concentração – Transporte de espécies para a superfície do eletrodo
- Polarização por ativação – Cinética da reação de transferência de elétrons

O grau de polarização de um eletrodo é medido pelo sobrepotencial,  $\eta$ , a diferença entre o potencial real e o termodinâmico

$$\eta = E - E_{eq}$$

*A polarização é uma medida da ineficiência do sistema, perda de energia!*

## Polarização por queda ôhmica – $I \cdot R$

$$E_{Cu^{2+}/Cu}^0 = 0,278 \text{ V}$$

Imaginar a seguinte pilha:  $Cd | Cd^{2+} (0,01000 \text{ mol L}^{-1}) || Cu^{2+} (0,01000 \text{ mol L}^{-1}) | Cu$

$$E_{Cd^{2+}/Cd}^0 = -0,462 \text{ V}$$

Queda ôhmica resulta em ineficiência energética no sistema, ou seja:

- Aumenta o potencial necessário para operar uma célula eletrolítica (coulometria, eletrogavimetria, voltametria...)

$$E_{aplicado} = E_{termo} + I \cdot R$$

- Diminui o potencial medido de uma célula galvânica (resistência interna de uma pilha)

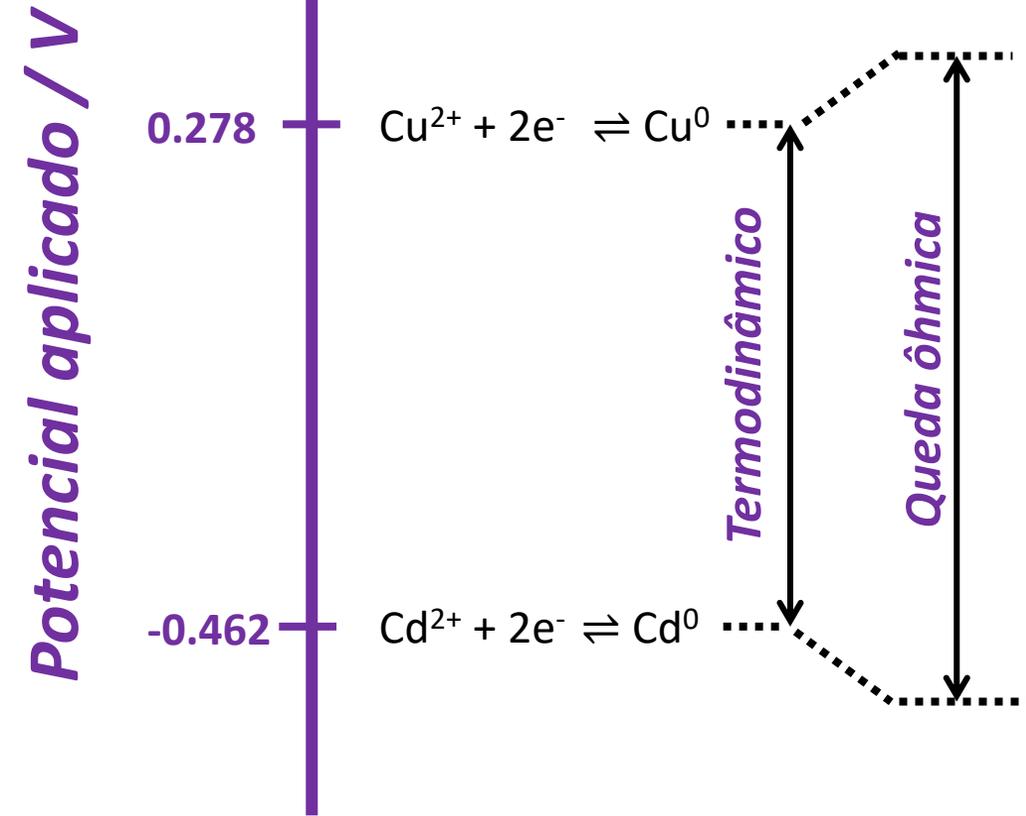
$$E_{galvânico} = E_{termo} - I \cdot R$$

## *Polarização por queda ôhmica – $I \cdot R$*

### Exercício

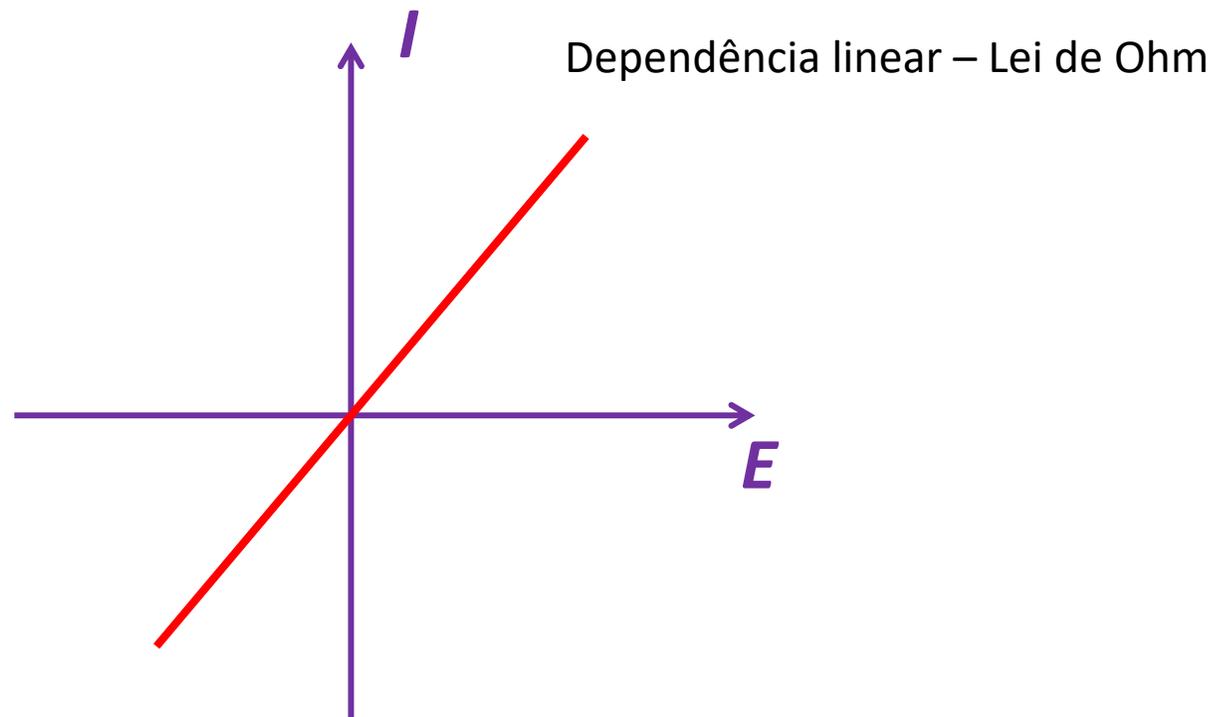
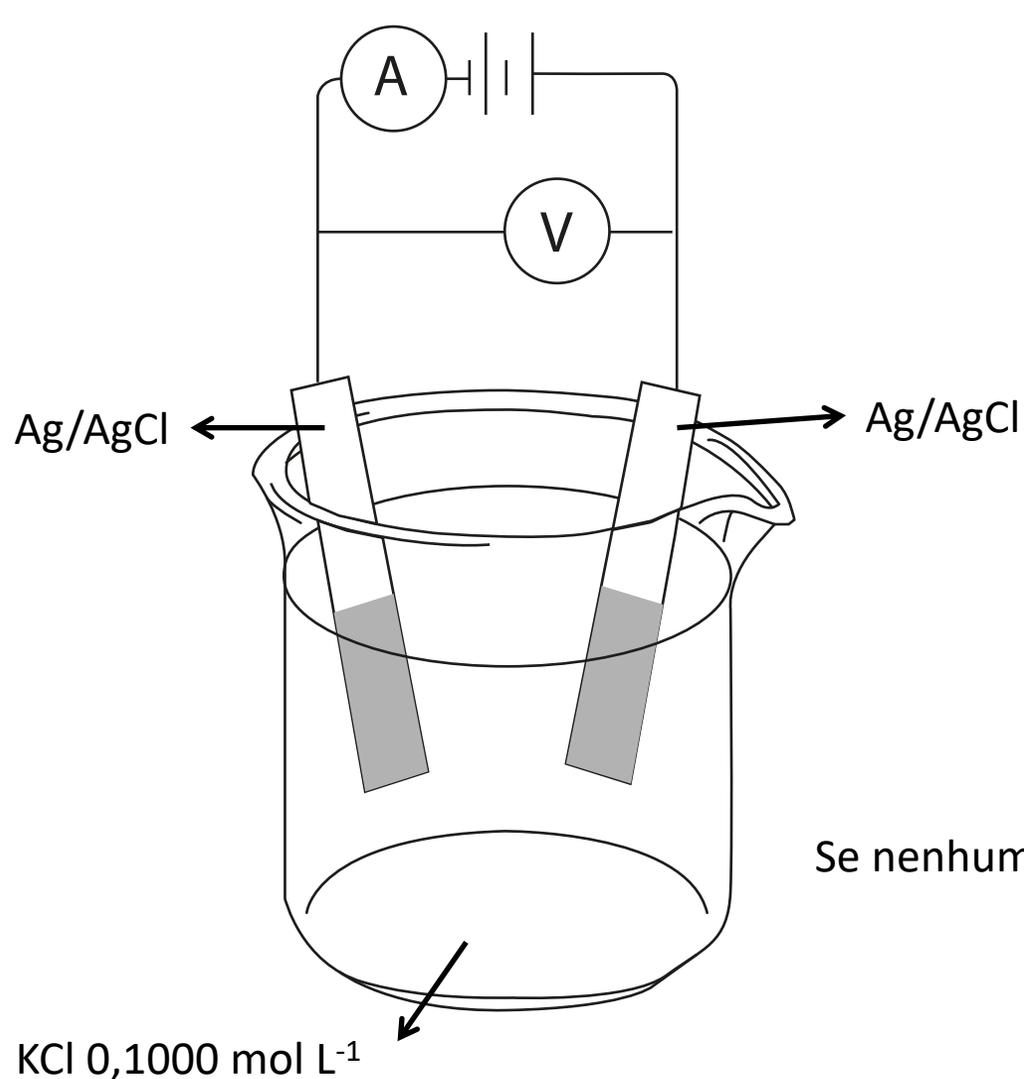
- 1) A célula galvânica do slide anterior possui uma resistência interna de 4 ohms. Calcule seu potencial quando uma corrente de 0.1 A flui pela célula.
- 2) Calcule o potencial necessário a ser aplicado na célula do slide anterior para que uma corrente de 0.1 A seja gerada na direção não espontânea, tornando a célula em uma célula eletrolítica.

# Sobrepotenciais ( $\eta$ ) na célula eletrolítica

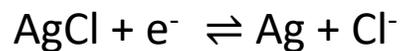


# Polarização do eletrodo

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



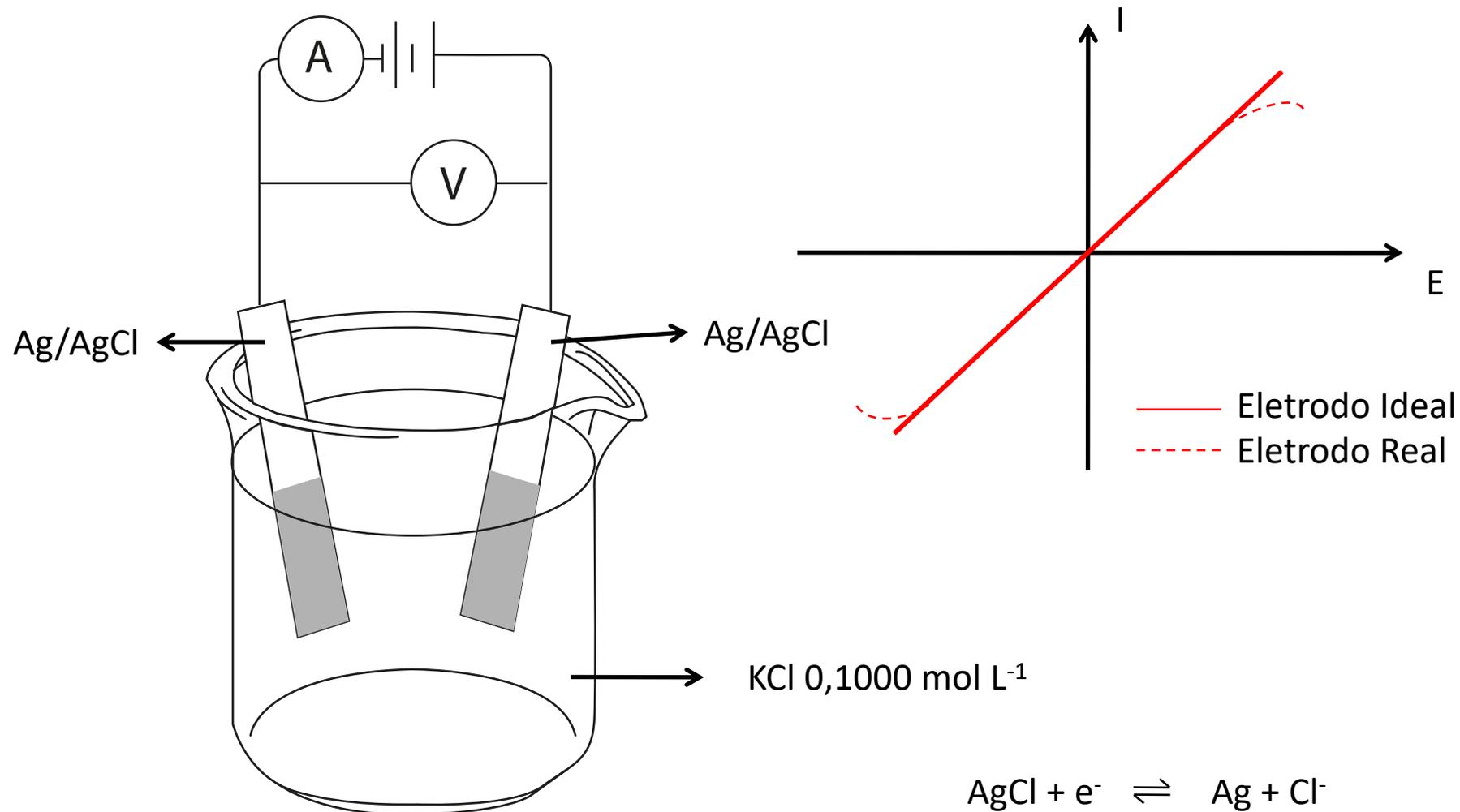
Se nenhum potencial é aplicado o sistema se encontra em equilíbrio ( $E = 0$ )



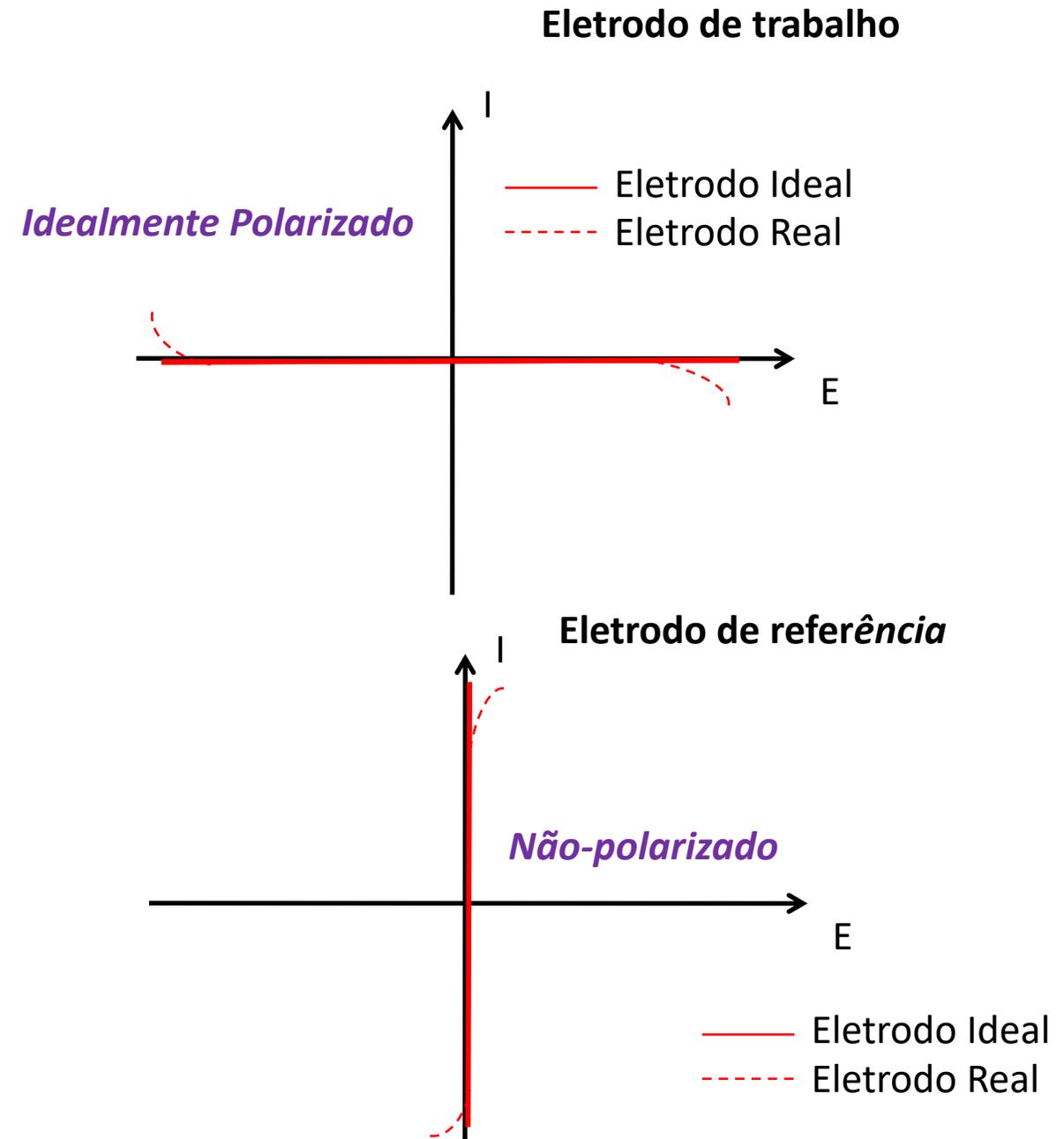
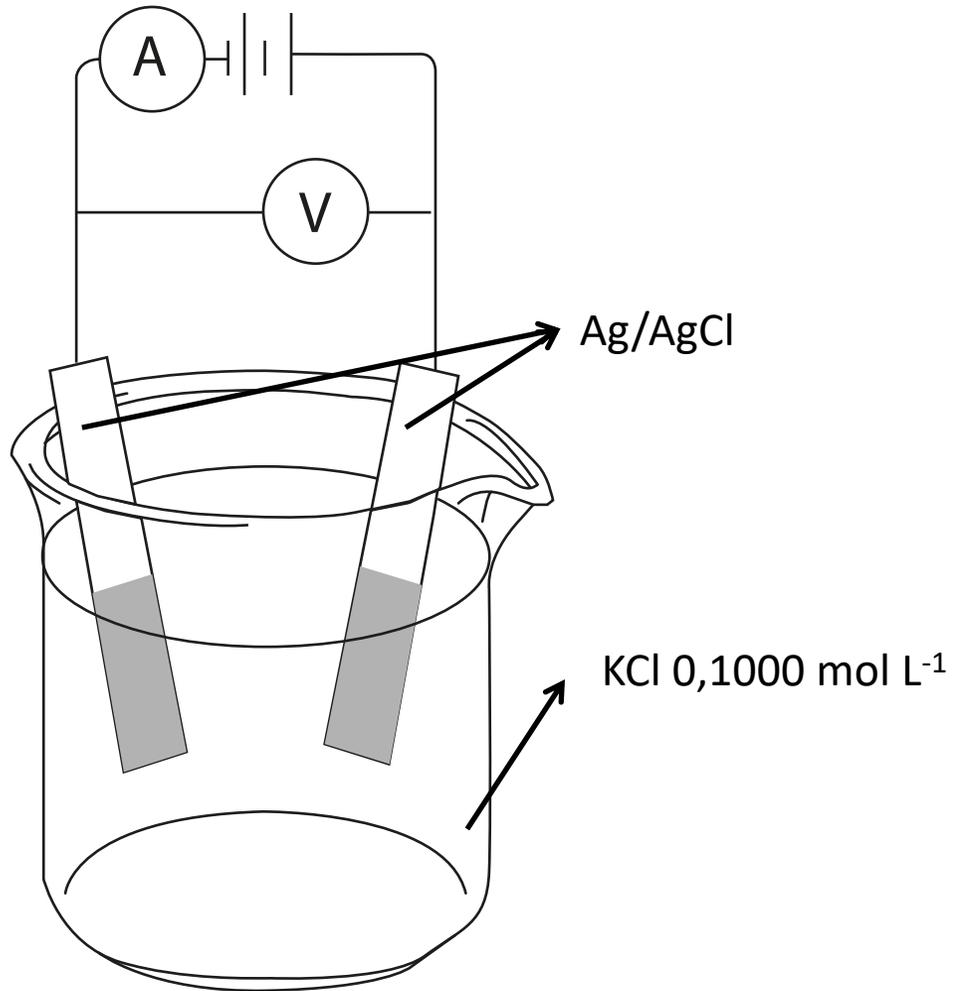
# Polarização do eletrodo

$$E_{\text{aplicado}} = E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ânodo}} + IR$$

$$E_{\text{célula}} = (E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ânodo}}) - IR$$

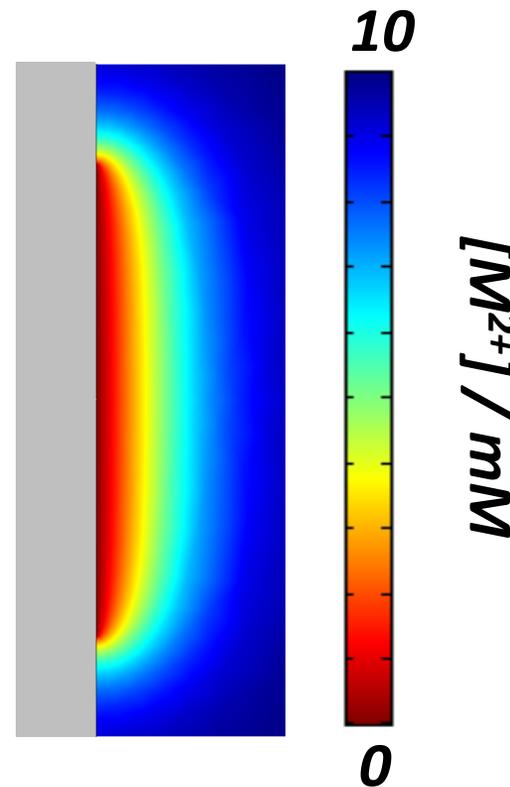
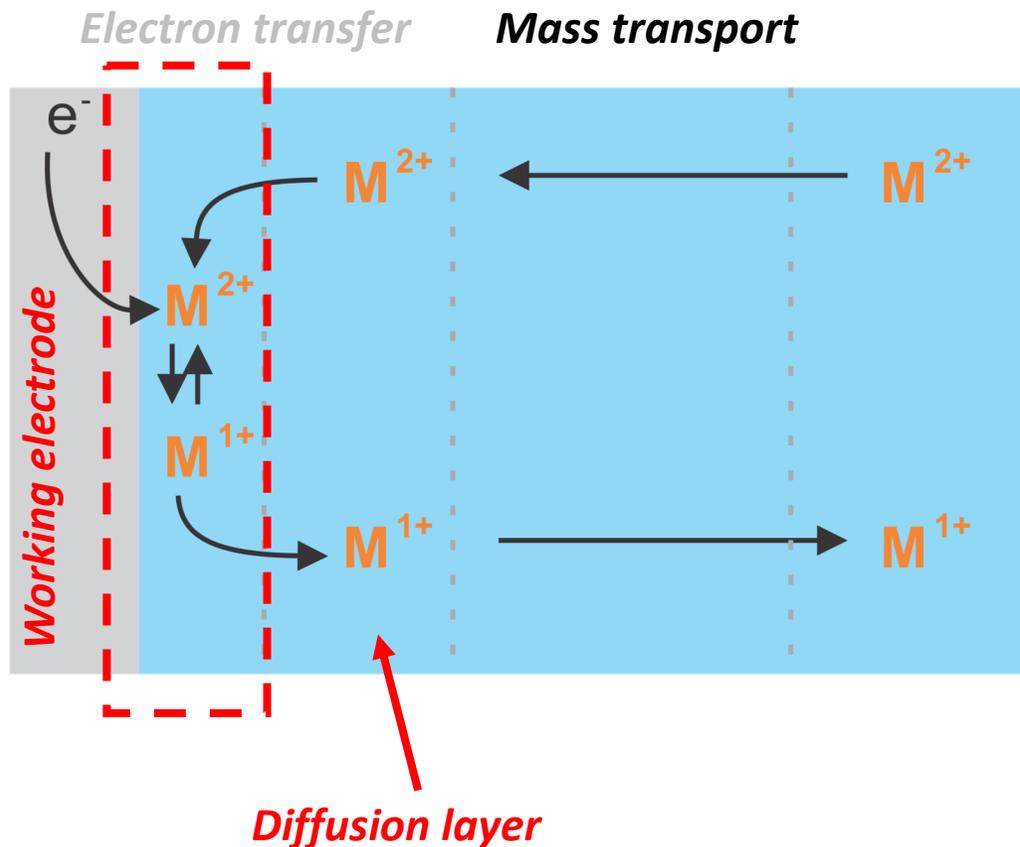


# Polarização do eletrodo



# Polarização por concentração

Imagine que a seguinte temos um eletrodo metálico em solução onde aplicamos um potencial suficiente para que a seguinte reação ocorra:

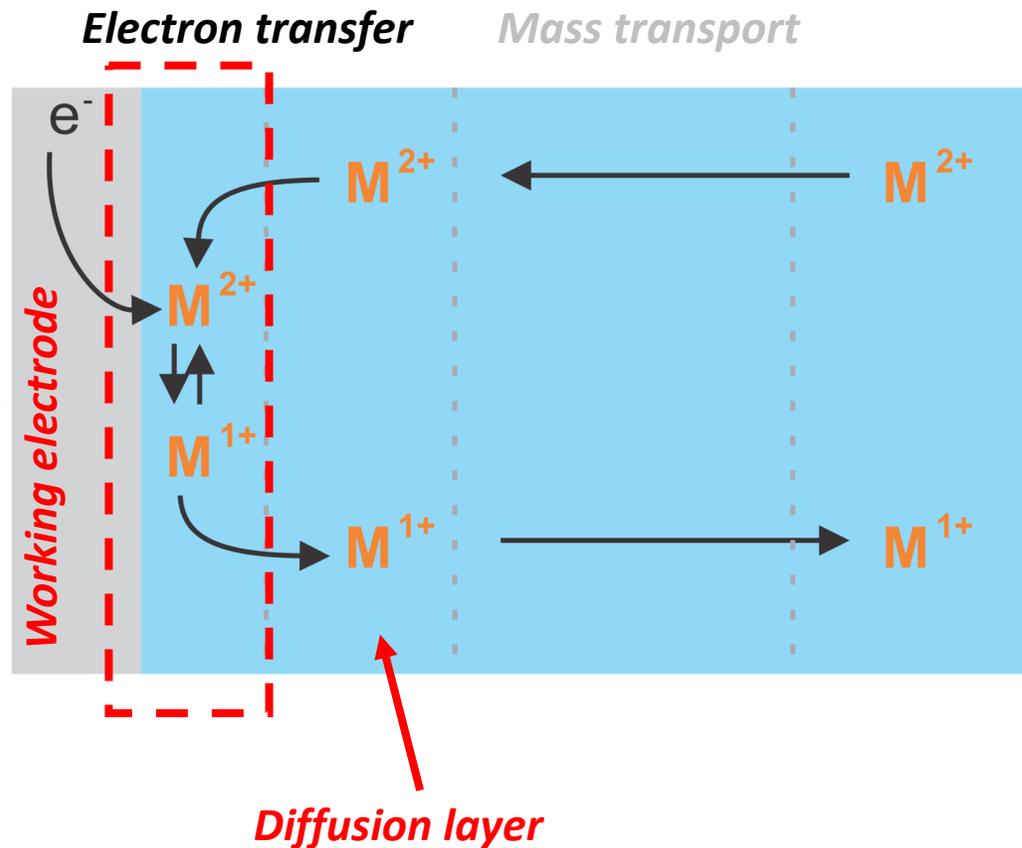


$M^{2+}$  é consumido na superfície do eletrodo, diminuindo sua concentração local em relação ao seio da solução

$$E = E_{M^{2+}/M^{1+}}^0 - \frac{0.059}{1} \log \frac{[M^{1+}]}{[M^{2+}]}$$

# Polarização por ativação

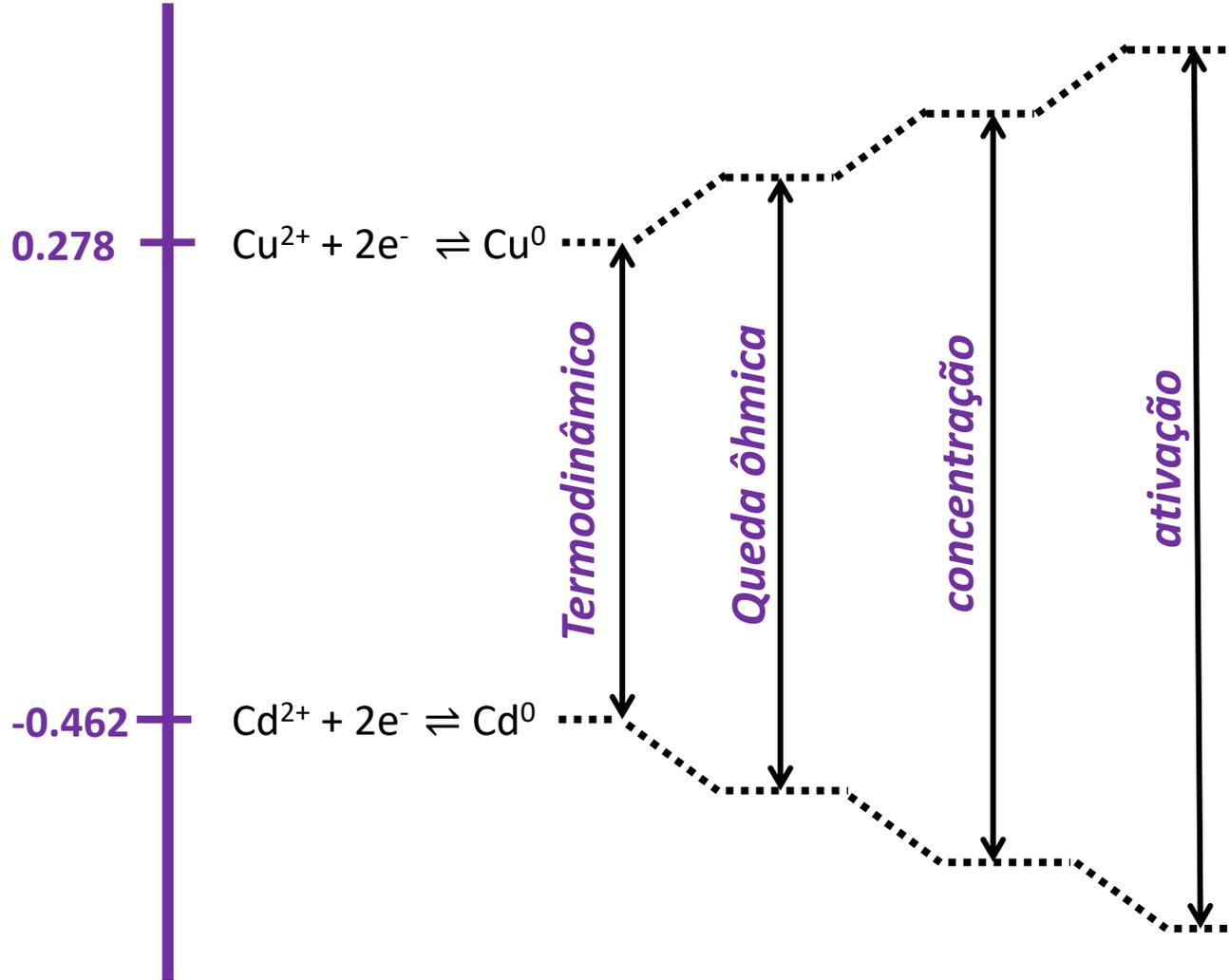
Transferência de elétrons de/para o eletrodo de/para a espécie eletroativa exige uma energia de ativação para que ela ocorra, exigindo a aplicação de mais energia (maior potencial) ao sistema



# Sobrepotenciais ( $\eta$ ) na célula eletrolítica



Potencial aplicado / V

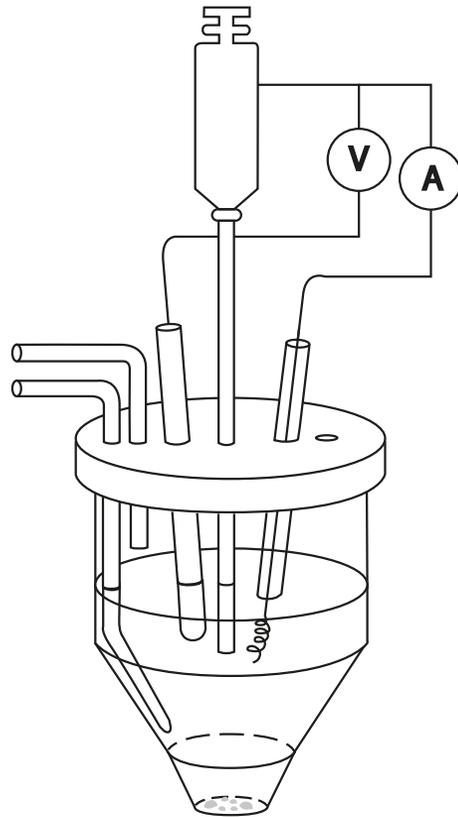


## Métodos baseados em conversão quantitativa

Eletrogavimetria e coulometria são métodos absolutos, primários, e não requerem calibração com um padrão

Células eletrolíticas, portanto o potencial aplicado é:

$$E_{\text{aplicado}} = (E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ânodo}}) + (\eta_{c\_conc} + \eta_{c\_at}) + (\eta_{a\_conc} + \eta_{a\_at}) + IR$$



*Célula eletroquímica de 3 eletrodos*

# Eletrgravimetria

Na análise eletrgravimetria, o analito é quantificado como um depósito sólido na superfície do cátodo ou do ânodo.

-A massa do eletrodo antes e após a deposição define a quantidade do analito na amostra

-Somente pode ser usada para analitos que formam um depósito sólido.

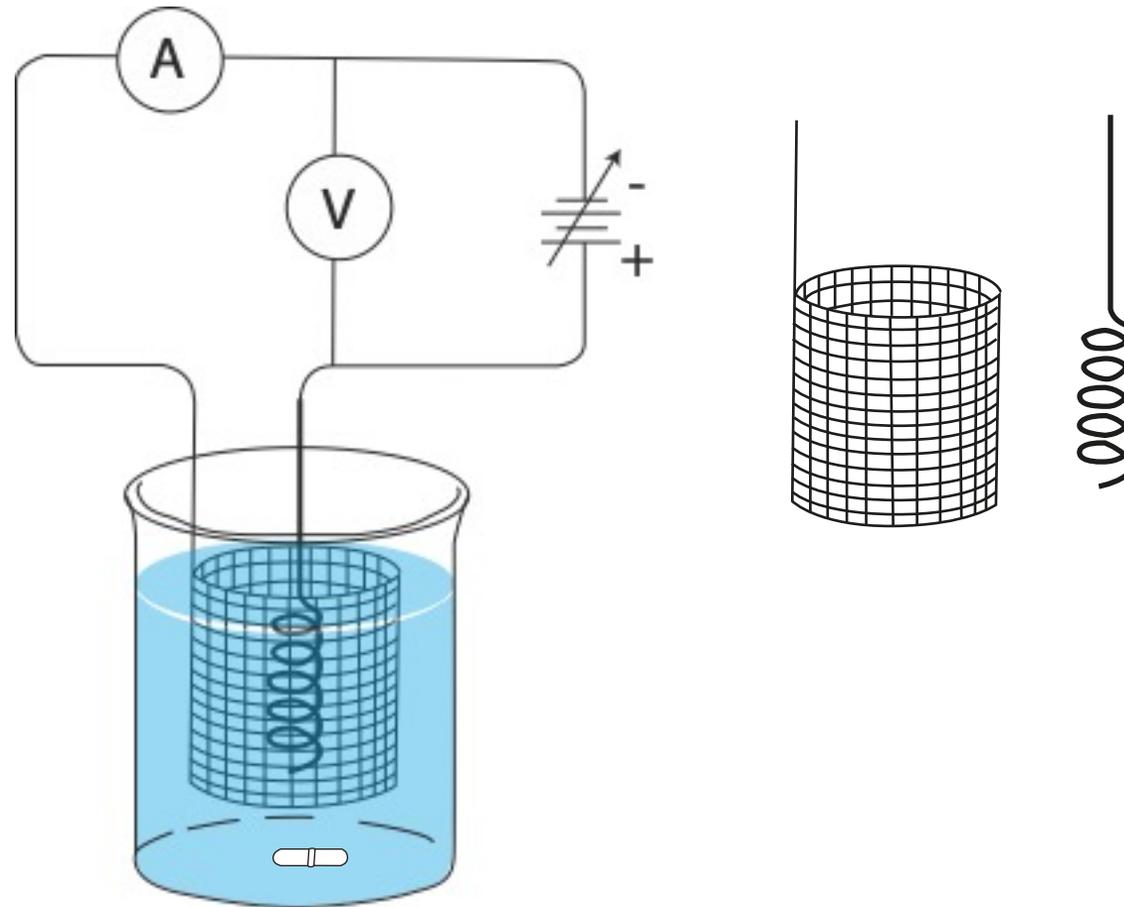
-Cu: é depositado em meio ácido sobre cátodos de Pt

-Ni: é depositado em meio alcalino

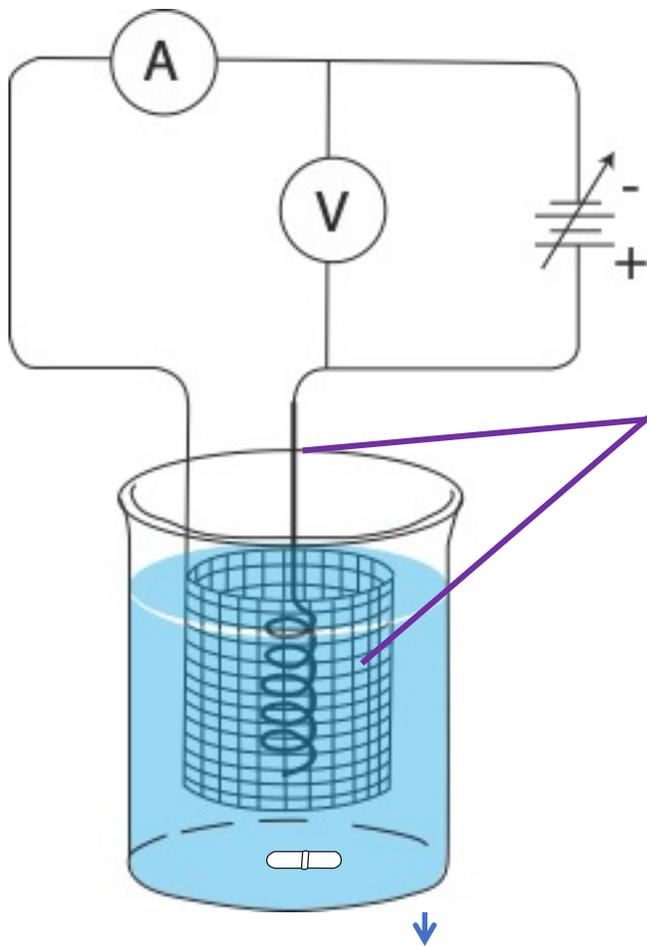
-Zn: é depositado em meio de citrato

-Ag, Cd e Au: é depositado a partir de seus complexos

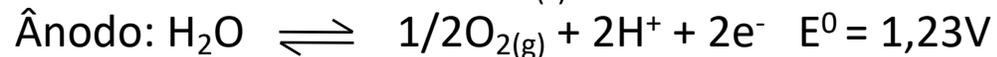
-Pb e Mn: é depositado na forma de  $PbO_2$  e  $MnO_2$



## Exemplo: determinação de Cu(II)



Com a aplicação adequada de um potencial entre os eletrodos:



**Qual o potencial para depositar o cobre sobre o cátodo de platina???**

*Célula operando com uma  $I = -1,5 \text{ A}$*

**Ânodo :**

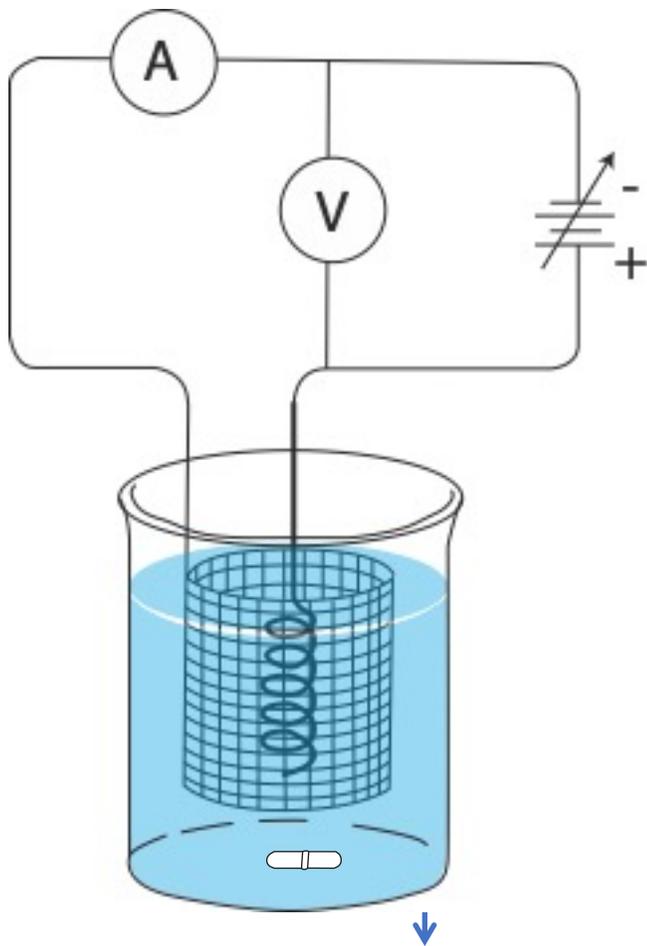
*Sem polarização por concentração (água) /  $\eta_{a\_at} = -0,85 \text{ V}$*

**Cátodo:**

*Sem polarização por concentração (agitação) e ativação*

$V = 200 \text{ mL}$  de uma solução  $0,02220 \text{ mol L}^{-1}$  de Cu(II) e  $1,00 \text{ mol L}^{-1}$  de íons  $\text{H}^+$ .  **$R = 0,50 \Omega$ .**

## Exemplo: determinação de Cu(II)



V = 200 mL de uma solução 0,02220 mol L<sup>-1</sup> de Cu(II) e 1,00 mol L<sup>-1</sup> de íons H<sup>+</sup>. R = 0,50 Ω

$$E_{apl} = E_{cátodo} - E_{ânodo} + \eta_{a_{conc}} + \eta_{a_{at}} + IR$$

$$= 0,29 - 1,23 + 0 + (-0,85) + (-1,5 \times 0,5) = -2,54V \quad \text{Logo, } E_{apl} = -2,54 V$$

Com o passar do tempo, Cu(II) é consumido, portanto o potencial do cátodo diminui (ausência de controle de potencial do eletrodo)

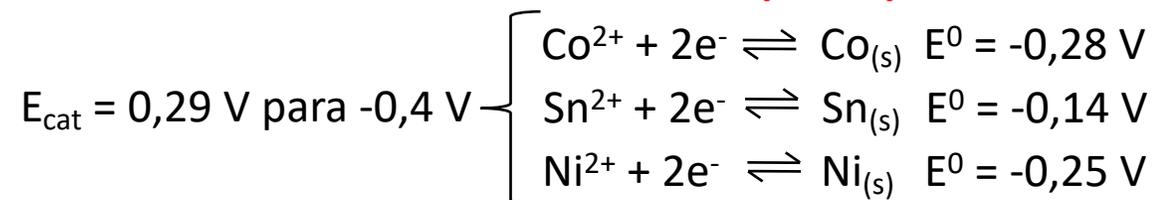
$$E_{apl} = \downarrow E_{cátodo} - E_{ânodo} + \eta_{a_{conc}} + \eta_{a_{at}} + IR$$

Como  $E_{apl}$  é constant e fixo pela fonte:

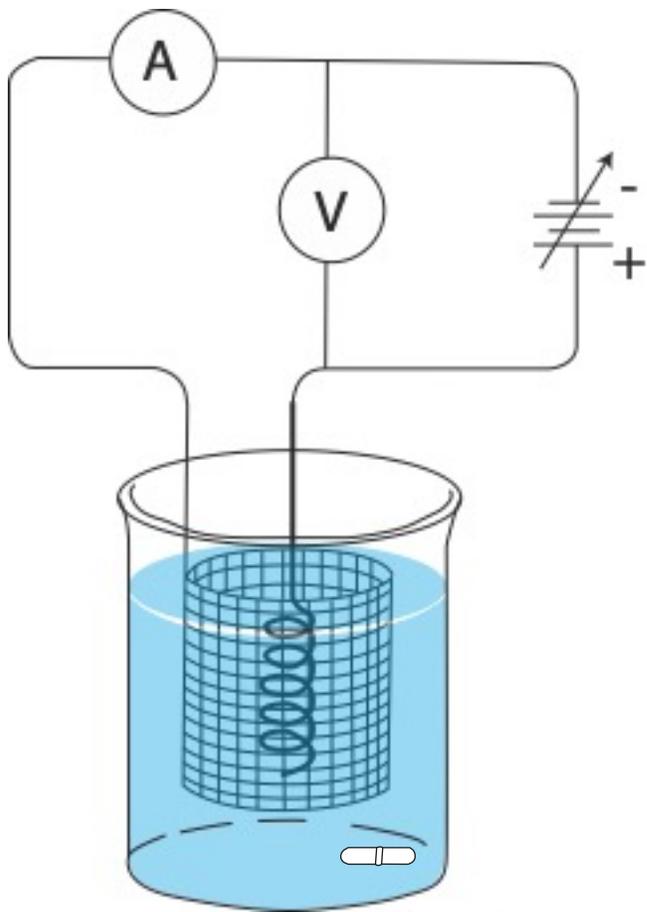
$$E_{apl} = \downarrow E_{cátodo} - E_{ânodo} + \boxed{\eta_{a_{conc}} + \eta_{a_{at}} + IR} \uparrow$$

### Problema

**Co<sup>2+</sup> / Sn<sup>2+</sup> / Ni<sup>2+</sup>**



## Exemplo: determinação de Cu(II)



V = 200 mL de uma solução 0,02220 mol L<sup>-1</sup> de Cu(II) e 1,00 mol L<sup>-1</sup> de íons H<sup>+</sup>. R = 0,50 Ω

$$E_{\text{cat}} = 0,3 \text{ V para } -0,4 \text{ V}$$

Problema  
Co<sup>2+</sup> / Sn<sup>2+</sup> / Ni<sup>2+</sup>

Como resolver o problema:

-Adição de um despolarizador catódico, que é reduzido mais “facilmente” em potenciais maiores do que do analito e não se deposita no eletrodo!:

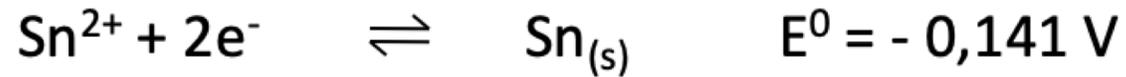


*Potencial do eletrodo é definido pela reação que ocorre no eletrodo, neste caso o despolarizador catódico. Como o potencial é mais positivo do que o de redução do analito, o analito também será reduzido*

- Usar uma célula com 3 eletrodos, com um potenciostato para controlar o potencial do cátodo e prevenir reações secundárias indesejáveis.

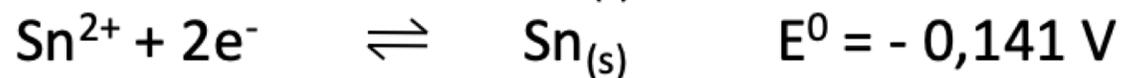
## *Exemplo: determinação de Cu(II)*

Qual o potencial do **cátodo** que é necessário para reduzir 99,99 % de  $\text{Cu}^{2+}$  0,10 M para  $\text{Cu(s)}$ ? É possível remover o  $\text{Cu}^{2+}$  sem reduzir o  $\text{Sn}^{2+}$  0,10 M também presente na mesma solução? (OBS: Desconsiderar sobretensões e presença de despolarizadores catódicos)



## Exemplo: determinação de Cu(II)

Qual o potencial do **cátodo** que é necessário para reduzir 99,99 % de  $\text{Cu}^{2+}$  0,10 M para  $\text{Cu}(s)$ ? É possível remover o  $\text{Cu}^{2+}$  sem reduzir o  $\text{Sn}^{2+}$  0,10 M também presente na mesma solução? (OBS: Desconsiderar sobretensões e presença de despolarizadores catódicos)



No início,  $\text{Cu(II)}$  0.1 M, portanto potencial do cátodo:

$$E = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 - \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{[\text{Cu}^{2+}]} \quad E_i = 0.339 \text{ V}$$

No final,  $\text{Cu(II)}$   $1 \times 10^{-5}$  M, portanto potencial do cátodo:

$$E = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 - \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{[\text{Cu}^{2+}]} \quad E_f = 0.191 \text{ V}$$

Mais positivo



$\text{Sn}^{2+}$

$E^0 = 0.141 \text{ V}$

$\text{Sn}^0$

Mais negativo

Mais positivo



$\text{Cu}^{2+}$

$E^0 = 0.339 \text{ V}$

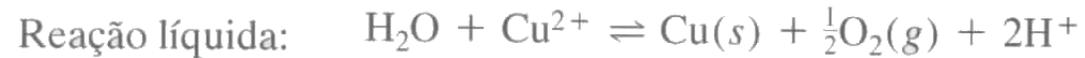
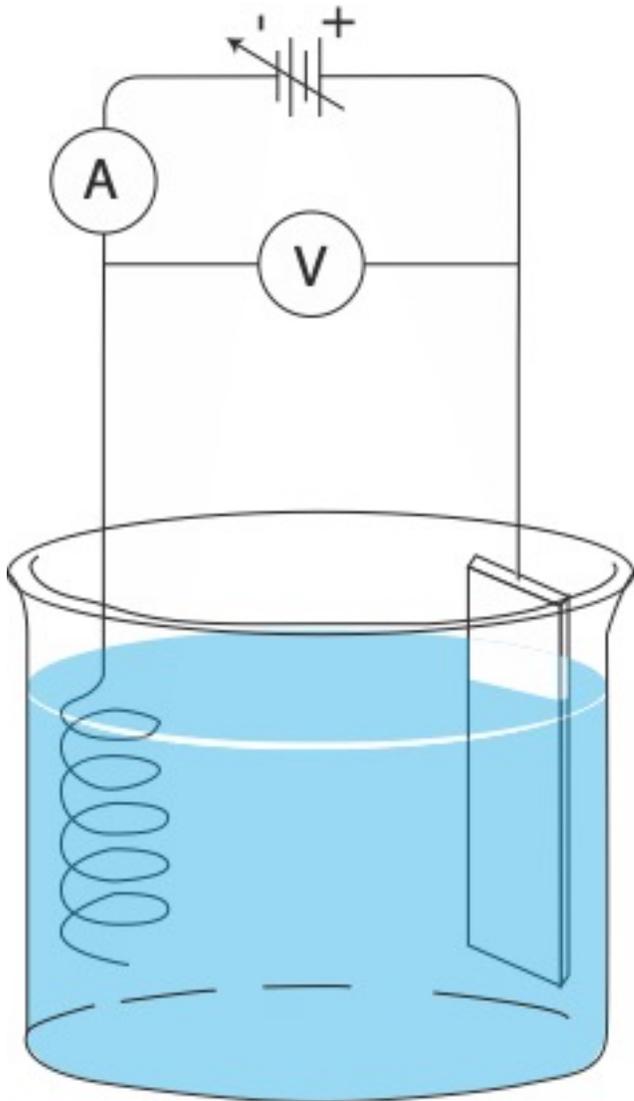
$E_i = 0.339 \text{ V}$

$E_f = 0.191 \text{ V}$

$\text{Cu}^0$

Mais negativo

# Eletrogravimetria



Se uma corrente  $I$  flui por um tempo  $t$ , a carga  $Q$  que passa pelo sistema em qualquer ponto no circuito é:

$$Q = I \cdot t$$

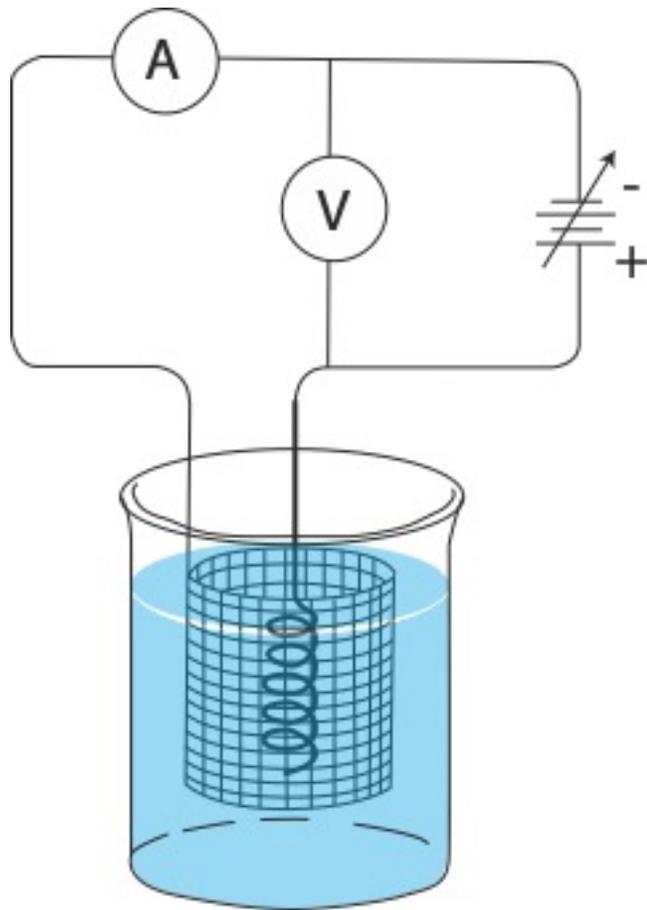
Coulombs ←      Ampères      → tempo

$$F = 96458 \text{ C por mol de } \text{e}^-$$

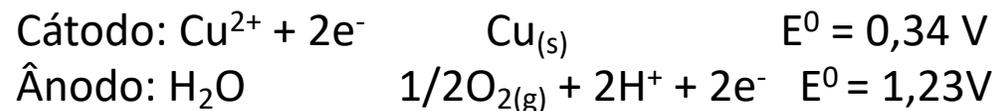
**Pergunta:** Se uma corrente de 0,17 A flui por 16 minutos através da célula eletrolítica ao lado, quantos gramas de  $\text{Cu}(s)$  serão depositados???

# Coulometria a potencial constante

- Dois tipos: - Potencial da célula constante  
- Potencial do eletrodo de trabalho constante (célula com 3 eletrodos)

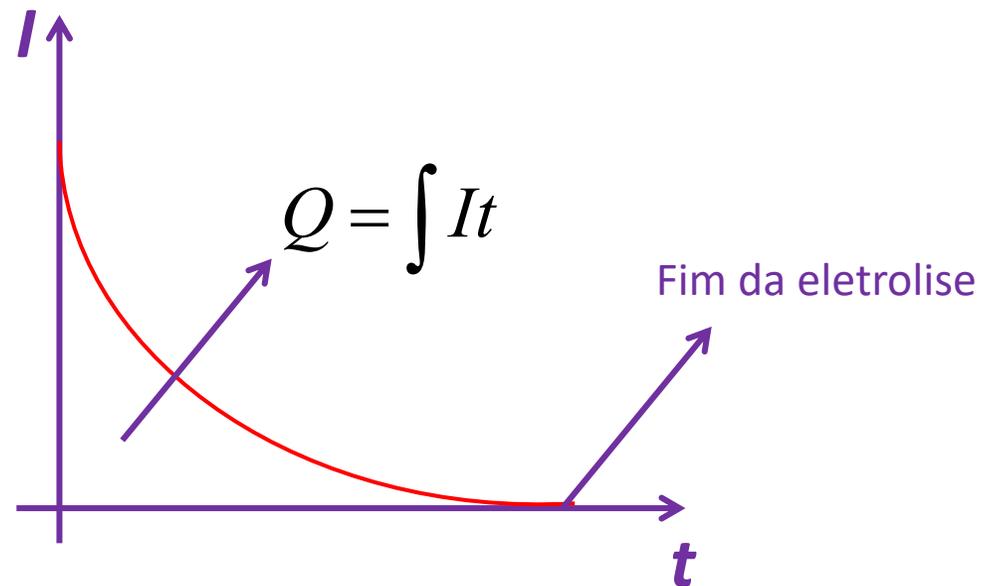


Ao aplicar um potencial entre os eletrodos:



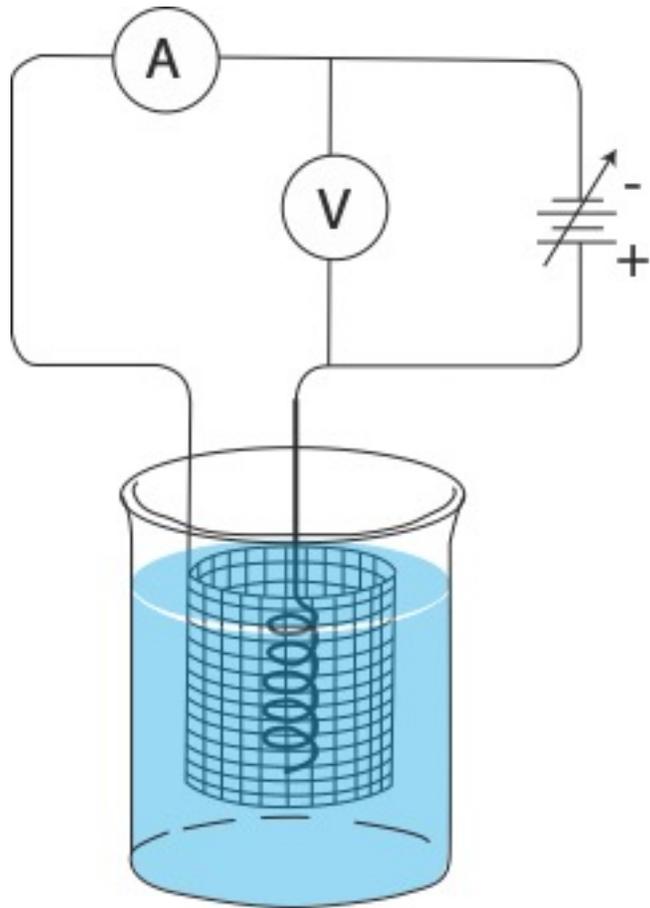
*Potencial do eletrodo é definido pela reação que ocorre no eletrodo. Uma vez que toda a espécie foi consumida, a corrente vai a zero. Assumindo que nenhuma outra reação ocorre neste potencial!*

$V = 200 \text{ mL}$  de uma solução  $0,02220 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Cu}(\text{II})$  e  $1,00 \text{ mol L}^{-1}$  de íons  $\text{H}^+$ .  $R = 0,50 \Omega$



# Coulometria a potencial constante

Porque não é possível determinar alumínio por coulometria?



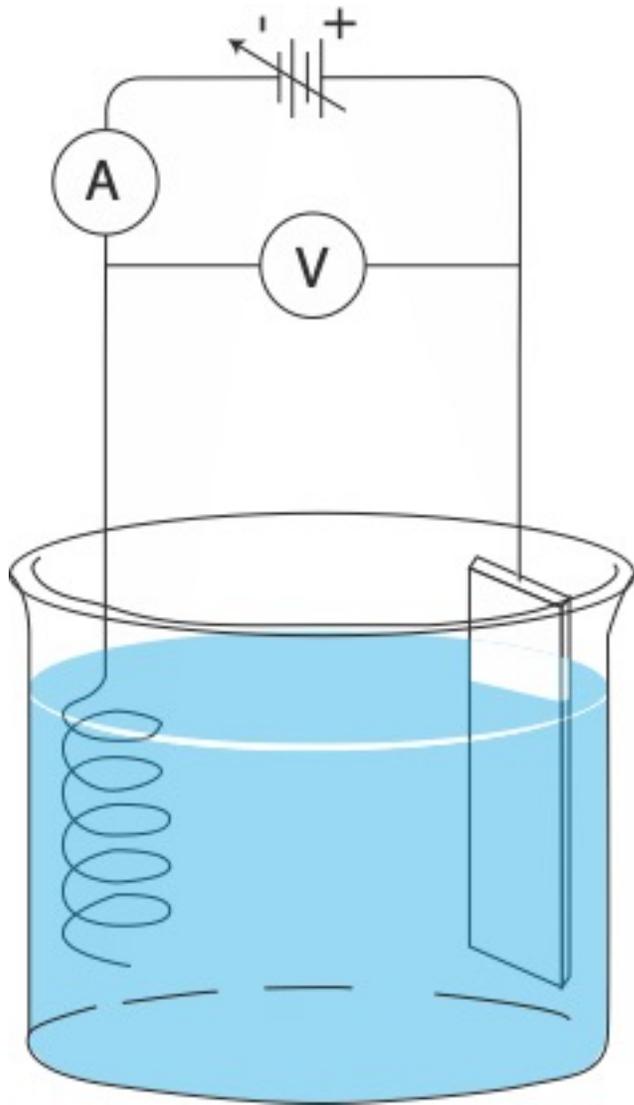
Ag/Ag(I)	+0,799 V
Cu/Cu(II)	+0,337 V
H <sup>+</sup> /H <sub>2</sub>	0,000 V
Al/Al(III)	-1,662 V

*A redução de alumínio ocorre em potenciais mais negativos do que a de hidrogênio, sendo assim, parte da corrente contabilizada no experiment seria do hidrogênio.*

V = 200 mL de uma solução 0,02220 mol L<sup>-1</sup> de Cu(II) e 1,00 mol L<sup>-1</sup> de íons H<sup>+</sup>. R = 0,50 Ω

***Porque isso não é um problema na eletrogravimetria?***

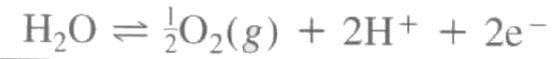
# Coulometria a corrente constante



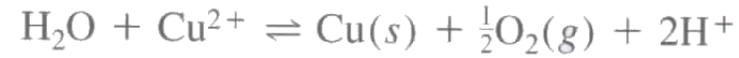
Catodo:



Anodo:



Reação líquida:



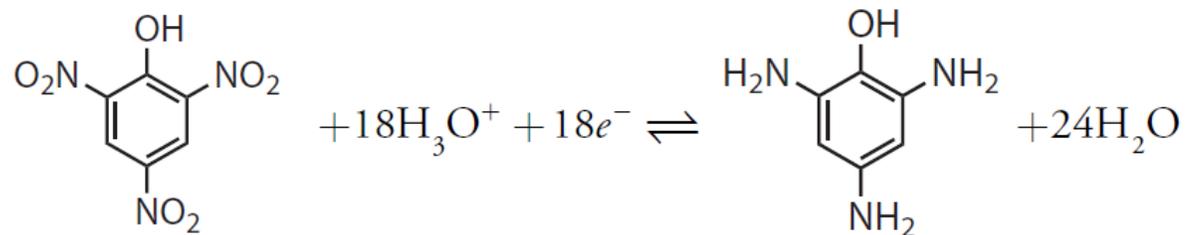
The graph shows a constant current  $I$  over time  $t$ . The vertical axis is labeled  $I$  and the horizontal axis is labeled  $t$ . A horizontal red line represents the constant current, and the area under this line is shaded in light red. An arrow points from the text  $Q = I \cdot t$  (Lei de Faraday) to the shaded area.

$$Q = I \cdot t \text{ (Lei de Faraday)}$$

Fim da eletrolise, determinado por outra técnica/indicador

## Exercício

A pureza de uma amostra de ácido pícrico,  $C_6H_3N_3O_7$ , é determinada por coulometria com potencial controlado, convertendo o ácido pícrico para triaminofenol,  $C_6H_9N_3O$ :

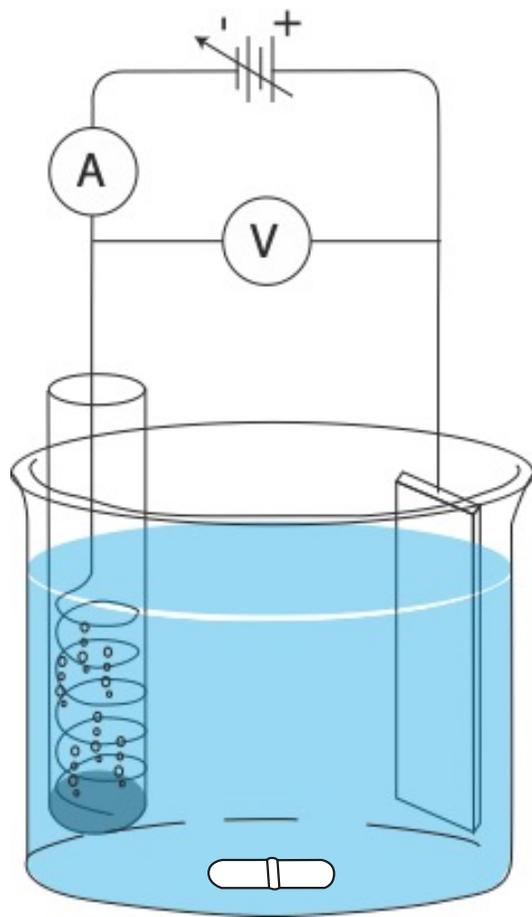


Uma amostra contendo 0,2917 g de ácido pícrico foi preparada em um balão volumétrico de 1000 mL. Uma alíquota de 10,00 mL foi transferida para a célula coulométrica e certa quantidade de água foi adicionada a célula para cobrir totalmente o cátodo de platina. A eletrólise exaustiva consumiu uma carga de 21,67 C. Dados:  $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$ ;  $M_{\text{ácido pícrico}} = 229 \text{ g mol}^{-1}$ .

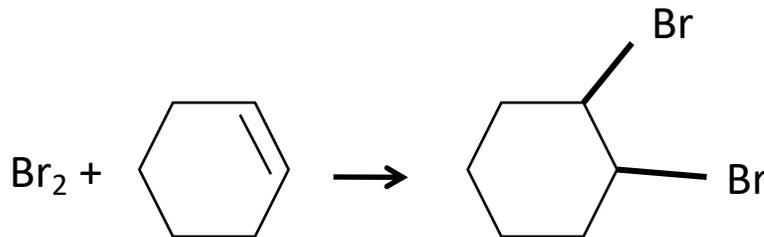
Qual a pureza da amostra de ácido pícrico?

# Titulação coulométrica – corrente constante

Utilizado para gerar titulantes que não são estáveis. Geração *in situ* do titulante. Não causa diluição da solução. Por exemplo, o ciclohexeno pode ser titulado com  $\text{Br}_2$ , produzido pela oxidação eletrolítica do  $\text{Br}^-$ .



↓  
Br<sup>-</sup> em excesso  
Ciclohexeno



Mantendo-se a corrente constante entre os dois eletrodos

Eletrodo gerador (anodo)



# Aplicações da Coulometria - Exemplos

**TABELA 24-1** Resumo das Aplicações de Titulações Coulométricas Envolvendo Reações de Neutralização, Precipitação e de Formação de Complexos

Espécies Determinadas	Reação do Eletrodo Gerador	Reação Analítica Secundária
Ácidos	$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{OH}^- + \text{H}_2$	$\text{OH}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$
Bases	$\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + \frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{e}^-$	$\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$
Cloreto, Brometo e Iodeto	$\text{Ag} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{e}^-$	$\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{AgCl}(s)$ , etc.
Mercaptanos	$\text{Ag} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{e}^-$	$\text{Ag}^+ + \text{RSH} \rightleftharpoons \text{AgSR}(s) + \text{H}^+$
Cloreto, Brometo e Iodeto	$2 \text{Hg} \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e}^-$	$\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Hg}_2\text{Cl}_2(s)$ , etc.
Zn(II)	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	$3\text{Zn}^{2+} + 2\text{K}^+ + 2\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} \rightleftharpoons \text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2(s)$
Ca(II), Cu(II)	Veja Equação 24-6	$\text{HY}^{3-} + \text{Ca}^{2+} \rightleftharpoons \text{CaY}^{2-} + \text{H}^+$ , etc.
Zn(II) e Pb(II)		

## *Exigências fundamentais*

1. A reação eletródica que gera o reagente deve ter eficiência de 100 %
2. O reagente gerado deve reagir estequiometricamente com a substância titulada, preferencialmente com rapidez

## *Deteção do ponto final*

1. Indicadores químicos não eletroativos;
2. Potenciometria;
3. Procedimentos amperométricos;
4. Métodos biamperométricos;
5. Técnicas Espectrofotométricas.

# *Vantagens da coulometria*

1. Não é necessário o uso de solução padrão, no lugar desta, o coulomb se torna padrão primário.
2. Podem ser usados reagentes instáveis, como bromo, o cloro, o íon  $\text{Ag(II)}$  e o íon titânio(III), pois são gerados e imediatamente consumidos; não há perdas de estocagem.
3. Podem ser gerados, quando necessárias, quantidades muito pequenas de titulantes. Com isto ficam eliminadas as dificuldades pertinentes à padronização e à estocagem de soluções diluídas, e o procedimento se adapta idealmente para o uso em escala micro ou semimicro.
4. Não há diluição da solução amostra no procedimento de geração interna.
5. Possibilidade de automação

# *Eletrorgravimetria e Coulometria*

- SKOOG, D.A., WEST, D.M., HOLLER, F.J., CROUCH, S.R. Fundamentos de Química Analítica, 1 ed.; São Paulo: Thomson, 2006. - HARRIS, D.C. Análise Química Quantitativa, 6 ed., Rio de Janeiro: LTC, 2005.
- SKOOG, D.A., HOLLER, F.J., NIEMAN, T.A. Princípios de Análise Instrumental, 5 ed., Porto Alegre, Bookman, 2002.
- Diagrama de Ladder: Runo et al. J. Chem. Educ. 70 (1993) 708-713; Vale et al. J. Chem. Educ. 70 (1993) 790-795 e Vale et al. J. Chem. Educ. 84 (2007) 520-525.