

## Discussão

Normalmente numa titulação calorimétrica pode-se determinar simultaneamente  $\beta$  e  $\Delta H$  da reação<sup>5</sup>. Entretanto, no presente caso, o método de titulação não conduz a bons resultados devido a i) magnitude do calor envolvido em cada adição ii) a solução contendo a base não é estável por muito tempo, isto é, 1,2-dicloroetano reage lentamente com as bases.

O método da quebra de ampolas mostrou-se mais adequado, tendo em vista que em boas condições, uma medida pode ser efetuada em 1 hora ou menos.

Os dados termodinâmicos refletem a relutância que possuem estes quelatos em coordenar com mais uma ou duas bases. As estabilidades devem-se principalmente ao  $\Delta H$  da reação tendo em vista que entropicamente as reações não são favorecidas.

Das cinco bases em questão, apenas a piperidina tem um comportamento diferente. Em solução foi detectada apenas a espécie  $MA_2B$ , mesmo em elevadas concentrações de

piperidina. No estado sólido, só foi possível isolar o composto  $Ni(\text{debt})_2 \text{ pip}$ . Como a coordenação do ligante ao metal se faz através de  $Ni-Nsp^3$  comparado com  $Ni-Nsp^2$  das demais bases, requisitos de natureza estérica parecem ser importantes para a formação da ligação.

## Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq e FINEP pela ajuda financeira e C.M.M.C. agradece à CAPES-PICD.

## Referências Bibliográficas

- 1 L. Beyer, E. Hoyer, H. Hennig, R. Kirmse, H. Hartmann e J. Liebscher, *J. prakt. Chem.* 317, 829 (1975).
- 2 C.M.M. Costa e Y. Gushikem, *Inorg. Chim. Acta*, 90, 133-136 (1984).
- 3 O. Siiman e J. Fresco, *J. Am. Soc.*, 92, 2652 (1970).
- 4 T.N. Lockyer e R.L. Martin, "Progress in Inorganic Chemistry", 27, 223 (1980).
- 5 D.J. Eathough, J.J. Christensen e R.M. Izatt, *Thermochim. Acta*, 3, 219 (1972).

## ARTIGO

### EMPREGO DE ELÉTRODO ÍON-SELETIVO NA DETERMINAÇÃO DE CLORETO AQUOSO ATÉ O NÍVEL DE $10^{-6}$ M (0,1 ppm)

Benedito Manoel Vieira

*Instituto Tecnológico da Aeronáutica, Centro Técnico Aeroespacial,  
12.200 - São José dos Campos (SP).*

Marina Franco Maggi Tavares\*

*Instituto de Pesquisas Espaciais, Conselho Nacional de  
Desenvolvimento Científico e Tecnológico.*

## 1. INTRODUÇÃO

A determinação de cloreto em soluções diluídas pode ser feita satisfatoriamente por espectrofotometria<sup>1,2</sup>. Este método, embora sensível e requerendo pequenas amostras (5 a 10 cm<sup>3</sup>), é trabalhoso, demorado e envolve as desagradáveis extrações com nitrobenzeno.

Por outro lado, as determinações potenciométricas com eletrodo íon-seletivo constituem uma técnica rápida e relativamente simples<sup>3,4,5</sup>. Especificamente, o eletrodo íon-seletivo de cloreto encontra atualmente ampla faixa de aplicações<sup>3,6</sup>. No entanto, alguns inconvenientes no emprego desse eletrodo devem ser mencionados. O procedimento usual de medida requer um volume apreciável de amostra, nem sempre disponível. Além disso o eletrodo íon-seletivo de cloreto não apresenta resposta nernstiana para concentrações menores que  $1 \times 10^{-4}$  molar desse ânion, o que impossibilita determinações potenciométricas com precisão desejável para amostras que apresentam concentrações inferiores a esse limite. Adicionalmente, nessa faixa de concentração, onde a resposta do eletrodo não é mais

nernstiana, é requerida a preparação de um maior número de padrões, para melhor definir o trecho da curva, além do que os cálculos tornam-se mais complexos, pois envolvem ajuste de funções não lineares.

O presente trabalho procura contornar estas limitações que têm restringido a aplicabilidade do método a faixas de concentração superiores ao limite nernstiano. São propostas modificações na célula de medida, que têm tornado possível o uso do eletrodo íon-seletivo na determinação de cloreto em amostras de água de chuva e em extratos aquosos de material particulado atmosférico, onde as concentrações chegam ao nível de  $10^{-6}$  molar e o volume da amostra disponível para a análise pode ser de apenas 20 cm<sup>3</sup>. Também é proposto um método de cálculo que permite o uso de regressão linear em qualquer faixa de concentração.

## 2. MÉTODO DE CÁLCULO

Para a região não linear da curva E versus  $\log|CI^-|$  é possível fazer um ajuste refinado dos pontos experimen-

\* Endereço para correspondência: Instituto de Química, Universidade de São Paulo, C.P. 20.780, 01498 - São Paulo (SP).

tais, se uma calculadora adequada estiver disponível. Na impossibilidade de uso de um instrumento de cálculo mais sofisticado, foi desenvolvido um método que nos permitiu a linearização da curva, possibilitando o uso de regressão linear também nessa faixa de concentração.

A equação de Nernst modificada para elétron íon-seletivo, que responde para dois ou mais íons, pode ser escrita na sua forma mais geral como:

$$E = E^0 + E_j - \frac{RT}{ZF} \ln (a_i + \sum_j K_{ij}^{POT} a_j^{Z_i/Z_j}) \quad (1)$$

onde  $a_i$  é a atividade do íon de interesse e  $a_j$  as atividades dos vários íons interferentes para os quais o eletrodo também responde.  $K_{ij}^{POT}$  é o coeficiente de seletividade,  $Z_i$  e  $Z_j$  são as cargas dos íons e  $E_j$  o potencial de junção líquida. Os outros símbolos possuem seus significados usuais.

Em condições de meio iônico semelhante, força iônica e temperatura constantes, a equação (1) pode ser escrita de modo simplificado como:

$$E = A - b \log (x + k) \quad (2)$$

onde  $x$  é a concentração do íon para o qual o eletrodo é seletivo e  $k$  engloba a contribuição, para o potencial, de qualquer íon interferente.

Rearranjando os termos da equação (2) obtém-se:

$$x = -k + 10^{A/b} \cdot 10^{-E/b} \quad (3)$$

que representa  $x$  como função linear de  $10^{-E/b}$ .

### 3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A figura 1 mostra fotografias da montagem utilizada em nossas experiências.

A célula de medida é constituída de um cilindro de "lucite" (a) onde se adapta, com uma rolha de borracha (b), o eletrodo íon-seletivo para cloreto (Imbracios Cl 651) (c), de modo que se forme um pequeno copo de 10 cm<sup>3</sup>. Pela parte superior é introduzido um eletrodo de referência Ag/AgCl, de dupla junção (Imbracios R-684) (d) ao qual é fixado um capilar (agulha hipodérmica recurvada) (e). Através deste capilar uma bomba de diafragma injeta ar com fluxo de 0,5 l/min, que promove a agitação da solução.

Os potenciais foram medidos utilizando-se um potenciômetro da Imbracios, modelo IA 601, com impedância > 10<sup>12</sup> Ω e escala expandida de 0,1 mV.

Soluções padrões estoque 0,1 molar de cloreto, em meios neutro, ácido e básico foram preparadas por dissolução, respectivamente, em água deionizada, HClO<sub>4</sub> 0,1 molar e NaOH 0,1 molar, usando-se NaCl sólido de grau P.A., previamente seco em estufa a 200°C por duas horas.

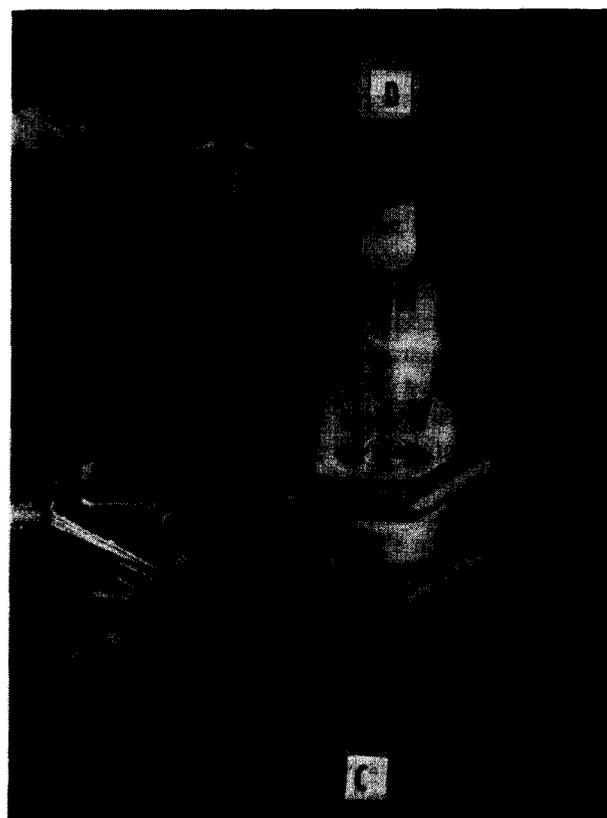
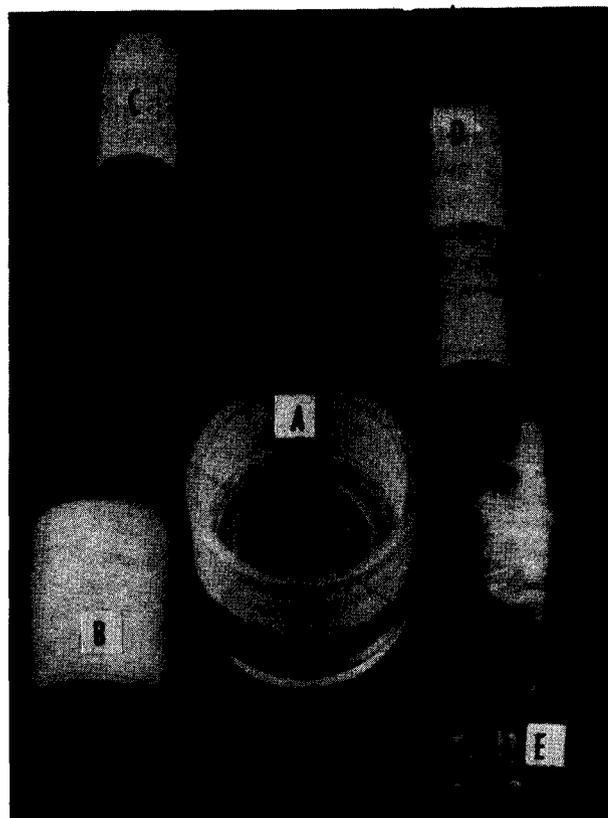


Fig. 1. Célula de medida  
a) cilindro de "lucite"  
b) rolha de borracha  
c) eletrodo íon-seletivo para cloreto  
d) eletrodo de referência Ag/AgCl de dupla junção  
e) capilar para borbulhamento de ar

As curvas de calibração em meios neutro, ácido e básico foram determinadas usando-se soluções padrões de cloreto obtidas, por diluição conveniente, das soluções padrões estoque com água deionizada,  $\text{HClO}_4$  0,2 molar e  $\text{NaOH}$  0,2 molar, respectivamente.

A força iônica das soluções neutras foi ajustada pela adição de  $0,1 \text{ cm}^3$  de solução de  $\text{NaNO}_3$  5 molar para cada  $50 \text{ cm}^3$  de amostra. As soluções ácidas e básicas têm a força iônica automaticamente ajustada pelo próprio ácido ou base presentes no solvente.

Antes de cada série de medidas, o eletrodo íon-seletivo foi lixado com óxido de cério, a solução ( $\text{KNO}_3$  1 molar) do compartimento do eletrodo de referência foi trocada e na célula de medida foi colocada solução diluída de  $\text{NaCl}$  para condicionamento dos eletrodos que, sob agitação fornecem um valor estável de potencial em cerca de meia hora. As medidas de potencial sempre foram feitas, no mínimo, em duas alíquotas de cada amostra, por um período de 4 minutos para cada alíquota, sendo o valor do potencial anotado a cada minuto.

#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Medidas potenciométricas com eletrodo íon-seletivo são feitas, normalmente, numa montagem constituída de um copo, onde são introduzidos paralelamente os eletrodos de referência e indicador. O procedimento convencional utiliza  $50$  ou  $100 \text{ cm}^3$  de solução homogeneizada por agitação magnética.

Preliminarmente, usando esse procedimento, foi determinado cloreto em amostras com concentrações inferiores a  $1 \times 10^{-4}$  molar (limite nernstiano), porém não foram conseguidas reprodutibilidade ou estabilidade satisfatórias do potencial medido. Particularmente nessa faixa de concentração, a precisão na medida de potencial se torna tanto mais crítica quanto menor a concentração, pois a variação do potencial com o logaritmo da concentração diminui com a diminuição da concentração. Para ilustrar esse fato cumpre ressaltar que enquanto na região linear (concentrações de cloreto superiores a  $10^{-4}$  molar), um erro de  $0,1 \text{ mV}$  na medida de potencial acarreta um erro aproximado de  $0,5\%$  no valor da concentração, na região de resposta não nernstiana do eletrodo o erro sobe para  $1\%$ ,  $2\%$ ,  $4\%$  e  $8\%$  respectivamente para as concentrações  $1 \times 10^{-5}$  molar,  $5 \times 10^{-6}$  molar,  $2 \times 10^{-6}$  molar e  $1 \times 10^{-6}$  molar.

Acreditamos que a montagem experimental convencional não possibilita um controle adequado sobre a agitação da solução, de modo a mantê-la reprodutível e uniforme. Essa irregularidade na agitação, que se agrava com a diminuição do volume da amostra, afeta a precisão das medidas potenciométricas. Nesse sentido as modificações introduzidas na célula de medida vêm possibilitar o controle da agitação através do controle do fluxo de ar injetado, assim como a redução do volume da amostra, dada a disposição dos eletrodos. Nessas condições têm-se conseguido bons resultados na região de resposta não-nernstiana do eletrodo, com precisão da ordem de  $0,1$ - $0,2 \text{ mV}$ .

Uma vantagem adicional, decorrente do pequeno volume da cela, é a possibilidade de serem feitas medidas em dupli-

cata, ao invés de lavar e secar o sistema após cada medida. A primeira alíquota tanto promove a lavagem como condiciona os eletrodos. Na segunda alíquota é feita a medida do potencial definitivo.

A figura 2 mostra uma curva de calibração típica para a determinação de cloreto em meio neutro.

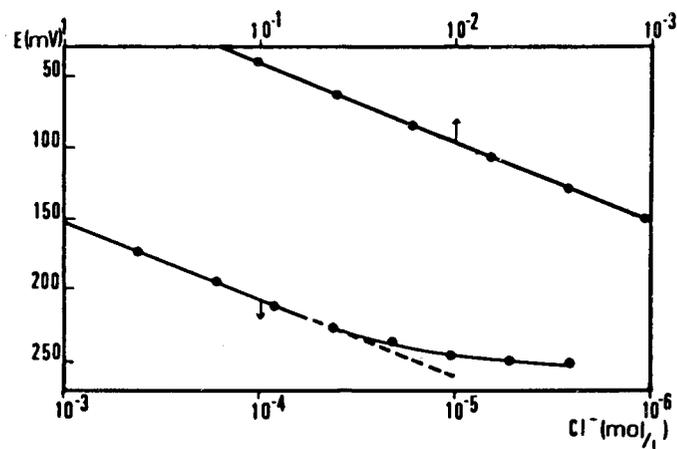


Fig. 2. Curva de calibração para a determinação de cloreto em meio neutro.

regressão linear para  $|\text{Cl}^-| \geq 0,85 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$   
 $E_{10^{-4}} = 207,3 \text{ mV}$   
 $b = -55,28 \text{ mV}/\mu\log$   
 $r = 0,99998$   
 $n = 9$  valores

Observa-se que a resposta do eletrodo é nernstiana somente até concentrações um pouco menores do que  $1 \times 10^{-4}$  molar. Para concentrações maiores do que  $0,85 \times 10^{-4}$  molar, a regressão linear da curva  $E$  versus  $\log|\text{Cl}^-|$  forneceu um coeficiente angular igual a  $-55,3 \text{ mV/unidade de logaritmo}$  e coeficiente de correlação  $0,99998$ .

A figura 3 mostra uma curva de calibração de  $|\text{Cl}^-|$  versus  $10^{-E/b}$  conforme o método de cálculo proposto, válida para a região de concentração onde a resposta do eletrodo não é mais nernstiana.

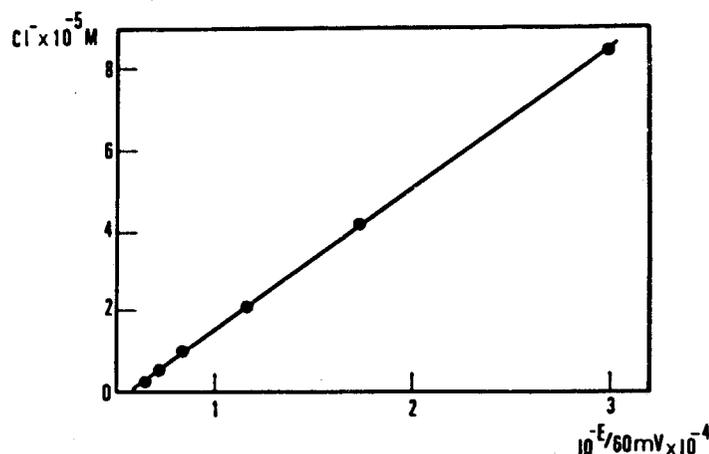


Fig. 3. Curva de calibração para a determinação de cloreto em meio neutro abaixo do limite de resposta nernstiana do eletrodo.

regressão linear para  $|\text{Cl}^-| \leq 0,85 \times 10^{-4} \text{ N}$   
 $K = 1,91 \times 10^{-5} \text{ M}$   
 $10A/60 = 0,348$   
 $r = 0,9996$   
 $n = 6$  valores

A regressão linear da curva  $|\text{Cl}^-|$  versus  $10^{-E}/60\text{mV}$  para concentrações de cloreto  $< 0,85 \times 10^{-4}$  molar forneceu um coeficiente de correlação 0,9996, indicando que o método de cálculo proposto é aplicável nessa faixa de concentração. De fato, se forem incluídos pontos de concentrações maiores do que  $1 \times 10^{-4}$  molar de cloreto, o método de cálculo falha, fornecendo resultados absurdos.

Para testar a confiabilidade do método, no que diz respeito às modificações introduzidas no procedimento experimental, foram analisadas amostras diluídas de água do mar (tabela 1). As concentrações de cloreto nessas amostras foram calculadas pela regressão linear citada acima.

Com relação aos resultados apresentados na tabela 1 deve ser mencionado que para a amostra mais diluída, cuja concentração encontrada é 67% maior do que aquela esperada, o potencial medido difere somente de 2-3 mV daquele da água utilizada como solvente e que no intervalo  $1 \times 10^{-5}$  -  $1 \times 10^{-6}$  molar a derivada da curva de calibração é de somente  $10 \text{ mV}/\mu\log$ . Ainda com relação a confiabilidade do método deve ser ressaltado que durante cerca de dois anos do seu emprego, na análise de águas de chuva e de extratos aquosos de material particulado atmosférico, foi verificado que para amostras cujas concentrações de  $\text{Cl}^-$  excedem  $5 \times 10^{-6}$  molar (0,2 ppm) conseguiu-se medidas de potencial estáveis e reprodutíveis (erro na concentração da ordem de 10%) desde que fosse feita uma curva de calibração para cada série de medidas e que as medidas fossem realizadas em ordem crescente de concentração. A necessidade de se fazer medidas nesta ordem esta relacionada com a modificação ocorrida nos eletrodos empregados com o passar do tempo e a conseqüente variação nos potenciais medidos. Como já citado e exemplificado a precisão na medida do potencial é tanto mais crítica quanto menor for a concentração.

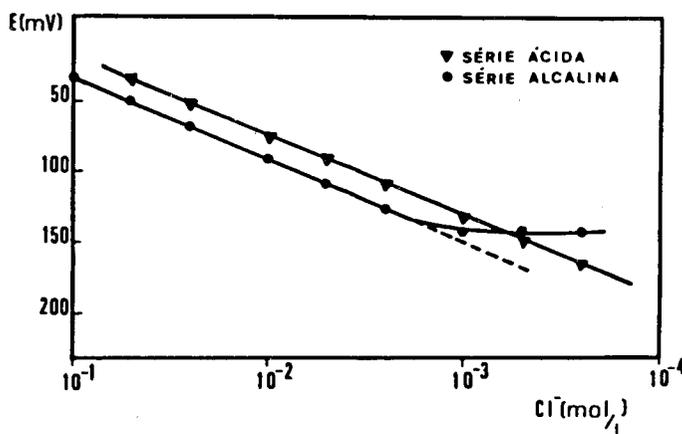


Fig. 4. Curvas de calibração para a determinação de cloreto em meio ácido e em meio alcalino.

regressão linear - série alcalina  
 $5,0 \times 10^{-2} \leq |\text{Cl}^-| \leq 2,5 \times 10^{-3} \text{ M}$   
 $E_{10^{-4}} = 208,5 \text{ mV}$   
 $b = -58,59 \text{ mV}/\mu\log$   
 $r = 0,99997$   
 regressão linear - série ácida  
 $E_{10^{-4}} = 186,4 \text{ mV}$   
 $b = -56,35 \text{ mV}/\mu\log$   
 $r = 0,99993$

## 5. CONCLUSÃO

As modificações operacionais introduzidas no procedimento experimental permitiram a determinação potenciométrica de cloreto em soluções diluídas, com precisão aceitável (0,1 mV).

TABELA 1

Resultados de análise de cloreto em amostras diluídas de água do mar de Ubatuba.

Fator de diluição da água do mar	Concentração de cloreto ( $10^{-5}$ molar)	
	esperada*	encontrada
$1/1,0 \times 10^4$	5,5	5,4
$1/5,0 \times 10^4$	1,1	0,95
$1/1,0 \times 10^5$	0,55	0,57
$1/2,0 \times 10^5$	0,27	0,45

\* As concentrações esperadas foram calculadas a partir de dados de concentração iônica da água do mar com 3,5% de salinidade (7).

Finalmente, a figura 4 mostra curvas de calibração para a determinação de cloreto em meio ácido e em meio alcalino.

As curvas de calibração em meio ácido e em meio neutro são semelhantes embora defasadas, sendo possível a determinação de cloreto até o nível de  $10^{-6}$  molar. Porém em meio alcalino, o limite de detecção é tanto maior quanto maior a concentração de  $\text{OH}^-$ , o que sugere a interferência do íon  $\text{OH}^-$  na resposta do eletrodo.

A nova sistemática de cálculo, proposto para a região de concentração de  $\text{Cl}^-$  onde a resposta do eletrodo não é mais nernstiana, foi testada com soluções diluídas de água do mar, sendo satisfatório o ajuste da curva por regressão linear.

É possível a determinação potenciométrica de cloreto com eletrodo íon-seletivo, em qualquer faixa de pH. Os dados experimentais obtidos mostram que a determinação de cloreto é viável tanto em meio neutro como em meio ácido

até o nível de  $10^{-6}$  molar. Em meio alcalino é desaconselhável a determinação de cloreto em soluções diluídas pois, comparativamente, o limite de detecção aumenta, dada a interferência do íon  $\text{OH}^-$  na resposta do eletrodo.

## AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao Prof. Dr. C.H. Weiss do Depto. de Química do Instituto Tecnológico da Aeronáutica, CTA, pelas valiosas sugestões recebidas.

## ARTIGO

### CARACTERIZAÇÃO DA INTERFERÊNCIA DA PLATINA NA ANÁLISE DE FERRO EM AMOSTRAS NATURAIS

Antonio Augusto Neves  
Antonio Taranto Goulart  
Francisca Valverde Garotti

*Universidade Federal de Viçosa,  
36570 - Viçosa (MG)*

## INTRODUÇÃO

Na determinação dos teores de ferro em amostras naturais, rochas e solos, estas são solubilizadas por fusão, com mistura de carbonatos de sódio e de potássio, em cadinhos de platina à temperatura de  $1.000^{\circ}\text{C}$  (1). O material fundido é tratado com ácido clorídrico e o silício separado, por filtração, como  $\text{SiO}_2$ . A análise de ferro é efetuada tratando-se o filtrado com um redutor, solução de  $\text{SnCl}_2$ , até o descoramento do mesmo, o que indica a redução do Fe (III) e a seguir titulando-se com solução padrão de dicromato de potássio.

Na análise de ferro contido em rochas gnáissicas, segundo o procedimento acima descrito, observa-se, durante a redução de Fe (III), a intensificação da coloração amarelada da solução, ao invés do descoramento esperado, o que vem impedir o prosseguimento da análise.

No presente trabalho procurou-se caracterizar essa interferência bem como propor meios de evitá-la em análises similares.

## METODOLOGIA

0,5000g da amostra de rocha, pulverizada e secada, foi misturada com 3,0 g da mistura fundente (carbonatos de sódio e de potássio) em cadinhos de platina e levados a mufla, a  $1.000^{\circ}\text{C}$ , durante uma hora. A massa fundida foi dissolvida em solução de ácido clorídrico e levada a secar em chapa aquecida. O sólido foi novamente tratado com solução do ácido clorídrico concentrado e secado. Adicionou-se novamente ácido clorídrico concentrado e após 30 minutos acrescentou-se água, levou-se à ebulição

## Referências Bibliográficas

- 1 Y., Yamamoto, T., Kumamaru, A. Tatehata and N. Yamada, *Anal. Chimica Acta*, **50**, (1970), 433-438.
- 2 C.A.F. Graner, and J.B. Paulucci - *Anal. Chimica Acta*, **123**, (1981), 347-349.
- 3 J. Koryta - *Anal. Chimica Acta*, **139**, (1982), 1-51.
- 4 P.L. Bailey - *Analysis with Ion-selective Electrodes*, Heyden & Son, London (1980).
- 5 J. Vesely, D. Weiss and K. Stulík - *Analysis with Ion-selective Electrodes*, John Wiley & Sons, N.Y. (1978).
- 6 C. Harzdorf - *Anal. Chimica Acta*, **136**, (1982), 61-67.
- 7 S.C. Dexter and C. Culberson - *Materials Performance*, sept. (1980), 16-28.

e separou-se a sílica por filtração. O filtrado foi transferido para balão volumétrico de 250 ml e aferido.

Para a análise do ferro o filtrado resultante da separação da sílica foi tratado com solução de cloreto estanoso (2, 3, 4), quando então ocorreu a intensificação da coloração da solução, o que impediu o prosseguimento da análise.

## DISCUSSÃO

A primeira hipótese aventada para explicar a interferência citada foi a de que a mesma era devida à presença de outros agentes oxidantes além de Fe (III) na amostra e, cujas formas reduzidas comunicassem à solução, a cor interferente. Para comprovar essa hipótese foi preparada uma matriz sintética, onde se procurou reproduzir a composição química da rocha analisada, quanto a seus elementos maiores (Si, Al, Ca, Mg, Na e K), excluindo-se os elementos menores e traços, possíveis de ocorrerem na mesma.

A matriz sintética foi submetida à fusão com a mistura de carbonatos, em condições idênticas a da amostra natural. Na análise do ferro contido nessa matriz observou-se novamente o aparecimento da interferência já citada, quando do tratamento com solução de cloreto estanoso. Esse fato levou a conclusão de que o interferente era de origem externa à amostra.

Passou-se então a suspeitar de contaminantes presentes nos fundentes ou no material constituintes dos cadinhos utilizados.

Foram efetuados então os seguintes procedimentos:

1. Utilizou-se fundentes e cadinhos de várias procedências.
2. Fundiu-se apenas a mistura  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$ , em ca-