

OPTIMIZAÇÃO DE ELÉCTRODOS SELECTIVOS DE IÕES COM SUPORTE DE RESINA EPOXÍLICA CONDUTORA MEDIANTE ESTUDOS DO EFEITO DA TEMPERATURA NA RESPOSTA

ADÉLIO A. S. C. MACHADO

Membre corresponent de la Secció de Ciències i Tecnologia
de l'Institut d'Estudis Catalans

Professor de la Universitat d'Oporto¹

SUMMARY

Optimization of Conductive Epoxy-based Ion-selective Electrodes through Studies of Temperature Effects on the Response.

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

INTRODUÇÃO

Se se exceptua o caso dos eléctrodos de vidro para medição do pH, os estudos sobre a influência da temperatura na resposta dos eléctrodos selectivos de iões (ESIs) são escassos: entre os cerca de dez mil artigos que a literatura contém sobre estes eléctrodos, pouco mais de uma dezena versavam este assunto antes da presente linha de investigação ter sido iniciada (na ref. [1] apresentou-se e discutiu-se uma pesquisa bibliográfica sobre este tema). A maioria destes artigos relatavam estudos exploratórios realizados nos fins dos anos sessenta ou início dos anos setenta, nos quais o problema não foi abordado de modo sistemático, mas os seus resultados mostraram que os efeitos da temperatura sobre a resposta dos ESIs são bastante complexos. Em consequência, na prática, os ESIs são utilizados quase sempre a temperatura constante (ou aproximadamente

1. ADREÇA: LAQUIPAI, Departamento de Química, Faculdade de Ciências, P4050 Porto, Portugal.

constante), o que corresponde a iludir o problema de se conhecer detalhadamente a influência da temperatura nas características da sua resposta.

Como os ESIs são montagens complexas constituídas por materiais diversos, e são frequentemente construídos com corpos com baixa condutividade térmica, a transferência de calor através deles e a sua estabilização térmicas são lentas. Por outro lado, como no seu funcionamento ocorrem reacções de equilíbrio heterogéneo nas interfaces membrana/solução, quando se altera a temperatura, demora um certo tempo a estabelecer-se a nova posição de equilíbrio electroquímico. Em consequência, uma variação abrupta de temperatura, mesmo apenas de alguns °C, pode exigir uma espera de uma ou duas horas para se atingir equilíbrio térmico e electroquímico, isto é, um potencial estável, à nova temperatura. Por esta razão, do ponto de vista da utilização dos eléctrodos, há todo o interesse em minimizar os efeitos da temperatura na resposta. A construção dos ESIs deve, portanto, ser planificada de modo a obter, tal como nos eléctrodos de vidro para medição de pH [2], concentrações do ponto de isopotencial na gama operacional dos eléctrodos. Nos eléctrodos de vidro, a solução de referência interna é geralmente ajustada para se obter concentração do ponto de isopotencial a pH cerca de 7, isto é, aproximadamente a meio do intervalo de pH a que o eléctrodo opera [2-4]. No entanto, em contraste, no desenvolvimento dois outros ESIs realizado durante as últimas duas décadas, nunca parece ter sido dada grande importância à posição daquele ponto, pelo menos tanto quanto a literatura sugere.

Em projecto anteriores, desenvolvidos no Departamento de Química da Faculdade de Ciências do Porto, a partir dos fins dos anos setenta, e continuados depois em colaboração com o Departamento de Química Analítica da Universidade Autónoma de Barcelona, desenvolveu-se um método próprio para a construção de ESIs "all-solid-state" [5-8]. Este método tem como característica básica a utilização de suportes de resinas epoxílicas condutoras para aplicação das membranas sensoras, suportes esses que desempenham um duplo papel: mecânico, de apoio da membrana, e eléctrico, de recolha da corrente interior a partir desta. O método mostrou-se bastante geral e versátil, permitindo a construção de diversos tipos de ESIs, nomeadamente, de membrana cristalina [5, 6] de condutor móvel disperso em membrana de PVC [8, 9] e enzimáticos [10, 11], quer de forma convencional [5, 9] quer de fluxo [12-14] (em duas configurações, tubular [12, 14] ou "sandwich" [13, 14]), para utilização em Análise por Injecção em Fluxo (a ref. [15] inclui uma revisão global recente sobre ESIs com suportes de resinas epoxílicas condutoras). Na sequência deste trabalho e em face da situação acima mencionada, decidiu-se investigar os efeitos da temperatura na resposta destes ESIs, com o objectivo pragmático de avaliar a influência da natureza e tipos de resinas condutoras usadas no suporte nesses efeitos, e melhorar as características de resposta dos eléctrodos.

Neste artigo faz-se uma revisão global dos resultados obtidos até ao momento nesta linha de trabalho [1, 16-24], que dizem respeito quer a técnicas de estudo [16, 19] quer à caracterização do comportamento em função da

temperatura de dois tipos de eléctrodos: eléctrodos de membrana cristalina [17-20, 22] e eléctrodos de membrana de PVC [21, 23, 24]. O artigo consta de uma breve descrição das experiências realizadas, de um resumo dos resultados obtidos, de uma discussão teórica para interpretação destes, e de um resumo das principais conclusões a que já se chegou quanto ao objectivo de melhorar as características de resposta de ESIs por optimização do processo de construção, nomeadamente os de resina epoxilica condutora.

PARTE EXPERIMENTAL

Os eléctrodos foram preparados segundo processos descritos em pormenor na literatura ([5-7] para eléctrodos de membrana cristalina e [8, 9] para eléctrodos de membrana de PVC), com suportes de diversas resinas conductoras, descritas na Tabela 1 (o desenvolvimento do trabalho levou a que, à medida que ele prosseguiu, se tivesse incluído cada vez maior variedade de suportes para avaliação comparativa). Os eléctrodos com suportes de resinas conductoras de membrana cristalina foram ensaiados em paralelo com eléctrodos comerciais "all-solid-state" e os de membrana de PVC com eléctrodos do tipo "Moody & Thomas" (com solução e referência interna) [25, 26], para avaliação comparativa dos respectivos comportamentos.

TABELA 1. Resinas epoxilicas conductoras usadas na construção dos eléctrodos.

Símbolo	Designação ^a	Tipo
Ag	EPO-TEK 410	Condutora com enchimento de prata
Cu(A)	EPO-TEK 430	Condutora com enchimento de cobre
Cu(B)	EPO-TEK H54 UNF	Não condutora enchida com cobre em pó
Au	EPO-TEK H54 UNF	Não condutora enchida com ouro em pó
C(A)	Araldite M + Endurecedor HR	Não condutora enchida com grafite em pó
C(B)	EPO-TEK H54 UNF	Não condutora enchida com grafite em pó

a) Fabricantes: EPO-TEK, Eposy Technology Inc; Araldite, Ciba-Geigy.

As determinações em função da temperatura foram feitos em células isotérmicas (com os eléctrodos indicador e de referência imersos na mesma solução, cuja temperatura se variava) [27], porque esta é a situação mais vulgar de utilização dos ESIs. Por esta razão, os coeficientes de temperatura e outros parâmetros adiante mencionados são os isotérmicos. Só se usaram células térmicas ou não-isotérmicas [28], constituídas por dois eléctrodos idênticos a diferentes temperaturas, para verificar o comportamento térmico dos eléctrodos de referência; como eléctrodos de referência, usaram-se eléctrodos de Ag|AgCl, os mais aconselhados [28, 29] por terem histerese baixa, intervalo operacional de

temperatura relativamente amplo e tempo de estabilização curto. O estudo foi feito no intervalo de temperaturas de 10 a 60°C e consistiu em calibrações a diversas temperaturas (geralmente a intervalos de 10 °C), para determinações dos intervalos de operação satisfatória, dos coeficientes de temperatura do declive e do potencial normal, e dos pontos de isotencial; traçado das curvas de histerese a diversas temperaturas (que proporcionam um processo alternativo de obter os coeficientes de temperatura e os pontos de isotencial, em casos favoráveis [16, 19]), segundo dois processos diferentes (“histerese rápida” e “histerese de equilíbrio” [18]); e traçado das curvas de resposta em função do tempo a diversas temperaturas, para determinar a influência da temperatura nos tempos de resposta.

RESUMO DOS RESULTADOS OBTIDOS

O conjunto dos resultados obtidos até ao momento [1, 16-24] mostra uma grande diversidade de comportamento dos eléctrodos sensíveis a cada espécie construídos com suportes diferentes, isto é, a natureza da resina epoxilica usada no suporte tem uma influência marcante na resposta dos eléctrodos, no que respeita às suas propriedades térmicas.

Este facto é bem exemplificado pelos valores de concentração do ponto de isotencial coligidos nas Tabelas 2 e 3, respectivamente para ESIs de membrana

TABELA 2. Concentração do ponto de isotencial (M) de eléctrodos de membrana cristalina “all-solid-state” com suportes de resinas condutoras e comerciais.

Suporte	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
	Ref.	18			22		20
R. epoxilica ^d							
Ag	5 × 10 ²	1 × 10 ²	4 × 10 ²	1 × 10 ⁻¹		2 × 10 ⁻³	1,4 × 10 ⁻²
Cu(A)	5 × 10 ²	2 × 10 ⁰	3 × 10 ²			1 × 10 ⁻¹	
C(A)					3 × 10 ⁻⁵	3 × 10 ⁻⁴	3,0 × 10 ⁰
HM ^e			1 × 10 ⁻⁶	1 × 10 ⁻¹¹	6,9 × 10 ⁰		
Radiom ^f	4 × 10 ²	1 × 10 ⁷	3 × 10 ¹	2 × 10 ⁰	3 × 10 ⁻⁹	2 × 10 ⁻⁵	3,6 × 10 ²
Orion ^g	4 × 10 ²	6 × 10 ¹	1 × 10 ¹	6 × 10 ⁻¹	1 × 10 ⁻⁹	1 × 10 ⁻²	

a) Resposta a catião prata(I)

b) Resposta a anião halogeneto

c) Resposta a catião divalente

d) Quanto aos suportes de resinas epoxilicas, ver Tabela 1

e) MH, eléctrodo de membrana heterogénea com o sensor disperso em resina epoxilica não condutora (Ciba-Geigy Araldite M + Endurecedor HR)

f) Sensor aplicado a um corpo comercial de marca Radiometer Selectrode

g) Eléctrodo comercial “all-solid-state” de marca Orion

TABELA 3. Concentração do ponto de isotencial (M) de eléctrodos de membrana de PVC "all-solid-state" com suportes de resinas condutoras e com solução interna

		Eléctrodo		
		Ca ²⁺	K ⁺	NO ₃ ⁻
Sensor ^a		Ca(DTMBPP) ₂ / /DOPP	Valinomicina/ /NPOE	(TOA)NO ₃ / /DBP
Suporte ^b	Ref.	21	24	23
R. epoxilica:	Ag	5 × 10 ⁶	6 × 10 ²	3,2 × 10 ⁰
	Cu(B)			1,0 × 10 ¹
	Au	1 × 10 ²⁵	1,3 × 10 ¹	2,8 × 10 ¹
	C(B)			3,2 × 10 ⁻⁷
Placa de prata		1 × 10 ²		
Eléctrodos com solução interna				
		1,0 × 10 ⁻⁴ M CaCl ₂		2 × 10 ⁻⁶
		8,1 × 10 ⁻⁴ M CaCl ₂		5 × 10 ⁻⁵
		6,3 × 10 ⁻³ M CaCl ₂		5 × 10 ⁻⁴
		1,0 × 10 ⁻³ M CaCl ₂ + 1 M CsCl		8 × 10 ⁻⁴
		0,1 M KCl	4 × 10 ⁻¹¹	
		0,1 M NaNO ₃ + 1 M NaCl		1,4 × 10 ⁻²
		0,1 M NaNO ₃ + 0,1 M NaCl		2,5 × 10 ⁻¹

a) Abreviaturas dos sistemas sensores: DTMBPP, Di[4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenil]fosfato; DOPP, Diocetilfenilfosfonato; TOA, Tetraoctilamónio; NPOE, Nitrofenilociléter; DBP, Dibutifalato.

b) Quanto aos suportes de resinas epoxilicas, ver Tabela 1; Placa de prata: membrana de PVC constituídas sobre uma lâmina de prata aplicada a um suporte de resina epoxilica condutora.

cristalina e de membrana de PVC. Aqueles valores mostram uma dispersão muito variável para as diferentes espécies primárias, que chega a abranger muitas décadas de concentração (casos do eléctrodo com membrana de Ag₂S/AgCl na Tabela 2 e dos eléctrodos de potássio e de nitrato na Tabela 3). Como se mostrará na secção seguinte, o ponto de isotencial é um parâmetro chave do comportamento térmico dos eléctrodos, cujo valor está relacionado com o do coeficiente de temperatura do potencial normal e com a forma das curvas de histerese (além de ter interesse prático tradicional por ser fornecido pelos fabricantes como informação das propriedades térmicas dos eléctrodos de vidro!); por isso, foi aqui usado para ilustrar a variedade de comportamento, mas esta também se verifica para os outros parâmetros térmicos.

De facto, também os coeficientes de temperatura quer do declive quer do potencial normal apresentam dispersão, como se exemplifica na Tabela 4 para o primeiro daqueles parâmetros, no caso dos eléctrodos de membrana de PVC (para eléctrodos de membrana cristalina, ver as Tabelas 2 das refs. [18, 22]).

TABELA 4. Comparação dos coeficientes de temperatura do declive (mV/dec °C) de eléctrodos de membrana de PVC "all-solid-state" com suportes de resinas condutoras e com solução interna^a

Suporte ^c	Ref.	Eléctrodo ^b		
		Ca ²⁺	K ⁺	NO ₃ ⁻
		21	24	23
R. epoxífica:	Ag	0.17(0.901)	0.18	-0.178(0.993)
	Cu			-0.195(0.998)
	Au			-0.188(0.998)
	C			0.062
Placa de prata			0.17	-0.183(0.971)
Eléctrodos com solução interna		0.11(0.998)	0.19	-0.177(0.975)
Valores teóricos		0.0992	0.1984	-0.1984

a) Os valores entre parêntesis são os coeficientes de correlação.

b) Para os detalhes sobre os sensores ver a nota^a da Tabela 3.

c) Para os detalhes sobre os suportes ver a nota^b da Tabela 3.

As curvas de histerese, dada a sua natureza gráfica, evidenciam ainda melhor a variedade de comportamento, já que mostram uma grande diversidade não só de formas mas também de valores da inclinação (e até do sinal desta) com respeito à temperatura (sendo impossível incluir aqui exemplos, ver figuras nas refs. [18-24]).

DISCUSSÃO DO EFEITO DA TEMPERATURA NA RESPOSTA DOS ESIS

Um desafio levantado pelo conjunto dos resultados coligidos foi interpretar a sua diversidade, para o que se recorreu [1] à análise teórica da influência da temperatura na resposta dos ESIS, que se sumariza a seguir. Essa análise é baseada na forma da função de resposta operacional, $E = E(T)$, 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

$$s = 2,303 R T/n F = (k/n) T \quad (2)$$

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 (iguais, por razões de simplicidade).

Embora a temperatura só apareça explicitamente no factor pré-logarítmico (2) 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 ser analisada a partir da derivada de (1) com respeito à temperatura

$$\begin{aligned} dE/dT = dE_{\text{const}}/dT + (k/n) \log (a_x + k_{x,y} a_y + \dots) + \\ + (k/n) T d[\log (a_x + k_{x,y} a_y + \dots)]/dT \end{aligned} \quad (3)$$

Esta função é bastante complexa, como se mostrou anteriormente numa discussão pormenorizada [1]. A sua última parcela envolve 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, mas estes efeitos são tão complicados e difíceis de avaliar que são ignorados, esperando-se que sejam pouco significativos [30]. Na prática, os efeitos de temperatura dos ESIs são expressos por dois coeficientes de temperatura, referentes ao potencial normal e ao declive, os únicos que se consegue determinar experimentalmente, e que são definidos pelas duas primeiras parcelas da expressão (3), como se verá a seguir; no entanto, dada a complexidade da situação, estes coeficientes, que dependem da natureza e do modo de construção dos eléctrodos, podem incluir pequenas contribuições da terceira parcela.

A primeira parcela de (3) é característica da globalidade da célula electroquímica, pois inclui contribuições do eléctrodo indicador e do eléctrodo de referência e dos potenciais de junção, se os houver. Quanto ao eléctrodo de referência, os eléctrodos de Ag|AgCl são, como já se referiu, os mais aconselhados para medições a temperatura variável. A influência da temperatura nos potenciais de junção, pode considerar-se desprezável [27] (inferior a $\pm 0,03 \text{ mV}/^\circ\text{C}$). 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,

$$E^\circ = a + b T \quad (4)$$

o que será razoável pelo menos para intervalos restritos de variação de temperatura, o respectivo declive, $dE^\circ/dT = b$, é o chamado *coeficiente de temperatura do potencial normal*. Este parâmetro pode ser obtido po adição do coeficiente da temperatura da célula isotérmica, dE_{const}/dT , ao coeficiente de temperatura do eléctrodo de referência, b_{ER} , [27]

$$b = dE^\circ/dT = dE_{\text{const}}/dT + b_{\text{ER}} \quad (5)$$

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 erròneamente!), quando se refere a influência da temperatura na resposta dos ESIs, só se considera este efeito da temperatura, no declive, o único que é óbvio na equação (1). Aquele valor implica que, se a resposta for nernstiana, ocorre 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 um pouco do teórico e, em certos casos, sucede mesmo que não se observa uma variação linear do declive de resposta com a temperatura.

Os coeficientes de temperatura e a minimização dos efeitos de temperatura na resposta dos eléctrodos.

Em princípio, para minimizar os efeitos da temperatura, qualquer coeficiente de temperatura deve ser tão pequeno quanto possível; no caso dos eléctrodos potenciométricos, porém, esta afirmação tem de ser qualificada. Por um lado, o coeficiente de temperatura do declive tem um valor teórico bem definido, não nulo, e, na prática, valores próximos do teórico, isto é, não pode ser alterado para valor nulo; de qualquer modo, os seus efeitos são previsíveis, pelo que, pelo menos em princípio, se pode atender a eles.

Por outro lado, se o coeficiente de temperatura do potencial normal for nulo, só não há variação de potencial de resposta com a temperatura para soluções da espécie primária com actividade $a_x = 1$ M. Na prática, como os ESIs são usados a actividades muito mais baixas, o que é desejável é que o coeficiente de temperatura do potencial normal compense o efeito de temperatura decorrente do coeficiente de temperatura de declive e da variação de actividade, ou, melhor, os efeitos de temperatura decorrentes das restantes parcelas da expressão (3). Para isso, o coeficiente de temperatura do potencial normal deve ter um valor finito, fixado de modo a que o ponto da calibração cujo potencial não depende da temperatura (o chamado ponto de isotencial, implícito na equações (1) e (4), como se discutirá a seguir) tenha concentração (melhor, actividade) a meio do intervalo em que se fazem medições com o eléctrodo. Neste caso, os efeitos de temperatura quando se utiliza o eléctrodo serão globalmente minimizados na sua gama operacional, 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. Esta minimização resulta das variações de potencial com a temperatura, quer as devidas directamente ao coeficiente de temperatura do potencial normal, quer as decorrentes da variação de declive, serem muito pequenas na vizinhança do ponto de isotopotencial.

Além disso, 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 isotopotencial para corrigir o declive apropriadamente com respeito à diferença de temperatura. Esta é a base da *técnica do isotopotencial*, trivialmente usada em medições de pH com eléctrodos de vidro, em que se faz uma *correção de temperatura*, isto é, se corrige o declive para atender a diferenças de temperatura entre tampão (ou tampões) de calibração e soluções problemas [2]. Esta correção 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 correção conseguida será precisa [3, 4]): 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. Com os outros ESIs, a técnica do isotopotencial só muito raramente tem sido usada (com células simétricas [31]), quer porque, dada a variedade de coordenadas do ponto de isotopotencial, a compensação de temperaturas é mais difícil de realizar instrumentalmente [30, 32], quer porque o ponto de isotopotencial dos ESIs não é bem definido ou não cai no intervalo de concentrações a que o eléctrodo responde.

Ponto de isotopotencial

Se a resposta do eléctrodo satisfizer a (1) (supondo que não há interferências) e (4), será expressa por

$$E = E^{\circ} + (k/n) T \log a_x = a + b T + (k/n) T \log a_x = a T [b + (k/n) \log a_x] \quad (6)$$

Para o valor da actividade da espécie primária, $a_{X_{iso}}$, tal que

$$b + (k/n) \log a_{X_{iso}} = 0 \quad (7)$$

dado por

$$a_{X_{iso}} = \text{antilog} \{-b/(k/n)\} \quad (8)$$

o valor do potencial do eléctrodo é independente da temperatura

$$E = a = E_{iso} = E^{\circ} - b T \quad (9)$$

isto é, existe um ponto, $(a_{x_{\text{iso}}}, E_{\text{iso}} = a)$, o chamado *ponto de isotencial*, em que se intersectam as calibrações do eléctrodo realizadas a diferentes temperaturas. O processo tradicional de determinar o ponto de isotencial consiste justamente em realizar calibrações a diversas temperaturas e encontrar o ponto de cruzamento das rectas.

Note-se que conceito de ponto de isotencial tem limitações. Se a variação do potencial de resposta com a temperatura não seguir exactamente a expressão (6), por exemplo por E° não variar linearmente com a temperatura, não é de esperar um ponto de intersecção único das rectas de calibração a várias temperaturas. Na realidade, na prática, quando se fazem medições em intervalos de algumas dezenas de $^\circ\text{C}$, verifica-se frequentemente que as rectas de calibração se intersectam duas a duas em pontos diferentes, embora próximos, que definem afinal uma “zona de isotencial”. Para esta situação também contribui o facto de os ESIs apresentarem, muito frequentemente, translações de resposta ao longo do tempo e as calibrações a temperaturas sucessivas diferentes serem experiências bastante longas. Por outro lado, sucede, por vezes, que se obtêm pontos de isotencial com actividade (ou concentração) muito elevada, sem qualquer significado físico (ver as Tabelas 2 e 3). Este facto merece dois comentários: primeiro, como o ponto de intersecção das rectas de calibração às diversas temperaturas fica distanciado dos respectivos pontos experimentais, a extrapolação para determinar as suas coordenadas tem baixa precisão e o valor de actividade obtido deve ser considerado apenas como ordem de grandeza; segundo, mesmo para valores no limite superior de actividades acessíveis experimentalmente, as dificuldades teóricas de definir coeficiente de actividade a concentrações elevadas retiram significado ao valor.

Como já se referiu, o conhecimento do ponto de isotencial tem grande interesse prático quando se considera a construção de eléctrodos, porque é desejável que a sua actividade se situe no meio da gama de actividades em que o eléctrodo vai ser usado, isto é, no meio da zona de resposta linear. O processo de construção dos ESIs deve, portanto, ser planificado de modo a satisfazer a esta condição.

Ponto de isotencial e coeficiente de temperatura do potencial normal

As expressões (8) e (9) mostram que as coordenadas do ponto de isotencial dependem do coeficiente de temperatura do potencial normal, e que, em particular a respectiva abcissa depende apenas deste parâmetro. As coordenadas do ponto de isotencial podem, portanto, ser calculadas a partir do coeficiente de temperatura do potencial normal e *vice-versa*. Para os 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 rigor [3]; este procedimento tem justamente por fundamento as expressões acima e pressupõe variação linear do potencial com a temperatura (embora sejam frequentes desvios [4]). Para os ESIs, o cálculo do ponto de isotencial a partir

do coeficiente de temperatura do potencial normal [30] não conduz a resultados de confiança, podendo-se obter discrepâncias para os valores experimentais que vão até duas décadas [18].

De qualquer modo, é ilustrativo usar a expressão (7) para calcular os valores de coeficiente de temperatura do potencial normal que correspondem a diversos valores de actividade do ponto de isotencial. Na Tabela 5 (parte superior) apresentam-se resultados deste cálculo. A tabela mostra que, por exemplo, para uma espécie monovalente, 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 eléctrodos com uma mesma substância sensora mas usando diferentes resinas condutoras de suporte ou diferentes técnicas de construção, obtêm-se vulgarmente diferenças nos coeficiente de temperatura do potencial normal de algumas décimas de mV/°C, para eléctrodos quer de membrana cristalina [18, 20, 22] quer de membrana de PVC [21, 23, 24] (Tabela 4). Este facto justifica que se explorem alterações na natureza da resina condutora de suporte para obter translações do ponto de isotencial.

TABELA 5. Influência da actividade do ponto de isotencial, $a_{x_{iso}}$, no coeficiente de temperatura do potencial normal, b , e no declive das curvas de histerese, dE/dT ^a

$n =$	+ 1	+ 2
$a_{x_{iso}} (M)$	$b/(mV/°C)$	
1×10^{-2}	+ 0.4	+ 0.2
1×10^{-4}	+ 0.8	+ 0.4
1×10^{-6}	+ 1.2	+ 0.6
$a_x/a_{x_{iso}}^b$	$dE/dT / (mV/°C)$	
1×10^{-6}	- 1.2	- 0.6
1×10^{-3}	- 0.6	- 0.3
1×10^0	0.0	0.0
$1 \times 10^{+3}$	+ 0.6	+ 0.3
$1 \times 10^{+6}$	+ 1.2	+ 0.6

a) $+n$ é a carga do catião (para aniões, inverter os sinais).

b) a_x é a actividade a que são obtidas as curvas de histerese.

Curvas de histerese e ponto de isoipotencial

O facto da inclinação das curvas de histerese poder variar bastante de eléctrodo para eléctrodo resulta da relação que existe entre a posição do ponto de isotencial e a inclinação da curva de histerese, dE/dT . Por derivação de (6) em ordem à temperatura e atendendo a (7), vem

$$dE/dT = b + (k/n) \log a_x = (k/n) \log (a_x/a_{x_{\text{iso}}}) \quad (10)$$

Esta expressió mostra que a inclinació da curva de histerese depende da actividade (ou concentraçã) a que for obtida, mais precisamente, da maior ou menor proximidade da actividade da espécie primária relativamente à actividade do ponto de isotencial. Os cálculos cujos resultados se apresentam na parte inferior da tabela 5 mostram que são de esperar situaçõs variadas, com inclinaçõs positivas ou negativas, maiores ou menores, quer para aniões quer para catiões, o que explica a já mencionada diversidade de inclinaçõs obtidos na prática. Como a_x aparece em (10) no argumento de uma função logarítmica, é de esperar que a influência da concentraçã na curva de histerese seja algo amortecida, facto confirmado experimentalmente [20, 21].

MELHORIA DAS CARACTERÍSTICAS DE RESPOSTA DOS ESIs

Quando se considera o manuseamento da técnica de construção de ESIs para deslocar o ponto de isotencial, os eléctrodos com soluçã e eléctrodo de referência internos e os eléctrodos “all-solid-state”, sem soluçã interna, constituem casos distintos. Nos primeiros, pode-se variar a composiçã e concentraçõs da soluçã interna dentro de certos limites, e até o próprio eléctrodo de referência interna, e parece mais fácil atingir o objectivo pretendido. No caso dos eléctrodos “all-solid-state”, como o conhecimento que se tem sobre o modo como a natureza do suporte condutor afecta a resposta dos eléctrodos é reduzido e empírico, o objectivo será mais longínquo. Nesta secçã, sumarizam-se as conclusõs actuais do projecto directamente relevantes para se poder melhorar as características de resposta dos ESIs.

ESIs de membrana de PVC com soluçã de referência interna

Um estudo [21] sobre os efeitos da temperatura na resposta de eléctrodos de cálcio cálcio de membrana de PVC com soluçã de referência interna mostrou que, por aumento da concentraçã de cloreto de cálcio nesta soluçã, se consegue uma translaçã do ponto de isotencial no sentido pretendido, atingindo a sua actividade *ca.* 5×10^{-4} M, dentro da zona de resposta linear do eléctrodo (ver a Tabela 3). Além disso, a adiçã de cloreto de céscio à soluçã interna permite subir a actividade do ponto de isotencial para *ca.* 10^{-3} M, a meio da zona de resposta linear, e igualar a concentraçã de cloreto na mesma soluçã ao valor da concentraçã do ponto de isotencial do eléctrodo de referência interno (de Ag|AgCl). Nesta situaçã, como os dois eléctrodos de referência (interno e externo) são do mesmo tipo, os respectivos pontos de isotencial são iguais, há compensaçã dos respectivos efeitos de temperatura, e a influência da temperatura na resposta do conjunto é praticamente desprezável. Por isso, o efeito de temperatura observado globalmente diz respeito

exclusivamente à membrana sensora (ignorando efeitos de temperatura nos potenciais de junção). Como o potencial de membrana é dado por

$$E = (k/n) \log (a_{x_1}/a_{x_2}) \quad (11)$$

em que a_{x_1} e a_{x_2} são actividades da espécie primária, respectivamente nas soluções interna e externa, o ponto de isopotencial é (0 mV, $a_{x_2} = a_{x_1}$ M) e, 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 o catião cálcio. Nestas condições, um controlo de temperatura menos apertado na utilização do eléctrodo não provocará perda de qualidade de resposta.

O caso anterior é relativamente simples no que respeita à composição da solução interna, pois usa o mesmo sal (cloreto de cálcio) para controlar simultaneamente a membrana sensora e o eléctrodo de referência interno. Na maioria dos ESIs, a solução interna tem de ser mais complexa, o que limita as modificações que se lhe podem fazer para alterar o ponto de isopotencial. Efectivamente, por exemplo, no caso de um eléctrodo de nitrato [23], também com eléctrodo de referência interno de Ag|AgCl, que tinha uma actividade do ponto de isopotencial demasiado elevada, o aumento possível da concentração de cloreto na solução interna, embora fizesse decrescer esta actividade, deixou-a ainda demasiado alta, a *ca.* 10^{-2} M (Tabela 3).

ESIs selectivos de suporte de resina epoxilica condutora

Quanto a este tipo de ESIs, os estudos realizados [18, 24] permitiram já obter um volume apreciável de resultados (ver Tabelas 2 e 3), que demonstram que, quer para eléctrodos com membrana de PVC quer para eléctrodos de membrana cristalina, a variabilidade de posição do ponto de isopotencial com a natureza do suporte pode ser potencialmente aproveitada para obter eléctrodos com menor variação de potencial com a temperatura nos intervalos de concentração a que são usados. Como os resultados acumulados, porém, não parecem revelar qualquer correlações sistemáticas entre propriedades da resina condutora e comportamento dos eléctrodos, está-se ainda longe de dominar as relações entre natureza do suporte de resina epoxilica e propriedades de temperatura dos eléctrodos suficientemente bem para se conseguir planificar a composição do suporte com vista a obter os efeitos desejados, pelo que a optimização da posição do pontos de isopotencial, pelo menos para já, não pode ser feita por métodos sistemáticos, mas apenas por "tentativa e erro".

AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi realizado com o suporte do I.N.I.C. e da J.N.I.C.T. (Lisboa).

REFERÈNCIAS

1. VASCONCELOS, M. T. S. D., e MACHADO, A. A. S. C., *Port. Electrochim. Acta*, 1989, 7, 619.
2. WESTCOTT, C. C., *pH measurements*, Academic Press, 1978, p. 14 e 25.
3. MIDGLEY, D., *Analyst*, 1989, 112, 573.
4. MIDGLEY, D., *Analyst*, 1989, 112, 581.
5. LIMA, J. L. F. C., e MACHADO, A. A. S. C., *Rev. Port. Quím.*, 1979, 21, 15.
6. LIMA, J. L. F. C., e MACHADO, A. A. S. C. In: *Analytical Techniques in Environmental Chemistry*, (ALBAIGES, J., ed.) Vol. 2, Pergamon Press, 1982, p. 419.
7. LIMA, J. L. F. C., e MACHADO, A. A. S. C., *Analyst*, 1986, 111, 151.
8. LIMA, J. L. F. C., e MACHADO, A. A. S. C., *Analyst*, 1986, 111, 799
9. MOODY, G. J., THOMAS, J. D. R., LIMA, J. L. F. C., e MACHADO, A. A. S. C., *Analyst*, 1988, 113, 1023.
10. ALEGRET, S., e MACHADO, A. A. S. C. In: GUILBAULT, G.G., e MASCINI, M. (eds), *Analytical Uses of Immobilized Biological Compounds for Detection - Medical and industrial Uses*, D. Riedel Publishing Co, 1988, p. 309.
11. ALEGRET, S., e MARTÍNEZ-FABREGAS, E., *Biosensors*, 1989, 4, 287.
12. ALEGRET, S., ALONSO, J., BARTROLI, J., PAULIS, J. M., LIMA, J. L. F. C., e MACHADO, A. A. S. C., *Anal. Chim. Acta*, 1984, 164, 147.
13. ALEGRET, S., ALONSO, J., BARTROLI, J., LIMA, J. L. F. C., MACHADO, A. A. S. C., e PAULIS, J. M. *Anal. Lett.*, 1985, 18, 2291.
14. ALEGRET, S., ALONSO, J., BARTROLI, J., MACHADO, A. A. S. C., LIMA, J. L. F. C., e PAULIS, J. M., *Quim. Anal.*, 1987, 6, 278.
15. MACHADO, A. A. S. C., *Analyst*, 1994, 119, 2263.
16. VASCONCELOS, M. T. S. D., e MACHADO, A. A. S. C., *Port. Electrochim. Acta*, 1987, 5, 171.
17. VASCONCELOS, M. T. S. D., MACHADO, A. A. S. C., e REY, F., *Port. Electrochim. Acta*, 1987, 5, 329.
18. VASCONCELOS, M. T. S. D., e MACHADO, A. A. S. C., *Analyst*, 1988, 113, 49.

19. VASCONCELOS, M. T. S. D., e MACHADO, A. A. S. C., *Anal. Lett.*, 1988, 21, 1987.
20. VASCONCELOS, M. T. S. D., MACHADO, A. A. S. C., e REY, F., *Port. Electrochim. Acta*, 1988, 6, 167.
21. VASCONCELOS, M. T. S. D., e MACHADO, A. A. S. C., *Analyst*, 1990, 114, 195.
22. VASCONCELOS, M. T. S. D., e MACHADO, A. A. S. C., *J. Electroanal. Chem.*, 1990, 279, 43.
23. VASCONCELOS, M. T. S. D., e MACHADO, A. A. S. C., *J. Electroanal. Chem.*, 1990, 294, 209; *Electrochim. Acta*, 1987, 5, 171.
24. VASCONCELOS, M. T. S. D., e MACHADO, A. A. S. C. In: J. ALCKOAK, S., e TURNER, A. P. F., (eds), *In vivo Chemical Sensors: Recent Developments*, Cranfield Press, 1993, Cap. 17, p. 120.
25. MOODY, G. J., OKE, R. B., e THOMAS, J. D. R., *Analyst*, 1970, 95, 910.
26. MOODY, G. J., OKE, R. B., e THOMAS, J. D. R., *Lab. Practice*, 1971, 20, 307.
27. BETHUNE, A. J., LIGHT, T. S., e SWENDEMAN, N., *J. Electrochem. Soc.*, 1959, 106, 616.
28. BETHUNE, A. J., *J. Electrochem. Soc.*, 1960, 107, 829.
29. VESELEY, J., WEISS, D., e STULIK, K., *Analysis with Ion-selective Electrodes*, Ellis Horwood, 1978, p. 60.
30. NEGUS, L. E., e LIGHT, T. S., *Instrum. Technol.*, 1972, 19, 23.
31. Ref. 29, p. 78.
32. SIMPSON, R. J. In: COVINGTON, A. K. (ed.), *Ion-Selective Methodology*, Vol. I, CRC Press, 1979, p. 48.

*(Original rebut per a publicació
el dia 30 de maig de 1994)*