

ESTUDOS DA INFLUENCIA DA TEMPERATURA NAS PROPRIEDADES DE RESPOSTA DE ELÉCTRODOS SELECTIVOS DE IÕES*

M.Teresa S.D.Vasconcelos e Adélio A.S.C.Machado

CIQ(UP), Departamento de Química, Faculdade de Ciências, P4000 Porto, Portugal

KEYWORDS: Isothermal and thermal coefficients, slope coefficient, potential coefficient, isopotential point, isopotential point concentration, hysteresis curves, conductive epoxy based ion-selective electrodes, "all-solid-state" electrodes.

ABSTRACT: Basic concepts used to express the effects of temperature on the response of ion-selective electrodes (ISEs) are reviewed. A summary of results obtained in a project in progress for studying the influence of the temperature on the response of ISEs is presented. Data have been obtained both for crystalline membrane electrodes and PVC membrane (mobile carrier) "all-solid-state" electrodes with supports made of conductive epoxies, as well as for crystalline membrane commercial electrodes and for PVC membrane electrodes with internal solution. Special attention has been given to procedures to shift the isopotential point concentration to the operational concentration range of the epoxy based electrodes. It was found that this can be implemented even for "all-solid-state" crystalline membrane electrodes, by changing the nature of the conductive epoxy used as support for application of the membrane, which influences the response characteristics of the electrodes.

*) Baseado numa Conferência Plenária proferida por A.A.S.C.M. no Quarto Encontro da Sociedade Portuguesa de Electroquímica, Costa do Estoril (Lisboa), 1989.

INTRODUÇÃO

A influência da temperatura na resposta dos eléctrodos selectivos de iões (ESIs) é bastante complexa. Em consequência, na prática, estes são utilizados quase sempre a temperatura constante (ou aproximadamente constante), o que corresponde a iludir o problema de se conhecer detalhadamente o efeito da temperatura nas características de resposta dos eléctrodos. Por isso, este assunto tem sido quase ignorado na vastíssima literatura publicada no campo dos ESI (excepto no que diz respeito ao eléctrodo de vidro), sendo raros os artigos que o abordam (na Tabela 1 apresenta-se uma breve revisão dos que se referem a eléctrodos de membrana cristalina¹⁻⁶ e a eléctrodos de condutor móvel^{3,6,7-10}). Como se pode ver das datas das referências bibliográficas, a maioria dos resultados dizem respeito a estudos exploratórios realizados no período dos fins dos ano sessenta ou início dos anos setenta, nunca tendo sido o problema abordado de modo sistemático, então ou posteriormente.

Num projecto anterior, em que se utilizaram eléctrodos selectivos de membrana cristalina para catiões bivalentes para a determinação de constantes de estabilidade de complexos a diversas temperaturas¹¹, concluiu-se que o estudo do efeito da temperatura nas propriedades de resposta dos ESIs mereceria uma investigação sistemática detalhada. Não tendo este estudo cabimento adequado nesse projecto, só mais tarde houve oportunidade de o implementar, no âmbito de um outro projecto, presentemente em curso. Este foi lançado para obter mais informação sobre o funcionamento de eléctrodos selectivos com membranas sensoras aplicadas sobre suportes de resinas epoxílicas

TABELA 1
Bibliografia sobre efeitos de temperatura na resposta de ESIs^a

	Ag ⁺ /S ²⁻	X ⁻	CN ⁻	Cu ²⁺	F ⁻	SCN ⁻	Ca ²⁺ +Mg ²⁺	NO ₃ ⁻	K ⁺	Ca ²⁺
Coefficiente de temperatura de potencial "normal" declive	1,3,4	2,3,4	3	3,4	3		3			
Ponto de isopotencial: concentração	3	3	3	3	3		3			9
potencial	3	3	3	3	3		3			3
Curvas de histerese				5,6	6					
Outros estudos								7	8,9	10

a) Os números indicam as referências bibliográficas.

Os tipos de eléctrodos selectivos usados foram os seguintes (ref./tipo):

1. Comercial, Orion 94-16, com solução interna.
2. Sensor sólido disperso em borracha de silicone ("all-solid-state").
3. Comerciais, Orion, com solução interna (?).
4. Sensores sólido disperso em borracha de silicone, estado sólido. Sulfureto: comercial, Redelkis, OP-S-7112-C.
5. Comercial, Orion 94-09, combinado, com solução interna(?).
6. Fluoreto: comercial, Orion 96-09, combinado, com solução interna(?). Tiocianato: membranas cristalina e líquida.
7. Comercial, Orion, membrana líquida, com solução interna.
8. Comercial, Orion, membrana líquida, com solução interna.
9. Membrana de PVC, aplicada sobre suporte de grafite hidrofobizada ("all-solid-state").
10. Membrana de PVC, com solução interna.

condutoras, construídos por um processo geral e versátil desenvolvido neste Departamento ¹²⁻²², com vista a otimizar a sua construção quanto à natureza e tipo de materiais usados nos suportes.

Neste artigo faz-se uma revisão global dos resultados obtidos até ao momento, no referido projecto, sobre o efeito da temperatura nas características de resposta dos eléctrodos selectivos ²³⁻²⁹. Esses resultados dizem respeito quer a técnicas de estudo ^{24,26} quer à caracterização do comportamento de dois tipos de eléctrodos: eléctrodos de membrana cristalina ^{23,25,27,29} e eléctrodos de condutor móvel disperso em membrana de PVC ²⁸. O artigo consta, além desta introdução e de um resumo global das conclusões, no final, de três partes: numa primeira parte, resumem-se os conceitos básicos mais importantes; a seguir, discutem-se alguns resultados obtidos quanto a técnicas de estudo dos efeitos de temperatura na resposta de ESIs; finalmente, na terceira parte, resumem-se as principais conclusões a que os estudos permitiram já chegar, do ponto de vista de melhorar as características de resposta de ESIs, nomeadamente dos eléctrodos com suporte de resina epoxilica condutora, por optimização do processo de construção.

CONCEITOS BASICOS

Células isotérmicas e células térmicas

Os estudos dos efeitos de temperatura de ESIs podem ser realizados com células electroquímicas **isotérmicas** ou com células electroquímicas **térmicas** (também designadas por **não-isotérmicas**) ³⁰. Nas células isotérmicas, o eléctrodo de referência e o eléctrodo

indicador são mergulhados numa mesma solução, à mesma temperatura, que se varia. Nas células térmicas, a ligação entre os dois semielementos é garantida por uma ponte salina contendo o mesmo electrólito que eles (à mesma concentração), o eléctrodo de referência é mantido a temperatura constante e varia-se apenas a temperatura do eléctrodo indicador. Em consequência, ao longo da ponte salina estabelece-se um gradiente de temperatura e, embora os eléctrodos estejam em equilíbrio térmico, a célula, no seu conjunto, não está, devido ao gradiente de temperatura existente ao longo da ponte salina ³¹.

Os resultados dos estudos realizados dos dois modos são diferentes. Embora os resultados obtidos com células térmicas evidenciem mais directamente a extensão da variação da resposta do eléctrodo indicador com a temperatura, os ESIs são quase sempre usados em células isotérmicas e, portanto, os resultados obtidos com células deste tipo são mais representativos das condições reais de utilização. Por esta razão, o presente estudo foi feito com células isotérmicas e os resultados obtidos, a não ser que se diga expressamente o contrário, referem-se ao modo isotérmico. Desde já se refere uma excepção, em que se usaram células térmicas: foi o de experiências para se verificar o comportamento térmico dos eléctrodos de referência utilizados, em que se fizeram medições em células constituídas por dois eléctrodos de referência idênticos.

Efeito da variação da temperatura na resposta dos ESIs

É elucidativo discutir ³² a influência da temperatura na

resposta dos ESIs a partir da equação de resposta operacional de um eléctrodo montado numa célula electroquímica isotérmica:

$$E = E_{\text{const}} + s \log (a_X + K_{X,Y} a_Y + \dots) \quad (1)$$

em que

- E (mV) potencial de resposta;
- E_{const} (mV) constante, que inclui não só o potencial "normal" do eléctrodo como também o potencial do eléctrodo de referência e o potencial de junção, se for caso disso;
- s (mV/dec) declive da resposta, dado, se a resposta for nernstiana, por

$$s = 2,303 R T / n F = (k/n) T \quad (1')$$

- com $k/n = 0,1984 \text{ mV/dec K}$;
- a_X (M) actividade da espécie principal, X;
- a_Y (M) actividade de uma espécie interferente, Y;
- $K_{X,Y}$ coeficiente de selectividade potenciométrica;
- n carga da espécie principal e interferente que por razões de simplicidade se supõem iguais.

O modo como a temperatura influencia o potencial depende da forma da função $E = E(T)$. Esta função é complexa, porque embora a temperatura só apareça explicitamente no factor pré-logarítmico (1') da segunda parcela do segundo membro de (1), a primeira parcela e o argumento da função logarítmica dependem também, em maior ou menor extensão, da temperatura. A influência da temperatura no potencial pode,

em princípio, ser analisada a partir da derivada de (1) com respeito à temperatura,

$$dE/dT = dE_{\text{const}}/dT + (k/n) \log (a_X + K_{X,Y} a_Y + \dots) + (k/n) T d[\log (a_X + K_{X,Y} a_Y + \dots)]/dT \quad (2)$$

mas esta é bastante complexa, como logo se vê se se desenvolver a derivada da última parcela:

$$dE/dT = dE_{\text{const}}/dT + (k/n) \log (a_X + K_{X,Y} a_Y + \dots) + (k/n) T [1/2,3 (a_X + K_{X,Y} a_Y + \dots)] [da_X/dT + a_Y dK_{X,Y}/dT + K_{X,Y} da_Y/dT + \dots] \quad (3)$$

A primeira parcela desta expressão é característica da globalidade da célula electroquímica, pois inclui contribuições não só do eléctrodo indicador como também do eléctrodo de referência e dos potenciais de junção, se os houver. Quanto ao eléctrodo de referência, os eléctrodos de cloreto de prata(I)/prata são, de entre os eléctrodos de referência vulgares, os mais aconselhados para medições a temperatura variável, devido à sua histerese ser baixa, ao seu tempo de estabilização ser relativamente curto e à gama de temperaturas em que podem ser usados ser relativamente ampla; para estes eléctrodos, os efeitos de temperatura foram bem estudados (*p.ex.* 33,30). Quanto à influência da temperatura nos potenciais de junção, pode considerar-se desprezável³⁰, pois não ultrapassa, segundo foi avaliado por de Bethune *et. al.*³⁰, $\pm 0,03 \text{ mV/}^\circ\text{C}$.

Se se entrar em linha de conta com os efeitos de temperatura na resposta do eléctrodo de referência, pode-se analisar a variação de potencial com a temperatura só do eléctrodo selectivo. Se se admitir uma variação linear do seu potencial "normal" com a temperatura,

$$E^0 = a + b T \quad \{4\}$$

o que será razoável pelo menos para intervalos restritos de variação de temperatura, o respectivo declive, $dE^0/dT = b$, define o chamado **coeficiente de temperatura do potencial "normal"**, que depende da natureza e modo de construção do eléctrodo. À primeira vista, este parâmetro deve ser tão pequeno quanto possível para minimizar os efeitos da temperatura na resposta: na realidade, se o coeficiente de temperatura do potencial "normal" for nulo, não há variação de potencial de resposta com a temperatura, mas apenas para soluções da espécie primária com actividade $a_X = 1$ M. Na prática, como os ESIs são usados a actividades muito mais baixas e é conveniente que a actividade do ponto de isopotencial fique no centro da gama de medição (ver secção "Importância prática do ponto de isopotencial"), o que é desejável é que o coeficiente de temperatura do potencial "normal" compense o efeito de temperatura decorrente da variação de actividade, ou, melhor, os efeitos de temperatura decorrentes das restantes parcelas da expressão (3). Note-se, porém, que nada obriga a que a função $E^0 = E^0(T)$ seja linear, pelo que o alcance da definição do parâmetro pode ser limitado.

A segunda parcela de (3) define o chamado **coeficiente de temperatura do declive**, $ds/dT = k/n = 0,1984/n$ mV/dec K. Muito frequentemente (e erroneamente), quando se refere a influência da temperatura na resposta dos ESIs, só se considera este efeito de temperatura no declive, o único que é óbvio na equação (1). A partir do valor apresentado conclui-se que, se a resposta for nernstiana, é de esperar uma variação de declive de 1 mV/dec por cada 5°C de variação de temperatura para um ião monovalente (10°C para um ião divalente). Na prática, os valores experimentais para o coeficiente podem afastar-se

apreciavelmente do teórico. Em certos casos sucede mesmo que não se observa uma variação linear do declive de resposta com a temperatura.

Finalmente, na última parcela de (3) surgem derivadas dos tipos $dK_{X,Y}/dT$ e da_X/dT ou da_Y/dT , que implicam, respectivamente efeitos da temperatura na selectividade ou nas actividades das espécies em solução. Se se ignorarem as espécies interferentes, a terceira parcela de (3) toma a forma $[(k/n) T d(\log a_X)/dT]$ e a $[(k/n) d(\log a_X)/dT]$ chama-se **coeficiente de temperatura de solução**. Para este contribui não só a variação do coeficiente de actividade com a temperatura, como também a variação de valores de constantes de equilíbrios em que a espécie primária esteja envolvida (referentes, por exemplo, à formação de pares iónicos) e a pequena variação de actividade que decorre da variação de volume de solução com a temperatura. Estes efeitos são bastante complexos, mas é de esperar que sejam pouco significativos e que o coeficiente de temperatura de solução seja bastante pequeno e possa ser ignorado³.

Quando se consideram interferências de outras espécies, que não a primária, na resposta, surgem parcelas envolvendo $d(\log K_{X,Y})/dT$, os chamados **coeficientes de temperatura de selectividade**. Para estes contribuem a variação com a temperatura de valores de constantes de equilíbrios de permuta dos iões em jogo e de entalpias de transporte dos iões. Também neste caso os efeitos são complexos e difíceis de avaliar quantitativamente, tanto mais que, na prática, a precisão com que são determinados os coeficientes de selectividade potenciométrica é limitada. Em casos em que a selectividade foi esporadicamente medida a diversas temperaturas^{10,28}, as variações nos coeficientes de

selectividade potenciométrica foram muito pequenas, pelo que é de esperar que os coeficientes de temperatura de selectividade sejam pequenos e possam ser ignorados, tal como sucede com os coeficientes de temperatura de solução.

Em resumo, na prática, a discussão anterior tem uma aplicação limitada, já que só se conseguem determinar e só se usam os coeficientes de temperatura do declive e do potencial "normal" dos ESIs (ver Tabela 1). Mas será de referir que, na realidade, dada a complexidade da situação real, os valores determinados para estas grandezas podem incluir pequenas contribuições de outras origens.

Antes de encerrar esta discussão sobre coeficientes de temperatura, deve-se ainda referir que a definição de qualquer coeficiente deste tipo pressupõe sempre variação linear da propriedade a que se refere com a temperatura; isto é, implica que se possam desprezar em (particularizando para o presente caso do potencial de resposta de um eléctrodo)

$$E = a + bT + [cT^2 + dT^3 + \dots] \quad (5)$$

as parcelas de ordem à primeira. Por outro lado, pressupõe que as variáveis discutidas actuam isoladamente, isto é, que não haja efeitos cruzados. Quando tal não suceder, os efeitos de temperatura não se podem traduzir por valores (constantes) de coeficientes de temperatura e exigem a explicitação numérica das funções $E = E(T)$, $dE/dT = f(T)$, etc, obtidas experimentalmente.

Coeficientes de potencial normal isotérmico e térmico

Como o potencial absoluto de um eléctrodo não é mensurável

directamente, mas sim a diferença de potencial de uma célula electroquímica em que o eléctrodo é emparelhado com outro, também não se podem determinar isoladamente o coeficiente de temperatura do potencial normal de um eléctrodo. Na prática, o que se mede experimentalmente são os coeficientes de temperatura das diferenças de potencial normal de células. A partir de conjuntos destes valores, pode-se estabelecer um conjunto de valores relativos dos coeficientes de temperatura dos potenciais normais, que permitem avaliar os efeitos de temperatura nos potenciais.

O coeficiente de temperatura de potencial normal de um eléctrodo pode ser definido a partir de uma célula isotérmica ou de uma célula térmica. O significado dos valores obtidos nos dois casos não é o mesmo, pelo que este assunto merece uma discussão pormenorizada.

Os coeficientes de temperatura do potencial normal (b, na notação introduzida anteriormente) isotérmico e térmico de um eléctrodo, por exemplo um ESI, são definidos, respectivamente, a partir das células (ENH = eléctrodo normal de hidrogénio, T = temperatura, T_1 = temperatura fixa)

$$\text{ENH}(T) \parallel X(a_X = 1M, T) \mid \text{ESI}(T) \quad \Delta E^{\circ}_{\text{ISOT}} = E^{\circ}_{\text{ESI}}(T) - E^{\circ}_{\text{ENH}}(T) \quad (6)$$

$$\text{ENH}(T_1) \parallel X(a_X = 1M, T) \mid \text{ESI}(T) \quad \Delta E^{\circ}_{\text{TERM}} = E^{\circ}_{\text{ESI}}(T) - E^{\circ}_{\text{ENH}}(T_1) \quad (7)$$

em que $\Delta E^{\circ}_{\text{ISOT}}$ e $\Delta E^{\circ}_{\text{TERM}}$ são as diferenças de potencial medidas. Das expressões anteriores vem, após derivação, respectivamente:

$$b_{\text{ESI,ISOT}} = d\Delta E^{\circ}_{\text{ISOT}}/dT = dE^{\circ}_{\text{ESI}}/dT - dE^{\circ}_{\text{ENH}}/dT \quad (8)$$

$$b_{\text{ESI,TERM}} = d\Delta E^{\circ}_{\text{TERM}}/dT = dE^{\circ}_{\text{ESI}}/dT \quad (9)$$

A derivada $dE^{\circ}_{\text{ENH}}/dT$ é definida a partir da célula

$$\text{ENH}(T_1) \parallel \text{ENH}(T) \quad \{10\}$$

isto é, é o coeficiente de temperatura do potencial normal térmico do eléctrodo de hidrogénio,

$$b_{\text{ENH,TERM}} = (dE^{\circ}_{\text{ENH}}/dT)_{\text{ENH,TERM}} \quad \{11\}$$

cujo valor é $b_{\text{ENH,TERM}} = 0,871 \text{ mV}/^{\circ}\text{C}^{30}$. Note-se que, embora o potencial normal do ENH varie com a temperatura, por convenção, para definir a escala de potencial, o seu valor é considerado zero, a qualquer temperatura; pela própria definição (expressão (8)), o coeficiente de temperatura isotérmico do seu potencial normal será nulo, $b_{\text{ENH,ISOT}} = 0 \text{ mV}/^{\circ}\text{C}$.

Das expressões (8), (9) e (11) conclui-se que há uma relação simples entre os dois tipos de coeficiente de temperatura de potencial normal:

$$b_{\text{ESI,ISOT}} = b_{\text{ESI,TERM}} - b_{\text{ENH,TERM}} \quad \{12\}$$

Na prática, como para se constituir as células se usa geralmente um eléctrodo de referência e não o eléctrodo normal de hidrogénio, a situação é mais complexa. As células usadas correspondentes a (6) e (7) são (ER = eléctrodo de referência, R = espécie que controla o respectivo potencial)

$$\text{ER}(a_R = 1 \text{ M}, T) \parallel X(a_X = 1 \text{ M}, T) \mid \text{ESI}(T) \quad \{13\}$$

$$\Delta E^{\circ}_{\text{ISOT}} = E^{\circ}_{\text{ESI}}(T) - E^{\circ}_{\text{ER}}(T)$$

$$\text{ER}(a_R = 1 \text{ M}, T_1) \parallel X(a_X = 1 \text{ M}, T) \mid \text{ESI}(T) \quad \{14\}$$

$$\Delta E^{\circ}_{\text{TERM}} = E^{\circ}_{\text{ESI}}(T) - E^{\circ}_{\text{ER}}(T_1)$$

Procedendo semelhantemente ao caso anterior, vem, de (13)

$$d\Delta E^{\circ}_{\text{ISOT}}/dT = dE^{\circ}_{\text{ESI}}/dT - dE^{\circ}_{\text{ER}}/dT \quad \{15\}$$

Substituindo $dE^{\circ}_{\text{ESI}}/dT$ pelo seu valor dado por (8) e $dE^{\circ}_{\text{ER}}/dT$ pelo seu valor dado por uma expressão análoga, vem

$$d\Delta E^{\circ}_{\text{ISOT}}/dT = b_{\text{ESI,ISOT}} - b_{\text{ER,ISOT}} \quad \{16\}$$

Usando a expressão (12), aplicada ao eléctrodo de referência, para exprimir $b_{\text{ER,ISOT}}$, obtêm-se

$$b_{\text{ESI,ISOT}} = d\Delta E^{\circ}_{\text{ISOT}}/dT + b_{\text{ER,TERM}} - b_{\text{ENH,TERM}} \quad \{17\}$$

em que $b_{\text{ER,TERM}}$ pode ser determinado a partir da célula

$$\text{ER}(a_R = 1 \text{ M}, T_1) \parallel \text{ER}(a_R = 1 \text{ M}, T) \quad \{18\}$$

Semelhantemente, de (14), vem

$$d\Delta E^{\circ}_{\text{TERM}}/dT = dE^{\circ}_{\text{ESI}}/dT \quad \{19\}$$

Substituindo $dE^{\circ}_{\text{ESI}}/dT$ pelo seu valor dado por (9), vem

$$b_{\text{ESI,TERM}} = d\Delta E^{\circ}_{\text{TERM}}/dT \quad \{20\}$$

As expressões (16) e (20) mostram como é que os coeficientes de temperatura do potencial normal de um ESI são expressos em função de grandezas medidas (nas células (13), (14) e (18)).

Note-se que as duas grandezas determinadas experimentalmente com as células (13) e (14), $d\Delta E^{\circ}_{\text{ISOT}}/dT$ e $d\Delta E^{\circ}_{\text{TERM}}/dT$, estão relacionadas entre si. Substituindo em (12) os valores de $b_{\text{ESI,ISOT}}$ e $b_{\text{ESI,TERM}}$, obtidos de (17) e (20), respectivamente, vem

$$d\Delta E^{\circ}_{\text{ISOT}}/dT + b_{\text{ER,TERM}} - b_{\text{ENH,TERM}} = d\Delta E^{\circ}_{\text{TERM}}/dT - b_{\text{ENH,TERM}} \quad \{21\}$$

ou seja,

$$d\Delta E^{\circ}_{\text{ISOT}}/dT = d\Delta E^{\circ}_{\text{TERM}}/dT - b_{\text{ER,TERM}} \quad \{22\}$$

Como mostram as expressões (9) e (18), o coeficiente de temperatura de potencial normal determinado pelo modo térmico não depende do eléctrodo acoplado ao eléctrodo indicador na célula electroquímica utilizada.

Ponto de isotencial

Se a resposta do eléctrodo satisfizer a (obtida a partir das expressões (1), supondo que não há interferências, e (4))

$$\begin{aligned} E &= a + bT + (k/n)T \log a_X = \\ &= a + T [b + (k/n) \log a_X] \end{aligned} \quad (23)$$

existe um valor da actividade da espécie primária, $a_{X_{iso}}$,

$$a_{X_{iso}} = \text{antilog} \{-b/(k/n)\} \quad (24)$$

para a qual é, independentemente da temperatura,

$$b + (k/n) \log a_{X_{iso}} \equiv 0 \quad (25)$$

e, também,

$$E \equiv a = E_{iso} \quad (26)$$

isto é, a que corresponde um valor constante do potencial, independentemente da temperatura. Por outras palavras, se se fizerem calibrações do eléctrodo, $E=E(a_X)$, a várias temperaturas, elas intersectam-se todas num ponto, de coordenadas ($a_{X_{iso}}, E_{iso}$), o chamado **ponto de isotencial**.

O conhecimento do ponto de isotencial tem grande interesse prático quando se considera a construção de eléctrodos, porque é desejável que a actividade (ou concentração) do referido ponto se situe no meio da gama de actividades (ou concentrações) em que o eléctrodo

vai ser usado, digamos, no meio da zona de resposta linear. Neste caso, os efeitos de temperatura serão menos acentuados, por exemplo, a estabilização da resposta do eléctrodo após mudança de temperatura será mais rápida e a variabilidade de resposta decorrente de pequenas flutuações de temperatura será menor.

A este respeito é pertinente recordar que os ESIs são montagens complexas, envolvendo materiais diversos, e são frequentemente construídos com corpos com baixa condutividade térmica; em consequência, a transferência de calor e a estabilização térmicas são lentas. Por outro lado, estando em jogo no seu funcionamento reacções de equilíbrio heterogéneas na ou nas interfaces membrana/solução, quando se altera a temperatura, demora um certo tempo a estabelecer-se a nova posição de equilíbrio químico, ou, melhor, electroquímico. Em consequência, uma variação abrupta de temperatura, por exemplo, de uma dezena de °C, pode exigir uma espera de uma ou duas horas para se atingir os equilíbrios térmico e electroquímico, isto é, um potencial estável, à nova temperatura. Por isso, do ponto de vista da utilização dos eléctrodos, há todo o interesse em minimizar os efeitos da temperatura na resposta.

O processo de construção dos ESIs deve, portanto, ser planificado de modo a obter concentrações do ponto de isotencial na gama operacional dos eléctrodos. Isto é sistematicamente feito para os eléctrodos de vidro para medição de pH, cuja solução de referência interna é geralmente ajustada para se obter concentração do ponto de isotencial a pH cerca de 7, isto é, aproximadamente a meio do intervalo de pH a que o eléctrodo opera³⁴⁻³⁶ (ver adiante a secção sobre "Técnica do isotencial e correcção de temperatura"). No entanto, em contraste,

na história do desenvolvimento dos ESIs percorrida nas últimas duas décadas, pelo menos tanto quanto a literatura revela, nunca parece ter sido dada grande importância ao facto. Foi esta a razão pela qual se entendeu oportuno realizar o estudo dos efeitos da temperatura na resposta dos eléctrodos no âmbito de um projecto lançado com o objectivo pragmático de estudar a influência da natureza e tipos de resinas epoxídicas condutoras na resposta de eléctrodos com este tipo de suporte para melhorar as suas características de resposta.

Ponto de isotencial e coeficiente de temperatura do potencial "normal"

As expressões (24) e (26) evidenciam que as coordenadas do ponto de isotencial e o coeficiente de temperatura do potencial normal estão relacionadas:

$$a_{X_{iso}} = \text{antilog} \{-b/(k/n)\} \quad (24)$$

$$E_{iso} = E^0 - b T \quad (27)$$

Estas expressões podem ser usadas para calcular as coordenadas do ponto de isotencial a partir do coeficiente de temperatura do potencial normal, mas os resultados só têm significado se o potencial normal variar linearmente na temperatura.

No caso dos eléctrodos de vidro, as indicações fornecidas pelos fabricantes sobre efeitos de temperatura resumem-se frequentemente ao ponto de isotencial, aliás nem sempre dado com o devido rigor³⁵. Este modo de apresentar informação tem por fundamento as expressões acima e pressupõe a referida variação linear (no entanto,

segundo resultados recentes³⁶, são frequentes desvios da linearidade).

Negus e Light³ usaram as expressões acima para calcular as coordenadas dos pontos de isotencial de uma série de ESIs. Considerando, porém, a complexidade de comportamento frequentemente verificada para os ESIs, este processo não parece defensável para obter os pontos de isotencial, pois não conduz a resultados de confiança. Por exemplo, quando se comparam resultados calculados por (24) para a actividade do ponto de isotencial com os experimentais para os eléctrodos estudados em²³ verificam-se diferenças que vão até duas décadas.

De qualquer modo, é ilustrativo usar a expressão (24) para calcular os valores de coeficiente de temperatura do potencial normal que correspondem a diversos valores de actividade do ponto de isotencial. Na Tabela 2 apresentam-se resultados deste cálculo. A tabela mostra que para uma espécie monovalente, por exemplo, uma variação de 0,2 mV/ °C no coeficiente de temperatura do potencial normal corresponde a uma translação de uma década na actividade do ponto de isotencial. Quando se constroem diversos eléctrodos com uma mesma substância sensora usando técnicas de construção diferentes ou resinas condutoras de suporte diferentes, obtêm-se vulgarmente diferenças nos coeficiente de temperatura do potencial normal de algumas décimas de mV/ °C^{23,27,29}. Pode-se, portanto, concluir que vale a pena explorar alterações na natureza da resina condutora de suporte de eléctrodos sem solução de referência interna com vista a obter translações do ponto de isotencial.

TABELA 2
Relação entre a actividade do ponto de isotopotencial (M) e o coeficiente de temperatura do potencial normal (mV/°C) *

$a_{X_{iso}}$	Catiões		Aniões	
	n = 1	n = 2	n = 1	n = 2
1×10^{-2}	+0,4	+0,2	-0,4	-0,2
1×10^{-4}	+0,8	+0,4	-0,8	-0,4
1×10^{-6}	+1,2	+0,6	+1,2	+0,6

*) n = Carga do ião

Técnica do isotopotencial e correcção de temperatura

Como já se referiu, o problema da influência da temperatura na resposta dos ESIs é tão complexa que o melhor é adoptar a solução que tem sido normalmente seguida, isto é, sempre que possível, trabalhar (isto é, calibrar e medir) a temperatura constante, ou pelo menos, aproximadamente constante. Quando tal não for exequível, pode ser possível adoptar a chamada **técnica do ponto de isotopotencial** (ou, simplesmente, **técnica do isotopotencial**).

Se o ponto de isotopotencial cair na zona de resposta linear do eléctrodo, realizada a calibração do eléctrodo a uma certa temperatura, pode-se usar a recta de calibração obtida para realizar medições a outra temperatura, desde que se faça a sua rotação em torno do ponto de

isopotencial para corrigir o declive apropriadamente com respeito à diferença de temperatura. Para este fim, por razões instrumentais, aplica-se previamente à célula uma diferença de potencial adicional ($-E_{iso}$), que promove a translação do ponto de isotopotencial de $(a_{X_{iso}}, E_{iso})$ para $(a_{X_{iso}}, 0)$ e, depois, promove-se a rotação por simples expansão ou contracção da escala de potencial. Esta é a base da técnica do isotopotencial, trivialmente usada em medições de pH com eléctrodos de vidro, em que se faz uma **correcção de temperatura**, isto é, se corrige o declive para atender a diferenças de temperatura entre tampão (ou tampões de calibração) e soluções problemas^{34,37}. Esta correcção de temperatura é de fácil realização instrumental no caso dos eléctrodos de vidro, já que estes são construídos de modo a terem ponto de isotopotencial a pH próximo de 7 (no entanto, nem sempre a correcção conseguida será precisa^{35,36}).

Com outros ESIs, a técnica do isotopotencial só muito ocasionalmente tem sido usada (com células simétricas)³². Por um lado, a compensação de temperaturas para células envolvendo ESIs cujos pontos de isotopotencial não têm sempre aproximadamente as mesmas coordenadas é instrumentalmente mais difícil de realizar^{3,38}. Por outro lado, há limitações sérias devido a que os efeitos de temperatura na resposta dos eléctrodos são complexos, mostrando estes um comportamento muito afastado do que é pressuposto para existir ponto de isotopotencial. Em consequência, muito frequentemente, o ponto de isotopotencial dos ESIs não é bem definido ou não cai no intervalo de concentrações a que o eléctrodo responde.

Na realidade, se a variação do potencial de resposta com a

temperatura não seguir exactamente a expressão {23}, por exemplo por E_{const} não variar linearmente com a temperatura e, ou, ocorrerem outros efeitos de temperatura complexos, não é de esperar que se obtenha, quando se fazem calibrações a várias temperaturas, um ponto de intersecção único das rectas respectivas. Na prática, verifica-se quase sempre, pelo menos quando se fazem medições em intervalos de temperatura de algumas dezenas de °C, que as rectas de calibração se intersectam duas a duas em pontos diferentes, embora próximos, só aproximadamente ficando definido um ponto de isopotencial (em rigor, encontra-se uma "zona de isopotencial"). Para esta situação pode também contribuir o facto de os ESIs apresentarem, muito frequentemente, translações de potencial de resposta ao longo do tempo, de maior ou menor extensão, e as calibrações a diferentes temperaturas serem experiências relativamente longas, já que, em geral, a estabilização de temperatura requer bastante tempo.

Por outro lado, sucede, por vezes, que se obtêm pontos de isopotencial com actividade (ou concentração) muito elevada, sem qualquer significado físico (ver Tabela 5 adiante). Este facto merece dois comentários. Em primeiro lugar, como o ponto de intersecção das rectas de calibração às diversas temperaturas fica distanciado dos respectivos pontos experimentais, a extrapolação feita para determinar as suas coordenadas tem baixa precisão e o valor de actividade obtido deve ser considerado apenas como ordem de grandeza. Em segundo lugar, mesmo para valores no limite superior de actividades experimentalmente exequíveis, as dificuldades teóricas de definir coeficiente de actividade e concentrações elevada retiram significado ao valor.

Histerese

Quando na literatura se emprega o termo **histerese** a propósito de ESIs, ele diz quase sempre respeito a curvas de potencial de resposta em função da temperatura, $E = E(T)$, a concentração constante, isto é, à chamada **histerese de temperatura**. Embora neste trabalho se use o termo com este significado, deve-se vincar que as calibrações, isto é, as curvas de potencial de resposta em função da actividade (ou concentração), $E = E(\log a_X)$, a temperatura constante, também mostram frequentemente histerese. Esta **histerese de concentração** é bem evidente, por exemplo, numa titulação potenciométrica de ácido-base com eléctrodo de vidro, na zona de variação brusca de pH (ou de potencial), quando se repete ou reverte a titulação. Embora ocorra muito frequentemente (às vezes, no entanto, apenas em pequena extensão), a histerese de concentração é muito difícil de caracterizar, mesmo apenas semiquantitativamente, e, por isso, é vulgarmente omitida na literatura, pelo menos explicitamente. No entanto, a histerese de concentração surge muitas vezes referida implicitamente, nomeadamente quando se fornecem instruções precisas de condicionamento prévio dos eléctrodos (cuja finalidade é justamente controlá-la ou tentar controlá-la) ou quando, como recomendação geral, se aconselha a realizar as calibrações usando os padrões por ordem crescente de concentração (situação em que efeitos de memória, responsáveis por aparecimento de histerese, são menos intensos).

No que respeita à histerese de temperatura, o fenómeno foi anteriormente estudado só em alguns casos escassos (ver Tabela 1), sempre de forma não sistemática (em geral só para um valor da

concentração), mediante o traçado experimental das chamadas curvas de histerese. Em consequência, neste trabalho, procurou-se fazer um estudo sistemático do fenómeno.

TÉCNICAS DE ESTUDO DOS EFEITOS DE TEMPERATURA

Histerese rápida e histerese de equilíbrio

Dada a natureza dos fenómenos de histerese, é de esperar que o factor tempo influa na forma das curvas de histerese (pelo menos no que respeita à extensão da histerese). Como não foi encontrado na literatura qualquer estudo sobre este aspecto, decidiu-se investigá-lo para, pelo menos, definir condições sistemáticas de traçado das curvas que possibilitassem comparações entre estas (nos casos encontrados na literatura, com excepção da ref. ⁶; nem sequer são indicadas condições de traçado).

Os resultados obtidos confirmaram que se obtêm curvas diferentes conforme o modo como as experiências são realizadas. Mais precisamente, há que distinguir ²³ entre experiências dos dois tipos seguintes: **histerese rápida e histerese de equilíbrio.**

Nas chamadas histereses rápidas, o potencial de resposta é lido enquanto a temperatura da célula está ainda a variar. Para isso, ajusta-se o banho termostático 5°C acima ou abaixo da temperatura inicial, e lê-se, simultânea e repetitivamente, a temperatura na célula e o potencial de resposta. Quando a temperatura da célula atinge um valor próximo da temperatura do termostato, varia-se esta última de outros

5°C e continuam-se as leituras e assim sucessivamente. Por este processo, consegue-se facilmente uma velocidade de variação de temperatura de cerca de 0,5°C/min, demorando uma experiência completa (ciclo 10 → 60 → 10°C) cerca de 4 h.

Nas chamadas histereses de equilíbrio as leituras de potencial de resposta só são feitas após estabilização térmica da célula e do próprio potencial a cada temperatura. Estas experiências são muito mais longas que as anteriores (típicamente, 7 ou 8 h para um ciclo 10 → 60 → 10°C, com leituras de 10 em 10°C, mas a duração depende dos tempos de estabilização do eléctrodo às diversas temperaturas, determinados em experiências prévias).

Nas experiências do primeiro tipo, as medições são feitas em estados de desequilíbrio térmico da célula, pelo que os resultados dependem do afastamento quer do equilíbrio térmico quer do equilíbrio electroquímico. Quanto às experiências do segundo tipo, envolvem estados de equilíbrio metaestável, em que o equilíbrio térmico foi alcançado, pelo que o afastamento dos valores obtidos relativamente aos referentes a estados de equilíbrio verdadeiro corresponde à extensão do desequilíbrio electroquímico. Em consequência, em princípio, as curvas obtidas em experiências de histerese lenta são mais representativas dos fenómenos de histerese dos eléctrodos. Aliás, as curvas de histerese rápida dependerão da velocidade com que se faz variar a temperatura, pelo que serão menos reproduzíveis e menos apropriadas para comparações. Note-se que as curvas anteriormente descritas na literatura ⁶ com detalhes sobre o modo de obtenção são do tipo histerese rápida.

A comparação dos dois tipos de curvas para diferentes

eléctrodos (p.ex. 23) mostra que, em geral, a forma global das curvas é a mesma, mas a extensão da histerese é, nuns casos, maior na histerese rápida que na histerese de equilíbrio enquanto que noutros sucede o inverso. Este comportamento não é totalmente inesperado. De facto, se se tiver em conta que os longos períodos de estabilização de temperatura, antes das leituras nas histerese de equilíbrio, permitem uma aproximação mais chegada aos estados de equilíbrio, será de esperar menor extensão da histerese no caso das curvas de histerese de equilíbrio. Pelo contrário, se a variação de temperatura provocar alterações com cinéticas lentas, nas histereses rápidas não haverá tempo para estas ocorrerem, e será de esperar que as curvas das histereses de equilíbrio mostrem maior extensão de histerese.

Uma conclusão geral a que se chegou quando se analisaram as curvas de histerese para diversos eléctrodos de membrana cristalino estudados 23,27,29, foi que a histerese é mais extensa quando o ciclo é percorrido no sentido aquecimento -> arrefecimento do que quando no sentido arrefecimento -> aquecimento, ou seja, no que respeita ao aparecimento de histerese, os efeitos do aquecimento são mais acentuados que os do arrefecimento.

As curvas obtidas mostram que a extensão da histerese depende não só da natureza do sensor usado, como também, para cada sensor, da técnica de construção, em particular, para os eléctrodos com suporte de resina epoxídica condutora, da natureza do suporte. Este facto sugere que a histerese não é apenas devida aos equilíbrios de solubilidade da membrana. No entanto, nos casos estudados, não foi possível definir qualquer correlação entre extensão da histerese e propriedades do sensor (p.ex., compacticidade ou solubilidade) ou do

suporte condutor. Aliás, dada a variedade de forma das curvas de histerese quanto a detalhes, é impossível, por simples inspecção visual, definir quantitativamente a extensão de histerese para procurar correlações por métodos estatísticos (este poderá ser um problema interessante para analisar por técnicas de reconhecimento de formas).

Curvas de histerese e ponto de isotencial

Um outro facto que a análise de conjuntos de curvas de histerese referentes a diversos eléctrodos mostra é que a sua inclinação pode variar bastante de eléctrodo para eléctrodo 23,27,29.

Procurou-se uma explicação para este facto, que se fundamenta na relação que existe entre a posição do ponto de isotencial e a inclinação da curva de histerese, dE/dT . Por derivação de (23) em ordem à temperatura, vem

$$dE/dT = b + (k/n) \log a_X \tag{28}$$

ou, atendendo a (25),

$$\begin{aligned} dE/dT &= - (k/n) \log a_{X_{iso}} + (k/n) \log a_X = \\ &= (k/n) \log (a_X/a_{X_{iso}}) \end{aligned} \tag{29}$$

Esta expressão mostra que a inclinação da curva de histerese depende da maior ou menor proximidade da actividade da espécie primária a que aquela curva é obtida relativamente à actividade do ponto de isotencial. O cálculo dos valores esperados para a referida inclinação em função do afastamento de actividade a que a curva é obtida à do ponto de isotencial conduz aos resultados que se apresentam na Tabela 3. Estes mostram que são de esperar situações variadas, com

TABELA 3
Inclinação das curvas de histerese (mV/°C) em função do afastamento da concentração (M) relativamente à do ponto de isopotencial ^a

$a_X/a_{X_{iso}}$	Catiões		Aniões	
	n = 1	n = 2	n = 1	n = 2
1×10^{-6}	-1,2	-0,6	+1,2	+0,6
1×10^{-3}	-0,6	-0,3	+0,6	+0,3
1×10^0	0,0	0,0	0,0	0,0
$1 \times 10^{+3}$	+0,6	+0,3	-0,6	-0,3
$1 \times 10^{+6}$	+1,2	+0,6	-1,2	-0,6

a) n = Carga do íão

Inclinações positivas ou negativas, maiores ou menores, quer para aniões quer para catiões, o que explica a diversidade de inclinações obtidas na prática ^{23,27,29}

Para um dado eléctrodo, a inclinação da curva de histerese dependerá da actividade (ou concentração) a que for obtida. No entanto, como a_X aparece em (29) no argumento de uma função logarítmica, esta influência surge algo amortecida. Este facto também é confirmado pela prática ^{27,28}.

Curvas de histerese vs. curvas de calibração

Os estudos de efeitos de temperatura na resposta dos ESIs

descritos anteriormente na literatura baseiam-se quase exclusivamente no traçado experimental de curvas de calibração a temperatura constante, $E = E(\log a_X, T = \text{const})$, a várias temperaturas. O traçado dos valores de declive e de potencial "normal", obtidas a partir destes, em função da temperatura, permite obter os respectivos coeficientes de temperatura; o traçado das diversas calibrações num mesmo gráfico, permite obter o ponto de isopotencial.

Como já se referiu, os fenómenos de histerese com a temperatura foram estudados em alguns casos (ver Tabela 1), mediante o traçado de curvas de histerese a concentração constante, $E = E(T, c_X = \text{const})$, mas sempre de forma não sistemática e nunca relacionados com os outros parâmetros que caracterizam os efeitos de temperatura.

No presente estudo, investigou-se a possibilidade de inverter esta atitude: tendo em conta que os dois tipos de curvas estão relacionados, já que não são mais que intersecções de uma mesma superfície, $E = E(T, c_X)$, no espaço (T, c_X, E) , por planos perpendiculares, respectivamente, ao eixo das temperaturas e ao eixo das concentrações (fig.1), estudou-se a possibilidade de fazer um uso sistemático das curvas de histerese, em alternativa às curvas de calibração, para obter os coeficientes de temperatura e o ponto de isopotencial. Mais precisamente, a partir de famílias de curvas de histerese, obtidas a diversas concentrações, de traçado mais rápido que as curvas de calibração, é possível obter estas últimas e seguidamente, aqueles parâmetros.

Foi realizado um estudo comparativo ²⁶ destes dois processos com diversas unidades de dois eléctrodos selectivos, com membranas de

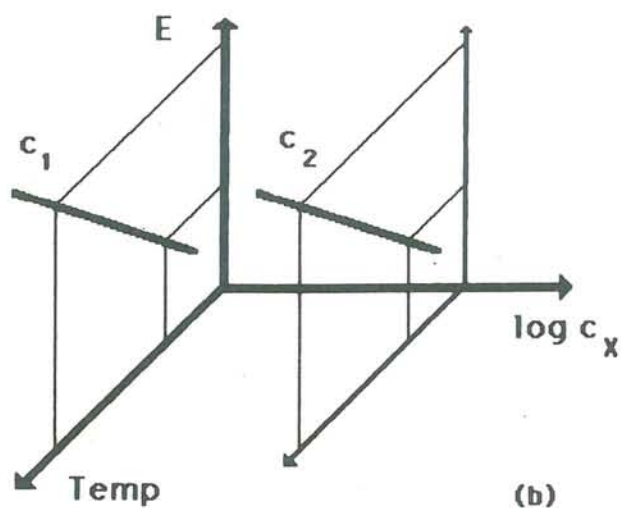
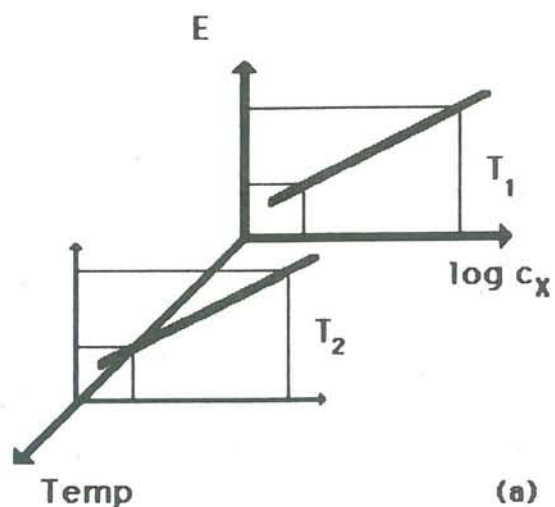


FIG. 1 - Curvas $E = E(\log c_x, T)$ no espaço tridimensional:
 a) Curvas de calibração; b) Curvas de histerese.

sulfureto de prata(I) e de mistura de sulfureto de prata(I) e iodeto de prata(I), construídas por várias técnicas. Esse estudo revelou que, desde que a histerese não seja muito acentuada, como sucede nos referidos casos, os resultados obtidos pelos dois processos são semelhantes²⁶. O processo que envolve o traçado das curvas de histerese tem a vantagem de ser mais expedito, constituindo, portanto, uma alternativa válida ao processo clássico.

MELHORAMENTO DAS CARACTERISTICAS DE RESPOSTA DE ESIS

Quando se considera o manuseamento da técnica de construção de ESIs para alterar a posição do ponto de isotencial, à partida, o caso dos eléctrodos com solução e eléctrodo de referência internos e o caso dos eléctrodos de contacto interno directo, sem solução interna ("all-solid-state"), são claramente distintos. No primeiro caso, pode-se variar facilmente, embora dentro de certos limites, a composição e as concentrações da solução de referência interna (e mesmo o eléctrodo de referência interna), à semelhança do que tem sido feito com os eléctrodos de vidro, parecendo mais facilmente exequível o objectivo pretendido. No caso dos eléctrodos de contacto interno directo, o domínio da situação parece mais longínquo, pois o conhecimento que se tem sobre o modo como a natureza dum suporte condutor (e da interface suporte/membrana) afecta a resposta dos eléctrodos, em particular os efeitos de temperatura nesta, é muito limitado e apenas empírico.

Nesta secção, sumarizam-se os resultados do corrente projecto que são directamente relevantes para obter melhoramento das

características de resposta dos ESIs, nomeadamente de eléctrodos com suporte com resina condutora.

Eléctrodos selectivos de catião cálcio com membrana de PVC

Num estudo ²⁶ dos efeitos da temperatura na resposta de eléctrodos selectivos de cálcio de membrana de PVC com sistema sensor constituído por bis[di[4-(1,1,3,3)tetrametilbutil]fenilfosfato] de cálcio /dioctilfenilfosfonato, fez-se uma comparação muito detalhada do comportamento, em função da temperatura, de eléctrodos com solução de referência interna (tipo "Moody e Thomas" ³⁹) e de eléctrodos com suporte de resina condutora à base de prata. Na Tabela 4 sumarizam-se os resultados obtidos na comparação, que mostrou que os efeitos de temperatura na resposta dos eléctrodos dependem muito do tipo de construção. Os eléctrodos com solução de referência interna apresentam um comportamento mais próximo do termodinâmico do que os de suporte de resina condutora: mostram histerese menor e têm coeficiente de temperatura mais próximos do teórico. Além disso, como se pode variar a concentração de cloreto de cálcio na solução de referência interna, pode-se efectuar uma translação do ponto de isotencial de modo a fazer cair a sua actividade no intervalo 5×10^{-4} - 5×10^{-5} M, dentro da zona de resposta linear do eléctrodo (como se mostra na Tabela 4, a actividade do ponto de isotencial do eléctrodo com suporte de resina condutora, para o tipo de resina usada, é muito elevada, cerca de $5 \times 10^{+6}$ M).

Por outro lado, a adição de cloreto de cézio a cloreto de cálcio na solução de referência interna permite fixar a concentração de cloreto

TABELA 4
Comparação de propriedades térmicas de eléctrodos selectivos de membrana de PVC de catião cálcio(II) com solução de referência interna e com suporte de resina condutora (ref.²⁶)

	Com solução interna	Com suporte de resina condutora
Coeficientes isotérmicos ^a		
Declive (mV/ dec °C) ^b	0,11/0,12	0,17/ 0,18
Potencial (mV/ °C)	0,44/0,47	-0,91/-0,63
Ponto de isotencial: a_{Ca} (M), E (mV)		
		$5 \times 10^{+6}$, 350
<u>Solução de referência Interna</u>		
CaCl ₂ $1,0 \times 10^{-4}$ M	2×10^{-6} , 130	
CaCl ₂ $6,3 \times 10^{-3}$ M	5×10^{-4} , 30	
CaCl ₂ $1,0 \times 10^{-3}$ M + CsCl 1,0 M	8×10^{-4} , 0	

a) Replicados para duas unidades

b) Valor teórico: 0,0992 mV/dec °C

nesta solução ao valor da concentração do ponto de isotencial do eléctrodo de referência interno (de cloreto de prata(I)/prata(0)). Nesta situação, e como os dois eléctrodos de referência (interno e externo) são do mesmo tipo, os respectivos potenciais são iguais e a influência da temperatura na resposta do seu conjunto é praticamente desprezável.

Quando, como no presente caso, os dois eléctrodos de

referência, interno e externo, são iguais e há, portanto, compensação dos respectivos efeitos de temperatura, o efeito de temperatura observado diz respeito exclusivamente à membrana sensora (se se desprezarem efeitos de temperatura nos potenciais de junção). Como o potencial de membrana é dado por

$$E = (k/n) \log (a_{X_1}/a_{X_2}) \quad (30)$$

em que a_{X_1} e a_{X_2} são as actividades da espécie primária respectivamente nas soluções interna e externa, o ponto de isopotencial é (0 mV, $a_{X_2} = a_{X_1}$ M), se se fixar a actividade da espécie primária na solução interna a um valor da ordem de grandeza dos encontrados nas soluções a medir, a influência da temperatura na resposta é baixa, por exemplo, +0,1 mV/°C dec (de diferença de actividade) para catiões divalentes, como no caso de catião cálcio. Em consequência, ao utilizar um eléctrodo nestas condições pode-se efectuar um controlo de temperatura menos apertado sem perda de qualidade de resposta.

Presentemente, está a ser feito o estudo de outros eléctrodos de condutor móvel, já que o caso do catião cálcio, no que respeita à composição da solução interna, a situação é relativamente simples (pode ser usado um mesmo sal, o cloreto de cálcio, para controlar simultaneamente a membrana sensora e o eléctrodo de referência interno). Em outros eléctrodos, há, à partida, uma maior complexidade na solução interna, que torna mais delicadas quaisquer modificações que nela se pretendam fazer com vista a alterar o ponto de isopotencial.

Eléctrodos selectivos de membrana cristalina

Quanto a este tipo de ESIs, em particular quanto a eléctrodos com suporte de resina condutora, os estudos realizados permitiram já obter um volume apreciável de resultados ^{23,25,27,29}. Estes estudos visaram muito especialmente investigar até que ponto a técnica de construção, em particular a natureza da resina epoxilica influenciam as características de resposta dos eléctrodos e, por isso, envolveram estudos em paralelo de diversos eléctrodos com membranas idênticas (ou similares) montadas por diversos processos, ou sobre resinas epoxilicas diversas (ver Tabela 5).

Os resultados obtidos apresentam, para cada sensor, uma certa variabilidade de comportamento com a natureza do suporte, traduzida por uma dispersão de valores dos coeficientes térmicos e das coordenadas dos pontos de isopotencial e por diferentes formas das curvas de histerese. A extensão desta variabilidade depende do sensor, isto é, varia de eléctrodo para eléctrodo.

Um aspecto destes resultados merece interesse especial. Na Tabela 5 resumem-se os resultados obtidos para os valores das concentrações do ponto de isopotencial para os diversos eléctrodos estudados. A tabela mostra que, para certos casos, nomeadamente os dos eléctrodos selectivos de catião cobre(II) e catião cádmio(II), a modificação da natureza da resina condutora altera muito a posição do ponto de isopotencial. Este facto pode ser aproveitado para obter eléctrodos com menor variação de potencial com a temperatura nos intervalos de concentração a que os eléctrodos são usados.

De momento, os resultados acumulados não parecem revelar

TABELA 5
Concentrações do ponto de isotopotencial (M) para diversos tipos de membranas cristalinas montadas em diferentes suportes (refs. 23,27,29)

Supported Sensor	Ag ₂ S ^a	Ag ₂ S/AgI ^b	Ag ₂ S/AgBr ^b	Ag ₂ S/AgCl ^b	Ag ₂ S/CuS ^c	Ag ₂ S/CdS ^c	HgS/Hg ₂ Cl ₂ ^b
Epoxi Ag	5 x 10 ²	1 x 10 ²	4 x 10 ²	1 x 10 ⁻¹		2 x 10 ⁻³	1,4 x 10 ⁻²
Epoxi Cu	5 x 10 ²	2 x 10 ⁰	3 x 10 ²			1 x 10 ⁻¹	
Epoxi C					3 x 10 ⁻⁵	3 x 10 ⁻⁴	3,0 x 10 ⁰
Sensor disperso				1 x 10 ⁻⁶	1 x 10 ⁻¹¹	6,9 x 10 ⁰	
Radiometer	4 x 10 ²	1 x 10 ⁷	3 x 10 ¹	2 x 10 ⁰	3 x 10 ⁻⁹	2 x 10 ⁻⁵	3,6 x 10 ²
Orion	4 x 10 ²	6 x 10 ¹	1 x 10 ¹	6 x 10 ⁻¹	1 x 10 ⁻⁹	1 x 10 ⁻²	

a) Em resposta a catião prata.

b) Em resposta a halogeneto.

c) Em resposta a catião bivalente.

d) Suportes: Epoxi Ag, resina epoxi condutora EPO-TEK 410 (carga de prata)
 Epoxi Cu, resina epoxi condutora EPO-TEK 430 (carga de cobre)
 Epoxi C, grafite disperso em resina epoxi não condutora Ciba-Geigy Araldite M + HR
 Sensor disperso, sensor pulverizado disperso em resina epoxi não condutora
 Ciba-Geigy M + HR (membrana heterogénea)
 Radiometer, sensor pulverizado aplicado a corpo Selectrode de grafite hidrofobizada
 Orion, electrodos comerciais.

qualquer correlações sistemáticas entre propriedades da resina condutora e comportamento dos electrodos, o que obriga a que a optimização da posição do pontos de isotopotencial, para já, não possa ser feita por métodos sistemáticos, mas apenas por "tentativa e erro".

CONCLUSÕES FINAIS

No que respeita a técnicas de estudo dos efeitos de temperatura sobre a resposta de ESIs, o presente estudo permitiu obter resultados interessantes, nomeadamente sobre aspectos ligados às curvas de histerese. Por um lado, evidenciou a necessidade de se usarem processos bem definidos de traçado experimental de curvas de histerese para que estas possam ser comparadas (histereses de equilíbrio). Por outro lado, permitiu mostrar que o traçado de curvas de histerese de equilíbrio a diversas concentrações constitui um processo eficaz de obter dados experimentais para cálculo dos parâmetros de temperatura no caso de a histerese não ser muito acentuada.

Também no que diz respeito aos objectivos pragmáticos de melhorar as técnicas de construção de ESI, o presente estudo permitiu já obter resultados interessantes. Assim, no que respeita a electrodos com membrana de PVC com solução de referência interna, mostrou-se ser possível usar a composição desta solução para alterar a posição do ponto de isotopotencial de modo a reduzir (ou, em casos favoráveis, como no do electrodo para catião cálcio estudado, quase eliminar) a variação de potencial com a temperatura.

No entanto, um resultado talvez mais importante, foi ter-se

mostrado que, para os ESIs de membrana cristalina aplicada directamente a um suporte de resina condutora, é também possível, mediante alterações na natureza ou composição do suporte, conseguir translações dos pontos de isotencial com vista a que eles fiquem dentro dos intervalos de utilização dos eléctrodos e os efeitos de temperatura nas respectivas respostas sejam minimizados. Nesta fase do estudo, porém, o conhecimento obtido sobre este assunto é apenas empírico, sentindo-se que, dada a complexidade da situação, se está ainda longe de dominar as relações entre natureza do suporte de resina epoxídica e propriedades de temperatura dos eléctrodos suficientemente para se conseguir planificar a composição do suporte com vista a obter os efeitos desejados.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi realizado no âmbito das actividades da Linha 4 do C.I.Q.(U.P.) do I.N.I.C., cujo apoio financeiro se agradece.

BIBLIOGRAFIA

1. T.S.Light e J.L. Swartz, *Anal.Lett.*, **1**, 825 (1968)
2. A.Merton e E.Pungor, *Anal.Chim.Acta*, **54**, 209 (1971)
3. L.E.Negus e T.S. Light, *Instrum.Technol.*, **19**, 23 (1972)
4. E.Lindner, K.Tóth e E. Pungor, "An Examination of the Temperature Coefficients of Ion-selective Electrodes in Non-isothermal Galvanic Cells", em E.Pungor e I.Buzás(ed.), "Ion-selective Electrodes", Akademiai Kiado, Budapest, 1973, p.205
5. K.Nicholson e E.J. Duff, *Analyst*, **106**, 985(1981)
6. C.E.Efstathiou, J.G.Pentari e T.P.Hadjioannou, *Anal.Chem.*, **58**, 236 (1986)
7. S.S.Potterton e W.D.Shults, *Anal.Lett.*, **1**, 11 (1968)
8. E.Eyal e G.A.Rechnitz, *Anal.Chem.*, **43**, 1090 (1971)
9. U.Fiedler e J.Ruzicka, *Anal.Chim.Acta*, **67**, 179 (1973)
10. A.Craggs, G.J.Moody e J.D.R.Thomas, *Analyst*, **104**, 412(1979)
11. M.T.S.D.Vasconcelos, "Determinação Potenciométrica (pH e pM) de Constantes de Formação de Complexos", Tese de Doutoramento, Faculdade de Ciências do Porto, Porto, 1983
12. J.L.F.C Lima e A.A.S.C.Machado, "ISE's with Solid Sensor Coatings Applied to Electrically Conductive Epoxy", em J.Albeiges (ed.), "Analytical Techniques in Environmental Chemistry", Vol.2, Pergamon Press, 1982, p.419
13. J.L.F.C Lima e A.A.S.C.Machado, *Analyst*, **111**, 151 (1986)
14. J.L.F.C Lima e A.A.S.C.Machado, *Analyst*, **111**, 799 (1986)
15. G.J.Moody, J.D.R.Thomas, J.L.F.C Lima e A.A.S.C.Machado, *Analyst*, **113**, 1023 (1988)
16. J.L.F.C Lima e A.A.S.C.Machado, *Portugalia Electrochim.Acta*, **3**, 311 (1985)
17. J.L.F.C Lima e A.A.S.C.Machado, *Portugalia Electrochim.Acta*, **4**, 33 (1986)
18. S.Alegret, J.Alonso, J.Bartroli, J.L.F.C Lima, A.A.S.C.Machado e J.M.Paulis, *Anal.Lett.*, **18**, 2291(1985)
19. S.Alegret, J.Alonso, J.Bartroli, J.M.Paulis, J.L.F.C Lima e A.A.S.C.Machado, *Anal.Chim.Acta*, **164**, 147 (1984)
20. S.Alegret, A.Florido, J.L.F.C Lima e A.A.S.C.Machado, *Quim.Anal.*, **5**, 36 (1986)
21. S.Alegret, J.L.F.C Lima, A.A.S.C.Machado, E.Martínez-Fábregas e J.M.Paulis, *Quim.Anal.*, **6**, 176 (1987)
22. S.Alegret, A.Florido, J.L.F.C Lima e A.A.S.C.Machado, *Quim.Anal.*, **6**, 418 (1987)
23. M.T.S.D.Vasconcelos and A.A.S.C.Machado, *Analyst*, **113**, 49 (1988)
24. M.T.S.D.Vasconcelos e A.A.S.C.Machado, *Portugalia Electrochim.Acta*, **5**, 171 (1987)
25. M.T.S.D.Vasconcelos, A.A.S.C.Machado e F.Rey, *Portugalia Electrochim.Acta*, **5**, 329 (1987)
26. M.T.S.D.Vasconcelos e A.A.S.C.Machado, *Anal.Lett.*, **21**, 1987 (1988)
27. M.T.S.D.Vasconcelos, A.A.S.C.Machado e F.Rey, *Portugalia Electrochim.Acta*, **6**, 167 (1988)
28. M.T.S.D.Vasconcelos e A.A.S.C.Machado, *Analyst*, aceite (1989)
29. M.T.S.D.Vasconcelos e A.A.S.C.Machado, *J.Electroanal.Chem.*, aceite (1989)
30. A.J.de Bethune, T.S.Licht e N. Swendeman, *J.Electrochem.Soc.*, **106**, 616 (1959)
31. A.J.de Bethune, *J.Electrochem.Soc.*, **107**, 829 (1960)
32. J.Yeseley, D.Weiss e K. Stulik, "Analysys with Ion-Selective Electrodes", Ellis Horwood, Chichester, 1978, p.78
33. *Idem, Idem*, p.60
34. C.C.Westcott, "pH Measurements", Academic Press, 1978, p.14 e 25
35. D.Midgley, *Analyst*, **112**, 573 (1989)
36. D.Midgley, *Analyst*, **112**, 581 (1989)
37. J. Busch, A.M.Graebæk e H.Malmvig, *International Lab.*, **14(4)**, 92 (1982)
38. R.J.Simpson, "Practical Techniques for Ion-Selective Electrodes", em A.K.Covington (ed.), "Ion-Selective Methodology", Vol.1, CRC Press, 1979, p.43
39. G.J.Moody e J.D.R.Thomas, "Polyvinyl Chloride Matrix Membrane Ion-Selective Electrodes", em H.Freiser (ed.), "Ion-Selective Electrodes in Analytical Chemistry", Vol1, Penum Press, 1987, p.287