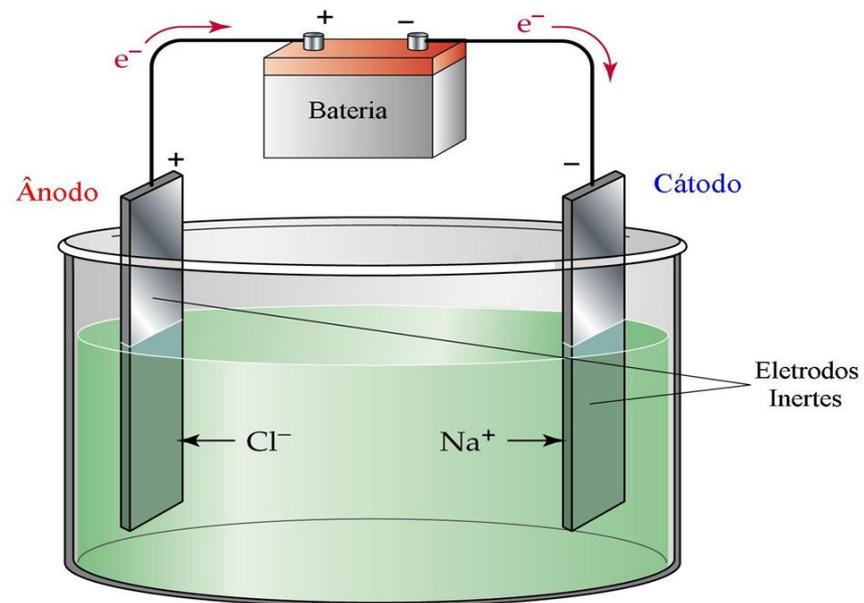
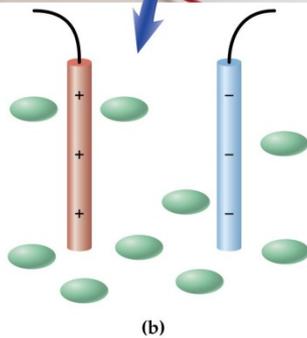
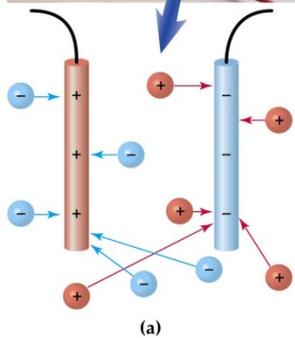


Condutometria

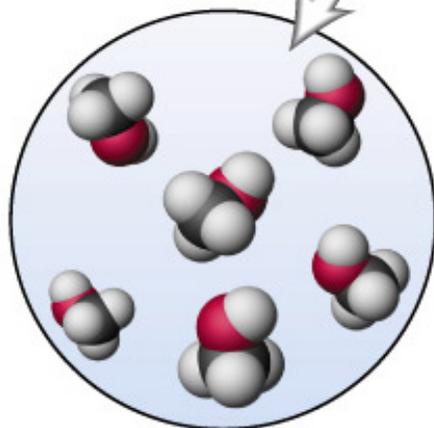




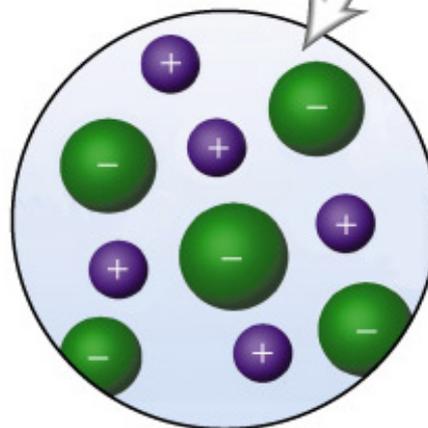
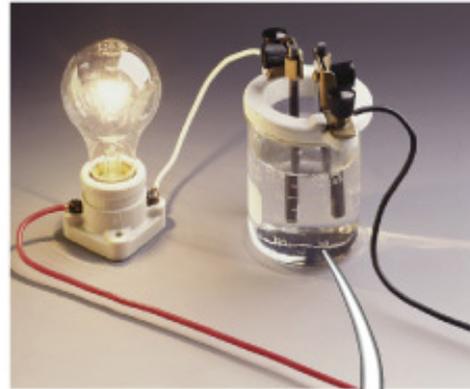
Métodos não-interfaciais

Fonte: Capítulo 13 do livro
do Otto A. Ohlweiler

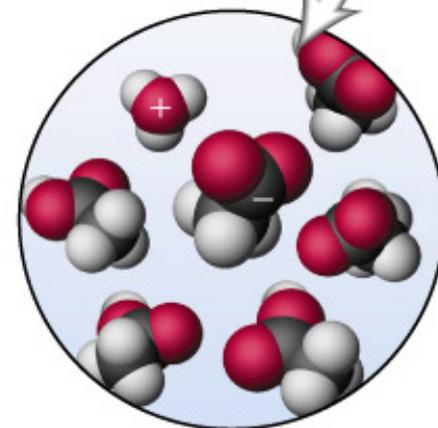
Métodos Condutimétricos



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



(b)
1 M NaCl(aq)
Eletrolito Forte
Solução Iônica
 Na^+  Cl^-



(c)
1 M $\text{CH}_3\text{COOH(aq)}$
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.

CONDUTIMETRIA



• APLICAÇÕES

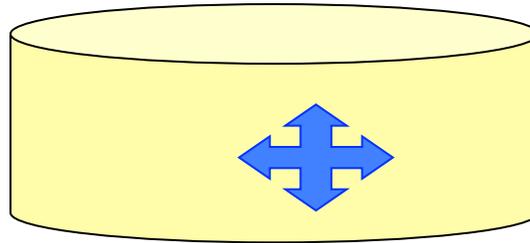
- Verificar o efeito da concentração total de íons sobre equilíbrios químicos, velocidades de processos corrosivos, estudos fisiológicos em plantas, animais, etc...
- **Estimar o total de sólidos dissolvidos numa amostra**
- Verificar o grau de mineralização de águas destiladas e deionizadas
- **Determinar 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

Condutividade

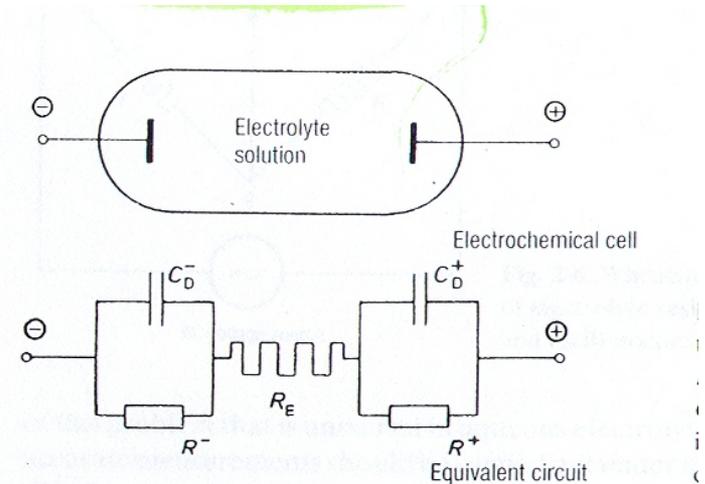
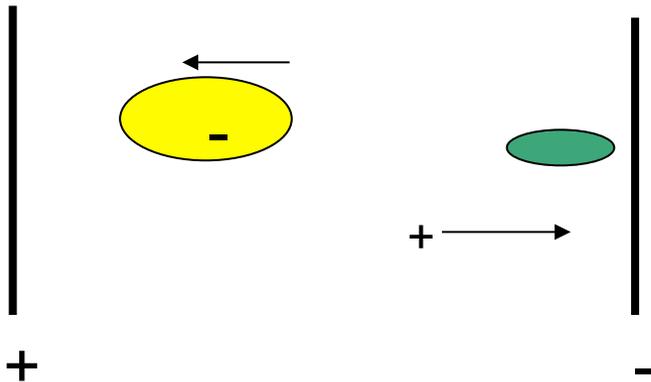
Íons → transportam carga → conduzem corrente na solução

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 $V = Ri$).

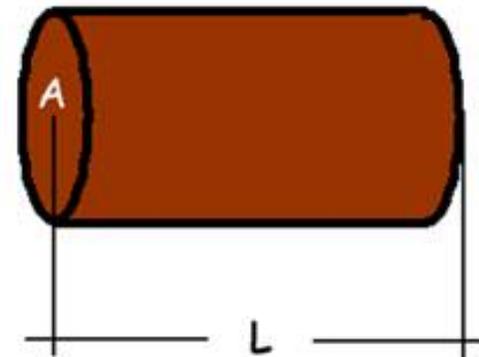
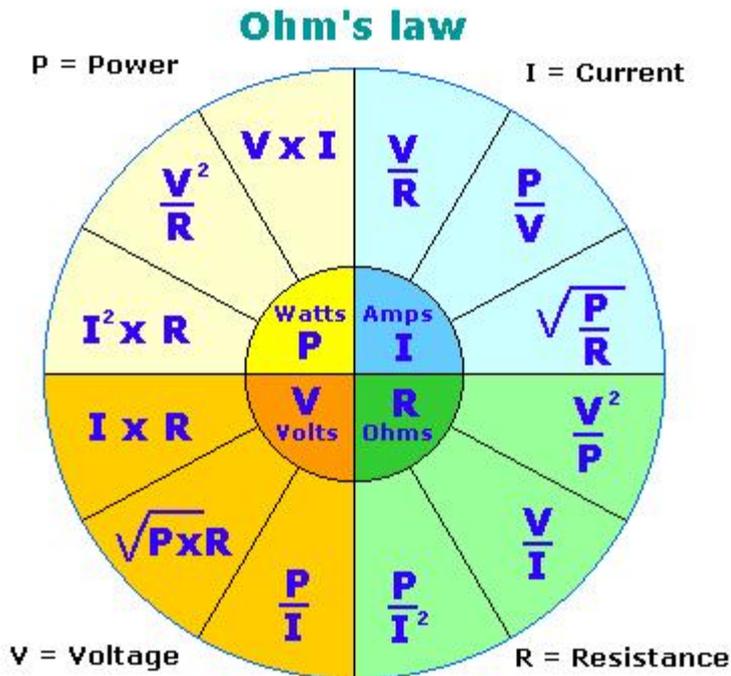
Métodos Condutimétricos

Condutância das soluções aquosas:

Georg Simon Ohm - Físico: 1789 - 1854

1ª Lei de Ohm - 1826

2ª Lei de Ohm



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

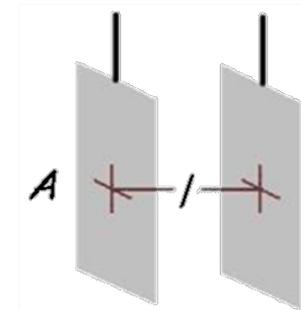
Métodos Condutimétricos

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:

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



CONDUTIMETRIA



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

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

- O inverso da resistência 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 cm². Neste caso, $L = K$, e a condutância específica é chamada simplesmente, de

CONDUTÂNCIA

Métodos Condutimétricos

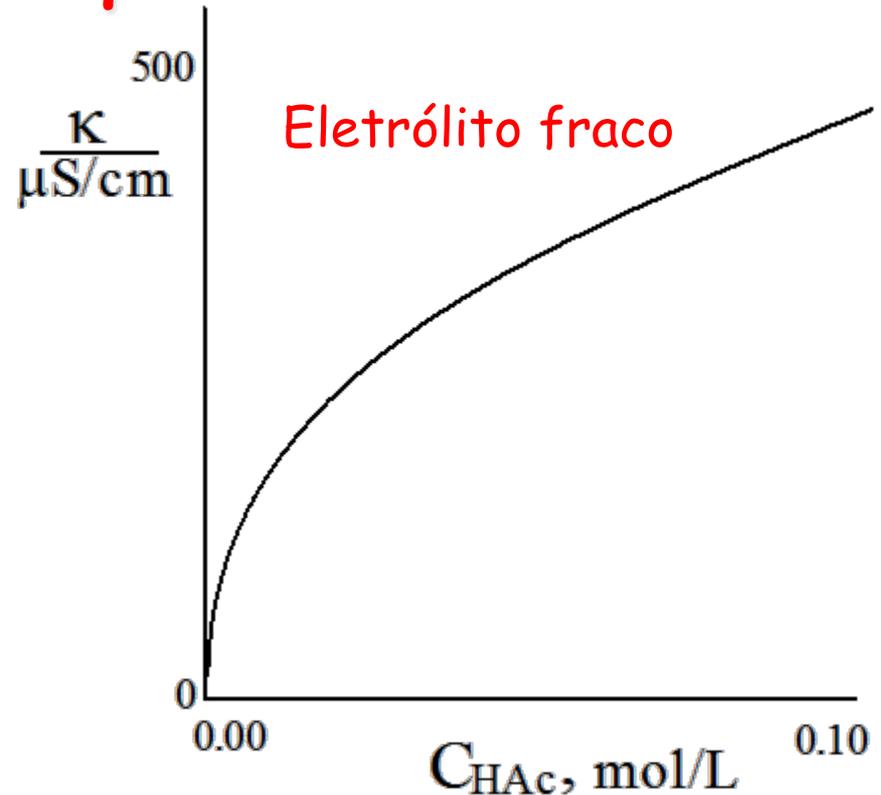
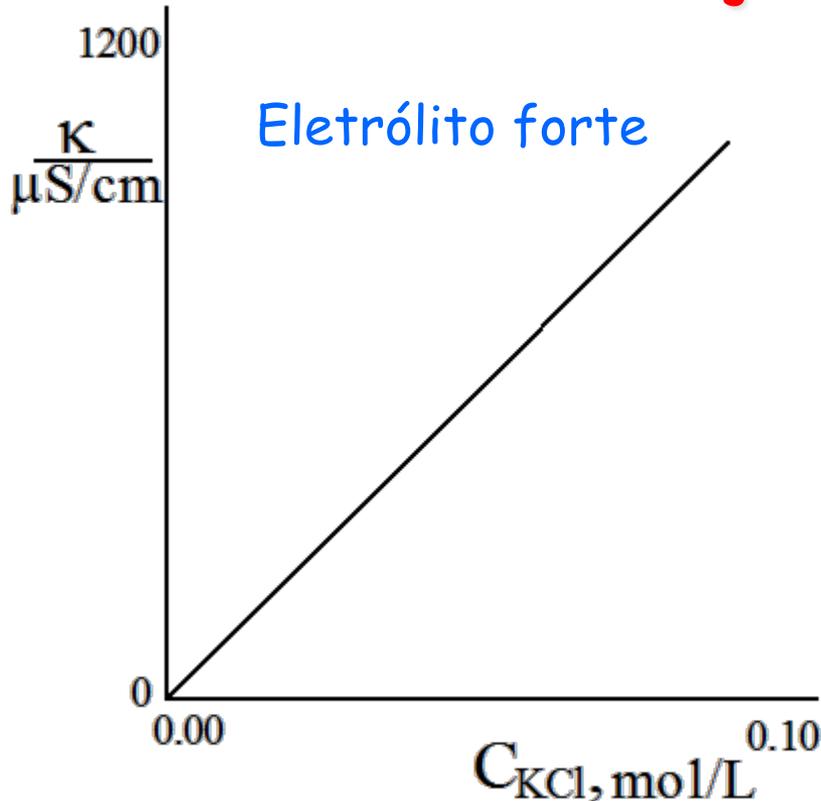
Condutância das soluções aquosas:

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

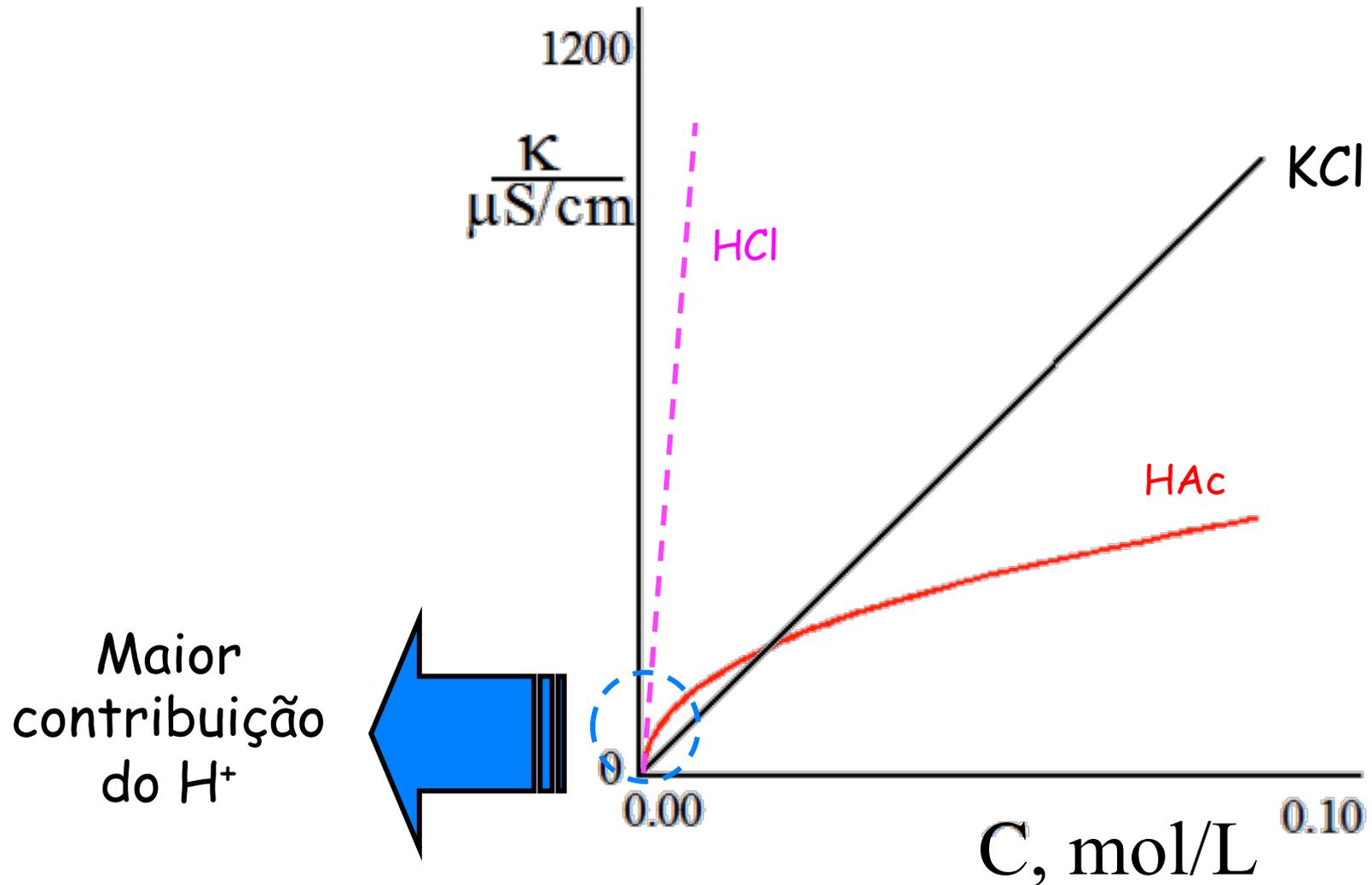
Condutância das soluções aquosas:



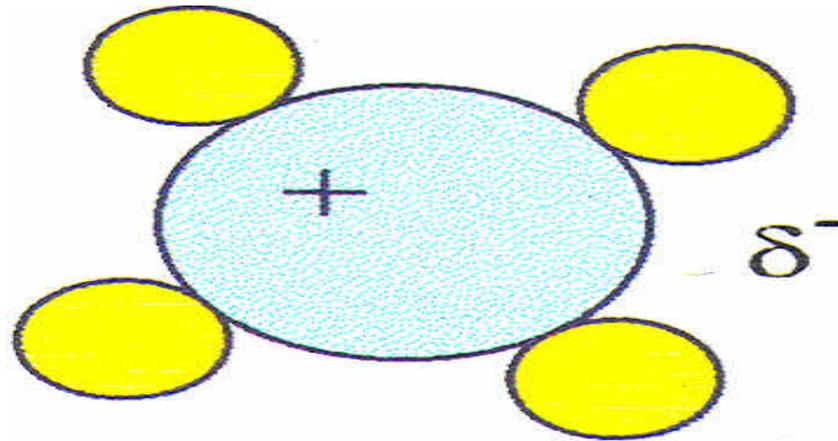
Em concentrações muito baixas, mesmo um eletrólito fraco encontra-se praticamente todo dissociado. Assim, a pequena diferença entre a condutividade da solução do eletrólito forte e da solução do eletrólito fraco é devida às contribuições individuais de cada íon, cátion e ânion.

Métodos Condutimétricos

Condutância das soluções aquosas:



- Para interpretar as medidas de condutância é necessário saber porquê 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

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

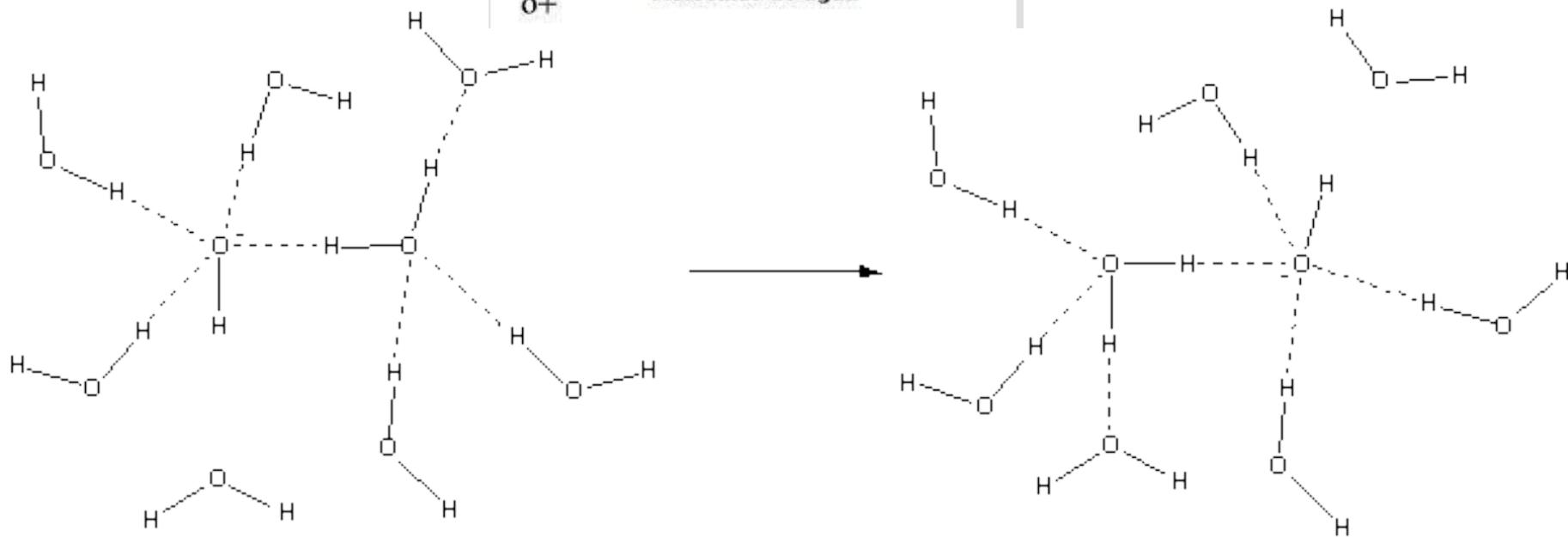
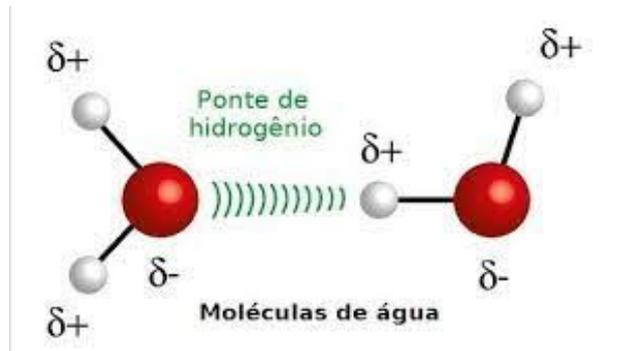
Métodos Condutimétricos

Condutância 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

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



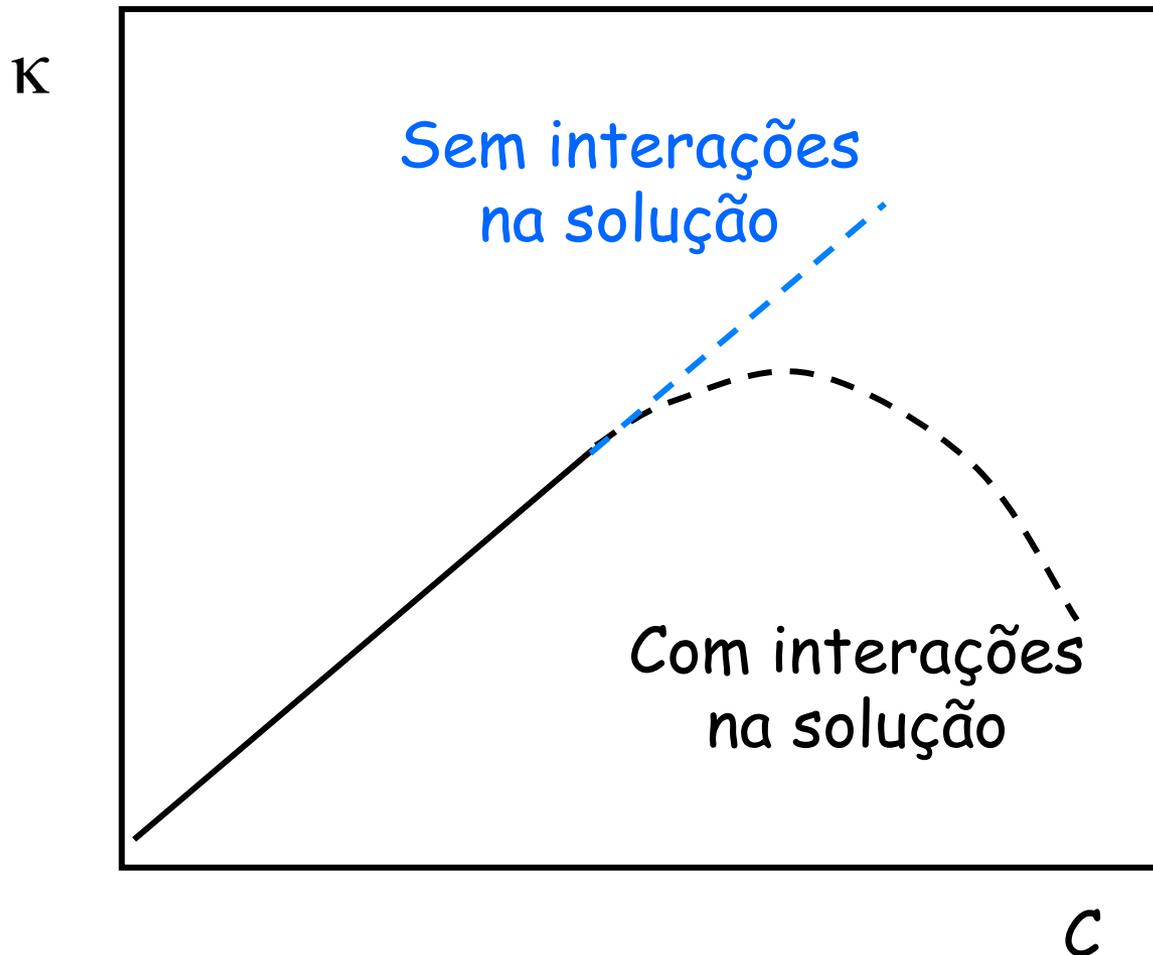
Métodos Condutimétricos

Condutância das soluções aquosas:

- 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 das soluções aquosas:

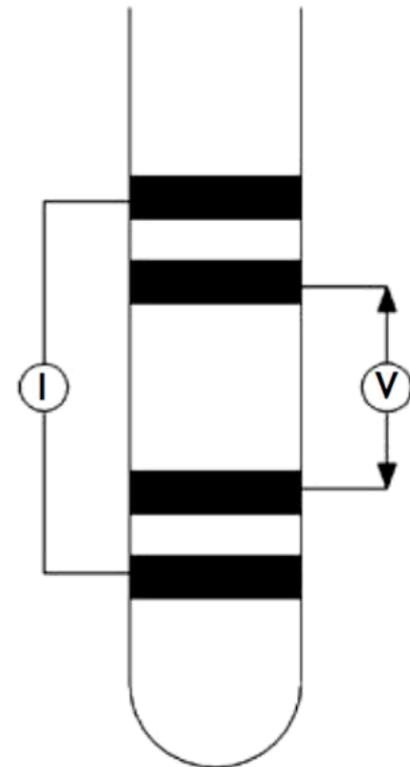
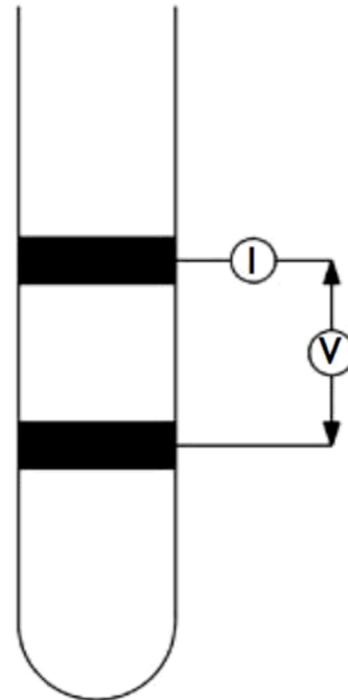
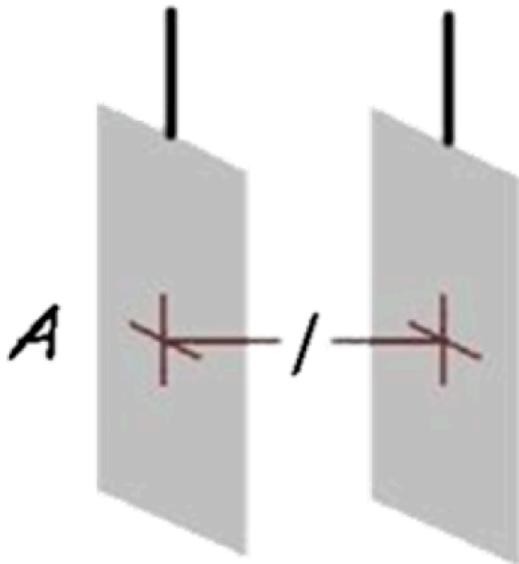


A condutividade aumenta com a concentração, porém em altas concentrações do eletrólito a condutividade começa a decrescer devido às interações iônicas.

Métodos Condutimétricos

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.



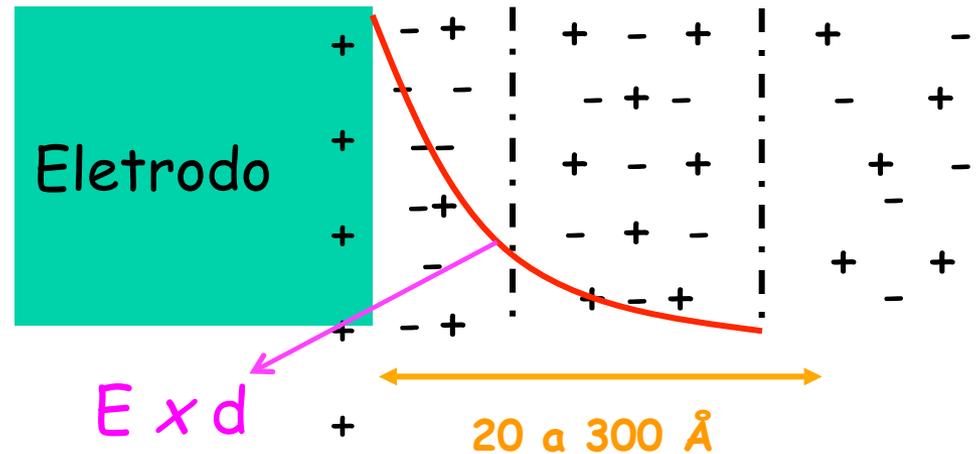
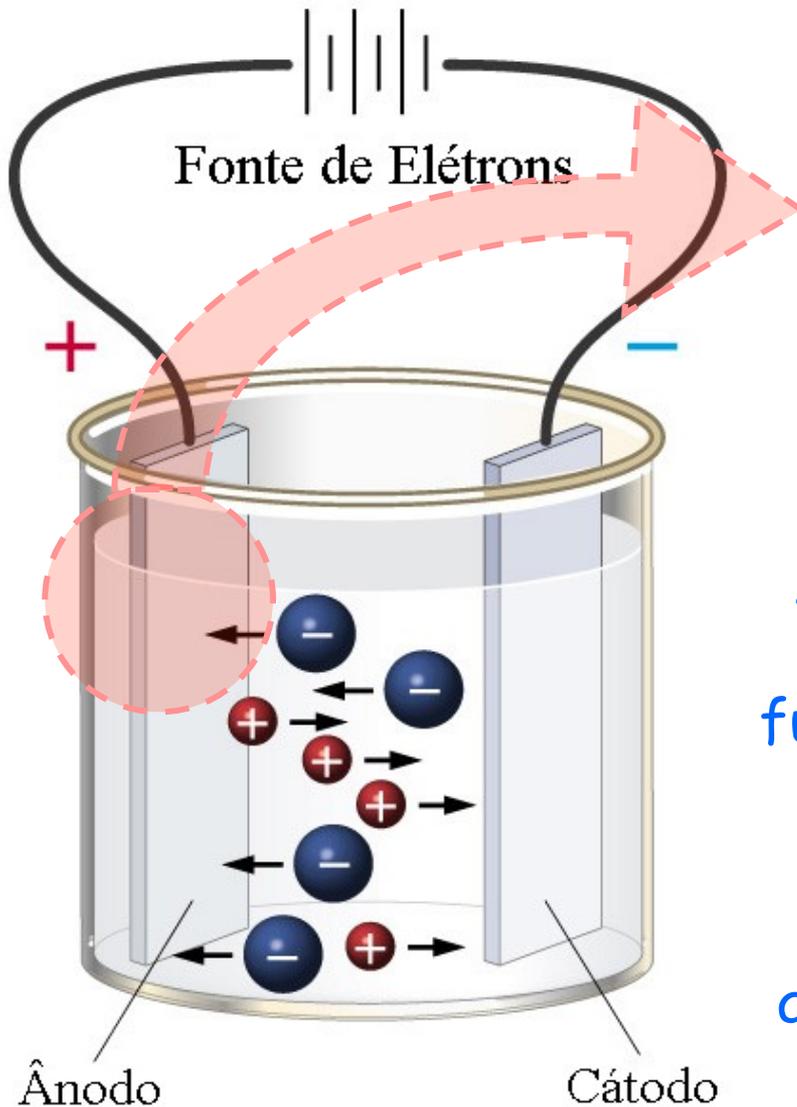
Métodos Condutimétricos

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 em corrente alternada e mensurar a resistância da solução, que será apresentada como condutância caso seja desejado.

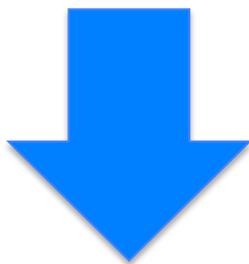
Corrente contínua

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.

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



Uso de corrente alternada

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

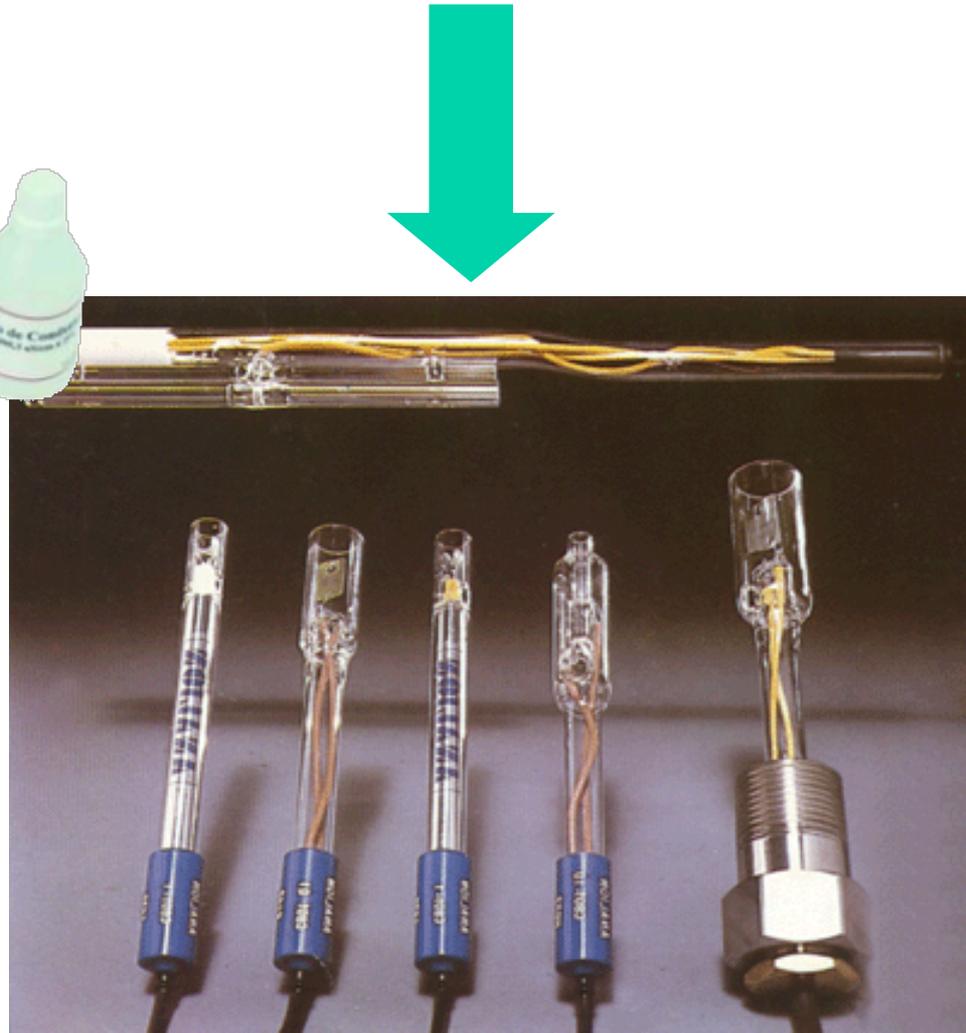
Equipamentos



Condutivímetro

Solução de
calibração

Células de condutância



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.)

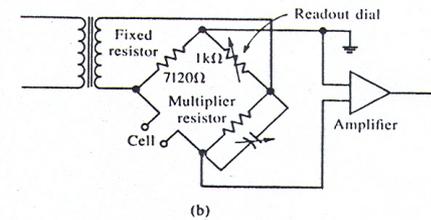
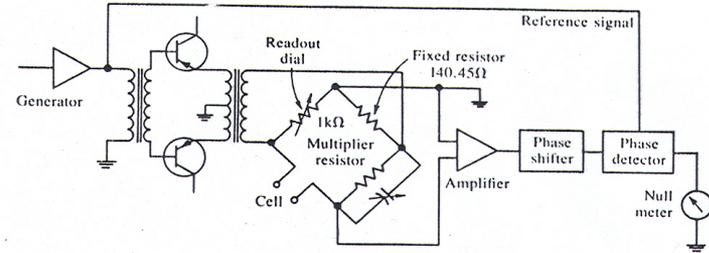
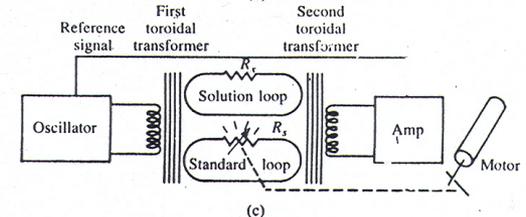
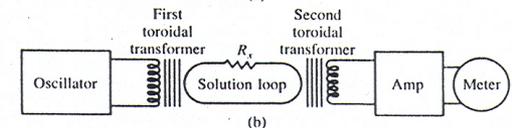
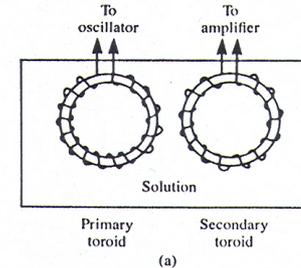


FIGURE 24.12
Electrodeless conductivity systems: (a) schematic of toroids (toroidal transformers), (b) direct-reading conductance meter, and (c) self-balancing bridge circuit.



Métodos Condutimétricos

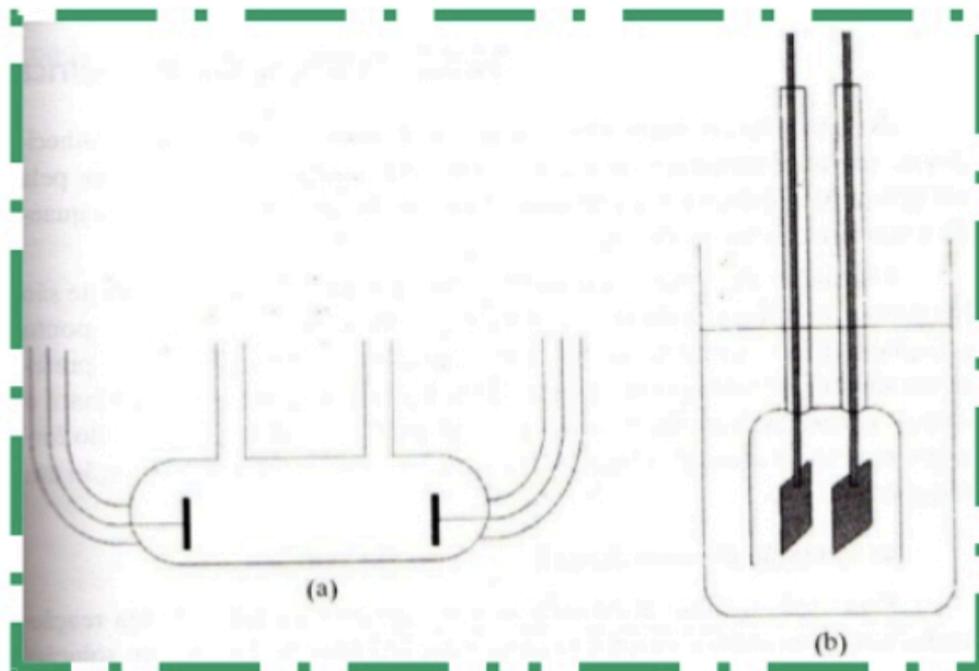
Medidas de condutância de soluções iônicas:

- 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.

CONDUTIMETRIA



- **TIPOS DE CÉLULAS DE CONDUTIVIDADE**
 - (a) de fluxo
 - (b) de imersão



Métodos Condutimétricos



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

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.

- Seu campo de aplicação, em análise quantitativa, é muito limitado em virtude da falta de especificidade da condutância.

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



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

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

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:

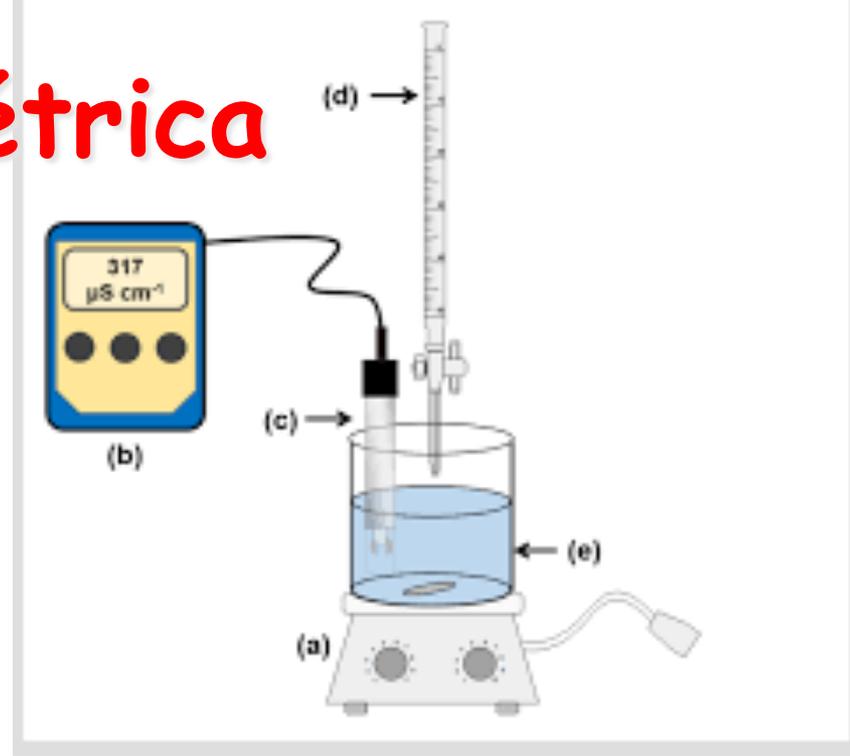
Em água potável, água desmineralizada, água para alimentação de caldeiras, efluentes.

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

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.

CONDUTIMETRIA



- **TIPOS DE TITULAÇÃO**

- Titulação de Neutralização (*vantajoso*)



- Titulação de precipitação (*satisfatório*)



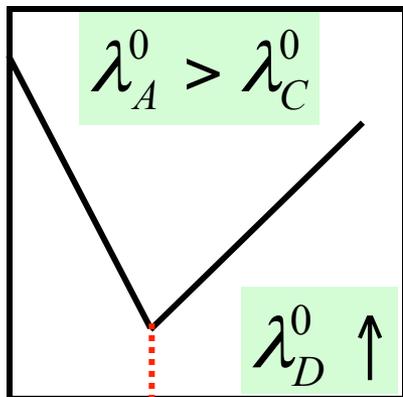
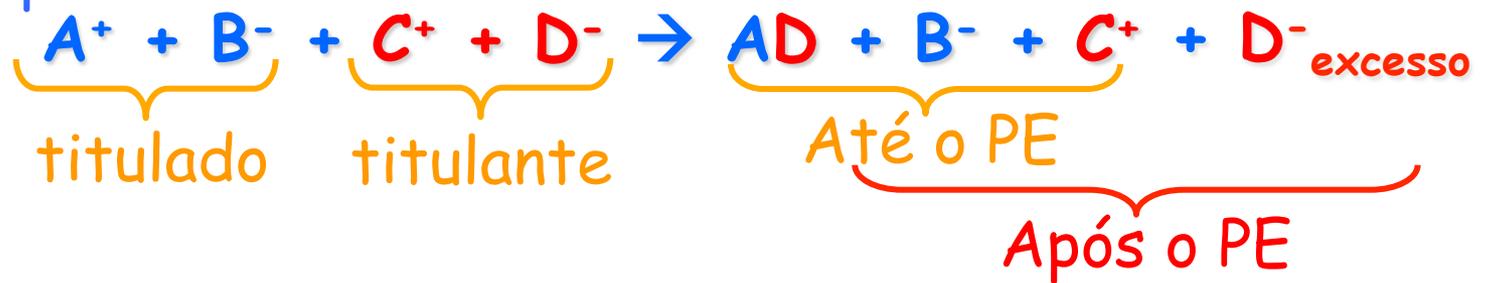
- Titulações de óxido-redução e de formação de complexos (*aplicação limitada*)



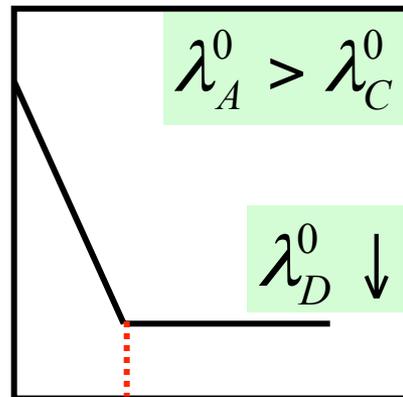
Métodos Condutimétricos

Titulação Condutométrica

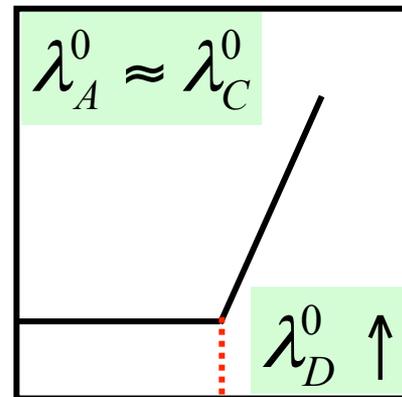
O valor absoluto da condutividade não tem importância alguma. A variação da condutividade devido à reação entre o titulante o titulado deve provocar uma alteração significativa na inclinação ou uma descontinuidade da curva para que o ponto final possa ser detectado.



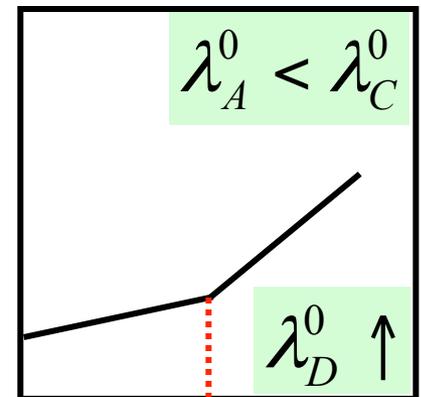
V_{PE}



V_{PE}



V_{PE}



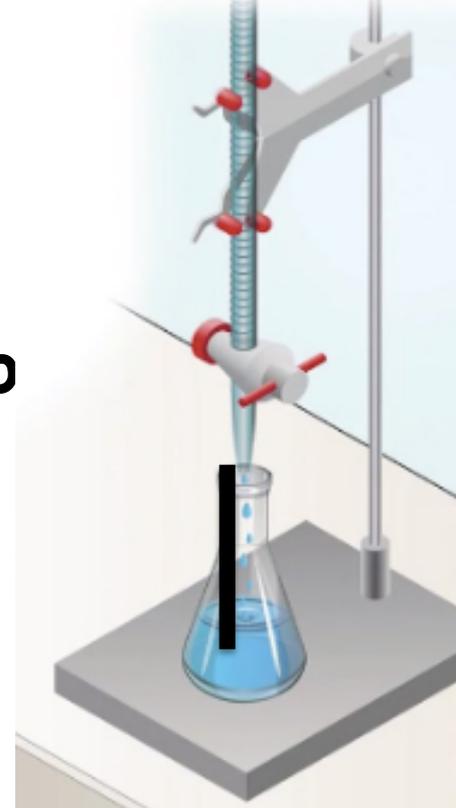
V_{PE}

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

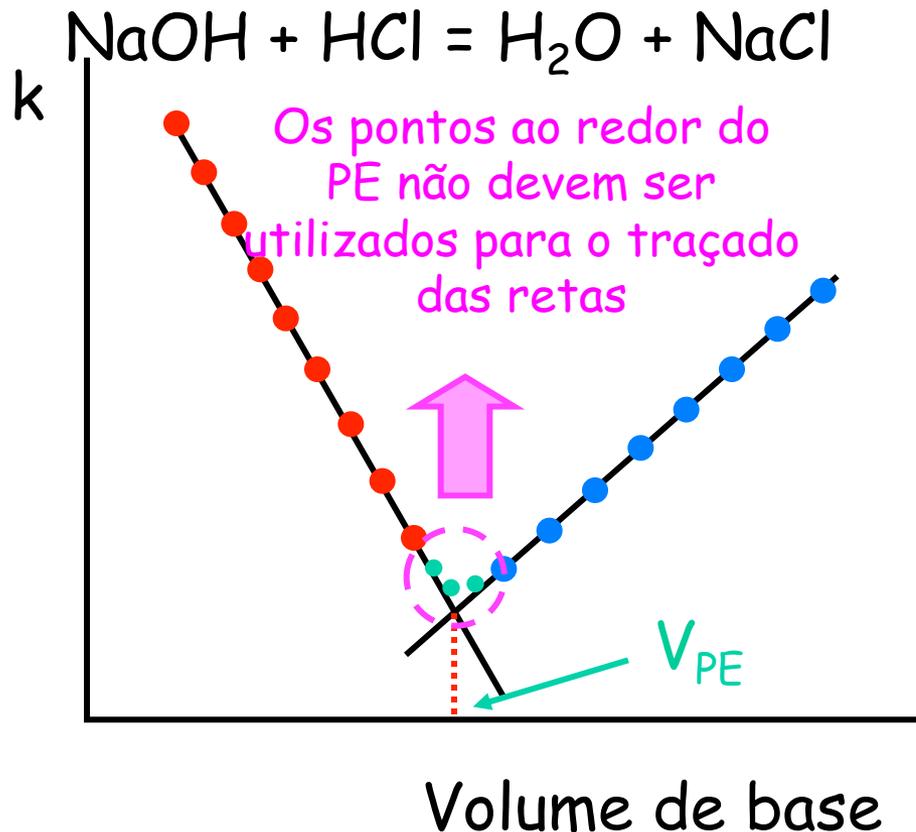
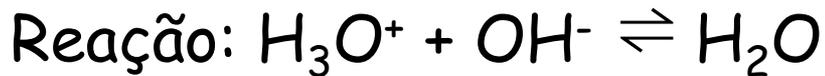
Titulação Condutométrica

- 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

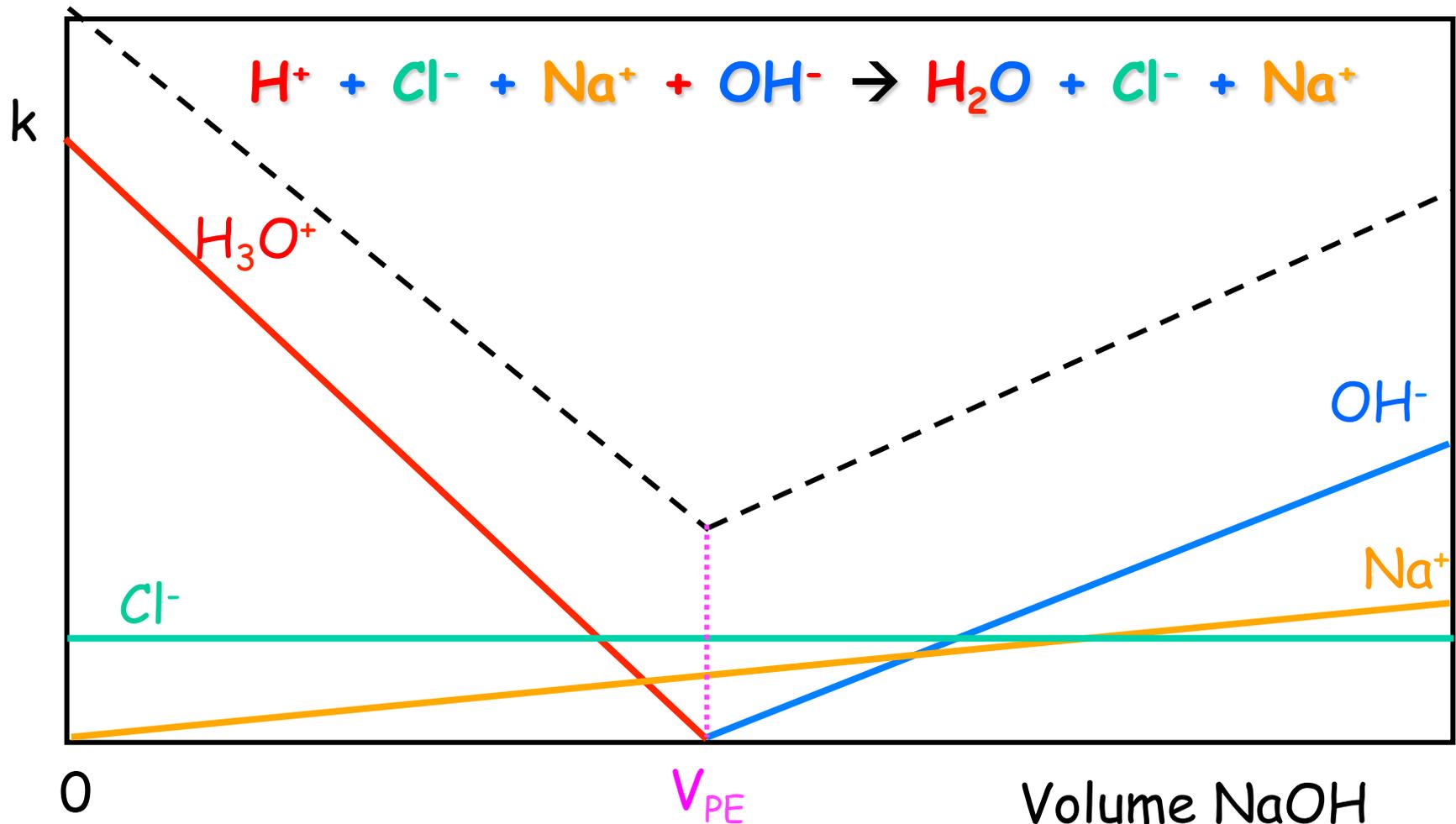
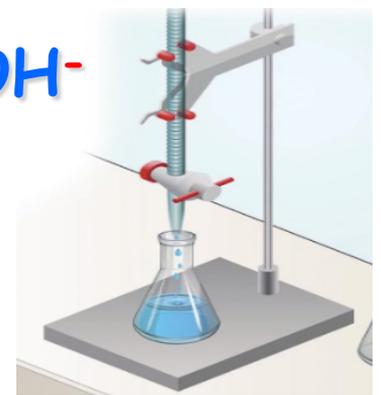
Titulação Condutométrica

- 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

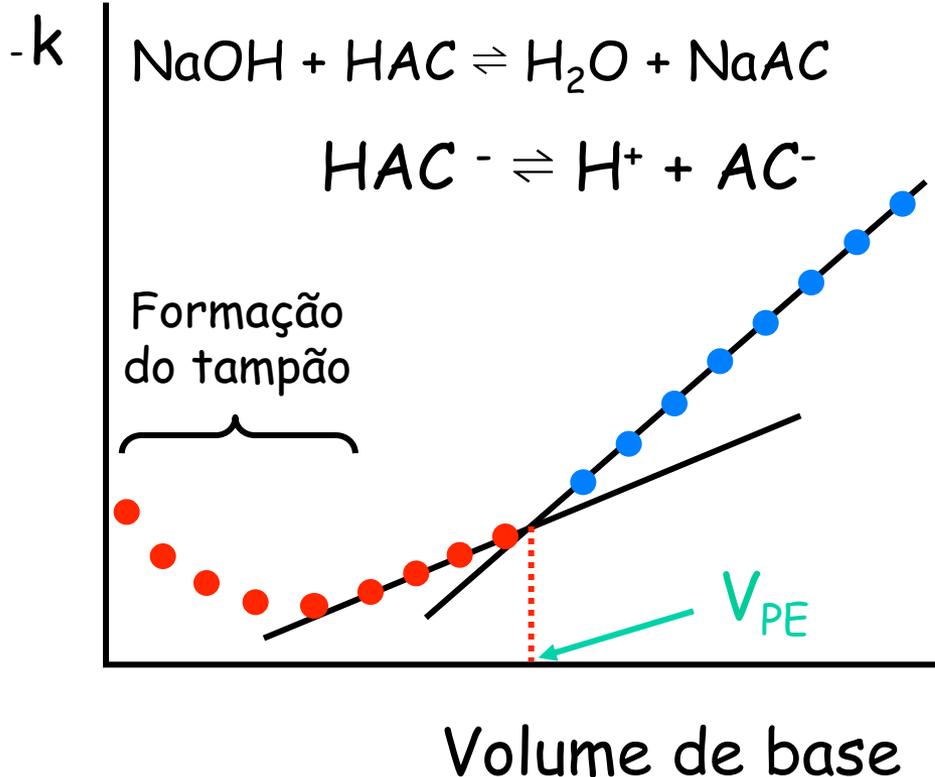
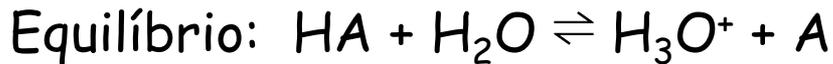
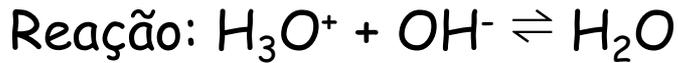
Variação da condutância de cada uma das espécies iônicas durante o curso da titulação de HCl com NaOH.



Métodos Condutimétricos

Titulação Condutométrica

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

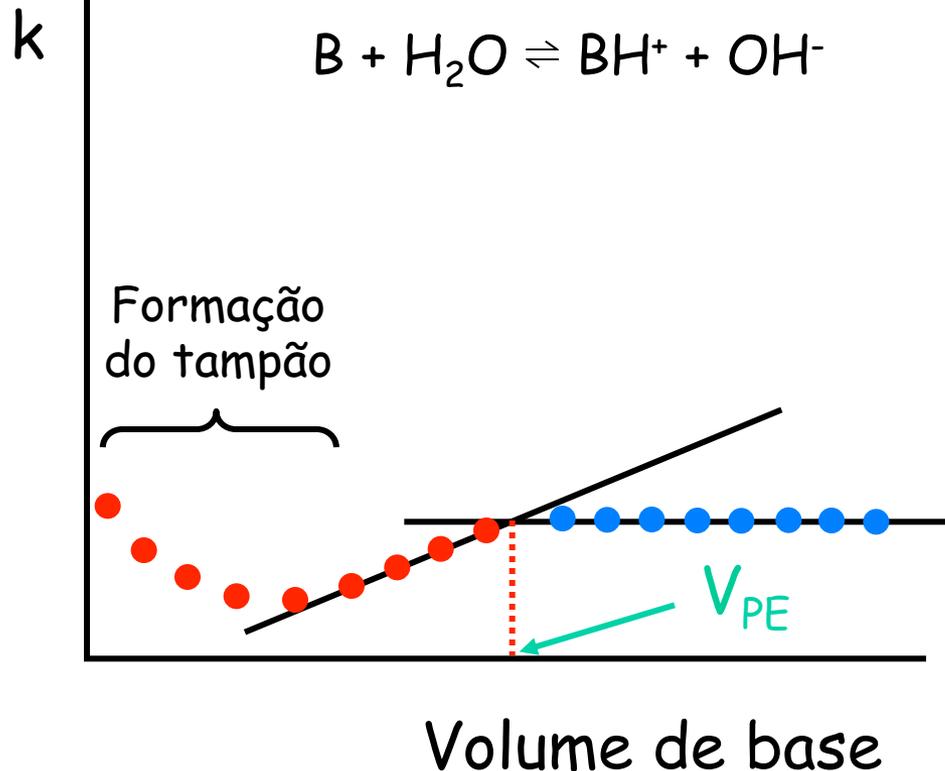
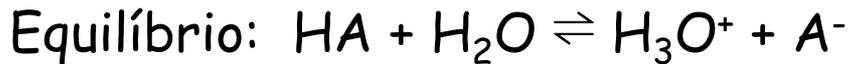
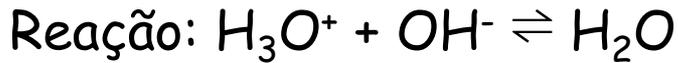


Cátion	λ°_{+} (S.cm ² .eq ⁻¹)	Ânion	λ°_{-} (S.cm ² .eq ⁻¹)
H ⁺	349,8	OH ⁻	199,1
K ⁺	73,5	SO ₄ ²⁻	80,0
NH ₄ ⁺	73,5	Br ⁻	78,1
Ag ⁺	61,9	I ⁻	76,8
Ca ²⁺	59,5	Cl ⁻	76,3
Cu ²⁺	53,6	NO ₃ ⁻	71,5
Mg ²⁺	53,0	CO ₃ ²⁻	69,3
Na ⁺	50,1	F ⁻	55,4
Li ⁺	38,6	Ac ⁻	40,9

Métodos Condutimétricos

Titulação Condutométrica

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



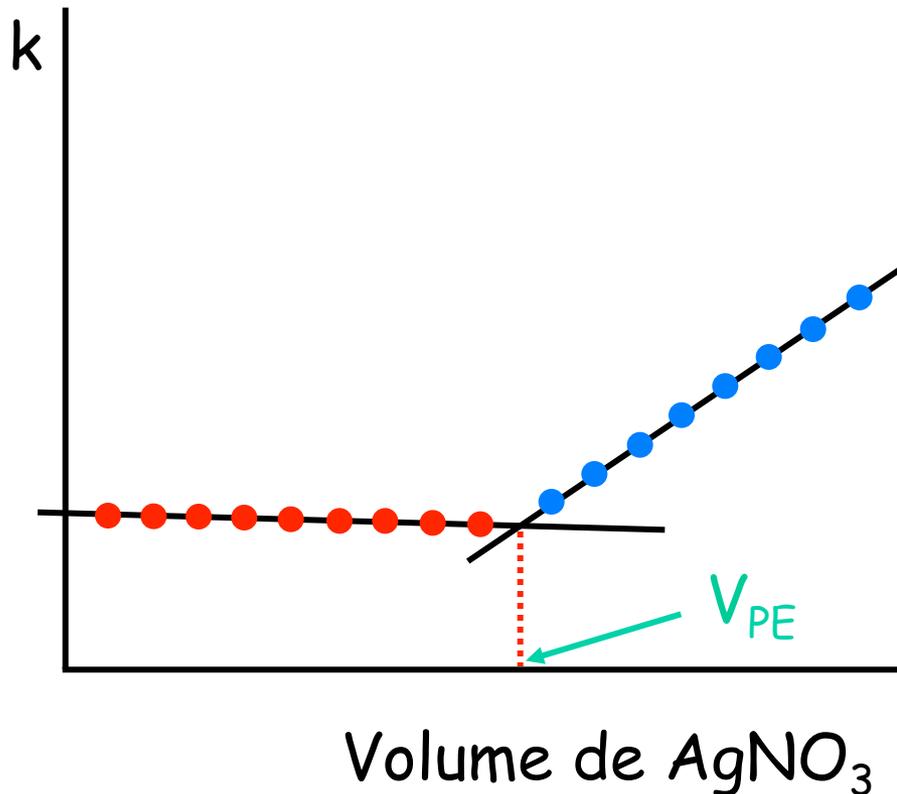
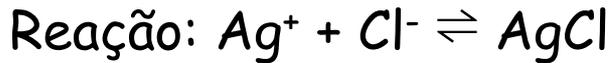
Cátion	λ°_{+} ($S.cm^2.eq^{-1}$)	Ânion	λ°_{-} ($S.cm^2.eq^{-1}$)
H^+	349,8	OH^-	199,1
K^+	73,5	SO_4^{2-}	80,0
NH_4^+	73,5	Br^-	78,1
Ag^+	61,9	I^-	76,8
Ca^{2+}	59,5	Cl^-	76,3
Cu^{2+}	53,6	NO_3^-	71,5
Mg^{2+}	53,0	CO_3^{2-}	69,3
Na^+	50,1	F^-	55,4
Li^+	38,6	Ac^-	40,9

Métodos Condutimétricos

Titulação Condutométrica

- Titulação de $\text{NaCl} \times \text{AgNO}_3$

- Espécies envolvidas: Ag^+ , NO_3^- , Na^+ , Cl^-



Cátion	λ°_{+} ($\text{S.cm}^2.\text{eq}^{-1}$)	Ânion	λ°_{-} ($\text{S.cm}^2.\text{eq}^{-1}$)
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

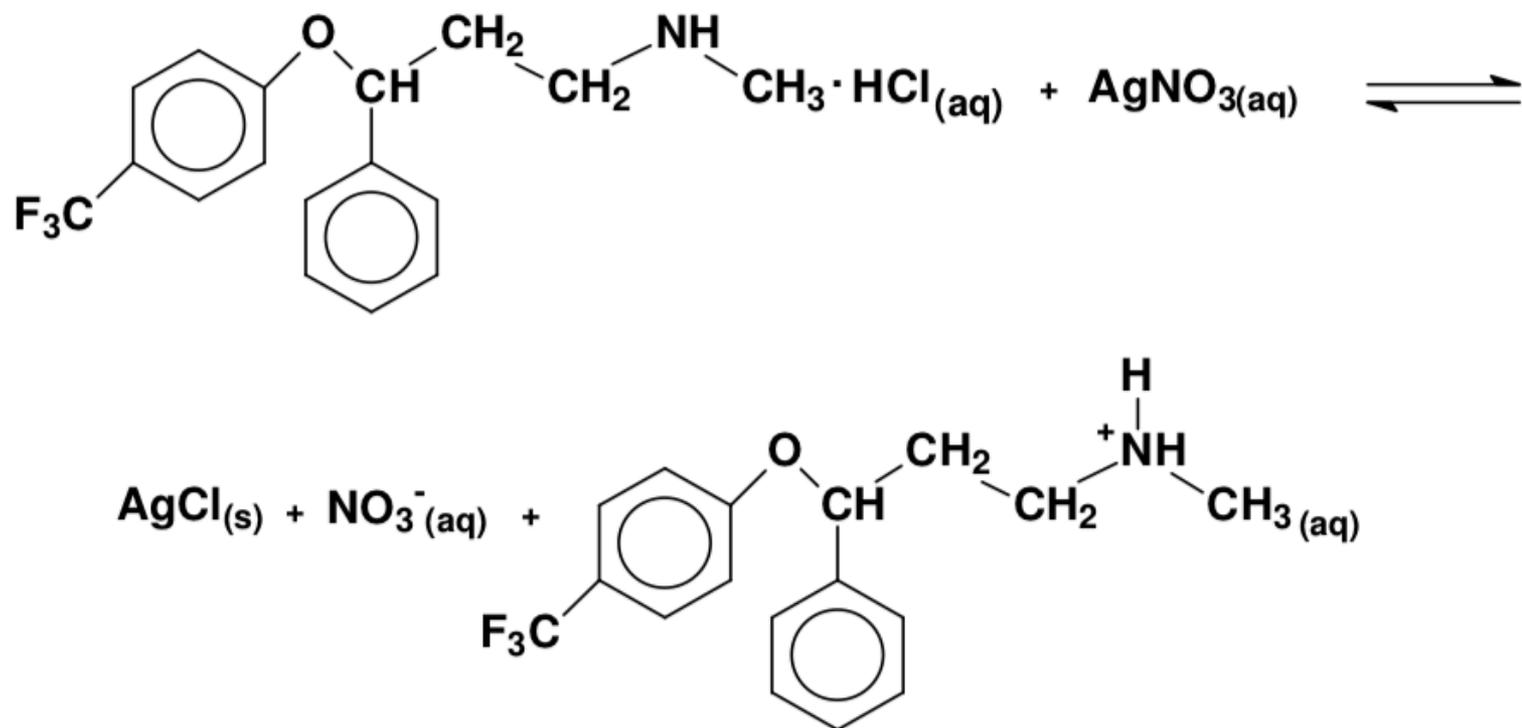


Fig. Reação do cloridrato de fluoxetina com $\text{AgNO}_3(\text{aq})$

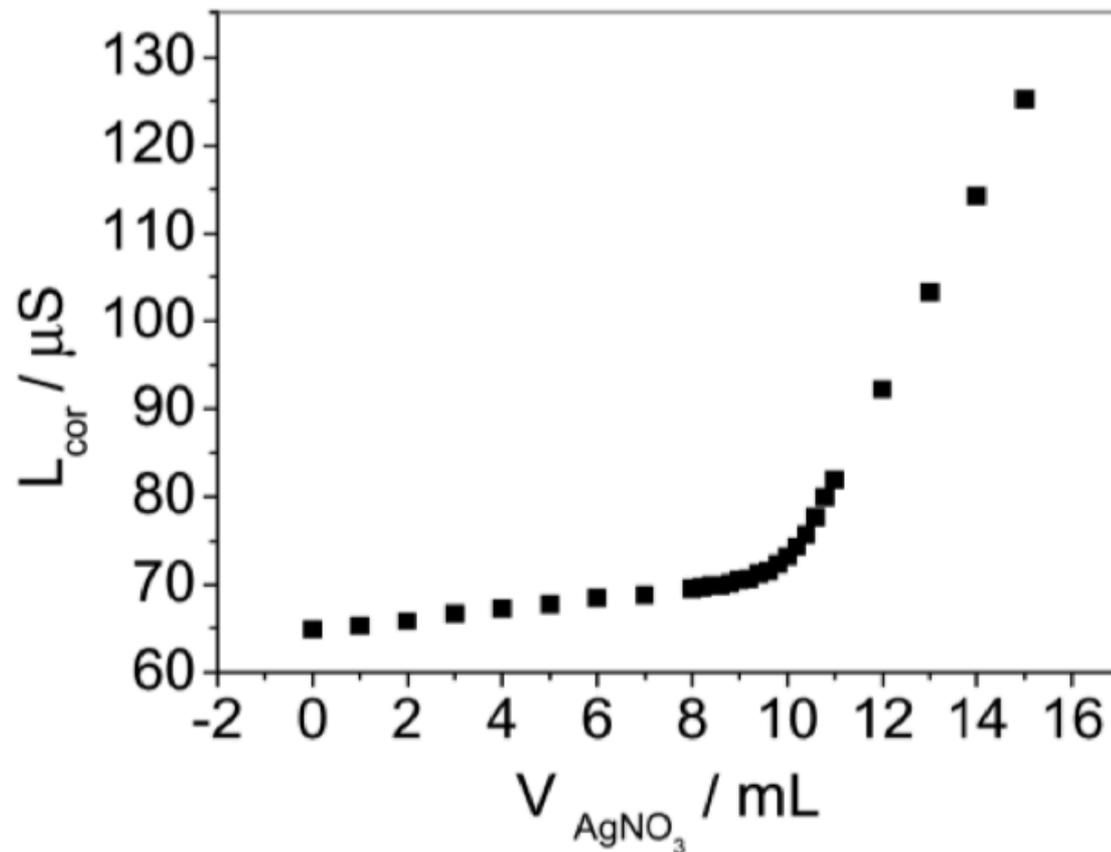
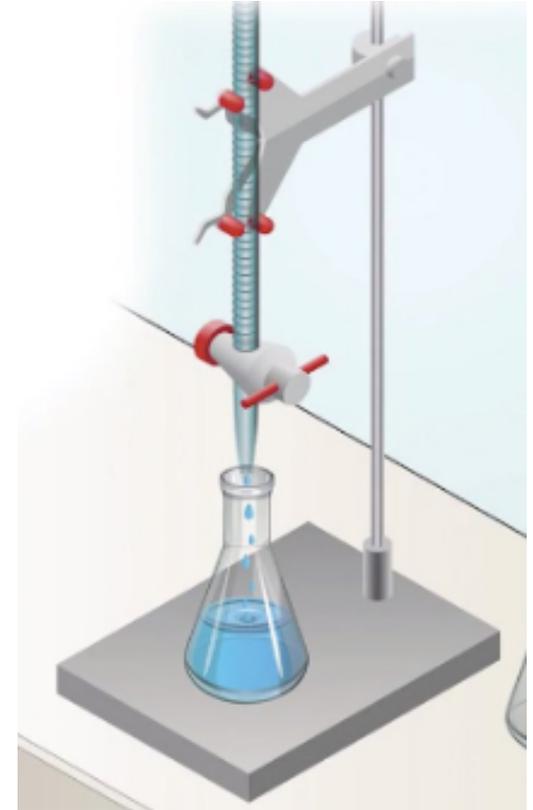
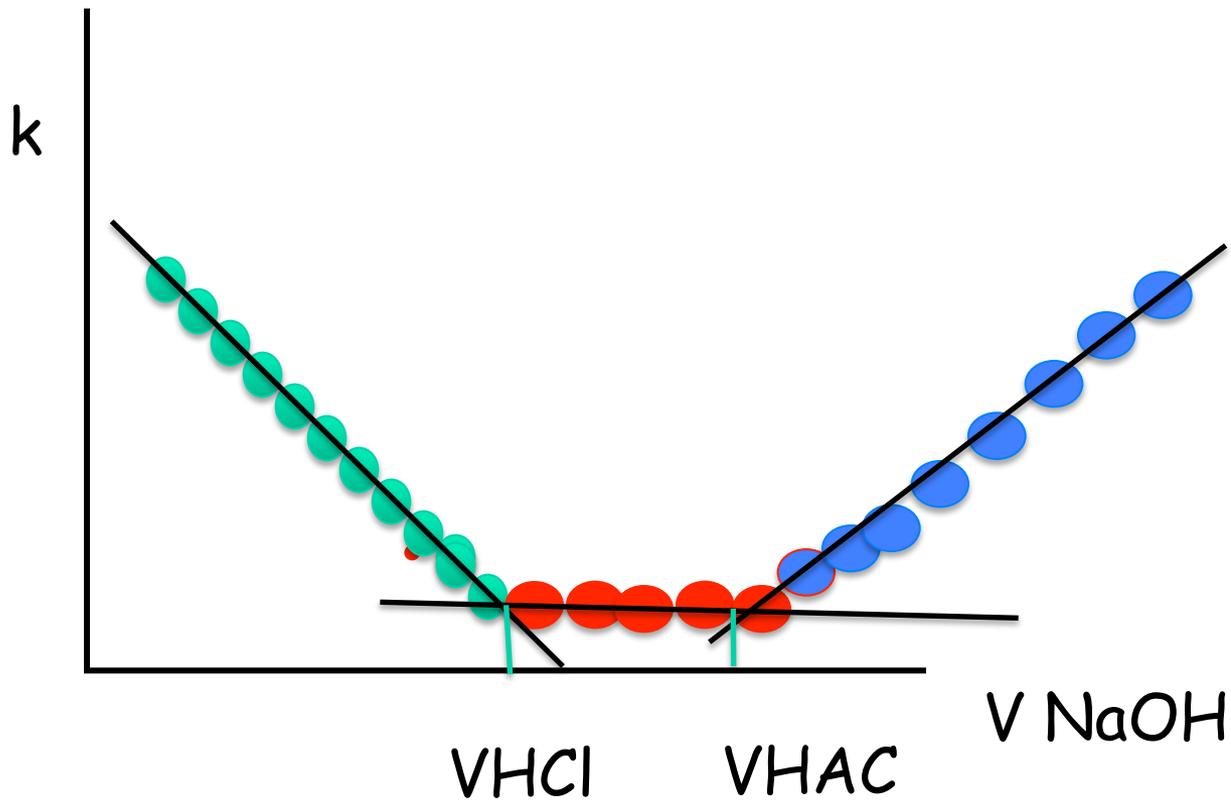


Figura. Titulação condutométrica de cloridrato de fluoxetina 1.0×10^{-3} mol L⁻¹ com solução de AgNO₃ 1.0×10^{-3} mol L⁻¹

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

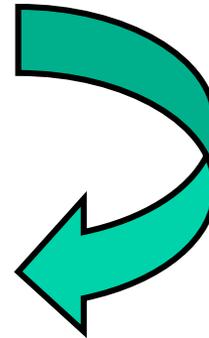
Titulação Condutométrica

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?

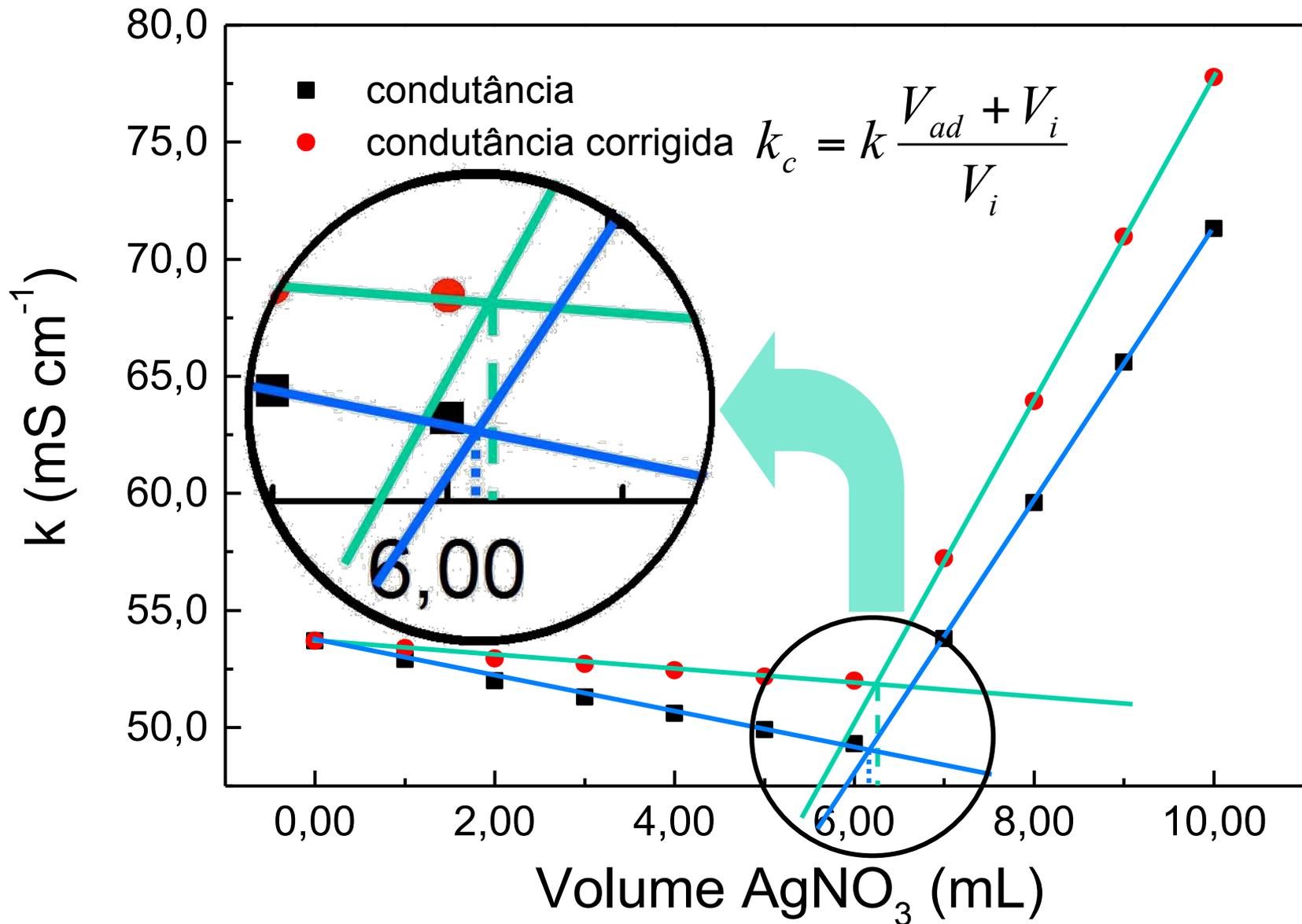
- Usar um titulante de 20 a 100 vezes mais concentrado que o titulado;
- Usar um grande volume inicial;
- Proceder com a correção da condutividade em função do fator de diluição.

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



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.

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 interiornic interactions*, Wiley-VCH, Winhem
 3. R. G. Compton, G. H. Saners, *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/condutimetria.pps