



## Mini-Curso: ELETRODOS DE PH E CONDUTIVIDADE DE BAIXO CUSTO – Prof. Renato

Neste mini-curso, procuro levar informações para que resultados analíticos de condutividade e pH de soluções aquosas sejam facilmente conseguidos com o mínimo de recursos possível. A principal ferramenta, esta não relacionada com a química, é o computador e sua entrada de som/microfone. Desta forma, as determinações terão sempre um caráter instrumental sem o uso de instrumentos tradicionais, como uma “ciência” paralela, que tomei a liberdade de chamar de “Química Analítica Instrumental Alternativa”, a QuAIA!

Os objetivos da nossa QuAIA são:

- Baixo custo: regra primordial. Os projetos não devem ultrapassar o custo de, digamos, R\$ 20,00! (Não de inclui o computador, lógico!)
- Uso de materiais de fácil obtenção: todos os materiais devem ser encontrados no comércio de nossa cidade.
- Acessibilidade: alunos universitários de ciências exatas, com conhecimento básico de Química e Física podem montar e utilizar os aparelhos. Os aparelhos podem ser usados e seu funcionamento explicado em aulas para o Ensino Médio.
- Segurança: os aparelhos não devem trabalhar com condições extremas (pH, temperatura, potencial elétrico) que causem danos a quem o manuseia.

### Sensores

#### **1. Condutividade**

As medições de condutividade ou condutância são largamente realizadas em todos os segmentos industriais, principalmente em estações de tratamentos de águas, controle de água e contaminantes em álcool, controle de lavagens de máquinas de envasamentos e controle de lavagens de compostos precipitados. A condutividade iônica apesar de ser uma medida física, fornece uma estimativa da quantidade de substâncias iônicas presentes e solúveis em água.

A condutividade é uma medida da permissividade de um material ao fluxo de corrente elétrica, é uma constante física inversamente proporcional à resistividade (resistência elétrica específica). Como a resistividade é uma constante mais facilmente calculada, a condutividade é medida a partir desta. A resistividade ( $\rho$ ) é calculada por:

Desta forma, a condutividade pode ser calculada pela expressão:

Onde:  $R$  = resistência do material. A resistência é a grandeza medida na “Ponte de Wheatstone” que veremos mais à frente;

$A$  = área da seção transversal do condutor. No caso de um eletrodo, é a área das placas metálicas que estão em contato com a solução.

$L$  = comprimento do condutor. No caso do eletrodo, é a distância entre as placas.

Deste modo, na medida da condutividade de soluções aquosas é empregado um sensor feito de duas placas de material condutor, com uma distância fixa entre si. A solução será o condutor de eletricidade entre as duas placas. Como a condutividade está relacionada com a presença de íons dissolvidos na água, que são partículas carregadas eletricamente, quanto maior a quantidade de íons dissolvidos, maior será a condutividade elétrica na água.

A medida de condutividade é realizada medindo-se a resistência entre as duas placas condutoras do eletrodo. Para isso, é necessário um Ohmímetro, que é, na verdade, um voltímetro colocado em uma Ponte de Wheatstone, como mostrado na Figura 1. Consiste em uma fonte de f.e.m., um voltímetro e uma rede de quatro resistores. Se três resistências são conhecidas, a resistência da quarta pode ser determinada. A resistência a ser medida constitui um dos braços da ponte. A equação que determina a voltagem medida pelo voltímetro da ponte é dada por:

Onde:  $V_V$  = voltagem lida no voltímetro;

$V_P$  = voltagem da pilha que alimenta o circuito;

$R_1$ ,  $R_2$  e  $R_3$  = resistências de valor conhecido do circuito;

$R_x$  = resistência desconhecida.

Isolando-se o termo  $R_x$ , tem-se:

$$R_x = \frac{R_2 R_3 V_P - R_1 R_3 V_V - R_2 R_1 V_V}{R_1 V_P - R_1 V_V - R_2 V_V}$$

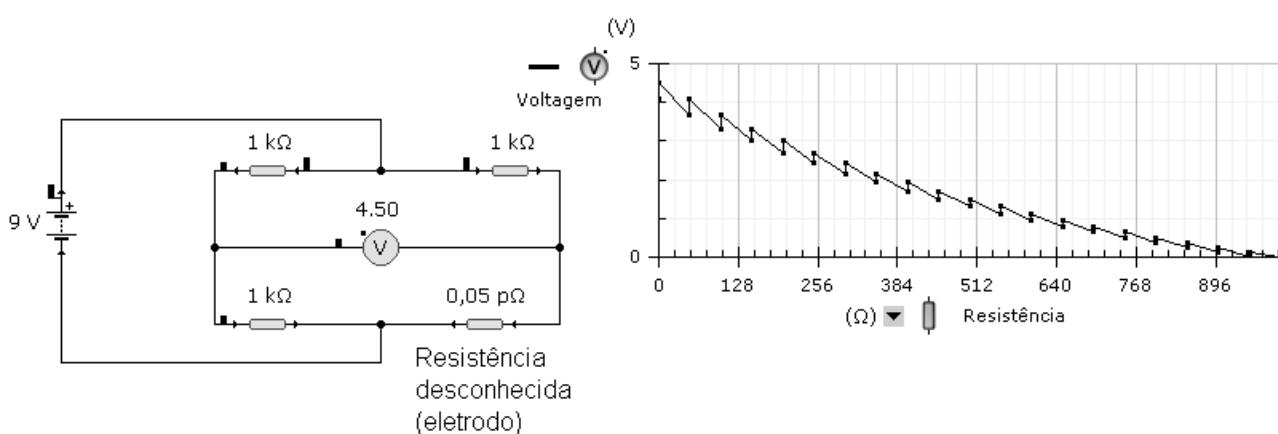


Figura 1 – Esquema da Ponte de Wheatstone e gráfico da voltagem versus resistência do eletrodo.

A primeira etapa para se usar um eletrodo é a sua calibração, que consiste na determinação da constante geométrica da célula utilizada, dada pela razão entre as dimensões L (distância entre as placas) e A (área das placas). As medidas exatas das dimensões L e A não são precisas por medições diretas e, além disso, no caso de eletrodos de platina, o negro de platina depositado sobre os eletrodos altera muito esta área. Determinando-se a condutividade de uma solução padrão e conhecendo-se a sua condutividade específica, esta constante pode ser facilmente obtida.

Onde:  $\rho_{\text{sol. padrão}}$  = Condutividade conhecida de uma solução padrão (ver à frente como fazê-la)

$A/L$  = Constante geométrica da célula (eletrodo) de condutividade.

$\rho_{\text{específica}}$  = Condutividade da solução padrão medida pelo aparelho.

### 1.1. Método de construção do eletrodo experimental

O eletrodo que vamos construir é muito simples, e usa o metal cobre para as “placas”. Na verdade, trata-se de um fio de cobre envolvido em “durepóxi” e encaixado num pequeno tubo, que pode ser um pedaço de mangueira ou tubo de caneta. A Figura 2 ilustra os passos.

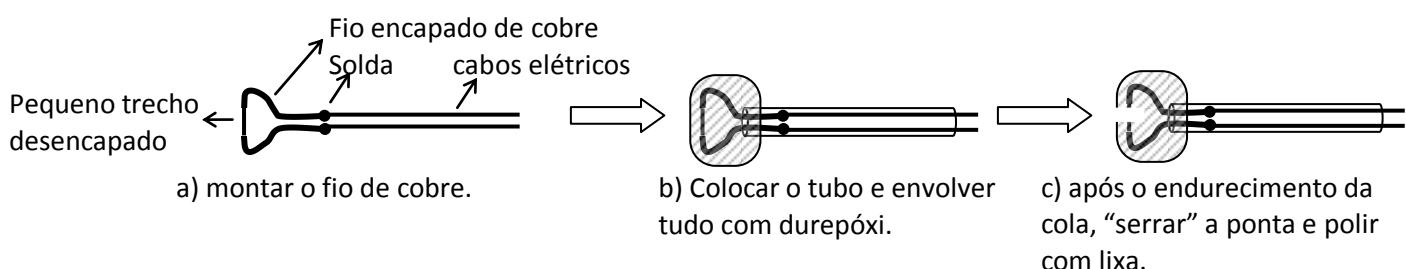


Figura 2 – Esquema de montagem de um eletrodo experimental de condutividade.

### 1.2. Preparação do Padrão de Condutividade

a) Pesar em um vidro de relógio, exatamente 0,7453 g de cloreto de potássio com precisão de 0,0001 g;

b) Transferir o máximo possível do sal para o balão sem utilizar água.

c) Lavar o vidro de relógio com água destilada deionizada recolhendo-a para o balão até se completar o volume. Agitar e guardar a solução em um frasco limpo e previamente ambientado.

Esta solução é o padrão de calibração do Condutímetro e o valor de sua condutividade a 25°C é 1408 µS/cm.

### 1.3. Padrões de Cloreto de Potássio.

a) Pesar em um vidro de relógio 1,0000 g de Cloreto de Potássio. Transferir para o balão de 1000 mL com água destilada deionizada. Completar o volume para 1000 mL (chamada de solução A – “Estoque”).

b) Pipetar 1 mL da solução A para um balão de 1000 mL. Completar o volume com água destilada deionizada (Padrão de 0,001 g/L de KCl).

c) Pipetar 5 mL da solução A para um balão de 1000 mL. Completar o volume com água destilada deionizada (Padrão de 0,005 g/L de KCl).

d) Pipetar 10 mL da solução A para um balão de 1000 mL. Completar o volume com água destilada deionizada (Padrão de 0,005 g/L de KCl).

e) Pipetar 15 mL da solução A para um balão de 1000 mL. Completar o volume com água destilada deionizada (Padrão de 0,005 g/L de KCl).

#### 1.4. Procedimento de calibração do Condutivímetro

- Colocar em um bêquer de 200 mL , 100 mL da solução padrão de calibração.
- Em outro bêquer de 200 mL, adicionar mais 100 mL da solução padrão para ser usada como solução de lavagem antes da calibração. Se houver possibilidade, os bêqueres devem estar em um banho termostático (banho-maria) a 25°C.
- Imergir a célula de condutividade previamente lavada com água destilada e depois seca, primeiro na solução de lavagem e depois na solução de calibração. Esperar estabilização da leitura e acertar o valor para 1408 µS/cm no local onde se regula a constante de célula, ou anotar o valor e calcular a constante geométrica da célula.

#### 1.5. Determinação da Condutividade dos Padrões de Cloreto de Potássio

- Colocar em bêqueres de 200 mL, 100 mL de água destilada deionizada e os padrões de cloreto de potássio de 0,001 g/L , 0,005 g/L, 0,010 g/L e 0,015 g/L, sendo que, também deve-se colocar em bêqueres de 200 mL, iguais quantidades de água destilada deionizada e padrões, para uso como soluções de lavagem. Colocar os bêqueres em banho termostático a 25°C, se possível.
- Estabilizada as temperaturas proceder às leituras de condutividade das soluções, começando pela água destilada deionizada e em seguida os padrões de cloreto de potássio em ordem crescente de concentração. Lembrar que antes de qualquer leitura, a célula de condutividade deve ser lavada com água destilada deionizada e em seguida lavada com a solução a ser medida.
- Estabilizada as leituras de condutividade para cada amostra, anotar os valores para se obter a reta de calibração.

## 2. pH

O "pH" é um termo que expressa a intensidade da condição ácida ou básica de um determinado meio. É definido como o cologarítmico decimal da concentração efetiva ou atividade dos íons hidrogênio.

Somente em meios muito diluídos como, por exemplo, soluções com força iônica menor que 0,1 pode ser presumida a equivalência entre concentração efetiva (atividade) e a concentração molar.

A determinação do pH é uma das mais comuns e importantes no contexto da química da água. No campo do abastecimento de água o pH intervém na coagulação química, controle da corrosão, abrandamento e desinfecção. O padrão de potabilidade em vigor no Brasil, preconiza uma faixa de pH entre 6,5 e 8,5. No âmbito do tratamento de água residuárias por processos químicos ou biológicos, o pH deve ser mantido em faixas adequadas ao desenvolvimento das reações químicas ou bioquímicas do processo. No tratamento de lodos de estações de tratamento de esgotos, especificamente através da digestão anaeróbia, o pH se constitui num dos principais fatores de controle do processo.

Do ponto de vista analítico o pH é um dos parâmetros mais importantes na determinação da maioria das espécies químicas de interesse tanto da análise de águas potáveis como na análise de águas residuárias.

A determinação do pH é feita eletrometricamente com a utilização de um potenciômetro e eletrodos. O princípio da medição eletrométrica do pH é a determinação da atividade iônica do hidrogênio utilizando o eletrodo padrão de hidrogênio, que consiste de uma haste de platina sobre a qual o gás hidrogênio flui a uma pressão de 101 kPa. O eletrodo de hidrogênio, no entanto, não é bem adaptado para uso universal especialmente em trabalho de campo ou em soluções contendo espécies químicas contaminantes do eletrodo. Assim, outro eletrodo, o de vidro, é comumente utilizado.

### 2.1. Eletrodo de vidro

O eletrodo de vidro (Figura 3a) é um bulbo construído em vidro especial contendo uma solução de concentração fixa (0,1 ou 1 M) de ácido clorídrico (HCl) ou uma solução tamponada de cloreto em contato com o eletrodo de referência interno, normalmente constituído de prata revestida de cloreto de prata, que assegura um potencial constante na interface da superfície interna do sensor com o eletrólito. O elemento sensor do eletrodo, situado na extremidade do bulbo, é constituído por uma membrana de vidro que, hidratada, forma uma camada de gel, externa, seletiva de íon hidrogênio. Essa seleção é, de fato, uma troca de íons sódio por íons hidrogênio que formam uma camada sobre a superfície do sensor. Além disso, ocorrem forças de repulsão de ânions por parte do silicato, negativamente carregado, que está fixo no sensor. Ocorre, na camada externa do sensor, a geração de um potencial que é função da atividade do íon hidrogênio na solução. O potencial observado do eletrodo de vidro depende dessa atividade na solução  $\{H_s^+\}$  e da atividade do íon hidrogênio no eletrólito  $\{H_e^+\}$ :

$$E_{obs} = k + 0,0592 \log [H_s^+ / H_e^+], \text{ onde } k \text{ é constante;}$$

$$\backslash E_{obs} = K + 0,0592 \log [H_s^+],$$

$$\backslash E_{obs} = K - 0,0592 \text{ pH.}$$

Essa é uma operação teórica derivada da equação de Nernst (Walther Hermann Nernst, 1864 - 1941, físico e químico alemão que ganhou o Prêmio Nobel de 1920 por seu trabalho com *termoquímica*, particularmente a partir da terceira lei da termodinâmica, de 1906). Na prática, a variação do potencial do eletrodo como resposta à variação do pH (atividade do íon

hidrogênio) embora seja linear ocorre com uma inclinação (slope) diferente como resultado de potenciais correspondentes menores.

## 2.2. Eletrodo de referência

O eletrodo de referência consiste de uma meia célula de potencial constante e determinado. No interior de um bulbo (Figura 3b) o elemento de referência acha-se imerso num eletrólito a qual entra em contato com a amostra através de junção (líquida) ou diafragma por onde se forma uma ponte salina a qual deve desenvolver um potencial de junção mínimo possível. O eletrodo de referência é bastante útil nas determinações potenciométricas de pH, potencial de oxi-redução (POR) e espécies iônicas específicas as quais se baseiam na medida de diferença de potencial entre o eletrodo específico e o eletrodo de referência. Os eletrodos de referência mais comumente usados são *calomelano* ( $Hg / Hg_2Cl_2$ ) e *prata/cloreto de prata*.

O eletrodo de referência calomelano consiste numa haste de platina envolta por uma pasta de mercúrio e cloreto mercuroso em contato, através de junção (1<sup>a</sup>), com o eletrólito cloreto de potássio contido no interior de um bulbo provido de junção (2<sup>a</sup>) que estabelece contato do eletrólito com a amostra. O eletrodo calomelano pode ser dos tipos um décimo molar (0,1 M), molar (1 M) e saturado com relação à concentração do eletrólito cloreto de potássio, aos quais correspondem os potenciais padrões - 0,334, - 0,281 e - 0,242 V, a 25°C, sendo o tipo saturado o mais comumente usado. O eletrodo calomelano é freqüentemente recomendado com amostras contendo qualquer das seguintes características:

- a) soluções ricas em proteínas;
- b) soluções contendo sulfetos;
- c) soluções contendo ácido fluorídrico.

O eletrodo calomelano produz uma referência muito boa à temperatura constante, mas apresenta menos estabilidade com mudanças de temperatura que os eletrodos de prata /cloreto de prata e acima de 60°C ficam avariados.

O eletrodo de referência de prata /cloreto de prata ( $Ag / AgCl$ ) consiste de uma haste de prata recoberta com cloreto de prata imerso diretamente ( $Ag/AgCl$  junção única) ou em contato através de junção ( $Ag / AgCl$  junção dupla) no/com eletrólito cloreto de potássio 3M saturado com cloreto de prata contido por um bulbo provido de junção.

O eletrodo  $Ag / AgCl$  junção única tem sido referido como bom para a maioria das aplicações de laboratório ou de campo. O eletrodo  $Ag / AgCl$  junção dupla é apresentado como possuindo as mesmas vantagens que o calomelano, mas sem suas limitações com relação a temperatura, por exemplo, podendo ser usado, com vantagem, como referência em amostras para as quais o calomelano é freqüentemente recomendado.

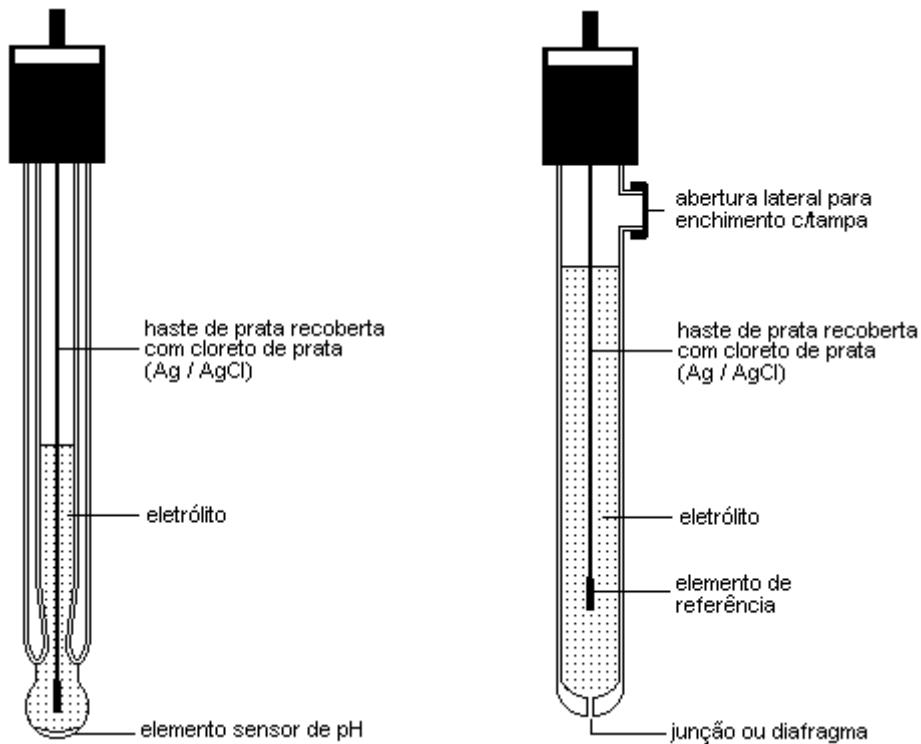


Figura 3 – a) Eletrodo de pH ; b) Eletrodo de referência

## 2.3. Eletrodo combinado

A utilização de um par de eletrodos sempre se impõe para a determinação de íons específicos e de pH em soluções viscosas e suspensões coloidais. O eletrodo de vidro combinado ilustrado na Figura 4 é um eletrodo compacto no qual o eletrodo de vidro acha-se envolvido pelo eletrodo de referência de prata/cloreto de prata. É um eletrodo adequado para a maioria das aplicações de laboratório sendo mais fácil de manusear que o par de eletrodos separados. Os eletrodos

combinados mais recentes têm também um sensor de temperatura integrado útil na compensação automática de leituras de temperatura de diferentes amostras.

Figura 4 – Eletrodo combinado de vidro.

#### 2.4. Montagem do eletrodo de pH

O eletrodo de pH aqui proposto será montado em duas opções:

- Uma adaptação de baixo custo de um eletrodo de vidro combinado de prata/cloreto de prata. Há várias opções a serem testadas como eletrodo de trabalho: Pb/PbO<sub>2</sub>, Cu/CuO, Cu/CuS, Pb/PbS, Pb+Sn(solda branca)/PbO<sub>2</sub>+SnO<sub>2</sub>, Ni+Cr (fio de nicromo)/NiO<sub>2</sub> em soluções ácidas ou básicas.

O eletrodo será montado com placas de vidro em forma de “sanduíche”, conforme esboçado na Figura 1. A região de película de vidro será feita por corrosão com ácido fluorídrico, e a junção porosa será otimizada utilizando-se pó de vidro e cola epóxi ou cola de silicone. As placas serão montadas com o auxílio de cola de silicone ou serão fundidas por aquecimento em mufla a temperaturas entre 600 e 750°C.

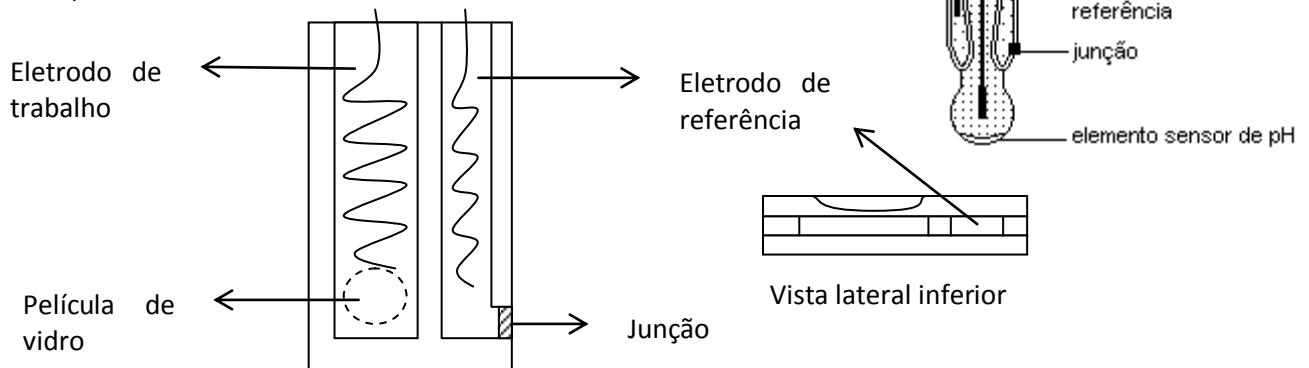


Figura 1 – Esquema de montagem do eletrodo de vidro.

- Eletrodo de estado sólido. Serão testados eletrodos de antimônio e grafite dopado com metais.

Em ambos os casos, o eletrodo de referência será o de calomelano (Hg/Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), por ser de fácil obtenção e manutenção. Porém, serão testadas também opções de eletrodo de referência com metais Cu Pb e Sn e seus óxidos ou cloretos.

A aparelhagem necessária para a coleta de dados é o mais simples possível e de fácil obtenção. Conforme mostrado em 66pacific.com, de autor desconhecido, um simples Circuito Integrado do tipo amplificador operacional pode ser usado para amplificar e comparar o sinal obtido nos eletrodos e enviá-los com potência suficiente para a entrada de som (microfone ou “Line In”) de um computador comum.

#### Uso do computador como ferramenta para a Análise Química

O computador pessoal (usa-se a sigla em inglês, PC) é uma ferramenta muitas vezes inexplorada. Digo isso porque vários periféricos e funções podem servir de interface entre o mundo real e virtual, e podem ser usados como sensores ou conversores para diversas tarefas, entre elas para a química analítica. Alguns exemplos:

- O “mouse” pode ser usado como sensor óptico de movimento;
- A “webcam” e o “scanner” podem ser usados como sensores colorimétricos;

Um uso muito interessante do PC é para sua placa de som, mais precisamente a entrada para microfone (também existe a entrada “line in”, com a mesma função). Este dispositivo nada mais é do que um conversor de sinais analógicos em sinais digitais com dois canais de entrada (o sistema estéreo tem canais “direito” [R] e “esquerdo” [L]).

O microfone é um componente eletrônico que transforma o som (variações de pressão do ar entre as freqüências de 20 e 20 000 kHz) em diferença de potencial elétrico (ddp). Esta ddp é o sinal recebido pela placa de som do PC, que o transforma em sinal digital e este é transferido para o “software” que o transforma em dados ou som audível, ao reconverte-lo em sinal analógico na saída para as caixas de som. A ddp de entrada da placa de som varia de -5 a +5 V, com possibilidade de se levar até uma faixa de -10 a +10 V, intervalos mais que suficientes para se ter uma boa precisão na medida. A corrente não deve ser muito grande (por volta dos 10 mA) sob o risco de se “queimar” a placa ou o próprio PC.

Temos, então, um pequeno voltímetro no PC. Alguns programas fazem a ponte entre os dados de potencial elétrico dos canais de entrada e os dados que podem ser usados, como por exemplo, potencial versus tempo. Alguns exemplos: DasyLab, Daqarta, Data Master 2003, 16bitFFTScope, etc.