

INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE GOIÁS

Câmpus Inhumas

Coordenação de Licenciatura em Química



**ESTUDO DO ELETRODO DE VIDRO PARA O SEU
REAPROVEITAMENTO EM MEDIÇÕES DE ÍONS Pb(II)**

Valmir Gonçalves Campos Neto

INHUMAS – GO
Agosto, 2021

INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE GOIÁS

Câmpus Inhumas

Coordenação de Licenciatura em Química

Valmir Gonçalves Campos Neto

**ESTUDO DO ELETRODO DE VIDRO PARA O SEU
REAPROVEITAMENTO EM MEDIÇÕES DE ÍONS Pb(II)**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás - Campus Inhumas como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Licenciado em Química.

Orientadora: Profa. Dra. Elisangela Cardoso de Lima Borges

Co-orientador: Prof. Dr. Fernando Pereira de Sá

INHUMAS – GO
Agosto, 2021

Campos Neto, Valmir Gonçalves

C198 Estudo do eletrodo de vidro para o seu reaproveitamento em medições de íons Pb(II) [manuscrito]. / Valmir Gonçalves – Inhumas: IFG, 2021.

52 f.

Bibliografia.

Orientadora: Prof. Dra. Elisangela Cardoso de Lima Borges. Co-orientador: Prof. Dr. Fernando Pereira de Sá.

Trabalho de conclusão de curso de graduação em Licenciatura em Química – IFG/Câmpus Inhumas, 2021.

1. Eletrodo de vidro 2. Eletrodo modificado 3. Chumbo. 4. Borges, Elisangela Cardoso de Lima (orientador). 5. Sá, Fernando Pereira de (co-orientador). I. Título.

CDD 541.37



INSTITUTO FEDERAL
Goiás

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SECRETARIA DE EDUCAÇÃO PROFISSIONAL E TECNOLÓGICA
INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
SISTEMA INTEGRADO DE BIBLIOTECAS

TERMO DE AUTORIZAÇÃO PARA DISPONIBILIZAÇÃO NO REPOSITÓRIO DIGITAL DO IFG - ReDi IFG

Com base no disposto na Lei Federal nº 9.610/98, AUTORIZO o Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás, a disponibilizar gratuitamente o documento no Repositório Digital (ReDi IFG), sem ressarcimento de direitos autorais, conforme permissão assinada abaixo, em formato digital para fins de leitura, download e impressão, a título de divulgação da produção técnico-científica no IFG.

Identificação da Produção Técnico-Científica

- | | |
|--|---|
| ☐ Tese | ☐ Artigo Científico |
| ☐ Dissertação | ☐ Capítulo de Livro |
| ☐ Monografia - Especialização | ☐ Livro |
| ☒ TCC - Graduação | ☐ Trabalho Apresentado em Evento |
| ☐ Produto Técnico e Educacional - Tipo: _____ | |

Nome Completo do Autor:

Matrícula:

Título do Trabalho:

Autorização - Marque uma das opções

1. ☒ Autorizo disponibilizar meu trabalho no Repositório Digital do IFG (acesso aberto);
2. ☐ Autorizo disponibilizar meu trabalho no Repositório Digital do IFG somente após a data ____/____/____ (Embargo);
3. ☐ Não autorizo disponibilizar meu trabalho no Repositório Digital do IFG (acesso restrito).

Ao indicar a opção **2 ou 3**, marque a justificativa:

- ☐ O documento está sujeito a registro de patente.
☐ O documento pode vir a ser publicado como livro, capítulo de livro ou artigo.
☐ Outra justificativa: _____

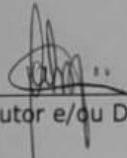
DECLARAÇÃO DE DISTRIBUIÇÃO NÃO-EXCLUSIVA

O/A referido/a autor/a declara que:

- i. o documento é seu trabalho original, detém os direitos autorais da produção técnico-científica e não infringe os direitos de qualquer outra pessoa ou entidade;
- ii. obteve autorização de quaisquer materiais incluídos no documento do qual não detém os direitos de autor/a, para conceder ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás os direitos requeridos e que este material cujos direitos autorais são de terceiros, estão claramente identificados e reconhecidos no texto ou conteúdo do documento entregue;
- iii. cumpriu quaisquer obrigações exigidas por contrato ou acordo, caso o documento entregue seja baseado em trabalho financiado ou apoiado por outra instituição que não o Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás.

Inhumas
Local

19/08/21
Data


Assinatura do Autor e/ou Detentor dos Direitos Autorais

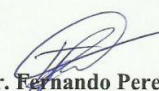
VALMIR GONÇALVES CAMPOS NETO

**ESTUDO DO ELETRODO DE VIDRO PARA O SEU
REAPROVEITAMENTO EM MEDIÇÕES DE ÍONS Pb(II)**

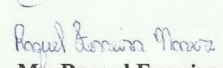
Trabalho de conclusão de curso apresentado à banca examinadora da Coordenação de
Licenciatura em Química do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás -
Campus Inhumas, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de
Licenciado em Química.

COMISSÃO EXAMINADORA


Profa. Dra. Elisângela Cardoso de Lima Borges
(Orientadora) IFG-GO/Campus Inhumas


Prof. Dr. Fernando Pereira de Sá
(Co-orientador) IFG-GO/Campus Inhumas


Especialista Arthur Antonio Santos Gobi
Operador de sistemas-Supervisão de Apoio Técnico Saneago Inhumas / GR17T


M^e. Raquel Ferreira Nunes
Técnica laboratorista IFG-GO/Campus Inhumas

Inhumas, 18 de agosto de 2021.

Aos meus pais, Reinaldo e Kelen, que
apoiam durante esse jornada e aos
meus professores que incentivaram e
não me deixaram desistir.

Muito Obrigado!

DEDICO.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a minha família pelo apoio e suporte durante todo o processo do trabalho.

Agradeço aos professores que ajudaram de forma direta e indireta no decorrer da caminhada deste longo projeto e em especial agradeço à Prof. Dr^a. Elisangela Cardoso de Lima Borges, que me orientou de forma maravilhosa e que no fim do processo trouxe palavras de ânimo para finalizar e agradeço também ao Prof. Dr^o. Fernando Pereira de Sá que contribui bastante no processo de experimentação e compra de insumos necessários.

Agradeço ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás - Campus Inhumas, que abriu as portas para fazer este trabalho e por proporcionar grandes momentos vivenciados no decorrer da graduação.

Agradeço, por fim, à CAPES e CNPq.

“A vida é para quem topa qualquer parada. Não para quem pára em qualquer topada.”

Bob Marley

RESUMO

Este projeto baseia-se nos aspectos teóricos da Eletroquímica e Eletroanalítica. Vale ressaltar que durante a pandemia este projeto foi desenvolvido, incluindo o estudo do eletrodo de pH. O eletrodo de vidro combinado (EVC) quando tem o seu bulbo (membrana de vidro) quebrado ou fissurado ou quando a membrana sensível é inutilizada por efeitos físicos ou químicos irreversíveis, perde completamente a sua função, mesmo que seus componentes elétricos e eletrônicos estejam em perfeito estado, desse modo, o seu reaproveitamento é um fato bem referenciado. Primeiramente, removeu-se a membrana gelatinosa do eletrodo de vidro e a substituiu por uma membrana sólida para detecção de íons Pb(II), denominado-o de eletrodo quimicamente modificado (EQM). Desse modo, o objetivo geral deste projeto é apresentar uma alternativa de reaproveitamento para eletrodos de vidro danificados para serem aplicados em atividades de ensino e pesquisa. Na construção do novo eletrodo, o bulbo quebrado (sensível aos íons H_3O^+) foi completamente removido e a solução interna de ácido clorídrico escoada. O procedimento a ser executado para a preparação da membrana sólida utilizada na construção do EIS a Pb(II) seguiu uma replicação do trabalho de Silva, Lehmkuhl e Alcanfor (2009) por meio da precipitação do sulfeto de prata (Ag_2S) e do sulfeto de chumbo (PbS). Ensaio de curva de calibração e testes de eficiência nos eletrodos diagnosticaram um rápido desgaste do EQM mas uma elevada sensibilidade para íons Pb(II) em meio com ajuste de força iônica quanto ao EVC a o slope nernstiniano está dentro do padrão aceitável na condição ótima - valor de 93% mas ressalta-se a importância no modo de preservação tanto das soluções tampão para verificação da calibração e da membrana do eletrodo (EVC).

Palavras-chave: Eletrodo de vidro, Eletrodo modificado, chumbo, Reaproveitamento

ABSTRACT

This project is based on the theoretical aspects of Electrochemistry and Electroanalytics. It is worth noting that during the pandemic this project was developed, including the study of the pH electrode. The combined glass electrode (EVC) when it has its bulb (glass membrane) broken or cracked, or when the sensitive membrane is rendered useless by irreversible physical or chemical effects, completely loses its function, even if its electrical and electronic components are in perfect condition, so its reuse is a well referenced fact. First, the gelatinous membrane of the glass electrode was removed and replaced by a solid membrane for detection of Pb(II) ions, called the modified chemical electrode (MCE). Thus, the general objective of this project is to present an alternative of reuse for damaged glass electrodes to be applied in teaching and research activities. In the construction of the new electrode, the broken bulb (sensitive to H_3O^+ ions) was completely removed and the internal hydrochloric acid solution drained. The procedure to be performed for the preparation of the solid membrane used for the construction of the Pb(II) EIS followed a replication of the work of Silva, Lehmkuhl and Alcanfor (2009) by precipitation of silver sulfide (Ag_2S) and lead sulfide (PbS). Calibration curve assays and efficiency tests on the electrodes diagnosed a rapid wear of the EQM but a high sensitivity for Pb(II) ions in ionic strength adjusted medium as for the EVC a the nernstinian slope is within the acceptable standard in the optimum condition - value of 93% but the importance in the preservation mode of both the buffer solutions for calibration verification and the electrode membrane (EVC) is emphasized.

Keywords: Glass electrode, Modified electrode, lead, Reuse

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

EVC.....ELETRODO DE VIDRO COMBINADO

EIS.....ELETRODO DE ÍON SELETIVO

EQM.....ELETRODO QUIMICAMENTE MODIFICADO

SUMÁRIO

APRESENTAÇÃO	12
1 INTRODUÇÃO	14
1.1 Aplicação Pedagógica	18
1.2 Justificativa	19
2 OBJETIVO	21
2.1 Objetivo Geral	21
2.2 Objetivos Específicos	21
3 MATERIAIS E MÉTODOS	20
3.1 Eletrodo quimicamente modificado (EQM)	20
a) Preparo do eletrodo danificado	20
b) Confecção da membrana de chumbo	20
c) Curva Analítica - Resposta do eletrodo indicador	22
3.2 Eletrodo de vidro não danificado	24
a) Tempo de resposta	25
b) Resposta do eletrodo indicador - Slope	25
c) Potencial de assimetria	26
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	29
4.1 Eletrodo quimicamente modificado para chumbo (EQM-Pb)	29
a) Preparo do eletrodo danificado	29
b) Confecção da membrana de chumbo	31
c) Ensaio de eficiência - Curva Analítica	35
4.2 Eletrodo de vidro - ensaios de eficiência	37
a) Tempo de Resposta do eletrodo	38
b) Resposta do eletrodo indicador - Slope	39
c) Potencial de assimetria	42
5 CONCLUSÃO	40
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	42

APRESENTAÇÃO

Pretende-se, neste trabalho, analisar e fazer um estudo a respeito do reaproveitamento do eletrodo de vidro para medições de íons Pb(II), aplicando uma metodologia significativa para a construção do mesmo, e além disso, consiste também em um estudo do eletrodo de pH, buscando identificar possíveis problemas no eletrodo por meio da verificação de sua calibração.

Este trabalho consiste em mais um esforço no sentido de reconstrução do conhecimento, e um método proposto para contribuir na solução de um desafio enfrentado dentro do próprio câmpus, que na realidade atual com todos os cortes feitos dentro da pesquisa, enfrenta-se o problema para compra de equipamentos para melhorar a qualidade da pesquisa e do ensino. Vale ressaltar que o câmpus Inhumas possui eletrodos que foram descartados, pois estavam danificados, gerando acúmulo de resíduos, que nos tempos atuais têm sido de grande valor agregado social, econômico e ambiental.

O objetivo primordial desta pesquisa é o reaproveitamento do eletrodo de vidro, que neste caso é para medições de íons Pb(II), todavia não se limita somente a isto, mas possibilitando futuras pesquisas nesta área.

Os referenciais teóricos que darão pistas da temática serão construídos com base nas leituras de: SILVA; LEHMKUHHL; ALCANFOR, SILVA JR., WINIARSKI, CARBONE, CALIXTO. As leituras dos trabalhos destes autores permitirão ter uma concepção mais ampla a respeito do tema proposto para este trabalho.

Infelizmente dia 8 de dezembro de 2019, casos de pneumonia no Hospital de Wuhan (China) causados por um vírus desconhecido foram descoberto, dia 29 do mesmo mês o código genético do vírus foi descoberto. 3 de janeiro de 2020, Brasil solicitou informações do vírus para a Organização Mundial da Saúde (OMS), dias se passaram e os casos da “pneumonia” só aumentavam. 30 de Janeiro de 2020, a OMS declarou estado de Emergência Internacional (Ministério da Saúde).

O Ministério da Saúde do Brasil, enviou um projeto de lei ao Congresso Nacional, que neste projeto constava sobre a quarentena e que foi aprovada no dia seguinte. Em seguida, o repatriamento de brasileiros que moravam em Wuhan. Dia 26 de fevereiro de 2020, o primeiro caso de COVID-19 (Coronavírus) no Brasil foi detectado em São Paulo (Ministério da Saúde).

Dia 13 de março de 2020, o Ministério da Saúde determinou critérios da quarentena e não imaginava uma nova pandemia, desde então escolas fecharam, comércios fecharam e entre tantos outros lugares. Pensou-se que seria algo rápido, mas infelizmente tudo foi se complicando e os casos foram aumentando, mortes foram ocorrendo, países decretaram lockdown.

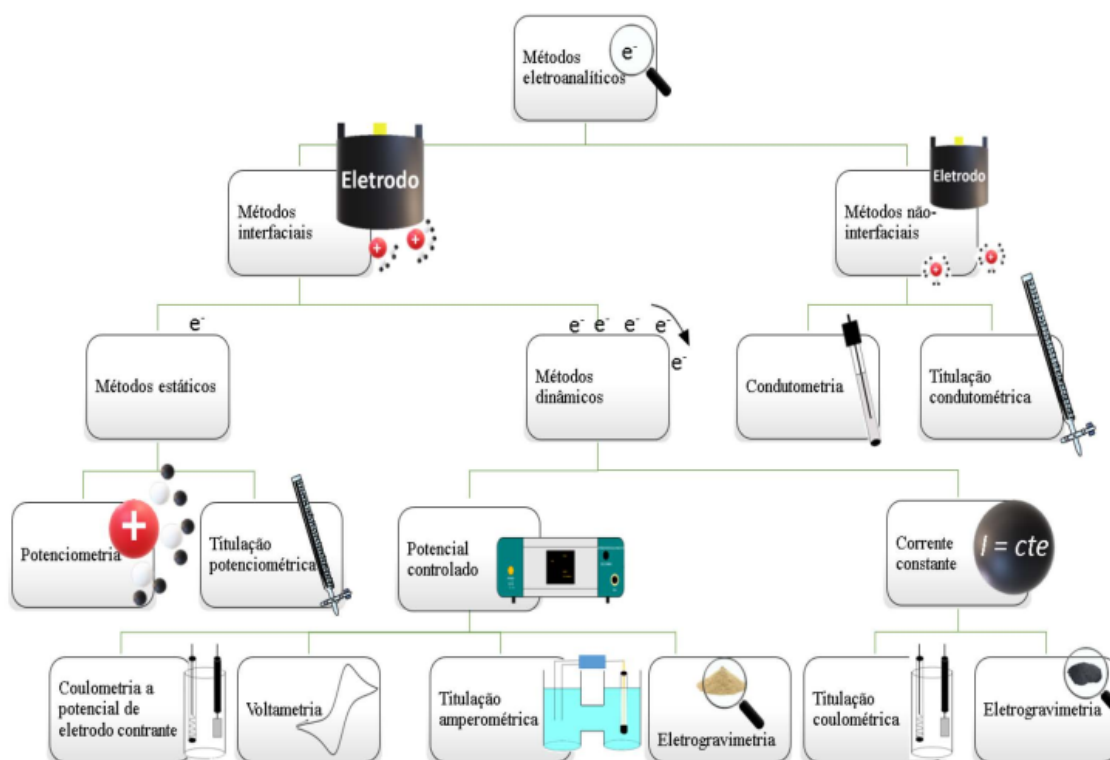
Contudo este projeto precisou ser paralisado por conta da nova pandemia, por obedecer critérios do Ministério da Saúde e Leis decretadas pelo Governador do estado, o que têm-se hoje são dados coletados antes da pandemia, todavia durante a pandemia foi acrescido neste trabalho o estudo de calibração de pH.

1 INTRODUÇÃO

A eletroquímica é um ramo da química analítica que possui metodologias para a identificação de certas substâncias por meio de uma variedade de equipamentos e métodos, dentre eles a potenciometria com o uso de eletrodos de íon seletivo (EIS) (SILVA JR; ARAUJO FILHO; SILVA, 2000; FIGUEIREDO, 2013).

A Potenciometria é um método interfacial e estático (FIGURA 1) pois o mecanismo de leitura do analito ocorre através de uma reação ou troca entre as espécies eletroativas da solução e as espécies da superfície do eletrodo com a corrente elétrica tendendo a zero e o potencial elétrico variável em função da concentração do analito.

Figura 1 - Distribuição dos métodos eletroanalíticos



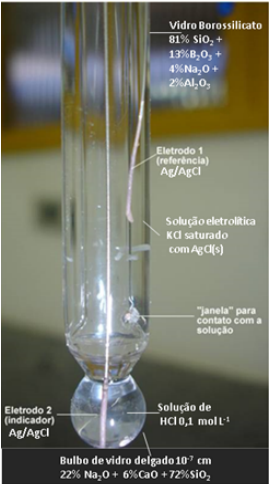
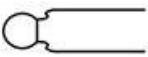
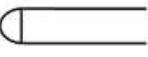
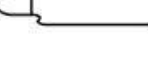
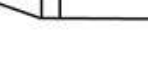
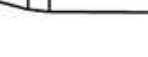
Fonte: MONTEIRO; JÚNIOR, SUSSUCH (2020)

A difusão do uso dos eletrodos (metálicos, redox, membrana, íon-seletivo, sondas) se baseia na praticidade de operação, facilidade de aquisição de dados, preço baixo em relação à maioria dos equipamentos de laboratório, reprodutibilidade e confiabilidade nas análises.

O eletrodo de pH é um típico eletrodo de membrana de vidro (QUADRO 1) cuja membrana desse eletrodo, que tem geralmente a forma de um bulbo, é feita a partir de um

vidro especial de composição rigorosamente controlada de acordo com sua aplicação, sendo a composição mais comum feita com sódio para uso em meio aquoso e pH que varia de 2 a 12.

Quadro 1 - Esquema das partes de um eletrodo de vidro combinado e tipos das formas da membrana

		Forma	Propriedade/Aplicação
		Esférica	Qualidade constante, baixa resistência devido à grande superfície, para a maioria das aplicações.
		Cúpula	Alta resistência, à prova de choque, fácil de limpar e portanto aplicável em pontos de medição com compensação automática.
		Plano	Alta resistência, à prova de choque, fácil de limpar, especialmente para medições de superfície de pH.
		Cilíndrica	Alta resistência, à prova de choque, para aplicação geral, especialmente útil para eletrodos fermentadores.
		Cônico	Alta resistência, adequado para penetrar meios semissólidos e para pontos de medição com limpeza ultrassônica automática.
		Cone	Robusto, liso, fácil de limpar, universalmente aplicável.

Fonte: adaptação Cushman (2019) e tradução própria para português.

Esse vidro apresenta uma propriedade singular, que o distingue dos vidros comuns: o contato com uma solução aquosa provoca uma modificação superficial de sua estrutura. Isso acontece quando a água da solução, ao entrar em contato com a camada externa do vidro, que é inicialmente dura e compacta, transforma-a numa película hidratada do tipo gel. Essa camada, extremamente fina, permite a penetração dos íons H_3O^+ e, conseqüentemente, o aparecimento de uma tensão elétrica que é função linear do pH.

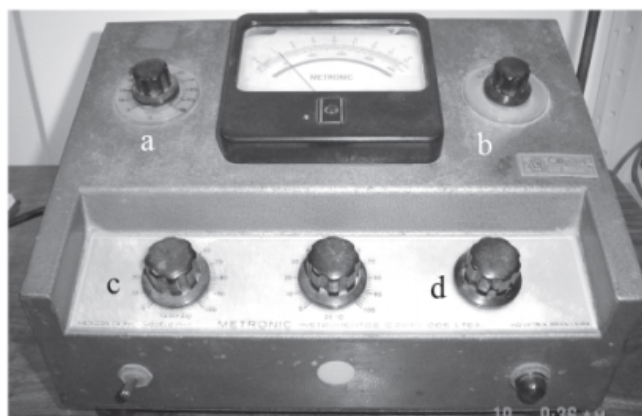
Sabe-se que acidez e basicidade são conceitos químicos que possuem grande aplicabilidade, por meio desses conceitos uma vasta gama de reações químicas podem ser compreendidas. Todavia, em tempos pré-históricos nossos ancestrais saborearam frutas e notava-se mudança em seu sabor, e isso se dava por conta do ano, estação e época de amadurecimento, mas muitos que aventuravam-se em saborear sofria por intoxicação (MORENO, *et al.* 2015).

Com o passar dos anos, os conceitos de ácidos e bases foram sendo construídos por alquimistas da época, contudo somente a partir do século XVI a evolução da compreensão de acidez foi se consolidando e grandes pesquisadores como Robert Boyle (1627 - 1691) e Antoine Lavoisier (1743 - 1794) contribuíram para tal, tempos depois Svante Arrhenius (1859 - 1927) propôs sua definição clássica em termos de dissociação dos íons H^+ (posteriormente H_3O^+) e OH^- , e o termo pH (Potencial Hidrogeniônico) só foi introduzido por Søren Sørensen (1868 - 1939) em uma cervejaria alemã (MORENO, *et al.* 2015).

As teorias protônicas de J. Brønsted e T. Lowry e a teoria eletrônica de Lewis, possuem maior aplicabilidade e reconhecimento no meio científico e que de forma superficial é abordada no ensino médio e a teoria de Arrhenius tornou-se obsoleta na pesquisa acadêmica e aplicada em casos particulares (MORENO, *et al.* 2015).

Somente em 1934 surgiu o primeiro medidor de pH sendo comercializado no ano seguinte, e o mesmo foi construído Arnold Beckman, químico e engenheiro químico americano, e isso só foi possível pelo grande conhecimento que Beckman possuía sobre engenharia elétrica, de modo que houve integração dos componentes e o emprego do eletrodo de vidro, o que resultou em medidas rápidas e confiáveis de acidez, é importante enfatizar que os conceitos de solução aquosa, eletroquímica e eletrônica, foram mescladas para a concretização do aparelho (GAMA, AFONSO, 2007).

Figura 2 - Primeiro modelo de peagâmetro construído no Brasil, 1964.



Fonte: GAMA e AFONSO, 2007.

Apesar de todos estes atributos favoráveis, a fragilidade do vidro exige cuidados especiais na manutenção do eletrodo, mas, mesmo assim, há quebras ou trincas no equipamento com frequência, principalmente na extremidade, região sensível aos íons e onde ocorre a sensibilização da medição. Além das avarias físicas, agentes químicos são capazes de

perturbar, alterar ou dissolver essa camada e, posteriormente, o vidro adjacente, levando o eletrodo a um mau funcionamento ou até sua inutilidade.

O eletrodo de vidro combinado (EVC) quando tem o seu bulbo (membrana de vidro) quebrado ou fissurado ou quando a membrana sensível é inutilizada por efeitos físicos ou químicos irreversíveis, perde completamente a sua função, mesmo que seus componentes elétricos e eletrônicos estejam em perfeito estado. (JARDIM, 2008).

A membrana de vidro pode ser substituída ou modificada por monocristais, como no eletrodo seletivo a fluoreto no qual é utilizado um cristal de fluoreto de lantânio ou por membrana sólida de disco prensado, a qual pode ser composta por trocador de íons orgânico ou de sulfeto de prata. Nesses eletrodos de membrana sólida, o contato elétrico pode ser líquido ou sólido. No contato líquido, tem-se no interior do eletrodo uma solução contendo o íon do metal de interesse e um eletrodo de referência interno. No caso do contato sólido, a membrana é colada diretamente ao fio condutor.

Ademais, além dos trabalhos utilizados para o desenvolver deste projeto, faz-se referência de outros trabalhos que foram desenvolvidos de forma atual, na mesma linha de pesquisa (QUADRO 2).

Quadro 2 - Trabalhos desenvolvidos com modificação do eletrodo de vidro.

Autores	Ano	Título do Trabalho
Gabriela Rizzo Piton	2021	Desenvolvimento de eletrodo modificado com o solvente eutético profundo cloreto de colina/glicerol para a determinação simultânea de paracetamol e diclofenaco.
Camila de Lima Ribeiro	2020	Eletrodos Modificados com Filmes Automontados de Nanopartículas de Óxido de Ferro e Ftalocianina para Detecção e Quantificação Eletroquímica de Etinilestradiol.
Andreza Röehrs Michel	2020	Estratégia Eletroquímica para a Detecção de Glifosato Utilizando um Eletrodo Modificado com Cobre e Quitosana.
Jéssica Santos Stefano	2020	Avaliação dos Efeitos da Funcionalização por Tratamento Ácido no Desempenho Eletroanalítico de Eletrodos Modificados com Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas.
Wellyton Silva Vasconcelos	2019	Utilização de Eletrodo Modificado com Rede Metalorgânica de Cobre para Detecção de Tióis.

Fonte: Próprio Autor

1.1 Aplicação Pedagógica

Nas disciplinas experimentais de Química, a potenciometria é geralmente abordada com ênfase em titulações potenciométricas ácido-base e oxirredução. A facilidade de aquisição do EVC para medidas de pH e do eletrodo de platina para acompanhar reações de oxirredução, aliada à dificuldade de aquisição de EIS, devido ao seu alto custo, reforçam esta tendência. No entanto, com o aumento da pesquisa na área de sensores potenciométricos e, conseqüentemente, a utilização destes sensores em análises químicas, faz-se necessária a introdução de EIS nos laboratórios de ensino de graduação. Dessa forma, é possível discutir os aspectos teóricos pertinentes, permitindo assim a familiarização do estudante com esta ferramenta analítica em ascendência nos últimos anos. Uma vez de posse de EIS, estes poderiam ser utilizados no monitoramento de titulações de precipitação e de complexação (SILVA; LEHMKUHL; ALCANFOR, 2009).

Portanto o EIS pode se tornar um eletrodo quimicamente modificado (EQM), ou seja, é um eletrodo onde seu substrato do condutor foi modificado com espécie eletroativa, estando na forma de filmes finos, monocamadas ou até mesmo como revestimento. A produção destes EQM, são feitos por meio de eletrodos modificados para uma aplicação particular, onde se espera ter melhores resultados eletroquímicos e analíticos, por exemplo na catálise de reações redox em que algumas espécies apresentam um valor de potencial alto (WINIARSKI, 2017).

Comparando a outros eletrodos existentes na eletroquímica, o EQM quando a superfície é integrada, o mesmo é diversificado do que a do EIS por exemplo. No processo da coleta de dados do EQM, pode ser utilizado o método amperométrico, de voltametria e potenciometria, ou seja, uma reação de transferência de cargas (reação faradaica), no processo do EIS, geralmente usa-se o método potenciométrico onde a diferença de potencial é medida (WINIARSKI, 2017).

No decorrer do projeto pensou-se em um assunto que se percorre por um bom tempo, que é a sustentabilidade. O projeto tem um caráter sustentável por se tratar do reaproveitamento do eletrodo de vidro para confecção de um EIS, infelizmente ainda o descarte inadequado do mesmo e que acaba gerando acidentes àquele que faz a coleta, por isso uma das maneiras de se reduzir este descarte inadequado é o reaproveitamento do eletrodo.

Devemos nos lembrar que tudo que é descartado hoje, um dia foi matéria-prima, passou por um processo de extração, transformação, processamento, uso e descarte. Este modelo é linear, onde começa na extração e tem o fim no descarte (CARBONE, *et al.* 2017). Portanto saindo deste modelo linear e caminhando para um modelo cíclico, o desenvolvimento deste projeto têm-se o modelo cíclico, vejamos que primeiro se inicia na extração dos minerais para produção do vidro, seguindo para o processamento dos minerais, transformação do vidro para utilizar no processo de potenciometria e o fim seria seu descarte após sofrer um dano, mas por ser um processo cíclico podemos reaproveitar o eletrodo para confeccionar um EIS.

Compreendendo este ciclo, a política dos 5 R's auxilia na mudança de hábito não somente neste processo, mas no nosso cotidiano. Fica claro que deve-se repensar nossos valores e prática, de forma simples os 5 R's são: Repensar, Reduzir, Recusar, Reutilizar e Reciclar (CARBONE, *et al.* 2017).

1.2 Justificativa

Este Trabalho de Conclusão de Curso (TCC) possui caráter multidisciplinar entre as áreas de “Química Analítica” e “Química Ambiental”, tendo como objeto de estudo o reaproveitamento do eletrodo de vidro, transformando-o em um eletrodo químico modificado (EQM) para íons Pb(II) e acrescido neste trabalho um estudo do eletrodo de pH, buscando verificar a operacionalidade do eletrodo de acordo com parâmetros estabelecidos.

Uma característica deste trabalho que vale ser ressaltado, é que foi pensado de uma maneira para que possa facilitar o processo de ensino nas aulas laboratoriais, pois fazendo pesquisas de valores a cerca de eletrodos existentes, percebeu-se que para adquirir um eletrodo para análise de íons Pb(II) ou qualquer outro tipo de eletrodo teria um custo elevado, então pensando nisso e no descarte que é feito do eletrodo seja ele de forma adequada ou não e também na quantidade de eletrodos que o próprio câmpus detinha e que não teria nenhuma finalidade, desenvolvemos este projeto para se ter um eletrodo de vidro de custo benefício baixo, ter outras opções de análises nas aulas laboratoriais e fazer o reaproveitamento do eletrodo de vidro.

A escolha do chumbo para fazer a manipulação no processo de construção da membrana, foi feita pensando na periculosidade em que o mesmo apresenta, todavia sabe-se

que em nosso organismo pode existir uma pequena quantidade de chumbo presente no sangue de até 60 $\mu\text{g/dL}$ e na urina que pode chegar até 100 $\mu\text{g/g}$ creatinina (COLASSO, 2020).

Portanto, por meio da construção da membrana de chumbo, e fazendo a colagem no eletrodo reaproveitado, será possível fazer análises para detectar possíveis concentrações de chumbo podendo ser aplicado em estudos e pesquisas da Eletroanalítica, Saúde Ocupacional, Ambiental, Química Analítica.

2 OBJETIVO

2.1 Objetivo Geral

Buscar uma alternativa pedagógica para o reaproveitamento dos eletrodos de vidro danificados nos laboratórios do campus Inhumas com a finalidade de aplicação em atividades de ensino e pesquisa.

2.2 Objetivos Específicos

- Empregar o conhecimento de reações químicas para preparar a membrana sólida sensível a íons Pb (II);
- Construir um eletrodo de íon seletivo a Pb(II) a partir do reaproveitamento de eletrodo de vidro danificado;
- Interpretar gráficos de curva analítica de calibração para verificar o desempenho do eletrodo construído e, também do eletrodo de vidro;
- Discutir o reaproveitamento de materiais para fins educacionais;
- Relacionar operações matemáticas à química.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Eletrodo quimicamente modificado (EQM)

a) Preparo do eletrodo danificado

Para a confecção do eletrodo quimicamente modificado sensível a íons Pb(II) (EQM-Pb) serão reaproveitados eletrodos de vidro combinado (EVC) danificados no bulbo ou no vidro borossilicato, colecionados ao total de 12 unidades durante as atividades dos laboratórios de ensino e pesquisa do IFG - campus Inhumas..

O bulbo de vidro foi completamente removido e a solução interna de ácido clorídrico escoada. O eletrodo indicador foi lavado com água deionizada em abundância e, cortada a parte que contém colada o precipitado sólido de Ag/AgCl . O corpo de vidro foi lixado para evitar acidentes.

b) Confecção da membrana de chumbo

O procedimento a ser executado para a preparação da membrana sólida utilizada na construção do EQM-Pb será conforme o trabalho desenvolvido por Silva, Lehmkuhl e Alcanfor (2009): preparou-se 100 ml de uma mistura aquosa, aquecida à 75 °C, contendo 0,056 mol de nitrato de prata (QUADRO 3 - CÁLCULO 2) mais 0,012 mol de nitrato de chumbo (QUADRO 3 - CÁLCULO 3), sobre esta mistura, com agitação constante e mantendo o aquecimento, acrescentou-se lentamente 80 ml da solução de sulfeto de sódio 1,0 mol L^{-1} (QUADRO 3 - CÁLCULO 1) para obter um precipitado com razão de 70% de sulfeto de prata (Ag_2S) e 30% de sulfeto de chumbo (PbS).

Quadro 3 - Cálculos para obtenção da quantidade de massa para preparação da membrana

- Cálculo 1 Na_2S (marca Nacional); 99% puro; $M = 78,0436 \text{ g mol}^{-1}$		Determinação da quantidade de massa: $1 \text{ mol Na}_2\text{S} * M(\text{Na}_2\text{S}) \text{ ----- } 1000 \text{ mL}$ $m? \text{ ----- } 80 \text{ mL}$ $m = 19,82 \text{ g}$	
- Cálculo 2 AgNO_3 (marca Dinâmica); 99% puro; $M = 169,8749 \text{ g mol}^{-1}$ Determinação da quantidade de massa: $m = 0,056 \text{ mol} * 169,8749 \text{ g mol}^{-1}$ $m = 9,513 \text{ g}$	- Cálculo 3 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (marca Dinâmica); 99,8% puro; $M = 331,2098 \text{ g mol}^{-1}$ Determinação da quantidade de massa: $m = 0,012 \text{ mol} * 331,2098 \text{ g mol}^{-1}$ $m = 3,975 \text{ g}$		

Fonte: Próprio autor

Cada solução foi aquecida em banho- maria à 75 °C, em seguida com agitação e lentamente, adicionou-se a solução de Na₂S. O precipitado preto e cristalino obtido foi filtrado em uma bomba à vácuo sobre um papel de filtro quantitativo faixa azul e, lavado na seguinte sequência: quatro vezes com água deionizada, uma vez com solução de ácido nítrico 0,1 mol L⁻¹ (QUADRO 4), três vezes com água deionizada e três vezes com acetona (marca EMSURE PA, ACS, ISO,99,8%). Após a lavagem o precipitado foi seco à vácuo em um dessecador contendo sílica gel azul, durante uma semana.

Quadro 4 - Cálculos para obtenção da quantidade de massa para lavagem do precipitado

HNO ₃ (marca Merck) pureza = 65% p/p; $M(\text{HNO}_3) = 63,0128 \text{ g mol}^{-1}$ $\rho(\text{Reagente}) = 1,39 \text{ g cm}^{-3}$ $c(\text{HNO}_3) = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$	Determinação da quantidade de HNO ₃ : $0,1 \text{ mol HNO}_3 \text{ ----- } 1000 \text{ mL}$ $n? \text{ ----- } 100 \text{ mL}$ $n = 0,01 \text{ mol}$
	Determinação da quantidade de massa: $1 \text{ mol HNO}_3 \text{ ----- } 63,0128 \text{ g}$ $0,01 \text{ mol ----- } m?$ $m = 0,63 \text{ g}$
	Determinação da quantidade de massa no Reagente: $65 \text{ g HNO}_3 \text{ ----- } 100 \text{ g Reagente}$ $0,63 \text{ g ----- } m?$ $m = 0,97 \text{ g}$
	Determinação da quantidade de volume a pegar do Reagente: $1,39 \text{ g Reagente ----- } 1 \text{ mL Reagente}$ $0,97 \text{ g ----- } V?$ $V = 0,7 \text{ mL}$

Fonte: Próprio autor

Na moagem do precipitado utilizou-se uma montagem com a cabeça de porcelana de um pistilo adaptada a um agitador mecânico digital (marca IKA, modelo RW28) ajustado a uma velocidade de 35 rpm durante 6 horas (não foi verificado a granulometria mas o ideal é 0,125 mm).

Após a moagem, o precipitado foi colocado entre duas placas de aço inox e prensado numa mufa em C (FIGURA 3). Esta montagem foi apoiada em um tripé sob aquecimento com a chama do bico de Bunsen por um período de 60 minutos (não verificou-se o valor da pressão mas o ideal são 2 t utilizando uma prensa hidráulica sob aquecimento com maçarico oxigênio/acetileno, temperatura entre 1000 e 1400 °C).

Figura 3 - Montagem de um sistema para aplicação de pressão no precipitado



Fonte: Próprio autor

Segundo Silva, Lehmkuhl e Alcanfor (2009) “para efetuar o contato elétrico, a membrana sólida confeccionada será colada no fio de prata do eletrodo indicador, utilizando uma mistura de araldite (adesivo epóxi) e grafite, e o eletrodo vedado com cola de silicone”, então preparou-se esta mistura numa proporção de 50%, prendeu-a no fio de prata e na membrana de chumbo, em seguida selou-se as laterais de contato entre o vidro e a membrana com cola silicone.

c) Curva Analítica - Resposta do eletrodo indicador

A partir de 25 mL de uma solução estoque de nitrato de chumbo na concentração 1,0 mol/L (QUADRO 5 - CÁLCULO 1) preparou-se 100 mL de soluções de trabalho na faixa de concentração $1,0 \times 10^{-7}$ - $1,0 \times 10^{-1}$ mol/L (QUADRO 5 - CÁLCULO 2) para a construção da curva analítica de calibração, sem ajuste de força iônica e pH. Após a construção do gráfico, $\Delta E \times [Pb^{2+}]$, será possível obter a equação da reta para transposição matemática à equação de Nernst.

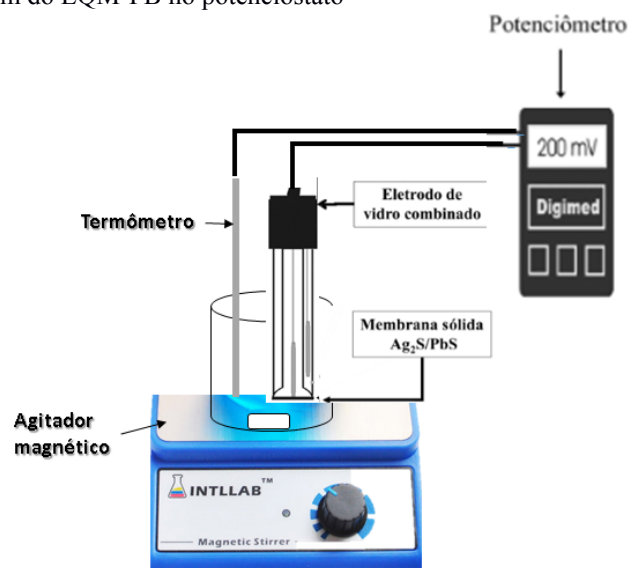
Quadro 5 - Cálculos para obtenção da quantidade de massa e volume das soluções de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$

Cálculo 1 - Solução estoque		
Pb(NO ₃) ₂ (marca Dinâmica)	1,0 x 331,2098 Pb(NO ₃) ₂ -----	1000 mL
M = 331,2098 g mol ⁻¹ (99,8%)		m? ----- 25 mL
temperatura de secagem: 100 °C (2 h)		m = 8,28 g
c(Pb(NO ₃) ₂) = 1,0 mol L ⁻¹		
V(solução) = 25 mL		
Cálculo 2 - Soluções de trabalho		
c(estoque)*V(retirar) = c(trabalho)*V(trabalho)		
c(Pb(NO ₃) ₂) = 1,0 mol L ⁻¹		
V(trabalho) = 100 mL		
a partir c(1,0 mol L ⁻¹)		
c(trabalho), mol L ⁻¹	V(retirar), mL	
1,0 x 10 ⁻¹	10	
1,0 x 10 ⁻²	01	
a partir c(1,0 x 10 ⁻¹ mol L ⁻¹)		
c(trabalho), mol L ⁻¹	V(retirar), mL	
1,0 x 10 ⁻³	01	
a partir c(1,0 x 10 ⁻² mol L ⁻¹)		
c(trabalho), mol L ⁻¹	V(retirar), mL	
1,0 x 10 ⁻⁴	01	
a partir c(1,0 x 10 ⁻³ mol L ⁻¹)		
c(trabalho), mol L ⁻¹	V(retirar), mL	
1,0 x 10 ⁻⁵	01	
a partir c(1,0 x 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹)		
c(trabalho), mol L ⁻¹	V(retirar), mL	
1,0 x 10 ⁻⁶	01	
a partir c(1,0 x 10 ⁻⁵ mol L ⁻¹)		
c(trabalho), mol L ⁻¹	V(retirar), mL	
1,0 x 10 ⁻⁷	01	

Fonte: próprio autor

O EQM-Pb foi mergulhado em cada solução de trabalho, juntamente com o termômetro do equipamento para a obtenção da medida de potencial elétrico ($E_{\text{célula}}$) após a estabilização da leitura. Para a aquisição dos dados utilizou-se um potenciômetro com precisão de 0,1 mV (FIGURA 4) e todas as medidas em triplicata de leitura.

Figura 4 - Esquema da montagem do EQM-PB no potenciostato



Fonte: Próprio Autor

3.2 Eletrodo de vidro não danificado

Este estudo foi realizado em um peagâmetro (BANTE Instruments, 930 Precision pH/Ion Meter) conectado a um eletrodo de vidro (HANNA Instruments, HI 1053, 0 a 12 pH, -5 a 70 °C, junção cerâmica) com ponta cônica (permitem a medição direta de amostras sólidas e semi sólidas eliminando a necessidade de preparar uma pasta) combinado com eletrodo de referência Ag/AgCl e solução eletrolítica de KCl saturada com ajuste automático de temperatura (FIGURA 5).

Figura 5 - Fotografia do equipamento utilizado para as medidas de pH e tensão



Fonte: próprio autor

a) Tempo de resposta

Primeiramente, mergulhou-se o eletrodo na solução tampão pH $7,0 \pm 0,02$ (Êxodo Científica, val. 12/2016), tendo-se o cuidado em observar e manter a ponte salina mergulhada na solução. Durante a agitação manual do béquer com a solução, esperou-se e anotou-se o tempo necessário para se estabilizar a leitura de pH. Retirou-se o eletrodo da solução, lavou-o com água destilada, coletou-se a gota sobre a membrana com um papel toalha macio, tendo o cuidado para não danificar o eletrodo e o mergulhou novamente na solução tampão pH 7,0 até abaixo da ponte salina. Repetiu-se este procedimento por 12 vezes, anotando-se o pH e o tempo de estabilização da leitura.

b) Resposta do eletrodo indicador - Slope

A obtenção dos dados para este estudo consistiu em realizar a verificação da calibração do eletrodo com solução tampão 5,0 (Produzido no próprio laboratório); $7,0 \pm 0,02$ (Êxodo Científica, val. 12/2016) e $10 \pm 0,02$ (NEON, val. 11/01/2017) na temperatura o mais próximo de $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ e agitação manual. Após a observação do tempo médio de estabilização da leitura de pH ($t = 1$ minuto), preparou-se uma solução tampão pH 4,0 utilizando-se 60 mL de vinagre e gotas de solução a base de amônia 5,8% até atingir pH 4,0. Este procedimento foi necessário pois a solução tampão pH 5,0 comercial estava estragada com presença de fungos.

Para a verificação da calibração do eletrodo, primeiramente, deve-se mergulhar o eletrodo na solução tampão pH 7,0 tendo-se o cuidado em observar e manter a ponte salina mergulhada na solução e, em seguida, esperou-se o tempo de 1 minuto para as leituras/medidas tanto de pH quanto da tensão na unidade mV. Lavou-se o eletrodo e repetiu o procedimento até 7 vezes. Posteriormente repetiu-se o mesmo procedimento para a solução tampão pH 4,0 e a solução tampão pH 10,0.

Com os dados computados obteve-se a curva analítica tensãoXpH, usando o software OriginTM 6.0 obteve-se a equação da reta através da regressão linear. Para que o eletrodo indicador esteja operando de acordo com o parâmetro estabelecido, o valor da sensibilidade precisa estar entre 55 mV/pH à 59 mV/pH.

$$\% \text{sensibilidade} = \frac{\text{Fator de resposta experimental}}{\text{Fator de resposta teórico}} \times 100$$

onde Fator de resposta teórico = $-59,15\text{ mV/pH}$ para íons monovalentes

c) Potencial de assimetria

Consiste num estudo matemático na equação da reta ao substituir o parâmetro Y por zero, sendo esperado o resultado de pH igual a 7. Para que o eletrodo de referência esteja operando de acordo com o parâmetro estabelecido, o valor precisa estar entre pH 6,5 - 7,5.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

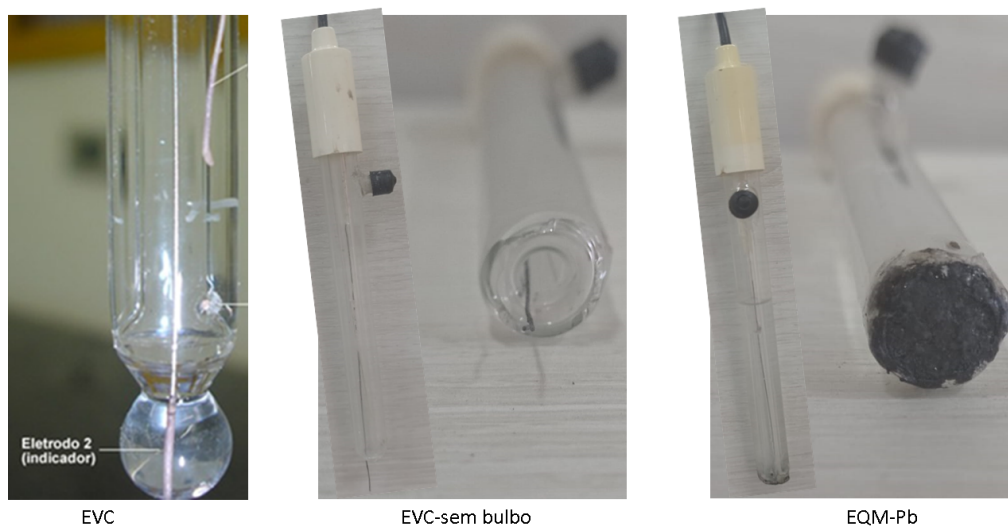
4.1 Eletrodo quimicamente modificado para chumbo (EQM-Pb)

a) Preparo do eletrodo danificado

O eletrodo de referência de Ag/AgCl do EVC-danificado foi preservado para fornecer o dipolo do circuito, pois segundo Silva Jr, Araújo Filho e Silva (2000) “o eletrodo de referência é necessário para fornecer um potencial fixo e definido”. Quanto ao eletrólito (solução de KCl saturada) este foi trocado por uma nova solução, mas no caso dos EVC's com eletrólito em gel estes foram mantidos.

Fazendo essa consideração em preservar o eletrodo de referência o mesmo não foi feito para o bulbo do eletrodo indicador e o contato sólido de Ag/AgCl situado na ponta do fio de prata e a solução interna de HCl (FIGURA 6), ou seja, cortou-se o bulbo, procedeu-se um leve lixamento do vidro, desprezou-se a solução interna de HCl e a ponta de Ag/AgCl.

Figura 6 - Fotos do eletrodo de vidro combinado (EVC), EVC-sem bulbo e como EQM-Pb(II)



Fonte: próprio autor

O eletrodo de vidro possui sensibilidade aos íons H^+ porque a superfície de contato do eletrodo/solução é uma membrana de vidro líquida insolúvel na água, não porosa e, assim, tanto o lado interno quanto o externo do vidro precisam estar continuamente hidratados; segundo Serrano (1988, p. 50) “[...] o potencial Donnan é gerado através de um mecanismo de troca iônica entre íons H^+ da camada hidratada e, aqueles presentes na solução de medida.”

Para o EQM-Pb não há necessidade em ter uma solução interna no eletrodo indicador, tipo solução de PbCl_2 , visto que a diferença de potencial é gerada através do mecanismo de troca iônica na superfície da membrana e por oxidação que ocorre no fio de prata conectado pela membrana composta por $\text{Ag}_2\text{S}/\text{PbS}$.

O sulfeto de prata reage com o contacto metálico para formar MeS e prata elementar. Esta última, atua como contacto metálico e o potencial padrão acompanhará a variação de estequiometria da membrana em direção à $a_{\text{Ag}}(\text{memb}) = 1$. [...] A atividade do íon Ag^+ na interface eletrodo/solução será governada pelo produto de solubilidade do sulfeto de prata. Por sua vez, a atividade de sulfeto será estabelecida pelo produto de solubilidade do composto mais solúvel, MeS .

Desse modo o eletrodo será classificado como 3ª classe ou 3º tipo dado o conceito por Skoog *et al.* (2006) “consiste de um metal em contato com um sal pouco solúvel do próprio metal e um sal levemente mais solúvel de um segundo metal” e responderá ao cátion de menor solubilidade de acordo com a Equação 1 (SERRANO, 1988, p. 56):

$$E_{\text{eletrodo}} = E^{\circ}_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Ag}(\text{Ag}_2\text{S})} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{K_{\text{S}_{\text{Ag}_2\text{S}}}}{K_{\text{S}_{\text{MeS}}}} + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Me}^{+2}(\text{sol})} \quad \text{Eq. 1:}$$

Serrano (1988, p. 57) afirma que ao considerar os parâmetros na Equação 1 “indiretamente admitiu-se que quando o eletrodo se encontra imerso em soluções contendo íons Me^{+2} , a seguinte reação de troca [EQUAÇÃO 2] ocorre na interface eletrodo/solução”:



e, “Desde que o equilíbrio seja alcançado rapidamente, a resposta do eletrodo a íons Ag^+ liberados é uma medida da atividade do íon divalente em solução.” (SERRANO, 1988, p. 58):

Serrano (1988, p. 58) diz que “é mais provável que o Ag_2S seja responsável por parte da condutividade iônica no interior da membrana, enquanto o segundo sulfeto metálico pela reação de troca iônica na interface eletrodo/solução.” completa ainda afirmando a importância da solubilidade como pré-requisito na escolha do segundo sal metálico:

Sua solubilidade deve ser maior do que a do sulfeto de prata, caso contrário, as duas fases não coexistiriam, pois a reação $\text{Me}^{+2}(\text{sol}) + \text{Ag}_2\text{S}(\text{memb}) \rightleftharpoons \text{MeS}(\text{memb}) + 2\text{Ag}^+(\text{sol})$ [EQUAÇÃO 2] estaria totalmente deslocada no sentido de formação de MeS . Ao mesmo tempo, a solubilidade deve ser pequena o suficiente para garantir que a atividade de íons Me^{+2} na solução, proveniente da dissolução da membrana não seja da mesma ordem de magnitude daquela existente na amostra analisada. (SERRANO, 1988, p. 58).

Mantendo-se a ponta de AgCl e fazendo a colagem da membrana de Ag₂S/PbS sobre essa ponta, quando for fazer a leitura é possível que sofra uma interferência pelo excesso de íons Cl⁻, o mesmo poderá gerar uma diferença de potencial que interfira na leitura, diferentemente do que ocorre quando corta-se a ponta de Ag/AgCl e cola-se a membrana de Ag₂S/PbS no fio de prata. Serrano (1988, p. 50) acrescenta mais uma consideração:

O fato de um eletrodo de segunda [e terceira] espécie apresentar o mesmo comportamento termodinâmico de um eletrodo de primeira espécie em soluções de Ag⁺, significa que o revestimento de Ag₂S efetuado sobre o fio de prata é poroso e permite um contacto direto entre a solução de medida e o fio metálico. (p. 50).

A leitura do eletrodo indicador, ou seja, onde foi colada a membrana de Ag₂S/PbS diretamente no fio de prata, irá ocorrer por uma reação de oxidação do fio de prata que libera 1 elétron (processo de oxidação-redução) concomitante ao processo de troca iônica entre íons Ag⁺ e S⁻² e ao equilíbrio solubilidade do PbS e íons Pb⁺² na solução. O aumento da concentração de íons Pb⁺² da solução-amostra na superfície da membrana fará com que o equilíbrio se desloque para esquerda produzindo mais PbS, íons Ag⁺ também reagirão por troca iônica e promoverá a oxidação de Ag⁰ do fio de prata, liberando 1 elétron por mol de íon Pb⁺².

Portanto, o precipitado de Ag₂S/PbS colada sobre o fio de prata é um eletrodo sensível a Pb⁺², logo o eletrodo de vidro combinado se tornará um EQM-Pb de terceira classe, diferentemente do eletrodo de segunda ordem que é sensível a ânion.

b) Confeção da membrana de chumbo

A membrana consistiu na composição de sulfeto de chumbo, pois este projeto foi proposto a partir de uma replicação do artigo de Silva, Lehmkuhl e Alcanfor (2009) para a aprendizagem da química analítica.

Este sal (PbS) é pouco solúvel em água tendo como base seu baixo valor produto de solubilidade ($K_{ps} = 1,2 \times 10^{-28}$) além da necessidade de pequena concentração do agente precipitante, ou seja baixa solubilidade dos íons ($S = 1,1 \times 10^{-14}$ mol/L), quando comparado à compostos com a mesma razão de íons como SnS, FeS, Fe(OH)₂. Logo, também poderia ter sido fabricado a membrana de HgS ($K_{ps} = 1,6 \times 10^{-54}$) ou CuS ($K_{ps} = 8,0 \times 10^{-37}$) por terem valores da constante solubilidade ainda menores.

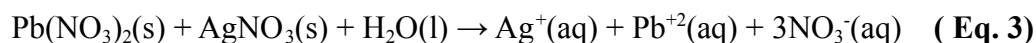
Ao fazer a mistura de metais $\text{Ag}_2\text{S}/\text{PbS}$ para a confecção da membrana teve-se que fazer a dosagem exata de chumbo pois sendo a solubilidade dos íons prata menor ($S(\text{Ag}^+) = 3,42 \times 10^{-17} \text{ mol/L}$) do que a solubilidade dos íons chumbo ($S(\text{Ag}^+) = 2,6 \times 10^{-14} \text{ mol/L}$) este precipita primeiro na forma de sulfeto. Logo a determinação desta concentração é primordial pois assim consegue-se fazer com seja precipitado primeiro o PbS baseando-se no menor quociente reacional (QUADRO 6).

Quadro 6 - Cálculo para manipular a precipitação do chumbo.

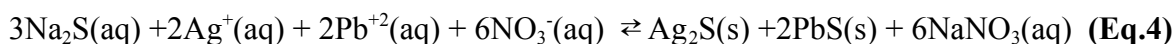
Solução de Ag^+ - 0,056 mol	Solução de Pb^{+2} - 0,012 mol
$Q = (0,056/0,18)^2 \cdot (1,0/0,18)$	$Q = (0,012/0,18) \cdot (1,0/0,18)$
$Q = 0,544$	$Q = 0,3663$

Fonte: Próprio Autor.

A confecção da membrana inicia-se com a solubilização dos sais de prata e chumbo em água (EQUAÇÃO 3):



Durante o aquecimento desta solução à 70 °C, adicionou-se lentamente e com agitação o agente precipitante como solução de Na_2S também aquecida à 70 °C (EQUAÇÃO 4):



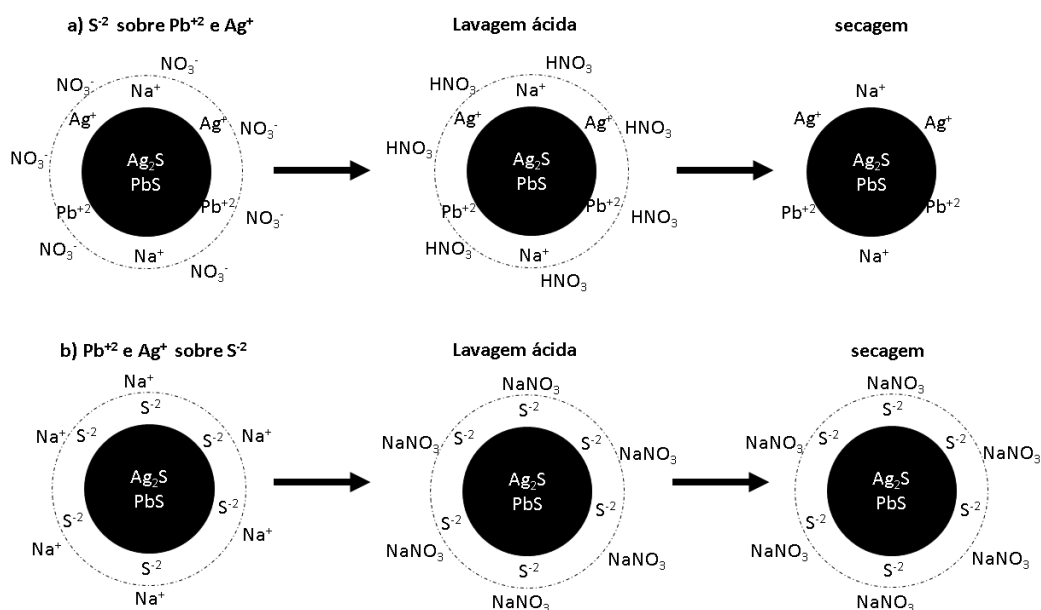
Todo este cuidado na preparação do precipitado (cor preta) deve-se à sua característica coloidal, ou seja, são precipitados que não podem ser retidos por filtros comuns, pois suas partículas são pequenas, sendo assim, podemos aglomerar ou coagular as partículas, diferentemente de um precipitado cristalino. (SKOOG, *et al*, 2006).

O aquecimento sem borbulhamento, a agitação lenta da suspensão e, também, a adição lenta do agente precipitante também são fatores críticos na formação de um precipitado coloidal com tamanho e forma granulométrica adequadas para a filtração, ou seja, estes fatores influenciam de forma direta no precipitado coloidal durante a sua formação, pois o

tamanho da partícula varia inversamente com a supersaturação relativa durante o tempo em que se insere o reagente. (SKOOG, *et al*, 2006).

Por último, a sequência de adição dos reagentes também irá caracterizar a pureza do precipitado formado. Na Figura 6a e 6b, demonstra-se como o processo de coagulação ocorre, e pode ser obtida por pela adição de um eletrólito, por aquecimento e agitação; importante ressaltar que as suspensões coloidais são estáveis e não coagulam de forma espontânea, e as partículas de um colóide estão carregadas de forma positiva ou negativa de forma que se mantêm estáveis. Portanto, um processo para se obter as partículas coloidais é a adsorção, fazendo-se que as partículas se liguem com a superfície de contato do reagente, é feita a lavagem para minimizar o índice de contaminação, e esta lavagem comumente é feito com um eletrólito que volatiliza mais rápido quando o precipitado é lavado com acetona/etanol na estufa ou mufla. (SKOOG, *et al*, 2006).

Figura 6 - Esquema da partícula coloidal em suspensão de PbS/Ag₂S presente em solução (a)Pb⁺² e Ag⁺ ou (b)S⁻²



Fonte: Próprio Autor.

Na Figura 7 são apresentadas sequências de fotos laboratoriais do preparo do precipitado coloidal $\text{PbS}/\text{Ag}_2\text{S}$.

Figura 7 - Fotos do preparo da membrana para o EQM-chumbo



Preparo do precipitado em banho maria



Lavagem do precipitado a vácuo



Precipitado de PbS

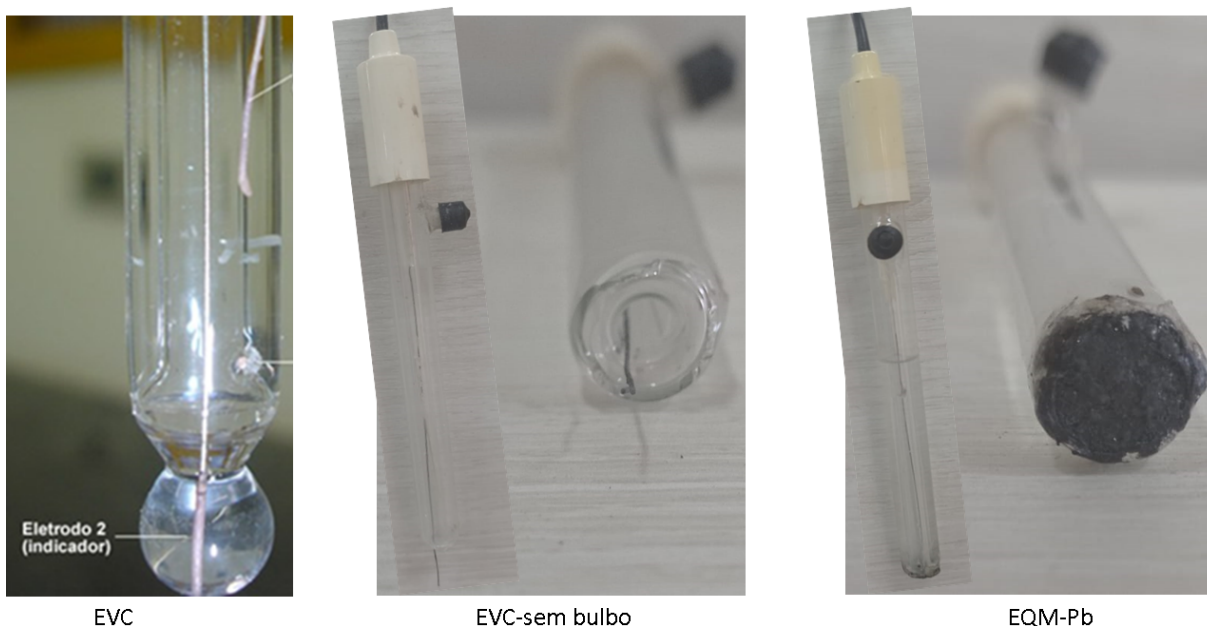


Secagem do precipitado a vácuo

Fonte: próprio autor

Na colagem da membrana sólida utilizou-se cola com resina epóxi misturada ao pó de grafite, pois Calixto (2008) explica que o pó de grafite contribui para a condução elétrica.

Figura 8 - Fotos do eletrodo de vidro (a) integral; (b) após o corte do bulbo; (c) como EQM-Pb(II)



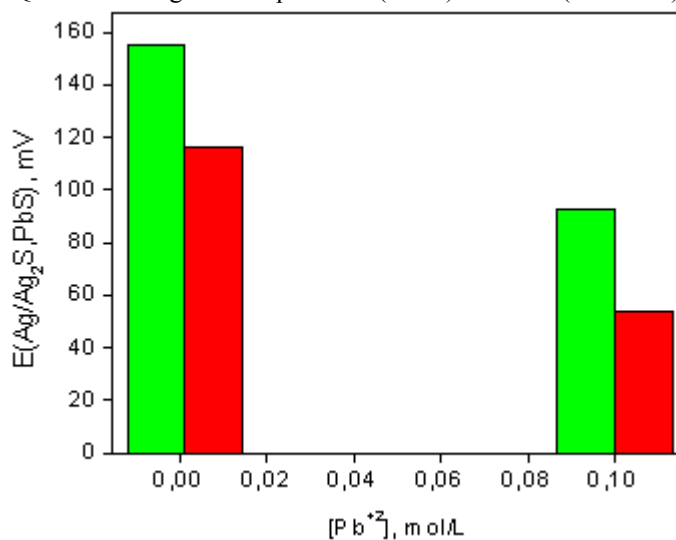
Fonte: próprio autor

c) Ensaio de eficiência - Curva Analítica

A curva analítica ou de calibração tem sua importância, pois é possível estabelecer relações de medidas diretas para se chegar a uma conclusão, como por exemplo utilizar unidade de tensão (mV) e pH, encontrando equação da reta para verificação do eletrodo, portanto para considerar a confiabilidade do resultado precisa-se considerar todo o processo, pois a construção da curva analítica ou de calibração é apenas uma etapa da confiabilidade do resultado (FILHO, *et al.*, 2011).

Durante a coleta dos dados observou-se que havia pequenas perdas da membrana (FIGURA 9) na solução o que vem a provocar a desestabilização da medida, além da não obtenção de um tempo de resposta estável. Essa desestabilização da medida pode ter sido causada por alguns motivos experimentais como a falta de aquecimento da membrana na temperatura adequada no processo da prensagem, ou seja, com maçarico, a própria prensagem numa máquina hidráulica com pressão de, 2 toneladas, diferentemente do trabalho desenvolvido por Silva, Lehmkuhl e Alcanfor (2009).

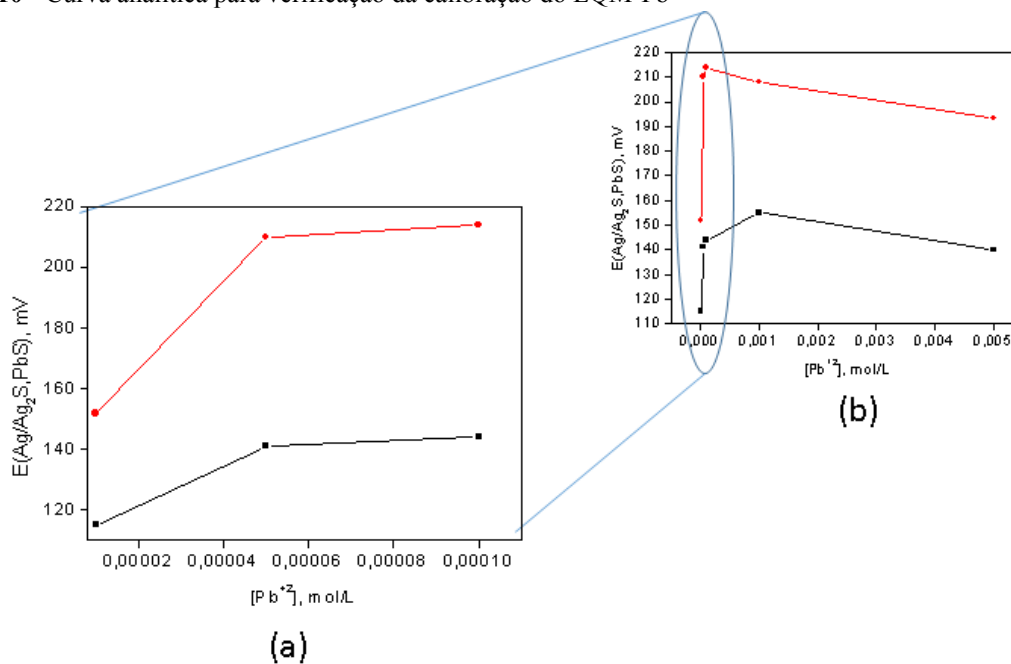
Figura 9 - Desgaste do EQM-PB ao longo do tempo 7 min (verde) e 15 min (vermelho)



Fonte: próprio autor

Mesmo com a dificuldade de estabilização do potencial obteve-se a seguinte curva analítica para calibração (FIGURA 10) no tempo de 7 minutos para uma solução de nitrato de chumbo (curva preta) e para solução de nitrato de chumbo com ajuste da força iônica com nitrato de sódio 0,1 mol/L (curva vermelha).

Figura 10 - Curva analítica para verificação da calibração do EQM-Pb



solução Pb(NO₃)₂ (curva preta); solução de Pb(NO₃)₂ com ajuste da força iônica (curva vermelha).

Fonte: próprio autor

O Gráfico 2a, na Figura 10, é uma ampliação dos 3 primeiros pontos do Gráfico 2b (FIGURA 10) e, observa-se a elevada sensibilidade do EQM-Pb para concentrações na ordem de microvolts e uma tendência de linearização nesta faixa de trabalho, a partir do 3º ponto tem-se a saturação da superfície do eletrodo verificada pelo patamar na curva 2b (FIGURA10). Outra curiosidade observada foi a importância do ajuste da força iônica da solução de Pb(II) segundo Skoog *et al.* (2006) a adição de um eletrólito forte independente se há um íon comum envolvido no equilíbrio, isso fará com que ocorra uma atração eletrostática entre os íons do eletrólito e os da espécie reagente de carga oposta. Entretanto, a adição de eletrólitos é independente da natureza química, todavia dependerá da força iônica, e o efeito do eletrólito resulta das forças atrativas e repulsivas que existem entre os íons de um eletrólito e os íons envolvidos em um equilíbrio.

Diante da não reprodutibilidade do EQM-Pb confeccionado realizou-se o estudo da verificação de calibração e eficiência de resposta no eletrodo de vidro comercial.

4.2 Eletrodo de vidro - ensaios de eficiência

Por que realizar a verificação da calibração do eletrodo de vidro, primeiramente com a solução tampão pH 7 e depois com qualquer uma outra solução tampão 4 ou 10? Porque, para a maioria dos instrumentos potenciométricos existem dois controles importantes:

(1) o controle de desvio lateral (*intercept*) é usado para corrigir desvios laterais da curva potencial do eletrodo de vidro em função do pH, com relação ao ponto isopotencial. A calibração do instrumento com uma solução tampão de pH 7 é uma aplicação prática de correção de desvio lateral; (2) o controle de inclinação (*slope*) usado para corrigir desvios de inclinação, devido por exemplo à influência da temperatura, promove uma rotação da curvatura do eletrodo em torno do ponto isopotencial ($\text{pH} = 7$ e $E = 0$). Na prática, para evitar a inclinação da curva, para uma dada temperatura, calibrar o eletrodo com a solução tampão de $\text{pH} = 7$ (correção do desvio lateral) e, em seguida, com auxílio de um outro tampão promover o ajuste da inclinação. (OLIVEIRA; FERNANDES, 2021).

Logo, para manter a eficiência do eletrodo modificado é necessário fazer o condicionamento de forma adequada, o mesmo faz-se limpando o eletrodo após seu uso, caso tenha necessidade faça lavagem ácida para remoção de possíveis contaminações no eletrodo e o eletrodo combinado deve ser guardado em uma solução que conserve a membrana de vidro e a junção simultaneamente em uma solução comumente usada de KCl 0,1 mol/L ligeiramente acidificada. (BUGNOLLI *et al.* 1997).

a) Tempo de Resposta do eletrodo

O tempo de equilíbrio para que a resposta do eletrodo se estabilize é um parâmetro que deve ser cuidadosamente estudado para que se obtenha resultados mais precisos. Sob temperatura ambiente e velocidade de agitação constante, o potencial do eletrodo (pH) foi continuamente medido, nas diferentes soluções tampão, em função do tempo. Os resultados são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 - Leituras repetidas para determinação do tempo de resposta do EVC

Tampão pH 7,00±0,02				Tampão pH 10,0±0,02			
Leitura	pH	t, s	T, °C	Leitura	pH	t, s	T, °C
1	7,04	25	29,1	1	9,85	23	26,2
2	7,02	80	29,1	2	9,84	30	26,2
3	7,03	76	29,2	3	9,84	26	26,3
4	7,05	20	29,2	4	9,85	22	26,1
5	7,06	43	29	5	9,85	30	26,2
6	7,04	42	29,1	6	9,85	23	26,2
7	7,04	77	29,1	7	9,85	22	26,2
8	7,01	77	29,1	8	9,85	27	26,1
9	7,05	25	29,1	9	9,85	22	26,1
10	7,03	84	29,1	10	9,85	20	26,2
X	7,04	54,9	29,1	X	9,85	24,5	26,2
s	0,015	26,3	0,06	s	0,004	3,5	0,06
C.V	0,21	47,9	0,20	C.V	0,04	14,4	0,24

Fonte: próprio autor

A solução mais básica (concentração menor em íon H_3O^+) atingiu o equilíbrio mais rapidamente, enquanto que a solução mais concentrada necessitou o dobro do tempo de resposta. A justificativa pode ser devido à pouca hidratação da membrana, pois toda calibração do eletrodo de vidro, primeiro deve começar com a solução tampão pH 7 e, ao passar para solução tampão pH 10 esta já estava com o nível de hidratação adequado e, assim

o tempo de resposta não ultrapassou 30 segundos conforme descreve o representante comercial da GEHAKA Alexandre Fernandes (2013) “O parâmetro de verificação do desempenho de um eletrodo de pH quanto ao tempo de resposta: tempo necessário para leitura atingir 98% do valor final, é aceitável em valores menores que 30 segundos.”

A mudança na leitura (DERIVA/DRIFT) ocorreu de forma cadenciada em torno de 0,32 mV de unidades obtida através da relação Offset/fator nernstiniano teórico (Offset foi calculado no item “potencial de assimetria” e o fator nernstiniano teórico está calculado na Equação 6) e está de acordo com a faixa de aceitação $-30\text{mV} < \text{Zero} < +30\text{mV}$, conforme Alexandre Fernandes (2013), representante comercial da GEHAKA.

Todos os desvios (s) e correspondente coeficiente de variação (C.V.) foram baixos, exceto para o tempo de resposta da solução tampão pH 7. O coeficiente de variação menor que 15% indica que todas as leituras possuem valores muito próximos conforme Garcia (1989) “A princípio considera-se que quanto menor o CV, mais homogêneos são os dados. [...] classifica-os da seguinte forma: Baixos: coef. var. inferiores a 10%, Médios: coef. var. entre 10 e 20%, Altos: coef. var. entre 20 e 30%, Muito Altos: para valores acima de 30%.”

Para eletrodos de uso geral considerar estável as leituras no instrumento significa não ocorrer mudança de potencial durante a calibração com uma solução tampão ou padrão em um tempo de 60 s, e o desempenho do eletrodo precisa atender aos requisitos estabelecidos (ALMEIDA, 2005).

b) Resposta do eletrodo indicador - Slope

Mediante a definição do tempo de 1 minuto como resposta para atingir o equilíbrio entre as fases da superfície do eletrodo de vidro e os íons da solução tampão obteve-se as medidas de potencial e respectivo desvio padrão listadas na Tabela 2.

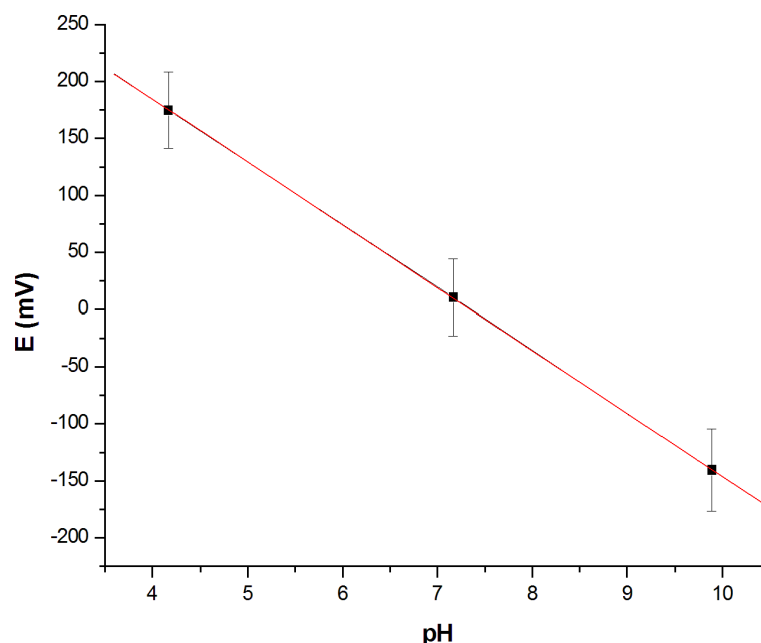
Tabela 2 - Resultados médios do potencial do eletrodo de vidro para as soluções tampões de calibração

pH	E_{eletrodo de vidro}, mV	s, mV
4,17	174,6	0,3
7,17	10,6	1,4
9,89	-140,6	5,3

Fonte: próprio autor

Com os resultados da Tabela 2 realizou-se a verificação da calibração do eletrodo através da curva analítica com 3 pontos (FIGURA 11) e a correspondente equação da reta.

Figura 11 - Gráfico da curva analítica para verificação da calibração do EVC



Fonte: próprio autor

Equação da Reta $\rightarrow Y = A + BX$,

para transposição matemática à equação de Nernst (EQUAÇÃO 3):

$$E_{\text{eletrodo de vidro}} = k - 0,0592/n * \text{pH} \quad (\text{Eq. 3})$$

onde,

$Y = E_{\text{eletrodo de vidro}}$ = potencial do eletrodo de vidro da solução padrão ou amostra, mV

$A = k$ = constante para o potencial assimétrico mais o potencial da camada externa da membrana de vidro, mV

$B = (0,0592/n)$ = Fator ou slope nernstiniano dependente da temperatura da solução de calibração, mV/pH. Para espécies de carga +1 ou -1, n será igual a 1.

$x = \text{pH}$ = potencial hidrogeniônico na solução padrão ou na amostra

substituindo os valores da equação da reta na Equação 3 tem-se a Equação 4 correspondente à equação da curva analítica para verificação da calibração do eletrodo de vidro, cuja temperatura das soluções tampão se encontravam em torno de 24,8 °C.

$$E_{\text{eletrodo de vidro}} = 404,70437(\pm 1,92967) - 55,09058(\pm 0,25894) * \text{pH} \quad (\text{Eq. 4})$$

O fator ou slope nernstiniano experimental encontrado foi de 55,09058 mV/pH que irá corresponder a um percentual do valor teórico igual a 93,12% (EQUAÇÃO 5):

$$\text{percentual nernstiniano} = \frac{\text{slope experimental}}{\text{slope teórico}} * 100 \quad (\text{Eq. 5})$$

sendo o valor do slope teórico obtido pela equação de Nernst:

$$U = U_0 + \frac{2,303 * RT}{z_i * F} * \log(a_i) \quad (\text{Eq. 6})$$

onde,

U = potencial medido entre o eletrodo indicador e o de referência

U_0 = potencial padrão de medida, depende da sua construção

R = constante dos gases (8,31441 J/K mol)

T = temperatura absoluta em K à 25 °C (T em °C + 273,15 K)

z_i = carga do íon analisado, no caso do eletrodo de vidro é 1

F = constante de Faraday (96 484,56 C/mol)

a_i = atividade do íon

2,303 = é o fator de conversão para o logaritmo natural de bases dez

portanto, ao realizar o cálculo de todos os valores da Equação 6 obtém-se o valor teórico nernstiniano para o eletrodo de vidro igual a 0,05917 V/pH ou 59,17 mV/pH.

Conforme descreve o representante comercial da GEHAKA Alexandre Fernandes (2013) a respeito dos parâmetros de verificação do desempenho de um eletrodo de pH “SENSIBILIDADE (SLOPE): Valor do nível de tensão gerado pelo eletrodo comparado com o ideal. Faixa de aceitação: Menor que 80% - Ruim, recuperar, trocar; 80% < Slope < 90% - Bom; Maior que 90% - Ótimo.” De acordo com a Equação 5, o percentual obtido foi de 93,12%, significa que o eletrodo está na faixa do ótimo, porém, como a capacidade de geração de voltagem do eletrodo de vidro decai com o tempo, o valor de slope de 55,09058 mV (correspondente a este percentual) indica uma tendência de substituição do eletrodo, ou seja, seu reaproveitamento como EQM.

Um outro parâmetro interessante em avaliar é realizar a leitura da tensão (mV) das soluções tampão de pH 7,0 e 4,0, de tal modo que se tenha o controle do funcionamento do

eletrodo, todavia a diferença entre as leituras necessariamente precisa estar contido entre 160 e 180 mV (IVDP, 2017). A diferença calculada utilizando os dados da TABELA 2 foi:

$$\text{DIFERENÇA} = mV_{(\text{pH } 4, \text{ lido})} - mV_{(\text{pH } 7, \text{ lido})} = 174,6 - 10,6 = 164 \text{ mV}$$

Nota-se que o valor de 164 mV calculado pela diferença da leitura da tensão das soluções tampão de pH 4,0 e 7,0, está compreendido entre 160 e 180 mV, logo obtêm o controle do funcionamento do eletrodo com o desvio lateral e a inclinação da curva bem ajustados, caso o valor obtido não compreendesse dentro do esperado, pode-se afirmar que o eletrodo não está adequado para uso e é necessário fazer uma revisão do mesmo e do eletrodo de referência.

c) Potencial de assimetria

A assimetria do eletrodo de vidro consiste nas deformações da membrana provocadas durante a sua fabricação, variações de pressão, agitação, arranhões (ALMEIDA, 2005) e, conseqüentemente, desenvolve-se um potencial pequeno que com o tempo varia-se de forma gradativa, e indubitavelmente causa diferença na tensão gerada pela membrana; portanto para eliminar os erros provocados pelo potencial de assimetria Skoog *et al.* (2006) diz que “é necessário fazer a calibração do eletrodo de forma diária e mais frequente quando têm-se o uso do eletrodo de forma constante.”

Para determinar a qualidade dessa membrana, o representante comercial da GEHAKA Alexandre Fernandes (2013) descreve o parâmetro “OFFSET: Valor do $E_{\text{eletrodo de vidro}}$ indicado para pH=7,0 [ver Tabela 2]. Faixa de aceitação: $-30\text{mV} < \text{Zero} < +30\text{mV}$ ” e Araújo (2008) complementa com “PONTO ISOPOTENCIAL: valor de pH para $E_{\text{eletrodo de vidro}}$ igual a zero, a faixa aceitável é de $6,5 \leq P.I. \leq 7,5$ ” ambos parâmetros aplicados na equação da reta (EQUAÇÃO 4). Os resultados foram:

$$\text{OFFSET} = 19,07031 \text{ mV}$$

$$\text{PONTO ISOPOTENCIAL} = 7,35$$

e indicam que a membrana está com boa qualidade para uso.

5 CONCLUSÃO

O procedimento proposto para a construção do eletrodo de íon seletivo a Pb^{+2} é simples, demorada, mas de baixo custo, permitindo sua construção em laboratórios com poucos recursos, podendo ser aplicado nos laboratórios de ensino e pesquisa, já que sua sensibilidade e eficiência é comparável à de um eletrodo de íon seletivo comercial.

O valor comercial de um eletrodo de membrana sólida para Pb^{+2} combinado com o eletrodo de referência é cerca de R\$ 2.823,46. Quando comparável o gasto de reagente químico na construção do eletrodo modificado ficou em torno de R\$ 45,00; estamos aproveitando o eletrodo de vidro danificado combinado, então não precisará comprar um corpo de eletrodo indicador e nem de referência; agora faltaria incluir os equipamentos de preparo da membrana, energia elétrica, terceirização para prensagem e gás ar/acetileneo. Os autores deste projeto acreditam que não ficará R\$ 300,00.

Ademais, a construção e o uso do eletrodo modificado para íons Pb^{+2} proporcionaram a discussão de alguns conceitos importantes em química analítica como constante de solubilidade (Kps), força iônica, limite de detecção e a Equação de Nernst que foi utilizada para obtenção de curvas teóricas e, em química ambiental como a sensibilização ambiental.

O estudo do eletrodo de vidro facilitará no processo de verificação do estado em que se encontra o eletrodo modificado, ou seja, por meio da calibração, construção e interpretação da curva de calibração, tempo de resposta do eletrodo e potencial de assimetria, torna-se possível fazer esta verificação da eficiência do eletrodo.

Portanto, o reaproveitamento de eletrodos de vidro combinado é uma proposta de atividade experimental em laboratórios de ensino, ocasionando sem dúvida um ganho pedagógico para os estudantes, auxiliando no processo de relacionar operações matemáticas na eletroquímica e fazendo-se discussão acerca do reaproveitamento de materiais para ensino e pesquisa, outrora sabendo que muitos dos materiais são descartados de forma inadequada e isso tem sido grande problema mundialmente quando se trata de resíduos descartados de forma inadequada.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ARAUJO. **Apostila de Análise Instrumental de Potenciometria do Centro Federal de Educação Tecnológica de Química de Nilópolis – URJ**, ano de 2008. Material construído pelos integrantes do grupo nas aulas teóricas do Professor Hiram Araújo do Centro Federal de Educação Tecnológica de Química de Nilópolis – URJ, ano de 2008.
- ALMEIDA, Niza Helena de. **Metodologia para Avaliação e Qualificação de Instrumentos Medidores de pH**. Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-graduação em Tecnologia em Saúde). Pontifícia Universidade Católica do Paraná. Curitiba, 2005.
- BUGNOLLI, André L., *et. al.* **Cuidados Básicos com Peagômetros. EMBRAPA** (Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária). ISSN 1413-9553, Brasil, novembro, 1997.
- CALIXTO, Carolina M. F. CERVINI, Priscila.; CAVALHEIRO, Éder T. G. **Eletrodo Compósito à Base de Grafite-Araldite: Aplicações Didáticas**. Quim. Nova, São Paulo, v. 31, n. 8, p. 2194 – 2198, Out. 2008.
- CARBONE, Amanda Silveira. *et. al.* **5 R's: Educação para o Consumo Responsável**. Instituto SIADES, ed. 1, São Paulo, 2017.
- COLASSO, Camilla. **Toxicologia do Chumbo: Saiba tudo sobre os riscos à saúde e as aplicações da substância**. 26 de maio de 2020. Disponível em: <https://www.chemicalrisk.com.br/toxicologia-do-chumbo/#comments>. Acesso em: 06 AGO 2021.
- CUSHMAN, C. **Anatomia de eletrodos de pH. YSI. a xylem brand**. 14 de fevereiro de 2019. Disponível em: <https://www.ysi.com/ysi-blog/water-blogged-blog/2019/02/anatomy-of-ph-electrodes>. Acesso em: 02 AGO 2021.
- FERNANDES, Alexandre. **A Medida de pH e Condutividade**. GEHAKA, agosto, 2013. Disponível em: https://www.gehaka.com.br/downloads/apresentacao_sanepar.pdf.
- FIGUEIREDO, R. S. **Confecção e caracterização de eletrodos tridimensionais de PbO₂ e PbO₂/SnO_x produzidos por anodização para decomposição de compostos orgânicos**. 2013. Tese (Doutorado – Universidade Estadual de Campinas). Faculdade de Engenharia Mecânica. Campinas, 2013. 150 f.
- FILHO, Oscar B., *et al.* **Desvendando a Medição nos Ensaio Químicos: 1. A Curva Analítica ou de Calibração**. Scientia Chromatographica. Instituto Internacional de Cromatografia. DOI: 10.4322/sc.2011.015, ISSN 1984-4433, 2011.
- GAMA, Michelle da S., AFONSO, Júlio Carlos. **De Svante Arrhenius ao Peagômetro Digital: 100 anos de medida de acidez**. Quim. Nova, São Paulo, v. 30, n. 1, p. 232 - 239, 2007.
- GARCIA, Carlos Henrique. **Tabelas para Classificação do Coeficiente de Variação**. IPEF: Instituto de Pesquisas e Estudos Florestais. Circular Técnica, n 171, ISSN 0100-3453, Brasil nov., 1989.

IVDP. Instituto dos vinhos Douro e Porto. **Pontos críticos na execução do método de determinação do pH por potenciometria (OIV-MA-AS313-15)**. Ficha técnica n. 2 - pH. 2017. Disponível em: <https://www.ivdp.pt/pt/docs/Ficha%20T%C3%A9cnica%20%20-%20pH%20Dez%202017.pdf>. Acesso em: 08 AGO 2021.

JARDIM, W. J. **Construção e avaliação de eletrodos de Nióbio/Óxido de Nióbio para determinações potenciométricas**. Dissertação (Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Área de Concentração: Novos materiais e Química Fina) – Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo - SP, 2008. 99 f.

MICHEL, Andreza R. **Estratégia Eletroquímica para a Detecção de Glifosato Utilizando um Eletrodo Modificado com Cobre e Quitosana**. Relatório. (Departamento de Química) Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas. Florianópolis, 2020.

Ministério da Saúde. **Resposta nacional e internacional de enfrentamento ao novo coronavírus**. Disponível em: <https://coronavirus.saude.gov.br/linha-do-tempo/>.

MONTEIRO, Michael Douglas S., JÚNIOR, José Carlos dos Santos, SUSSUCHI, Eliana Midori. **Eletroquímica: Eletrodos Modificados e Suas Potencialidades**. Revista Virtual de Química, São Cristóvão – SE, v. 12, n. 5, p. 1145 – 1160, 2020.

MORENO, Esteban L., *et al.* **Basicidade e Acidez, da Pré-História aos Dias Atuais**. Revista Virtual de Química, v. 7, n. 3, p. 893 - 902, 2015.

OLIVEIRA, F. C. M. **Desenvolvimento de sensores eletroanalíticos utilizando eletrodos modificados com filme de Bismuto**. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008. doi: 10.11606/D.46.2008.tde-27112008-111216. Acesso em: 2018-05-21.

OLIVEIRA, M. F. FRANCO, M. B. J.; HECK, S. C. **Confecção de eletrodos de referência para estudos eletroquímicos em sal fundido**. In: Simpósio Internacional de Iniciação Científica da USP, 21. 2013, São Paulo. Anais... São Paulo: USP, 2013.

OLIVEIRA, R.; FERNANDES, C. **Estudo e determinação do "pH"**. notas de aula, curso Análise de Água e de Esgotos, Departamento de Eng. Civil do CCT/UFPB.

PITON, Gabriela R. **Desenvolvimento de Eletrodo Modificado com o Solvente Eutético Profundo Cloreto de Colina/glicerol para a Determinação Simultânea de Paracetamol e Diclofenaco**. Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Química) - Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos - UFSCar. São Carlos - SP, 2021.

RIBEIRO, Camila de L. **Eletrodos Modificados com Filmes Automontados de Nanopartículas de Óxido de Ferro e Flatocianina para Detecção e Quantificação Eletroquímica de Etinilestradiol**. Tese (Doutorado - Programa de Pós-Graduação em Química) - Instituto de Química, Universidade de Brasília. Brasília - DF, 2020.

SERRANO, S. H. P. **Construção e avaliação de eletrodos de membrana sólida cristalina seletivos a cobre e prata**. Tese (Doutorado - Programa de Pós-Graduação em Química). Instituto de Química - USP, São Paulo, 1988. Disponível em:

<https://teses.usp.br/teses/disponiveis/46/46133/tde-18032008-150427/pt-br.php>. Acesso em 10 AGO. 2021.

SILVA, J. G.; LEHMKUHL, A.; ALCANFOR, S. K. B. **Construção artesanal de um eletrodo íon seletivo a chumbo (II):** uma alternativa para disciplinas experimentais. Quím. Nova, São Paulo, v. 32, n. 4, p. 1055- 1058, 2009.

SILVA JR., A. I. ARAÚJO FILHO, H. C.; SILVA, R. C. **Testes de desempenho de eletrodos:** eletrodos de referência. Quím. Nova, São Paulo, v. 23, n. 4, p. 512-517, Aug. 2000.

SKOOG, *et al.* **Fundamentos de Química Analítica**, Tradução da 8ª Edição norte-americana, Editora Thomson, São Paulo-SP, 2006.

STEFANO, Jéssica S. **Avaliação dos Efeitos da Funcionalização por Tratamento Ácido no Desempenho Eletroanalítico de Eletrodos Modificados com Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas.** Tese (Doutorado - Programa de Pós-Graduação em Química). Instituto de Química - IQUFU. Uberlândia, 2020.

VASCONCELOS, Wellynton S. **Utilização do Eletrodo Modificado com Rede Metalorgânica de Cobre para Detecção de Tióis.** Tese (Doutorado - Programa de Pós-Graduação em Química). Universidade Federal de Pernambuco - UFPE. Recife, 2019.

WINIARSKI, João Paulo. **Construção de Eletrodos com Nanopartículas de Ouro e Silsesquioxano Aplicados na Determinação de Sulfito.** Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Química do Grau de Mestre em Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas. Florianópolis, 2017.