

CONSTRUÇÃO E INVESTIGAÇÃO DE ELETRODOS DE SEGUNDA
ESPÉCIE, SENSÍVEIS A ACETATO

João César Siqueira Amaral, Mercedes de Moraes, Manuel Molina
(Depto. de Química Analítica, Instituto de Química, UNESP,
Araraquara, SP) e Leonardo Pezza (Instituto de Biociências,
Letras e Ciências Exatas, UNESP, S.J. do Rio Preto, SP).

ABSTRACT: Construction and investigation of second kind electrodes that respond to acetate ion (Ac). Three procedures of immobilization were utilized, obtaining the following electrodes and their respective linear [Ac] concentration ranges, at 0,500M (NaClO₄) ionic strength and 25°C: (a) Hg|Hg₂Ac₂|graphite|PC200 glue: E_{cel} = 171,6-59,1 log [Ac] (8,96x10⁻²-3,13x10⁻²M); (b) Hg|Hg₂Ac₂|PC200 glue: E_{cel} = 173,7-59,8 log [Ac] (9,39x10⁻³-1,30x10⁻¹M) and (c) Hg|Hg₂Ac₂|graphite (pressed pellet): E_{cel} = 168,9-59,2 log [Ac] (6,50x10⁻³-1,32x10⁻¹M).

I. INTRODUÇÃO

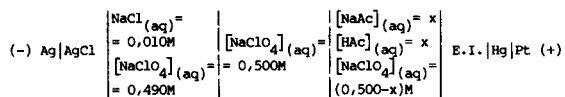
O presente trabalho está inserido numa linha de pesquisa intitulada "Compostos de coordenação: reatividade, equilíbrios em solução e aplicações analíticas", que visa encontrar relações matemáticas entre as constantes de formação de sistemas constituídos por ligantes e íons metálicos de interesse biológico, ambiental, etc., em solução aquosa, com a composição e a força iônica (I) do meio¹, com a finalidade de contribuir principalmente, no campo da especificação química. Eletrodos íon-seletivos têm sido utilizados para a avaliação de coeficientes de atividade individuais²⁻⁴. Sais de ácidos carboxílicos constituem alguns dos ligantes de interesse na referida linha de pesquisa. Neste contexto, o presente trabalho trata do desenvolvimento e caracterização de eletrodos imobilizados sensíveis ao íon acetato, do tipo Hg|Hg₂Ac₂ (onde Ac= CH₃COO⁻). O referido eletrodo não imobilizado foi desenvolvido anteriormente por outros autores⁵⁻⁹ e reestudado em nosso laboratório¹⁰, como eletrodo indicador. A imobilização da pasta Hg|Hg₂Ac₂ permite uma grande vantagem em relação ao eletrodo não imobilizado: a utilização do eletrodo em várias experiências.

II. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Todos os reagentes utilizados foram de pureza analítica. As soluções foram preparadas com água destilada e deionizada.

Foram utilizados três procedimentos distintos para a imobilização da pasta Hg|Hg₂Ac₂, obtendo-se os seguintes eletrodos: (a) Hg|Hg₂Ac₂|grafite|cola PC200; (b) Hg|Hg₂Ac₂|cola PC200; (c) Hg|Hg₂Ac₂|grafite (pastilha prensada).

O tempo de resposta dos eletrodos e suas curvas de calibração foram estabelecidos através de medidas potenciométricas, mediante o uso do titulador automático "Titroprocessor Metrohm", mod. 670 utilizando-se a seguinte célula potenciométrica, termostatizada por meio de um banho circulador "Forma", mod. 2095, a 25°C:



onde: x corresponde ao valor de [Ac] para cada um dos três eletrodos e E.I.= eletrodo imobilizado (a, b e c).

III. RESULTADOS EXPERIMENTAIS, DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

Verificou-se que o tempo mínimo de resposta dos três eletrodos é de 45 seg. Assim, fixando-se esse tempo, obtiveram-se as respectivas curvas de calibração, conforme Tabela I.

Considerando-se aproximadamente nulo o potencial de junção (conforme pode ser verificado pela equação de Henderson: E_j = -59,1 log (1 + 0,255 [Ac]/I) e sabendo-se que E_{ref.} = 340,6 mV (Ag|AgCl, Cl⁻ 0,010M), encontraram-se os valores para o potencial formal dos eletrodos em questão, conforme Tabela II.

Tabela I: Equações das curvas de calibração e respectivos intervalos de resposta linear para os eletrodos imobilizados a 25°C e I = 0,500M (NaClO₄).

Eletrodo	Equação da curva de calibração	Intervalo de [Ac] (M)
(a)	E _{cel} = 171,6-59,1 log [Ac]	8,96.10 ⁻² -3,13.10 ⁻²
(b)	E _{cel} = 173,7-59,8 log [Ac]	9,39.10 ⁻³ -1,30.10 ⁻¹
(c)	E _{cel} = 168,9-59,2 log [Ac]	6,50.10 ⁻³ -1,32.10 ⁻¹

Tabela II: Valores do potencial formal dos eletrodos estudados no presente trabalho e dos correspondentes não imobilizados, que constam da literatura.

Eletrodo	E° formal (mV)	I (M)	Temperatura (°C)
(a)	512	0,500	25
(b)	514	0,500	25
(c)	510	0,500	25
Referência ¹⁰	507	0,500	25
Referência ⁹	506,6	-	25
Referências ^{5,6}	510,9	-	25

Analisando os dados da Tabela I, verifica-se que os três eletrodos apresentam resposta nernstiana, nos respectivos intervalos de [Ac].

Comparando essas curvas de calibração com a do eletrodo não imobilizado¹⁰, nas mesmas condições experimentais (E_{cel}: 166,0-63,3 log [Ac], intervalo linear de [Ac] = 1,11x10⁻¹ - 1,18x10⁻¹M e tempo de resposta = 60 segundos), observa-se que a qualidade das respostas dos eletrodos imobilizados é bem superior à do não imobilizado. Dentre os três eletrodos, o (c) apresentou as melhores características indicando que o grafite comporta-se como material condutor e inerte na composição do referido eletrodo. Já a cola PC200 (cola condutora de prata coloidal), embora seja uma boa matriz de imobilização da pasta Hg|Hg₂Ac₂, parece contribuir com um pequeno valor de potencial para o potencial formal dos eletrodos com ela imobilizados.

Os eletrodos imobilizados são mais adequados que os não imobilizados, para o estabelecimento da dependência matemática entre os coeficientes de atividade do íon acetato e a força iônica do meio, por se tratarem de eletrodos sólidos de fácil manuseio e utilizáveis em várias experiências. Podem ser utilizados também como sensores do íon acetato em soluções aquosas do referido íon.

(FAPESP)

IV. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Molina, M. e Melios, C.B., Química Nova (1988), 11, 291.
- Uemasa, I. and Umezawa, Y., Anal. Chem. (1983), 55, 386.
- Capone, S., De Robertis, A., De Stefano, C., Sammartano, S. and Scarcella, R., Talanta (1987), 34, 593.
- Pezza, L., Molina, M., Moraes, M. de, Melios, C.B. and Tognolli, J.O., "Medium effects on proton and Cu(II) activity coefficients in aqueous solution", trabalho submetido para publicação em revista internacional.
- Larson, W.D. and MacDougall, F.H., J. Phys. Chem. (1937), 41, 493.
- Larson, W.D. and Tomsicek, W.J., J. Am. Chem. Soc. (1939), 61, 65.
- Larson, W.D., J. Phys. Chem. (1963), 67, 937.
- Covington, A.K., Talukdar, P.K. and Thirsk, H.R., Trans. Faraday Soc. (1964), 60, 412.
- Chauchard, J. et Gauthier, J., Bull. Soc. Chim. Fr. (1966), 2635.
- Moraes, M. de, Molina, M., Melios, C.B., Tognolli, J.O. and Pezza, L., "Medium effect on the individual activity coefficients of acetate ion and acetic acid", trabalho a ser enviado para publicação em revista internacional.