

CONSTRUÇÃO ARTESANAL DE UM ELETRODO ÍON SELETIVO A CHUMBO(II): UMA ALTERNATIVA PARA DISCIPLINAS EXPERIMENTAIS

Jonatas Gomes da Silva, Arilson Lehmkuhl e Silvia Keli de Barros Alcanfor*

Curso de Química, Universidade Católica de Brasília, QS 07 lote 01 EPCT Águas Claras, 71966-700 Taguatinga – DF, Brasil

Recebido em 1/9/07; aceito em 28/8/08; publicado na web em 5/2/09

HOMEMADE CONSTRUCTION OF A LEAD(II) ION SELECTIVE ELECTRODE : AN ALTERNATIVE TO EXPERIMENTAL SUBJECTS. This work proposes a homemade construction of a lead(II) ISE of solid membrane ($\text{Ag}_2\text{S}/\text{PbS}$) to determine Pb^{2+} ions in potentiometric titrations, using damaged combined glass electrodes. This electrode can be constructed in teaching laboratories, using it as a learning tool related to the theoretical principle of ISE. The analytical curve obtained ($y = 27.056x + 337.58$; $R = 0.996$) was linear on the range of 1×10^{-5} to 1 mol L^{-1} and has presented a very close behavior of the Nernstian. The homemade ISE has presented a similar selectivity to the commercial electrodes, showing to be a good alternative to the experimental activities on teaching laboratories.

Keywords: ion selective electrode; lead; potentiometric titration.

INTRODUÇÃO

Os eletrodos íon-seletivos (EIS) são sensores eletroquímicos que permitem a determinação potenciométrica da atividade de uma espécie iônica na presença de outros íons,^{1,2} sendo utilizados em análises clínicas, medindo a atividade dos íons K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , e Cl^- no sangue, soro e urina,³ em análises ambientais no monitoramento de metais⁴ e em várias outras análises.

Durante muitos anos as aplicações dos EIS foram limitadas devido aos altos limites de detecção e à baixa seletividade. No entanto, este cenário mudou recentemente com a possibilidade de construir EIS com baixos limites de detecção, tornando-se desta forma viável em aplicações analíticas. Os recentes avanços e as novas perspectivas dos EIS foram relatadas por Torres e colaboradores.⁵

Dos EIS o mais utilizado é o eletrodo de pH (seletivo a íons H_3O^+), comercializado como eletrodo de vidro combinado (EVC), onde o eletrodo de membrana de vidro e o de referência estão em um único corpo e a fina membrana de vidro, na forma de um bulbo na parte inferior do eletrodo, é a parte sensível aos íons H_3O^+ . A membrana de vidro pode ser substituída ou modificada por monocristais, como no eletrodo seletivo a fluoreto no qual é utilizado um cristal de fluoreto de lantânio ou por membrana sólida de disco prensado, a qual pode ser composta por trocador de íons orgânico ou de sulfeto de prata.⁶ Nesses eletrodos de membrana sólida, o contato elétrico pode ser líquido ou sólido. No contato líquido, tem-se no interior do eletrodo uma solução contendo o íon do metal de interesse e um eletrodo de referência interno. No caso do contato sólido, a membrana é colada diretamente ao fio condutor.⁷

A literatura cita a aplicação de eletrodos construídos com membrana sólida de disco prensado compostas por sulfetos na determinação dos íons Pb^{2+} , Cd^{2+} e Cu^{2+} , a depender da sua composição, além de sulfeto (S^{2-}) e Ag^+ .⁸⁻¹¹

Nas disciplinas experimentais de Química, a potenciometria é geralmente abordada com ênfase em titulações potenciométricas ácido-base e oxi-redução. A facilidade de aquisição do EVC para medidas de pH e do eletrodo de platina para acompanhar reações de oxi-redução, aliada à dificuldade de aquisição de EIS, devido ao seu

alto custo, reforçam esta tendência. No entanto, com o aumento da pesquisa na área de sensores potenciométricos e, conseqüentemente, a utilização destes sensores em análises químicas, faz-se necessária a introdução de EIS nos laboratórios de ensino de graduação. Dessa forma, é possível discutir os aspectos teóricos pertinentes, permitindo assim a familiarização do estudante com esta ferramenta analítica em ascensão nos últimos anos. Uma vez de posse de EIS, estes poderiam ser utilizados no monitoramento de titulações de precipitação e de complexação.

Neste contexto propõe-se a utilização do EVC danificado na construção de um EIS a chumbo(II) para ser utilizado como material didático, nos laboratórios de ensino, em titulações potenciométricas na determinação de íons Pb^{2+} com EDTA.

PARTE EXPERIMENTAL

Reagentes e soluções

Sulfeto de sódio ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) (Labsynth), com teor de sulfeto (ca. 70%) determinado experimentalmente por meio do método iodométrico,¹² para a confecção da membrana sólida.

Para a obtenção da curva analítica foram preparadas soluções padrão com o sal de nitrato de chumbo (Isosfar) e para o estudo de interferentes, soluções com os sais de nitrato de cobre (Vetec) e nitrato de prata (Cennabras). Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico (PA), e sem purificação prévia. As soluções foram preparadas com água deionizada.

Foi utilizada água mineral Bonaqua® (fabricada pela Coca-Cola, purificada, gaseificada e por processo industrial adicionados os seguintes sais: cloreto de cálcio $2,52 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; sulfato de magnésio $1,56 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; bicarbonato de sódio $1,42 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; cloreto de sódio $8,55 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ e cloreto de potássio $6,71 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$), na preparação de uma solução enriquecida com chumbo para análise.

Confecção da membrana sólida

A membrana sólida utilizada na construção do EIS a chumbo(II) foi preparada por meio da precipitação do sulfeto de prata (Ag_2S) e do sulfeto de chumbo (PbS), seguindo o procedimento descrito

*e-mail: alcanfor@pos.ucb.br

por Heijne e colaboradores.¹³ Na precipitação da mistura de sulfetos, foram adicionados 80 mL da solução de sulfeto de sódio 1 mol L⁻¹ (100% de excesso) em 100 mL de solução contendo 0,056 mol de nitrato de prata (AgNO₃) e 0,012 mol de nitrato de chumbo (Pb(NO₃)₂), para obter um precipitado com razão de 70% de sulfeto de prata (Ag₂S) e 30% de sulfeto de chumbo (PbS). Esta razão de sulfetos é a que apresenta uma melhor propriedade eletroquímica.¹³ A solução contendo a mistura foi aquecida até 75 °C e o precipitado obtido foi lavado quatro vezes com água deionizada, uma vez com solução de ácido nítrico 0,1 mol L⁻¹, três vezes com água deionizada e três vezes com acetona, após a lavagem o precipitado foi seco a vácuo durante uma semana.

Para a moagem do precipitado foi necessário montar um moinho para a obtenção de sólidos com granulação inferior a 0,125 mm. Nesta montagem, a cabeça de porcelana de um pistilo foi adaptada a um agitador mecânico (Quimis) e a moagem foi realizada em um gral de porcelana.

Após a moagem do precipitado, a membrana sólida foi confeccionada aplicando uma força de 2 t utilizando uma prensa hidráulica (schulz) sob aquecimento com maçarico (oxigênio/acetileno, temperatura entre 1000 e 1400 °C), onde o precipitado permaneceu por um período de 60 min. Ao final do processo obteve-se uma membrana com 0,8 mm de espessura e 5,85 mm de diâmetro.

Construção do eletrodo

Na construção do EIS a chumbo(II), foi utilizado um eletrodo combinado de pH (Quimis) com o eletrodo de referência danificado, não podendo mais ser utilizado em medidas potenciométricas de pH. Constatada a integridade elétrica dos contatos do eletrodo de pH, o bulbo foi removido e a solução interna escoada. Para efetuar o contato elétrico, a membrana sólida confeccionada foi colada no fio de prata interno do eletrodo (fio condutor), utilizando uma mistura de araldite (adesivo epóxi) e grafite. O eletrodo foi vedado com cola de silicone (Figura 1).

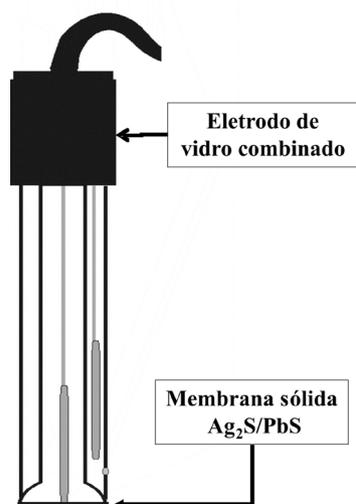


Figura 1. Construção do EIS a chumbo(II) artesanal

Obtenção da curva analítica

Para a obtenção da curva analítica foram preparadas soluções padrão de Pb²⁺ no intervalo de 10⁻⁷ até 1 mol L⁻¹, e para a aquisição dos dados foi utilizado um potenciômetro modelo DM 20 (Digimed) com precisão de 0,1 mV e um eletrodo de referência Ag/AgCl modelo DME – R11 (Digimed).

Aplicação do eletrodo

O eletrodo artesanal foi usado como eletrodo indicador na determinação potenciométrica de íons Pb²⁺ em água deionizada e em água mineral Bonaqua® enriquecida com chumbo. Nesta determinação foi utilizado o método complexométrico com solução de EDTA 1x10⁻² mol L⁻¹ e o pH mantido no intervalo de 4-6. O sistema para a determinação potenciométrica de íons Pb²⁺ foi montado utilizando um potenciômetro modelo DM 20 (Digimed), um eletrodo de referência Ag/AgCl (Digimed) e o eletrodo artesanal de íon seletivo a chumbo(II) (Figura 2). A titulação potenciométrica foi conduzida e a variação de ddp (mV) foi monitorada em função da formação do complexo entre o EDTA e o íon Pb²⁺.

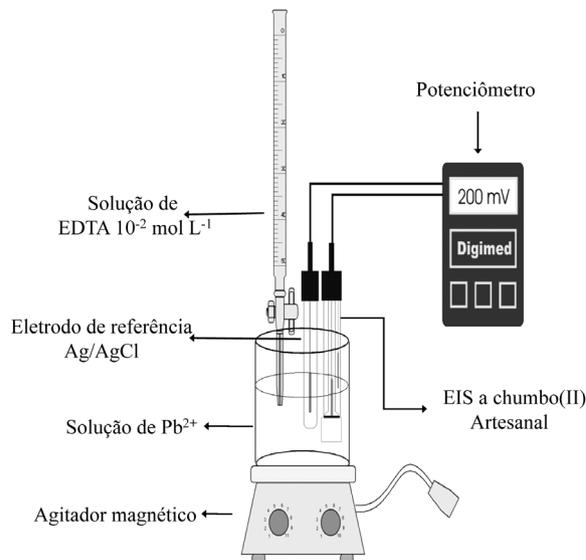


Figura 2. Sistema utilizado para a determinação potenciométrica de íons Pb²⁺

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Curva analítica

A Figura 3 mostra a curva analítica obtida com EIS a chumbo(II) artesanal com soluções padrão sem ajustar a força iônica. O eletrodo seletivo artesanal respondeu de maneira linear ao logaritmo da atividade de Pb²⁺ no intervalo de concentração de 1x10⁻⁵ a 1 mol L⁻¹, com inclinação angular 27,05 mV dec⁻¹ (R = 0,996), um comportamento próximo do nernstiano, onde o valor esperado era de 29,58 mV dec⁻¹, para T = 25 °C, segundo a Equação de Nernst

$$(E = E^{\circ} + \frac{59,16}{n} \log a_{M^{n+}}).$$

O eletrodo artesanal apresentou boa reprodutibilidade, um tempo de resposta menor que 30 s e não apresentou efeito de memória nos ensaios realizados.

Os EIS respondem à atividade dos íons em análise e como normalmente se deseja conhecer concentrações e não atividades é comum o uso de sal inerte para levar todas as soluções padrões e a amostra a uma força iônica alta e constante. Se os coeficientes de atividade permanecem constantes, o potencial do eletrodo fornece concentrações diretamente.¹⁴ O mesmo procedimento para obtenção da curva analítica foi realizado com soluções padrões com força iônica alta e constante (adição do sal inerte KNO₃ 0,1 mol L⁻¹). Os resultados foram semelhantes aos obtidos com soluções sem o ajuste da força iônica, indicando que a resposta deste eletrodo, dentro da faixa de concentração estudada, sofre ação mínima da força iônica do meio.

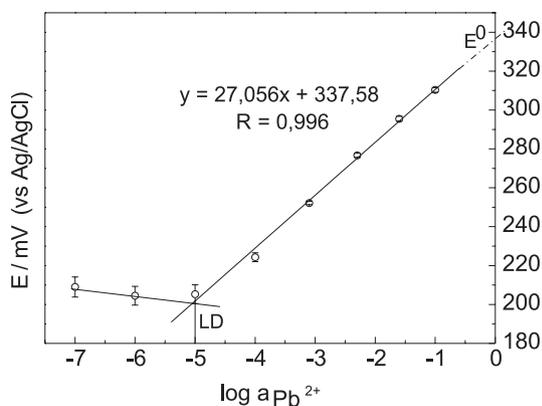


Figura 3. Curva analítica do EIS a chumbo(II) artesanal ($n = 6$)

O potencial padrão (E^0) do eletrodo artesanal foi obtido por extrapolação¹¹ para $\log a_{Pb^{2+}} = 0$ (Figura 3), obtendo um valor de 337,58 mV vs Ag/AgCl.

Limite de detecção

O limite de detecção (LD), definido como sendo a menor concentração do íon primário presente em uma amostra que pode ser detectado sob as condições experimentais estabelecidas, foi de aproximadamente $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ para o EIS a chumbo(II) artesanal. Este foi determinado, de acordo com a recomendação da IUPAC,¹⁵ por meio da intersecção da extrapolação das duas retas da curva analítica (Figura 3).

Seletividade

Como os EIS não respondem exclusivamente, em toda a faixa de concentração, a um tipo de íon, é necessário fazer um estudo dos íons interferentes. Na potenciometria este estudo é feito por meio da determinação dos coeficientes de seletividade potenciométricos (K^{pot}) pelos seguintes métodos: método do interferente fixo (MIF), que consiste na medida de uma solução com concentração fixa do íon interferente, variando a concentração do íon primário e o método das soluções separadas (MSS), que envolve a medida de duas soluções, onde cada solução contém só um íon de interesse.¹⁶⁻¹⁸

Neste estudo de interferentes a resposta do EIS a chumbo(II) foi medida em função do logaritmo das atividades dos íons Cu^{2+} e Ag^+ . Os dados obtidos nessas medidas foram colocados na forma de gráfico (Figura 4), com o intuito de facilitar a compreensão dos estudantes, permitindo a determinação dos íons interferentes, sem fazer cálculos.

Observa-se na Figura 4, que os íons Cu^{2+} e Ag^+ são interferentes na determinação de Pb^{2+} , pois para estes íons o eletrodo artesanal apresentou um potencial maior que o obtido para o íon primário. Portanto, o eletrodo artesanal também pode ser utilizado na determinação do íon Cu^{2+} no intervalo onde o comportamento do eletrodo foi linear, lembrando que este eletrodo será utilizado apenas para fins didáticos.

Avançando um pouco mais na percepção do estudante, calculou-se o valor de $\log K^{pot}$ de 27,45 para os íons Cu^{2+} , utilizando o MSS por meio da seguinte equação:

$$\log K_{A,B}^{pot} = \frac{E_B - E_A}{2303 RT/Z_A F} + \left(1 - \frac{Z_A}{Z_B}\right) \log a_A$$

onde: E_A e E_B = potencial observado experimentalmente para o íon primário (A) e para o íon interferente (B); R = constante dos gases

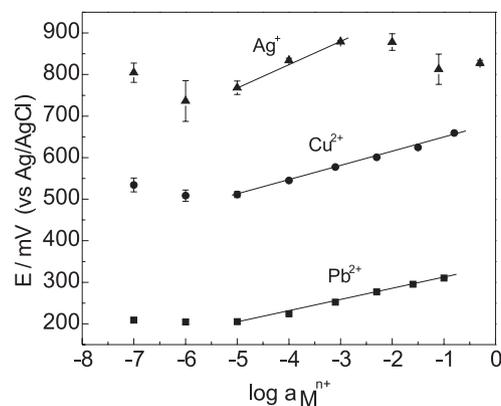


Figura 4. Estudo dos interferentes para o EIS a chumbo(II)

($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$); T = temperatura em kelvin; F = constante de Faraday (96500 C mol^{-1}); Z_A e Z_B = carga do íon primário (A) e do íon interferente (B); a_A = atividade do íon primário.

Quanto maior o valor do K^{pot} maior a interferência do íon B, portanto, pode-se concluir que os íons Cu^{2+} interferem fortemente na medida do íon primário, como observado na Figura 4. O MSS é recomendado somente se o eletrodo exibir uma resposta nernstiana, inviabilizando assim a sua utilização para a obtenção do valor do K^{pot} para os íons Ag(I).

A Tabela 1 mostra os íons interferentes para um EIS a chumbo(II) comercial e para o artesanal. Neste trabalho não foi feito o estudo de interferência para os íons Hg^{2+} . De qualquer forma, os íons Ag^+ , Hg^{2+} e Cu^{2+} devem estar ausentes nas medidas do íon primário, pois formam sulfetos menos solúveis ($K_{ps,Ag_2S} = 8 \times 10^{-51}$; $K_{ps,HgS} = 2 \times 10^{-53}$ e $K_{ps,CuS} = 8 \times 10^{-37}$) que o chumbo¹⁹ ($K_{ps,PbS} = 3 \times 10^{-28}$).

Tabela 1. Interferentes para o eletrodo de íon seletivo a chumbo(II)

EIS a chumbo(II)	Interferentes
Comercial*	Hg^{2+} ; Ag^+ ; Cu^{2+}
Artesanal	Ag^+ ; Cu^{2+}

* Eletrodo de íon seletivo a chumbo(II) da Metrohm

Aplicação

O eletrodo artesanal é utilizado, como eletrodo indicador na titulação de íons Pb^{2+} com EDTA em água deionizada e em água mineral (Bonaqua®) enriquecida com chumbo em aulas experimentais de Química Analítica III (Métodos Eletroquímicos) do Curso de Química da Universidade Católica de Brasília, desde o ano de 2004. A Figura 5a mostra as curvas potenciométricas obtidas pelos estudantes na titulação de 100 mL de $Pb^{2+} 1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ com EDTA $1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ em água deionizada e em água mineral Bonaqua®. Observa-se na Figura 5a o decréscimo do potencial com a adição da solução de EDTA. As variações de potencial foram significativas para as curvas obtidas, indicando que o eletrodo pode ser utilizado na titulação potenciométrica de complexação de Pb^{2+} .

Por meio das curvas obtidas da Figura 5a, nota-se um perfil semelhante na resposta do eletrodo para as duas amostras, portanto, os íons presentes na água mineral Bonaqua® não interferem na determinação potenciométrica de íons Pb^{2+} . Para a obtenção do valor dos volumes de equivalência, foi utilizado o gráfico da primeira derivada (Figura 5b), onde para as soluções em água deionizada e em água Bonaqua® obtiveram-se volumes de equivalência de 10,5 e 10,3 mL, respectivamente, valores bem próximos do teórico de 10 mL. Desta forma, foi

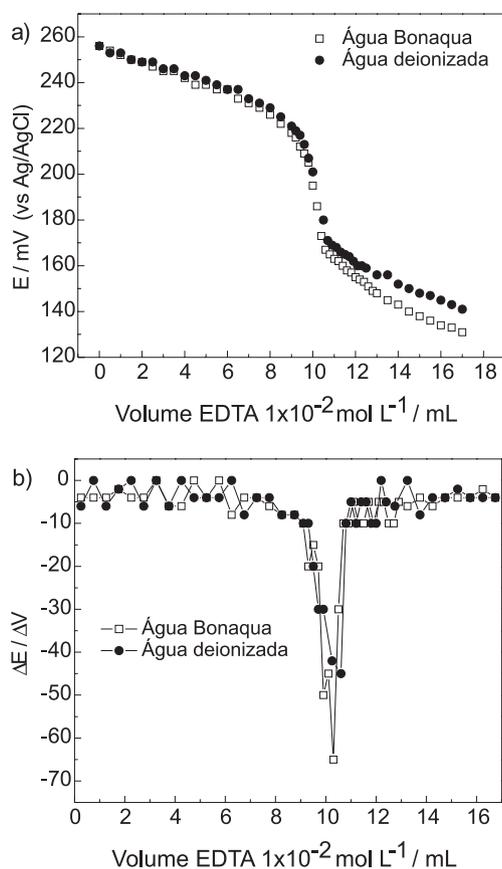


Figura 5. a) Determinação de íons Pb^{2+} $10^{-3} mol L^{-1}$ por complexometria com EDTA utilizando EIS a chumbo(II) artesanal. b) Primeira derivada da curva de titulação complexométrica

comprovada a aplicabilidade do eletrodo artesanal no monitoramento de íons Pb^{2+} em solução aquosa, podendo ser utilizado como uma ferramenta no ensino de eletroquímica.

CONCLUSÃO

O procedimento proposto para a construção artesanal do EIS a chumbo (II) é simples e de baixo custo, permitindo sua construção em laboratórios com poucos recursos, podendo ser aplicado em práticas de titulações potenciométricas em laboratórios de ensino. A construção e o uso do EIS proporcionaram a discussão de alguns conceitos

importantes em química analítica como constante de solubilidade (K_{ps}), atividade, força iônica, limite de detecção, seletividade e a Equação de Nernst, que foi utilizada para obtenção de curvas teóricas. Portanto, o uso do EIS artesanal mostrou-se como uma boa alternativa para atividades experimentais em laboratórios de ensino, ocasionando sem dúvida um ganho pedagógico para os estudantes.

AGRADECIMENTOS

Ao apoio financeiro da Universidade Católica de Brasília (UCB).

REFERÊNCIAS

1. Stradiotto, N. R.; Yamanaka, H.; Zanoni, M. V. B.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2003**, *14*, 159.
2. Morf, W. E.; *The Principles of Ion-Selective Electrodes and of Membrane transport*, Elsevier: New York, 1981.
3. Bakker, E.; Pretsch, E.; *Trends Anal. Chem.* **2001**, *20*, 11.
4. Bakker, E.; Pretsch, E.; *Anal. Chem.* **2002**, *74*, 420A.
5. Torres, K. Y. C.; Marzal, P. C.; Kubota, L. T.; *Quim. Nova* **2006**, *29*, 1094.
6. Vogel, A. I.; *Análise Química Quantitativa*, 6ª ed., LTC: Rio de Janeiro, 2002.
7. Serrano, S. H. P.; *Tese de Doutorado*, Universidade de São Paulo, Brasil, 1988.
8. Skoog, A. D.; Holler, F. J.; Nieman, T. A.; *Principles of Instrumental Analysis*, 5th ed., Saunders College Publishing: Orlando, 1998.
9. Cattrall, R. W.; *Chemical sensors*, Oxford: New York, 1997.
10. Koryta, J.; *Anal. Chim. Acta* **1972**, *61*, 329.
11. Koryta, J.; *Anal. Chim. Acta* **1977**, *91*, 1.
12. Eaton, A. D.; *Standard Methods of Examination of Water & Wastewater*, 21th ed., American Public Health Association: Washington, 2005.
13. Heijne, G. J. M.; Van Der Linden, W. E.; Den Boef, G.; *Anal. Chim. Acta* **1978**, *100*, 193.
14. Harris, D. C.; *Análise Química Quantitativa*, 5ª ed., LTC: Rio de Janeiro, 2001.
15. "Recommendations - 1975"; *Pure Appl. Chem.* **1976**, *48*, 127.
16. Back, R.; Linder, E.; *Pure Appl. Chem.* **1994**, *66*, 2527.
17. Umezawa, Y.; Umezawa, K.; Sato, H.; *Pure Appl. Chem.* **1995**, *67*, 507.
18. Umezawa, Y.; Bühlmann, P.; Umezawa, K.; Tohda, K.; Ameya, S.; *Pure Appl. Chem.* **2000**, *72*, 1851.
19. Mascini, M.; Liberti, A.; *Anal. Chim. Acta* **1972**, *60*, 405.