



Universidade Federal do ABC

BC-1308 Biofísica

Métodos potenciométricos

Aula 15

Métodos potenciométricos

Jiří Borecký
CCNH
2014



Introdução

Métodos potenciométricos

- Os métodos potenciométricos são baseados na medida do potencial da célula eletroquímica na ausência de correntes
 - Métodos que envolvem a utilização de equipamento simples e pouco dispendioso:
 - Elétrodo de referência (ânodo)
 - Elétrodo indicador (cátodo)
 - Potenciômetro
 - O elétrodo de referência deveria ter um potencial constante e completamente independente da solução a analisar
 - O elétrodo indicador é seletivo para um determinado íon, tornando possível a obtenção da concentração desse íon através do valor de potencial medido



Universidade Federal do ABC

BC-1308 Biofísica

Elétrodo de referência

Métodos potenciométricos

- Para poder correlacionar o potencial da célula com a concentração do íon a analisar é necessário para um dos elétrodos:
 - conhecer com exatidão o potencial
 - que esse potencial seja constante e completamente independente da solução a analisar
- Idealmente um elétrodo de referência:
 - É construído com base numa **reação reversível**
 - **Obedece à equação de Nernst**
 - O seu potencial é **constante** ao longo do **tempo**
 - **Regressa ao seu potencial** após ser sujeito a pequenas correntes
 - É relativamente **independente da temperatura**
 - **Não sofre histerese** com **ciclos de temperatura**
- Exemplos:
 - Elétrodo saturado de calomelanos
 - Elétrodo de prata/cloreto de prata



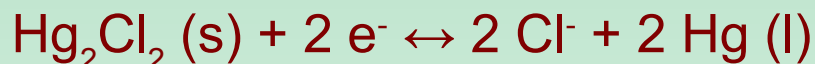
Universidade Federal do ABC

BC-1308 Biofísica

Elétrodo saturado de calomelanos

Métodos potenciométricos

➤ Calomel \equiv cloreto mercurioso



➤ É normal utilizar uma solução saturada de KCl (3,7 M – 20°C) devido à facilidade de construção, no entanto:

- estabelecimento do novo equilíbrio de solubilidade.
- Coeficiente de temperatura elevado
- Longo tempo de estabilização após mudança da temperatura devido ao estabelecimento do novo equilíbrio de solubilidade.

Temperature, °C	Electrode Potential (V), vs. SHE				
	0.1 M ^c Calomel ^a	3.5 M ^c Calomel ^b	Saturated ^c Calomel ^a	3.5 M ^{b,c} Ag/AgCl	Saturated Ag/AgCl
10		0.256		0.215	0.214
12	0.3362		0.2528		
15	0.3362	0.254	0.2511	0.212	0.209
20	0.3359	0.252	0.2479	0.208	0.204
25	0.3356	0.250	0.2444	0.205	0.199
30	0.3351	0.248	0.2411	0.201	0.194
35	0.3344	0.246	0.2376	0.197	0.189
38	0.3338		0.2355		
40		0.244		0.193	0.184



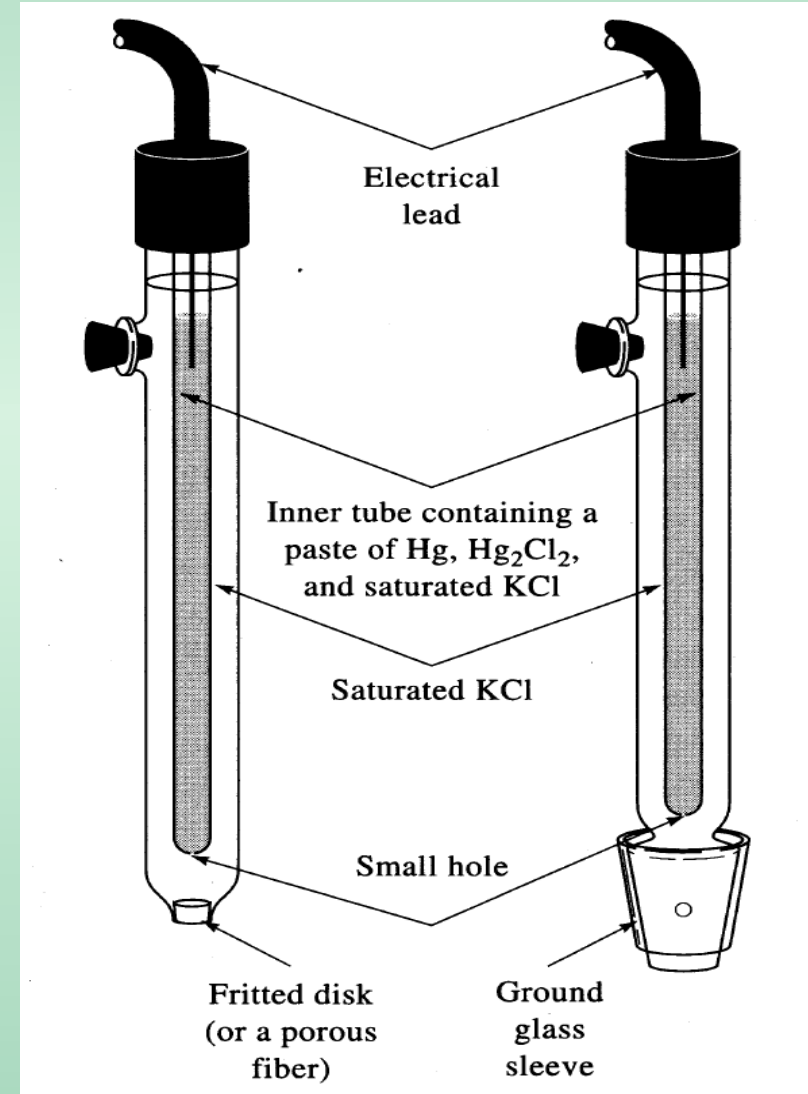
Universidade Federal do ABC

BC-1308 Biofísica

Elétrodo saturado de calomelanos

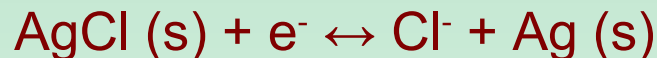
Métodos potenciométricos

- Os eléctrodos de calomelanos são sempre saturados em Hg_2Cl_2
- Se forem saturados em KCl chamam-se eléctrodos saturados de calomelanos (ESC)





Elétrodo de prata/cloreto de prata



- Normalmente preparado em soluções de KCl saturadas ou com uma concentração igual a 3,5 M
- Apresentam algumas vantagens:
 - Podem ser utilizados a temperaturas superiores a 60 °C
 - Menos problemáticos em termos ambientais
- Pode ser mais reativo que o elétrodo de calomelanos (proteínas)



Universidade Federal do ABC

BC-1308 Biofísica

Precauções na utilização de elétrodos de referência

Métodos potenciométricos

- Entupimento da junção (membrana porosa) e contaminações da solução do eletrodo
- Manter o nível interno de KCl superior ao nível da solução a analisar para garantir que *o efluxo do KCl é maior que o influxo da solução analisada*
- Possível contaminação da solução a analisar:
 - contaminação desprezível
 - contaminação significativa, que é resolvida com recurso a uma ponte salina
- Determinação de íons Cl^- , K^+ → ponte salina com KNO_3 ou Na_2SO_4 .



Universidade Federal do ABC

BC-1308 Biofísica

Eléttodos indicadores

Métodos potenciométricos

➤ Metálicos

- 1ª ordem
- 2ª ordem
- 3ª ordem
- Redox

➤ Membrana

➤ Transistores de efeito de campo seletivos (*ion-selective field-effect transistors* - ISFETs)

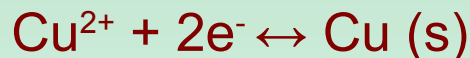
➤ “Eléttodos” para gases

➤ Biossensores



Eléttodos de 1ª ordem

- Eléttodos que estão em equilíbrio direto com o seu cátion em solução
- Reação única e reversível, por exemplo:



$$E_{ind} = E_{\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}}^0 - \frac{0,0592}{2} \log \left(\frac{1}{a_{\text{Cu}^{2+}}} \right) \quad E_{ind} = E_{\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}}^0 - \frac{0,0592}{2} p\text{Cu}$$

- Sistemas pouco utilizados porque:
 - São pouco seletivos: íons com E_0 mais positivos podem ser também reduzidos (caso de Cu, são íons de Hg, Pt, Pd)
 - Os eletrodos metálicos (Zn, Cu) só podem ser utilizados em soluções neutras ou básicas
 - Alguns metais são facilmente oxidáveis
 - Em muitos casos, o declive de E_{ind} vs pMe não é o esperado (Ni, Co, Fe, Cr)
- Sistemas cuja utilização é conhecida:
 - Ag/Ag⁺ Hg/Hg²⁺ Cu/Cu²⁺ Zn/Zn²⁺ Cd/Cd²⁺ Bi/Bi³⁺ Tl/Tl³⁺ Pb/Pb²⁺



Universidade Federal do ABC

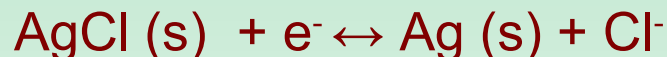
BC-1308 Biofísica

Eléttodos de 2ª ordem

Métodos potenciométricos

➤ Eléttrodo de metal, sensível a um ânion que forma precipitado ou complexo solúvel estável com cátion do metal

➤ Exemplos:



$$E_{ind} = E_{\text{AgCl} / \text{Ag}}^0 - 0,0592 \log(a_{\text{Cl}^-}) = E_{\text{AgCl} / \text{Ag}}^0 - 0,0592 pCl$$

➤ Sistemas muito utilizados

➤ Sistemas cuja utilização é conhecida:

- $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{Cl}^-$ ou $\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{Cl}_2|2\text{Cl}^-$



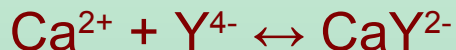
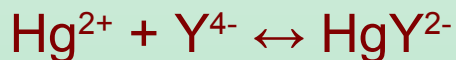
Universidade Federal do ABC

BC-1308 Biofísica

Elétrodos de 3ª ordem

Métodos potenciométricos

- O elétrodo é sensível a um cátion que não é o seu, via sais insolúveis ou complexos solúveis estáveis
- Exemplo: utilização do elétrodo de mercúrio para determinação da concentração de Ca^{2+} via complexos estáveis destes cátions com EDTA (Y):





Universidade Federal do ABC

BC-1308 Biofísica

Eléttodos redox

Métodos potenciométricos

- Eléttodos metálicos inertes (Au, Pt, Pd) servem como eléctodos indicadores num sistema de oxidação-redução
- As vezes chamados de eletodos de ordem 0 (praticamente não são em equilíbrio com seu íon)
- Exemplo:



- Problemas:
 - Por vezes o processo de transferência eletrônica não é reversível e os eléctodos não respondem de maneira previsível



Universidade Federal do ABC

BC-1308 Biofísica

Elétrodo de membrana

Métodos potenciométricos

- Funcionalmente diferentes dos elétrodo metálicos
- O potencial não é devido a uma reação de oxidação-redução que ocorre na superfície do elétrodo, mas sim a um tipo de **potencial de junção** que se desenvolve **entre as superfícies da membrana**
- Têm uma alta seletividade
- Tipos de membrana
 - Cristalina
 - Cristal único (LaF_3)
 - Policristalina ou cristal misto (Ag_2S)
 - Não-cristalina
 - Vidros
 - Líquidas
 - “Líquidas” imobilizadas num polímero rígido



Universidade Federal do ABC

BC-1308 Biofísica

Elétrodos de membrana

Métodos potenciométricos

➤ Solubilidade mínima

- Vidros de sílica
- Resinas poliméricas
- Compostos inorgânicos de baixa solubilidade (haletos de prata)

➤ Condutividade elétrica

- Normalmente conseguida devido a migração de íons monovalentes

➤ Reatividade (ligação) seletiva para o íon de interesse

- Troca iônica
- Cristalização
- Complexação



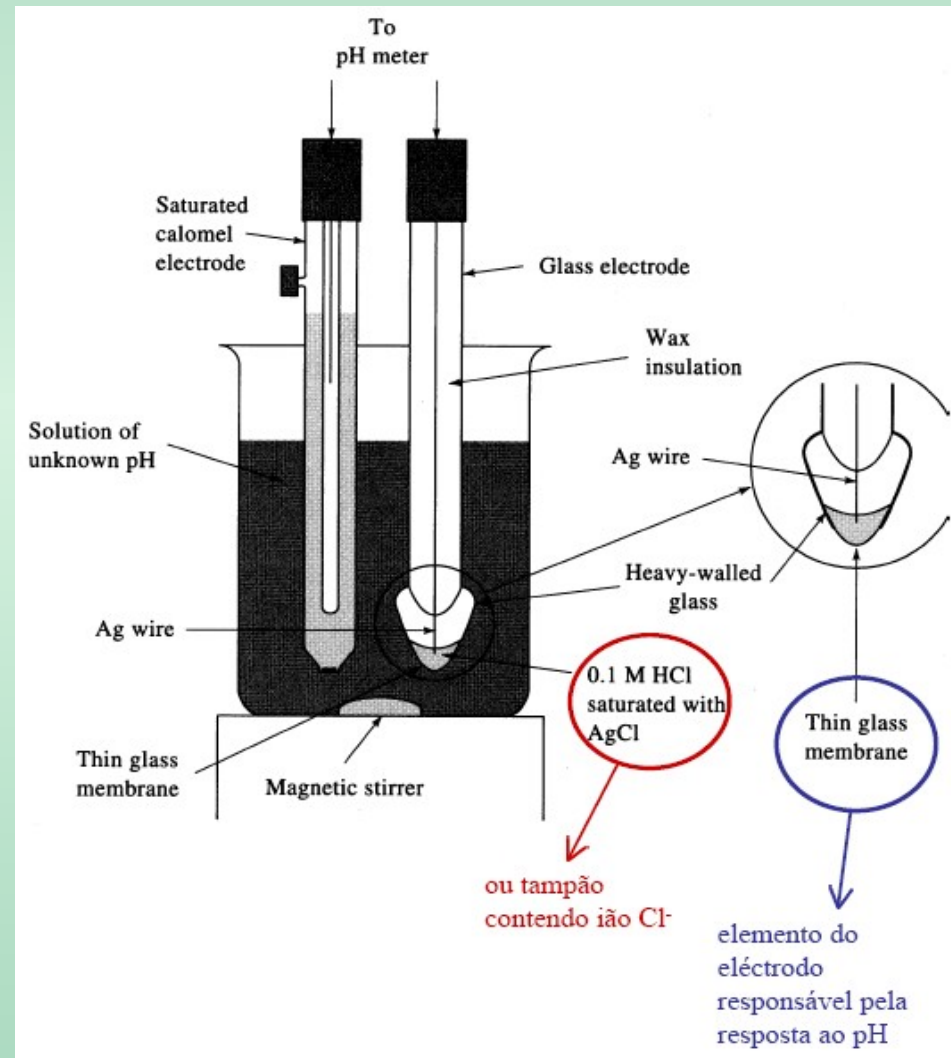
Universidade Federal do ABC

BC-1308 Biofísica

Eléttodos de pH

Métodos potenciométricos

- O primeiro eletrodo de membrana a ser desenvolvido e utilizado





Eléttodos de pH

- Na célula (elétrodo conjugados), existem dois eléttodos de referência
- eléttodo de Ag/AgCl, ou calomelano, externo (Ref. 1)
 - eléttodo de Ag/AgCl interno (Ref. 2)

➤ Esquemáticamente

Solução do
eletrodo externo –
Ref 1

Ag | AgCl (sat), [Cl⁻] = 1.0 M

Solução
medida

[H₃O⁺] = a₁ | Membrana de vidro |

| [H₃O⁺] = a₂ + [Cl⁻] = 1.0 M, AgCl (sat) | Ag

Solução do
eletrodo interno –
Ref 2



Universidade Federal do ABC

BC-1308 Biofísica

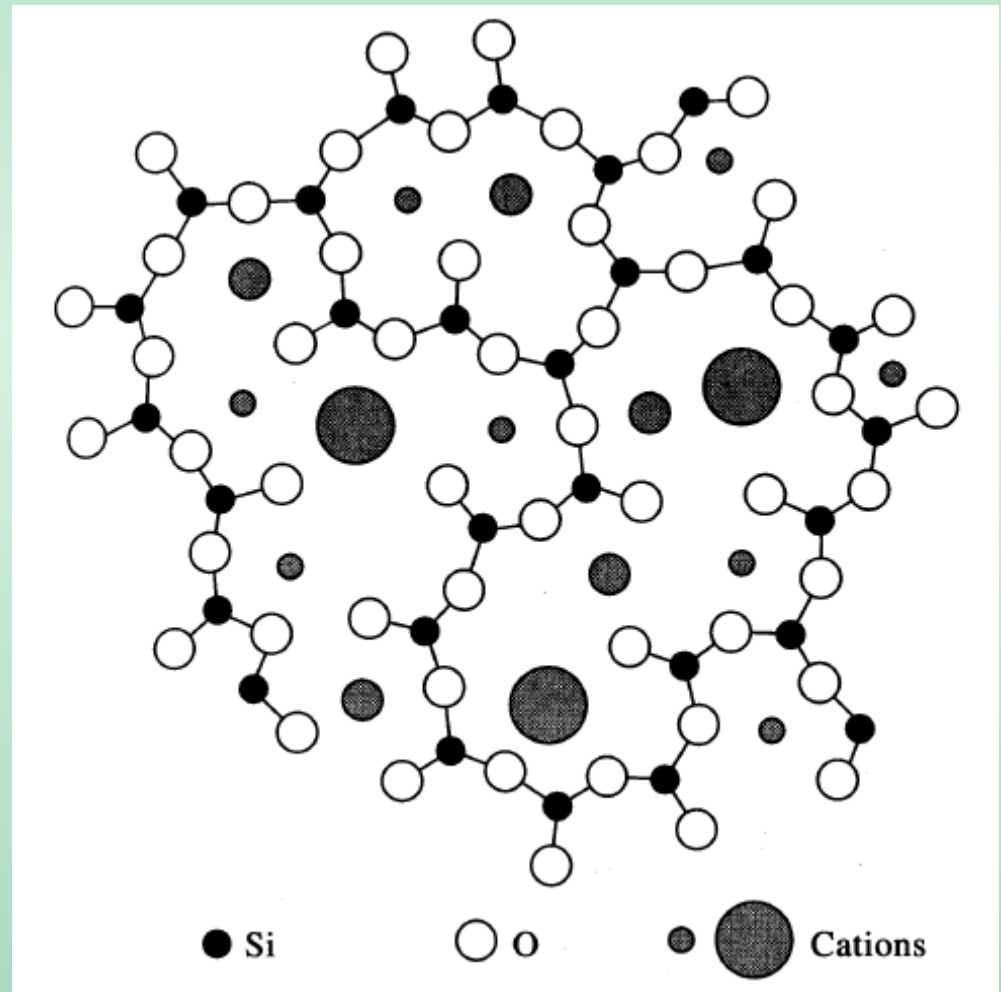
Eléttodos de pH

Métodos potenciométricos

➤ A membrana tem composição variável

➤ Exemplo:

- Corning 015
 - 22% Na_2O
 - 6% CaO
 - 72% SiO_2





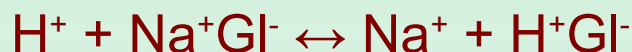
Universidade Federal do ABC

BC-1308 Biofísica

Elétrodos de pH

Métodos potenciométricos

- A membrana é higroscópica (50 mg/cm^3)
- A hidratação da membrana é necessária para bom funcionamento do eletrodo:



- No processo apenas os íons monovalentes estão envolvidos, pois os cátions di- e trivalentes são fortemente retidos pela estrutura de silicatos
- A constante de hidratação é tão elevada que normalmente a superfície do eletrodo é constituída por ácido silícico (H^+Gl^-)



Universidade Federal do ABC

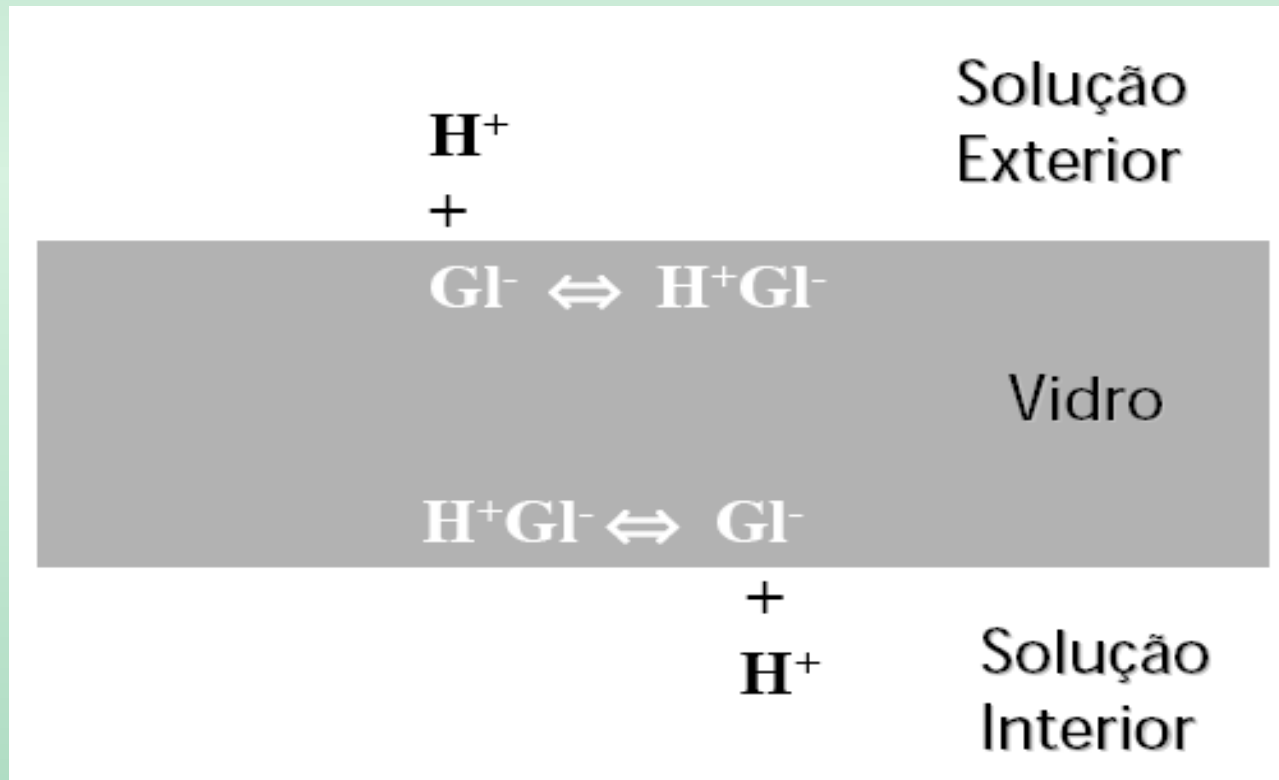
BC-1308 Biofísica

Elétrodos de pH

Métodos potenciométricos

➤ A condução na membrana é efetuada:

- no seu interior pelos íons Na^+
- nas interfaces com as soluções pelos processos seguintes:





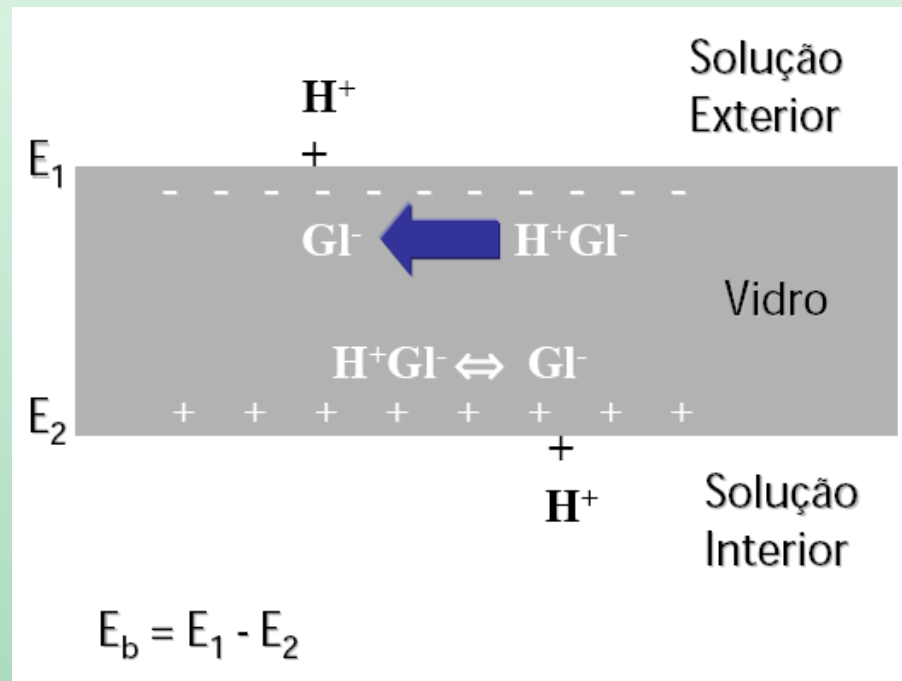
Universidade Federal do ABC

BC-1308 Biofísica

Eléttodos de pH

Métodos potenciométricos

- Cada equilíbrio depende da atividade dos íons H^+ em solução
- A superfície, na qual existir maior dissociação vai tornar-se mais negativa em comparação com a superfície oposta
- Cria-se assim um potencial (E_b)
- Existe ainda um potencial de origem desconhecida - *potencial de assimetria*





Eléttodos de pH

Métodos potenciométricos

- Cada equilíbrio depende da atividade dos íons H^+ em solução
- A superfície, na qual existir maior dissociação vai tornar-se mais negativa em comparação com a superfície oposta
- Cria-se assim um potencial (E_b)
- Existe ainda um potencial de origem desconhecida - *potencial de assimetria*

$$E_1 = j_1 - \frac{0,0592}{n} \log \left(\frac{a'_1}{a_1} \right)$$

$$E_2 = j_2 - \frac{0,0592}{n} \log \left(\frac{a'_2}{a_2} \right)$$

Ambos os lados da membrana contêm o mesmo número de resíduos negativos, logo as constantes $j_1 = j_2$ e atividades no vidro $a'_1 = a'_2$

$$E_b = E_1 - E_2 = \frac{0,0592}{n} \log \left(\frac{a_1}{a_2} \right)$$



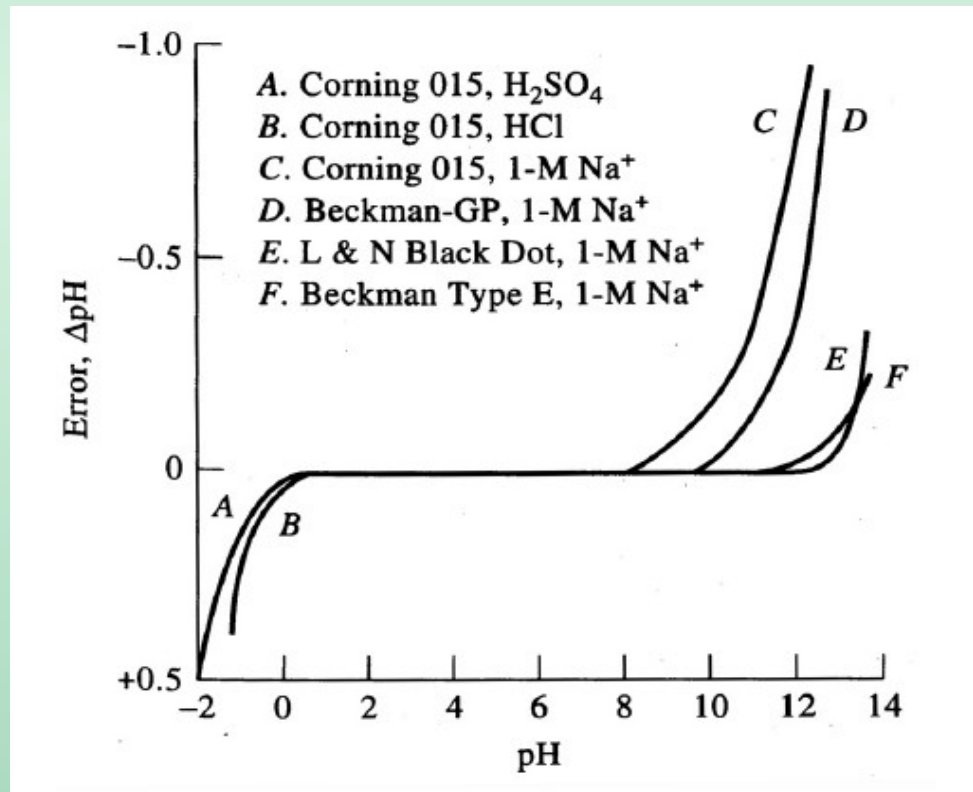
Universidade Federal do ABC

BC-1308 Biofísica

Erros de elétrodos de pH

Métodos potenciométricos

- O erro ácido acontece a valores de pH inferiores a 0,5 e a sua magnitude depende de diversos factores, não sendo normalmente reprodutível
- A magnitude do erro alcalino (interferência de íons Na^+) depende da natureza da membrana de vidro





Universidade Federal do ABC

BC-1308 Biofísica

O eléctrodo de membrana líquida

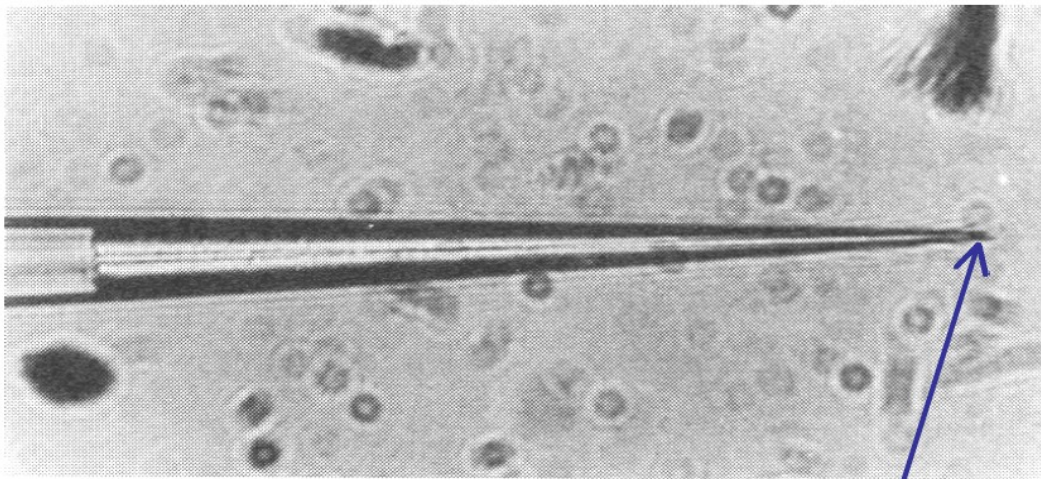
Métodos potenciométricos

➤ Eléctrodo de ionóforo com relevância biológica é o eléctrodo específico de K^+

➤ Exemplos:

- Membrana líquida com valinomicina – sensibilidade 10^4 x superior para o K^+ vs Na^+
- Resinas com ionóforos sensíveis a Ca, K Na, Cl
-

MEPP – potenciais miniatures da sinapse neuromuscular



Diâmetro $< 1 \mu m$)

