

UTILIDADE DAS CURVAS DE HISTERESE PARA A DETERMINAÇÃO DO  
EFEITO DA TEMPERATURA NAS CARACTERÍSTICAS DE RESPOSTA DOS ESIS

M.Teresa S.D.Vasconcelos e Adélio A.S.C.Machado  
Departamento de Química, Faculdade de Ciências, P4000 Porto, Portugal

Um projecto, em desenvolvimento neste Departamento, cujo objectivo é estudar o efeito da temperatura sobre o comportamento de eléctrodos selectivos de iões (ESIs) de membrana cristalina de diversos tipos, inclui determinações de parâmetros variados: declive, potencial normal formal, respectivos coeficientes térmicos, zonas de operacionalidade relativamente à concentração do ião primário e à temperatura, ponto de isopotencial, e histereses térmicas e de concentração <sup>1,2</sup>. A determinação das curvas de histerese térmica mostrou que estas dependiam do modo como se realizam as experiências, tendo-se optado por obter curvas de histerese de dois tipos <sup>2</sup>: (i) de histerese rápida, em que o potencial é lido enquanto ocorre variação de temperatura na célula; (ii) de histerese de equilíbrio, em que o potencial é lido após se ter atingido equilíbrio térmico e estabilidade de potencial ( $\pm 0.1$  mV/min) a cada temperatura. As curvas de histerese incluídas <sup>3</sup> na literatura (aliás, muito escassa sobre este assunto) são do primeiro tipo. Em curvas deste tipo, não se estabelece equilíbrio térmico e, portanto, os resultados dependem da extensão quer do desequilíbrio térmico quer de desequilíbrio electroquímico. Nas curvas de histerese de equilíbrio, pelo contrário, os resultados são obtidos em estados de equilíbrio metaestável em que o equilíbrio térmico foi atingido e, portanto, as respectivas diferenças para valores referentes a estados de equilíbrio verdadeiros são só determinadas pela extensão do desequilíbrio electroquímico; as curvas de histerese de equilíbrio são, portanto, mais representativas dos fenómenos de histerese <sup>2</sup>.

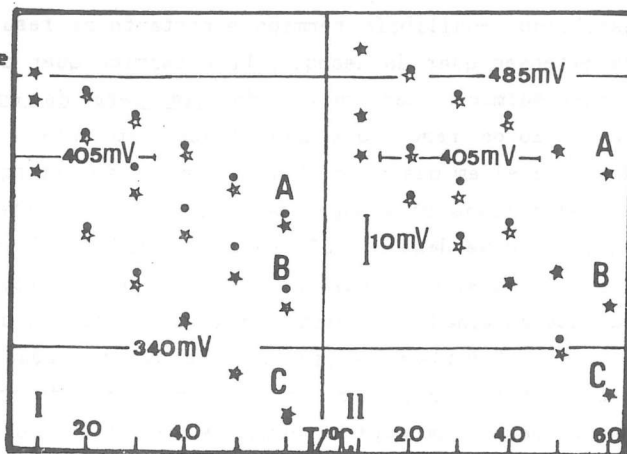
Recentemente, verificou-se que o traçado (modo isotérmico) das curvas de histerese de equilíbrio de um ESI a diversas concentrações da espécie primária, num intervalo de temperaturas

definido, permite desde logo obter vários dos parâmetros acima referidos nomeadamente, o declive e o potencial normal formal e respectivos coeficientes de temperatura, o ponto de isopotencial e zonas de operacionalidade relativamente à concentração e à temperatura. Como o traçado das curvas de histerese é muito mais rápido que a realização repetida de calibrações a diversas temperaturas, necessária para a determinação de todos estes parâmetros, o processo proposto tem óbvias vantagens de carácter prático.

Nesta comunicação, apresenta-se e discute-se o processo usado para extrair os valores dos parâmetros mencionados no parágrafo anterior a partir das curvas de histerese de equilíbrio, usando-se, como exemplo, a resposta a catião prata(I) de vários tipos de eléctrodos de membrana cristalina com sensor de  $Ag_2S$ . Alguns dos resultados obtidos para um eléctrodo em que o sensor foi aplicado a uma epoxi condutora (de prata) são incluídos nas Figs.1 e 2.

Na Fig.1 apresentam-se curvas de histerese de equilíbrio obtidas às concentrações  $1,0 \times 10^{-1}$ ,  $5,0 \times 10^{-3}$  e  $1,0 \times 10^{-3}$  M ( $I=0,1$  M, ajustada com nitrato de potássio). A figura evidencia a extensão da histerese térmica do eléctrodo (em trabalho anterior<sup>2</sup>

Fig.1  
Curvas de histerese  
I) 60→10→60°C  
II) 10→60→10°C  
\*) Aquecimento  
) Arrefecimento  
 $|Ag^+| =$   
A)  $1 \times 10^{-1}$  M  
B)  $5 \times 10^{-3}$  M  
C)  $1 \times 10^{-3}$  M



verificou-se que a histerese do eléctrodo de referência, de  $AgCl|Ag$ , se podia considerar desprezável) e o modo como ela varia com a concentração no intervalo estudado.

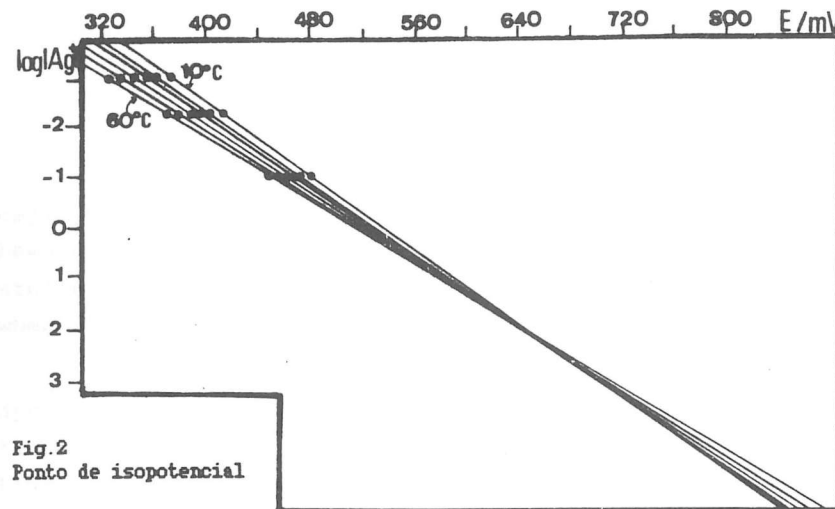


Fig.2  
Ponto de isopotencial

Na Fig.2 apresentam-se rectas de calibração a diferentes temperaturas, obtidas a partir das curvas de histerese da Fig 1. O eléctrodo apresenta um ponto de isopotencial isotérmico bem definido, de coordenadas ( $2 \times 10^2$  M, 670 mV). Os valores dos coeficientes isotérmicos do declive e do potencial normal formal são respectivamente 0.191 mV/dec K e -0.405 mV/K.

Estes resultados são concordantes com os obtidos por determinação experimental de curvas de calibração a diferentes temperaturas<sup>2</sup>, que é, porém, um processo muito mais moroso.

Bibliografia: 1. M.T.S.D.Vasconcelos e A.A.S.C.Machado, Abstracts of Papers of the International Symposium on Electroanalysis in Biomedical, Environmental and Industrial Sciences, Cardiff, 1987, Paper46 2. M.T.S.D.Vasconcelos e A.A.S.C.Machado, Analyst, aceite (1987) 3. C.E.Efstathiou, J.G.Pentari e T.P. Hadjiioannou, Anal.Chem., 58, 236 (1986)