
CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO HISTÓRICA DOS MÉTODOS POTENCIOMÉTRICOS



A eletroquímica e a eletroanalítica surgiram com o primeiro gerador estático de energia elétrica, a pilha de Volta, inventado por Alessandro Giuseppe Antonio Anastasio Volta em 1800. Este pesquisador desenvolveu diversos tipos de pilhas e a que apresentou melhor desempenho consistia em discos dos metais de prata (P), zinco (Z) e discos de papelão ou couro umedecidos com solução de um sal neutro ou sal alcalino (eg. NH_4NO_3) (E) na seguinte ordem: $\text{P}(\text{EZP})_n\text{EZ}$, podendo n ser qualquer número.

Em 1836, John Frederic Daniell, um meteorologista inglês, estudou a combinação de diversas pilhas voltaicas para aumentar o desempenho das baterias e eliminar os problemas de evolução do gás hidrogênio na forma de bolhas nas pilhas. Nestes estudos, este pesquisador estudou o emprego de diversos eletrodos metálicos e soluções eletrolíticas, chegando-se na melhor composição e arranjo, como mostrado na Figura 1.1. Esta é uma representação simplificada de uma das pilhas desenvolvidas, sendo que baterias formadas por até dez pilhas podem ser vistas na publicação original.¹

1 Daniell (1836).

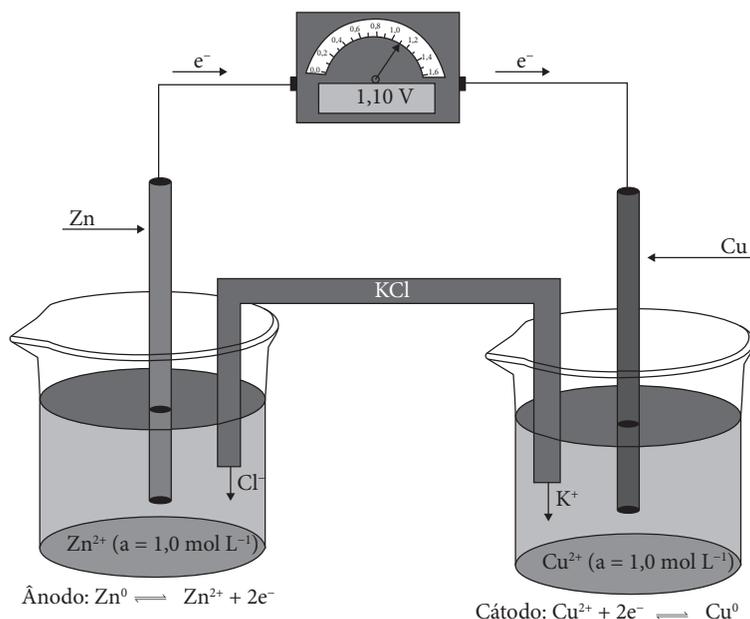
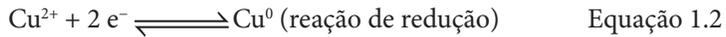
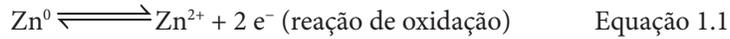


Figura 1.1 Representação simplificada da pilha de Daniell (célula galvânica).

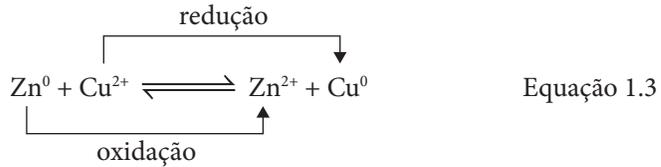
Fonte: Fatibello-Filho.²

Como pode ser observado na Figura 1.1, a célula galvânica é formada por dois eletrodos metálicos imersos em soluções de seus respectivos sais, unidas por uma ponte salina que pode ser construída com um tubo de vidro preenchido com ágar-ágar 3% m/v saturado com um sal (*e.g.* KCl ou KNO_3). A ponte salina é empregada para conectar eletricamente os dois eletrólitos e permitir também a migração dos cátions (Zn^{2+} e K^+) do lado esquerdo para o lado direito e dos ânions (SO_4^{2-} e Cl^-) do lado direito para o lado esquerdo da pilha, evitando, assim, o acúmulo de cargas e interrupção do funcionamento da mesma. No caso da pilha apresentada na Figura 1.1, no primeiro compartimento o eletrodo de zinco metálico (Zn^0) está imerso em uma solução de $\text{ZnSO}_{4(\text{aq})}$ $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e no segundo o eletrodo de cobre metálico (Cu^0) está imerso em uma solução de $\text{CuSO}_{4(\text{aq})}$ $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. Na semicélula da esquerda, o Zn^0 sofre oxidação formando $\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}$ (ânodo e polo negativo da pilha) e os dois elétrons perdidos, ou cedidos, são transferidos, via circuito externo (produzindo uma corrente elétrica), para a semicélula da direita, promovendo a redução dos íons $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$ a Cu^0 (cátodo e polo positivo da pilha), sendo as reações destes dois processos representadas, respectivamente, pelas equações 1.1 e 1.2:

² Fatibello-Filho (2016).



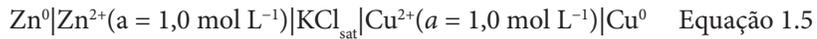
A reação global que ocorre nesta pilha é representada pela Equação 1.3



sendo a tensão (ou f.e.m.) da célula (V) quando ela é ligada igual a:

$$E_{\text{cel}}^0 = E_{\text{cátodo}}^0 - E_{\text{ânodo}}^0 = E_{\text{direita}}^0 - E_{\text{esquerda}}^0 = 0,34 - (-0,76) = 1,10 \text{ V} \quad \text{Equação 1.4}$$

No diagrama convencional da célula de Daniell, mostrado na Figura 1.1, a semicélula onde ocorre a oxidação é mostrada à esquerda, enquanto a semicélula onde ocorre a redução, do lado direito (Equação 1.5):



sendo a igual à atividade em mol L^{-1} , e as barras verticais representam duas fases distintas (separação entre duas fases). Nestas representações, o ânodo (polo negativo) deve ser sempre posicionado do lado esquerdo e o cátodo (polo positivo) do lado direito, com os elétrons se movimentando do ânodo para o cátodo, e o sentido da corrente elétrica é representada do cátodo para o ânodo. Esta indicação da corrente elétrica contrária ao sentido do deslocamento dos elétrons no fio condutor se deve ao fato de que no passado se imaginava que os prótons eram os responsáveis pela condução da corrente elétrica. Esta estratégia foi então empregada e sugerida pelos físicos e mantida até os dias atuais para evitar a necessidade de se mudar e/ou corrigir toda a literatura até então existente.³

Há alguma confusão na terminologia empregada para se referir aos processos eletroquímicos. Neste livro, iremos empregar o termo pilha, célula galvânica, célula eletroquímica, para aqueles dispositivos que convertem espontaneamente energia química em energia elétrica, como é o caso dos métodos potenciométricos, os quais

³ Id. ibid.

serão tratados neste livro. Os métodos que convertem energia elétrica em energia química, como polarografia, voltametria e amperometria, não fazem parte desta obra.

A tese de pós-doutorado de Walther Nernst⁴ foi desenvolvida no Instituto Wilhelm Ostwald, na Universidade de Leipzig, Alemanha. Esta tese foi inspirada nos trabalhos de Adolf Fick, Svante August Arrhenius e Jacobus Henricus Van't Hoff. Estes dois últimos pesquisadores trabalhavam juntamente com Nernst no mesmo laboratório, os quais podem ter contribuído e mesmo auxiliado o jovem Nernst, com possíveis discussões sobre o tema. A duas leis de Fick tratam da difusão de espécies em solução e a teoria de Arrhenius trata da condutância eletrolítica das soluções de eletrólitos fortes e fracos que dissociam completamente e parcialmente, respectivamente. A dissociação espontânea de substâncias e estabilização de seus íons em solução não era aceita quando foi proposta em 1887. Nernst também empregou na dedução da teoria do potencial de eletrodo o conceito de Van't Hoff sobre pressão osmótica entre duas soluções separadas por uma membrana semipermeável (teoria da pressão osmótica de uma célula galvânica). A pressão osmótica é a pressão que deve ser aplicada sobre uma solução mais concentrada para prevenir a ocorrência da osmose. A osmose é a passagem do solvente (H₂O por exemplo) pela membrana semipermeável de uma solução mais diluída para uma solução mais concentrada. Para mais detalhes da dedução da equação de Nernst, sugerimos consultarem o artigo original,⁵ o livro de Bartel e Huebener⁶ e/ou o artigo de Feiner e McEvoy.⁷

Na equação de Nernst, o potencial de eletrodo, ou a diferença de potencial elétrico entre o eletrodo metálico, \mathcal{O}_M , e o potencial elétrico da solução contendo os íons deste metal, \mathcal{O}_S , é representado pela Equação 1.6:

$$\mathcal{O}_M - \mathcal{O}_S = \Delta\mathcal{O} = \Delta\mathcal{O}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{[Ox]}{[Red]} \quad \text{Equação 1.6}$$

ou

$$E = E^0 + \frac{0,0592}{n} \log \frac{[Ox]}{[Red]} \quad \text{Equação 1.7}$$

sendo E igual ao potencial de eletrodo (a diferença entre o potencial elétrico do eletrodo metálico e o potencial elétrico da solução dos íons metálicos), E^0 o potencial

4 Nernst (1889a).

5 Id. *ibid.*

6 Bartel e Huebener (2007).

7 Feiner e McEvoy (1994).

padrão (medido nas condições padrão: concentração molal ou atividade dos íons igual a $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e temperatura termodinâmica ($298,15 \text{ K}$)), R a constante dos gases ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), F a constante de Faraday (96485 C mol^{-1}) e n o número de elétrons envolvidos na reação entre a espécie química oxidada (Ox) e reduzida (Red). Aqui a equação de Nernst foi escrita para um eletrodo metálico e seus íons em solução e, como pode ser observado (ver Equação 1.6), o potencial do eletrodo depende do tipo de metal utilizado, da concentração dos íons em solução (e também da força iônica (ou intensidade iônica) e concentração hidrogeniônica (ou pH da solução)) e da temperatura. No caso da Equação 1.7, a grandeza $0,0592$ é igual a $2,303 \frac{RT}{F}$, sendo calcu-

lada para uma temperatura de $298,15 \text{ K}$ e para os valores de R e F supramencionados. O fator $2,303$ aparece devido à conversão de \ln para \log na passagem da Equação 1.6

para a 1.7. No cálculo dimensional foi considerado que $\frac{J}{C} = V$

Em 1893, neste mesmo laboratório, Robert Behrend⁸ realizou a primeira titulação potenciométrica de íons cloreto, brometo e iodeto empregando-se como titulante o nitrato mercurioso, $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$. Nesta titulação foram empregados um eletrodo indicador de mercúrio e como eletrodo de referência um eletrodo de mercúrio metálico/nitrato mercurioso, $\text{Hg}^0|\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$. Assim, após realizar cada uma das titulações individualmente, ele lançou em gráfico a tensão da célula (f.e.m. – força eletromotriz) em função do volume do titulante, determinando assim o volume de equivalência no ponto de inflexão das sigmóides obtidas. Cabe aqui registrar que este pesquisador empregou inicialmente um eletrodo gotejante de mercúrio, seguido de um eletrodo de amálgama de prata, $\text{Ag}(\text{Hg})$, proposto por seu colega de laboratório, Max Le Blanc.⁹ Há também registros do emprego de uma placa de prata metálica como eletrodo indicador nestas titulações potenciométricas. Após a primeira aplicação da potencimetria em uma titulação, as determinações da solubilidade de diversos sais de baixa solubilidade foram feitas por Zengelis e Goodwin,¹⁰ no ano seguinte.

A concentração do cátion hidrogênio em solução foi determinada com um eletrodo indicador de hidrogênio por Neumann.¹¹ Wilhelm Böttger,¹² outro membro do grupo de Ostwald, titulou potenciometricamente ácidos e bases fortes e fracos empregando um eletrodo de hidrogênio gasoso como eletrodo indicador. O eletrodo de hidrogênio foi fabricado com uma placa de ouro recoberta com paládio, sendo

8 Behrend (1893).

9 Le Blanc (1890).

10 Zengelis (1893), Goodwin (1894).

11 Neumann (1894).

12 Böttger (1897).

o eletrodo de referência outro eletrodo de hidrogênio imerso em uma solução ácida com concentração conhecida e constante. Ambos eletrodos foram colocados em contato com hidrogênio gasoso na mesma pressão. Além de determinar os teores de ácidos ou de bases nas soluções tituladas, foi determinada a constante de dissociação de alguns ácidos fracos e bases.

Crotofino,¹³ também no laboratório de Ostwald, foi um dos primeiros a utilizar métodos potenciométricos em titulações de oxidação-redução (titulações Redox). Este pesquisador titulou os íons halogenetos Cl^- , Br^- e I^- com solução de permanganato de potássio, KMnO_4 , empregando uma placa de platina como eletrodo indicador e um eletrodo de calomelano como referência.

13 Crotofino (1900).