

ELÉCTRODOS DE VIDRO

M. Filomena G. F. C. Camões
CECUL — Faculdade de Ciências de Lisboa

1. INTRODUÇÃO

Em 1906, Cremer observou uma diferença de potencial, variável com a acidez do meio, surgida entre duas soluções aquosas, quando entre elas se interpunha uma membrana de vidro.

Assim surgiu o eléctrodo de vidro sensível à actividade hidrogeniônica em solução, que encontrou generalizada aceitação e ampla divulgação, quer pelo aspecto prático da sua utilização quer pelas vantagens que oferece quando se pretende um método não destrutivo, de elevada sensibilidade, de leitura contínua numa solução iónica simples ou complexa, *in vitro* ou *in situ*.

Posteriormente foi surgindo evidência de que o eléctrodo de vidro também pode responder selectivamente a outros iões que não H^+ . No entanto, na grande maioria dos casos ele é utilizado para determinações pH, de tal modo que é muitas vezes conhecido como eléctrodo de pH.

O eléctrodo de vidro faz parte duma categoria mais lata de eléctrodos de membrana, designação genérica para referir uma secção fina de material condutor, separando duas soluções e através da qual se estabelece uma diferença de potencial. Tradicionalmente a palavra membrana está associada com a noção de permeabilidade a uma das espécies presentes em solução, no entanto este não é necessariamente o único mecanismo de condução de corrente eléctrica dos eléctrodos de membrana.

2. COMPOSIÇÃO E MECANISMO DE RESPOSTA DUM ELÉCTRODO DE VIDRO

Geralmente a base dum eléctrodo de vidro é constituída por uma esfera oca de vidro de sílica, de cerca de 0,2 mm de espessura e 1 cm de raio unida por fusão num tubo de vidro isolador de cerca de 10 cm de comprimento.

A análise de raios X dum vidro de sílica mostra átomos de silício e átomos de oxigénio ligados em unidades tetragonais de modo que o Si está no meio e os O nos cantos compartilhados por duas unidades.

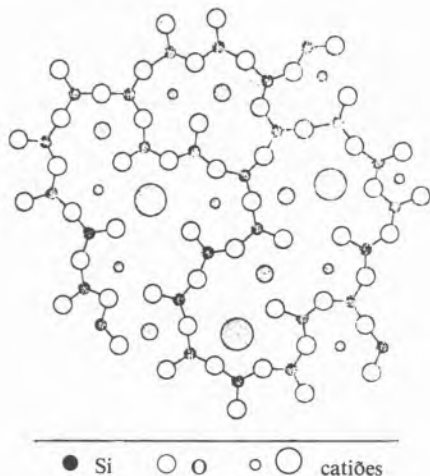


Fig. 1 — Estrutura do vidro de sílica (G. A. PERLEY — *Anal. Chem.* 21, 394 (1949)).

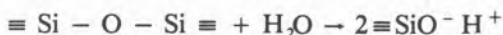
A introdução de óxidos de metais alcalinos, tais como Li_2O ou Na_2O , na composição do vidro, provoca a reacção



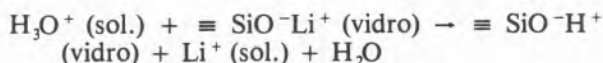
que rompe nalguns pontos a estrutura do vidro.

Medições de condutibilidade deste tipo de vidro indicam que a condução da corrente eléctrica é feita essencialmente pelos iões dos metais alcalinos.

Mergulhando a esfera do eléctrodo em água provocam-se mais roturas na estrutura



Os espaços abertos são mais facilmente preenchidos com moléculas de água, produzindo-se um aumento de volume detectável. Análise de águas onde eléctrodos tenham estado mergulhados pode apresentar indícios de iões alcalinos, o que se explica pelo processo



Esta reacção origina o aparecimento duma camada gelatinosa com elevada concentração hidrogeniônica à superfície do eléctrodo, entre o vidro e a solução. Surge também uma diferença de potencial entre os hidrogeniões na membrana e os hidrogeniões em solução, o que se apelida de “função hidrogénio” do eléctrodo. Esta a razão pela qual os eléctrodos de vidro podem ser usados como substitutos do eléctrodo gasoso de hidrogénio com base de platina, Pt, H_2 , e o seu potencial segue a equação de Nernst

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+}$$

onde a parcela E^0 é encarada como um “potencial padrão”, embora o não seja na realidade, uma vez que as características do eléctrodo e portanto também E^0 , se alteram durante a vida do mesmo.

O eléctrodo de vidro tem vantagens práticas sobre Pt, H_2 , pela facilidade de manipulação. É também mais conveniente para ser usado em soluções fortemente oxidantes e redutoras sem sofrer envenenamento.

A resistência ohmica dos eléctrodos de vidro é elevada. Por isso não se podem fazer medidas com potenciómetros normais. Tem que se usar um electrómetro que trabalhe virtualmente em circuito aberto ($R \infty$) necessitando pouca corrente. Por este processo de amplificação, em que se baseiam os aparelhos comerciais de pH, obvia-se o inconveniente da grande resistência do vidro, mas mesmo assim é necessário usar membranas muito finas e muito bom isolamento para evitar ruído electrónico.

Na prática, o que se mede é uma diferença de potencial entre os dois lados, interior e exterior da membrana, usando dois eléctrodos de referência. Para este efeito, o lado interno do eléctrodo é preenchido com um sistema de pH constante que pode ser uma solução 0,1M de ácido

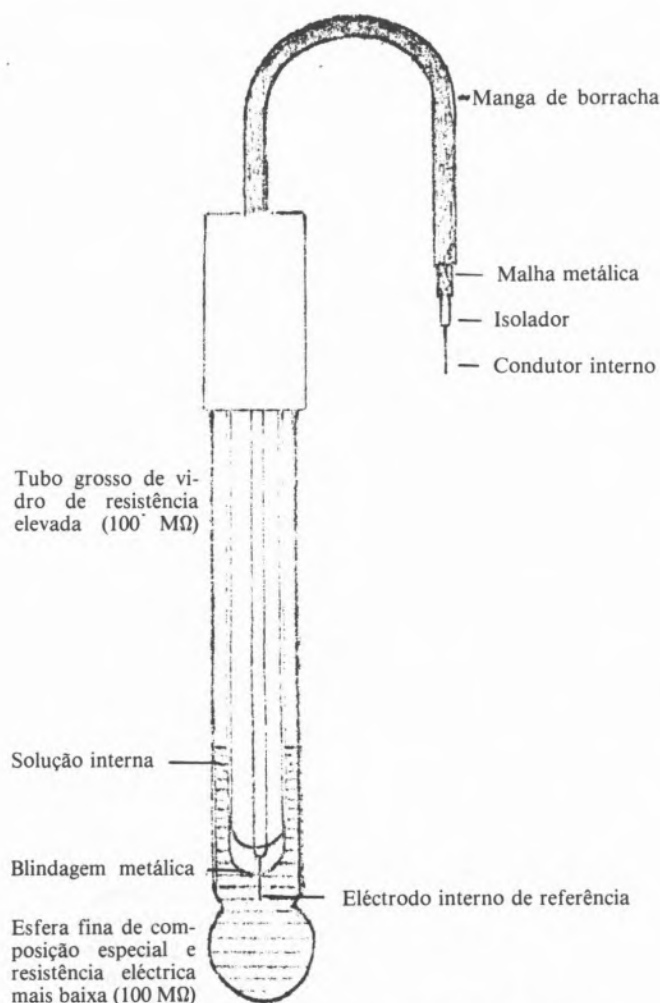
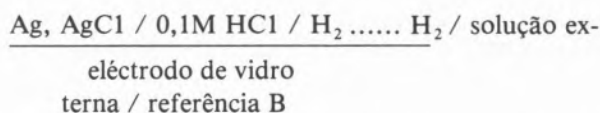


Fig. 2 — Descrição esquemática do eléctrodo de vidro.

clorídrico no qual se mergulha um eléctrodo de prata-cloreto de prata. Este sistema interno fornece um potencial praticamente constante durante as medições em soluções em contacto com a superfície externa. Aquilo a que se chama eléctrodo de vidro é afinal uma montagem do tipo

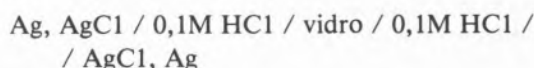


O eléctrodo de vidro é agora comparado com o eléctrodo de referência externa, o que equivale a medir a força electromotriz, f.e.m., da célula



em que ambas as superfícies do eléctrodo de vidro actuam como eléctrodos de hidrogénio.

Uma célula com sistemas idênticos de ambos os lados do vidro, por exemplo



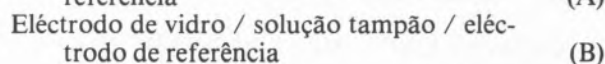
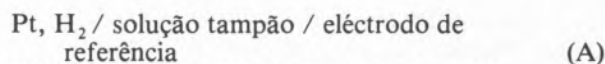
mostra um valor de f.e.m. diferente de zero. Esse valor é o chamado **potencial de assimetria** e é um dos componentes do "potencial padrão" do eléctrodo de vidro. C

potencial de assimetria resulta do facto das superfícies interna e externa da esfera de vidro serem diferentes, como resultado de causas relacionadas com o processo de fabrico (quando se sopra, a esfera de vidro interiormente fica sob pressão e exteriormente sob tensão), ou com condições de uso a que o eléctrodo tenha estado submetido e que se podem resumir:

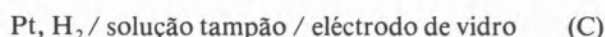
- Perda de metais alcalinos à chama durante o fabrico;
- Desidratação da camada gelatinosa por imersão em soluções desidratantes;
- Destruição da camada gelatinosa por acção mecânica (raspagem), ou ataque químico (soluções alcalinas ou de ácido clorídrico);
- Alteração da capacidade de troca de H^+ por adsorção de iões estranhos, películas de gordura ou proteínas.

Os potenciais de assimetria geralmente têm valores da ordem de 0 a ± 10 mV. O potencial de assimetria de um eléctrodo comercial (selado) não pode ser medido directamente, mas pode observar-se a sua variação por comparação dos valores da f.e.m. duma mesma célula, medidos em alturas diferentes. Para uma pequena série de medições o potencial de assimetria pode ser considerado constante, embora para maior rigor se possa aplicar um processo de extrapolação¹.

O facto de um eléctrodo de vidro ser sensível aos hidrogeniões em solução aquosa significa que as forças electromotrizas de células



deveriam variar igualmente quando se altera o sistema tampão, i.e., a f.e.m. E de



deveria ser a mesma fosse qual fosse a composição do electrólito e um gráfico de E em função de qualquer função exprimindo a acidez do meio, por exemplo o pH, deveria ser uma linha horizontal. Qualquer afastamento desta linha recta representa um erro do eléctrodo de vidro.

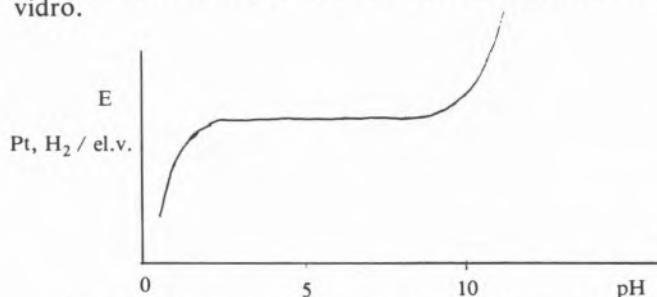
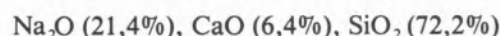


Fig. 3 — Afastamentos na resposta do eléctrodo de vidro.

Durante muitos anos o melhor vidro conhecido, sensível a H^+ , tinha a composição (em % molar):



e era conhecido como vidro Corning 015, estudado por McInnes e Dole². O potencial do eléctrodo Corning 015

segue a equação de Nernst entre pH 4 e 9. Várias modificações têm sido introduzidas na composição dos vidros de modo a melhorar a sua gama de aplicações mas não há nenhum eléctrodo para o qual se tenha observado resposta teórica em todos os tipos de soluções e em toda a gama de valores práticos de pH.

O melhor ou pior comportamento dum eléctrodo de vidro é muita vez expresso quantitativamente pela eficácia electromotriz

$$\beta_e = \frac{E_X - E_S}{E'_X - E'_S}$$

onde E_X e E_S são as f.e.m. de duas células, vidro — eléctrodo de referência, contendo duas soluções X e S respectivamente. E'_X e E'_S são as f.e.m. observadas para as mesmas soluções quando o eléctrodo de vidro é substituído por um eléctrodo Pt, H_2 . Todos os eléctrodos de vidro apresentarão, para pelo menos alguns valores de pH uma eficácia $\beta_e \neq 1$, o que evidencia a importância duma correcta calibração.

Para calibrar um eléctrodo de vidro, sensível a H^+ , fazem-se leituras de f.e.m. de células de pH, tipo B, em soluções tampão padrão de pH perfeitamente estabelecido. A temperatura e pressão constantes, usando um eléctrodo de referência de potencial constante, se o eléctrodo de vidro apresenta uma resposta Nernstiana, verifica-se a relação

$$pH(S_1) = pH(S_2) + \frac{(E_{S1} - E_{S2}) F}{RT \ln 10}$$

onde S_1 e S_2 são dois tampões padrão seleccionados de modo a cobrirem a gama de pH onde o eléctrodo vai ser usado.

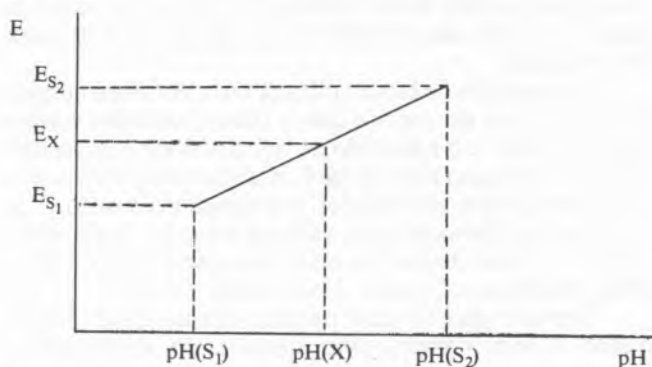


Fig. 4 — Calibração de eléctrodo de vidro no intervalo $pH(S_1)$ - $pH(S_2)$.

O declive da recta E / pH é neste caso $\frac{RT}{F} \ln 10$ (59,16 mV para 25°C). Caso contrário procede-se igualmente mas chega-se a um declive diferente. Podem agora fazer-se leituras de E_X e obter os correspondentes valores de pH (X), onde X representa uma solução de pH desconhecido e que se pretende determinar.

A maioria dos aparelhos laboratoriais de pH têm possibilidade de correcção mecânica do declive de modo a poder usar-se sempre a relação de Nernst.

A maioria dos eléctrodos de vidro usados hoje em dia contém Li_2O em vez de Na_2O , o que estende a recta até $pH \approx 13$. A adição ao vidro de pequenas quantidades de Cs_2O , BaO , La_2O_3 , TiO_2 , NbO_5 , U_3O_8 , tem produzido

eléctrodos com pequenos erros nas regiões fortemente ácidas ou alcalinas.

No fabrico de eléctrodos de vidro atende-se aos seguintes requisitos:

- Resposta Nernstiana ($\frac{RT}{F} \ln 10 / pH$) no maior intervalo de composições possível;
- Estabilidade ao longo do tempo;
- Resistência óhmica tão baixa quanto possível (5 a 500 MΩ). Tentativas para reduzir a resistên-

cia

abaixo de 1MΩ por diminuição da espessura da membrana não resultam práticas pela dificuldade de manipulação que daí resulta, com risco de diminuir a vida do eléctrodo. Também não é prático aumentar a sua superfície.

A eficácia dum eléctrodo de vidro depende também do seu conteúdo em água. Estudos de higroscopicidade de vidros em pó³, evidenciam correlação entre a higroscopicidade dos vidros e a resposta dos eléctrodos daí fabricados.

Embora a camada gelatinosa seja essencial, mostram resposta mais perto da teórica os vidros mais resistentes à hidratação. O processo de hidratação-desidratação é geralmente reversível, desde que não seja levado a extremos. A secagem de um eléctrodo, embora não o destrua, exige que se rehidrate antes de o voltar a usar.

Estudos da resistência eléctrica de um eléctrodo de vidro⁴ mostram que ela satisfaz a uma equação do tipo da lei de Rasch-Hinrichsen alargada

$$R_{c,cont.} = A_1 \exp. \left(\frac{\Delta H_1}{RT} \right) + A_2 \exp. \left(\frac{\Delta H_2}{RT} \right)$$

sendo ΔH_1 e ΔH_2 respectivamente as energias de activação para dois processos diferentes de transporte de corrente, um no vidro e outro à superfície.

3. ELÉCTRODOS DE VIDRO EM SOLUÇÕES ALCALINAS

Um eléctrodo de vidro mergulhado numa solução de iões alcalinos sofre um processo de troca iónica entre os hidrogeniões na camada gelatinosa e os iões alcalinos na solução, o que introduz no eléctrodo uma capacidade de resposta a iões alcalinos.

A extensão da troca depende da composição e estrutura da camada gelatinosa, do pH e da concentrações dos iões alcalinos.

O eléctrodo dá uma resposta mista em relação a H^+ e a outros catiões.

A primeira equação exprimindo esta resposta mista para o par de iões $H^+ - Na^+$ deve-se a Nicolskii (1937) e tem a forma

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln (a_{H^+} + K_{aNa^+})$$

onde K representa a constante de selectividade característica de cada eléctrodo em relação a Na^+ comparado com H^+ .

A equação de Nicolskii sofreu posteriores alargamentos, Eisenman (1975), adaptando-se a qualquer par $H^+ -$ catião metálico e também a mistura de dois iões alcalinos a pH constante e ainda posteriormente Garrels

(1962) a alargou a outros catiões uni e divalentes. Podem obter-se vidros com resposta mista a K^+ , NH_4^+ , Ag^+ , Li^+ , Te^+ . Esta troca de H^+ da camada gelatinosa com catiões da solução é suficiente para justificar o desvio de potencial hidrogeniônico à superfície do vidro, dando origem à curva (troço do lado direito, zona de pH elevado na Fig. 3).

A troca entre H^+ e Na^+ é particularmente fácil dada a semelhança de tamanhos.

Vidros com Al_2O_3 ou B_2O_3 podem mesmo satisfazer uma resposta Nernstiana, $E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln Na^+$.

Podé fazer-se comparação do eléctrodo de vidro selectivo de sódio com o eléctrodo de amálgama de sódio ($Na(Hg)$), ambos selectivos de sódio, chegando mesmo a concordância perfeita.

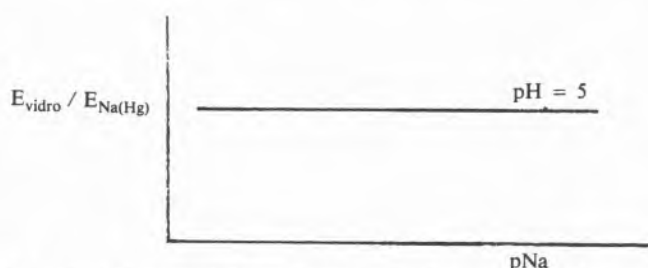


Fig. 5 — Comparação de um eléctrodo de vidro selectivo de Na com o eléctrodo de amálgama de Na.

4. ELÉCTRODOS DE VIDRO EM SOLUÇÕES ÁCIDAS

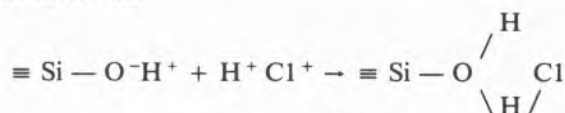
A Fig. 3 revela também erros do eléctrodo de vidro na região ácida, de baixo pH. Os limites de pH determinantes do bom comportamento variam de eléctrodo para eléctrodo, no entanto é evidente a diferença observada entre soluções ácidas diluídas e soluções ácidas concentradas⁵. Nas primeiras os potenciais geralmente são estáveis e reprodutíveis, mas nas segundas há falha de reprodutibilidade e os valores sofrem um desvio negativo sistemático.

Há provas^{6,7} que mostram a captura de moléculas de ácido pelo vidro, variando a penetração na ordem

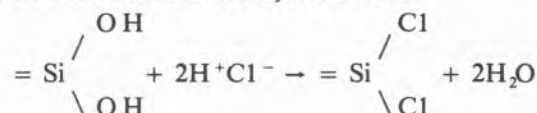


O erro de um eléctrodo de vidro mergulhado em soluções dos ácidos indicados diminuiu da mesma forma que a penetração molecular.

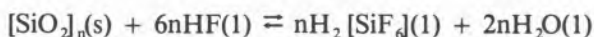
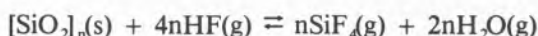
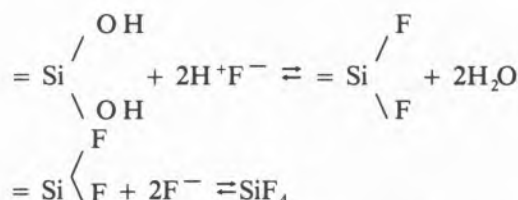
O fenómeno tem sido interpretado como uma penetração molecular



ou também como uma reacção iónica



Outro anião que altera a estrutura do vidro e a composição da solução é o ião fluoreto. A acção de fluoretos em meio ácido produz desgaste do vidro pelas reacções



sendo esta última observada em solução de concentração apreciável em HF onde o vidro se dissolve produzindo hexafluorosilicato.

A alteração da estrutura do vidro e da concentração hidrogeniônica na camada gelatinosa altera a capacidade de resposta aos iões hidrogénio. Um eléctrodo usado numa célula antes e depois de sofrer eventual desgaste numa solução ácida de fluoretos, conduz certamente a diferentes valores de f.e.m. Há no entanto controvérsia sobre se a diferença resulta de alterações do potencial de assimetria ou dum mecanismo diferente de resposta.

A resposta dum eléctrodo de vidro e a sua resistência eléctrica (alterada por desgaste mecânico ou químico) não estão relacionados quantitativamente numa forma evidente, embora ambas dependam de factores comuns como composição do vidro e espessura da esfera.

Muito se poderia dizer sobre o eléctrodo de vidro, tanto no que respeita a estudos fundamentais como a aplicações analíticas em áreas tão variadas, de que as águas naturais, amostras de solos, fluidos biológicos, **in vitro** e **in vivo**, com aplicações em medicina são apenas alguns exemplos. Para além do modelo esférico mais conhecido, existem também outros modelos, de membrana plana, cónica, em feitiço de pera ou de agulha, aconselhados para condições particulares de utilização, sendo o volume de solução disponível, um factor muitas vezes determinante.

São também de larga utilização os eléctrodos combinados, em que no mesmo corpo estão montados o eléctrodo de vidro e o eléctrodo de referência externo, o que torna a montagem de mais fácil manipulação. Alerta-se o utilizador menos conhecedor dos fundamentos do processo para o facto de que, embora num só corpo, continua a ter dois eléctrodos entre os quais se mede a diferença de potencial, f.e.m. de células do tipo B.

O pouco que foi dito pareceu-nos no entanto adequado a uma compreensão sumária do eléctrodo de vidro.

Os mais interessados podem reportar-se para publicações^{8,9} onde o assunto é tratado numa forma exhaustiva e pormenorizada.

REFERÊNCIAS

- 1 — A. K. COVINGTON e J. E. PRUE, *J. Chem. Soc.*, 3696-3701 (1955)
- 2 — D. MACINNES e M. DOLE, *J. Am. Chem. Soc.*, **52**, 29 (1930)
- 3 — D. HUBBARD *et al.*, *J. R. Natl. Bur. Std.* (1946-1952)
- 4 — A. WIKBY e G. JOHANSSON, *J. Electroanal. Chem.*, **23**, 23-40 (1969)
- 5 — W. H. BECK, J. CAUDLE, A. K. COVINGTON e W. F. K. WYNNE-JONES, *Proc. Chem. Soc.*, 110 (1963)
- 6 — K. SCHWABE e G. GLOCKNER, *Z. Elektrochem.*, **59**, 504 (1955)
- 7 — K. SCHWABE, H. DAHNS, Q. NGUYEN e G. HOFFMAN, *Z. Elektrochem.*, **66**, 304 (1962)
- 8 — G. EISENMAN, *Glass Electrodes for Hydrogen and other Cations, Principles and Practice* Marcel Dekker, New York, 1967
- 9 — G. EISENMAN, R. G. BATES, G. MATTOCK e S. M. FRIEDMAN, *The Glass Electrode Interscience Reprint*, Wiley, New York