UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

"ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA FORÇA IÔNICA
NA MEDIÇÃO DE H^+ UTILIZANDO ELETRODO
DE MEMBRANA DE VIDRO"

ALEXANDRA IWAZAKI
Dissertação de Mestrado

Prof. Dr. ROBERTO TOKORO
Orientador

São Paulo
18/08/2003

DEDALUS - Acervo - CQ

30100005861

Ficha Catalográfica

Elaborada pela Divisão de Biblioteca e
Documentação do Conjunto das Químicas da USP.

Iwazaki, Alexandra
196e Estudo da influência da força iônica na medição de H^+
utilizando eletrodo de membrana de vidro / Alexandra
Iwazaki. -- São Paulo, 2003.
83p.

Dissertação (mestrado) - Instituto de Química da
Universidade de São Paulo. Departamento de Química
Fundamental.

Orientador: Tokoro, Roberto

I. Potenciometria : Química analítica 2. Eletrodo
seletivo a íons : Química analítica I. T. II. Tokoro,
Roberto, orientador.

543.08712 CDD

***“Estudo da influência da força iônica na
medição de H^+ utilizando eletrodo de
membrana de vidro”***

ALEXANDRA IWAZAKI

Dissertação de Mestrado submetida ao Instituto de Química da
Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à obtenção do
grau de Mestre em Química – Área: Química Analítica.

Aprovada por:

Prof. Dr. ROBERTO TOKORO
IQ – USP
(Orientador e Presidente)

Prof. Dr. MAURO BERTOTTI
IQ – USP

Prof. Dr. LEONARDO PEZZA
IQ – UNESP – Araraquara

SÃO PAULO
18 DE AGOSTO 2003.

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Reitor: Prof. Dr. Reynaldo Porchat

INSTITUTO DE QUÍMICA

Diretor: Prof. Dr. Hernan Chaimovich Guralnik
Chefe de departamento: Prof. Dr. Henrique Eisi Toma
Secretária: Fátima Maria de Jesus Joaquim Mazzine

PROFESSORES TITULARES

Ana Maria Carmona Ribeiro
Ana Maria Costa Ferreira
Anna Carla Renata Krepel Goldberg
Bianca Silvana Zingales
Clélia Ferreira Terra
Elisabeth de Oliveira
Etelvino José Henriques Bechara
Fernando de Castro Reinach
Fernando Rei Ornellas
Frank Herbet Quina
Hamza Fahmi Ali El Dorry
Hans Viertler
Henrique Eisi Toma
Hernan Chaimovich Guralnik
Hugo Aguirre Armelin
Ivano Gebhardt Rolf Gutz
João Valdir Comasseto
José Manuel Riveiros Nigra
Lúcio Angnes
Márcia Laudelina Arruda Temperini
Mari Cleidi Sogayar
Maria Julia Manso Alves
Mário José Politi
Marisa Helena Gennari de Medeiros
Ohara Augusto
Omar Abdel Monein Abou El Seoud
Paolo di Mascio
Paulo Roberto Olivato
Paulo Sérgio Santos
Roberto Manuel Torresi
Sérgio Verjovski de Almeida
Shirley Schreier
Suely Lopes Gomes
Tibor Rabóczkay
Walter Colli
Water Ribeiro Terra
Yoshio Kawano

CORPO DOCENTE DA QUÍMICA ANALÍTICA

Claudimir Lúcio do Lago (Prof. Associado)
Elisabeth de Oliveira (Profa. Titular)
Fábio Rodrigo Piovezani Rocha (Prof. Dr.)
Ivano Gebhardt Rolf Gutz (Prof. Titular)
Jivaldo do Rosário Matos (Prof. Associado)
Jorge Cesar Masini (Prof. Associado)
Lilian Rothschild Franco de Carvalho (Profa. Associada)
Lúcio Angnes (Prof. Titular)
Marina Franco Maggi Tavares (Profa. Doutora)
Mauro Bertotti (Prof. Associado)
Nina Coichev (Profa. Associada)
Pedro Vitoriano De Oliveira (Prof. Doutor)
Pérola Oncellos (Prof. Dr.)
Renato Sanches Freire (Prof. Dr.)
Silvia Helena Pires Serrano (Profa. Associada)

*À memória dos meus avós,
Tsuneko e Minoru Iwazaki,
Nobu e Sendai Miyashiro.*

Aos meus pais, Siqueko e Yoji.

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Roberto Tokoro pela amizade, dedicação, compreensão, apoio e incentivo constantes.

À CNPq pela bolsa de mestrado concedida e à FAPESP, PROAP e Pró-reitoria de pesquisa, pelo apoio financeiro.

Aos Professores Mauro Bertotti, Leonardo Pezza e Lúcio Angnes pela valerosa contribuição ao trabalho.

Aos colegas de laboratório: Audrei, Cláudia, Cristina, Dennys, Lúcia, Luís, Marcelo, Thiago, Tiago, Vânia, Zé Roberto, pela agradável convivência, os momentos de descontração que tornaram o trabalho mais prazeroso e pelos auxílios acadêmicos. Em especial a Fernanda e a Denise pela amizade constante.

Ao Prof. Colín G. Rouse e a Corning INC USA, pela atenção e por conceder as membranas de vidro.

Ao Professor Denis Stamopolis pela constante disposição em ajudar e as inúmeras discussões que contribuíram com este trabalho.

Ao técnico Paulinho pela atenção e o trabalho dispensado principalmente no cuidado que teve ao fazer as celas.

Aos professores e funcionários do Instituto de Química e da Escola de Educação da Universidade de São Paulo por possibilitar minha formação acadêmica.

Às minhas amigas Janice e Alessandra H. por uma vida de amizade e apoio constante.

Aos meus amigos: Alessandra Z., Alessandro C., Alessandro S., Ana Paula, Fábria, Lígia, Marcos e Ricardo, que sobreviveram comigo à adolescência e permanecem ao meu lado, pela grande amizade.

Aos meus amigos do IQ-USP: Alessandra, Celíze, Chang, Cláudia, Elaine, Eliane, Eric, Tatiana e Wallace, pela amizade e o carinho que fizeram a minha permanência no Instituto muito feliz. Em especial ao Ari, João e Joice, por sempre estarem ao meu lado.

E principalmente à minha família, o princípio de tudo: Ana Cláudia, Adriana, Nelson e Willian, pela amizade, carinho apoio e a felicidade de uma vida.

Aos meus pais: Sígueko e Yojí por tudo que sou e conquistei.

SUMÁRIO

Lista de Figuras	i
Lista de Tabelas	ii
Lista de Abreviaturas e Símbolos	iii
Resumo	iv
Abstracts	v
1. Introdução	1
1.1. Métodos de determinação de pH	3
1.1.1 Métodos colorimétricos e	
1.1.2 espectrofotométricos	3
1.1.3 Eletroanalíticos - sistemas redox	4
1.1.3.1 Eletrodo de quinidrona	4
1.1.3.2 Eletrodo de hidrogênio	7
1.1.3.3 Eletrodo de vidro	8
1.2. Objetivo	11
1.3. Relevância	11
2. Parte experimental	14
2.1. Aparelhagem	14
2.2. Reagentes e soluções	15
2.3. Calibração	16
3. Resultados e discussão	17
3.1. Influência da força iônica na medição de pH.	17
3.2. Influência do tamanho e da carga do cátion e ânion nas medições de pH.	22
3.3. Calibração repetida antes de cada adição, utilizando a mesma solução ácida forte inicial mantida na força iônica escolhida.	32

3.4.	Calibração multipontuada antes de cada adição utilizando agora diferentes soluções contendo a mesma concentração inicial de ácido forte em diferentes forças iônicas respectivas.	37
3.5.	Correção matemática.	42
3.6.	Medição de pH de soluções de base forte.	47
3.7.	Comparação das soluções ácidas de calibração e os tampões, recomendados pela IUPAC.	50
3.8.	Aplicação de campo elétrico.	55
4.	Considerações finais	67
4.1.	Conclusões gerais do trabalho	67
4.2.	Perspectivas de trabalho	71
5.	Bibliografia	73
6.	Apêndice	79
6.1.	Cálculo do valor de pH corrigido	79
6.2.	Cálculo de incerteza expandida	81

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Escala de indicador ácido-base	3
Figura 2: pH em função do potencial medido	6
Figura 3: Eletrodo de quinidrona	6
Figura 4: Eletrodo de hidrogênio	7
Figura 5: Eletrodo de membrana de vidro combinado	9
Figura 6: Estudo da variação do pH na adição de HClO_4 0,200 mol L^{-1} em água pura e em HClO_4 0,200 mol L^{-1} + NaClO_4 0,800 mol L^{-1}	19
Figura 7: Adição de solução de HCl 0,010 mol L^{-1} ajustada com LiCl , NaCl e KCl sobre HCl 0,010 mol L^{-1} , calibrado em força iônica de 0,50 mol L^{-1}	24
Figura 8: Adição de solução de HCl 0,010 mol L^{-1} ajustada com $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, SrCl_2 e BaCl_2 sobre HCl 0,010 mol L^{-1} , calibrado em força iônica de 0,50 mol L^{-1}	27
Figura 9: Comparação dos ânions Cl^- e ClO_4^- na medição de pH.	31
Figura 10: Adição de HCl 0,010 mol L^{-1} + NaCl 3,00 mol L^{-1} sobre HCl 0,010 mol L^{-1} . Calibração repetida em força iônica ajustada em 0,20, 0,50, 1,0 e 1,50 mol L^{-1}	34
Figura 11: Adição de HCl 0,100 mol L^{-1} + NaCl 3,00 mol L^{-1} sobre HCl 0,100 mol L^{-1} . Calibração repetida em força iônica ajustada em 0,20, 0,50, 1,0 e 1,50 mol L^{-1}	35
Figura 12: Adição de NaClO_4 3,52mol L^{-1} + HClO_4 0,0100 mol L^{-1} em HClO_4 0,0100 mol L^{-1}	41
Figura 13: Adição de solução de HCl 0,100 mol L^{-1} com força iônica corrigida com NaCl , LiCl e KCl , com calibração em 0,50 mol L^{-1}	43
Figura 14: Simulação do gráfico típico.	44
Figura 15: Sobreposição das curvas de adição de solução de $[\text{OH}^-] = 0,0010 \text{ mol L}^{-1}$ com força iônica ajustada com NaCl e KCl com calibração 0,50 mol L^{-1}	49
Figura 16: Cella construída	57
Figura 17: Esquema da cela construída com aplicação de campo elétrico.....	57
Figura 18: Comparação da cela construída com o eletrodo de membrana de vidro comercial.....	60
Figura 19: Cella com aplicação de campo elétrico.	62
Figura 20: Influência da aplicação de Campo Elétrico ...	63
Figura 21: Esquema da aplicação de campo elétrico	64
Figura 22: Voltamograma cíclico do eletrodo de Ag/AgCl contra ECS em solução de NaCl saturado.....	66

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Resultados da calibração multipontuada	40
Tabela 2: Comparação das soluções de calibração utilizadas. Medição de HCl 0,0100 mol L ⁻¹	51
Tabela 3: Comparação das soluções de calibração utilizadas HCl(1,004 ± 0,007) × 10 ⁻³ mol L ⁻¹	52

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

a - atividade

E - potencial

$E^{\frac{1}{2}}$ - potencial de meia onda

E^0 - potencial padrão do eletrodo

ECS - eletrodo saturado de calomelano

EGHg - eletrodo gotejante de mercúrio

EPH - eletrodo padrão de hidrogênio

F - constante de faraday

$[H^+]$ - concentração de H^+

I - força iônica

mL - mililitro

mV - milivolt

pH - potencial hidrogeniônico

pm - picometros

tg - tangente

T - temperatura

V - Volt

ΔI - variação da força iônica

ΔpH - variação de pH

γ - coeficiente de atividade

μ - incerteza

μL - microlitro

RESUMO

O presente trabalho mostra a influência da força iônica na leitura potenciométrica de pH de soluções aquosas utilizando membrana de vidro. O tamanho e a carga dos íons são importantes fatos apontados. Um tipo de efeito de "memória" aparece durante as leituras de pH, este foi contornado pela calibração multipontuada. Propostas para corrigir a influência da força iônica foram estudadas sob aspectos experimental e teórico. A teoria de Cheng sobre o mecanismo de ação da membrana de vidro como capacitor químico foi comprovada por estudos em que se variou a ação do campo elétrico. O conceito da grandeza de pH também foi discutido.

ABSTRACTS

This work shows the influence of the ionic strength on the potentiometric measurements of pH of aqueous solutions using the electrode of glass membrane. The size and charge of the ions are important studied facts. One type of "memory" of glass membrane was observed and this effect was overcome using multipoint calibration. To correct the influence of the ionic strength two studies on experimental and theoretical aspects were performed. The model proposed by Cheng to the mechanism of glass membrane as a chemical capacitor was confirmed by application of electrical field on the glass membrane. The concept of pH amount was discussed.

1. INTRODUÇÃO

O acompanhamento da acidez ou alcalinidade nos diferentes meios é essencial, no sentido de explicar as várias contribuições e combinações de diferentes fatores.

Em uma pessoa com acidose^(1,2), o pH do sangue diminui do valor normal de 7,4 para 6,8 ou menos. Esta recebe como tratamento solução de bicarbonato de sódio para neutralizar a acidez excessiva no organismo humano. A acidose pode causar danos à saúde e em casos extremos induz ao coma e até à morte.

A literatura odontológica cita que normalmente o pH da saliva das pessoas é ligeiramente ácido, em torno de 5-6. Observações clínicas citam que pessoas com saliva ligeiramente alcalina apresentam menores incidências de cáries.

Emanações de gases como o CO_x, NO_x e SO₂, provenientes principalmente da queima de combustíveis fósseis, na atmosfera produzem a chamada chuva ácida^(3,4), que traz várias consequências nocivas como o ataque ao carbonato de cálcio nos mármores de monumentos de artes e a perda de fertilidade do solo.

O controle da acidez do meio em fermentações^(5,6) como a do leite, suco de uva, cevadas e caldo de cana-de-

açúcar, fornece a qualidade e rendimentos dos respectivos produtos.

O ciclo de Krebs⁽⁷⁾ envolvendo ácido tricarboxílico mostra que o mecanismo real procede através da remoção e adição do íon hidroxila, formando um intermediário comum o íon "carbonium" que está em equilíbrio com cis-aconitato por protonação-desprotonação.

As titulações complexométricas^(8,9) de EDTA com vários metais dependem muito do pH do meio.

O terceiro milênio que estamos vivendo exige qualidade e confiança nos resultados das medições⁽¹⁰⁾ como atributos primordiais exigidos pela comunidade e usuários. As medições da concentração de H^{+} ⁽¹¹⁾ não fogem a esta exigência.

O monitoramento da acidez ou alcalinidade de um meio pode ser realizado de inúmeras maneiras. Para tanto é possível utilizar sistemas redox inorgânicos ou orgânicos e técnicas potenciométricas, polarográficas e espectrofotométricas entre outros.

1.1. MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO DE pH

1.1.1. Métodos colorimétricos e espectrofotométrico

Determinações aproximadas⁽¹²⁾ de pH, com incerteza de aproximadamente 0,5 em unidade de pH, podem ser feitas pela comparação da coloração resultante da mistura da amostra com um indicador ácido-base com uma escala padronizada⁽¹³⁾ conforme figura 1.

Figura 1: Escala de indicador ácido-base

Os indicadores⁽¹⁴⁾ são substâncias que mudam de coloração, detectada pelo olho humano, dependendo da variação da acidez ou basicidade devido à mudança na estrutura dos mesmos, conforme a dissociação ou

associação do H^+ ao composto, em que o grupamento cromóforo interage de diferente maneira com a luz branca.

Quando é necessária uma determinação de pH mais precisa pode ser utilizada a medição da absorção espectral⁽¹⁵⁾, utilizando um espectrofotômetro, da solução desconhecida misturada com o indicador e por comparação com uma curva analítica de calibração o valor de pH é determinado.

1.1.2. Eletroanalíticos - Sistemas redox

1.1.2.1. Eletrodo de quinidrona

A literatura cita o sistema redox orgânico^(16,17) envolvendo a benzoquinona e a hidroquinona em equilíbrio, conforme a reação⁽¹⁸⁾:

A polarografia deste sistema revela que o processo de eletrodo:

é um processo eletródico catódico difusional dependendo da acidez do meio. A dependência da variação da acidez do meio pode ser expressa por⁽¹⁹⁾:

$$E_h = E_{qq}^0 - 2,3026 (RT/F) \text{ pH} \quad (1)$$

substituindo adequadamente os valores dos coeficientes de difusão da quinona, hidrogênio e do íon hidrogênio a 25°C, bem como o coeficiente de Tafel, pode-se achar uma expressão que relaciona o pH médio na superfície do EGHg e o valor do E_h :

$$\overline{\text{pH}}^o = -0,02 + (0,4532 \times E_h / 0,0591) \text{ a } 25^\circ\text{C}. \quad (2)$$

O "eletrodo de quinidrona" (mistura equitativa de quinona e hidroquinona) pode ser usado potenciometricamente para medição da concentração de H^+ conforme:

$$E_h = E_q^0 + 0,05916 \text{ pH} \quad (3)$$

A 25°C o valor de E_q é conhecido e é possível escrever a equação⁽¹⁹⁾:

$$\text{pH} = (454 - E) / 59,1 \quad (4)$$

Experimentalmente é medido o potencial da solução de estudo e de acordo com a curva analítica, pode ser feito um gráfico de potencial medido contra pH e calcular o valor de pH através da medição de potencial, conforme a figura 2.

Figura 2: pH em função do potencial medido

O eletrodo de quinidrona⁽²⁰⁾ consiste em um eletrodo de platina imerso na solução de estudo, cujo pH é desconhecido e na qual é adicionada a quinidrona. Este sistema é conectado ao eletrodo de referência de calomelano, ECS, através de ponte salina de KCl, conforme a figura 3.

Figura 3: Eletrodo de quinidrona

1.1.2.2. Eletrodo de hidrogênio

O eletrodo de hidrogênio⁽²¹⁾ consiste em um eletrodo de platina platinizada sobre o qual é borbulhado gás hidrogênio permanecendo imerso em solução de H^+ desconhecida. Neste caso estabelece-se o equilíbrio redox:

$$H^+(aq) + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}H_2(g)$$

Este eletrodo deve ser conectado a um eletrodo de referência, por exemplo, o eletrodo padrão de hidrogênio, EPH, conforme ilustrado na figura 4.

O EPH é o eletrodo de hidrogênio imerso em uma solução conhecida com atividade de H^+ unitária, para tanto a concentração de ácido, por exemplo, HCl, deve ser de $1,190 \text{ mol L}^{-1}$ e o $\gamma_{H^+} = 0,840$, logo $a_{H^+} = 1$. O potencial do EPH assume o valor zero a qualquer temperatura, aceito por convenção internacional.

Figura 4: Eletrodo de hidrogênio

1.1.2.3. Eletrodo de vidro

O eletrodo de membrana de vidro⁽²²⁾ é o eletrodo indicador mais usado para o acompanhamento da concentração hidrogeniônica devido à sua robustez. O eletrodo de vidro responde satisfatoriamente na faixa de pH 2-7, bem como pode ser utilizado em soluções contendo substâncias oxidantes ou redutoras. O mecanismo^(23,24,25) do funcionamento da membrana de vidro foi amplamente estudado e o modelo mais adequado baseia-se no papel de capacitor químico⁽²⁶⁾ que a membrana de vidro possui. O capacitor químico é formado de duas fases de cargas diferentes separadas pelo vidro. É um processo não faradaico, não ocorrendo reação redox, não há transferência de elétron, há adsorção de H^+ e equilíbrio de troca iônica⁽²⁷⁾.

O eletrodo de membrana de vidro consiste em um bulbo de vidro sensível aos íons H^+ soldado a um tubo de vidro no qual um eletrodo de Ag/AgCl permanece imerso em uma solução conhecida, usualmente de HCl 0,10 mol L⁻¹. O potencial interno deste eletrodo é constante e a variação de potencial operacional medido experimentalmente é proporcional à concentração de H^+ da solução de estudo,

na parte externa. Para tanto é necessário conectar este eletrodo com um de referência através de ponte salina.

O eletrodo de vidro comercializado é o combinado, conforme figura 5.

Figura 5: Eletrodo de membrana de vidro combinado

A comparação das medições de soluções contendo a mesma concentração protônica (solução de H^+ padronizada por método primário) utilizando diferentes sistemas sensíveis a H^+ como o eletrodo de quinona-hidroquinona, eletrodo de hidrogênio e o eletrodo de membrana de vidro, deveria fornecer o mesmo valor numérico para a

concentração hidrogeniônica do padrão. No primeiro caso há o estabelecimento de um equilíbrio entre a forma oxidada quinona e a sua forma reduzida conjugada hidroquinona, equilíbrio este dependente de H^+ . No segundo exemplo aparece o equilíbrio entre H^+ e a sua forma reduzida H_2 , portanto permitindo em ambos os casos a aplicação da equação de NERNST. No eletrodo de membrana de vidro não há estabelecimento do equilíbrio entre a forma oxidada H^+ e a sua forma reduzida H_2 , em outras palavras não há o equilíbrio redox e, portanto a equação de NERNST não é aplicável⁽²⁶⁾. A variação da força iônica nos três casos deveria influir de maneira semelhante, todavia há evidências na literatura⁽²⁸⁾ de que no caso da membrana de vidro a resposta diverge dos outros dois mencionados anteriormente, de hidroquinona e platina platinizada.

1.2. OBJETIVO

O presente trabalho procurou verificar a influência da variação da força iônica nas medições potenciométricas de pH utilizando o eletrodo de membrana de vidro.

1.3. RELEVÂNCIA

A resposta do eletrodo de vidro depende de vários fatores como: composição química da membrana de vidro, temperatura de fusão do vidro, tempo de utilização do mesmo, acondicionamento, potencial de junção, natureza do íon, temperatura, calibração, área de contato da superfície externa da membrana e a solução de trabalho, área de contato da superfície interna da membrana de vidro com a solução padrão interna, capacidade de molhamento da estrutura do vidro, intervalo de concentração do H^+ , interferências dos cátions alcalinos e alcalinos terrosos e possivelmente influência do campo elétrico e magnético. Assim, a calibração inicial do conjunto de medição de pH tem papel fundamental nas determinações a serem efetuadas. Alguns trabalhos já foram realizados a este respeito como o do Berttotti⁽²⁹⁾.

Estudos feitos mostram que a agitação da solução não influi consideravelmente nos valores lidos de pH. Mantendo a temperatura constante e usando o mesmo modo de calibração, foram obtidos resultados que diferem de 0,005 em valor de pH, com e sem agitação magnética.

Um dos fatores a ser considerado é a influência da força iônica e a natureza do eletrólito suporte utilizado. Em solução eletrolítica relativamente concentrada a atividade da água pode ser alterada, bem como a sua constante de dissociação. Há eletrólitos que desagregam a organização da água no estado líquido como o ânion perclorato e outros facilitam a agregação ou organização das moléculas da água, como o ânion acetato^(30,31). As moléculas da água exercendo o papel de dipolo podem estar agregadas em várias camadas sobre o íon, aumentando o seu tamanho quando aquatado, influenciando na sua mobilidade e restando em solução menor número de moléculas de água a disposição, diminuindo a sua fugacidade. O eletrodo de vidro pode ter comportamento não esperado em tal meio.

Acrescenta-se a esses fatos a controvérsia^(32,33) levantada pela comunidade científica sobre a recomendação não conforme da IUPAC de 1985⁽³⁴⁾, na calibração, medição de H^+ utilizando eletrodo de membrana de vidro, sob

aspectos metrológico e legal^(35,36) todavia não explicita claramente em que consistem as controvérsias.

A recente recomendação provisória da Comissão da IUPAC⁽³⁷⁾ parece não chegar a um acordo de consenso ainda. Com o intuito de tentar focalizar melhor as controvérsias foram realizados alguns estudos a respeito.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. APARELHAGEM

- Peagômetro 713pHmeter (Metrohm, Suíça), de alta impedância e erro de medição de pH $\pm 0,003$
- Eletrodo de membrana de vidro combinado 9100 Herisau (Metrohm, Suíça).
- Eletrodo de referencia Ag/AgCl TR020 (Radiometer Analytical S.A., França)
- Potenciostato 62200 (Leeds Nortrup, USA)
- Potenciostato/ Galvanostato 273A (EG&G Princeton Applied Research, USA)
- Balança analítica Mettler H54 (Mettler)
- Balança semi-analítica (Marte)
- Ultratermostato criostato 521/3D (Ética Equipamentos Científicos S.A., Brasil)
- Bureta de pistão de 5 e 10 mL (Metrohm AG Herisau, Suíça).

2.2. REAGENTES E SOLUÇÕES

As soluções de NaClO_4 e $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$ foram preparadas com reagentes analíticos (Merck, Darmstadt, Alemanha), SrCl_2 (Merck, Rio de Janeiro, Brasil), $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (Synth, São Paulo, Brasil), $(\text{CH}_3)_4\text{NBr}$ (Aldrich Chemical Co), NaCl , KCl e BaCl_2 (Reagen, Quimibrás Ind. Quim. Brás., Rio de Janeiro, Brasil), LiCl (J.T. Baker, São Paulo, Brasil), HCl e HClO_4 (Merck, Rio de Janeiro, Brasil) e água desionizada ($\approx 18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$) purificada através do NANOpure Water System (Barnstead, USA).

Argônio (Air Products Gases industriais Ltda)

2.3. CALIBRAÇÃO

O eletrodo de vidro era previamente imerso na solução de calibração para adequá-lo à força iônica da solução de calibração para depois ser calibrado.

A calibração do eletrodo de membrana de vidro combinado foi feita utilizando o pHmetro 713 Metrohm, através da imposição de valores de pH de soluções de calibração e da leitura dos valores de potencial dos mesmos, por meio do programa computacional existente no aparelho.

Após a calibração as medições da solução de estudo foram iniciadas. A cada troca de solução o eletrodo era lavado com água destilada e seco com papel absorvente.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. INFLUÊNCIA DA FORÇA IÔNICA NA MEDIÇÃO DE pH

As soluções de HClO_4 utilizadas para a calibração foram feitas por diluição com água desionizada, em balão volumétrico aferido, de uma solução estoque padronizada de HClO_4 $2,071 \pm 0,002$, para $n = 10$ e 95% de grau de confiança.

O eletrodo foi calibrado, uma única vez antes de iniciar as adições, com soluções de HClO_4 $1,002 \times 10^{-2}$ e $1,004 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH} = 1,999$ e $\text{pH} = 2,998$, a $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$, com a força iônica ajustada em $1,000 \text{ mol L}^{-1}$ com NaClO_4 .

Na calibração os valores de pH 1,999 e 2,998 são impostos ao aparelho, através do programa computacional existente. O eletrodo de membrana de vidro combinado é imerso na primeira solução HClO_4 $1,002 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, para que o valor de potencial seja lido até a estabilização do mesmo, após esta estabilização o aparelho mostra uma mensagem para que a solução de calibração seja trocada. O eletrodo é então lavado com água destilada, seco com papel absorvente e imerso na segunda solução de calibração, HClO_4 $1,004 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, o valor de potencial é lido até a estabilização do mesmo e então o aparelho

envia uma mensagem que a calibração está completa para que seja feita a leitura da solução de estudo.

As soluções de HClO_4 utilizadas para a medição de pH foram feitas por diluição com água desionizada de uma solução estoque padronizada de HClO_4 $2,071 \pm 0,002 \text{ mol L}^{-1}$, para $n = 10$ e 95% de grau de confiança e de NaClO_4 $4,621 \pm 0,005 \text{ mol L}^{-1}$, $n=10$ e 95% de grau de confiança.

O estudo foi feito mantendo a força iônica da solução de estudo praticamente constante e variando a concentração de ácido, em dois casos:

1) Sobre 30 mL de H_2O foram adicionadas alíquotas, através de bureta de pistão, da solução de HClO_4 $0,200 \text{ mol L}^{-1}$ medido os respectivos valores de pH, com as devidas correções de diluição.

2) Sobre 30 mL de solução de NaClO_4 $1,000 \text{ mol L}^{-1}$ foram adicionadas alíquotas, através de bureta de pistão, da mistura de HClO_4 $0,200 \text{ mol L}^{-1}$ + NaClO_4 $0,800 \text{ mol L}^{-1}$ e medidos os respectivos valores de pH, com as devidas correções de diluição.

Os resultados estão mostrados na figura 6.

Figura 6: Estudo da variação do pH na adição de $HClO_4\ 0,200\ mol\ L^{-1}$ em água pura e em $HClO_4\ 0,200\ mol\ L^{-1} + NaClO_4\ 0,800\ mol\ L^{-1}$

A atividade de H^+ , a_{H^+} , foi avaliada conforme Debye-Hückel^(38,39) para soluções concentradas $I > 0,1 \text{ mol L}^{-1}$:

$$pH = \log 1 / a_{H^+}$$

$$a_{H^+} = \gamma_{H^+} \cdot [H^+]$$

$$\gamma_{H^+} = 0,823, \text{ para } HClO_4 \text{ } 1,0 \text{ mol L}^{-1} \text{ a } 25^\circ C.$$

nas quais: a_{H^+} = atividade de H^+

γ_{H^+} = coeficiente de atividade

A comparação dos resultados, na figura 6, mostra que a solução contendo $NaClO_4 \text{ } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$ faz com que a concentração de H^+ efetiva estivesse diminuída aproximadamente de 10 vezes, o que contraria a experiência real.

Tal fato pode ser interpretado como interferência do cátion Na^+ na leitura do cátion H^+ . Seria possível que o cátion Na^+ ocupasse o lugar do H^+ competitivamente? Há um trabalho de Cheng⁽⁴⁰⁾ na literatura demonstrando que não ocorre troca iônica do Na^+ do vidro com o Na^+ da solução. Assim, é bem provável que a grande presença de Na^+ na solução pode alterar a formação da camada positiva no capacitor de membrana de vidro competitivamente com o H^+ alterando a leitura do potencial operacional.

O abaixamento do valor do coeficiente de atividade, γ_{H^+} , em força iônica $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ fazendo com que a

resposta de pH em função da atividade do H^+ , a_{H^+} , ficasse menor poderia explicar também o aumento de pH. Todavia, usando o valor⁽³⁸⁾ de $\gamma_{HClO_4} = 0,823$ (para $I=1,0 \text{ mol L}^{-1}$), a figura 6, mostra que mesmo com a correção de conforme a equação expandida de Debye Hückel não explicaria a influência do $NaClO_4$ 1 mol L^{-1} , a literatura⁽⁴¹⁾ mostra que para mistura de eletrólitos a equação de Debye-Hückel, não se aplicaria e que o coeficiente de atividade, γ_{H^+} , seria melhor calculado pela equação virial.

3.2. INFLUÊNCIA DO TAMANHO E CARGA DO CÁTION E ÂNION NAS MEDIÇÕES DE pH.

Estudos sobre a influência dos diferentes cátions e ânions de acordo com seu tamanho e carga foram executados na medição de pH.

As soluções de calibração foram preparadas por diluição, em balão volumétrico aferido, de uma solução estoque padronizada de HCl $0,565 \pm 0,002$, $n=7$ e 95% grau de confiança, e dissolução do eletrólito suporte, previamente seco e pesado em balança analítica.

A membrana de vidro foi previamente calibrada, antes de cada medição de pH, com três as soluções de HCl,

a) HCl $0,0126 \text{ mol L}^{-1}$ pH=1,900

b) HCl $0,0100 \text{ mol L}^{-1}$ pH=2,000

c) HCl $0,00794 \text{ mol L}^{-1}$ pH=2,100

nas quais a força iônica foi mantida em $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ com a adição dos respectivos eletrólitos suportes.

As medições de pH foram realizadas mantendo a concentração de H^+ constante e variando a força iônica da solução dos respectivos eletrólitos suporte.

Foram feitos 3 estudos, utilizando diferentes cátions:

- 1) Sobre 10 mL de HCl $0,0100 \text{ mol L}^{-1}$ foram adicionadas alíquotas da mistura de HCl $0,0100 \text{ mol L}^{-1}$ + LiCl $0,49 \text{ mol L}^{-1}$.
- 2) Sobre 10 mL de HCl $0,0100 \text{ mol L}^{-1}$ foram adicionadas alíquotas da mistura de HCl $0,0100 \text{ mol L}^{-1}$ + KCl $0,49 \text{ mol L}^{-1}$.
- 3) Sobre 10 mL de HCl $0,0100 \text{ mol L}^{-1}$ foram adicionadas alíquotas da mistura de HCl $0,0100 \text{ mol L}^{-1}$ + NaCl $0,49 \text{ mol L}^{-1}$.

Os resultados estão na figura 7.

Figura 7: Adição de solução de $\text{HCl } 0,010 \text{ mol L}^{-1}$ ajustada com LiCl , NaCl e KCl sobre $\text{HCl } 0,010 \text{ mol L}^{-1}$, calibrado em força iônica de $0,50 \text{ mol L}^{-1}$.

Os resultados obtidos, considerando a parte linear das curvas, foram normalizados, através do programa existente no aplicativo Microsoft Excel, e a equação da reta e os coeficientes de correlação respectivos foram:

$$\text{LiCl: } y = -0,3098x + 2,1573 \quad R^2 = 1$$

$$\text{NaCl: } y = -0,2702x + 2,1355 \quad R^2 = 0,976$$

$$\text{KCl: } y = -0,2314x + 2,1174 \quad R^2 = 0,988$$

A comparação dos coeficientes angulares da figura 7 permite escrever a seguinte ordem de fuga da linearidade horizontal:

$$\begin{array}{ccccc} \text{Li}^+ & > & \text{Na}^+ & > & \text{K}^+ \\ -0,31 & & -0,27 & & -0,23 \end{array}$$

A literatura mostra que os cátions hexahidratados apresentam os seguintes valores dos diâmetros em pm:

$\text{Li}^+ 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}^+ 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{K}^+ 6\text{H}_2\text{O}$
74	102	138

A fuga dos valores experimentais em relação ao valor de pH teoricamente calculado mostra que segue o inverso dos tamanhos dos cátions hidratados. O cátion Li^+ hidratado, sendo o menor entre eles, se aproxima mais do

tamanho do próton H^+ hidratado e daí influenciar mais no sentido de ocupar o seu lugar.

De modo geral, quando a força iônica foi variada para região de força iônica maior que a força iônica de calibração $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ o pH lido foi menor do que o teórico esperado, por outro lado a variação da força iônica para região menor do que a de calibração forneceram valores maiores de pH.

Outro aspecto observado é que quando a solução de trabalho voltou para o valor de calibração $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ os valores correspondentes aos três cátions não reproduziram o pH de calibração mostrando valores ligeiramente menores. Este fato ficou mais acentuado quando a força iônica da solução de calibração foi mantida em 1 mol L^{-1} com os respectivos sais.

Esta não reprodução está se atribuindo a um tipo de memória que a membrana de vidro apresentaria.

Figura 8: Adição de solução de HCl 0,010 mol L⁻¹ ajustada com Ca(NO₃)₂, SrCl₂ e BaCl₂ sobre HCl 0,010 mol L⁻¹, calibrado em força iônica de 0,50 mol L⁻¹.

A figura 8 mostra o estudo de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, SrCl_2 e BaCl_2 . Este estudo foi feito conforme descrito para os casos do K^+ , Li^+ e Na^+ . Os resultados obtidos foram normalizados e a equação da reta e os coeficientes de correlação respectivos foram:

$$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2: \quad y = -0,3479x + 2,2839 \quad R^2 = 0,996$$

$$\text{SrCl}_2: \quad y = -0,7616x + 2,3139 \quad R^2 = 0,996$$

$$\text{BaCl}_2: \quad y = -0,121x + 2,059 \quad R^2 = 0,973$$

A comparação dos coeficientes angulares da figura 8 permite escrever a seguinte ordem de fuga da linearidade horizontal:

$$\begin{array}{ccccc} \text{Sr}^{2+} & > & \text{Ca}^{2+} & > & \text{Ba}^{2+} \\ -0,76 & & -0,35 & & -0,13 \end{array}$$

A literatura⁽⁴²⁾ mostra que os cátions hexahidratados apresentam os valores do diâmetro em pm, 10^{-12} metros:

$$\begin{array}{ccc} \text{Sr}^{2+} \cdot 6\text{H}_2\text{O} & \text{Ca}^{2+} \cdot 6\text{H}_2\text{O} & \text{Ba}^{2+} \cdot 6\text{H}_2\text{O} \\ 116 & 100 & 136 \end{array}$$

A comparação dos cátions bivalentes não nos permite fazer correlação direta com seus tamanhos, ressaltando apenas que o Ba^{2+} , sendo o maior, influenciou menos.

De modo geral as considerações da figura 7 são válidas, enfatizando que o não retorno do valor de pH quando a força iônica foi igual à de calibração ficou muito acentuada no caso do Ca^{2+} em relação aos outros 2 íons.

Comparando os resultados das figuras 7 e 8 podemos fazer o seguinte resumo:

- a) A fuga da linearidade não obedece sistematicamente o tamanho do cátion hidratado, mas seguramente influi na medição de pH, quando a força iônica varia.
- b) A membrana de vidro apresentou um tipo de "memória", no sentido de não reproduzir o valor de pH, quando se retornava ao valor de força iônica de calibração.
- c) A comparação dos coeficientes angulares entre os cátions monovalentes e bivalentes mostra que o cátion Ba^{2+} apresentou a menor influência por ser o maior íon.

Novos estudos, repetindo o procedimento anterior, foram feitos utilizando: HCl 0,100 e 0,0100 mol L⁻¹ com força iônica ajustada em 0,50, 1,0 e 1,50 mol L⁻¹, utilizando os eletrólitos suporte: LiCl, NaCl, KCl, Ca(NO₃)₂, BaCl₂ e SrCl₂. Os resultados obtidos mostraram o comportamento semelhante aos descritos, para as figuras 7 e 8.

Outros estudos neste sentido foram feitos utilizando cátions grandes como tetrametil amônio e ânion brometo e cloreto, mostrando que o cátion quaternário apresenta comportamento praticamente igual ao bário. Entre os ânions Br⁻ e Cl⁻ o primeiro influencia ligeiramente mais que o cloreto.

Utilizando sal de lítio foram feitos estudos comparativos entre os íons Cl⁻ e ClO₄⁻, utilizando o mesmo procedimento descrito anteriormente para o caso HCl 0,0100 mol L⁻¹ e LiCl 0,49 mol L⁻¹.

Os resultados apresentam praticamente o mesmo comportamento, conforme ilustrado na figura 9.

Figura 9: Comparação dos ânions Cl^- e ClO_4^- na medição de pH

3.3. CALIBRAÇÃO REPETIDA ANTES DE CADA ADIÇÃO, UTILIZANDO A MESMA SOLUÇÃO ÁCIDA FORTE INICIAL MANTIDA NA FORÇA IÔNICA ESCOLHIDA.

Os estudos até o momento mostraram que a membrana de vidro apresenta um certo tipo de "memória" e foram realizados experimentos na tentativa de contornar tal comportamento.

A calibração da membrana de vidro nos estudos realizados até o momento foi feita uma única vez no início de cada experimento mostrando o aparecimento da "memória".

A idéia agora seria executar uma calibração mais repetida antes de cada modificação da força iônica. Em outras palavras, toda vez que se variava a força iônica a membrana de vidro era calibrada com a mesma solução inicial de calibração e em seguida se realizava a medição.

Neste estudo foram feitas:

- adições da solução de $\text{HCl } 0,100 \text{ mol L}^{-1} + \text{NaCl } 3,00 \text{ mol L}^{-1}$ sobre $\text{HCl } 0,100 \text{ mol L}^{-1}$. A calibração repetida foi feita utilizando soluções de HCl pH 0,900, 1,000 e 1,100 em força iônica ajustada com NaCl em 0,20, 0,50, 1,0 e 1,50 mol L^{-1} .

- adições da solução de HCl 0,0100 mol L⁻¹ + NaCl 3,00 mol L⁻¹ sobre HCl 0,0100 mol L⁻¹. A calibração repetida foi feita utilizando soluções de HCl pH 1,900, 2,000 e 2,100 em força iônica ajustada com NaCl em 0,20, 0,50, 1,0 e 1,50 mol L⁻¹.

Os resultados obtidos foram normalizados e as equações da reta e seus coeficientes de correlação respectivos foram:

Para HCl 0,010 mol L⁻¹:

I = 0,20 mol L ⁻¹ :	y=-0,2857x + 2,059	R ² =0,982
I = 0,50 mol L ⁻¹ :	y=-0,2702x + 2,1355	R ² =0,976
I = 1,00 mol L ⁻¹ :	y=-0,2511x + 2,254	R ² =0,999
I = 1,50 mol L ⁻¹ :	y=-0,2259x + 2,3414	R ² =0,999

Os resultados estão na figura 10.

Para HCl 0,10 mol L⁻¹:

I = 0,20 mol L ⁻¹ :	y=-0,2254x + 1,0467	R ² =0,997
I = 0,50 mol L ⁻¹ :	y=-0,2484x + 1,1381	R ² =0,999
I = 1,00 mol L ⁻¹ :	y=-0,22360 + 1,2259	R ² =0,998
I = 1,50 mol L ⁻¹ :	y=-0,2386x + 1,3778	R ² =0,999

Os resultados estão na figura 11.

Figura 10: Adição de $\text{HCl } 0,010 \text{ mol L}^{-1} + \text{NaCl } 3,00 \text{ mol L}^{-1}$ sobre $\text{HCl } 0,010 \text{ mol L}^{-1}$.
Calibração repetida em força iônica ajustada em $0,20, 0,50, 1,00$ e $1,50 \text{ mol L}^{-1}$.

Figura 11: Adição de $\text{HCl } 0,100 \text{ mol L}^{-1} + \text{NaCl } 3,00 \text{ mol L}^{-1}$ sobre $\text{HCl } 0,010 \text{ mol L}^{-1}$.
Calibração repetida em força iônica ajustada em 0,20, 0,50, 1,00 e 1,50 mol L^{-1}

As duas figuras mostram que a utilização da calibração repetida feita antes de cada adição elimina quase por completo o problema de memória em que se verifica a recuperação dos valores de pH na força iônica de calibração.

As considerações dos estudos anteriores foram confirmadas, todavia as retas neste caso ficaram mais lineares, comprovadas pelos coeficientes de correlação.

Resumindo: O problema de memória da membrana de vidro foi minimizado pela calibração multipontuada executada a cada variação de força iônica.

3.4. CALIBRAÇÃO MULTIPONTUADA ANTES DE CADA ADIÇÃO UTILIZANDO AGORA DIFERENTES SOLUÇÕES CONTENDO A MESMA CONCENTRAÇÃO INICIAL DE ÁCIDO FORTE EM DIFERENTES FORÇAS IÔNICAS RESPECTIVAS.

O estudo sobre a eliminação do efeito da memória induziu ao estudo da eliminação experimental da influência da força iônica na medição da concentração de H^+ em diferentes valores de força iônica. Para alcançar este intuito foram feitas 40 soluções de calibração diferentes, mantendo a concentração de HCl constante nos valores de 0,0102 e 0,00975 mol L⁻¹ e variando a força iônica. As calibrações foram feitas antes de cada adição na qual se modificava a força iônica utilizando duas soluções de calibração de pH = 1,991 e 2,011. Assim, quando a força iônica da solução de estudo variava de 0,010 mol L⁻¹ as soluções de calibração, utilizadas possuíam os valores de força iônica bem próximos ao da solução de estudo no momento da leitura.

Duas soluções de calibração ilustrativa foram preparadas da seguinte maneira:

- a) 1,265 mL de solução de HClO₄ (0,200 ± 0,004) mol L⁻¹
mais 0,270 mL de solução de NaClO₄

$(3,704 \pm 0,003) \text{ mol L}^{-1}$, $n = 8$ e 95% de confiança eram misturadas em balão volumétrico de $(24,80 \pm 0,02) \text{ mL}$ e completada com água desionizada até o menisco a 25°C , fornecendo $\text{pH} = 1,991$ e $I = 0,050 \text{ mol L}^{-1}$.

b) $1,215 \text{ mL}$ de solução de HClO_4 $(0,200 \pm 0,004) \text{ mol L}^{-1}$ + $0,270 \text{ mL}$ de solução de NaClO_4 $(3,704 \pm 0,003) \text{ mol L}^{-1}$, $n=8$ e 95% de confiança eram misturadas em balão volumétrico de $(24,49 \pm 0,03) \text{ mL}$. Depois de completada com água desionizada até o menisco a 25°C , fornecia o valor de $\text{pH} 2,011$ e $I = 0,050 \text{ mol L}^{-1}$. Para todos os pontos os dois volumes de HClO_4 foram mantidos os mesmos ($1,265$ e $1,215 \text{ mL}$) e variado apenas os volumes de NaClO_4 .

A solução de estudo teve a sua força iônica modificada adicionando-se alíquotas conhecidas de solução contendo a mistura de HClO_4 $0,0100 \text{ mol L}^{-1}$ + NaClO_4 $3,500 \text{ mol L}^{-1}$ sobre 10 mL de HClO_4 $0,0100 \text{ mol L}^{-1}$. Os resultados estão arrolados na tabela 1 e na figura 12.

Os resultados, figura 12, nos mostram valores de pH muito próximos ao teórico ($\text{pH} = 2$), tendo uma pequena variação de $0,03$ em unidade de pH para menos.

Este estudo mostra que a calibração do eletrodo de membrana de vidro deve ser feita com procedimento multipontuada em que a força iônica varia conforme o meio em que se irá efetuar a medição. É importante saber previamente a força iônica do meio em que se realizará a medição usando a condutometria, por exemplo.

Resumindo:

- 1) A calibração multipontuada, em que a força iônica varia conforme o meio, elimina praticamente a influência da força iônica.
- 2) A eliminação da influência da força iônica mostra que o conceito de pH seguiria o logaritmo do inverso da concentração hidrogeniônica.

Tabela 1: Resultados da calibração multipontuada

Volume Adicionado da mistura $\text{HClO}_4 + \text{NaClO}_4$ (mL)	Força iônica calculada (mol L^{-1})	I calibração a) HClO_4 $0,0102 \text{ mol L}^{-1}$ $+ \text{NaClO}_4 \times \text{mol L}^{-1}$ pH = 1,991	I calibração a) $\text{HClO}_4 0,0097 \text{ mol L}^{-1}$ $+ \text{NaClO}_4 \times \text{mol L}^{-1}$ pH = 2,011	pH lido
0,000	0,010	0,01	0,01	2,001
0,015	0,013	0,01	0,01	2,000
0,050	0,022	0,03	0,03	1,990
0,090	0,031	0,05	0,05	1,980
0,150	0,045	0,05	0,05	1,992
0,250	0,068	0,07	0,07	1,989
0,310	0,082	0,07	0,07	1,978
0,375	0,095	0,09	0,09	1,980
0,415	0,110	0,09	0,09	1,980
0,550	0,135	0,14	0,14	1,981
0,600	0,145	0,14	0,14	1,976
0,650	0,157	0,16	0,16	1,986
0,690	0,166	0,16	0,16	1,972
0,800	0,189	0,18	0,18	1,972
0,820	0,194	0,20	0,20	1,982
1,050	0,244	0,20	0,20	1,974
1,260	0,285	0,29	0,29	1,980
1,340	0,301	0,29	0,29	1,973
1,600	0,352	0,36	0,36	1,980
1,720	0,37	0,36	0,36	1,972
2,050	0,436	0,44	0,44	1,984
2,100	0,445	0,44	0,44	1,978
2,500	0,516	0,52	0,52	1,981
2,900	0,584	0,6	0,6	1,966
3,450	0,672	0,68	0,68	1,987
4,000	0,755	0,68	0,68	1,977
4,500	0,827	0,84	0,84	1,990
5,000	0,895	0,84	0,84	1,979
5,100	0,908	0,92	0,92	1,984
5,500	0,959	0,92	0,92	1,974
5,700	0,984	1,00	1,00	1,973
5,950	1,015	1,00	1,00	1,972
6,400	1,068	1,08	1,08	1,984
6,550	1,085	1,08	1,08	1,981
7,150	1,152	1,16	1,16	1,992
8,000	1,240	1,16	1,16	1,972

Figura 12: Adição de NaClO_4 $3,52 \text{ mol L}^{-1}$ + HClO_4 $0,0100 \text{ mol L}^{-1}$ em HClO_4 $0,0100 \text{ mol L}^{-1}$.

3.5. CORREÇÃO MATEMÁTICA

As medições de pH foram feitas em duas concentrações de ácido clorídrico: 0,100 e 0,010 mol L⁻¹, com força iônica ajustada, para calibração, em quatro valores: 0,20, 0,50, 1,0 e 1,50 mol L⁻¹. Para o ajuste foram utilizados quatro eletrólitos suporte diferentes: NaCl, LiCl, KCl e SrCl₂.

De maneira geral, o caso estudado teve o mesmo comportamento. Os dados obtidos foram plotados em gráficos de pH contra força iônica. Os casos com calibração em 0,50 mol L⁻¹ e [H⁺] = 0,100 mol L⁻¹ estão ilustrados na figura 13.

Os resultados obtidos foram normalizados e as equações da reta e seus coeficientes de correlação respectivos foram:

$$\text{NaCl: } y = -0,2484x + 1,1379 \quad R^2 = 0,999$$

$$\text{KCl: } y = -0,1637x + 1,0737 \quad R^2 = 0,999$$

$$\text{LiCl: } y = -0,3193x + 1,1594 \quad R^2 = 0,998$$

Figura 13: Adição de solução de HCl $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ com força iônica corrigida com NaCl , LiCl e KCl , com calibração em $0,50 \text{ mol L}^{-1}$.

Com a normalização foi obtida uma reta cuja expressão matemática ($y = b + mx$) foi obtida pelo aplicativo Microsoft Excel, em que b e m são conhecidos, para melhor visualização vide figura 14.

Após o cálculo da tangente α da reta normalizada fica simples encontrar o fator de correção por semelhança de triângulo.

O fator de correção consiste na diferença entre o valor do pH experimental da reta normalizada menos o valor do pH teórico fornecendo o ΔpH .

Figura 14: Simulação do gráfico típico.

A tangente do ângulo α é definida pela relação matemática: $\text{tg}\alpha = \Delta\text{pH} / \Delta\text{I}$ (5), o valor de ΔpH resulta no produto: $\Delta\text{pH} = \text{tg}\alpha \cdot \Delta\text{I}$, na qual ΔI é a diferença entre o valor da força iônica no pH teórico e o valor da força iônica no pH experimental da curva normalizada, ou seja,

$$\Delta\text{I} = \text{I}_{\text{pH teórico}} - \text{I}_{\text{pH experimental normalizada}} \quad (6)$$

substituindo em ΔpH resulta:

$$\text{fator de correção} = \text{tg}\alpha \cdot [\text{I}_{\text{pH teórico}} - \text{I}_{\text{pH experimental normalizado}}] \quad (7)$$

O sinal do fator de correção aparece pelo valor da tangente de α .

O valor do pH corrigido é calculado a partir do desenvolvimento da relação matemática:

$$\Delta\text{pH} / \Delta\text{I} = \text{tg } \alpha$$

$$\text{onde : } \Delta\text{I} = \text{I}_{\text{pH de calibração}} - \text{I}_{\text{pH medido}}$$

$$\Delta\text{pH} = \text{pH}_{\text{experimental}} - \text{pH}_{\text{corrigido}}$$

resultando a relação:

$$\text{pH}_{\text{corrigido}} = \text{pH}_{\text{experimental}} - \text{tg}\alpha [\text{I}_{\text{pH de calibração}} - \text{I}_{\text{pH medido}}] \quad (8)$$

Um exemplo de cálculo do valor do pH corrigido está no apêndice 6.1, para melhor compreensão.

A sobreposição da curva teórica de pH em função do logaritmo do inverso da atividade de H^+ , figura 13, com as retas experimentais ressalta que a leitura experimental é função da concentração de H^+ e não de a_{H^+} , e que a fuga das retas experimentais do valor teórico (em termos de H^+) é explicada pela interferência do tamanho dos cátions. A influência dos cátions sendo linear é possível fazer a devida correção utilizando a semelhança de triângulo.

Resumindo: É possível e deve-se realizar a devida correção matematicamente quando se conhece a força iônica do meio em que a medição de pH está sendo realizada (tarefa nem sempre praticável na vida real).

3.6. MEDIÇÃO DE pH DE SOLUÇÕES DE BASE FORTE

Estudos sobre a medição de base forte foram feitos utilizando NaOH e KOH com força iônica ajustada com NaCl e KCl.

As soluções de calibração e de estudo foram preparadas por diluição, em balão volumétrico aferido, de uma solução estoque padronizada de NaOH $0,0110 \pm 0,0004 \text{ mol L}^{-1}$, para $n=10$ e 95% grau de confiança, e KOH $0,0097 \pm 0,0003 \text{ mol L}^{-1}$, para $n=8$ e 95% grau de confiança e por dissolução do eletrólito suporte, previamente seco e pesado em balança analítica.

A membrana de vidro foi previamente calibrada, antes de cada medição de pH, com três as soluções de OH^- , NaOH e KOH.

a) OH^- $0,00126 \text{ mol L}^{-1}$ pH=11,100

b) OH^- $0,00100 \text{ mol L}^{-1}$ pH=11,000

c) OH^- $0,00079 \text{ mol L}^{-1}$ pH=10,898

as quais a força iônica foi mantida em $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ com a adição dos respectivos eletrólitos suportes, NaOH e HOH.

As medições de pH foram realizadas mantendo a concentração de OH^- constante e variando a força iônica da solução.

Foram feitos 2 estudos:

a) Sobre 10 mL de NaOH 0,00100 mol L⁻¹ foram adicionadas alíquotas da mistura de NaOH 0,00100 mol L⁻¹ + NaCl 3,00 mol L⁻¹.

b) Sobre 10 mL de KOH 0,00100 mol L⁻¹ foram adicionadas alíquotas da mistura de KOH 0,00100 mol L⁻¹ + KCl 3,00 mol L⁻¹.

Os resultados estão na figura 15.

O borbulhamento de gás argônio foi mantido constante durante as medições de pH, calibração e preparação das soluções, para evitar contaminação pelo CO₂ atmosférico. Pois o CO₂ em reação com a água forma o ácido carbônico tornando a solução mais ácida, conforme a reação:

Os perfis das curvas obtidas quando a força iônica é modificada não seguem linhas retas, obtidas em meio ácido, acredita-se que em soluções contendo álcali forte o material de vidro sofre ataque químico do hidróxido destruindo o equilíbrio existente entre a molécula de silicato protonado e próton livre.

Estudos semelhantes foram feitos para NaOH e KOH 0,100, 0,0100 e 0,00100 mol L⁻¹ em força iônica de 0,5 e 1,50 mol L⁻¹. Tendo sido verificado o mesmo comportamento observado no caso do OH⁻ 0,00100 mol L⁻¹ em força iônica 0,50 mol L⁻¹.

Figura 15: Sobreposição das curvas de adição de solução de $[\text{OH}^-] = 0,0010 \text{ mol L}^{-1}$ com força iônica ajustada com NaCl e KCl com calibração $0,50 \text{ mol L}^{-1}$

3.7. COMPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES ÁCIDAS DE CALIBRAÇÃO E OS TAMPÕES, RECOMENDADOS PELA IUPAC.

As soluções de HCl 0,0100 e 0,00100 mol L⁻¹, com força iônica ajustada em 0,5 e 1,0 mol L⁻¹ a 25° C foram medidas. A calibração da membrana de vidro foi feita antes de cada medição utilizando:

a) solução ácida de calibração: soluções de HCl com a força iônica ajustada em 0,50 e 1,0 mol L⁻¹ com NaCl.

b) solução tampão certificadas pelo NIST: biftalato de K (pH 4,005 ± 0,007, à 25°C) e tetraoxalato de K (pH 1,680 ± 0,003, à 25°C)

Os resultados estão apresentados nas tabelas 2 e 3 e são a média calculada e o desvio padrão de 10 medições.

Os resultados encontrados nos mostram que a calibração utilizando soluções ácidas, de concentração e com força iônica ajustada para valores próximos à solução de estudo, levam a resultados mais próximos dos valores teóricos calculados, quando comparados com os resultados obtidos com a calibração utilizando soluções tampão, conforme recomendado pela IUPAC.

Tabela 2: Comparação das soluções de calibração utilizadas. Medição de HCl $0,0100 \text{ mol L}^{-1}$.

Soluções de calibrações	Solução de estudo ou leitura HCl $(1,001 \pm 0,008) \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ n=7 e 95% nível de confiança pH 2,000	
	Em I=0,50 mol L ⁻¹ NaCl	Em I=1,00 mol L ⁻¹ NaCl
C ₄ H ₃ KO ₈ 0,050 mol L ⁻¹ C ₈ H ₅ O ₄ K 0,050 mol L ⁻¹	$1,977 \pm 0,004$	$1,842 \pm 0,005$
C ₄ H ₃ KO ₈ 0,050 mol L ⁻¹ C ₈ H ₅ O ₄ K 0,050 mol L ⁻¹ em I=0,50 e 1,00 mol L ⁻¹ de NaCl	$2,170 \pm 0,002$	$2,192 \pm 0,002$
HCl pH 1,899, 2,000 e 2,102 em I=0,50 e 1,00 mol L ⁻¹ de NaCl	$2,007 \pm 0,012$	$2,006 \pm 0,001$

Tabela 3: Comparação das soluções de calibração utilizadas
 $\text{HCl } (1,004 \pm 0,007) \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$

Soluções de calibrações	Solução de estudo ou leitura $\text{HCl } (1,004 \pm 0,007) \times 10^{-3}$ n=7 e 95% nível de confiança pH 2,998	
	Em I=0,50 mol L ⁻¹ NaCl	Em I=1,00 mol L ⁻¹ NaCl
$\text{C}_4\text{H}_3\text{KO}_8$ 0,050 mol L ⁻¹ $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4\text{K}$ 0,050 mol L ⁻¹	2,935 ± 0,007	2,862 ± 0,008
$\text{C}_4\text{H}_3\text{KO}_8$ 0,050 mol L ⁻¹ $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4\text{K}$ 0,050 mol L ⁻¹ Em I = 0,50 e 1,00 mol L ⁻¹ de NaCl	3,215 ± 0,003	3,297 ± 0,003
HCl pH 2,899, 2,998 e 3,102 em I = 0,50 e 1,00 mol L ⁻¹ de NaCl	3,008 ± 0,004	3,015 ± 0,003

O cálculo dos valores da incerteza da concentração de HCl apresentados nas tabelas 2 e 3 está apresentado no apêndice 6.2.

As tabelas 2 e 3 mostram também que a força iônica altera a constante de dissociação (K_d) do eletrólito fraco constituinte do tampão, motivo pelo qual a solução tampão não é a mais adequada para a execução da calibração da membrana de vidro, pois qualquer alteração na força iônica do meio de $[H^+]$ desconhecida causará alteração no valor do pH lido experimentalmente.

Por outro lado a leitura dos valores de pH calibrado com tampão mostrou uma incerteza de 5% para mais em termos de concentração de H^+ e o calibrado com solução de HCl deu um erro de aproximadamente de 2%.

Estes dados para fins práticos são perfeitamente toleráveis, todavia, para trabalhos mais exatos, como a determinação da constante de formação de complexos cujo ligante forma um tampão, utilizando método potenciométrico e membrana de vidro, são necessários cuidados mais apurados, ou seja, a cada modificação do ligante o eletrodo de membrana de vidro é calibrado, para diminuir o efeito de memória da membrana.

Resumindo: A utilização de solução ácida forte em força iônica determinada parece ser a solução mais recomendada para a calibração da membrana de vidro.

3.8. APLICAÇÃO DE CAMPO ELÉTRICO

A literatura mostra trabalhos, como o do K.L. Cheng, que propôs um modelo de capacitor químico⁽⁴³⁾ para a membrana de vidro sensível a H^+ . Um capacitor químico é constituído por 2 fases de material, resultando em uma separação de carga, baseado no equilíbrio de reações não redox na superfície da membrana.

A cela, figura 16, foi construída utilizando placas de acrílico e uma membrana de vidro plana, (gentilmente cedida pela Corning Incorporated USA), que é constituída pelo mesmo material utilizado na membrana dos eletrodos de vidro comerciais.

A cela foi esquematizada na figura 17 e consiste em dois compartimentos de mesmo tamanho separados por uma placa de acrílico com uma janela na qual a membrana de vidro foi fixada. O primeiro compartimento, A, contém a solução desconhecida de estudo na qual foi imerso um eletrodo de referência de Ag/AgCl TR020 Tacusel, este foi isolado dentro uma luva de plástico contrátil preenchida com solução de NaCl 3 mol L^{-1} , separado por Vycor, para evitar uma possível contaminação do mesmo. O segundo compartimento, B, foi preenchido com solução de

HCl 0,10 mol L⁻¹ + AgCl (saturado), e nesta foi imerso um eletrodo de Ag/AgCl.

O eletrodo de Ag/AgCl foi feito por eletrodeposição⁽⁴⁴⁾ de AgCl sobre um fio de prata e testado por voltametria cíclica contra um eletrodo de calomelano em solução de KCl saturada.

A cela construída possui as mesmas características de um eletrodo de vidro combinado comercial, na qual o compartimento A faz o papel do eletrodo de referência, tubo externo da figura 5, e está em contato com a solução de estudo através do Vycor, como a membrana porosa. O compartimento B, é o eletrodo de vidro, tubo interno da figura 5, no qual de um lado da membrana está o eletrodo de Ag/AgCl está imerso na solução ácida, usada normalmente no eletrodo comercial e do outro lado está em contato com a solução de estudo.

Figura 16: Cella construída

Figura 17: Esquema da cela construída com aplicação de campo elétrico.

Foram feitas medições de soluções de HCl 0,0010 mol L⁻¹ com diferentes forças iônicas ajustadas com NaCl, em dois casos distintos, o primeiro utilizando pHmetro / Metrohm e eletrodo de vidro combinado comercial e o segundo caso a cela construída, par de eletrodos Ag/AgCl e um multímetro HP.

Nos dois casos a calibração foi feita previamente, antes de cada medição de pH da solução de estudo, multiponto, utilizando três soluções de calibração de HCl 1,259, 1,00 e 0,793 mmol L⁻¹, pH 2,900, 3,000 e 3,101 e com força iônica ajustada em 1,50 mol L⁻¹ com NaCl.

No caso da cela construída, foram feitas 12 soluções de HCl 1,00 mmol L⁻¹ em diferentes forças iônicas ajustadas com NaCl, para a medição do potencial. Estas foram colocadas no compartimento A e o potencial entre os dois eletrodos Ag/AgCl foi medido.

Antes da medição de cada uma das soluções de estudo foi feita a calibração, através da construção de uma curva analítica, de potencial lido contra valor de pH calculado das soluções de calibração. Através desta reta o valor de potencial lido para a solução de estudo era relacionado com o valor de pH. Os resultados estão na figura 18.

No caso da medição com o eletrodo comercial, a calibração foi feita, com as mesmas soluções de calibração e antes de cada adição da mistura $\text{HCl } 1,00 \text{ mmol L}^{-1}$ + $\text{NaCl } 3,50 \text{ mol L}^{-1}$ sobre $\text{HCl } 1,00 \text{ mmol L}^{-1}$, os resultados estão na figura 18.

Os resultados mostram que a resposta da cela construída está mais próxima do valor teórico em termos de concentração. Os resultados com o eletrodo de vidro comercial divergiu mais do valor de pH teórico calculado, segundo $\text{pH} = \log_{10} 1/[\text{H}^+]$.

A influência do tempo de medição foi verificada com o monitoramento do potencial medido de uma solução de $\text{HCl } 0,0010 \text{ mol L}^{-1}$ a cada 1 minuto durante 30 minutos. Os resultados mostraram que o tempo de medição não influi consideravelmente, o valor de potencial lido oscilava entre valores próximos e com uma variação máxima de 2 mV.

Figura 18: Comparação da cela construída com o eletrodo de membrana de vidro

Os estudos da aplicação de campo elétrico foram feitos utilizando duas soluções de estudo: a) HCl 0,0100 mol L⁻¹ e b) HCl 0,00100 mol L⁻¹. Estas soluções foram preparadas por diluição de uma solução estoque de HCl 3,109 ± 0,002 mol L⁻¹, para n=10 e 95% de confiança.

A calibração foi feita antes da aplicação de potencial sobre a cela, com a medição de potencial das soluções de calibração: a) HCl 0,0126, 0,0100 e 0,00794 mol L⁻¹, pH = 1,900, 2,000 e 2,100 e b) HCl 0,00126, 0,00100 e 0,000794 mol L⁻¹, pH = 2,900, 3,000 e 3,100. Com os valores obtidos foi construída uma curva analítica, de potencial lido contra valor de pH calculado das soluções de calibração. Através desta, o potencial lido para a solução de estudo era relacionado com o valor de pH.

A cela foi colocada entre duas placas metálicas de inox para a aplicação do campo elétrico contínuo, figuras 17 e 19, que foi gerado por auxílio do potenciostato 62200, Leeds Nortrup. O potencial obtido para a mesma solução de estudo foi monitorado durante a aplicação dos diferentes potenciais contínuos gerados, de aproximadamente: 0, 6, 19, 30, 42, 53, 65, 76 e 100 V. Os resultados estão na figura 20

Figura 19: Cella com aplicação de campo elétrico.

Figura 20: Influência do campo elétrico

A aplicação de campo influencia a medição de H^+ , no sentido de aumentar o valor de potencial lido, para a mesma solução de estudo. Conforme os resultados obtidos, figura 20, ao se aplicar um campo elétrico entre as placas de inox, sendo o pólo positivo o lado (A) e o negativo o (B), as cargas positivas ficariam compactadas na face (A) da membrana de vidro devido à repulsão ao pólo positivo e atração pelo negativo. Por outro lado, na face (B), as cargas positivas devem se dispersar para dentro da solução de estudo, por influência da repulsão da placa positiva e atração pela placa negativa. O resultado final evidencia um valor de potencial maior que o observado sem a aplicação de campo. Conforme esquematizado na figura 21.

Figura 21: Esquema da aplicação de campo elétrico

Durante a aplicação de campo elétrico os respectivos eletrodos não sofreram a ação do campo elétrico. Tal fato foi comprovado por estudos de voltametria cíclica utilizando o eletrodo de Ag/AgCl, utilizado anteriormente, contra um eletrodo de calomelano comercial, ECS, em solução de NaCl saturada. O voltamograma obtido está na Figura 22. O mesmo estudo foi realizado sob ação do campo elétrico contínuo de 0 e 100V e não houve alteração da resposta do eletrodo. A distância entre os pólos do campo elétrico foi a mesma utilizada no caso da membrana de vidro.

Resumindo: A variação do potencial com a aplicação do campo elétrico mostra que a distribuição das cargas (positivas principalmente) são deslocadas conforme a polarização aplicada. Esta verificação ratifica o modelo de capacitor químico exercido pela membrana de vidro proposto por Cheng e também o modelo de troca iônica.

Figura 22: Voltamograma cíclico do eletrodo de Ag/AgCl contra ECS em solução NaCl saturado

4. CONSIDERAÇÕES FINAS

4.1. CONCLUSÕES GERAIS DO TRABALHO

O eletrodo de vidro aparenta ter memória, ocorrendo um pequeno desvio no valor de pH lido que se propaga a cada adição e modificação da força iônica durante a medição de pH. Este desvio ocorre devido à diferença entre a força iônica da solução de calibração e a de estudo. Tal fato pode ser diminuído com a calibração multipontuada, pois aparentemente, a memória é restituída ao valor original a cada calibração.

Quando se calibra um eletrodo de vidro numa determinada força iônica e se realiza a leitura em força iônica diferente deve se aplicar o fator de correção adequadamente para se obter o valor de pH verdadeiro, desde que a natureza do eletrólito seja a mesma, a faixa de variação não deve ser maior que $\pm 0,4 \text{ mol L}^{-1}$, não valendo para as regiões extremas. A correção pode ser feita matematicamente, item 3.5 ou pela calibração multipontuada, item 3.4.

O modelo proposto por Cheng para a resposta da membrana de vidro como capacitor parece ser válido.

O conceito de pH conforme atividade de H^+ a nosso ver deve ser revisto levando em consideração os seguintes fatos:

- 1) A definição recomendada provisoriamente de pH em função de atividade não parece estar correta, pois na prática não existe solução padrão de atividade de H^+ .
- 2) A utilização de solução ácida forte para calibração da membrana de vidro parece ser a mais adequada, e não a solução tampão, pois neste último a constante de dissociação do eletrólito fraco constituinte do tampão, K_d , sofre alteração quando se modifica a força iônica do meio, conforme mostrado no item 3.7.
- 3) O modelo matemático de Debye-Hückel funciona adequadamente até a força iônica de $0,2 \text{ mol L}^{-1}$. Quando a força iônica torna-se elevada acima de 1 mol L^{-1} este modelo não consegue corrigir adequadamente a influência da força iônica.

- 4) A literatura de modo geral chama a atenção para o conceito de a_{H^+} , relativamente à solução situada externamente à membrana de vidro. Quando se trata da solução interna de H^+ (HCl 0,10 mol L⁻¹) fala-se em concentração de H^+ e não atividade de H^+ .
- 5) No passado quando Sorensen introduziu a noção de pH utilizou o conceito de concentração de H^+ . O NBS⁽⁴⁵⁾ por volta de 1975 recomendava a utilização de $[H^+]$ e não a_{H^+} .

Por esses argumentos e outros eventualmente ainda existentes, acreditamos que a definição recomendada pela IUPAC em janeiro de 2002 continua sendo uma não conformidade devendo-se utilizar a definição de pH em função do logaritmo do inverso da concentração de H^+ .

A recomendação da IUPAC⁽³⁷⁾ quando se utiliza membrana de vidro que a incerteza expandida seja simplesmente aumentada de 0,004 para 0,02 não nos parece correta. Pois a teoria da probabilidade se aplica para as incertezas relativas aleatórias ou de fontes não determinadas. Assim, no caso da influência da força iônica deve-se realizar a devida correção, pois se trata de fonte conhecida e determinada.

Levando-se em consideração todos os fatos discutidos e evidenciados experimentalmente a nossa recomendação para a calibração da membrana de vidro é a seguinte:

- 1) Utilizar ácido forte, tipo HCl, na concentração ao redor de $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e força iônica ajustada com $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ em $0,10 \text{ mol L}^{-1}$.
- 2) O procedimento deve ser de multipontuada.
- 3) O intervalo de pH de trabalho será de 1 - 7,5, para evitar a corrosão da membrana pelo OH^- .
- 4) Não se recomenda a utilização da membrana de vidro em região alcalina, em virtude do ataque químico da hidroxila sobre a sílica.
- 5) Medir previamente a força iônica do meio, em que se pretende medir o pH, por condutividade, tomando cuidado nos casos de meio biológico e mistura de eletrólitos.

4.2. PERSPECTIVAS DE TRABALHO

- O mecanismo de ação da membrana de vidro na medição de pH está explicado pelo modelo de CHENG como capacitor químico e a ação do campo elétrico ratifica tal mecanismo. Por analogia a ação do campo elétrico estudada, a ação do campo magnético se apresenta como tarefa promissora.
- Utilizando um sistema eletroquímico reversível como par hidroquinona / quinona em que se mergulha o eletrodo de platina que devidamente conectado e outro eletrodo referencial serve de conjunto para medição de pH de solução. A alteração da força iônica nesse meio pode alterar a leitura da concentração hidrogeniônica e estudo a respeito dessa alteração se mostra interessante.
- Tentar desenvolver um conjunto semelhante ao modelo de CHENG em que a membrana de vidro seja substituída por outra membrana, por exemplo, uma lâmina metálica de nióbio recoberta por pentóxido de nióbio, este conjunto agora poderia ser utilizado para medição de

H^+ em meio agressivo como fluoreto. A membrana sendo um metal, portanto, um bom condutor eletrônico, não deve ser um bom formador de capacitor.

- A figura 8, mostra que o Ca^{2+} destoa do comportamento do Sr^{2+} e Ba^{2+} . Tal fato sugere um estudo mais extensivo sobre o $Ca(NO_3)_2$, no sentido de verificar se trata do ânion NO_3^- ou de impureza do sal utilizado.

5. BIBLIOGRAFIA

- 1) KAPLAN, L.A.; PESCE, A.J; KAZMERCZAK, S.C. **Clinical chemistry: theory, analysis and correlation**. 4.ed. USA, Mosby INC, 2003. p.471-474.
- 2) LEHNINGER, A.L.; NELSON, D.L.; COX, M.M. **Princípios de bioquímica**. 3.ed. São Paulo, Sarvier Editora de Livros Médicos Ltda, 2000. p.80.
- 3) BARD, C. **Environmental chemistry**. 1.ed. New York, W.H. Freeman and Company, 1995. p.90-99.
- 4) BOTKIN, D.; KELLER, E.A. **Environmental science: earth as living planet**. 3.ed. John Wiley & Sons Inc, 2000. p.479-485.
- 5) REISMAN, H.B. **Economic analysis of fermentation processes**. 1.ed. USA, CRC PRESS, 2000. p.150-151.
- 6) SINCLAIR, C.G.; KRISTIANSEN, B. **Fermentation kinetics and modeling**. 1.ed. New York, Taylor & Francis, 1987. p.39-41.
- 7) CANTAROW, A.; CHEPARTZ, B. **Biochemistry**. 4.ed. London, W.B. Saunders Company, 1962. p. 410.
- 8) SKOOG, D.A.; D.M. WEST; HOLLER, F.J. **Fundamentals of analytical chemistry**. 7.ed. Philadelphia, Saunders College Publishing, 1996. p.278-299.

- 9) VOGEL, A.I.; et. al. **Análise química quantitativa**. 5.ed. Rio de Janeiro, Guanabara Koogan, 1992. p.254-266.
- 10) DE BIEVRE, P.; KAARLS, R.; RASBERRY, S.D.; REED, W.P. Metrology and the role of reference materials in validation and calibration for traceability of chemical measurements, **NCLS WORKSHOP I**, symposium, 1995.
- 11) OLIVEIRA, P.G.P.; PEREIRA, S.E.C.; LIBERGOTT, E.K. Reference for pH measurement. In: FIRST INTERAMERICAN WORKSHOP ON METROLOGY IN CHEMISTRY, Rio de Janeiro, 1999. **Programa e resumos**, Instituto Nacional de Tecnologia, 1999, 255-261.
- 12) BATES, R.G **Determination of pH: theory and practice**. 1.ed. New York, John Wiley & sons Inc., 1954. p. 155-167.
- 13) MASTERTON, W.L; SLOWINSK, E.J.; ATAWTSKI, C.L. **Chemical principles**. 6.ed. New York, CBS College Publishing, 1985. p. 579.
- 14) BACCAN, N.; et al. **Quantitative analysis**. 3.ed. São Paulo, Edgard Blucher LTDA, 2001. p. 55-59.
- 15) CLARK, W.M. **Determination of hydrogen ions**. 3.ed. Baltimore, The Willians & Wilkins Company, 1928. p.141-176.
- 16) JANZ, G.J.; IVES, D.J.G. The quinhydrone electrode. In: **Reference electrode**. New York, Academic Press, 1961. p. 270-319.

- 17) DANIELS, F.; MATHEWS, J.H. **Experimental physical chemistry**. 4.ed. New York, McGraw-Hill Book Company INC, 1949. p. 196-201.
- 18) SAWYER, D.T.; ROBERTS, J.L. **Experimental electrochemistry for chemists**. 1.ed., New York, John Wiley & Sons Inc, 1974. p.191-196.
- 19) CLARK, W.M. **Oxidation-Reduction potentials of organic systems**. 1.ed., Baltimore, The Willians & Wilkins Company, 1960. p.141-181.
- 20) LEVIN, I. A simple quinhydrone pH meter. **Chemist analyst**, v.43, n.3, p.74-76, 1954.
- 21) BATES, R.G. The measurement of pH, In: Meites, L, ed. **Handbook of analytical chemistry**. 1.ed. New York, McGraw-Hill Book Company, 1963. cap. 11, p.11-14.
- 22) DURST, R.A. Mechanism of the glass electrode response. **J. Chem. Educ.** n.44, p.175-176, 1967.
- 23) Galser, H. **pH measurement, fundamentals, methods, applications, instrumentation**. New York, VCH Publishers Inc, 1991. p.114-170.
- 24) Baucke, F.G.K. The modern understanding of the glass electrode response. **Fres. J. Anal. Chem.** 349, p.582-592, 1994.
- 25) Baucke, F.G.K. The glass electrode, applied electrochemistry of glass surfaces. **J. Non-Cryst. Solids**. 73, p.215-231, 1985.
- 26) CHENG, K.L.; pH glass electrode and its mechanism In: STOCK, J.T., ed. **Electrochemistry: past and present**

- Washington, DC, American Chemical Society, 1898.
p.286-302.
- 27) Christian, G.D. **Analytical Chemistry**. 4.ed. John Wiley & Sons, 1986. p. 295-304.
- 28) BATES, R.G. **Glass electrodes**. 2nd ed. John Wiley & Sons, New York, 1973. p.340-390.
- 29) Berttotti, M. **Estudos potenciométricos sobre a formação de complexos entre índio (III) e azoteto, em meio aquoso**. São Paulo, 1986. p. 40-79 Dissertação (Mestrado) - Instituto de Química da Universidade de São Paulo.
- 30) Pezza, L., Molina, M., Moraes, M., Melios, C.B., Tognolli, J.O. Ionic medium effects on equilibrium constants part I. Proton, copper(II), cadmium(II), lead(II) and acetate activity coefficients in aqueous solution. **Talanta**. 43, p. 1689-1695. 1996.
- 31) L. Pezza, M. Molina, M. de Moraes, C.B. Melios, J.O. Tognolli, Ionic medium effects on equilibrium constants part II. Binary systems comprising some bivalent cations and monocarboxylates in aqueous solution. **Talanta**. 43, p. 1697-1704, 1996.
- 32) Covington A. pH: still to be defined. **Anal. Chem.** sep. 1, p.521A, 1997.
- 33) KOCH, W.K. pH already defined. **Anal. Chem.** dec. 1, p.700A, 1997.
- 34) COVINGTON, A.V.; BATES, R.G.; DURST, R.A. Definition of pH scales, standard reference values, measurement

- of pH and related terminology. **Pure Appl. Chem.** vol.57, n.3, p.531-542, 1985.
- 35) BARECKE., F.G.K; SPITZER, P.; NAUMANN, R. pH controversy revisited. **Anal. Chem.** apr 1, 226A, 1998.
- 36) Convigton, A.V. The quantity 'pH'. **J. Electroanal. Chem.** 441, 293, 1998.
- 37) Disponível em:<www.iupac.org/reports/provisional/abstract01/rondinini_310102.html>, acesso em 26/06/2003.
- 38) AIKENS, D.A., et al. Fundamental data. In: Meites, L. ed. **Handbook of analytical chemistry**. 1.ed. New York, Mc-Graw-Hill Book Company, cap. 1, 1963. p.1-13.
- 39) Rieger, P.H. **Electrochemistry**. 2.ed. New York, Chapman & Hall, 1994, p.90-105.
- 40) Huang, C-M.; Jean, Y.C.; Cheng, K.L. Isotopic evidence ion exchange reaction between H^+ and Na^+ in pH glass electrode. **J. Electrochem. Soc.** vol. 142, n. 10, oct., p.L175-176, 1995.
- 41) Harris, D.C. **Quantitative Chemical Analysis**, 4.ed. New York, W.H. Freeman and Company, 1991.
- 42) HUHEEY, J.E. **Princípios da química inorgânica e reatividade**. 4.ed. New York, Harper College, 1993. p. 74-76.
- 43) Cheng, K.L. Capacitor theory for nonfaradaic potentiometry. **Microchem. J.** 42, p.5-24. 1990.

- 44) Pedrotti, J.J.; Angnes L. and Gutz, I. G. R. Miniaturized reference electrodes with microporous polymer junctions. **Electroanalysis**, 8, p.673. 1996.
- 45) Durst, R.A. **Standard reference materials - standardization of pH measurements, National Bureau of Standards**. NBS Special Publication, 1975. p.260-253.
- 46) A. Zilison, S.L.R., Rosslein, M., Williams, A. Determinando a incerteza analítica, **Guia EURACHEM / CITAC**. 2.ed. 2002.
- 47) Dean, R.B.; Dixon, W.J. Simplified statistics for numbers of observations. **Anal. Chem.** vol.25, n.4, p.636-638, 1951.
- 48) Ohlweiler, O. A. **Teoria e métodos da análise quantitativa**. Rio de Janeiro, Instituto Nacional do Livro, 1957. p.297-304.

6. APÊNDICE

6.1. CÁLCULO DO VALOR DE pH CORRIGIDO

Considerando os valores da equação da reta normalizada: $y = -0,3193x + 1,1594$, para o LiCl $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ e HCl $0,100 \text{ mol L}^{-1}$, e lembrando que a $\Delta\text{pH}/\Delta I = \text{tg } \alpha$ (9)

Na qual : $\Delta I = I_{\text{pH de calibração}} - I_{\text{pH medido}}$

$$\Delta\text{pH} = \text{pH}_{\text{experimental normalizada}} - \text{pH}_{\text{corrigido}}$$

podemos considerar que ΔpH é igual a a' e que a ΔI é igual a b' , logo $\text{tg } \alpha = a' / b'$

Assim temos que para:

$I = 0,50$ o pH correspondente é $1,000$

$I = 0,90$ o pH correspondente é $0,872$

O valor da $\text{tg } \alpha$ será: $0,320$

Utilizando o valor experimental obtido de $pH = 0,932$ para $I = 0,71$, na medição de HCl $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ em $I = 0,71 \text{ mol L}^{-1}$, com $LiCl$. A equação do valor de pH corrigido é:

$$pH_{\text{corrigido}} = pH_{\text{experimental}} - \text{tg}\alpha[I_{pH \text{ de calibração}} - I_{pH \text{ medido}}] \quad (10)$$

$$pH_{\text{corrigido}} = 0,932 - [(0,320) \cdot [0,50 - 0,71]]$$

$$pH_{\text{corrigido}} = 0,999$$

6.2. CÁLCULO DE INCERTEZA EXPANDIDA⁽⁴⁶⁾

As soluções foram preparadas por diluição de uma solução estoque, padronizada de HCl $0,565 \pm 0,002$, $n = 7$ e 95% de grau de confiança⁽⁴⁷⁾, $i_1 = 0,4\%$ utilizando pipeta e balão volumétricos aferidos⁽⁴⁸⁾.

Uma alíquota de $1.771 \pm 1 \mu\text{L}$, $i_2 = 0,06\%$ da solução de estoque de HCl foi diluída em um balão de $99,96 \pm 0,04 \text{ mL}$, $i_3 = 0,04\%$.

$$[\text{HCl}] = 1.771 \times 0,565 / 99,96 = 1,001 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

$$\mu_c = \sqrt[2]{0,4^2 + 0,1^2 + 0,04^2}$$

$$\mu_c = 0,4\%$$

$$\mu = 0,4 \times t = 0,4 \times 1,943 = 0,78\% \sim 0,8\%$$

na qual $t = 1,943$, para 95% de grau de confiança.

$$[\text{HCl}] = (1,001 \pm 0,008) \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$