UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS

CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO DE
MATERIAIS E MEMBRANAS ION-SENSÍVEIS

CLAUDE VANDEROOST

Tese Apresentada ao Instituto de
Física e Química de São Carlos ,
da USP, para a obtenção do Título
de Doutor em Ciências (FÍSICA
APLICADA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS)

Orientador:

Prof. Dr. Sérgio Mascarenhas Oliveira

DEPARTAMENTO DE FÍSICA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS

São Carlos

1978

- ÍNDICE -

Agradecimentos	I
Resumo	II
Abstract	III
Contribuições Originais	IV
CAPÍTULO I	
1.1. Introdução	1
1.2. Finalidade do trabalho	1
1.3. Definição e princípios básicos	2
1.4. Classificação dos eletrodos íon-seletivos	4
CAPÍTULO II - Desenvolvimento do Equipamento.	
2.1. Introdução	5
2.2. Equipamento de medição	5
2.3. Forno elétrico para a síntese dos vidros	10
2.4. Um forno termostatizado para sinterização sob vácuo	12
CAPÍTULO III - Desenvolvimento dos Eletrodos de Membrana Sólida.	
3.1. Eletrodos de vidro sensíveis aos cátions H^+	15
3.2. Eletrodos de membranas cristalinas	32
CAPÍTULO IV	
4.1. Eletrodos de membrana líquida	48
4.2. Eletrodos de membrana coberta	53
CAPÍTULO V - Mecanismos de Funcionamento dos Eletrodos e <u>Con</u> siderações Teóricas.	
5.1. Eletrodos de estado sólido	56
5.1.1. Vidros	56
5.1.2. Materiais sinterizados	73
5.2. Eletrodos de membrana líquida	84
5.3. Eletrodos sensíveis a gases	90
Trabalhos sugeridos como continuação da presente tese	96
Bibliografia	97

- AGRADECIMENTOS -

Agradeço ao Professor Sérgio Mascarenhas Oliveira pelo interesse manifestado e seu irrestrito apoio.

Agradeço ao Professor Bohdan Matvienko pelas valiosas discussões que tivemos a respeito deste trabalho.

Agradeço ao Sr. Paulo Ribeiro pela assistência técnica na realização prática do instrumento de medida e à Professora Sonia Regina Biággio pela correção do manuscrito.

- RESUMO -

O método potenciométrico direto, usando eletrodos do tipo membrana, permite o sensoreamento quantitativo de cátions e ânions inorgânicos, de substâncias eletroativamente inertes e de proteínas.

A finalidade desse trabalho consistiu em desenvolver, nas condições locais, sensores catiônicos e aniônicos de vários tipos, constituídos de materiais diversos tais como vidros, mono-cristais, micro-cristais sinterizados e líquidos orgânicos trocadores iônicos.

Eletrodos de cada tipo foram construídos e seus mecanismos de funcionamento discutidos.

- ABSTRACT -

The quantitative sensing of inorganic anions and cations, proteins and inert electroactive compounds may be performed through direct potentiometric method using membrane electrodes.

The aim of this work was to develop various type of cationic and anionic sensors constructed with locally available materials such as glasses, monocrystals, sinterized microcrystals and ionic exchange liquids.

Electrodes of each kind were developed and their performing mechanisms discussed.

AS CONTRIBUIÇÕES DA PRESENTE TESE SÃO:

- (1) Pesquisa e desenvolvimento sobre novo modelo de eletrodo para sensoramento do íon Ca^{++} .
- (2) Investigações quantitativas, construção e desenvolvimento, nas condições locais, de eletrodos de vidro de alta seletividade, para determinação de pH.
- (3) Investigações, construção e desenvolvimento de membranas de estado sólido, de materiais sinterizados, para sensoramento quantitativo de ânions (S^{--} , Cl^- , Br^- , I^- , CN^-) e cátions (Ag^+ , Cu^{++} , Pb^{++} , Cd^{++}).
- (4) Pesquisas sobre eletrodos sensíveis a gases para a detecção de CO_2 ; NH_3 e HCN .
- (5) Desenvolvimento dos sistemas eletrônicos e de acessórios para funcionamento integrado dos sensores mencionados.
- (6) Finalmente, cremos que é também contribuição da presente tese a aquisição de uma tecnologia particular que permite a abertura de possibilidades de investigação e desenvolvimento de sensores dos tipos acima mencionados, para aplicação em vários campos como a medicina, biofísica, físico-química, química analítica e outras áreas.

- CAPÍTULO I -

1.1. INTRODUÇÃO

Medir quantitativamente e seletivamente a concentração de uma determinada substância num sistema complexo constitui hoje, e por muitos anos ainda, uma necessidade fora da qual poucos ramos das ciências aplicadas podem ficar. Sem querer comentar o caráter evolutivo da instrumentação analítica atual e, consequentemente, as novas opções potencialmente contidas nessa evolução, nem querer prejudicar o rumo que ela tomará no futuro, pode ser reconhecida uma tendência acentuada que não parou de crescer durante os dez últimos anos. É o renascente interesse para os métodos potenciométricos e, mais especificamente, para a potenciometria direta.

O método em si, é intrinsecamente simples desde que ele consiste em registrar um potencial elétrico cuja fonte é uma propriedade físico-química permanente dos materiais: o potencial interfacial. Nesse método, uma medida de concentração requer somente duas coisas: um voltímetro de alta impedância e um sensor. O problema fundamental reside na possibilidade de desenvolver para cada íon de interesse, um "sensor de atividade" que tenha o caráter indiscutivelmente reversível de um análogo físico, o termopar, "sensor de temperatura", e como ele, ser estável, reproduzível, sensível e miniaturizável.

1.2. FINALIDADE DO TRABALHO

O sensoramento da atividade iônica, considerado no seu

todo, representa um vasto programa. No entanto, o ambiente no qual o sensor passará a exercer suas funções permite delinear, a priori, duas etapas na realização de um programa integrado. A primeira é relativa ao sensoramento de sistemas "simples", na faixa de concentração de 1 M/l até 10^{-7} M/l, constituídos pelas soluções inorgânicas habituais, cuja complexidade resulta somente da diversificação dos íons encontrados e sem pré-requisitos a respeito do tamanho físico do sensor. A segunda, concretizando um velho sonho, é relativa ao sensoramento direto, in vivo, da atividade não só iônica mas também proteica ou hormonal, a partir de sensores miniaturizados capazes de fazer a detecção intracelular.

A finalidade desse trabalho foi limitada até a primeira etapa mencionada e consistiu, nas condições locais, em desenvolver sensores aniônicos e catiônicos de vários tipos, constituídos de materiais diversos, de modo que a tecnologia desenvolvida e a experiência adquirida possam, ulteriormente, ser solicitadas no prosseguimento da segunda etapa.

Para alcançar a finalidade desejada, diversos materiais foram estudados tais como vidros, monocristais, microcristais sinterizados, sais fundidos, líquidos orgânicos, trocadores iônicos e membranas semi-permeáveis. Pelo menos um eletrodo de cada tipo foi concretamente realizado e o seu mecanismo de funcionamento discutido .

1.3. DEFINIÇÃO DE UM ELETRODO SELETIVO E PRINCÍPIOS BÁSICOS

Um eletrodo íon-seletivo é um sensor eletroquímico que reage por uma mudança reversível de potencial, devido a uma

mudança de atividade de um determinado íon. O caso ideal é o de um eletrodo que reage especificamente à mudança de atividade de apenas um tipo de íon, independentemente da complexidade da solução no qual está mergulhado. Exceção feita a alguns casos, na realidade, tais eletrodos para cada íon ainda não existem e, geralmente, a resposta é modulada, numa medida variável, pela presença dos outros íons.

Experimentalmente, o potencial de um eletrodo seletivo a um íon i , quando vários íons interferentes j estão simultaneamente presentes, é dado por:

$$E = E_o + \frac{RT}{Z_i F} \ln (a_i + \sum_j K_{ij} a_j^{z_i/z_j}) \quad (1.1)$$

Onde: E é o potencial do eletrodo (volts),

E_o uma constante (volts),

a_i e a_j , atividades dos íons i e j , respectivamente,

K_{ij} , constante de seletividade do íon i em relação ao íon j ,

z_i , z_j , valência dos íons i e j , respectivamente,

R , constante dos gases ($8,3 \text{ joules grau}^{-1} \text{ mol}^{-1}$),

T , temperatura ($^{\circ}\text{K}$),

F , número de Faraday ($96.500 \text{ Coulomb equivalente}^{-1}$).

Se na solução existir apenas um íon interferente j , e no caso de i e j serem univalentes, (1.1) se reduz a:

$$E = E_o + \frac{RT}{F} \ln (a_i + K_{ij} a_j) \quad (1.2)$$

A interferência do íon j , na medida do potencial causado principalmente pelo íon i , será determinada pelo produto $K_{ij} a_j$.

Quanto menor for o valor de K_{ij} , menor a interferência, e mais eficiente será o eletrodo.

Desprezando outros problemas, tais como a resposta dinâmica do eletrodo, o seu tempo de relaxação frente a uma modificação brusca de atividade e a estabilidade do potencial medido, o critério essencial que rege a procura dos vários materiais que podem ser utilizados na elaboração de um eletrodo íon-seletivo, é expresso pela condição: $K_{ij} \ll 1$.

1.4. CLASSIFICAÇÃO DOS ELETRODOS ÍON-SELETIVOS.

Não existe ainda uma classificação dos eletrodos íon-seletivos. Dos critérios possíveis que permitam uma classificação uniforme, poderiam ser usados os tipos de íons detectados, anions ou cátions, a valência dos mesmos ou, então, o estado físico da membrana seletiva. Esse último aspecto prevalecerá nesse trabalho e adotaremos a seguinte classificação:

(A) Eletrodos de Membrana Sólida

- 1) Eletrodos de vidro.
- 2) Eletrodos de membranas cristalinas.

(B) Eletrodos de Membrana Líquida

(C) Eletrodos de Membrana Coberta

- 1) Eletrodos de membranas semi-permeáveis sensíveis a gases.
- 2) Eletrodos de membranas permeáveis.

- CAPÍTULO II -

2. DESENVOLVIMENTO DO EQUIPAMENTO

2.1. Introdução

A fabricação de um sensor e sua acomodação adequada na forma de um eletrodo útil e conveniente requer uma solicitação constante a técnicas variadas, relevantes tanto no laboratório especializado quanto na oficina, e requer também o uso dos mais diversos materiais. Uma descrição completa de todos os dispositivos experimentais realizados e das ferramentas fabricadas para servir as finalidades planejadas seria muito fatigante e, a nosso ver, não apresentaria muito interesse. Somente alguns acessórios de fabricação dos sensores serão sucintamente descritos, assim como um equipamento de medição indispensável aos testes.

2.2. Equipamento de Medição

Foi construído um medidor digital de pH, dotado de uma escala sensível para a determinação dos potenciais desenvolvidos pelos eletrodos íon-seletivos.

Duas considerações preliminares permitem fixar a impedância de entrada mínima e a sensibilidade máxima do instrumento planejado:

(i) Nas medidas de voltagem, o erro devido ao próprio carregamento do aparelho com o sinal (queda de tensão $i.R$) é dado por:

$$\% \text{ Erro} = 100 \frac{R_F}{R_i + R_F}$$

onde R_F = resistência da fonte do sinal;

R_i = resistência de entrada do instrumento.

Portanto, para 0,1% de precisão na medida, a resistência de entrada do instrumento deve ser, no mínimo, 1000 vezes maior que a resistência da fonte do sinal. Desde que a resistência dos bulbos dos eletrodos realizados pode alcançar $10^9 \Omega$, a impedância de entrada do medidor deve ser no mínimo de $10^{12} \Omega$.

(ii) A grandeza acessível experimentalmente não é o potencial absoluto, E , desenvolvido pelo eletrodo numa determinada solução, mas sim, a diferença de potencial, ΔE , medida a partir de um referencial fixo (ou suposto como tal) e que, na imensa maioria dos casos, contém no mínimo uma junção líquida. Essa junção líquida, que resulta do contato entre dois líquidos de concentrações diferentes, é inevitável, desde que ela oferece o único caminho de continuidade no circuito. Infelizmente, o potencial interfacial desenvolvido nessa junção flutua no decorrer do tempo e limita a reproduzibilidade e a precisão das medidas a $\pm 0,1$ mV. Não haveria interesse, então, em planejar um medidor de precisão e sensibilidade superior a 0,1 mV.

O medidor construído se compõe das seguintes partes:

(A) Conversor Analógico Digital

A literatura especializada é muito rica sobre o assunto dos conversores analógico-digitais de todos os tipos. Para realizar o nosso, um esquema básico foi escolhido na literatura (1) e adaptado em função dos componentes encontrados no mercado nacional. O conversor inteiramente realizado a partir de componentes

separados, circuitos digitais TTL, transistores, diodos e componentes passivos, utiliza o princípio da rampa dupla. Este último é o que oferece maior estabilidade e precisão, não falando de sua insensibilidade às tensões alternadas residuais da rede. Num voltímetro de rampa dupla, a tensão a medir é utilizada para carregar um capacitor (rampa ascendente) que, ao se descarregar, gera uma rampa descendente. A duração dessa segunda rampa, medida com precisão, reflete exatamente a tensão de entrada. Os diversos tempos de carga do capacitor, de descarga, de bloqueio da memória e de ativação dos indicadores visuais são controlados por várias portas lógicas atuadas por pulsos provenientes de um oscilador de base de tempo e de vários contadores-divisores. A precisão final da leitura independe dos componentes eletrônicos usados, mas sim de um número razoável de componentes passivos (um capacitor e alguns resistores), estrategicamente situados. Obviamente, uma descrição mais detalhada do conversor seria supérflua, desde que o mesmo já pode ser obtido no mercado nacional a um preço acessível, numa versão completamente integrada (Fairchild, Interstil, Hewlett-Packard, etc...), ou numa versão semi-integrada de um fabricante nacional (Engros).

(B) Circuito Eletrométrico de Entrada

Várias versões do circuito eletrométrico de entrada foram exploradas do ponto de vista da impedância de entrada, da estabilidade a curto e longo prazo, do tempo de resposta e do "drift" térmico. A melhor opção (nas condições atuais do mercado local) para o nosso tipo de medidas foi finalmente encontrada pelo uso de

FIGURA 2.1 - Circuito Eletrométrico de Entrada.

dois transistores de efeito de campo (F.E.T.), do tipo junção, casados, trabalhando na configuração representada na Figura 2.1. O circuito representado é o de um seguidor de emissor diferencial, alimentando um amplificador operacional, com uma realimentação negativa de 100%. O ganho do circuito é dado por:

$$G = \frac{dV_S}{dV_E} \approx 1 - \frac{1}{A}$$

onde G é o ganho do circuito;

V_S a tensão de saída;

V_E a tensão de entrada; e

A o ganho do amplificador operacional.

Da teoria dos transistores de efeito de campo, resulta

que dois mecanismos, no caso do circuito representado, são responsáveis pela variação do ponto de operação com as variações de temperatura. O primeiro, é a variação da largura da camada de depleção entre a porta e o supridor, cujo efeito líquido é o aumento da corrente de dreno. O segundo, é a variação da mobilidade dos transportadores majoritários do canal. Quando a temperatura sobe, a mobilidade decresce e a corrente de dreno decresce. Os valores dos três resistores R_1 , R_2 e R_3 foram determinados experimentalmente para cancelar mutuamente os dois efeitos citados.

(C) Circuito de Conversão mV - pH

No caso do estudo dos eletrodos de vidro sensíveis ao cátion H^+ , é desejável obter diretamente uma leitura em termos da escala de pH. O circuito da Figura 2.2 permite efetuar a conversão mV-pH com precisão.

FIGURA 2.2 - Conversão mV - pH.

- (a) O divisor resistivo D_1 , estabelece a correspondência dos níveis $0 \text{ mV} = 7,00$ unidades de pH (para um eletrodo de tampão interno igual a $7,00$).
- (b) O divisor resistivo D_2 contém um potenciômetro multivoltas (10 voltas) que permite ajustar com precisão o valor do pH indicado pelo eletrodo ao valor do tampão escolhido (calibração).
- (c) O resistor fixo R_1 é calculado de modo a fazer coincidir $54,2 \text{ mV}$ com uma unidade de pH a 0°C (é o ajuste do ganho do somador A_3).
- (d) P_1 e P_2 são dois potenciômetros de fio, para corrigir o ganho do somador A_3 em função da temperatura da solução e da percentagem de resposta do eletrodo, respectivamente.
- (e) Os dois seguidores A_1 e A_2 são usados para não carregar os divisores D_1 e D_2 e assim, garantir a constância das tensões nos pontos A e B.

2.3. Forno Elétrico para a Síntese dos Vidros

O bulbo sensível dos eletrodos de membrana sólida que respondem aos cátions do primeiro grupo é formado a partir de vidros de silicatos ou de alumino-silicatos. Visto as temperaturas de fusão dos alumino-silicatos e de alguns silicatos de composição especial, a ferramenta indispensável num trabalho de exploração na procura de composições adequadas, é um forno com temperatura de operação até 1600°C e com possibilidade de controle térmico a qualquer temperatura. Entretanto, essa exigência essencial não pode ser contornada. No presente trabalho ela nem sequer foi apro-

ximada, de tal forma que nossas ambições iniciais, foram consideravelmente amputadas e limitadas somente aos vidros de silicatos mais fusíveis, os quais englobam a maioria dos vidros sensíveis aos cátions H^+ , porém nenhum sensível aos cátions Na^+ ou K^+ .

Devido às condições locais, só foi possível construir um forno com temperatura de operação máxima ao redor de $1300^{\circ}C$. A parte central do forno é constituída de um bloco de material refratário poroso, de seção quadrada e de 25 cm de altura, no meio do qual é feito um furo longitudinal de 9 cm de diâmetro. Nas paredes desse furo central é cavada uma hélice com passo de 1 cm e largura do canal de 2,5 mm, que é destinada a suportar uma espiral simples de fio Kanthal A.1 (2 mm de diâmetro). Após a colocação do fio no alojamento previsto, o passo da hélice é preenchido com cimento refratário de alto teor de alumina, de tal forma que o aspecto final da parte interna do forno é de um cilindro de paredes lisas. O bloco refratário é então colocado verticalmente sobre um tijolo refratário que serve de fundo e o conjunto, por sua vez, é depositado num tambor metálico vertical, entupindo os interstícios entre o bloco refratário e as paredes do tambor com diatomita. Na boca superior do forno, também cilíndrica e constituída do mesmo material refratário, é previsto um orifício para a passagem do termopar.

Esse forno de baixa resistência ($4,5 \Omega$), não pode receber diretamente a tensão da rede. Para poder energizá-lo, foi enrolado um transformador especial, com quatro secundários independentes de 40 V, 10 V, 5 V e 2 V cada um calculado para 17 ampéres. A associação em série dos secundários permite uma certa flexibilidade

no estabelecimento do programa de aquecimento. Na faixa de temperatura mais utilizada, entre 1250 °C e 1300 °C, o consumo de potência é de aproximadamente 550 Watts.

2.4. Um Forno Termostatizado para Sinterização sob Vácuo

A etapa chave na fabricação dos eletrodos catiônicos e aniônicos descritos no Capítulo III, ítem 3.2, é a sinterização, sob vácuo, das pastilhas constituídas dos materiais cristalinos previamente comprimidos. Como os materiais usados são de pontos de fusão relativamente baixos, construímos um forno com termo-regulação precisa na faixa de 100 a 400 °C.

O forno em si (Figura 2.3) consiste em um cilindro maciço de latão, de 6 cm de diâmetro e de 15 cm de altura, colocado verticalmente dentro de uma cavidade feita num material refratário. O resistor de aquecimento é implantado na parede do refratário. O cilindro de latão comporta um furo central de 16 mm de diâmetro e de 12 cm de altura e dois furos laterais menores. No furo central é colocado um tubo de pyrex de 15 mm de diâmetro externo, ligado a uma bomba de vácuo. As pastilhas a sinterizar são colocadas horizontalmente nesse tubo sobre suportes de cerâmica do mesmo diâmetro que as pastilhas. Num dos furos laterais é colocado o termopar de medida, no outro o dispositivo de controle da temperatura.

A regulação da temperatura é feita com um termistor (N.T.C.) que controla um circuito eletrônico, providenciando um controle proporcional do resistor de aquecimento através de um triac. Empregou-se também a versão integrada do controlador pro-

FIGURA 2.3 - Elementos Essenciais de um Forno para Sinterização.

porcional incluindo um gerador de dentes de serra (C.I.: SN 72440, da Texas Instruments). Como não se encontrou no mercado nacional um termistor de aproximadamente 10 K a 250 °C e capaz de trabalhar até 400 °C, construiu-se um da seguinte maneira: uma mistura homogênea de composição 60% MnO e 40% CoO foi comprimida num pastilhador Perkin-Elmer (Nº 186.0025) com uma prensa Carver (Modelo B), sob uma pressão total de 20.000 lb. A pastilha obtida foi sinterizada a 800 °C durante 6 horas e, após esfriamento, foi trabalhada no torno até se obter finalmente um cilindro de 12 mm de altura e 4 mm de diâmetro. As duas bases do cilindro foram platinizadas com duas aplicações de platina líquida e secagem a 500 °C, e

o cilindro foi montado como o indica a figura 2.4.

FIGURA 2.4 - Montagem do Termistor.

- CAPÍTULO III -

DESENVOLVIMENTO DOS ELETRODOS DE MEMBRANA SÓLIDA

3.1. Eletrodos de Vidro Sensíveis aos Cations H^+

3.1.1. Introdução

A procura das formulações dos vidros sensíveis aos cations univalentes é largamente dominada pelo problema básico da relação que existe entre a composição química de um material e suas propriedades. Desprezando as demais dificuldades encontradas na acomodação adequada de um vidro sintetizado na forma de um sensor utilizável, o primeiro passo na elaboração de um eletrodo é o reconhecimento e o entendimento da influência da composição da fase vítrea sobre a resposta potenciométrica desenvolvida. A breve discussão a seguir tenta situar o problema e resumir o essencial do que se sabe a esse respeito.

3.1.2. Relação entre as Propriedades dos Vidros e a Composição

A Figura 3.1 representa a resposta de alguns eletrodos realizados no início desse trabalho. Em cada caso, o potencial do eletrodo, E , medido a partir de um eletrodo de referência apropriado, é visto como uma função do pH.

FIGURA 3.1

- Resposta teórica correspondendo a $E = E_0 + \frac{RT}{F} \cdot 2,303 \log_{10} a_{H^+}$ ($K_{ij} = 0$).
- Resposta do vidro "015" numa solução 2 N em Na^+ .
- ▲—▲ Vidro ao lítio em uma solução 2 N em Na^+ .
- Alumina - Silicato de lítio numa solução 2 N em Na^+ .
- △—△ O mesmo vidro numa solução 1 N em Na^+ .

Curva 1

A reta aa', calculada a partir da equação (5.13), corresponde a uma resposta pura do eletrodo ao cátion H^+ . É também a representação do comportamento de um eletrodo ideal que tem um coeficiente de seletividade $K_{Hj} = 0$ para qualquer íon j (esse ponto será justificado posteriormente, no capítulo V). O coeficiente angular da reta, α , tem como valor:

$$\alpha = \frac{RT}{F} \cdot 2,303 = 59,16 \text{ mV a } 25^\circ \text{C.}$$

Não há distorção da resposta, quer seja para os valores elevados como para os valores baixos de pH. O único parâmetro externo que modifica a resposta do eletrodo é a temperatura.

Curva 3

A curva bcc'b' é relativa ao primeiro vidro sinterizado nesse trabalho e comercialmente denominado "Corning 015", cuja composição é: 22% Na_2O , 6% CaO e 72% SiO_2 . Os pontos representativos da resposta do eletrodo foram obtidos numa série de soluções tampões, todas ajustadas ao valor 2 N em Na^+ . Somente o trecho cc', que se estende entre os valores 1 e 9 de pH, corresponde a uma resposta pura ao cátion H^+ . O trecho c'b', a partir de pH = 9, se afasta consideravelmente da linearidade devido a uma interferência crescente do cátion Na^+ até que, por volta de pH = 11, fica praticamente apagada a resposta do eletrodo aos cátions H^+ . Esse trecho, denominado "erro alcalino", traduz de fato a resposta quase pura do eletrodo ao cátion Na^+ . Esse efeito, indesejável e oposto ao procurado, é a "função M^+ " do vidro (com $M^+ = Na^+, K^+, Li^+$,

NH_4^+ ...). O trecho bc, a outra distorção que se manifesta com esse tipo de vidro a partir de $\text{pH} = 1$, corresponde a um erro negativo, no sentido que o potencial medido represente um pH maior do que o real. Esse "erro ácido" ou "erro negativo" não aparece como resultado de uma interferência específica, como no caso do "erro alcalino", mas sim devido a uma diferença da atividade da água nos dois lados da membrana (?).

Curva 2

Essa curva corresponde ao segundo vidro sintetizado nesse trabalho, cuja composição é: 58% SiO_2 , 16% BaO , 14% La_2O_3 e 12% Li_2O (3). Os pontos representativos da resposta do eletrodo foram obtidos em condições similares à da curva 3. Devido a uma composição mais apropriada (substituição de Na_2O por Li_2O e presença de BaO e de La_2O_3) um notável melhoramento da resposta foi obtido tanto para os valores altos como para os valores baixos de pH. O trecho f'd', característico da resposta do eletrodo aos cátions alcalinos (aqui o Na^+), não foi totalmente removido. Da mesma forma, embora tenha-se melhorado a resposta em solução muito ácida, subsiste ainda o trecho df, característico do "erro ácido". No entanto, é evidente que a composição escolhida é muito favorável ao prevalecimento da "função H^+ " sobre a "função M^+ ".

Curvas 4 e 5

A composição do vidro correspondente a essas curvas é: 27% Li_2O , 12% Al_2O_3 e 61% SiO_2 . Trata-se de um vidro de aluminossilicato de ponto de fusão relativamente baixo, cuja síntese foi possível. Como a curva 4 o indica, a presença do óxido de alumí-

nio, Al_2O_3 , desloca a função H^+ para os valores baixos de pH e reduz consideravelmente a utilidade desse vidro como sensor de pH, a tal ponto que, por volta de $\text{pH} = 4$, esse vidro perde sua função H^+ e, de $\text{pH} = 5$ até $\text{pH} = 14$, prevalece uma função M^+ . Se não fossem os problemas de instabilidade e de "drift" excessivo, esse eletrodo poderia servir de detetor dos íons Na^+ .

Existem várias maneiras de encarar a influência da composição sobre a arquitetura dos vidros de silicatos. Embora o impacto decisivo das técnicas de Raios-X sobre a elucidação do grau mais ou menos amorfo ou cristalino de certas estruturas e das decorrentes relativas aos campos de forças locais, as especulações ainda estão abertas, no que diz respeito às desproporcionadas alterações das propriedades de um vidro em função de modificações minúsculas de composição. O fato é que uma mudança aparentemente fraca na composição de um vidro provoca grandes consequências nas suas propriedades. No entanto, adotando um ponto de vista limitativo, dois tipos de estruturas ionógenas podem ser reconhecidas nos vidros para eletrodos:

(1) Nas cadeias silicatadas tridimensionais que constituem a estrutura do vidro, o oxigênio se encontra em dois estados de ligação:

(a)

ou

com $\text{M}^+ = \text{Na}^+, \text{Li}^+, \text{K}^+ \dots$

(b)

A estrutura (a) é a de um polímero saturado com "pontes" entre grupos constitutivos e determina a estabilidade da estrutura controlando hidratação, ao passo que a estrutura (b) quebra a possível extensão da cadeia e representa uma terminação polar (ligação iônica).

Uma possível evolução da estrutura (b) seria:

(c)

com formação de uma ligação covalente O-H, tendo o caráter de um ácido fraco. A estrutura (c), que pode ser representada por $[\text{SiO}_{3/2}]^-\text{OH}$, uma vez dissociada, deixaria um "sítio" negativo fixo. Admite-se que a estrutura (c) aparece durante o condicionamento inicial do eletrodo.

NOTA: Uma experiência simples apóia a hipótese da passagem da estrutura (b) para (c) na película superficial do vidro: 5 gramas de um vidro de composição 25% Na_2O e 75% SiO_2 , pulverizado, a fim de aumentar a área de contato, e de granulometria correspondente à da peneira nº 50, são colocados em 50 ml de uma solução 10^{-3} M/l em HCl (pH = 3). Depois de 20 minutos, com agitação intermitente, o pH alcançado pela solução é de 10,2. Nesse momento, uma análise da solução revela a presença dos cátions Na^+ , inicialmente contidos somente no vidro. Isso implica um intercâmbio rápido entre os íons H^+ da solução e os cátions M^+ do vidro.

(2) Os vidros binários, constituídos somente de SiO_2 e de um óxido alcalino, não teriam muita utilidade prática como sensores catiônicos porque apresentam uma durabilidade química muito limitada quando expostos em soluções alcalinas. É indispensável introduzir na sua estrutura elementos "formadores" do vidro, quer dizer, elementos que promovam a polimerização do esqueleto Silício-Oxigênio, em contraste aos elementos que quebram essa polimerização (Na^+ , Li^+ , K^+). Se for admitido que os elementos introduzidos na forma de óxidos têm um número de coordenação para o oxigênio diferente daquele no vidro, as construções poliédricas que eles podem assumir dentro das cadeias das unidades tetraédricas do SiO_2 são representadas assim:

para R^{2+}

para R^{3+}

para R^{4+}

e os grupos ionógenos formados podem ser representados pelas fórmulas:

(d)

(e)

(f)

e quando os cátions M^+ são substituídos pelos H^+ da solução:

(d')

(e')

(f')

É claro que os grupos ionógenos (d), (e) e (f) são bem diferentes dos grupos ionógenos correspondentes aos silicatos representados em (b), no sentido que a carga negativa não é levada por um oxigênio particular mas, pelo contrário, é deslocalizada no grupo inteiro. Por essa razão, pode ser suposto que nas unidades (d'), (e') e (f') a ligação do cátion H^+ seja menos forte do que nos grupos $(SiO_{3/2})OH$ correspondentes, apresentando assim uma maior tendência à dissociação e possuindo então, o caráter de um ácido forte. Experiências de espectroscopia infra-vermelha sobre a absorção do grupo OH nos silicatos puros e nos alumino-silicatos ($R^{3+} = Al^{3+}$) confirmam essa hipótese (4). Evidências experimentais sobre a existência dos grupos (e) encontram-se na literatura referente aos vidros de alumino-silicatos e boro-silicatos; sobre os grupos (d), referente a vidros contendo Mg e Zn; e sobre os grupos (f) (5).

Os grupos ionógenos do primeiro tipo, $[SiO_{3/2}]OH$, são os promotores da "função H^+ " dos vidros, ao passo que os grupos do segundo tipo, (d), (e) e (f) o são da "função M^+ ". O eletrodo de pH exige evidentemente a presença dos primeiros na sua composição, mas os pré-requisitos de durabilidade química exigem também a presença dos segundos, de tal maneira que a formulação do sensor é necessariamente um compromisso entre essas tendências contraditórias. Todo o problema consiste em escolher entre os óxidos $R_x O_y$ formadores do vidro, aqueles que estabilizem eficientemente a estrutura, promovendo no mínimo a "função M^+ ".

3.1.3. Método de Preparo dos Vidros

Com base em considerações anteriores, em observações feitas por outros (6)(7)(8)(9)(10)(11) e em nossas próprias observações, a natureza dos ingredientes constitutivos de um vidro sensível aos íons H^+ , em princípio, é relativamente bem delineada. A armação de um esquema preliminar a uma síntese de vidro comporta a obrigação de levar em consideração os pontos seguintes:

(1) Os grupos ionógenos responsáveis pela função H^+ requerem uma estrutura basicamente constituída do óxido SiO_2 .

(2) A presença de um óxido alcalino é impreterível por duas razões: (a) O mecanismo de estabelecimento do potencial do eletrodo resulta, no final das contas, do intercâmbio iônico vidro-solução e somente os cátions univalentes podem ser intercambiados pelo vidro. (b) O mecanismo de transporte de carga nos vidros de silicatos é unicamente devido aos cátions univalentes. Consequentemente, um vidro de baixo teor ou sem nenhum cátion univalente apresentaria uma resistência elétrica proibitiva. Dos três óxidos: Li_2O , Na_2O e K_2O , o primeiro, é o mais favorável porque determina no vidro uma menor sensibilidade aos cátions alcalinos.

(3) Considerações sobre a durabilidade química e estabilidade de estrutura requerem a presença dos elementos formadores do vidro, de composição RO , R_2O_3 ou RO_2 .

Os óxidos bivalentes BaO e CaO promovem a resposta ao pH para valores elevados, ao passo que MgO e BeO promovem a sensibilidade aos íons alcalinos.

Os óxidos trivalentes Al_2O_3 , B_2O_3 , Ga_2O_3 e Fe_2O_3 são poderosos promotores da função M^+ e, por essa razão, devem ser eli-

minados das composições dos vidros para pH. Os óxidos La_2O_3 , Nd_2O_3 e Y_2O_3 , cujos cátions são maiores, exaltam muito menos a função M^+ conforme a ordem de seletividade $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+$ e contribuem para reduzir o "erro ácido".

Os óxidos tetravalentes TiO_2 , ZrO_2 , UO_2 , GeO_2 , SnO_2 , de um modo geral, promovem também no vidro a função M^+ , sem prejuízos de outros efeitos particulares a cada um. Em particular, GeO_2 e SnO_2 deterioram a resistência devido ao ataque químico e produzem vidros difíceis de se trabalhar.

Levando em consideração pontos citados, sintetizou-se um conjunto de 20 vidros diferentes, todos constituídos de um mínimo de 6 componentes diferentes. A idéia básica era a obtenção de um efeito global, a saber, uma resposta sem distorção dentro de uma maior faixa possível de pH e temperatura, resultando da soma dos efeitos combinados trazidos no vidro pelos vários óxidos constitutivos. A técnica consistiu em provocar pequenas variações em torno de uma formulação de base já considerada como satisfatória. A formulação de base escolhida consistiu no vidro já citado, de composição em peso: 58% SiO_2 , 16% BaO , 12% Li_2O e 14% La_2O_3 . Se é verdade que esse vidro desenvolve uma resposta satisfatória a 25°C, as coisas são bem diferentes a 60 °C, por exemplo, onde o "erro alcalino" se torna considerável. No entanto, dos óxidos formadores de vidro do tipo R_2O_3 , o óxido de lantânio, La_2O_3 , é considerado por vários autores ⁽³⁾⁽⁸⁾ como sendo o mais eficiente. Foi decidido, então, reduzir pela metade a proporção do La_2O_3 , compensando a vacância assim criada na composição básica com dois outros óxidos. Um foi do tipo R_2O_3 ou RO_2 ; o outro, o óxido de césio, CsO_2 ,

em proporção constante, desde que foi também reconhecido benéfico sobre a função H^+ . Levando em conta as duas alterações mencionadas, todos os vidros explorados tinham a seguinte composição percentual (pêso):

Óxido de Silício (SiO_2):	58%
Óxido de Bário (BaO):	16%
Óxido de Lítio (Li_2O):	12%
Óxido de Lantânio (La_2O_3):	7%
Óxido de Césio (Cs_2O):	2%
Óxido R_2O_3 e/ou RO_2 :	5%

com $R_2O_3 = Nd_2O_3, Pr_2O_3$
 $RO_2 = TiO_2, MnO_2, UO_2$.

Para o preparo dos vidros foi adotado o seguinte método operatório: em primeiro lugar constituiu-se um estoque de 200 gramas do pó correspondente à formulação dos cinco primeiros óxidos da lista anterior. As quantidades determinadas dos óxidos SiO_2 , BaO e La_2O_3 , e dos carbonatos Li_2CO_3 , Cs_2CO_3 , todos com um grau de pureza analítica, eram pesadas e, logo em seguida, os ingredientes eram triturados num almofariz de ágata, passados pela peneira nº 50 e triturados outra vez a fim de se obter uma mistura homogênea. Quando se desejava estudar uma composição particular, acrescentava-se a 10 gramas da mistura mencionada uma quantidade determinada do componente escolhido. A mistura homogênea era fundida em cadinho de platina tampado. Após 6 horas de aquecimento, atingia-se uma temperatura vizinha de $1100^\circ C$, ocorrendo a fusão da mistura.

Nessa temperatura, foi julgado totalmente impraticável misturar a massa em fusão, porque o líquido formado era muito viscoso e aderiria fortemente ao cadinho e também ao misturador. Correndo o risco de volatizar ligeiramente alguns dos óxidos mais voláteis, a temperatura era aumentada até 1250 °C e mantida num mínimo de 4 horas, a fim de se obter uma homogeneização pelo efeito da difusão. Após esse tempo, a mistura líquida era retirada do cadinho com uma vareta de aço inoxidável e, ao se esfriar, formava-se o vidro. De uma fundição para a outra, o cadinho era descontaminado com ácido fluorídrico.

3.1.4. Preparo dos Eletrodos

Para poder testar o vidro obtido após cada fundição é preciso acomodá-lo na forma de um eletrodo rapidamente construído. Dois métodos foram empregados com resultados satisfatórios:

(1) Um fragmento de vidro de aproximadamente 0,1 grama, proveniente da mistura dos óxidos, é fundido na extremidade de um tubo de vidro de alta resistência elétrica (vidro ao chumbo) na chama fina de um maçarico gás-oxigênio. Fora da chama, soprando na outra extremidade do tubo, forma-se um bulbo de parede fina (0,1 mm) e de diâmetro médio de 7 ou 8 mm (para um tubo de vidro de 5 mm de diâmetro externo). Dentro do tubo coloca-se uma solução de HCl 0,1 N junto com um fio de prata, em cuja ponta foi eletroliticamente depositada uma camada de cloreto de prata, AgCl. Esse conjunto constitui o elemento interno de referência. O tratamento final consiste em encher o tubo com parafina líquida e revestir a parede externa também com parafina, que ao solidificar-se, assegura uma boa vedação e impede a possibilidade de curto-circuito

parcial entre a referência e a solução externa na qual o eletrodo será mergulhado.

(2) Na falta ocasional de vidro ao chumbo, usa-se um outro procedimento (1 2). Em primeiro lugar, na extremidade de um tubo de pirex é soprado um bulbo do vidro especial, de parede muito fina (0,05 até 0,01 mm). Em seguida, a extremidade previamente lapidada e aquecida de um tubo de vidro de parede grossa é encostada no bulbo. Ocorre uma fusão local da película do bulbo sobre o contorno aquecido do tubo de vidro. O eletrodo é completado com a colocação de uma referência interna e parafinado, como descrito no parágrafo anterior.

Deve ser notado que alguns vidros sintetizados, apesar de apresentarem externamente todos os critérios de transparência e homogeneidade próprios dos vidros, não são moldáveis de maneira alguma, no sentido que, ao entrar em contato com a chama do maçarico, formam massas opacas irreversíveis (indício de cristalização).

3.1.5. Medida da Resistência D.C. dos Eletrodos.

As medidas da resistência D.C. não foram sistematicamente empreendidas para todos os eletrodos realizados, desde que na sequência dos vidros explorados, não havia mudança drástica na composição. A medida era principalmente efetuada como meio de controle, quando o estabelecimento do potencial requeria um tempo anormalmente elevado. Nesse caso, a medida de resistência D.C. com um medidor comum, embora de alta impedância, pode se tornar muito difícil pelo fato da corrente de condução no vidro não atingir um valor constante, mesmo depois de várias horas. O circuito da Figu-

ra 3.2 (13), consistindo no acréscimo de uma fonte de tensão V em série com o eletrodo, resolve esse problema.

FIGURA 3.2 - Circuito para a Medida de Resistência dos Eletrodos de Vidro.

O eletrodo é representado por uma fonte de tensão E_G , em série com a resistência a se determinar, R_G . A resistência R_C é um resistor de valor conhecido e perto do valor antecipado para R_G . V é uma fonte de tensão ajustável com um potenciômetro de baixo valor. No nosso caso, o potencial do eletrodo E_G numa solução qualquer era determinado digitalmente antes de conectar o eletrodo no circuito da Figura 3.2. O potencial V era ajustado a um valor determinado e o potencial E_R , medido também digitalmente. A resistência do eletrodo é dada por:

$$R_G = R_C \left(\frac{V + E_G - E_R}{E_R} \right)$$

3.1.6. Avaliação dos Eletrodos

O padrão absoluto em termos de medida da atividade do cátion H^+ é o eletrodo de hidrogênio, em princípio imune dos "erros ácidos" e dos "erros alcalinos". Portanto, a melhor avaliação

que se pode fazer do eletrodo de vidro é por comparação com o eletrodo de hidrogênio, mas como não se tinha acesso a tal eletrodo, foi empregado um método indireto (14).

Nesse método, o eletrodo de vidro pode ser estudado com precisão, do ponto de vista da resposta ao pH e do erro alcalino, com somente três medidas de potenciais em três soluções A, B e C. A composição de tais soluções é dada a seguir:

Solução A: $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,45 M) + HCl (0,1 M)

Solução B: $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,5 M) + $\text{Ba}(\text{OH})_2$ (0,05 M)

Solução C: $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,5 M) + $\text{Ba}(\text{OH})_2$ (0,05 M) + NaNO_3 (0,5 M)

As medidas são feitas em celas sem junção líquida, para maior precisão. Cada solução é 0,5 N em BaCl_2 , meio de força iônica elevada a fim de manter praticamente constante o coeficiente de atividade do cátion H^+ nas três soluções. O eletrodo de referência é constituído por um fio de prata, revestido de um depósito de AgCl , diretamente mergulhado nas soluções em estudo.

A dedução das equações relativas às três celas, assim como a técnica a seguir, são extensivamente descritas na referência citada, de tal forma que somente serão indicadas as duas relações finais, que permitem calcular o erro ácido e o erro alcalino do eletrodo.

$$(\Delta\text{pH})_{AB} = \frac{E_A^0 - E_B^0 + 59,16 \log_{10} K_w}{59,16} \text{ a } 25^\circ\text{C} \quad (3.1)$$

$$(\Delta\text{pH})_{Na} = \frac{E_A^0 - E_C^0 + 59,16 \log_{10} K_w}{59,16} \text{ a } 25^\circ\text{C} \quad (3.2)$$

Onde: $(\Delta pH)_{AB}$ é o "erro ácido" do eletrodo, exprimido em unidades de pH, correspondendo ao desvio da resposta ideal quando o eletrodo é transferido da solução A para a solução B.

$(\Delta pH)_{Na}$ é o "erro alcalino" do eletrodo, definido de modo análogo mas para a passagem das soluções A e C.

K_w é o coeficiente de dissociação da água numa solução 0,5 N em $BaCl_2$ e cujo valor é:

$$K_w = C_{H^+} \cdot C_{OH^-} = 10^{-13,52} \text{ a } 25^\circ C$$

E_A^0 é um termo constante que inclui os potenciais dos eletrodos de referência, interno e externo, e os logaritmos dos coeficientes de atividade dos íons H^+ e Cl^- na solução A cujo valor é determinado a partir de:

$$E_A^0 = E_A - 59,16 \log_{10} C_{H^+} \quad (3.3)$$

onde E_A é o potencial medido na solução A,
e C_{H^+} é a concentração dos íons H^+ em A.

E_B^0 e E_C^0 são definidos de modo análogo e tomam os valores:

$$E_B^0 = E_B + \log_{10} C_{OH^-} \quad (3.4)$$

$$E_C^0 = E_C + \log_{10} C_{OH^-} \quad (3.5)$$

Os dados relativos a alguns eletrodos encontram-se na Tabela 3.1. As diferenças $(E_A^0 - E_B^0)$ e $(E_A^0 - E_C^0)$ foram calculadas a partir dos potenciais observados e das concentrações analíticas nas três soluções A, B e C (soluções ácida, básica e básica em Na^+ ,

respectivamente), usando-se as equações (3.3), (3.4) e (3.5).

TABELA 3.1

Nº		$(E_A^O - E_B^O)$	$(E_A^O - E_C^O)$	$(\Delta pH)_{AB}$	$(\Delta pH)_{Na}$
1	22% Na_2O , 6% CaO , 72% SiO_2	801,8	765,4	+0,033	-0,58
2	58% SiO_2 , 16% BaO , 14% La_2O_3 , 12% Li_2O	801,0	798,1	+0,021	-0,029
3	A + 3% TiO_2 + 2% UO_2	800,2	799,4	+0,003	-0,007
4	A + 5% TiO_2	798,5	797,9	-0,022	-0,032
5	A + 4% TiO_2 + 1% UO_2	799,1	800,9	-0,012	+0,018
6	J	801,2	785,6	+0,023	-0,158
7	B	800,2	799,6	+0,006	-0,004

Observações

- Na Tabela 3.1, a letra A corresponde a: 58% SiO_2 , 16% BaO , 12% Li_2O , 7% La_2O_3 , 2% Cs_2O .
- A tabela revela que o "erro ácido" e o "erro alcalino", na realidade, podem ser positivos ou negativos.
- O erro alcalino do vidro nº 1 é considerável a $pH = 12,5$, em presença de apenas 0,5 M de Na^+ .

Eletrodos constituídos desse vidro geralmente trabalham somente no intervalo $pH = 1$ a $pH = 9$.

O eletrodo nº 6, de proveniência japonesa, sem especifi-

cações indicadas nem no corpo do eletrodo, nem no catálogo de acompanhamento, era provavelmente destinado para os intervalos de 0—9 ou 0-10 de pH.

O eletrodo nº 7, corresponde a um eletrodo da Beckman, destinado aos intervalos 0-14 de pH e -5°C - 100°C de temperatura.

Obviamente, de todos os vidros sintetizados nesse trabalho, o mais satisfatório corresponde ao eletrodo nº 3 da Tabela 3.1, de composição global: 58% SiO_2 , 16% BaO , 12% Li_2O , 7% La_2O_3 , 2% Cs_2O , 3% TiO_2 , 2% UO_2 . Testes qualitativos e aproximativos efetuados a 80°C , indicam que essa composição é também a mais satisfatória para o uso do eletrodo a altas temperaturas.

3.2. Eletrodos de Membranas Cristalinas

3.2.1. Introdução

A resposta altamente seletiva de alguns tipos de vidro aos cátions H^+ , ou a outros cátions M^+ , é devido ao fato que a fase vítrea em contato com uma solução aquosa toma o aspecto de uma estrutura hidratada, na qual existem "sítios" aniônicos atrativos apenas para os cátions, apresentando a razão carga-volume apropriada. A priori, não há razão alguma para que uma membrana constituída de um material que possua "sítios" catiônicos ou aniônicos, um cristal, por exemplo, não permita uma reação de intercâmbio similar à que ocorre com os vidros. Teoricamente, pelo menos, parece aberta a possibilidade de desenvolvimento de sensores para um número elevado de íons. No entanto, praticamente, considerações de

seletividade da membrana para os demais íons também presentes na solução e as exigências relativas às propriedades do material, permitindo a sua acomodação numa membrana insolúvel e mecanicamente resistente, restringem consideravelmente o número dos que possuem todos os pré-requisitos necessários.

Historicamente, o primeiro eletrodo íon-seletivo a um ânion foi o eletrodo sensível ao fluoreto, F^- , desenvolvido por M. Frant e J. W. Ross em 1966 (15). O sensor é constituído de um monocristal de fluoreto de lantânio dopado com Európio bivalente para aumentar a condutividade elétrica da membrana. Posteriormente, foram desenvolvidos e comercializados (Orion Research, Radiometer) sensores capazes de detetar outros ânions e cátions, todos constituídos de materiais insolúveis, nos estados físicos de monocristais, microcristais sinterizados ou microcristais presos numa matriz plástica (16).

3.2.2. Critérios de Qualidade dos Sensores Desenvolvidos.

(A) Resposta Dinâmica.

É natural que a maioria das substâncias inorgânicas insolúveis, acomodadas na forma de uma membrana que separa duas soluções, respondam por uma variação de potencial a uma variação da atividade iônica numa das soluções. A ausência de qualquer resposta, achamos, seria surpreendente. Todavia, na prática, existem geralmente reações colaterais superpostas ao processo principal, que impedem um determinado material a desenvolver o potencial teórico previsto frente a uma variação de atividade, e que tem como valor a 25 °C para um cátion M^+ :

$$E = E_0 + 0,05916 \log_{10} a_{M^+} \quad (3.6)$$

onde as grandezas têm o significado habitual.

Para um sensor possível a exigência implicada pela equação (3.6) constitui, de fato, um bom critério de qualidade porque:

- (a) Ele garante um mecanismo interfacial puro e
- (b) assegura uma resposta linear na maior gama dinâmica possível, implicando a maior sensibilidade atingível.

(B) Seletividade.

Essa propriedade constitui basicamente a justificativa da denominação do sensor e é também a mais difícil de controlar porque depende intrinsecamente do material em si. Como será indicado no Capítulo V, a noção de seletividade está intimamente ligada ao processo de estabelecimento do potencial na interfase membrana/solução. Para ser útil, o eletrodo deve ser seletivo para a maioria dos íons.

(C) Estabilidade.

A estabilidade do potencial desenvolvido pelo eletrodo deve ser encarada sob um duplo aspecto. Obviamente, instabilidade a curto prazo, devido às modificações locais e temporárias da estrutura do sensor, acarretariam limitações dramáticas na precisão potencialmente desempenhável durante uma medida. A longo prazo, um deslocamento linear ou errático do potencial implicaria uma recalibração frequente do eletrodo, o que o tornaria inconveniente. Os defeitos do primeiro tipo foram eliminados através de um trata-

mento térmico apropriado do sensor, ao passo que os do segundo tipo, geralmente provocados por um envenenamento progressivo da parte superficial ativa da membrana, somente podem ser removidos pelo uso episódico de abrasivos finos.

(D) Resistência Elétrica.

Com os dispositivos atuais de alta impedância de entrada, as limitações decorrentes da alta resistência elétrica da membrana não se manifestam como efeitos primários, quer dizer, sobre a precisão da medida em si, mas sim como efeitos secundários, no sentido de dificultar consideravelmente as medidas. Em serviço normal, um sensor de alta resistência sofre os distúrbios eletrostáticos produzidos pelos campos induzidos (motores, rotores diversos, etc.).

3.2.3. Preparo dos Sensores.

Resulta das condições preliminarmente discutidas e dos critérios anteriores, que o sensor deve tomar a forma de uma membrana mecanicamente resistente, constituída de um material de baixa solubilidade, permitindo um intercâmbio iônico reversível e seletivo, e possuindo uma condutividade elétrica razoável.

Um grupo de substâncias potencialmente capaz de satisfazer simultaneamente todos os pré-requisitos anteriores inclui os sulfetos, selenetos, teluretos e halogenetos dos íons metálicos pesados. Num exame preliminar limitado aos sulfetos e halogenetos, de acesso mais fácil que os demais compostos citados, destacam-se os sulfetos de prata, cobre, mercúrio, chumbo, cádmio, níquel, cobalto e os halogenetos de prata e mercúrio. Ensaios iniciais permitem eliminar um grande número de sulfetos e halogenetos puros,

por não apresentarem propriedades mecânicas satisfatórias quando comprimidos em pastilhas ou por não desenvolverem um potencial estável. Pelo fato dessas eliminações sucessivas, subsistem somente os sulfetos e halogenetos de prata, puros ou misturados com outros sulfetos, e o sulfeto e cloreto de mercúrio. Focalizando a atenção somente sobre os últimos sais citados, tentativas no sentido de usar como sensores monocristais de cloreto ou brometo de prata não levam a resultados satisfatórios, devido à instabilidade do eletrodo frente às variações da luz ambiente. Com monocristais dos sulfetos de prata, cobre e chumbo (obtidos por recristalização em fase gasosa), as melhores respostas obtidas para os cátions Ag^+ , Cu^{++} e Pb^{++} foram de 53 mV, 26 mV e 23 mV, respectivamente, quando se esperava teoricamente 59,16 mV, 29,6 mV e 29,6 mV, respectivamente.

O mesmo ocorre com os cloretos e brometos de prata, fundidos sob vácuo, que desenvolvem para os íons Cl^- e Br^- respostas inferiores a 50 mV, contra os 59,16 mV esperados.

Respostas teóricas junto a todos os demais critérios satisfeitos foram somente obtidas com precipitados ou co-precipitados de sais de prata e de outros cátions, obtidos e processados conforme o seguinte método operatório:

(a) O precipitado de sulfeto puro, Ag_2S , os co-precipitados $\text{Ag}_2\text{S-CuS}$, $\text{Ag}_2\text{S-PbS}$, $\text{Ag}_2\text{S-CdS}$, $\text{Ag}_2\text{S-AgCl}$, $\text{Ag}_2\text{S-AgBr}$ e $\text{Ag}_2\text{S-AgI}$ devem ser obtidos em condições de máxima pureza. Esse ponto é crítico. Muitos dos sais comerciais usados tiveram que ser recristalizados antes de se obter um sensor que desenvolvesse a resposta teórica. A precipitação dos sais foi sempre conduzida em condições

de nucleação homogênea, o que implica o uso de soluções diluídas, quentes e fortemente agitadas e em condições que exista um excesso de cargas negativas S^{2-} ou X^{-} (com $X^{-} = Cl^{-}, Br^{-}, I^{-}$). No caso dos co-precipitados de sulfetos puros, um fluxo gasoso de ácido sulfídrico (produzido pela reação habitual do sulfeto de ferro(II) com o ácido clorídrico) era mandado nas soluções equimoleculares de $AgNO_3 + M^{2+}(NO_3)_2$ (com $M^{2+} = Cu^{++}, Pb^{++}, Cd^{++}$). Para os co-precipitados sulfetos/halogenetos, o reagente precipitante era uma solução equimolecular de Na_2S purificada e de KX (com $X = Cl, Br, I$). Todos os precipitados foram lavados com água destilada, até tornarem-se negativos os testes analíticos habituais praticados nas águas de lavagem, e finalmente com álcool etílico.

(2) Os produtos obtidos, secados a $100^{\circ}C$ durante 12 horas, são comprimidos sob vácuo, num pastilhador Perkin-Elmer (Nº 186.0025) de 13 mm de diâmetro e sob uma pressão final de 10.000 kg/cm^2 . A pressão final não é aplicada de uma só vez, mas por incrementos sucessivos durante 30 minutos. Para a maioria dos materiais, o tempo de permanência no pastilhador era de duas horas. Para as pastilhas constituídas de Ag_2S-PbS e Ag_2S-CdS , o tratamento indicado não levava a pastilhas satisfatórias pelo fato dos sulfetos de chumbo e de cádmio apresentarem péssimas propriedades compressivas (17). Para esses casos, um enrolamento resistivo, de forma circular e de aproximadamente 100 Watts de potência, isolado com fibra de vidro, era encostado na parede externa do pastilhador e permitia manter esse último a uma temperatura de aproximadamente $100^{\circ}C$. Do efeito conjugado de um tempo de permanência prolongado no pastilhador (6 horas) e da pré-sinterização a $100^{\circ}C$, resultavam

pastilhas com resistência mecânica suficiente para as manipulações ulteriores.

(3) A sinterização final das pastilhas pré-formadas é uma das etapas essenciais desde que não é possível obter-se produtos realmente perfeitos no que diz respeito à rapidez da resposta quando se omite esse aspecto do processo. Para os materiais descritos, consideramos as seguintes condições como as mais favoráveis:

(a) Para as pastilhas constituídas de halogenetos: sinterização a 220°C , sob vácuo, durante 4 horas.

(b) Para as pastilhas constituídas somente de sulfetos: sinterização a 320°C , sob vácuo, durante 10 horas (no mínimo).

Para essas operações, usava-se o forno descrito no Capítulo II.

3.2.3. Montagem do Eletrodo.

As pastilhas que resultam do processo de sinterização são fixadas a um suporte provisório e torneadas, a baixa velocidade e sob resfriamento, até um diâmetro de 8 mm e espessura de 1 mm. Após polimento das duas faces com abrasivos finos, as pastilhas são coladas com resinas termoendurecíveis (tipo epoxi) na base de um tubo de plástico de 12 mm de diâmetro externo (também polimerizado a partir de resinas epoxi).

O referencial interno é constituído de microcristais de prata em contato com o lado interno da membrana e "gelados" numa matriz de poliéster (65% microcristais + 35% poliéster), na qual

prende-se também um fio de prata soldado a um cabo coaxial.

FIGURA 3.3 - Elementos Constitutivos de um Eletrodo de Estado Sólido.

3.2.4. Avaliação dos Eletrodos.

Os testes realizados com os eletrodos desenvolvidos não tinham como finalidade o estudo rigoroso do sistema eletroquímico em si, nem o estudo detalhado das várias potencialidades abertas pelos eletrodos íons-seletivos em assuntos acadêmicos, como os dos equilíbrios em geral, as constantes de complexação ou os coeficientes de atividade. Eles devem ser encarados, antes de mais nada, como testes de rotina, realizados para detetar as falhas eventuais da tecnologia de fabricação e, conseqüentemente, corrigi-las. Os testes versavam essencialmente sobre as seguintes características:

(1) A resposta dinâmica ou o espaço logarítmico das atividades iônicas, no qual o eletrodo paraleliza as equações teóricas. Como será estabelecido posteriormente, o potencial do eletrodo

é dado por:

$$E = E_o + \frac{RT}{Z_i F} \cdot 2,303 \log_{10} a_i \quad (3.7)$$

Usando os valores numéricos das constantes, resulta que para um eletrodo colocado numa solução pura do íon i , a 25 °C, a curva E versus $\log_{10} a_i$ é uma reta de coeficiente angular igual a 59,16 mV para um íon i univalente, e 29,6 mV para um íon i bivalente.

Praticamente, os testes de resposta dos eletrodos foram conduzidos da seguinte maneira: uma sequência de soluções padronizadas de 10^{-1} M/l até 10^{-6} M/l é preparada por diluições sucessivas, a partir de uma solução estoque molar do íon considerado. O eletrodo íon-seletivo, junto com um eletrodo de referência apropriado, é colocado sucessivamente nas soluções mantidas a 25 °C e o potencial do sistema registrado a $\pm 0,1$ mV. A curva E versus $\log_{10} a_i$ é levantada considerando o coeficiente de atividade do íon i (tabelado ou calculado a partir da teoria de Debye-Huckel), e compara-se a curva obtida com a equação (3.7) salientando-se que, as diferenças observadas permitem definir quantitativamente um critério de qualidade do eletrodo. O critério de qualidade adotado no presente trabalho consistiu em modificar as condições experimentais de obtenção dos sensores quando as respostas se afastavam de mais de 1% em relação à resposta teórica.

(2) Para a estabilidade do eletrodo, já mencionada anteriormente, escolhemos o seguinte critério: numa solução 10^{-2} M/l do íon detectado pelo eletrodo, à temperatura constante, o potencial registrado não pode variar mais do que $\pm 0,1$ mV por hora.

Da arbitrariedade aparente do critério escolhido, podemos dar a seguinte justificativa:

O potencial do eletrodo numa solução pura do íon i é dado por:

$$E = E_o + \frac{RT}{Z_i F} \ln a_i = E_o + \frac{RT}{Z_i F} \ln \gamma_i C_i$$

Num intervalo de concentração suficientemente limitado, tal que γ_i seja independente de C_i , vem que:

$$E = C^{st} + \frac{RT}{Z_i F} \ln C_i$$

Um exame da derivada de primeira ordem, $\frac{dE}{dC_i}$, dessa função, mostra que um incremento de potencial ΔE está relacionado a um incremento de concentração ΔC_i , por:

$$\Delta E = \frac{0,2568}{Z_i} \frac{\Delta C}{C} \cdot 100 \quad (\text{mV a } 25^\circ \text{C})$$

Onde ΔE representa o erro cometido sobre a medida E , e o fator $\frac{\Delta C \cdot 100}{C}$ representa a percentagem relativa do erro na concentração. Assim, vê-se que um erro de 1 mV acarreta um erro de 3,9% em concentração para um íon univalente e 7,8 % para um íon bivalente.

Desde que a maioria das medidas são completadas em uma hora, o critério escolhido acima consiste em impor como condição que os erros devidos à instabilidade do eletrodo não podem ultrapassar a precisão do medidor, $\pm 0,1$ mV, o que corresponde a 0,39% em concentração.

(3) A seletividade do eletrodo: a denominação "constante de seletividade", relativa a um eletrodo, caracteriza quantitativamente a preferência do sensor para um determinado tipo de íon em relação a outro. Na realidade, a denominação "constante" é imprópria, visto que ela varia com a atividade dos íons considerados. Rigorosamente, deve-se levar em consideração esse efeito, preliminarmente a um trabalho realizado com um eletrodo em situações concretas. Porém, como é outra a finalidade dos testes presentemente realizados, como já foi dito, as "constantes de seletividade" foram calculadas a partir da equação aproximada de Einsenman (23), que toma a seguinte forma no caso de dois cátions M_1^+ e M_2^+ :

$$\begin{matrix} M_2^+ = 0,1 \text{ M} \\ E \\ M_1^+ = 0 \end{matrix} - \begin{matrix} M_2^+ = 0 \\ E \\ M_1^+ = 0,1 \text{ M} \end{matrix} = - \frac{RT}{F} \ln K_{M_1/M_2}$$

onde M_1^+ e M_2^+ são os dois cátions que determinam o potencial, conforme a equação (1.2).

Algumas das curvas de calibração obtidas, assim como os valores das constantes de seletividade determinadas, são comparáveis às curvas e valores publicados, relativos a eletrodos comerciais (18)(19)(20)(21)(22).

Curva de Resposta do Eletrodo Sensível a Ag^+ .

Em ordenada são levados os potenciais correspondentes a $-\log_{10} a_{Ag^+}$ (pontos ●) ou a $-\log_{10} a_{S^{--}}$ (círculos o). Os potenciais foram medidos com um eletrodo de junção dupla: $Ag/AgCl/KNO_3$, 10%.

FIGURA 3.4 - Curva de Resposta do Eletrodo Sensível a Ag^+ ou S^{2-} .

Comentários: (1) A reta obtida tem um coeficiente angular de 59 mV para Ag^+ e 29,5 mV para S^{2-} . (2) Em solução tampão, o limite de detecção em Ag^+ corresponde a aproximadamente 10^{-25} M/l. Os pontos correspondentes a $-\log_{10} a_{Ag^+} = 15$ e $-\log_{10} a_{Ag^+} = 24$ foram obtidos a partir das seguintes soluções: AgI (saturado) + KI (1 M/l) e Na_2S (0,1 M/l) + NaOH (1 M/l).

Além do cátion Hg^{++} , capaz de dissolver lentamente a membrana, não há nenhuma interferência, tanto nas medidas de Ag^+ quanto nas medidas de S^{2-} .

Curva de Resposta do Eletrodo Sensível a Cu^{++} .

Os potenciais foram medidos com o eletrodo de Ag/AgCl / KNO_3 10%.

FIGURA 3.5 - Curva de Resposta do Eletrodo Sensível a Cu^{++} .

Em solução tampão, o limite de detecção desse eletrodo é de aproximadamente 10^{-18} M/ em Cu^{++} . Em solução não tamponada, os valores de $-\log_{10} a_{Cu^{++}}$ superiores a 6, não são muito significativos devido à adsorção dos íons Cu^{++} sobre as paredes dos recipientes.

Seletividade do eletrodo: Os íons Ag^+ , Hg^{++} e S^{--} devem estar ausentes das amostras porque formam precipitados mais insolúveis do que os íons da membrana. O mesmo ocorre com os íons Cl^- e Br^- , que complexam os íons Cu^{++} .

Outros valores das constantes de seletividade são dados a seguir:

$$K_{Cu^{++}/Fe^{+++}} = 9$$

$$K_{Cu^{++}/Cd^{++}} = 0,1$$

$$K_{Cu^{++}/Pb^{++}} = 10^{-3}$$

$$K_{Cu^{++}/Zn^{++}} = 2 \cdot 10^{-4}$$

$$K_{Cu^{++}/Ni^{++}} = 3 \cdot 10^{-5}$$

Curva de Resposta do Eletrodo Sensível a Pb^{++} .

O coeficiente angular da reta obtida é de 29,2 mV. Referência usada: eletrodo de calomelano. KMnO_3 10%.

FIGURA 3.6 - Resposta do Eletrodo Sensível a Pb^{++} .

Interferências: Os íons Ag^+ , Hg^{++} , Cu^{++} e S^{--} devem estar ausentes das amostras, pela mesma razão que para o eletrodo sensível a Cu^{++}).

Uma contaminação da membrana por soluções concentradas de Fe^{3+} e Cd^{++} foi também observada, assim como por Cl^- .

A curva de resposta e as interferências do eletrodo sensível a Cd^{++} são similares às deste caso.

Curva de Resposta dos Eletrodos Sensíveis aos Íons Halogenetos Cl^- , Br^- e I^- .

As três curvas obtidas foram deslocadas arbitrariamente de um valor constante, para que pudessem ser representadas no mesmo gráfico.

FIGURA 3.7 - Curvas Representativas das Respostas dos Eletrodos Sensíveis a Cl^- (●); Br^- (o); I^- (X).

Os limites de detecção observados correspondem às solubilidades respectivas dos sais $AgCl$, $AgBr$ e AgI .

Seletividades observadas:

	Cl^-	Br^-	I^-	CN^-	OH^-
Eletrodo Cl^-	--	260	10^6	10^6	$4 \cdot 10^{-3}$
Eletrodo Br^-	$3 \cdot 10^{-3}$	--	$4 \cdot 10^3$	$1,7 \cdot 10^3$	10^{-3}
Eletrodo I^-	$9 \cdot 10^{-7}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	--	0,9	10^{-6}

Os valores desta tabela correspondem a K_{M_1/M_2} , onde M_1 é o ânion principal detectado pelo eletrodo e M_2 é o ânion interferente.

Um exame dessa tabela mostra que, obviamente, o eletrodo sensível a Cl^- não pode funcionar em presença de Br^- , I^- e CN^- , ao passo que o eletrodo sensível a I^- sofre somente a interferência de CN^- .

- CAPÍTULO IV -

4.1. ELETRODOS DE MEMBRANA LÍQUIDA

4.1.1. Introdução

De todos os eletrodos que empregam trocadores iônicos orgânicos que seriam teoricamente possíveis de se realizar, foi somente investigado o mais importante, o eletrodo sensível ao íon Ca^{++} . A importância insuperada desse eletrodo resulta do fato que ele constitui hoje, o único meio direto de detecção da atividade do íon Ca^{++} nos fluidos biológicos e que, com evidência, após uma subsequente miniaturização, ele constituirá amanhã, uma poderosa ferramenta de elucidação ou de controle, do que é ainda um mistério: o mecanismo real de transporte do cálcio de um lado a outro da membrana celular durante o ciclo energético ligado ao A.T.P. (trifosfato de adenosina).

4.1.2. Histórico do Eletrodo

As primeiras tentativas no sentido de desenvolver um eletrodo sensível ao íon Ca^{++} empregavam materiais amorfos, naturais ou sintéticos. Eram vidros de boro-silicatos, de alumino-boro-silicatos alcalinos e vidros de fosfatos ⁽²³⁾. No entanto, apesar do fato que o cálcio, competindo com os cátions alcalinos, sofre uma reação de intercâmbio iônico na camada hidratada desses vidros e consequentemente estabelece um potencial interfacial proporcional a sua atividade, o eletrodo resultante é de aplicabilidade muito limitada. A razão é a sua falta total de seletividade, principalmente frente aos cátions alcalinos e outros íons, devido à baixa mobilidade do cálcio tanto na camada hidratada dos vidros

quanto na fase vítrea "seca".

Da relativa ineficiência dos trocadores iônicos sólidos resultaram as pesquisas e os desenvolvimentos sobre os trocadores iônicos líquidos para o sensoramento da atividade do Ca^{++} . Pelo fato do estado líquido do sensor, o primeiro eletrodo desenvolvido tem uma estrutura complexa (24). Indo do lado interno do eletrodo para fora, encontram-se sucessivamente: (a) um elemento líquido de referência interna; (b) um material inerte separando o líquido da referência interna do trocador iônico; (c) o trocador iônico e seu solvente; (d) outra vez um material inerte separando o trocador do líquido que constitui a amostra. Apesar desse tipo de eletrodo desenvolver uma resposta teórica frente às variações da atividade do íon Ca^{++} junto com uma boa seletividade em relação aos outros cátions a membrana constituída de material inerte deve ser frequentemente trocada, pois produz uma interface muito mal definida, não evita a dissolução progressiva do trocador iônico na amostra e oferece uma baixa estabilidade à agitação e aos efeitos de pressão.

Uma solução elegante que supera essas dificuldades, consiste em manter o trocador iônico e seu solvente numa matriz plástica (25). Quantidades adequadas de p.v.c., polimerizada com o sal de cálcio do ácido dodecil-fosfórico (trocador) dissolvido em di-octil-fenil-fosfonato, permitem obter membranas flexíveis, de aparência homogênea. Deve ser notado que existem também outros trocadores líquidos compatíveis com o p.v.c. (26)(27). Essas membranas são montadas na base de um tubo de plástico apropriado no qual é colocado uma solução interna de atividade constante em Ca^{++} junto com um eletrodo de referência, e constituem os mais recentes eletrodos sensíveis ao Ca^{++} .

4.1.3. Desenvolvimento de um Eletrodo de Estado Sólido, Empregando um Trocador Iônico Líquido

Membranas de composição variável em p.v.c. e trocador foram preparadas e testadas. Independentemente da influência da composição da membrana sobre a qualidade da resposta, foi observado um efeito comum a todos os eletrodos montados: a flexibilidade da membrana era tal que quando fixada na base de um tubo de 6 mm de diâmetro interno, a pressão de uma coluna de solução (a da referência interna) de somente 2 cm de altura determinava uma convexidade pronunciada na membrana (ver Figura 4.1).

FIGURA 4.1 -

Como resultado desse efeito, quando se mergulhava o eletrodo numa solução de atividade constante em Ca^{++} , o potencial registrado era dependente da profundidade de imersão do eletrodo na solução externa e, além disso, dependia da intensidade da agitação. Tais efeitos são provavelmente a consequência das alterações do processo de transporte na membrana devido às modificações de espessura e de tensão mecânica.

Com a finalidade de livrar o eletrodo de cálcio dos efeitos parasitários mencionados, e para obter um eletrodo capaz de trabalhar em qualquer posição, inclusive na posição vertical invertida, revisou-se a técnica de obtenção da membrana sensível e

explorou-se a possibilidade de acoplamento direto dessa membrana com uma junção sólida condutora. O método operatório que permitiu obter um resultado satisfatório é dado a seguir:

(1) Polimerização a 60 °C num molde cilíndrico de silicone (silastic RTV - Down Corning) da seguinte mistura: prata em pó (70%) + resina poliéster (15%) + metilmetacrilato de metila (10%) + acetato vinílico (5%) (porcentagens em peso). No produto polimerizado, é torneado um cilindro de 6 mm de diâmetro e 10 mm de altura.

(2) O cilindro obtido, de resistência elétrica muito baixa e de estrutura micro-porosa, é montado verticalmente num tubo de p.v.c. rígido como o indica a Figura 4.2.

FIGURA 4.2 - Montagem do Eletrodo de Estado Sólido para Ca^{++} .

(3) A membrana sensível é formada "in situ", na cavidade prevista, por evaporação da seguinte mistura: trocador iônico e solvente (60%) + p.v.c. em pó (35%) + acetato vinílico (5%), todos os ingredientes em dissolução no tetrahydrofurano. Em 24 horas, a 40 °C, a membrana é completamente formada.

Testes do Eletrodo Obtido

A membrana obtida nessas condições é semi-rígida, adere perfeitamente ao cilindro condutor e desenvolve um potencial estável e independente da agitação ou das variações locais de pressão

na solução. Além do mais, o eletrodo trabalha também na posição vertical invertida, o que permite a determinação do cálcio numa só gota de amostra.

Características Principais do Eletrodo Obtido

Resistência Elétrica:	50 mega-ohms a 25 °C
Resposta:	28,7 mV por década
Gama de linearidade da curva de calibração:	1 M/l a 10^{-5} M/l
Limite de detecção:	10^{-6} M/l em CaCl_2
Tempo médio de resposta (nas soluções de CaCl_2):	10 segundos

Curva de Calibração

FIGURA 4.3 - Curva de Calibração do Eletrodo Sensível a Ca^{++} .

Constante de Seletividade

As constantes de seletividade do eletrodo em relação aos demais cátions M^{2+} foram calculadas da mesma maneira que para os eletrodos de estado sólido (Capítulo III), usando-se a relação:

$$\log K_{Ca^{++}/M^{2+}} = \frac{E_{Ca^{++}} - E_{M^{2+}}}{2.303 RT/2F}$$

Onde $E_{Ca^{++}}$ é o potencial medido numa solução pura, 10^{-1} M/l em $CaCl_2$,

$E_{M^{2+}}$ o potencial medido numa solução 10^{-1} M/l em M^{2+} .

M^{2+}	$K_{Ca^{++}/M^{2+}}$
Mg^{2+}	0,005
Zn^{2+}	0,3
Ba^{2+}	0,004
Na^+	0,0047
K^+	0,0018

Comentários

(1) O exame dos coeficientes de seletividade permite concluir que esse tipo de eletrodo encontra possibilidades de aplicação imediata nas soluções fisiológicas.

(2) Sem querer comentar agora um possível mecanismo de funcionamento desse tipo de eletrodo, pode ser reconhecido pelo menos um fato seguro: deve existir algum mecanismo de acoplamento entre a condutividade iônica na membrana e a condutividade eletrônica na junção metálica.

4.2. ELETRODOS DE MEMBRANA COBERTA

Os eletrodos de membranas cobertas constituem uma classe de sensores extremamente interessante e presentemente em desenvolvimento.

Os mais simples constituem os eletrodos sensíveis a gases

e resultam da associação de um eletrodo íon-seletivo ordinário, de membrana de vidro ou de estado sólido, com uma membrana semi-permeável na qual podem-se difundir seletivamente os gases. As investigações realizadas foram somente qualitativas e versaram sobre os seguintes sistemas:

(a) Eletrodo de vidro para pH / solução intermediária de NaHCO_3 / membrana de teflon.

(b) Eletrodo de vidro / solução intermediária de NH_4Cl / membrana de teflon.

(c) Eletrodo de $(\text{CN})^-$ (é o eletrodo sensível a I^-) / solução intermediária de NaCN / membrana de teflon.

Os sistemas (a), (b) e (c) permitem a detecção dos gases CO_2 , NH_3 e HCN , respectivamente. O eletrodo sensível a CO_2 é descrito no Capítulo V desse trabalho, assim como o mecanismo de difusão do gás através da membrana semi-permeável.

Sistemas mais elaborados podem ser realizados ⁽²⁸⁾. Para finalidades biológicas, biofísicas ou bio-médicas, os tipos de eletrodos análogos aos descritos nesse trabalho constituem os elementos básicos da construção e podem ser combinados com materiais biológicos específicos, tais que enzimas ou proteínas, para produzir novos sensores capazes de detectar substâncias não-ionizadas. Um exemplo típico é o eletrodo sensível à urea ⁽²⁸⁾, (Figura 4.4).

Descrição

(1) Membrana de celofane permitindo a difusão da urea contida na amostra.

(2) Camada de Urease, gelificada em poliacrilamida, na qual ocorre a reação altamente específica:

- (3) Membrana de teflon permeável somente a NH_3 .
- (4) Solução intermediária de NH_4Cl (10^{-2} M/l) na qual difunde NH_3 .
- (5) Membrana de vidro sensível ao pH, que detecta as alterações da atividade em H^+ , devido à reação de dissolução da amônia:

FIGURA 4.4 - Sensor à Urea.

Esse eletrodo, constituído de três membranas, associa a alta especificidade da reação enzimática com a alta seletividade do vidro para a determinação de pH e detecta corretamente o nível da urea nos fluídos biológicos. Da mesma maneira, é possível detectar proteínas ⁽²⁹⁾ ou antígeno-anticorpos ⁽³⁰⁾.

CAPÍTULO V

MECANISMOS DE FUNCIONAMENTO DOS ELETRODOS E CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS

5.1. ELETRODOS DE ESTADO SÓLIDO

5.1.1. Vidros

5.1.1.1. Introdução:

No conjunto praticamente ilimitado dos tipos de vidros que são possíveis de se sintetizar, alguns, numa faixa estreita de composição, apresentam uma propriedade de grande interesse, pois desenvolvem um potencial elétrico quando moldados como uma membrana fina separando duas soluções. Esse potencial reflete de uma maneira simples e reproduzível as concentrações iônicas nas soluções e, dependendo da composição do vidro, representa a resposta do cátion H^+ ou de outros cátions, tais como Na^+ , K^+ , NH_4^+ e Ag^+ .

A origem do potencial na altura do eletrodo de vidro foi um assunto muito controvertido durante vários anos. Havia essencialmente dois tipos de teorias: de acordo com a primeira⁽³¹⁻³⁶⁾, o potencial aparecia na interfase vidro/solução, como consequência de uma troca iônica; conforme a segunda^(37,38,39), ele era um potencial de difusão dentro da membrana.

Ulteriormente as duas teorias foram sintetizadas numa só^(39,40,41), desde que houve algumas evidências experimentais a favor da participação simultânea dos dois mecanismos. Hoje, o eletrodo de vidro pode ser visto como um trocador iônico perfeito, cujo potencial representa a soma das contribuições do potencial de

interfase e do potencial de difusão.

No tratamento a seguir, serão considerados somente dois cátions i e j e serão usados os princípios simples da termodinâmica de equilíbrio. O aspecto da interpretação física das equações prevalecerá sobre as considerações matemáticas ou físicas não fenomenológicas. No entanto, tratamentos mais elaborados poderão ser encontrados na literatura já citada.

5.1.1.2. Situação Experimental Real

Uma membrana de vidro, geralmente trabalhada na forma de um bulbo, separa duas soluções iônicas. Um eletrodo de referência é colocado em cada solução. A representação desta cela é:

A diferença de potencial total dessa cela, obtida com um eletrômetro ligado nos terminais dos eletrodos de referência, pode ser expressa por:

$$V_T = -\psi'_R - \psi_1 + \psi_D + \psi_2 + \psi''_R$$

onde V_T representa a soma dos potenciais interfaciais ψ'_R , ψ_1 , ψ_2 , ψ''_R e de um possível potencial de difusão no vidro, ψ_D .

O tipo de medida feita é o seguinte: todas as condições na solução 2 sendo mantidas fixas, o potencial é modificado através de uma variação das condições na solução 1. Desde que os potenciais ψ'_R e ψ''_R são considerados como invariantes, a única mudança no sistema ocorre na altura da interfase solução 1/vidro.

A teoria a seguir se propõe a interpretar o potencial

$$V_o = (\psi_2 - \psi_1) + \psi_D \quad (5.1)$$

onde V_o é a soma do potencial interfacial e do potencial de difusão.

5.1.1.3. Cálculo de $(\psi_2 - \psi_1)$

Consideremos um soluto iônico e duas fases. No caso, uma das fases é uma solução aquosa e a outra é um vidro hidratado. Se somente os cátions são trocados de uma fase para outra (como é o caso com os vidros silicatados que têm os grupos aniônicos fixos) pode aparecer um potencial interfacial.

No equilíbrio:

$$\sum \hat{\mu}_i = \sum \bar{\mu}_i \quad (5.2)$$

onde $\hat{\mu}_i = \mu_i + Z_i F \psi$ é o potencial eletroquímico do cátion i na solução e $\bar{\mu}_i = \bar{\mu}_i + Z_i F \bar{\psi}$ é o potencial eletroquímico do cátion i no vidro.

A expressão completa do potencial eletroquímico de um cátion i em qualquer fase toma a forma:

$$\hat{\mu}_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i + Z_i F \psi \quad (5.3)$$

onde: $\hat{\mu}_i$ = potencial eletroquímico do cátion i (ou energia livre por mol).

μ_i^0 = potencial químico padrão do cátion i .

a_i = atividade termodinâmica do cátion i .

R, T, F, Z_i = constante dos gases, temperatura absoluta, constante de Faraday e valência, respectivamente.

ψ = potencial interno da fase considerada ou potencial de Galvani.

A exigência requerida pela equação (5.2) não pode ser

satisfeita somente à custa de um intercâmbio simples dos cátions no vidro. A razão é que na fase vítrea, a concentração dos cátions é fixada pelo número de grupos aniônicos da estrutura silicatada. Nessas condições, é óbvio que a migração de um cátion dentro ou fora do vidro acarretará uma deficiência ou um excesso de carga na camada interfacial hidratada. O potencial interfacial surge dessa repartição assimétrica das cargas.

No equilíbrio, a diferença entre o potencial elétrico nas duas fases compensa exatamente a diferença de atividade termodinâmica dos cátions.

Aplicando a relação (5.2) para a fase 1 e o vidro supondo o intercâmbio de um só cátion univalente i , vem que:

$$\begin{aligned}\hat{\mu}_{i,1} - \bar{\mu}_{i,1} &= 0 \\ (\mu_{i,1}^0 - \bar{\mu}_{i,1}^0) + F(\psi_1 - \bar{\psi}_1) + RT \ln \frac{a_{i,1}}{\bar{a}_{i,1}} &= 0 \\ (\psi_1 - \bar{\psi}_1) &= - \frac{(\mu_{i,1}^0 - \bar{\mu}_{i,1}^0)}{F} - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{i,1}}{\bar{a}_{i,1}}\end{aligned}\quad (5.4)$$

Nota: As grandezas indicadas com uma barra (Ex: $\bar{a}_i$), são relativas à fase sólida (vidro) e o índice 1 (Ex: $a_{i,1}$) é relativo ao lado 1 da interfase solução 1/vidro/solução 2.

Uma relação parecida vale para a interfase 2:

$$(\psi_2 - \bar{\psi}_2) = - \frac{(\mu_{i,2}^0 - \bar{\mu}_{i,2}^0)}{F} - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{i,2}}{\bar{a}_{i,2}}\quad (5.5)$$

A diferença de potencial devido às duas interfases é dada por:

$$V_{\text{interf.}} = (\psi_2 - \bar{\psi}_2) - (\psi_1 - \bar{\psi}_1) = -\frac{1}{F}(\mu_{i,2}^0 - \bar{\mu}_{i,2}^0) + \frac{1}{F}(\mu_{i,1}^0 - \bar{\mu}_{i,1}^0) \\ + \frac{RT}{F} \left(\ln \frac{\bar{a}_{i,2}}{a_{i,2}} + \ln \frac{a_{i,1}}{\bar{a}_{i,1}} \right) \quad (5.6)$$

Notando que $\bar{a}_{i,1} = \bar{a}_{i,2}$ e $\bar{\mu}_{i,1}^0 = \bar{\mu}_{i,2}^0$ para um vidro homogêneo; $\mu_{i,1}^0 = \mu_{i,2}^0$ se o solvente 1 for idêntico ao solvente 2; e nas mesmas condições de temperatura e pressão para as duas soluções:

$$V_{\text{interf.}} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{i,1}}{a_{i,2}} \quad (5.7)$$

A relação (5.7) mostra que o potencial interfacial é uma medida direta da razão das atividades termodinâmicas nas soluções 1 e 2.

Se tiver dois cátions i e j intercambiáveis na altura da interfase solução/vidro é preciso considerar o equilíbrio:

onde: $\bar{i}$ = cátion inicialmente no vidro

$\bar{j}$ = cátion inicialmente na solução

O estado de equilíbrio dessa reação de troca é expresso pela lei de ação das massas:

$$\frac{a_i \cdot \bar{a}_j}{\bar{a}_i \cdot a_j} = K \quad (5.9)$$

Onde a_i , a_j , $\bar{a}_i$, $\bar{a}_j$ são as afinidades em solução e no vidro, res-

pectivamente. K é a constante de troca e depende essencialmente da composição do vidro e acessoriamente das variáveis T e P .

Usando (5.9) junto com o fato que no vidro a soma das atividades dos cátions intercambiáveis é constante: $\bar{a}_0 = \bar{a}_i + \bar{a}_j$, vem que:

$$\frac{a_i}{\bar{a}_i} = \frac{a_i + Ka_j}{\bar{a}_i + \bar{a}_j} \quad (5.10)$$

Aplicando essa relação nas duas interfases 1 e 2 e usando (5.6):

$$V_{\text{int.}} = \frac{RT}{F} \left(\ln \frac{a_{i,1} + Ka_{j,1}}{a_{i,2} + Ka_{j,2}} - \ln \frac{\bar{a}_{i,1} + \bar{a}_{j,2}}{\bar{a}_{i,2} + \bar{a}_{j,2}} \right)$$

Como geralmente a soma das atividades dos cátions no vidro é igual nos dois lados da membrana:

$$V_{\text{interf.}} = \psi_2 - \psi_1 = \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{a_{i,1} + Ka_{j,1}}{a_{i,2} + Ka_{j,2}} \right) \quad (5.11)$$

Comentários sobre a Equação (5.11)

A fase 2 sendo fixa, o denominador de (5.11) é constante para T e P constante. Além disso, se $i = H^+$ e $j = Na^+$ (caso típico, frequentemente encontrado na prática), a equação (5.11) se torna:

$$V_{\text{interf.}} = C^{\text{st}} + \frac{RT}{F} \ln (a_{H^+} + Ka_{Na^+}) \quad (5.12)$$

Considerando casos em que:

$$1) \quad a_{H^+} \gg K_{a_{Na^+}}$$

$$V_{interf.} = C^{st} + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} \quad (5.13)$$

O eletrodo responderá idealmente ao cátion H^+ .

$$2) \quad a_{H^+} \ll K_{a_{Na^+}}$$

$$V_{interf.} = C^{st} + \frac{RT}{F} \ln a_{Na^+} \quad (5.14)$$

O eletrodo responderá idealmente ao Na^+ .

3) Para valores de a_{H^+} e $K_{a_{Na^+}}$ intermediários, o desvio do eletrodo de pH em relação ao eletrodo de hidrogênio (considerado como ideal) é dado por:

$$\Delta V = \frac{RT}{F} \ln \frac{(a_{H^+} + K_{a_{Na^+}})}{a_{H^+}} = \frac{RT}{F} \ln \left(1 + \frac{K_{a_{Na^+}}}{a_{H^+}} \right)$$

onde: ΔV representa o erro cometido numa determinação de pH (para valores crescentes do pH). Esse erro depende somente da razão das atividades H^+ e Na^+ . Todas essas previsões são experimentalmente comprovadas.

A constante K é claramente o parâmetro característico dos vidros desde que ela determina não somente a função, mas também a especificidade dessa função.

5.1.1.4. Cálculo do Potencial de Difusão

Para os vidros sensíveis à cátions, o esqueleto básico é constituído de óxido de silício (SiO_2), no qual o átomo de silício

é tetracoordenado, mas as unidades tetraédricas são arrumadas de maneira desordenada. A maior parte dos átomos de oxigênio une dois átomos de silício e, conseqüentemente, são saturados. O restante dos átomos de oxigênio é coordenado a um só átomo de silício, sendo a valência excedente saturada por um átomo de metal alcalino (Figura 5.1).

FIGURA 5.1 - Representação esquemática de (a) um sítio normal da estrutura silicatada; (b) um sítio produzido com a introdução de um óxido trivalente.

Quando um óxido trivalente é introduzido nessa estrutura, como por exemplo o óxido de alumínio (Al_2O_3), ele entra como nos alumino-silicatos cristalinos, quer dizer, como grupo (AlO_4) negativo. Isto só é possível se um átomo de metal alcalino for incorporado junto com um átomo de alumínio ou, um átomo bivalente (Ca, Ba, ...), junto com dois átomos de alumínio Figura 5.1.(b).

Seja como for, devido aos oxigênios não saturados ou aos grupos $(AlO_4)^-$, existem sítios negativos na estrutura do vidro. Desde que a proporção dos óxidos do Grupo II é sempre fraca nos vidros sensíveis a cátions (por causa da resistência elétrica), a maioria dos sítios negativos é ocupada por cátions de metais alcalinos que podem se deslocar mais ou menos facilmente na estrutura, dependendo da energia de ativação de cada um.

Nessa matriz imóvel de grupos negativos com cátions móveis a eles associados, consideremos agora a difusão de um cátion univalente. Geralmente, o cátion que entra não terá a mesma mobilidade do que o cátion da matriz. Nessas condições há, com o progresso da difusão, a criação de cargas elétricas. No entanto, acompanhando a carga, um gradiente de potencial elétrico (um campo elétrico) produzido pela diferença de mobilidade dos cátions é rapidamente elaborado. Esse gradiente, oposto ao movimento dos cátions rápidos, tende a desacelerar os mesmos e a acelerar os cátions lentos e muito rapidamente o processo chega a um estado de equilíbrio.

A expressão do potencial de difusão resulta da integração de uma equação de fluxo, denominada equação de NERNST—PLANCK, que é fundamental em qualquer teoria de transporte através de membranas em geral. Uma dedução simples é feita a seguir.

Seja um meio viscoso e um íon univalente i . A velocidade de transporte do íon i é proporcional à força que atua sobre ele:

$$v_i = u_i f_i$$

Onde U_i é a mobilidade do íon i . No presente caso, U_i é a mobilidade de difusão (em $\text{mol.cm}^2.\text{seg}^{-1}.\text{joule}^{-1}$).

O ponto básico consiste em admitir que no caso de um transporte iônico devido a difusão, a força motriz atuando sobre o íon é o gradiente do potencial eletroquímico.

$$f_i = -\text{Grad } \hat{\mu}_i \quad [\hat{\mu}_i \text{ dado em (5.3)}]$$

O fluxo do íon i vale:

$$J_i = C_i v_i = -C_i U_i \cdot \text{Grad } \hat{\mu}_i$$

onde C_i é a concentração do cátion i .

Usando (5.3) e supondo um deslocamento segundo uma direção x :

$$\begin{aligned} J_i &= -C_i U_i \left[RT \frac{d \ln a_i}{dx} + F \frac{d \psi}{dx} \right] \\ &= -C_i U_i \left[\frac{RT}{C_i} \frac{d C_i}{dx} + RT \frac{d \ln \gamma_i}{dx} + F \frac{d \psi}{dx} \right] \end{aligned} \quad (5.15)$$

No caso de um processo de interdifusão de dois cátions univalentes i e j no vidro, ambos são caracterizados por uma equação do tipo (5.15).

Todavia, a condição de eletroneutralidade implica que

$$J_i = - J_j \quad (5.16)$$

Como o número de grupos aniônicos é constante no vidro, temos:

$$\frac{d\bar{C}_i}{dx} = - \frac{d\bar{C}_j}{dx} \quad (5.17)$$

Além do mais, podemos admitir que o coeficiente de atividade γ dos cátions i e j não depende do deslocamento na direção considerada, e portanto,

$$\frac{d \ln \bar{\gamma}_i}{dx} = \frac{d \ln \bar{\gamma}_j}{dx} = 0 \quad (5.18)$$

Das condições (5.16), (5.17) e (5.18), e aplicando a equação (5.15), vem:

$$\begin{aligned} -\bar{U}_i RT \frac{d\bar{C}_i}{dx} - \bar{C}_i \bar{U}_i F \frac{d\bar{\psi}}{dx} &= -\bar{U}_j RT \frac{d\bar{C}_i}{dx} + \bar{C}_j \bar{U}_j F \frac{d\bar{\psi}}{dx} \\ \frac{d\bar{\psi}}{dx} &= \frac{RT}{F} \frac{d\bar{C}_i}{dx} \left[\frac{\bar{U}_j - \bar{U}_i}{\bar{C}_i \bar{U}_i + \bar{C}_j \bar{U}_j} \right] \end{aligned} \quad (5.19)$$

Integrando o gradiente de potencial sobre o interior da membrana, a expressão para o potencial de difusão (V_D) se torna:

$$V_D = \int_1^2 d\bar{\psi} = \frac{RT}{F} \int_{\bar{C}_{i(1)}}^{\bar{C}_{i(2)}} \frac{\bar{U}_j - \bar{U}_i}{\bar{C}_i \bar{U}_i + \bar{C}_j \bar{U}_j} d\bar{C}_i \quad (5.20)$$

Onde $\bar{C}_{i(1)}$ e $\bar{C}_{i(2)}$ são as concentrações do cátion i nas duas interfaces 1 e 2, imediatamente dentro do vidro.

A integral é independente da relação $\bar{C}_i$ como função de x , mesmo se $\bar{U}_i$ e $\bar{U}_j$ fossem funções de $\bar{C}_i$. Isto significa que o potencial de difusão V_D depende somente das concentrações $\bar{C}_{i(1)}$ e $\bar{C}_{i(2)}$ e não do perfil do gradiente de concentração.

Se $\bar{U}_i$ e $\bar{U}_j$ são independentes de $\bar{C}_i$, e desde que a concentração dos cátions no vidro, longe da superfície, (parte interna não afetada), pode tomar a forma $C_o = \bar{C}_i + \bar{C}_j$, vem para V_D :

$$V_D = \int_1^2 d\psi = \frac{RT}{F} \left[\int_{\bar{C}_i(1)}^{C_o} \frac{\bar{U}_j - \bar{U}_i}{\bar{C}_i \bar{U}_i + (\bar{C}_o - \bar{C}_i) \bar{U}_j} d\bar{C}_i + \right. \\ \left. + \int_{C_o}^{C_i(2)} \frac{\bar{U}_j - \bar{U}_i}{\bar{C}_i \bar{U}_i + (\bar{C}_o - \bar{C}_i) \bar{U}_j} d\bar{C}_i \right]$$

$$V_D = \frac{RT}{F} \ln \frac{\bar{C}_i(1) \bar{U}_i + \bar{C}_j(1) \bar{U}_j}{\bar{C}_i(2) \bar{U}_i + \bar{C}_j(2) \bar{U}_j} \quad (5.21)$$

Em primeira aproximação, as atividades termodinâmicas podem ser consideradas iguais às concentrações para as espécies na fase vítrea,

$$\bar{a}_i = \bar{C}_i ; \bar{a}_j = \bar{C}_j$$

o que significa que os coeficientes de atividades $\bar{\gamma}_i$ e $\bar{\gamma}_j$ são independentes do grau de substituição de um tipo de íon por outro. Com esta condição, e usando a constante de troca definida em (5.9), o potencial de difusão pode ser relacionado com as concentrações iônicas nas soluções externas 1 e 2, visto que:

$$K = \frac{a_i}{a_j} \cdot \frac{\bar{a}_j}{\bar{a}_i} = \frac{a_i (C_o - \bar{C}_i)}{a_j \bar{C}_i}$$

ou, $\bar{a}_i = \bar{C}_i = \frac{a_i C_o}{K a_j + a_i} \quad (5.22)$

Substituindo (5.22) em (5.21) chega-se a:

$$V_D = \frac{RT}{F} \left[\ln \frac{a_{i,1} + K(U_j/U_i)a_{j,1}}{a_{i,2} + K(U_j/U_i)a_{j,2}} - \ln \frac{a_{i,1} + Ka_{j,1}}{a_{i,2} + Ka_{j,2}} \right] \quad (5.23)$$

O potencial total da membrana, incluindo o potencial interfacial (5.11) e o potencial de difusão (5.23), é dado por:

$$V_o = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{i,1} + K(U_j/U_i) a_{j,1}}{a_{i,2} + K(U_j/U_i) a_{j,2}} \quad (5.24)$$

Como já foi dito no subitem 5.1.1.2 deste capítulo, a solução 2 constitui geralmente o lado interno e permanece constante durante o tempo de vida útil do eletrodo. A equação (5.24) então se torna:

$$V_o = C^{st} + \frac{RT}{F} \ln \left(a_i + K_{ij} \frac{U_j}{U_i} a_j \right) \quad (5.25)$$

Esta equação descreve completamente o potencial de um eletrodo de vidro mergulhado numa solução contendo dois íons i e j, capazes de competir tanto nos processos de adsorção na superfície do vidro quanto nos processos de difusão em seu interior. No que diz respeito ao potencial de difusão V_D , não há dependência temporal mas sim com as concentrações superficiais. Portanto, uma vez estabelecido o equilíbrio entre a solução e a superfície do vidro, o potencial de difusão é fixado, não variando mais com o tempo, independente do perfil de concentração dos cátions que se difundem no vidro. O potencial mudará com o tempo somente se houver modificações temporais ou espaciais na própria estrutura do vidro,

acarretando variações nas mobilidades U_i e U_j .

Para que o eletrodo seja de maior utilidade prática, é desejável, examinando (5.25), que a_i ou $K_{ij} \frac{U_j}{a_i} a_j$ alternadamente sejam desprezíveis, de modo que o potencial seja dado por:

$$V_o = C^{st} + \frac{RT}{F} \ln a_i \quad (5.26)$$

ou então,

$$V_o = C^{st} + \frac{RT}{F} \ln K_{ij} \frac{U_j}{U_i} + \frac{RT}{F} \ln a_j = C^{st} + \frac{RT}{F} \ln a_j$$

5.1.1. . Conclusão

A dedução do potencial interfacial que resulta do intercâmbio iônico entre duas fases é baseada nas equações da termodinâmica de equilíbrio. Tais equações são válidas para vários sistemas e dificilmente podem ser suspeitas. O mecanismo descrito para explicar o potencial interfacial vidro/solução é bem próximo daquele que descreve a pressão osmótica nas soluções coloidais inorgânicas ou em macromoléculas orgânicas separadas por membranas semi-permeáveis [equilíbrio de Donan (42)] e tal mecanismo foi verificado experimentalmente.

Para os processos de difusão no vidro, visto a grande complexidade da estrutura, os mecanismos de transporte não apresentam o mesmo caráter indiscutível que as equações da termodinâmica, embora existam muitas evidências experimentais dos processos descritos.

O potencial total do eletrodo resulta do efeito conjugado de um potencial interfacial e de um potencial de difusão. Fica

claro, então, que a eficiência de um dado íon em determinar o potencial do eletrodo será uma função da sua mobilidade na fase vítrea e da força relativa com a qual esta fase o atrai.

No entanto, as situações descritas são aquelas para as quais todos os processos já alcançaram o estado de equilíbrio. No que diz respeito à cinética desses processos, os nossos conhecimentos estão ainda no nível das conjeturas. A falta de informações sobre as propriedades e evolução da camada hidratada, assim como a complexidade da estrutura e a alta resistência do eletrodo em si, constituem as razões principais dessa situação. As técnicas que usam pulsos e correntes alternadas devem ser aqui mencionadas como sendo muito valiosas na elucidação dos fenômenos transitórios e dos tempos de relaxação (43).

Desde as primeiras medidas sobre o potencial do eletrodo de vidro, efetuadas por Haber e Klemensiewicz em 1909, inúmeros mecanismos de funcionamento foram propostos antes de se chegar às concepções modernas, sucintamente expostas no presente capítulo. Paralelamente, os fatos acumulados constituem um volume considerável de dados experimentais, no entanto, uma tentativa de confrontação entre as primeiras e os segundos deixa uma inevitável impressão de incompatibilidade pelo menos parcial. Eis alguns exemplos que apóiam essa impressão:

(i) Nas composições vítreas usadas para eletrodos, o transporte de cargas na parte interna do vidro, pelo que poderia ser denominado vidro "seco", é inteiramente devido à condução do cátion metálico de menor carga (geralmente Li^+ ou Na^+) (44). Por

outro lado, das experiências baseadas no uso do trítio (44), resulta que o cátion H^+ não é transportado através da membrana de vidro, mesmo se existir uma diferença de voltagem importante entre o interior do bulbo e a solução. Todavia, o mesmo cátion H^+ é "preferido" 10^{12} vezes mais do que o cátion Na^+ pela camada hidratada (valor estimativo do fator $K \frac{H^+}{Na^+} \cdot \frac{U_{Na^+}}{U_{H^+}}$ para os vidros modernos: 10^{-15}).

A questão relevante, então, é como seria o mecanismo da transferência do sinal desde os cátions H^+ que se adsorvem ou difundem exclusivamente numa estrutura hidratada até os cátions transportadores Na^+ ou Li^+ exclusivamente presentes na parte interna, que manteria devidamente uma seletividade de 10^{-15} .

(ii) Na camada superficial hidratada do eletrodo ocorrem os processos de troca iônica e os processos de difusão. Tudo leva a atribuir a essa camada uma baixa resistência elétrica superficial, porém, experimentalmente, tal resistência é alta (45).

(iii) Foi mencionado no item 3. . . que o funcionamento do eletrodo de vidro não era afetado quando o líquido e o eletrodo de referência interna eram substituídos por um metal. O mercúrio foi utilizado com sucesso. Mais uma vez surge o problema de saber qual tipo de mecanismo invocar para poder acoplar a condução iônica no vidro com a condução de elétrons no metal.

Nossa opinião é que a idéia de uma teoria definitiva do eletrodo de vidro encarada sob o duplo aspecto dos processos transitórios e de equilíbrio, na qual os tempos de relaxação seriam calculáveis e decorrentes de um mecanismo elucidado, assim como to

mo todos os mecanismos interfaciais e de transporte, é somente viável para o futuro, uma vez superado o caráter inconciliável de certos fatos no contexto atual.

5.1.2. Materiais Sinterizados

5.1.2.1. Introdução

Os sensores de membrana cristalina desenvolvidos na parte experimental desse trabalho foram obtidos em condições de altas pressão e temperatura, na forma de pastilhas mecanicamente resistentes. Desde que o material constituinte das pastilhas é o resultado tanto de uma precipitação, como o de uma coprecipitação em fase aquosa de sulfeto puro, sulfeto-sulfeto ou sulfeto-halogeneto, o estado físico da pastilha é policristalino. Um exame dos diagramas de fase (46), junto com o fato que as pastilhas foram sinterizadas várias horas à temperaturas elevadas, permite supor que há formação provável de microcristais mistos.

5.1.2.2. Aspectos Termodinâmicos

FIGURA 5.3. Esquema do Sistema.

A própria estrutura do eletrodo, consistindo em um fio de prata (Figura 5.3.) em contato direto com uma junção sólida, que por sua vez está em contato direto com a membrana, sugere um comportamento análogo ao dos eletrodos denominados "eletrodos do segundo tipo".

No caso dos eletrodos obtidos por sinterização de sais de prata, a sensibilidade a um determinado cátion ou ânion é explicável pela reação de óxido-redução da prata:

Esta última pode ser vista como sendo o mecanismo regulador das atividades termodinâmicas do cátion Ag^+ na interfase membrana/solução de um lado, e na interfase membrana/junção sólida do outro lado. Com efeito, é possível supor que a reação de intercâmbio sólido/sólido ocorre na interfase membrana/junção sólida com a mesma facilidade que a reação reversível (5.27) ocorre na altura da interfase membrana/solução. Isso implicaria simplesmente que um sal em contato com o metal correspondente possuisse uma pequena quantidade do metal, na forma de cátions e de elétrons na banda de condução do sal (47). O equilíbrio eletroquímico, nesse caso, poderia ser rapidamente alcançado por transferência de elétrons entre o metal e o sal.

Nessas condições, o potencial do eletrodo é dado por:

$$E = E_{\text{o,Ag}} + \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{Ag}^+} \quad (5.28)$$

onde $E_{\text{o,Ag}}$ é o potencial padrão da prata.

No caso dos microcristais insolúveis constituídos por Ag_2S , AgCl , AgBr , AgI , seja X^- o ânion halogeneto. As atividades a_{Ag^+} e a_{X^-} obedecem a:

$$a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{X}^-} = K_{\text{AgX}} \quad (5.29)$$

onde K_{AgX} é o produto de solubilidade do halogeneto considerado.

Substituindo (5.29) em (5.28), vem que:

$$E = E_{\text{o,Ag}} + \frac{RT}{F} \ln K_{\text{AgX}} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{X}^-} \quad (5.30)$$

Levando em consideração que a 25 °C

$$\frac{RT}{F} \ln K_{\text{AgX}} = 59,1 \log_{10} K_{\text{AgX}} = -59,1 \text{ p}K_{\text{AgX}}$$

$$\text{e, } \frac{RT}{F} \ln a_{\text{X}^-} = 59,1 \log_{10} \text{X}^- = -59,1 \text{ pX}^-$$

a equação (5.30) pode ser escrita como

$$E = E_{\text{o,Ag}} - 59,1 \left[\text{p}K_{\text{AgX}} - \text{pX}^- \right] \quad (5.31)$$

As curvas de calibração dos três eletrodos sensíveis aos íons cloreto, brometo, e iodeto estão em excelente acordo com a equação (5.31) quando $\text{p}K_{\text{AgX}}$ toma, respectivamente, os valores:

$$\text{p}K_{\text{AgCl}} = 9,75; \quad \text{p}K_{\text{AgBr}} = 12,31; \quad \text{p}K_{\text{AgI}} = 16,06.$$

A tabela 5.1 ilustra a concordância entre os valores experimentais e os calculados com (5.31) para o potencial de um eletrodo, no caso, o eletrodo sensível aos íons iodeto (I^-), com o

valor $E_{o,Ag} = 799 \text{ mV}$, e os coeficientes de atividade calculados a partir da equação:

$$-\log_{10} \gamma_{I^-} = \frac{0,511 Z^2 \sqrt{\mu}}{(1 + \sqrt{\mu})}$$

onde γ_{I^-} = coeficiente de atividade do íon I^- ;

Z = valência do íon considerado;

$$\mu = \frac{1}{2} \sum_i c_i Z_i^2 \quad (c_i = \text{concentração de cada íon de valência } Z_i).$$

Os potenciais foram medidos com o eletrodo de referência

C_{I^-}	pI^-	$E_{\text{calc.}}$ mV	$E_{\text{observ.}}$ mV	ΔE calc.	ΔE observ.
10^{-1}	1.12	-281	-283	--	--
10^{-2}	2.05	-226	-229	55	54
10^{-3}	3.01	-169	-171	57	58
10^{-4}	4.01	-110	-112	59	59
10^{-5}	5.01	-51	-53	59	59
10^{-6}	6.01	+8	+2	59	55

TABELA 5.1

Observações: (i) Os valores de ΔE representam as diferenças de potenciais do eletrodo quando as respectivas concentrações variam de um fator 10.

(ii) Os valores experimentais dos potenciais foram obtidos com uma precisão de ± 1 mV e os erros volumétricos nas diluições sucessivas da solução 10^{-1} M/l em iodeto de potássio (KI) podem ser estimados a 1%, no mínimo.

(iii) Abaixo ou igual à concentração de 10^{-5} mol/l, a adsorção dos íons pelas próprias paredes do recipiente tornam os valores das concentrações ilusórios.

Para o eletrodo constituído somente de Ag_2S , o potencial é dado por:

$$E = E_{\text{O,Ag}} - \frac{59,16}{2} \left[pK_{\text{Ag}_2\text{S}} - pS^{--} \right] \quad (5.32)$$

A equação (5.32) representa uma reta de coeficiente angular igual a 29,6 mV/ pS^{--} ou -59,1 mV/ pAg^+ . Esta previsão é confirmada pela reta experimental obtida no capítulo III.

No caso dos eletrodos sensíveis aos cátions Cu^{++} , Pb^{++} e Cd^{++} , é preciso considerar os equilíbrios dos dois componentes da membrana. Para o eletrodo sensível aos íons cobre, por exemplo, consideramos

Com as condições:

$$(a) \ a_{Ag^+}^2 \cdot a_{S^{--}} = K_{Ag_2S}; \quad K_{Ag_2S} = 10^{-50}$$

$$(b) \ a_{Cu^{++}} \cdot a_{S^{--}} = K_{CuS}; \quad K_{CuS} = 10^{-36}$$

e resolvendo para a_{Ag^+} , vem que:

$$a_{Ag^+} = \left[\frac{K_{Ag_2S}}{K_{CuS}} a_{Cu^{++}} \right]^{1/2} = 10^{-7} \left[a_{Cu^{++}} \right]^{1/2} \quad (5.33)$$

Substituindo (5.33) em (5.28), chega-se a:

$$\begin{aligned} E &= C^{st} + \frac{RT}{2F} \log_{10} a_{Cu^{++}} \\ &= C^{st} - 29,6 \text{ pCu}^{++} \quad \text{a } 25^\circ \text{C} \end{aligned} \quad (5.34)$$

As equações (5.33) e (5.34) indicam que o eletrodo detecta indiretamente o cátion cobre, Cu^{++} , através da redução do cátion Ag^+ ; indicam também que para qualquer valor de atividade dos íons cobre, a atividade dos íons prata permanecerá muito baixa. Considerações semelhantes se aplicam aos eletrodos sensíveis aos íons chumbo, Pb^{++} , e cádmio, Cd^{++} .

Considerando somente os equilíbrios de dissolução dos sais da membrana, é possível prever a seletividade do eletrodo. Admitindo um igual acesso de todos os íons da solução aos sítios da membrana, a seletividade será determinada pela constante de equilíbrio da reação de troca. No caso de uma membrana constituída de cloreto de prata ($AgCl$), misturado ou não a uma matriz de Ag_2S insolúvel, que está numa solução contendo os íons cloreto, Cl^- , e brometo, Br^- , a reação de troca é:

$$e \quad K_{\text{Cl}^-/\text{Br}^-} = \frac{a_{\text{Cl}^-}}{a_{\text{Br}^-}} = \frac{K_{\text{AgCl}}}{K_{\text{AgBr}}} \approx 3,6 \cdot 10^2$$

Este valor, próximo daquele encontrado experimentalmente, indica que o eletrodo não é seletivo ao ânion Cl^- , em presença dos ânions Br^- .

Se é verdade que as equações dessa seção, baseadas nos conceitos da termodinâmica, dão uma justificativa satisfatória do comportamento do eletrodo no equilíbrio, elas não permitem entender os mecanismos atômicos responsáveis pelo estabelecimento do potencial interfacial e pela transmissão do sinal. Em particular, é muito difícil entender como os equilíbrios múltiplos na altura da membrana podem operar com uma velocidade suficiente para serem compatíveis com os tempos de resposta muito curtos observados. Além do mais, para algumas membranas (caso dos eletrodos sensíveis a Ag^+ , Cu^{++} , Pb^{++} , Cd^{++} , S^{--}), as concentrações calculadas classicamente pelos dados de solubilidade e de formação de complexos são tão baixas que menos de um íon por volume é capaz de satisfazer a relação estequiométrica. É claro, então, que o modelo termodinâmico de equilíbrio, mudo sobre os aspectos cinéticos, é inadequado para descrever a situação real.

5.1.2.3. Teoria da Distribuição do Potencial e da Resposta dos Eletrodos de Membrana Cristalina.

Essa teoria foi desenvolvida por R.P. Buck (48), e é baseada em muitos dos conceitos já encontrados nas teorias do eletrodo de vidro.

O sistema descrito consiste em:

Referência externa	Solução 1, que se estende negativamente a partir de $X=-L$	Membrana de espessura $2L$	Solução 2, que se estende positivamente a partir de $X=L$	Referência interna
--------------------	--	----------------------------	---	--------------------

FIGURA 5.4 - Distribuição dos potenciais nas interfaces, nas condições em que a corrente elétrica é igual a zero.

Desprezando os potenciais das junções, a única variável da cela considerada é o potencial da membrana:

$$\begin{aligned} \phi(L) - \phi(-L) &= [\phi(L) - \bar{\phi}(L)] + [\bar{\phi}(L) - \bar{\phi}(-L)] + [\bar{\phi}(-L) - \phi(-L)] \\ &= \Delta\phi(\text{interfacial em } L) + \Delta\bar{\phi}(\text{difusão}) + \Delta\phi(\text{interfacial em } -L) \end{aligned}$$

A teoria permite calcular os três termos indicados, supondo que os processos interfaciais de transferência iônica, sejam rápidos e reversíveis e que a corrente elétrica na membrana seja igual a zero.

Os potenciais interfaciais são calculados a partir da condição de igualdade dos potenciais eletroquímicos dos íons nas duas fases. O potencial interno de difusão é descrito pela equação de Nernst-Planck aplicada aos defeitos móveis na membrana.

Visto que o procedimento usado nos cálculos é bem próximo ao que se encontra no item 5.1.1.2, relativo ao eletrodo de vidro, só serão indicados aqui os resultados essenciais.

Para uma membrana constituída dos íons A^+ e B^- de valências $Z_+ = Z_- = Z$, em concentração C_+ e C_- , a expressão do potencial da membrana é dado por:

$$\Delta V = \phi(L) - \phi(-L)$$

$$= \frac{RT}{ZF} \ln \left[\frac{C_+ + (C_+^2 + 4K_{sp}/\gamma_{\pm}^2)^{1/2}}{C_+ + (C_+^2 + 4K_{sp}/\gamma_{\pm}^2)^{1/2}} \right] \frac{\gamma_+ \text{ em } -L}{\gamma_+ \text{ em } +L} \quad (*) \quad (5.36)$$

$$= \frac{RT}{ZF} \ln \left[\frac{C_- + (C_-^2 + 4K_{sp}/\gamma_{\pm}^2)^{1/2}}{C_- + (C_-^2 + 4K_{sp}/\gamma_{\pm}^2)^{1/2}} \right] \frac{\gamma_- \text{ em } L}{\gamma_+ \text{ em } L} \quad (**) \quad (5.37)$$

(*) para os íons A^+ ,

(**) para os íons B^- .

onde: K_{sp} = produto de solubilidade do composto AB;

γ_+, γ_- = coeficientes de atividade dos íons A^+ , B^- , respectivamente;

$\gamma_{\pm}$ = coeficiente de atividade médio de AB, $\gamma_{\pm} = (\gamma_+ \cdot \gamma_-)^{1/2}$.

Em (5.36), o numerador e o denominador do termo logarítmico representam as atividades do cátion A^+ de cada lado do sensor, quando o valor finito da solubilidade da membrana é levado em consideração.

$$\text{Quando } C^+ \gg \frac{2(K_{sp})^{1/2}}{\gamma_{\pm}}$$

a equação (5.36) é reduzida a

$$\Delta V = \frac{RT}{2F} \ln \frac{C_+ \gamma_+ \text{ em } - L}{C_+ \gamma_+ \text{ em } + L} \quad (5.38)$$

e desde que o potencial lado interno da membrana é geralmente constante, (5.38), torna-se:

$$\Delta V = \frac{RT}{2F} \ln a_{A^+} \quad (5.39)$$

A equação (5.39), formalmente análoga a (5.26) para os vidros, indica que para concentrações ou atividades do cátion A^+ , afastadas das concentrações limites dadas pela constante de solubilidade do material da membrana, o potencial do eletrodo varia linearmente com o logarítmo da atividade, ou da concentração do íon presente na solução.

Considerações análogas se aplicam a (5.37) para o ânion B^- .

A possibilidade de interferência na resposta potenciométrica é também considerada e dois tipos de mecanismos são reconhecidos:

(a) Se o cátion interferente formar com os cristais da membrana soluções sólidas miscíveis em quaisquer proporções, o tratamento quantitativo é similar à teoria dos potenciais bi-iônicos, (ver, por exemplo, página 471 da referência (49)). Nesse caso, para um eletrodo internamente invariante, o potencial é dado por:

$$\Delta V = \frac{RT}{F} \ln \left[a_1(-L) + K_{sel} a_2(-L) \right] \quad (5.40)$$

onde: a_1 é a atividade do íon (univalente) para o qual a membrana é sensível, a_2 a atividade do íon interferente (univalente) e K_{sel} a constante de seletividade.

A constante de seletividade é dada por:

$$K_{sel} = \frac{\bar{U}_2}{\bar{U}_1} \cdot \frac{\bar{\gamma}_1}{\bar{\gamma}_2} \quad (5.41)$$

onde: $\bar{U}_1$ e $\bar{U}_2$ são as mobilidades dos íons 1 e 2 na membrana, respectivamente, e $\bar{\gamma}_1$ e $\bar{\gamma}_2$ os coeficientes de atividade dos íons 1 e 2 na membrana, respectivamente.

(b) Se o cátion interferente reagir com os cristais da membrana formando compostos insolúveis e não miscíveis com o sensor, o tratamento é diferente. Nesse caso é preciso considerar as isotermas de adsorção mistas dos dois íons. O potencial, também nesse caso, é dado por uma expressão análoga a (5.40):

$$\Delta V = \frac{RT}{F} \ln \left[a_1(-L) + K_{sel} a_2(-L) \right] \quad (5.42)$$

Nessa expressão, K_{sel} é diferente de (5.41). O valor de K_{sel} , no caso específico de uma membrana de cloreto de prata, (AgCl), em presença dos íons Cl^- e dos íons interferentes I^- , é dado por:

$$K_{sel} = \frac{K_{sp}(AgCl) \bar{\gamma}_{Ag^+}(AgI)}{K_{sp}(AgI) \bar{\gamma}_{Ag^+}(AgCl)} \quad (5.43)$$

onde $K_{sp}(AgCl)$ e $K_{sp}(AgI)$ são as constantes de solubilidade dos sais respectivos e $\bar{\gamma}_{Ag^+}$ é o coeficiente de atividade do cátion prata nos sais respectivos.

Embora as condições de existência dessa teoria, uma troca iônica rápida e reversível na interfase solução/membrana, sejam altamente prováveis, não foram encontradas evidências experimentais que o apóie, para muitos dos sólidos empregados em membranas. Todavia, devem ser assinaladas as experiências de Pungor, usando métodos radioquímicos, para estudar o intercâmbio dos íons iodeto com cristais de iodeto de prata (16). Segundo Pungor, tal intercâmbio é rápido.

Como no caso dos vidros, a cinética do estabelecimento do potencial não é conhecida.

5.2. Eletrodos de Membrana Líquida

5.2.1. Introdução

O eletrodo sensível aos íons cálcio, Ca^{++} , descrito no item 4.1.3. é constituído de um trocador iônico líquido (sal de cálcio do ácido didecilsfosfórico numa solução de dioctilfenilfosfo

nato), e constitui um eletrodo de membrana típico. A teoria dos fenômenos elétricos associados aos processos de transporte nos trocadores iônicos líquidos foi desenvolvida por J. Sandblom, G. Eisenman e J.L. Walker (50,51).

5.2.2. Descrição do Sistema

FIGURA 5.5 - Diagrama do Sistema.

Uma membrana constituída de um trocador iônico (em solução num solvente) separa duas soluções aquosas indicadas por ' e '' nas quais existem os potenciais elétricos ψ' e ψ'' . O sistema é isotérmico.

A membrana contém um trocador iônico IS em equilíbrio químico com as formas dissociadas I^+ e S^- conforme a reação:

As três formas I^+ , S^- e IS são móveis na membrana suposta isotrópica.

Supõe-se que o trocador na forma não dissociada IS, e os "sítios" S⁻ são completamente refletidos nas fronteiras 0 e d.

Os contra-íons I⁺, univalentes, são livres de cruzar as fronteiras em 0 e d.

As soluções externas ' e " contém qualquer número de co-íons X⁻, supostos completamente excluídos da membrana.

5.2.3. Relações Essenciais Usadas

O transporte iônico na membrana é descrito a partir das equações de fluxo (equações de Nernst-Planck):

$$J_i^* = J_i + J_{is}$$

$$J_s^* = J_s + \sum_i J_{is}$$

onde: J_i^* e J_s^* são os fluxos totais dos contra-íons e dos sítios;

J_i , J_s os fluxos das formas dissociadas;

J_{is} , o fluxo do trocador não-dissociado.

Considerando somente a direção x:

$$J_i = -U_i C_i \frac{\partial}{\partial x} (RT \ln C_i + Z_i F \psi)$$

$$J_s = -U_s C_s \frac{\partial}{\partial x} (RT \ln C_s + Z_s F \psi)$$

$$J_{is} = -U_{is} C_{is} \frac{\partial}{\partial x} (RT \ln C_{is})$$

Onde o significado das grandezas foi dado para a equação completamente análoga (5.15).

Aplicando a lei de conservação da massa, vem:

$$\begin{aligned} \operatorname{div} J_i^* &= \frac{\partial J_i^*}{\partial x} = \frac{\partial C_i^*}{\partial t} \\ \operatorname{div} J_s^* &= \frac{\partial J_s^*}{\partial x} = \frac{\partial C_s^*}{\partial t} \end{aligned}$$

onde: $C_i^* = C_i + C_{is}$ (concentração total de contra-íons);

$C_s^* = C_s + \sum_i C_{is}$ (concentração total de sítios).

As condições de contorno para os contra-íons resultam da continuidade dos potenciais eletroquímicos, já definidos em (5.3):

$$\bar{\mu}_i(0) = \hat{\mu}_i'$$

$$\bar{\mu}_i(d) = \hat{\mu}_i''$$

Lembramos novamente que a barra é relativa a uma grandeza da membrana.

As condições de contorno para os sítios resultam da hipótese de reflexão total sobre os limites da membrana

$$\frac{1}{d} \int_0^d C_s^* dx = \bar{C}_s^*$$

$$\text{com } J_s^* = 0$$

5.2.4. Resultados e Discussão

Com as relações anteriores chega-se facilmente à expressão do potencial de um eletrodo cuja membrana é constituída de um trocador iônico líquido (com contra-íons i de valência Z_i):

$$V = \frac{RT}{Z_i F} \ln \left[\frac{\sum_i U_i k_i a_i'}{\sum_i U_i k_i a_i''} - \int_1 - \int_2 \right] \quad (5.44)$$

onde: a_i' , a_i'' são as atividades dos contra-íons i nas soluções '
e'', de cada lado da membrana;

u_i a mobilidade dos contra-íons na membrana;

k_i uma constante característica do contra-íon, da membrana e da solução, que é dada por:

$$k_i = \exp \frac{(\mu_i^0 - \bar{\mu}_i^0)}{RT}$$

A equação (5.44) contém duas integrais, $\int_1$ e $\int_2$, calculadas entre os limites $x = d$ da membrana e dependendo das características do trocador iônico considerado.

$$\int_1 = \int_0^d t dx \ln \frac{\sum_i \frac{U_{is}}{K_i} C_i}{\sum_i C_i U_i} \quad (5.45)$$

onde d é a espessura da membrana, e t um parâmetro cujo valor é dado por:

$$t = \frac{U_s C_s}{\left(\frac{U_s C_s}{\sum_i U_{is} C_{is}} + 1 \right) \sum_i U_i C_i + U_s C_s}$$

$$\int_2 = \int_0^d \frac{\frac{U_s J_s^*}{RT}}{\left(U_s + \sum_i \frac{U_{is}}{K_i} C_i \right) \sum_i U_i C_i + U_s C_s \sum_i \frac{U_{is}}{K_i} C_i} dx \quad (5.46)$$

Lembramos que os sub-índices i , s , is se referem aos contra-íons, sítios e pares não-dissociados, respectivamente.

5.2.5. Análise dos Resultados

Segundo a equação (5.44), o potencial de uma membrana líquida é constituído de três termos: o primeiro depende somente das propriedades dos contra-íons e os dois outros dependem das propriedades da membrana e da distribuição dos sítios.

Mesmo se essa equação descrevesse corretamente o potencial de um eletrodo de membrana líquida mergulhada numa solução real, contendo vários contra-íons e co-íons, ela apresentaria uma utilidade prática duvidosa. A razão disso é que a sua resolução implica o conhecimento das grandezas U_i , U_{is} , K_i , C_i para todos os contra-íons i na membrana, assim como U_s e J_s^* , o que parece proibitivo.

O estudo de maior interesse é o de dois casos limites determinados pelo estado físico do trocador iônico na membrana:

(i) A mobilidade dos sítios é desprezível em relação à mobilidade dos contra-íons i . Se $U_s = 0$, é claro que $t = 0$ e $J_s^* = 0$. As duas integrais (5.45) e (5.46) tornam-se então nulas e (5.44) se reduz ao primeiro termo.

Resolvendo o primeiro termo de (5.44) para somente dois contra-íons 1 e 2, de valência $z_1 = z_2 = Z$ e levando em conta o fato que as condições do lado interno (a fase ") são constantes para um eletrodo de membrana, vem que:

$$V = \frac{RT}{2F} \ln \left(a_1' + \frac{U_2 k_2}{U_1 k_1} a_2' \right) \quad (5.47)$$

A equação (5.47) é similar a (5.25), correspondendo a um trocador iônico sólido (vidro) no qual os sítios estão espacialmente fixados. Poderia ser mostrado que a razão $\frac{k_2}{k_1}$, que aparece em (5.47) e que é por definição, a razão dos coeficientes de distribuição dos contra-íons no solvente (para uma diluição infinita), é formalmente igual ao coeficiente K_{ij} da equação (5.25).

(ii) A dissociação do trocador iônico é completa. Nesse caso, desde que $t = 0$, implica em $\phi_1 = 0$. Logo que o sistema alcance o equilíbrio, $J_S^* = 0$ e $\phi_2 = 0$. A equação (5.44) se reduz novamente ao seu primeiro termo, quando o sistema está em equilíbrio.

A conclusão desta breve análise é que há uma analogia pronunciada entre o comportamento dos eletrodos de membrana líquida e os de vidro e que todas as novas propriedades apresentadas pelos primeiros são fisicamente expressidas pelas integrais ϕ_1 e ϕ_2 .

5.3. Eletrodos Sensíveis a Gases

Uma representação esquematizada dos elementos essenciais de um eletrodo sensível a gases é dada na Figura 5.6.

FIGURA 5.6 - Esquema dos elementos essenciais de um eletrodo sensível a gases.

A membrana semi-permeável (2) constitui uma barreira para a solução (1), não somente para o solvente mas também para as substâncias ionizadas nele contidas. Somente um gás, dissolvido na solução (1), pode se difundir nos poros da membrana, ingressar na solução eletrolítica (3), e participar de um equilíbrio envolvendo um determinado tipo de íon que, por sua vez, é detectado pelo sensor (4).

Exemplificando com um caso específico, o do eletrodo sensível a CO_2 , a membrana é uma película delgada de teflon, a solução eletrolítica é uma solução de bicarbonato de sódio e o sensor é um eletrodo de vidro sensível à atividade do cátion H^+ produzido na reação:

Aplicando a lei de ação das massas e resolvendo para H^+ , vem que:

$$[\text{H}^+] = K \frac{[\text{CO}_2][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{HCO}_3^-]} \quad (5.49)$$

onde K é a primeira constante de dissociação de H_2CO_3 ; $[\text{HCO}_3^-]$ é a concentração do íon bicarbonato, mantida constante através do uso de uma solução de bicarbonato relativamente concentrada. Dessa forma, é claro que os poucos íons (HCO_3^-), produzidos por (5.48), praticamente não alterarão a alta concentração inicial do mesmo.

Será considerada válida a relação

$$[\text{HCO}_3^-] = C^{\text{st}} \quad (5.50)$$

Com essa condição e substituindo (5.49) na equação do eletrodo de vidro (5.26), chega-se a:

$$E = C^{st} + \frac{RT}{F} \ln [CO_2] \quad (5.51)$$

Segundo (5.51), o potencial do eletrodo varia linearmente com o logarítmo da concentração do gás carbônico. Essa conclusão constitui somente uma primeira aproximação porque, na realidade, a estrutura da relação (5.49) é bem mais complicada quando se leva em consideração a dissociação da água, a segunda dissociação do íon bicarbonato e a condição de eletro-neutralidade da solução.

A partir do modelo simples representado na Figura (5.6) é possível calcular também o tempo de resposta do eletrodo.

Seja S a área do eletrodo; E , a espessura da membrana semi-permeável; e , a espessura da solução eletrolítica; D o coeficiente de difusão do gás na membrana; e k , o coeficiente de partição da membrana para o gás CO_2 .

A concentração do gás na entrada da membrana, a qualquer momento, é dada por:

$$\bar{C} = kC$$

onde C é a concentração do gás na solução (1).

Consideremos o sistema em equilíbrio: as concentrações do gás em (1), (2) e (3) são, respectivamente, C_0 , $\bar{C}_0 = kC_0$ e C_0 . A $t = 0$, a concentração C_0 da solução (1) é rapidamente modificada ao valor C_1 (com $C_1 > C_0$). Ao entrar na membrana, o gás se encontra

a uma concentração dada por:

$$C_1 = kC_1$$

e a partir deste instante, um gradiente de difusão existe na membrana e, conseqüentemente, um fluxo descrito por:

$$J = -D \frac{d\bar{C}}{dx}$$

Supondo a membrana homogênea, o fluxo total que atravessa a área S é dado por:

$$J_T = -SD \frac{d\bar{C}}{dx} = -SD \frac{\Delta\bar{C}}{\Delta x} = -\frac{SDk}{E} (C_1 - C) \quad (5.52)$$

A lei da conservação da massa aplicada à interface membrana (2)/solução eletrolítica (3) leva a:

$$\text{Fluxo} = \frac{dc}{dt}$$

e, para a área total S:

$$J = Se \frac{dC_T}{dt} \quad (5.53)$$

Notando que:

$$C_T = C + C_i$$

onde C_T é a concentração total de gás CO_2 na solução (3); C é a concentração de gás livre; e C_i é a concentração de gás que existe na forma ionizada (HCO_3^-).

$$\frac{dC_T}{dt} = \frac{dC_T}{dC} \frac{dC}{dt} = \left[1 + \frac{dC_i}{dC} \right] \frac{dC}{dt} \quad (5.54)$$

Substituindo (5.52) e (5.54) em (5.53), vem que:

$$- \frac{SDk}{E} (C_1 - C) = Se \left[1 + \frac{dC_i}{dC} \right] \frac{dC}{dt}$$

ou,

$$dt = \frac{Ee}{Dk} \left(1 + \frac{dC_i}{dC} \right) \frac{dC}{C_1 - C} \quad (5.55)$$

Em virtude de (5.50) vem, em primeira aproximação:

$$\frac{dC_i}{dC} = 0 \quad (5.56)$$

$$\text{Seja } \alpha = \frac{C_1 - C}{C_1} \quad (5.57)$$

Onde α é um parâmetro que indica o alcance fracionário do equilíbrio.

Com (5.56) e (5.57), (5.55), torna-se:

$$dt = - \frac{Ec}{kD} \frac{d \ln \alpha}{d \alpha}$$

Integrando essa relação entre os limites,

$$\alpha = \frac{C_1 - C_0}{C_1} \text{ a } t = 0 \quad \text{e } \alpha = \frac{C_1 - C}{C_1} \text{ a } t, \text{ vem que:}$$

$$t = \frac{Ec}{kD} \ln \frac{C_1 - C_0}{C_1} \quad (5.58)$$

A relação (5.58) mostra que:

(i) O tempo de resposta dos eletrodos sensíveis a gases depende da geometria e propriedades particulares da membrana semi-permeável e da solução eletrolítica.

(ii) Um efeito observado com vários tipos de eletrodos e particularmente marcado para os eletrodos sensíveis a gases, consiste em que o tempo de resposta do eletrodo depende consideravelmente da direção da mudança de concentração. Por exemplo, quando o eletrodo passa de uma solução de baixo teor em CO_2 para uma de teor elevado, o tempo de resposta é muito mais curto que no sentido oposto. A equação (5.58) permite confirmar qualitativamente essa precisão, pois: para uma mudança de C_0 a C_1 , com $C_1 \gg C_0$, temos que $C_1 - C_0 \approx C_1$, e o tempo para alcançar 99% do equilíbrio ($\alpha = 0,01$) independe da grandeza do intervalo $C_1 - C_0$. No entanto, para uma mudança de C_0 a C_1 com $C_0 \gg C_1$, temos que $C_1 - C_0 \approx C_0$, e o tempo t dependerá da razão $\frac{C_0}{C_1}$.

TRABALHOS SUGERIDOS COMO CONTINUAÇÃO DA PRESENTE TESE:

- (1) Investigações sobre micro-sensores que em princípio poderiam alcançar dimensões típicas da ordem de 1 a 10 micrometros.
- (2) Investigações para o desenvolvimento de multisensores para monitoramento contínuo.
- (3) Desenvolvimento e pesquisa sobre sensores de Ni^{++} , Co^{++} , Mn^{++} , Fe^{+++} , Cr^{+++} .
- (4) Adaptação dos sistemas desenvolvidos na presente tese para uso em monitoramento contínuo durante fenômenos biofísicos, cirurgias, processos de detecção de poluentes e similares.
- (5) Estudos teóricos sobre mecanismos de resposta de membranas, usando teorias termodinâmicas ou estatísticas do processo de transporte.

BIBLIOGRAFIA

- (1) Nuova Elettrónica, Ano 6º, 34, 1975 (citado por Antenna).
- (2) DOLE, M. - J.Am.Chem.Soc., 54, 3095 (1932).
- (3) PERLEY, G.A. - Anal.Chem., 21, 394 (1949).
- (4) SCHOLZE, H. - a. Class.Ind., 6, 306 (1959).
b. Clastech.Ber., 32, 81 (1959).
c. Clastech.Ber., 35, 278 (1962).
- (5) MOOR, H. and MACMILLAN, R.W. - J.Soc.Glass Technol., 40, 193 (1956).
- (6) IVANOV, A. and EVSTROP'EV, K. - Dokl.Akad.Nank SSSR, 145, 797 (1962).
- (7) HUBBARD, D. - J.Res.Natl.Bur.Std., 49, 267 (1952).
- (8) SHULTZ, M.M. - Vestn.Leningr. Univ., Ser.Fiz.Khim., 4, 104, (1963).
- (9) TENDELOO, H.J.C., MANS, A.E., KATEMAN, I. - Rec.Trav.Chim., 81, 505 (1962).
- (10) NICOLSKY, B.P., SHULTZ, M.M. and BELIJUSTIN, A.A. - Dokl.Akad. Nauk SSSR, 144, 844 (1962).
- (11) EISENMAN, G. Biophys. J., 2(2), Part 2, Suppl., 259, (1962).
- (12) MAC INNES, D.A. and DOLE, M. - J.Am.Chem.Soc., 52, 29 (1930).
- (13) ECKFELDT and PERLEY - Citado por BATES, R.G., Determination of pH, Theory and Practice. John Wiley and Sons, New York, 1964.
- (14) TRUMAN, S. and KENNETH, S. - Anal.Chem., 39, 70 (1967).
- (15) FRANT, M.S. and ROSS, J.W. - Science, 154, 1553 (1966).

- (16) PUNGOR, E. - Anal.Chem., 39, 13, (1967).
- (17) CZABAN, J.D. and RECHNITZ, G.A. - Anal.Chem., 45, 471 (1973).
- (18) RUZICKA, J. and LAMM, C.G. - Anal.Chim.Acta, 54 (1971).
- (19) RUZICKA, J. LAMM, C.G. and TJELL, J. - Anal.Chem.Acta, 62, (1972).
- (20) RECHNITZ, G.A., KRESZ, M.R., ZAMOCHNICK, S.B. - Anal.Chem., 38, 973 (1966).
- (21) RECHNITZ, G.A., KRESZ, M.R. - Anal.Chem., 38, 1787 (1966).
- (22) SMITH, M. and MANAHAN, S.E. - Anal.Chem., 45, 836 (1973).
- (23) EISENMAN, J. - Glass Electrodes for Hydrogen and other Cations, Marcel Dekker, Inc., New York.
- (24) ROSS, J.W., in DURST, R.A., Editor, "Ion Selective Electrodes", National Bureau of Standards, 314, 1969.
- (25) CRIFFITHS, G.H., MOODY, G.H. and THOMAS, J.D.R. - Analyst, June, 97, 420 (1972).
- (26) AMMANN, D., PRETSCH, E. and SIMON, W. - Tetrahedron Letters, 24, 2473 (1972).
- (27) SHATKAY, A. - Anal.Chem., 39, 1057 (1967).
- (28) RECHNITZ, G. - Chem.Engin. News, Special Report, Jan. 27, 1975.
- (29) ALEXANDER, P.W., RECHNITZ, G.A. - Anal.Chem., 46, 1253 (1974).
- (30) CASTILLO, J.D., RODRIGUES, A., ROMERO, C.A., SANCHEZ, V., Science, 153, 185 (1966).
- (31) NICOLSKY, B.P., Zh.Fiz.Khim., 27, 724 (1953).
- (32) NICOLSKY, B.P. and SHULTZ, M.M., Zh.Fiz.Khim., 36, 1327 (1962).

- (33) DOLE, M. - The Glass Electrode, Wiley, New York (1941).
- (34) TREBGE, E., FISCHER, R. - Silikat.Tech. 10, 351 (1959).
- (35) EISENMAN, G. - Biophys.J., 2 (2), Part 2, Suppl., 259 (1962).
- (36) NICOLSKY, B.P. and SHULTZ, M.M. - Vestn.Leningr. Univ., 4, 73, (1963).
- (37) DOREMUS, R.H. - J.Phys.Chem., 68, 2212 (1965).
- (38) CONTI, F. and EISENMAN, G. - Biophys.J., 5, 247 (1965).
- (39) EISENMAN, G. and KARREMAN, G. - Chem.Eng.News, 40, 52 (1962).
- (40) KARREMAN, G. and EISENMAN, G. - Bull.Math.Biophys., 24, 413, (1962).
- (41) STEPHANOVA, O.K., SHULTZ, M.M. - Vestn.Leningr. Univ., 4, 93, (1963).
- (42) DONNAN, F.G. and HARRIS, A.B. - J.Chem.Soc., 99, (1911).
- (43) CRAHAME, D.C. - J.Electrochem.Soc., 99, 370C (1952).
- (44) SCHWABE, K. and SUSCHKE, H.D. - Angew.Chem.Intern. Ed. 3, 36, (1964).
- (45) WIKBY, A. - J.Electroanal.Chem., 38, 429 (1972).
- (46) LEVIN and McMURDIE, Phases diagrams for ceramist (1964).
- (47) MOTT, N.F. and GURNEY, R.W. - "Electronic Processes in Ionic Crystals". 2nd ed., Dover Publishers, New York, p. 251.
- (48) BUCK, R.P. - Anal.Chem., 40, 1433 (1968)
- (49) HLADIK, J. - Physics of Electrolytes, Academic Press (1972).
- (50) SANDBLOM, J., EISENMAN, G., WALKER, J. - J.Phys.Chem., 71, 3862 (1967).
- (51) SANDBLOM, J., EISENMAN, G., WALKER, J. - J.Phys.Chem., 71, 3871 (1967).