

MÉTODOS COULOMÉTRICOS

São realizados por meio da medida de quantidade de carga elétrica requerida para converter uma amostra de um analito quantitativamente a um diferente estado de oxidação.

A coulometria (assim como os métodos gravimétricos) têm como vantagem comum não depender de padrões, pois as respectivas grandezas medidas (carga elétrica e massa) são parâmetros que podem ser medidos com precisão.

Quando posso utilizar a coulometria?

Em princípio, qualquer reação (catódica ou anódica) pode ser utilizada em uma determinação coulométrica.

Dissolução de um metal

Oxidação ou redução de uma espécie solúvel

Condição imprescindível:

A ocorrência de apenas uma reação

Que a eficiência da corrente nesta reação seja 100%

Obs.: A eficiência de corrente pode ser obtida sem que o analito participe diretamente do processo de transferência de elétrons junto ao eletrodo.

Características da coulometria:

- Seletividade e rapidez moderada
- Precisão
- Exatidão
- Não requer calibração contra padrões

Grandezas importantes em coulometria:

Faraday: Carga correspondente a 1 mol de elétrons (ou $6,022 \times 10^{23}$ elétrons). Como cada elétron tem uma carga de $1,6022 \times 10^{-19}$ C, o faraday é igual a 96,485 C.

Coulomb: É a quantidade de carga elétrica transportada por uma corrente de 1 ampère durante 1 segundo.

Quantidade de eletricidade:

A carga Q que resulta de uma corrente constante I ampère operada por t segundos

é:
$$Q = It$$

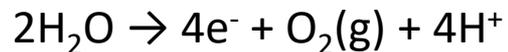
Para correntes variáveis i , a carga é dada pela integral:
$$Q = \int_0^t i dt$$

A lei de Faraday relaciona o número de mols de analito n_A com a carga:
$$n_A = \frac{Q}{nF}$$

EXEMPLO

Uma corrente constante de 0,800 A foi empregada para depositar cobre no cátodo e oxigênio no ânodo de uma célula eletrolítica. Calcule a massa de cada produto formada após 15,2 minutos, considerando a inexistência de outra reação redox.

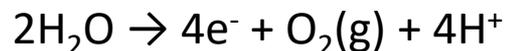
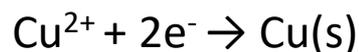
As 2 semi-reações:



EXEMPLO

Uma corrente constante de 0,800 A foi empregada para depositar cobre no cátodo e oxigênio no ânodo de uma célula eletrolítica. Calcule a massa de cada produto formada após 15,2 minutos, considerando a inexistência de outra reação redox.

As 2 semi-reações:

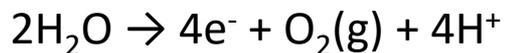


$$Q = It = 0,800(\text{A}) \times 15,2(\text{min}) \times 60(\text{s min}^{-1}) = 730\text{A}\cdot\text{s} = 730\text{C}$$

EXEMPLO

Uma corrente constante de 0,800 A foi empregada para depositar cobre no cátodo e oxigênio no ânodo de uma célula eletrolítica. Calcule a massa de cada produto formada após 15,2 minutos, considerando a inexistência de outra reação redox.

As 2 semi-reações:



$$Q = It = 0,800(\text{A}) \times 15,2(\text{min}) \times 60(\text{s min}^{-1}) = 730\text{A}\cdot\text{s} = 730\text{C}$$

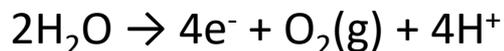
$$n_{\text{cobre}} = \frac{Q}{nF} = \frac{730(\text{C})}{2(\text{mol e}^{-} / \text{mol Cu}) \times 96485(\text{C} / \text{mol e}^{-})} = 3,78 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_{\text{oxigênio}} = \frac{Q}{nF} = \frac{730(\text{C})}{4(\text{mol e}^{-} / \text{mol Cu}) \times 96485(\text{C} / \text{mol e}^{-})} = 1,89 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

EXEMPLO

Uma corrente constante de 0,800 A foi empregada para depositar cobre no cátodo e oxigênio no ânodo de uma célula eletrolítica. Calcule a massa de cada produto formada após 15,2 minutos, considerando a inexistência de outra reação redox.

As 2 semi-reações:



$$Q = It = 0,800(\text{A}) \times 15,2(\text{min}) \times 60(\text{s min}^{-1}) = 730\text{A}\cdot\text{s} = 730\text{C}$$

$$n_{\text{cobre}} = \frac{Q}{nF} = \frac{730(\text{C})}{2(\text{mol e}^- / \text{mol Cu}) \times 96485(\text{C} / \text{mol e}^-)} = 3,78 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$m = n \times 63,5 = 0,240 \text{ g}$$

$$n_{\text{oxigênio}} = \frac{Q}{nF} = \frac{730(\text{C})}{4(\text{mol e}^- / \text{mol Cu}) \times 96485(\text{C} / \text{mol e}^-)} = 1,89 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

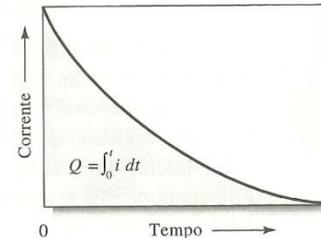
$$m = n \times 32,0 = 0,0605 \text{ g}$$

MÉTODOS COULOMÉTRICOS

- *coulometria a potencial controlado (potenciostática)*

O potencial do eletrodo de trabalho é mantido constante ao longo de toda a eletrólise, ocorrendo conseqüentemente um decréscimo da corrente conforme o analito é removido da solução. Evita-se assim reações paralelas, indesejáveis.

A carga (em coulombs) é obtida pela integração da curva corrente/tempo: $Q = \int_0^t i dt$

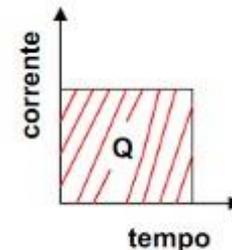


- *coulometria a corrente controlada (amperostática)*

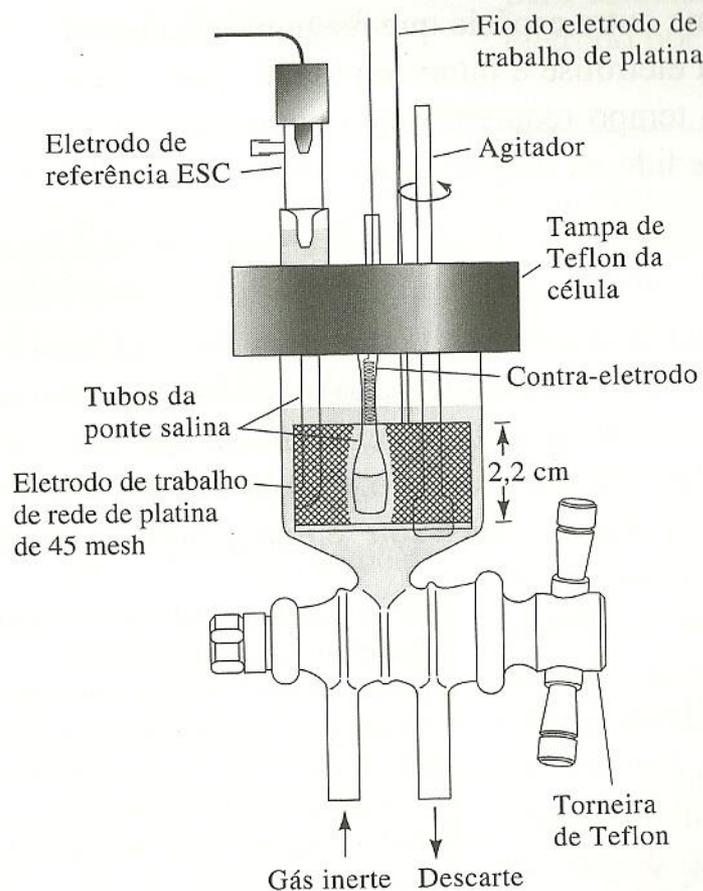
Uma corrente fixa é aplicada ao longo de todo o experimento e o potencial varia.

Desvantagem: Em amostras complexas, o potencial de oxidação (ou redução) de outras espécies podem ser atingidos, levando então a erros.

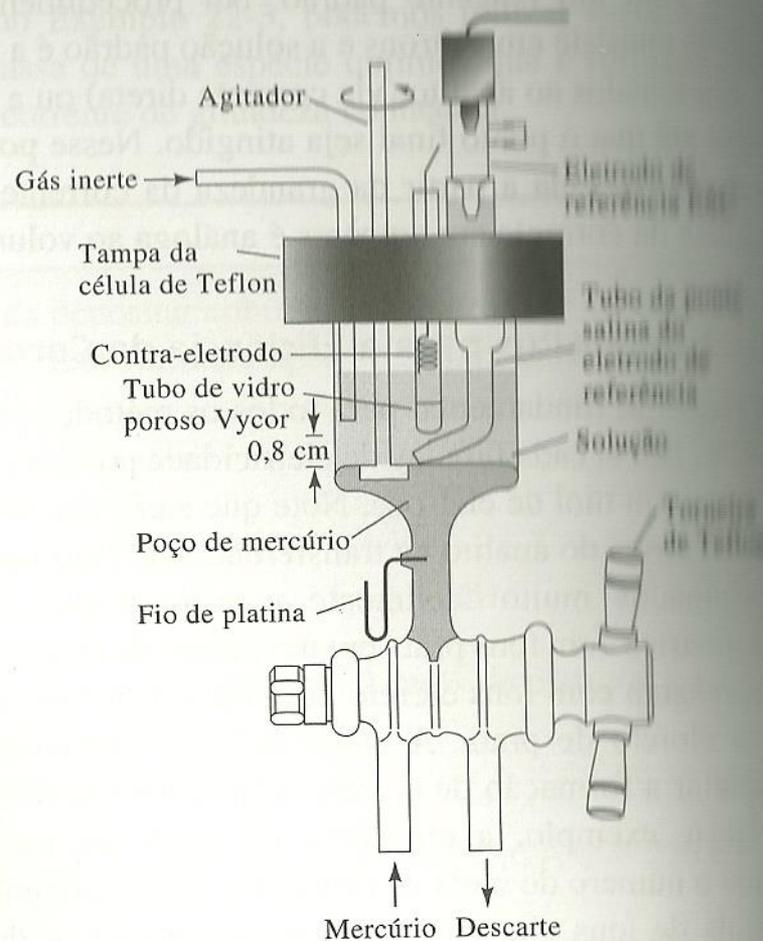
Vantagem: A integração da corrente é simples. $Q = It$



CÉLULA DE ELETRÓLISE PARA COULOMETRIA PONTECIOSTÁTICA



REDE DE PLATINA



POÇO DE MERCÚRIO

Nas células anteriores, um dos eletrodos (contra-eletrodo) é colocado em compartimento separado (tubos de ponte salina), que geralmente contém o mesmo eletrólito que a solução que está sendo analisada.

Essa ponte é necessária para prevenir que os produtos de reação formados no contra-eletrodo difundam para a solução contendo o analito, interferindo no processo.

Por ex: o gás hidrogênio (agente redutor) é um produto comum formado em um contra-eletrodo.

APLICAÇÃO

- Os métodos coulométricos a potencial controlado têm sido empregados na determinação de mais de 55 elementos em compostos inorgânicos.
- O mercúrio é um cátodo popular; têm sido descritos métodos para a deposição de mais de duas dúzias de metais nesse eletrodo.
- O método encontrou utilidade no campo da energia nuclear nas determinações relativamente livres de interferência de urânio e plutônio.
- A coulometria a potencial controlado também oferece possibilidades para as determinações eletrolíticas (e sínteses) de compostos orgânicos.

COULOMETRIA COM CORRENTE CONSTANTE (TITULAÇÃO COULOMÉTRICA)

Neste caso, o experimento começa com uma determinada corrente e finda com a mesma corrente fluindo pela célula.

São condições indispensáveis:

- que a reação se dê com 100% de eficiência
- que o potencial de eletrodo seja controlado
- que haja uma forma de indicar o fim da reação

PRINCÍPIO

O reagente titulante é gerado eletroquimicamente mediante a aplicação de um controle adequado da corrente que flui no sistema.

Ou ambos, reagente titulante e analito são gerados eletroquimicamente sob condições controladas.

Em ambos os casos a eficiência de corrente tem que ser muito próxima de 100%. Ou seja, a quantidade de mol de elétrons gerados deve estar diretamente relacionada com a quantidade de mol de reagente gerado.

O reagente pode ser gerado:

Internamente – reação primária (ou direta)

Pode ser aplicada apenas a poucos casos.

Ex: Determinação de ácidos

➤ Por eletrólise pode-se gerar H^+ ou OH^-

Internamente – reação secundária (ou indireta)

São as mais utilizadas.

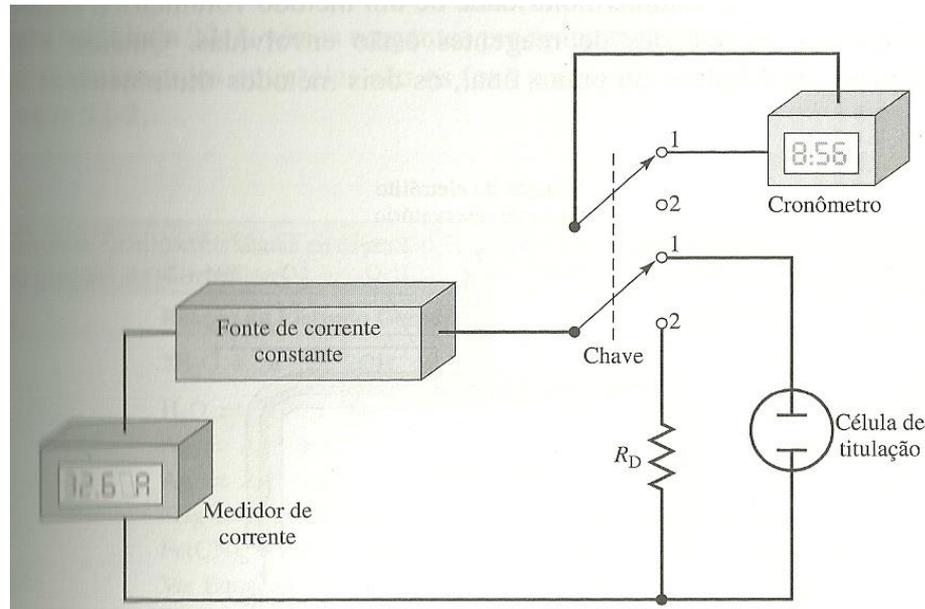
Permitem quantificar espécies que não podem ser determinadas diretamente e favorecem o estabelecimento de condições onde o processo se dá com 100% de eficiência.

Formação externa do reagente

A geração externa de reagentes pode ser aplicada quando uma amostra contém outras espécies que possam reagir a nível de eletrodo.

O caso mais comum é a geração coulométrica de H^+ ou OH^- .

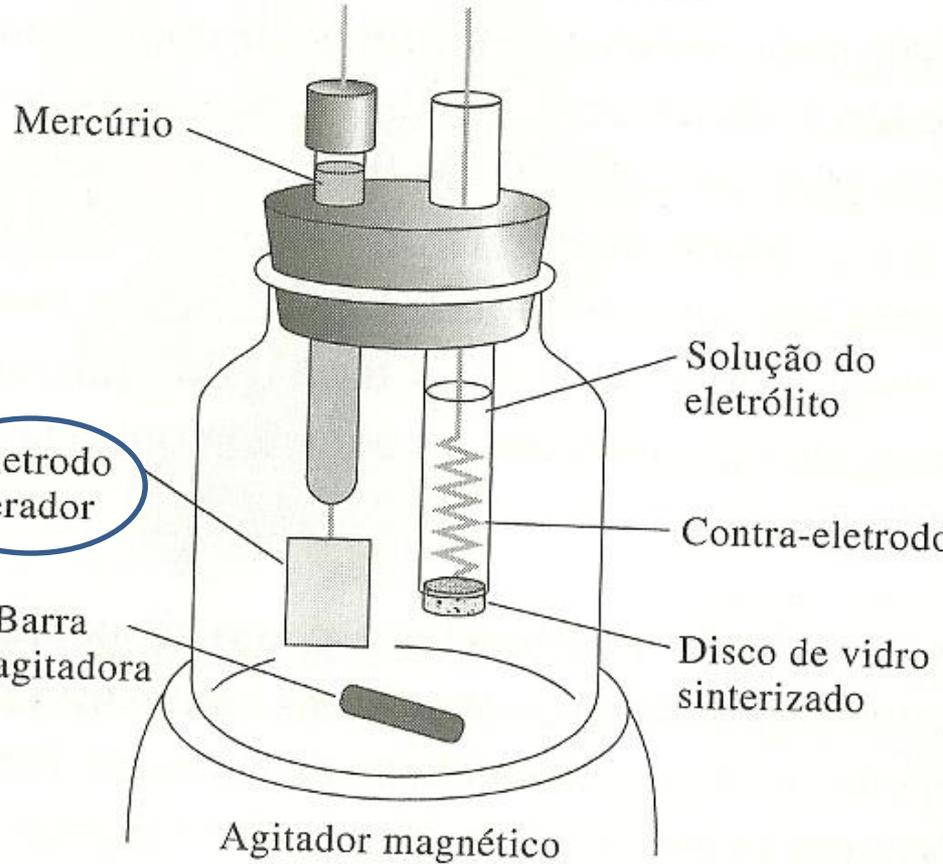
DIAGRAMA REPRESENTATIVO



- A mudança da chave para a posição 1 inicia simultaneamente o cronômetro e a corrente da célula de titulação. Quando a chave é colocada na posição 2, a eletrólise e a cronometragem são interrompidas.
- Quando um indicador apropriado sinalizar para a chegada do ponto de equivalência, o cronômetro é desligado.
- Conhecendo-se a corrente e o tempo de eletrólise, tem-se a quantidade de carga gerada durante o processo e, portanto, a quantidade de titulante.

CÉLULA

Para a fonte de corrente constante



Reagente será
produzido



Retângulo de Pt,
folha, fio enrolado,
rede cilíndrica →
área superficial alta
para evitar efeito
de polarização

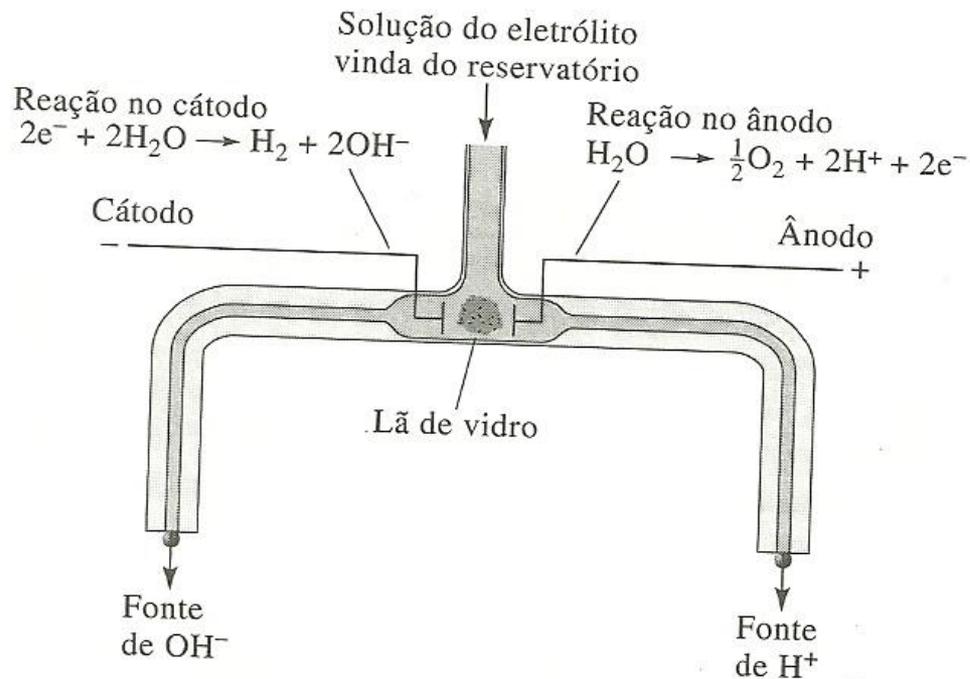
Completará o
circuito



TITULAÇÃO ÁCIDO-BASE

Ácidos fracos e fortes podem ser titulados com alto grau de precisão, usando íons hidróxidos gerados em um cátodo pela reação.

Já a titulação coulométrica de bases fortes e fracas pode ser realizada com íons hidrogênio gerados em um ânodo de platina.



Resumo das Titulações Coulométricas Envolvendo Reações de Neutralização, Precipitação e Formação de Complexo

Especie Determinada	Reação no Eletrodo Gerador	Reação Analítica Secundária
Ácidos	$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{OH}^- + \text{H}_2$	$\text{OH}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$
Bases	$\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + \frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{e}^-$	$\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$
Cl^- , Br^- , I^-	$\text{Ag} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{e}^-$	$\text{Ag}^+ + \text{X}^- \rightleftharpoons \text{AgX}(s)$
Mercaptanas (RSH)	$\text{Ag} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{e}^-$	$\text{Ag}^+ + \text{RSH} \rightleftharpoons \text{AgSR}(s) + \text{H}^+$
Cl^- , Br^- , I^-	$2\text{Hg} \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e}^-$	$\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{X}^- \rightleftharpoons \text{Hg}_2\text{X}_2(s)$
Zn^{2+}	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	$3\text{Zn}^{2+} + 2\text{K}^+ + 2\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} \rightleftharpoons \text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2(s)$
Ca^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+}	Ver Equação 22-9	$\text{HY}^{3-} + \text{Ca}^{2+} \rightleftharpoons \text{CaY}^{2-} + \text{H}^+$ etc.

Resumo das Titulações Coulométricas Envolvendo Reações Redox

Reagente	Reação no Eletrodo Gerador	Substância Determinada
Br_2	$2\text{Br}^- \rightleftharpoons \text{Br}_2 + 2\text{e}^-$	As(III), Sb(III), U(IV), Tl(I), I^- , SCN^- , NH_2OH , fenol, anilina, gás mostarda, mercaptanas, 8-hidroxiquinolina, olefinas
Cl_2	$2\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$	As(III), I^- , estireno, ácidos graxos
I_2	$2\text{I}^- \rightleftharpoons \text{I}_2 + 2\text{e}^-$	As(III), Sb(III), $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, H_2S , ácido ascórbico
Ce^{4+}	$\text{Ce}^{3+} \rightleftharpoons \text{Ce}^{4+} + \text{e}^-$	Fe(II), Ti(III), U(IV), As(III), I^- , $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$
Mn^{3+}	$\text{Mn}^{2+} \rightleftharpoons \text{Mn}^{3+} + \text{e}^-$	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, Fe(II), As(III)
Ag^{2+}	$\text{Ag}^+ \rightleftharpoons \text{Ag}^{2+} + \text{e}^-$	Ce(III), V(IV), $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, As(III)
Fe^{2+}	$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	Cr(VI), Mn(VII), V(V), Ce(IV)
Ti^{3+}	$\text{TiO}^{2+} + 2\text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ti}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$	Fe(III), V(V), Ce(IV), U(VI)
CuCl_3^{2-}	$\text{Cu}^{2+} + 3\text{Cl}^- + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{CuCl}_3^{2-}$	V(V), Cr(VI), IO_3^-
U^{4+}	$\text{UO}_2^{2+} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{U}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$	Cr(VI), Ce(IV)

DETECÇÃO DO PONTO FINAL

Os mesmos indicadores, químicos ou eletroquímicos podem ser utilizados.

-Titulação de neutralização: um indicador universal de pH, um eletrodo de membrana de vidro (potenciometria), ou ainda uma célula de condutância (condutometria)

-Titulação de precipitação: um indicador de adsorção (caso de haletos) ou um eletrodo indicador de Ag (potenciometria).

A concentração e tipo de analito é que vão indicar qual o melhor método a ser escolhido

TITULAÇÃO COULOMÉTRIA VS CONVENCIONAL

1. A fonte de corrente constante da grandeza conhecida tem a mesma função da solução padrão em um método volumétrico.
2. O cronômetro é a bureta e a chave é a torneira da bureta.
3. Em ambos os casos a reação deve ser rápida, completa e livre de reações paralelas.
4. Vantagens: eliminação de problemas associados com a preparação, padronização e armazenamento das soluções padrão.
5. Para uma pequena quantidade de amostra – diminuta quantidade de reagente pode ser gerada de maneira fácil e exata.
6. Uma única fonte de corrente constante fornece reagentes para qualquer tipo de titulação.

EXERCÍCIO

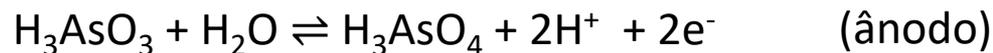
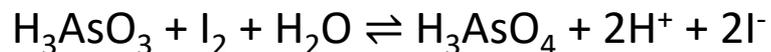
Uma solução de arsenito de concentração exatamente conhecida $5,00 \text{ mmol L}^{-1}$ foi titulada com I_2 gerado eletroquimicamente em um experimento coulométrico a corrente constante. Pergunta-se:

a) Quais são as reações que acontecem nos eletrodos?

EXERCÍCIO

Uma solução de arsenito de concentração exatamente conhecida $5,00 \text{ mmol L}^{-1}$ foi titulada com I_2 gerado eletroquimicamente em um experimento coulométrico a corrente constante. Pergunta-se:

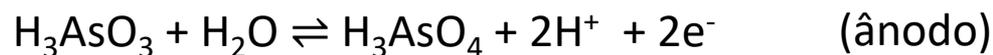
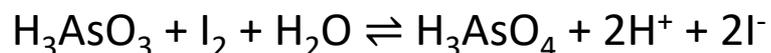
a) Quais são as reações que acontecem nos eletrodos?



EXERCÍCIO

Uma solução de arsenito de concentração exatamente conhecida $5,00 \text{ mmol L}^{-1}$ foi titulada com I_2 gerado eletroquimicamente em um experimento coulométrico a corrente constante. Pergunta-se:

a) Quais são as reações que acontecem nos eletrodos?

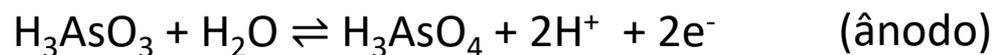
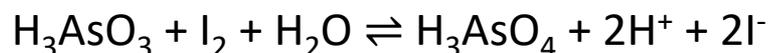


b) Qual é o valor da corrente sabendo-se que o ponto de equivalência para a $100,0 \text{ mL}$ de amostra foi atingido após $4,00$ minutos?

EXERCÍCIO

Uma solução de arsenito de concentração exatamente conhecida $5,00 \text{ mmol L}^{-1}$ foi titulada com I_2 gerado eletroquimicamente em um experimento coulométrico a corrente constante. Pergunta-se:

a) Quais são as reações que acontecem nos eletrodos?



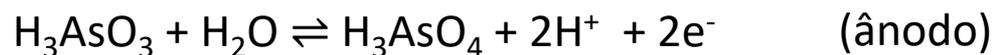
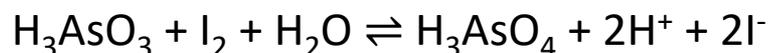
b) Qual é o valor da corrente sabendo-se que o ponto de equivalência para a $100,0 \text{ mL}$ de amostra foi atingido após $4,00$ minutos?

$$n = \frac{Q}{nF} \rightarrow CV = \frac{Q}{nF} \rightarrow 5,0 \times 10^{-3} \times 0,1000 = \frac{Q}{2 \times 96485} \rightarrow Q = 96,5 \text{ C}$$

EXERCÍCIO

Uma solução de arsenito de concentração exatamente conhecida $5,00 \text{ mmol L}^{-1}$ foi titulada com I_2 gerado eletroquimicamente em um experimento coulométrico a corrente constante. Pergunta-se:

a) Quais são as reações que acontecem nos eletrodos?



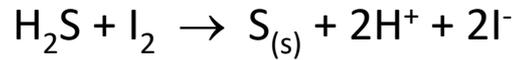
b) Qual é o valor da corrente sabendo-se que o ponto de equivalência para a $100,0 \text{ mL}$ de amostra foi atingido após $4,00$ minutos?

$$n = \frac{Q}{nF} \rightarrow CV = \frac{Q}{nF} \rightarrow 5,0 \times 10^{-3} \times 0,1000 = \frac{Q}{2 \times 96485} \rightarrow Q = 96,5 \text{ C}$$

$$96,5 = I \times 240 \rightarrow I = 0,402 \text{ A}$$

EXERCÍCIO

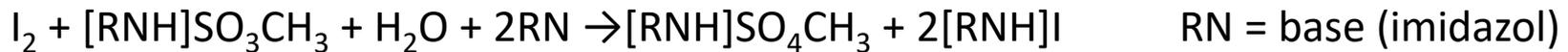
I_2 é gerado eletroliticamente para determinação de H_2S em 100,0 mL de água salobra. Usando excesso de KI, a titulação a corrente constante de 36,32 mA foi realizada por 10,00 minutos atingindo o ponto final.



Qual a concentração de H_2S ?

MÉTODO KARL FISCHER – DETERMINAÇÃO DE ÁGUA

É baseado na oxidação de SO_2 pelo I_2 em presença de água.



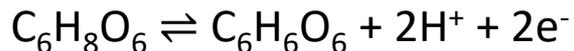
Karl Fischer propôs um reagente preparado pela ação de dióxido de enxofre sobre uma solução de iodo numa mistura de imidazol e metanol anidros. A água reage com este reagente num processo de duas etapas, no qual uma molécula de iodo desaparece para cada molécula de água presente.

A determinação do ponto final da reação pode ser visual, isto é, quando for percebido um pequeno excesso de titulante. A viragem ocorre de amarelo para uma coloração parda.

Deve-se tomar bastante cuidado quando utilizamos Karl Fischer para evitar contaminação do reagente e da amostra pela umidade atmosférica, todo material deve ser devidamente seco antes do uso.

EXERCÍCIO

Um aluno determinou a quantidade de água contida em uma amostra de ácido ascórbico via Karl Fischer. A quantidade de água determinada foi maior ou menor que a existente? Por que?



EXERCÍCIO

Para a análise da quantidade de H_2O em uma amostra de $\text{NaClO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, inicialmente a água contida em metanol foi consumida com a adição de reagente de Karl Fischer. A seguir, a padronização do reagente foi feita por titulação, com adição de 0,0533 g de água, levando ao consumo de 8,00 mL do reagente. Finalmente, uma amostra de 0,3528 g de $\text{NaClO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ consumiu 6,80 mL do reagente de Karl Fischer. Calcule o número de água(s) de hidratação deste sal.

EXERCÍCIO

Para a análise da quantidade de H_2O em uma amostra de $NaClO_4 \cdot xH_2O$, inicialmente a água contida em metanol foi consumida com a adição de reagente de Karl Fischer. A seguir, a padronização do reagente foi feita por titulação, com adição de 0,0533 g de água, levando ao consumo de 8,00 mL do reagente. Finalmente, uma amostra de 0,3528 g de $NaClO_4 \cdot xH_2O$ consumiu 6,80 mL do reagente de Karl Fischer. Calcule o número de água(s) de hidratação deste sal.

$$\frac{0,0533}{18} = C_{reagente} \times 0,00800 \rightarrow C_{reagente} = 0,370 \text{ molL}^{-1}$$

EXERCÍCIO

Para a análise da quantidade de H_2O em uma amostra de $NaClO_4 \cdot xH_2O$, inicialmente a água contida em metanol foi consumida com a adição de reagente de Karl Fischer. A seguir, a padronização do reagente foi feita por titulação, com adição de 0,0533 g de água, levando ao consumo de 8,00 mL do reagente. Finalmente, uma amostra de 0,3528 g de $NaClO_4 \cdot xH_2O$ consumiu 6,80 mL do reagente de Karl Fischer. Calcule o número de água(s) de hidratação deste sal.

$$\frac{0,0533}{18} = C_{reagente} \times 0,00800 \rightarrow C_{reagente} = 0,370 \text{ molL}^{-1}$$

$$\frac{m_{H_2O}}{18} = 0,370 \times 0,0068 \rightarrow m_{H_2O} = 0,0452 \text{ g}$$

EXERCÍCIO

Para a análise da quantidade de H_2O em uma amostra de $NaClO_4 \cdot xH_2O$, inicialmente a água contida em metanol foi consumida com a adição de reagente de Karl Fischer. A seguir, a padronização do reagente foi feita por titulação, com adição de 0,0533 g de água, levando ao consumo de 8,00 mL do reagente. Finalmente, uma amostra de 0,3528 g de $NaClO_4 \cdot xH_2O$ consumiu 6,80 mL do reagente de Karl Fischer. Calcule o número de água(s) de hidratação deste sal.

$$\frac{0,0533}{18} = C_{reagente} \times 0,00800 \rightarrow C_{reagente} = 0,370 \text{ molL}^{-1}$$

$$\frac{m_{H_2O}}{18} = 0,370 \times 0,0068 \rightarrow m_{H_2O} = 0,0452 \text{ g}$$

$122,5 + 18x (NaClO_4 \cdot xH_2O)$	–	$18x (H_2O)$	 $x = 1$
0,3528	–	0,0452	

ATIVIDADES

Um aluno determinou a quantidade de água contida em uma amostra de ácido ascórbico via Karl Fischer. A quantidade de água determinada foi maior ou menor que a existente? Por que?

Um aluno recebeu várias amostras sólidas para determinar a água existente via método de Karl Fischer. Dentre estas amostras, foi selecionado um grupo de seis diferentes sais, que eram: a) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; b) KCl ; c) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; d) CuCl_2 . Pergunta-se:

a) Indique, justificando via equações químicas, quais amostras podem ser analisadas adequadamente pelo método de Karl Fischer.

b) Indique o sentido (para + ou para -) que o resultado final seria deslocado no caso das amostras “inadequadas”.

ATIVIDADES

Uma amostra de minério de MgCl_2 foi analisada e concluiu-se que se tratava de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Considerando que cada mL do reagente de Karl Fisher reage com 5,00 mg de água, calcule o volume de reagente que seria gasto para quantificar a água contida em 34,22 mg de minério.

Um volume de 2,000 mL de uma solução contendo 0,6113 mg de ciclohexeno por mL é titulado com Br_2 formando trans-1,2-dibromociclohexano. Com uma corrente constante de 4,825 mA, quanto tempo é necessário para completarmos a titulação?

O Fe(III) presente em 0,8202 g de uma amostra foi determinado pela redução coulométrica a Fe(II) em um cátodo de platina. Calcule a porcentagem de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (P.M. = 399,88 g mol⁻¹) na amostra se 103,2775 C foram requeridos para promover a redução.

O teor de CN^- de um banho de eletrodeposição foi determinada via geração coulométrica de H^+ , onde o ponto final determinado com alaranjado de metila. Para tanto, a titulação de uma alíquota de 10,0 mL de solução requereu 3 minutos e 22 segundos a uma corrente de 43,4 mA. Calcule a massa de NaCN por litro de solução presente neste banho.