

PRISCILA AZEVEDO LIBERATO

**AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA FORÇA IÔNICA NA ESTIMATIVA DO  
pK<sub>a</sub> POR MÉTODOS VOLTAMÉTRICOS DE ANÁLISE**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

VIÇOSA  
MINAS GERAIS – BRASIL  
2017

Ficha catalográfica preparada pela Biblioteca Central da Universidade  
Federal de Viçosa - Câmpus Viçosa

T

L695a  
2017

Liberato, Priscila Azevedo, 1992-

Avaliação da influência da força iônica na estimativa do  
pKa por métodos voltamétricos de análise / Priscila Azevedo  
Liberato. – Viçosa, MG, 2017.

xv, 91f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Inclui anexo.

Orientador: Leonardo Luiz Okumura.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.

Referências bibliográficas: f.80-86.

1. Voltametria. 2. Eletroquímica. 3. Acidez. I. Universidade  
Federal de Viçosa. Departamento de Química. Programa de  
Pós-graduação em Agroquímica. II. Título.

CDD 22 ed. 621.374

PRISCILA AZEVEDO LIBERATO

**AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA FORÇA IÔNICA NA ESTIMATIVA DO  
pK<sub>a</sub> POR MÉTODOS VOLTAMÉTRICOS DE ANÁLISE**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

APROVADA: 11 de julho de 2017.

  
\_\_\_\_\_  
Ana Paula Guimarães

  
\_\_\_\_\_  
Renata Pereira Lopes Moreira

  
\_\_\_\_\_  
Astréa Filomena de Souza Silva  
(Coorientadora)

  
\_\_\_\_\_  
Leonardo Luiz Okumura  
(Orientador)

*À minha família*

*“A verdadeira viagem de descobrimento não consiste em  
procurar novas paisagens, mas em ter novos olhos”.*  
*(Marcel Proust)*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por ser minha fonte de força e me ajudar a conquistar os meus sonhos, superando todas as dificuldades do caminho.

Aos meus pais Gilmar e Valéria pelo amor incondicional, conselhos, orações e apoio em todas as demais áreas que tornaram possível a conclusão de mais essa etapa e por sempre me fazer acreditar que é possível realizar o que o meu coração deseja.

Ao meu esposo Fabrício pelo carinho, amor, atenção, apoio e paciência em todos os momentos ao longo da minha caminhada acadêmica.

A minha coorientadora Prof<sup>a</sup>. Dra. Astréa Filomena de Sousa Silva por todos os ensinamentos e por toda disponibilidade ao longo de todos esses anos de parceria, principalmente durante esses dois anos de trabalho.

Ao meu orientador Prof. Dr. Leonardo Luiz Okumura por todos os conhecimentos que me foram passados durante esses anos de trabalho em eletroanalítica.

A todos os meus amigos, entre eles os companheiros do Grupo de Eletroanalítica Aplicada (GEAP), aos que já saíram do grupo e aos que ainda permanecem com quem compartilhei trabalho e momentos de descontração.

Por último, agradeço a CAPES pela bolsa que me foi concedida e também aos demais órgãos de fomento que possibilitaram a elaboração e execução deste trabalho.

## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS .....	viii
LISTA DE TABELAS .....	xii
LISTA DE ABREVIATURAS.....	xiii
RESUMO .....	xiv
ABSTRACT .....	xv
1. Introdução.....	1
1.1 Importância do conhecimento do valor do $pK_a$ na vida cotidiana.....	1
2. Revisão bibliográfica.....	4
2.1 Teorias ácido-base .....	4
2.2 Fundamentação teórica sobre $pK_a$ .....	11
2.2.1 Fração de equilíbrio químico – coeficientes alfa ( $\alpha$ ).....	16
2.3 Metodologias empregadas para determinação do $pK_a$ .....	18
2.3.1 Potenciometria para determinação do $pK_a$ .....	19
2.3.2 Espectrofotometria UV/ Visível.....	22
2.3.3 Metodologia voltamétrica .....	26
2.3.3.1 Voltametria cíclica.....	28
2.3.3.2 Voltametria de pulso diferencial.....	31
2.3.3.3 Eletrodos de trabalho .....	32
2.3.3.4 Determinação de $pK_a$ por voltametria .....	35
2.3.3.5 Relação entre potencial de pico ( $E_p$ ) e pH.....	35
2.3.3.6 Relação entre corrente de pico ( $I_p$ ) e pH.....	38
2.4 Compostos modelo utilizados .....	40
2.4.1 Ácido Gálico .....	40
2.4.2 Anilina.....	42
3. Objetivos.....	44

3.1 Objetivo Geral.....	44
3.2 Objetivos Específicos .....	44
4. Metodologia.....	44
4.1 Reagentes .....	44
4.1.1 Ajuste da força iônica da solução (condição A e B) .....	45
4.1.2 Padronização das soluções .....	47
4.1.3 Preparo da solução tampão Britton – Robson (tampão BR) .....	47
4.1.4 Preparo das soluções empregadas no estudo da variação do pH nas condições A e B de ajuste da força iônica.....	47
4.2 Instrumentação.....	48
4.3 Parte Experimental.....	49
4.3.1 Caracterização eletroquímica do ácido gálico e da anilina protonada por voltametria cíclica (CV).....	49
4.3.2 Análise preliminar por voltametria de pulso diferencial (DPV) .....	50
4.3.3 Correção da linha de base.....	50
4.4 Estudo da variação do pH .....	51
5. Resultados e Discussão.....	51
5.1 Caracterização eletroquímica do ácido gálico por voltametria cíclica .....	51
5.2 Estudo por DPV com a solução de ácido gálico .....	52
5.2.1 Análise preliminar .....	52
5.3 Estudo da variação do pH .....	53
5.4 Influência da variação de pH nos potenciais de picos de oxidação do ácido gálico .....	57
5.5 Influência da variação do pH nas correntes de pico obtidas a partir da oxidação do ácido gálico e sua relação com o diagrama de distribuição de espécies desse analito	61
5.6 Estimativa do $pK_{a1}$ do ácido gálico a partir dos valores de corrente de pico ( $I_p$ ) .	64
5.7 Caracterização eletroquímica da anilina protonada por voltametria cíclica .....	65
5.8 Estudo por voltametria de pulso diferencial com a solução de anilina protonada	66

5.8.1 Análise preliminar .....	66
5.9 Estudo da variação do pH nas condições A e B de ajuste da força iônica com a solução de anilina protonada.....	67
5.10 Influência da variação de pH nos potenciais de picos da anilina protonada e estimativa do seu valor de $pK_a$ .....	68
5.11 Influência da variação do pH nas correntes de pico obtidas a partir da oxidação da anilina protonada e sua relação com o diagrama de distribuição de espécies desse analito.....	70
5.12 Influência da variação do pH nos potenciais de pico obtidas a partir da oxidação da anilina protonada e sua relação com o diagrama de distribuição de espécies desse analito.....	73
6. Conclusões.....	77
7. Propostas futuras .....	79
8. Bibliografia.....	80
ANEXO I.....	87

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Diagrama de Veen mostrando as relações conceituais entre as teorias consideradas (Fonte: CHAGAS, 1999). .....	10
<b>Figura 2.</b> Escala arbitrária de pH proposta por Sørensen. ....	13
<b>Figura 3.</b> Gráfico de distribuição de espécies para o ácido gálico, sendo (–) $\alpha_0$ , (–) $\alpha_1$ , (–) $\alpha_2$ . ....	18
<b>Figura 4.</b> Linha do tempo do primeiro uso das várias técnicas para determinar $pK_a$ (constante de acidez) (Fonte: REIJENGA, et. al., 2013). ....	19
<b>Figura 5.</b> Potenciômetro (Fonte: SOUSA, 2011) .....	20
.....	21
<b>Figura 6.</b> Estrutura molecular do captopril. ....	21
<b>Figura 7.</b> Diagrama do sistema de titulação espectrofotométrica: 1) pHmetro, 2) eletrodo de vidro, 3) bureta, 4) agitador magnético, 5) dispositivo de aspiração (bomba peristáltica) e 6) espectrofotômetro (Fonte: PEREIRA, et. al., 2011). ....	24
<b>Figura 8.</b> Estrutura molecular da emodina. ....	24
<b>Figura 9.</b> Potenciostato/galvanostato $\mu$ AutolabType III e a célula voltamétrica com arranjo de três eletrodos (a) eletrodo de referência, (b) eletrodo de trabalho e (c) eletrodo auxiliar. ....	27
<b>Figura 10.</b> Sinais de excitação de tensão <i>versus</i> tempos empregados na voltametria. (Fonte: SKOOG, et al., 2006). ....	28
<b>Figura 11.</b> Potencial aplicado em função do tempo para varredura em voltametria cíclica (Fonte: BARD & FAULKENER, 2001). ....	30
<b>Figura 12.</b> Resultado típico de experimento por voltametria cíclica (corrente <i>versus</i> potencial) (Fonte: ALEIXO, 2012 ; ALEIXO, et. al., 2012 ). ....	30
<b>Figura 13.</b> a) Forma de aplicação do pulso de potencial em DPV; b) sinal voltamétrico registrado para DPV (Fontes: SOUZA et. al., 2003; WANG, 2001). ....	32
<b>Figura 14.</b> Intervalos de potencial para três tipos de eletrodos de trabalho em diversos eletrólitos de suporte (SKOOG, et. al., 1998). ....	34
<b>Figura 15.</b> Efeito do pH sobre $E_p$ do clorpirifós ( $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ) sobre HMDE (Fonte: PACHECO, 2010; PACHECO, et. al. 2010 ). ....	37
<b>Figura 16.</b> C: Curva de corrente de pico catódica ( $I_{p,c}$ ) do $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ <i>versus</i> pH das soluções em tampão fosfato ( $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ ). D: curva da primeira derivada da função do	

gráfico C ( $dI_p, c/dpH$ ) versus pH. Resultados obtidos com o eletrodo de ouro modificados com Au/MPA/CSH (Fonte: OLIVEIRA, 2013; OLIVEIRA 2014). .....	39
<b>Figura 17.</b> Estrutura molecular do ácido gálico.....	40
<b>Figura 18.</b> Ionização em solução aquosa do ácido gálico. ....	41
<b>Figura 19.</b> Estrutura molecular da anilina .....	42
<b>Figura 20.</b> Dissolução em solução aquosa da anilina protonada. ....	43
<b>Figura 21.</b> Gráfico de distribuição de espécies para a anilina protonada, sendo (-) $\alpha_0$ e (-) $\alpha_1$ . ....	43
<b>Figura 22.</b> Potenciostato/galvanostato (A) e célula eletroquímica com arranjo de três eletrodos (B). ....	48
<b>Figura 23.</b> Voltametria cíclica na ausência (-) e na presença (-) do ácido gálico ( $4,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ) em solução de $\text{NaNO}_3$ ( $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ ). ....	52
<b>Figura 24.</b> Análise preliminar por voltametria de pulso diferencial na ausência (-) e na presença (-) de ácido gálico ( $4,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ) em solução de $\text{NaNO}_3$ ( $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ ). ..	53
<b>Figura 25.</b> Estudo da variação do pH por voltametria de pulso diferencial das soluções de ácido gálico ( $4,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ) em tampão BR ( $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ ), (-) condição A e (-) B de ajuste da força iônica, entre os valores de pH de 2,0 à 5,0. ....	54
<b>Figura 26.</b> Estudo da variação do pH por voltametria de pulso diferencial das soluções de ácido gálico ( $4,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ) em tampão BR ( $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ ), (-) condição A e (-) B de ajuste da força iônica da solução, para os valores de pH de 5,5 e 6,5. ....	55
<b>Figura 27.</b> Estudo da variação do pH por voltametria de pulso diferencial das soluções de ácido gálico ( $4,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ) em tampão BR ( $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ ), (-) condição A e (-) B de ajuste da força iônica da solução, entre os valores de pH de 7,0 à 10,5. ....	56
<b>Figura 28.</b> Voltamogramas de pulso diferencial com solução de ácido gálico ( $4,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ) em tampão BR ( $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ ) pela condição B de ajuste da força iônica com $\text{NaNO}_3$ , em pH: (-) 2,0; (-) 2,5; (-) 3,0; (-) 3,5; (-) 4,0; (-) 4,5; (-) 5,0; (-) 5,5; (-) 6,0; (-) 6,5; (-) 7,0; (-) 7,5; (-) 8,0; (-) 8,5; (-) 9,0; (-) 9,5; (-) 10,0; (-)10,5. ....	57
<b>Figura 29.</b> Valores de potencial de pico de oxidação do ácido gálico ( $4,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ) obtidos para o pico $E_{p1}$ (▪), $E_{p2}$ (●) e $E_{p3}$ (▲), através do estudo da variação do pH pela condição B de ajuste da força iônica em tampão BR (faixa de pH : 2,0 à 10,5) por DPV. ....	58

<b>Figura 30.</b> Valores médio dos potenciais de pico ( $E_{p1}$ ) obtidos com o estudo da variação do pH para solução de ácido gálico ( $4,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ) em tampão BR ( $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ ), por DPV.....	59
<b>Figura 31.</b> Valores médio dos potenciais de pico ( $E_{p2}$ ) obtidos com o estudo da variação do pH para solução de ácido gálico ( $4,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ) em tampão BR ( $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ ), por DPV.....	60
<b>Figura 32.</b> Relação entre o (–) diagrama de distribuição de espécies ( $\alpha_0$ ) para o ácido gálico e (●) correntes de pico $I_{p1}$ obtidos na análise por DPV no estudo da variação do pH. ....	62
<b>Figura 33.</b> Relação entre o (–) diagrama de distribuição de espécies ( $\alpha_1$ ) para o ácido gálico e (■) correntes de pico $I_{p2}$ obtidos na análise por DPV no estudo da variação do pH. ....	62
<b>Figura 34.</b> Relação entre o (–) diagrama de distribuição de espécies ( $\alpha_3$ ) para o ácido gálico e (●) correntes de pico $I_{p2}$ obtidos na análise por DPV no estudo da variação do pH. ....	63
<b>Figura 35.</b> Média das correntes de pico obtidos ( $I_{p1}$ ) com o estudo da variação do pH para o ácido gálico ( $4,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ) por DPV para o Pico 1.....	64
<b>Figura 36.</b> Curva da primeira derivada ( $\delta(I_{p1}/\text{pH})/\delta\text{pH}$ versus pH) para o pico 1.....	64
<b>Figura 37.</b> Voltametria cíclica na presença (–) e na ausência (–) da anilina protonada ( $4,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ) em solução de $\text{NaNO}_3$ ( $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ ), pH = 3,50.....	65
<b>Figura 38.</b> Voltametria de pulso diferencial na presença (–) e na ausência (–) de anilina protonada ( $4,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ) em solução de $\text{NaNO}_3$ $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ . ....	66
<b>Figura 39.</b> Voltamogramas de pulso diferencial com solução de anilina protonada ( $4,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ) em tampão BR ( $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ ) nas condições A (a) e B (b) de ajuste da força iônica para $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ com $\text{NaNO}_3$ , em pH: (–) 2,0; (–) 2,5; (–) 3,0; (–) 3,5; (–) 4,0; (–) 4,5; (–) 5,0; (–) 5,5; (–) 6,0; (–) 6,5; (–) 7,0.....	67
<b>Figura 40.</b> Relação entre deslocamento do potencial de pico anódico 1 ( $E_{p1}$ ) com a variação do pH, na presença de anilina protonada ( $4,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ) em tampão BR ( $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ ) nas condições A (a) e B (b) de ajuste da força iônica da solução. ....	68
<b>Figura 41.</b> Relação entre deslocamento do potencial de pico anódico 2 ( $E_{p2}$ ) com a variação do pH para solução de anilina protonada ( $4,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ) em tampão BR ( $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ ) na condição A (a) e B (b) de ajuste da força iônica da solução. ....	69

**Figura 42.** Relação entre o diagrama de distribuição de espécies da anilina protonada, sendo  $(-)$   $\alpha_0$ ,  $(-)$   $\alpha_1$  e  $(\bullet)$  a corrente do pico 1 ( $I_{p1}$ ) obtidas no estudo pela condição B de ajuste da força iônica da solução. .... 71

**Figura 43.** Relação entre o diagrama de distribuição de espécies da anilina protonada, sendo  $(-)$   $\alpha_0$ ,  $(-)$   $\alpha_1$  e  $(\bullet)$  e a corrente do pico 2 ( $I_{p2}$ ) obtidas no estudo pela condição B de ajuste da força iônica da solução. .... 72

**Figura 44.** Relação entre o diagrama de distribuição de espécies da anilina protonada sendo  $(-)$   $\alpha_0$ ,  $(-)$   $\alpha_1$  e  $(\bullet)$  o potencial do pico 1 ( $E_{p1}$ ) obtidas no estudo pela condição B de ajuste da força iônica da solução. .... 74

**Figura 45.** Relação entre o diagrama de distribuição de espécies da anilina protonada sendo  $(-)$   $\alpha_0$ ,  $(-)$   $\alpha_1$  e  $(\bullet)$  o potencial do pico 2 ( $E_{p2}$ ) obtidas no estudo pela condição B de ajuste da força iônica da solução. .... 75

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Ácidos e bases duros e moles segundo a classificação sugerida por Pearson.	9
<b>Tabela 2.</b> Valores de $pK_a$ obtidos de acordo com a probabilidade de desprotonação da emodina ( $n = 3$ ).	25
<b>Tabela 3.</b> Taxa de oxidação a $800 \pm 5$ °C em $N_2(g) : O_2(g)$ , 81:19 (% v/v) (VAN DER LINDEN & DIEKER, 1980)	33
<b>Tabela 4.</b> Valores calculados da força iônica das soluções com ácido gálico ( $4,0 \times 10^{-3}$ mol $L^{-1}$ ) em tampão BR (0,04 mol $L^{-1}$ ) para cada pH estudado e da massa de $NaNO_3$ utilizada para ajustar a força iônica para o valor desejado (0,5 mol $L^{-1}$ ).	46
<b>Tabela 5.</b> Valores calculados da força iônica das soluções com anilina protonada ( $4,0 \times 10^{-3}$ mol $L^{-1}$ ) em tampão BR (0,04 mol $L^{-1}$ ) para cada pH estudado e da massa de $NaNO_3$ utilizada para ajustar a força iônica para o valor desejado (0,5 mol $L^{-1}$ ).	46
<b>Tabela 6.</b> Parâmetros da DPV para o estudo com a solução de ácido gálico.	50
<b>Tabela 7.</b> Parâmetros da DPV para o estudo com a solução de anilina protonada.	50

## LISTA DE ABREVIATURAS

A -	Amplitude de pulso
$A^-$ -	Base conjugada da espécie genérica mais protonada
An -	Anilina menos protonada
CV -	Voltametria cíclica (do inglês <i>cyclic voltammetry</i> )
CSH -	L-cisteína
DPV -	Voltametria de pulso diferencial (do inglês <i>differential pulse voltammetry</i> )
E -	Potencial
$E_p$ -	Potencial de pico
$f$ -	frequência
$G^-$ -	Produto da segunda desprotonação do ácido gálico
GEAP -	Grupo de eletroanalítica aplicada
HA -	Espécie genérica mais protonada
$HAn^+$ -	Anilina mais protonada
$HG^-$ -	Produto da primeira desprotonação do ácido gálico
$H_2G$ -	Ácido gálico mais protonado
HPLC -	Cromatografia líquida de alta eficiência (do inglês <i>high-performance liquid chromatography</i> )
$I_p$ -	Corrente de pico
$I_{p,c}$ -	Corrente de pico catódica
$K_a$ -	Constante de equilíbrio ácido - base
LSV -	Voltametria de varredura linear (do inglês <i>linear sweep voltammetry</i> )
MPA -	Ácido mercaptopropiônico
OXM -	Oximetazona
pH -	Potencial hidrogeniônico
$pK_a$ -	Constante de acidez
UV -	Radiação ultravioleta
$v$ -	Velocidade de varredura de potencial
$\alpha$	Coefficientes alfa

## RESUMO

LIBERATO, Priscila Azevedo, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, julho de 2017. **Avaliação da influência da força iônica na estimativa do  $pK_a$  por métodos voltamétricos de análise.** Orientador: Leonardo Luiz Okumura. Coorientadora: Astréa Filomena de Souza Silva.

Neste trabalho avaliou-se a influência da força iônica na estimativa do  $pK_a$  de compostos com comportamento ácido-base de Brønsted por voltametria em duas condições de ajuste da mesma: A) pelo modo tradicional de trabalho em voltametria com fins analíticos, que consiste em adicionar eletrólito inerte em concentração pelo menos 100 vezes maior que a concentração do composto analisado e B) adição de eletrólito ( $NaNO_3$ ) na concentração necessária para manter a força iônica constante para um valor desejado a fim de compensar o aparecimento de espécies iônicas com a variação do pH ( $I_{desejada} = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ). Os compostos modelos utilizados foram: a anilina, que possui um grupo amino protonável ( $pK_a$  tabelado é 4,601) usada como matéria prima em várias aplicações industriais (como produtos intermediários em pesticidas, corantes e pigmentos) e o ácido gálico, que possui um grupo ácido carboxílico e um grupo fenólico ( $pK_{as}$  tabelados são respectivamente  $pK_{a1} = 4,50$  e  $pK_{a2} = 10,00$ ) um antioxidante natural usado em alguns fármacos e drogas homeopáticas. Analisou-se esses dois compostos separadamente (soluções de  $4,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ) em tampão BR ( $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ ) na faixa de pH de 2,0 à 7,0 para a anilina e de 2,0 à 10,5 para o ácido gálico, nas condições A e B. Foi utilizado a técnica voltametria de pulso diferencial, o eletrodo de carbono vítreo como eletrodo de trabalho e  $Ag|AgCl, KCl$   $3,0 \text{ mol L}^{-1}$  como eletrodo de referência. Dois picos de oxidação foram observados próximos a 0,772 V e 1,245 V (anilina) e 0,518 V e 0,868 V (ácido gálico). Em ambos os sistemas o ajuste da força iônica para um valor constante (condição B) foi necessário para estimar o  $pK_a$  (valores estimados mais próximo dos valores da literatura). A anilina protonada (um ácido monoprótico) e o ácido gálico (um ácido diprótico) produzem espécies iônicas em solução devido a variação do pH, o que contribui para as variações da força iônica. Adicionalmente, foi possível correlacionar o comportamento voltamétrico da anilina e do ácido gálico, com o diagrama de distribuições de espécies, o que permitiu analisar a influência de cada espécie do equilíbrio ácido-base na faixa de pH estudada com a oxidação dos compostos.

## ABSTRACT

LIBERATO, Priscila Azevedo, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, July, 2017. **Evaluation of the influence of ionic strength on  $pK_a$  estimation by voltammetric analysis methods.** Adviser: Leonardo Luiz Okumura. Co-adviser: Astréa Filomena de Souza Silva.

In this work, the influence of ionic strength in the estimation of  $pK_a$  compounds with acid-base behavior of Brønsted by voltammetry in two conditions of adjustment: A) by the traditional way of working in voltammetry for analytical purposes, which consists of adding inert electrolyte at least 100 times greater than the concentration of the compound analyzed and B) adding electrolyte ( $\text{NaNO}_3$ ) in the concentration necessary to maintain the ionic strength constant to a requested value in order to compensate for the appearance of ionic species with pH variation ( $I_{\text{desired}} = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ). The model compounds were: aniline, which has a protonatable amino group ( $pK_a$  tabulated is 4,601), used as feedstock in several industrial applications (as pesticides, dyes and pigments) and gallic acid, which has a carboxylic acid group and a phenolic group ( $pK_{\text{as}}$  are respectively  $pK_{a1} = 4,50$  and  $pK_{a2} = 10,00$ ) a natural antioxidant used in some homeopathic drugs and medical supplies. The methodology was based in analysis of these two compounds separately (solutions  $4,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ) in BR buffer ( $0,04 \text{ molL}^{-1}$ ) in the pH range from 2,0 to 7,0 (aniline) and from 2,0 to 10,5 (gallic acid), under conditions A and B. The differential pulse voltammetry technique was used, vitreous carbon electrode as working electrode and  $\text{Ag} | \text{AgCl}, \text{KCl } 3,0 \text{ mol L}^{-1}$  as reference electrode. Two oxidation peaks were observed near 0,772 V and 1,245 V (aniline) and at 0,518 V and 0,868 V (gallic acid). In both systems the adjustment of the ionic strength to a constant value (condition B) was necessary to estimate the  $pK_a$  (estimated values closer to the literature values). Protonated aniline ( a monoprotic acid) and gallic acid (a diprotic acid) produce ionic species in solution due pH change, which contribute to the ionic strength changes. Additionally, it was possible to correlate the voltammetric behavior of the aniline and gallic acid with its species distribution diagram, which allowed to analyze the influence of each species from the acid-base equilibrium in the pH range studied with the oxidation of the compounds.

## **1. Introdução**

### **1.1 Importância do conhecimento do valor do $pK_a$ na vida cotidiana**

O conceito referente à constante de acidez  $pK_a$  como propriedade da substância, é reconhecido como sendo um dos parâmetros mais utilizados na química moderna, juntamente com o pH (potencial hidrogeniônico), nos estudos que visam entender o comportamento das substâncias classificadas como ácido ou base de Brønsted (item 2.1) em várias atividades da vida cotidiana, como agricultura, indústria e em várias funções do organismo vivo que envolvem reações de equilíbrio ácido-base de Brønsted.

Na agricultura, pode-se citar como um exemplo da importância do conhecimento do  $pK_a$  e do pH, a utilização dos pesticidas, conhecidos também como agrotóxicos ou defensivos agrícolas que são substâncias ou misturas de substâncias que têm como objetivo prevenir, destruir ou combater qualquer tipo de praga presente no cultivo agrícola (AMARAL, 2012; AMARAL et. al., 2016). O princípio ativo desses pesticidas são compostos orgânicos quimicamente sintetizados, e em sua maioria são ácidos ou bases de Brønsted em solução.

Devido ao constante crescimento populacional eles têm sido largamente usados para aumentar a produtividade agrícola e diminuir a ação competitiva de ervas daninhas e insetos, por exemplo. Porém seu uso indiscriminado pode poluir o solo e corpos aquáticos, pois ao serem aplicados ao sistema solo/planta fatalmente chegam ao solo devido à aplicação direta ou pela mistura com o solo do resto da plantação que já foi colhida, sendo dessa forma, classificados como micropoluentes do ponto de vista ambiental (AMARANTE, et. al. 2002).

Ao chegar ao solo, a molécula de um pesticida pode sofrer os processos de degradação e/ou adsorção, sendo que os pesticidas adsorvidos, assim, como os seus resíduos degradados, podem ser absorvidos pelas plantas ou lixiviados para camadas sub-superficiais do solo, podendo atingir cursos subterrâneos de água, ou permanecer como resíduos ligados (PRATA, 2000).

A degradação e retenção dos pesticidas pelo solo podem ser influenciadas por pH, umidade, capacidade de troca catiônica, temperatura, matéria orgânica, etc. Cada pesticida possui, ainda, um mecanismo de adsorção e degradação, que varia de acordo com suas propriedades químicas (SANTANA, 2006).

O pH do solo desempenha um papel interessante pois ele influenciará o comportamento ácido base do composto que compõe o pesticida que é aplicado numa cultura, se este composto apresentar comportamento ácido-base de Brönsted.

De acordo com o pH da solução do solo, predominará em maior quantidade uma determinada espécie. Por exemplo, se o pH do solo for menor que o  $pK_a$  do composto que compõe pesticida predominará a espécie mais protonada. Esta espécie pode ser mais ou menos: tóxica, solúvel em água ou permeável, que a espécie que predominará em solos cujo valor de pH é maior que o  $pK_a$ .

Para os herbicidas, o conhecimento de qual espécie estará presente é possível de posse do valor de  $pK_a$  do composto que o compõe e do pH do solo. Portanto, pode-se controlar as condições para que a espécie de interesse esteja em maior concentração na solução do solo ou adsorvida em seus componentes, ou seja, a espécie que possui atividade herbicida.

Os inseticidas, apesar de sua aplicação ter como foco principal atingir com máxima eficiência o alvo biológico, a praga, assim como os demais pesticidas aplicados, pode chegar ao solo rapidamente.

Os meios pelos quais isso ocorre são através: da água das chuvas e de irrigação que os remove da parte aérea das plantas; pela incorporação da palhada após a colheita e também pela aplicação de inseticidas sistêmicos diretamente no solo, pois quando estes possuem alta solubilidade em água, podem ser lixiviados caso seja aplicado antes de um desenvolvimento radicular adequado da planta (TORRES, et. al., 2008; SOARES, et. al., 2011).

Em inseticidas cujo princípio ativo é um composto com comportamento ácido-base de Brönsted, o pH do solo e da água, cujo corpo hídrico poderá alcançar, irá influenciar na espécie disponível que poderá diferir em toxicidade do composto que compõe o inseticida.

O preparo das caldas de produtos fitossanitários é dependente do pH da água e do  $pK_a$  do composto que compõe o inseticida. Se a água utilizada não estiver em valor de pH que favoreça a presença majoritária da espécie que possui atividade inseticida, haverá perda de eficiência na aplicação do produto sobre a cultura, sendo necessário aumentar a sua frequência, o que leva ao uso indiscriminado deste inseticida (FABBRIN, et. al., 2009).

Sobre a importância do conhecimento do  $pK_a$  de compostos com comportamento ácido-base de Brönsted na indústria, pode-se citar o exemplo dos fármacos, que também

está associado com o seu comportamento nos organismos vivos e o uso de conservantes em alimentos.

O processo de protonação/desprotonação de um fármaco é um tema de grande interesse na indústria química e farmacêutica, porque pode alterar a atividade farmacológica de um composto. Considerando-se que a forma não-ionizada de um fármaco é mais lipossolúvel que a ionizada (possui um coeficiente de partição lipídio-água maior) o  $pK_a$  da substância e o pH do meio são dois parâmetros que influem diretamente na passagem dos fármacos através das membranas biológicas e, portanto, são determinantes dos processos de absorção, transporte e excreção de fármacos que possuem comportamento ácido – base de Brönsted (CRAIG, et. al., 1986).

Em produtos industrializados, os processos de conservação têm papel importante na redução e/ou inibição dos microorganismos capazes de alterar o alimento, por meio da modificação de um ou mais fatores intrínsecos e/ ou extrínsecos que são essenciais para o crescimento dos microorganismos, tornando o alimento menos propício ao desenvolvimento microbiano.

Os alimentos, sejam eles industrializados ou não, mantêm-se em constante atividade biológica, manifestada por alterações de natureza química, física, microbiológica ou enzimática, levando à perda de qualidade e redução da vida de prateleira. Destas alterações, a mais preocupante em relação a segurança dos consumidores é a microbiológica.

Há uma grande disponibilidade de substâncias aprovadas para serem utilizadas nos alimentos e que atuam sobre os microorganismos, como o ácido propiônico e seus sais, ácido benzoico, ácido sórbico, dióxido de enxofre e seus derivados, nitritos, nitrato, ácido acético, acetatos e etc. Dentre os conservantes utilizados em alimentos, os ácidos orgânicos merecem destaque por possuírem maior solubilidade, baixa interferência no sabor e baixo nível de toxicidade. Assim, os sorbatos, ácidos orgânicos de cadeia curta, são muito utilizados como conservantes.

A atividade antimicrobiana dos ácidos fracos é atribuída à sua forma não ionizada, portanto, o  $pK_a$  da maioria dos ácidos encontram-se na faixa de pH entre 3,0 e 5,0, o que significa que a concentração da forma não ionizada aumenta com a elevação da acidez do alimento.

Existem várias técnicas que podem ser utilizadas para determinar ou estimar o  $pK_a$  de um composto, como será apresentado no item 2.3, mas a voltametria se destaca

por utilizar uma instrumentação básica nas medidas eletroquímicas, que normalmente é de baixo custo.

Além disso, para se adaptar às necessidades atuais, os métodos eletroquímicos oferecem sensores versáteis com capacidade de identificar e determinar os mais diversos produtos em tempo real, em concentrações bastante variáveis, e com a possibilidade de medidas em campo “in situ” e “in loco” e também da portabilidade através do conceito “lab-on-a-chip. Adicionalmente, os eletrodos utilizados em voltametria, têm apresentado sensibilidade, seletividade, estabilidade, precisão, resposta rápida, facilidade de uso e robustez, requisitos básicos para análise rotineira em processos industriais (ZOSKI, 2007).

Outra vantagem da voltametria é a possibilidade de trabalhar com compostos que possuem baixa solubilidade e a determinação do seu  $pK_a$  em soluções não aquosas (AFKHAMI, 2014).

## **2. Revisão bibliográfica**

### **2.1 Teorias ácido-base**

Existem várias teorias que explicam os fenômenos relacionados com o equilíbrio ácido-base em solução aquosa, começando com a primeira noção de ácido e base desenvolvidos na Grécia antiga associado com o sabor (azedo para os ácidos e adstringentes para as bases) até as teorias desenvolvidas no século XIX e XX, como será descrito a seguir. Contudo, uma consideração importante a ser feita é que essas teorias na realidade são definições de ácidos e bases e que as diferenças entre os vários conceitos não se referem ao "certo" ou “errado”, mas ao uso mais conveniente em uma situação particular (HUHEEY, 1983 ).

Em 1887, Svante Arrhenius (1859-1927), um químico sueco, apresentou a “Teoria da Dissociação Eletrolítica” e produziu a primeira definição para ácido baseado na composição química e na capacidade de ionizar em solução aquosa, com a produção de íons hidrogênio ( $H^+$ ). Da mesma forma, pela primeira vez, base foi considerada como sendo uma substância que dissocia-se em água produzindo íons hidroxila ( $OH^-$ ), e não

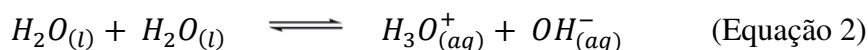
simplesmente como sendo uma substância que se opunham aos efeitos de um ácido, como era defendido até então. Dessa forma, a neutralização seria a reação entre essas duas espécies iônicas, produzindo água, (Equação 1) (CHAGAS, 1999).



Essa teoria é importante do ponto de vista histórico, pois contribuiu para estabelecer as bases científicas da química analítica, como por exemplo, a aplicação da “Lei de Ação das Massas” a equilíbrios iônicos; a equação de Nernst, que relaciona a força eletromotriz das pilhas com a concentração dos íons (Nernst, 1888 - 1889); o efeito tampão (Fernbach, 1900) e o conceito de pH (Sørensen, 1909) etc. Porém possui falhas, sendo as principais: ser aplicável apenas em soluções aquosas; considerar como base somente o íon  $OH^{-}$  e considerar o íon  $H^{+}$  isolado (não solvatado) (CHAGAS, 1999).

A teoria ácido-base proposta por Arrhenius não foi prontamente aceita, de fato, ele teve a menor nota possível para ser aprovado em sua defesa de tese de doutorado. Porém, posteriormente ganhou o prêmio Nobel de química pelas suas idéias revolucionárias (CHAGAS, 1999).

Em 1923, dois químicos, J. N. Brønsted, na Dinamarca, e J. M. Lowry, na Inglaterra, propuseram independentemente uma teoria sobre o comportamento ácido-base mais ampla do que a de Arrhenius. De acordo com a teoria de Brønsted-Lowry, ácido é um doador de próton e base um receptor de próton. Para uma molécula se comportar como um ácido, ela necessita da presença de um receptor de próton (ou base). Da mesma forma, uma molécula que pode receber um próton comporta-se como uma base se estiver diante de um ácido (Equação 2) (CHAGAS, 1999).



Além disso, nessa teoria, as espécies que diferem uma da outra apenas pelo próton transferido são chamadas de par ácido-base conjugado e essas reações tendem a ocorrer no sentido da formação do ácido e da base mais fracos (HUHEEY, 1983).

A ênfase que a definição de Brønsted-Lowry coloca na competição por prótons é uma das vantagens deste contexto, mas limita a flexibilidade do conceito, pois o restringe a compostos que possuam prótons para serem transferidos. Entretanto, ao se

trabalhar com sistema em que o solvente é protônico, a definição de Brønsted-Lowry é a mais adequada de se usar (HUHEEY, 1983).

A vantagem da definição de Brønsted-Lowry está na sua habilidade de utilização em qualquer solvente, e não ficar restrita apenas a água como na definição de Arrhenius.

A teoria proposta por Brønsted-Lowry teve a contribuição do estudo dos sistemas solventes, também conhecida como “conceito de sistema solvente”. Este conceito começou a ser desenvolvida em 1905 por E.C. Franklin, principalmente para a amônia (NH<sub>3</sub>) líquida, e depois por vários outros pesquisadores, por generalização da teoria de Arrhenius a vários outros solventes (CHAGAS, 1999; HUHEEY, 1983).

O estudo dos sistemas solventes considera que todo solvente sofre uma auto-ionização, gerando um cátion (ácido) e uma base (ânion). Dessa forma, ácido é considerado como a espécie que aumenta a concentração do cátion característico do solvente e base como a espécie que aumenta a concentração de ânion característico (CHAGAS, 1999; HUHEEY, 1983).

Outras definições ácido-base foram formuladas como uma tentativa de estender os conceitos de ácido - base para sistemas que não contêm prótons, como as descritas a seguir.

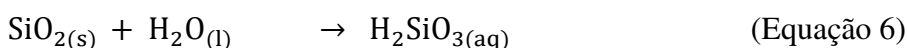
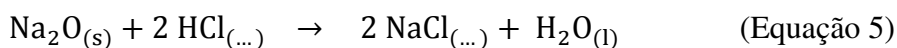
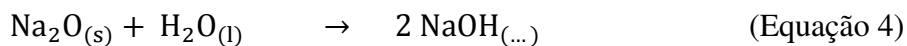
Ao contrário da definição de Brønsted-Lowry que enfatiza os prótons como as principais espécies nas reações ácido-base, a definição proposta por H. Lux em 1939 e estendida por H. Flood em 1947 descreve o comportamento ácido-base em termos do íon óxido (HUHEEY, 1983).

Essa teoria é, em sua forma, semelhante à de Brønsted-Lowry (teoria protônica), considerando o ânion óxido (O<sub>2</sub><sup>-</sup>) a entidade transferida. Ácido é um receptor de O<sub>2</sub><sup>-</sup> e base, um doador. Uma reação entre um óxido ácido (ex.: dióxido de silício, SiO<sub>2</sub>) e um óxido básico (ex.: óxido de cálcio, CaO) a altas temperaturas, seria uma reação de neutralização (equação 3) (CHAGAS, 1999; HUHEEY, 1983):



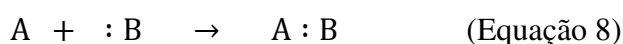
Essa teoria também enfatiza os aspectos de anidridos ácidos e básicos da química de ácido-base, em que uma base de Lux-Food é um anidrido básico e o ácido é um anidrido ácido. Um anidrido básico é um óxido que quando reage com a água

produz uma base, ou reage com um ácido produzindo sal e água. Um anidrido ácido é um óxido que quando reage com a água produz um ácido e quando reage com uma base produz sal e água (equações 4 à 7) (HUHEEY, 1983).



Essa abordagem mostrou-se bastante útil para tratar reações envolvendo líquidos iônicos (sais e óxidos fundidos) que ocorrem na metalurgia, na fabricação de vidro e cerâmica, nos sistemas geoquímicos, entre outras (CHAGAS, 1999).

Em 1923 (juntamente com a teoria de Brønsted-Lowry), G. N. Lewis propôs uma teoria ácido-base, como consequência da sua teoria do par eletrônico para explicar as ligações químicas (CHAGAS, 1999). Lewis definiu uma base como um doador de par de elétrons e ácido como um aceitador de par de elétrons, conforme a reação genérica representada pela equação 8. Além de todas as reações já discutidas, a definição de Lewis inclui reações nas quais não há formação de íons e nem de prótons, ou outros íons são transferidos (HUHEEY, 1983).



O composto A:B recebe nomes diversos, conforme a circunstância: aduto, sal, complexo, complexo ácido-base, complexo doador-aceitador, etc. (CHAGAS, 1999).

A equação 8 representa uma reação genérica de neutralização. Essa reação, e muitas outras semelhantes, passaram então a ser consideradas reações ácido-base, e não haviam sido englobadas pelas teorias anteriores (CHAGAS, 1999).

Essa teoria foi aplicada inicialmente no estudo de reações orgânicas (desenvolvidas, por exemplo, por Lowry, Robinson, Ingold e Lapworth, na Inglaterra) e na química de coordenação (por Sidwick, na Inglaterra). Surgiram então os termos doadores e aceitadores (proposto por Sidwick) e reagentes eletrofílicos e nucleofílicos (proposto por Ingold). Os termos propostos por Ingold envolviam não apenas ácidos e

bases, mas também oxidantes e redutores, generalizando assim os próprios conceitos de Lewis (CHAGAS, 1999).

Em 1939, o químico soviético M. Usanovich apresentou uma teoria que pretendia generalizar todas as teorias existentes. Na definição de Usanovich ácido é qualquer espécie química que reage com bases, fornece cátions ou aceita ânions ou elétrons e, em contrapartida, uma base é qualquer espécie que reage com ácidos, fornece ânions ou elétrons, ou combina com cátions (HUHEEY, 1983).

Essa teoria não foi amplamente utilizada por diversos motivos, entre os quais pode – se citar a relativa inacessibilidade do original aos químicos que não lê russo e a maneira confusa e cheia de meandros da definição original de Usanovich (HUHEEY, 1983).

Nos anos 60, Ralph Pearson, introduziu o conceito de ácido e bases duros e moles para esclarecer tendências de reações de compostos de coordenação, ou seja, porque determinados ligantes formam complexos mais estáveis com um determinado metal e vice-versa (HUHEEY, 1983).

Pearson sugeriu classificar os ácidos e bases em duros e moles. Sendo as espécies duras, tanto ácidas como básicas, espécies pequenas, pouco polarizáveis. Ácidos e bases moles seriam espécies grandes e mais polarizáveis. Dessa forma ácidos duros seriam: íons metálicos que incluem os alcalinos e alcalinos terrosos; íons metálicos de alto estado de oxidação; espécies de baixa eletronegatividade e as bases duras, espécies que doam elétrons e possuem alta eletronegatividade. Ácidos moles seriam: espécies com baixo estado de oxidação e média eletronegatividade e as bases moles, espécies que recebem elétrons e possuem baixa eletronegatividade. As espécies pertencentes a cada classificação são apresentadas na tabela 1 (HUHEEY, 1983).

Tabela 1. Ácidos e bases duros e moles segundo a classificação sugerida por Pearson.

Classificação	Espécies
<b>Ácidos duros</b>	$H^+$ , $Li^+$ , $Na^+$ , $K^+$ , ( $Rb^+$ , $Cs^+$ ) $Be^{2+}$ , $Be(CH_3)_2$ , $Mg^{2+}$ , $Ca^{2+}$ , $Sr^{2+}$ , ( $Ba^{2+}$ ). $Sc^{3+}$ , $La^{3+}$ , $Ce^{4+}$ , $Gd^{3+}$ , $Lu^{3+}$ , $Th^{4+}$ , $U^{4+}$ , $UO_2^{2+}$ , $Pu^{4+}$ , $Ti^{4+}$ , $Zr^{4+}$ , $Hf^{4+}$ , $VO^{2+}$ , $Cr^{3+}$ , $Cr^{6+}$ , $MoO^{3+}$ , $WO^{4+}$ , $Mn^{2+}$ , $Mn^{7+}$ , $Fe^{3+}$ , $Co^{3+}$ , $BF_3$ , $BCl_3$ , $B(OR)_3$ , $Al^{3+}$ , $Al(CH_3)_3$ , $AlCl_3$ , $AlH_3$ , $Ga^{3+}$ , $In^{3+}$ , $CO_2$ , $RCO^+$ , $NC^+$ , $Si^{4+}$ , $Sn^{4+}$ , $CH_3Sn^{3+}$ , $(CH_3)_2Sn^{2+}$ , $N^{3+}$ , $RPO_2^+$ , $ROPO_2^+$ , $As^{3+}$ , $SO_3$ , $RSO_2^+$ , $ROSO_2^+$ , $Cl^{3+}$ , $Cl^{7+}$ , $I^{5+}$ , $I^{7+}$ e HX (moléculas com ligação hidrogênio).
<b>Bases duras</b>	$NH_3$ , $RNH_2$ , $N_2H_4$ , $H_2O$ , $OH^-$ , $O^{2-}$ , $ROH$ , $RO^-$ , $R_2O$ , $CH_3COO^-$ , $CO_3^{2-}$ , $NO_3^-$ , $PO_4^{3-}$ , $SO_4^{2-}$ , $ClO_4^-$ , $F^-$ ( $Cl^-$ ).
<b>Ácido mole</b>	$Co(CN)_5^{3-}$ , $Pd^{2+}$ , $Pt^{2+}$ , $Pt^{4+}$ , $Cu^+$ , $Ag^+$ , $Au^+$ , $Cd^{2+}$ , $Hg^+$ , $Hg^{2+}$ , $CH_3Hg^+$ , $BH_3$ , $Ga(CH_3)_3$ , $GaCl_3$ , $GaBr_3$ , $GaI_3$ , $Tl^+$ , $Tl(CH_3)_3$ , $CH_2$ , carbenos, trinitrobenzeno, cloroanil, quinonas, tetracianoetileno, $HO^+$ , $RO^+$ , $RS^+$ , $RSe^+$ , $Te^{4+}$ , $RTe^+$ , $BR_2$ , $Br^+$ , $I_2$ , $I^+$ , $ICN$ , etc. $O$ , $Cl$ , $Br$ , $I$ , $N$ , $RO^+$ , $RO_2$ .
<b>Base mole</b>	$M^0$ (átomos metálicos) e metais volumosos, $HR^-$ , $C_2H_4$ , $C_6H_6$ , $CN^-$ , $RNC$ , $CO$ , $SCN^-$ , $R_3P$ , $(RO)_3P$ , $R_3As$ , $R_2S$ , $RSH$ , $RS^-$ , $S_2O_3^{2-}$ , $I^-$ .
<b>Ácidos intermediários</b>	$Fe^{2+}$ , $Co^{2+}$ , $Ni^{2+}$ , $Cu^{2+}$ , $Zn^{2+}$ , $Rh^{3+}$ , $Ir^{3+}$ , $Ru^{3+}$ , $Os^{2+}$ , $B(CH_3)_3$ , $GaH_3$ , $R_3C^+$ , $C_6H_5^+$ , $Sn^{2+}$ , $Pb^{2+}$ , $NO^+$ , $Sb^{3+}$ , $Bi^{3+}$ , $SO_2$ .
<b>Bases intermediárias</b>	$C_6H_5NH_2$ , $C_5H_5N$ , $N^{3-}$ , $N_2$ , $NO^{2-}$ , $SO_3^{2-}$ , $Br^-$ .

Quando se considera a informação da tabela 1, um ponto importante a ser lembrado é que os termos mole e duro não têm uma linha divisória nítida entre eles. Isto é ilustrado à parte, numa terceira categoria, para ácidos e bases "intermediários". E mesmo dentro de um grupo duro ou mole, nem todos os seus componentes têm dureza ou moleza equivalentes (CHAGAS, 1999).

Pearson sugeriu uma regra simples (chamada princípio de Pearson) para a predição da estabilidade de complexos formados entre ácidos e bases: ácidos duros preferem se ligar a bases duras e ácidos moles preferem se ligar a bases moles. Deve-se notar que esta afirmativa não é uma explicação nem uma teoria, mas uma simples regra prática que nos permite prever qualitativamente a estabilidade relativa de adutos de ácido-base (CHAGAS, 1999).

Diante do que foi exposto, pode-se notar que as teorias ácido-base foram surgindo como uma generalização da precedente, não se contrapondo frontalmente. Cada uma abarca um universo próprio de reações químicas que vai se ampliando, procurando abranger cada vez mais os fenômenos conhecidos. Cada teoria antiga vai se tornando um caso particular da nova, englobando um número maior de compostos que podem ser classificados como ácido e base, como exemplificado na figura 1, pelo diagrama de Veen (CHAGAS, 1999).

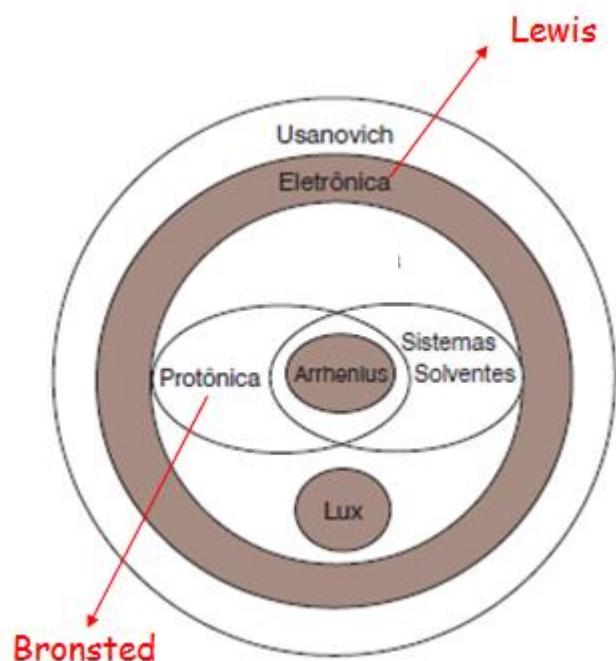


Figura 1. Diagrama de Veen mostrando as relações conceituais entre as teorias consideradas (Fonte: CHAGAS, 1999).

## 2.2 Fundamentação teórica sobre $pK_a$

Entre todas as teorias ácido-base existentes, a mais indicada para explicar equilíbrio ácido-base em solução aquosa, é a teoria de Brønsted-Lowry, como mencionada no item 2.1.

Segundo essa teoria, em solução aquosa os ácidos sofrem ionização. Quando esta é completa, de tal forma que não restem moléculas do soluto não ionizadas na solução aquosa, o ácido é considerado forte e quando essa ionização é incompleta restando quantidades significativas tanto do ácido original quanto da base conjugada, o ácido é considerado fraco (SKOOG, 2006).

As reações usadas na química analítica nem sempre resultam na completa conversão de reagentes em produtos. Em muitos sistemas químicos as reações procedem e estabelece-se um estado de equilíbrio químico no qual a razão das concentrações de reagentes e produtos é constante. As expressões das constantes de equilíbrio são equações algébricas que descrevem as relações de concentrações existentes entre reagentes e produtos no equilíbrio (SKOOG, 2006).

A condição de equilíbrio químico de uma reação é definida em termos da velocidade da reação direta e inversa, que é dado em função da concentração dos reagentes e produtos ou de suas atividades. Quando a concentração dos participantes é constante, as velocidades da reação direta e inversa se igualam e atinge-se a condição de equilíbrio químico. Este equilíbrio é dinâmico, pois as reações diretas e inversas continuam a ocorrer, porém na mesma velocidade.

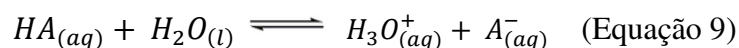
O equilíbrio pode ser alterado por alguma perturbação, como introdução de um reagente e alteração nas condições de pressão e temperatura na qual a solução está inserida.

A influência da concentração (ou pressão se as espécies forem gases) na posição de um equilíbrio químico é convenientemente descrita em termos quantitativos por uma expressão da constante de equilíbrio. Essas expressões têm origem na termodinâmica. Elas são muito importantes porque permitem prever a direção e a extensão de uma reação química (SKOOG, 2006).

A primeira descrição de uma constante de equilíbrio foi realizada por Cato Guldberg e Peter Waage em 1864, através da equação da lei da ação das massas. Essa equação relaciona a concentração de reagentes e produtos no equilíbrio e é utilizada para descrever a constante de equilíbrio em reações de equilíbrios ácido-base, porém

modernamente ela é descrita em termos da atividade, conforme será apresentado a seguir (SKOOG, 2006).

Considere uma reação ácido-base genérica representada pela equação 9, em que HA é a espécie ácida (mais protonada) e A<sup>-</sup> sua base conjugada:



A representação de  $K_a^T$  (constante de equilíbrio termodinâmica) é dada em termos da atividade conforme equação 10:

$$K_a^T = \frac{a_{H_3O^+} a_{A^-}}{a_{HA}} \quad (\text{Equação 10})$$

em que  $a_{H_3O^+}$ ,  $a_{A^-}$  e  $a_{HA}$  são as atividades das espécies  $H_3O^+$ ,  $A^-$  e HA, respectivamente (SKOOG, 2006).

Outro parâmetro importante para o estudo de equilíbrio ácido base é o pH do meio reacional que é definido, em termos da atividade como:

$$pH = -\log a_{H^+} \quad (\text{Equação 11}).$$

O conceito de pH, baseado na concentração dos íons H<sup>+</sup> em solução, modernamente escrito em termos da atividade do íon hidrogênio ( $a_{H^+}$ ), foi desenvolvido por Sørensen em 1909. Sørensen era bioquímico e desenvolveu uma escala numérica de pH como uma maneira simples de expressar as concentrações do íon hidrogênio (H<sup>+</sup>) que ele percebeu desempenhar um papel chave em reações enzimáticas (REIJENGA, et. al., 2013).

A escala de pH proposta por ele é baseada no solvente água, numerada de 0 à 14 e dividida em três regiões: maior, menor ou igual à 7, sendo estes intervalos correspondentes a meios alcalinos, ácidos e neutros, respectivamente (figura 2) (REIJENGA, et. al., 2013).

Ao mudar o solvente, a escala proposta por Sørensen será alterada, devido a constante de dissociação do solvente diferir da constante de dissociação da água ( $K_w$ ), fornecendo dessa forma contribuições de H<sup>+</sup> no meio diferente, seja em termos da concentração dos íons H<sup>+</sup> ou em termos da atividade (REIJENGA, et. al., 2013).

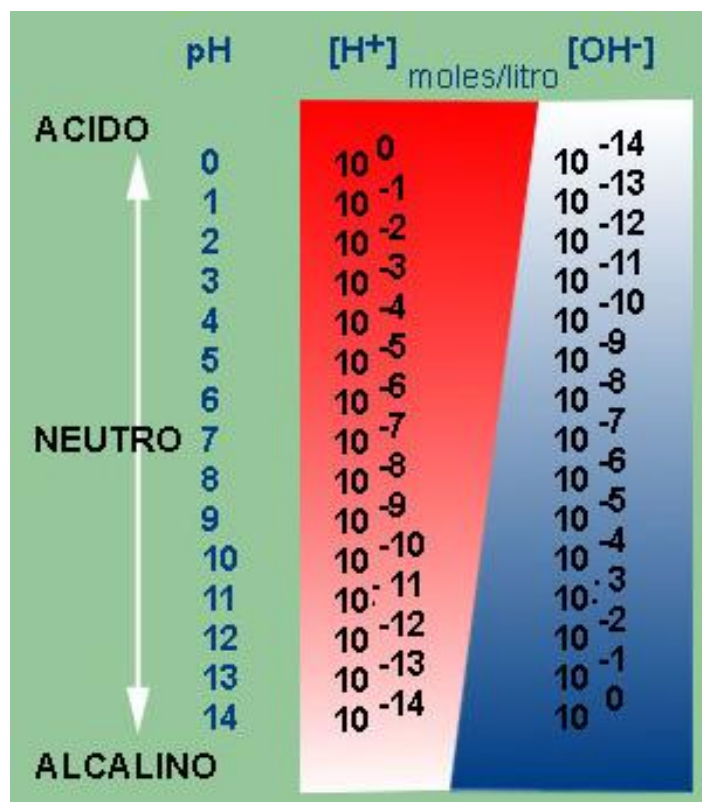


Figura 2. Escala arbitrária de pH proposta por Sørensen.

A atividade de uma espécie  $i$  é definida como

$$a_i = \gamma_i [i] \quad (\text{Equação 12}),$$

onde  $\gamma_i$  representa o coeficiente de atividade da espécie e  $[i]$  representa a concentração da espécie em mol L<sup>-1</sup> (SKOOG, 2006).

O coeficiente de atividade das espécies que participam de um equilíbrio indica o grau de interação entre as moléculas e os íons presentes em solução aquosa, os quais interagem uns com os outros de diversas formas, como, interações entre íons de cargas opostas, entre íons e moléculas neutras e o fenômeno da solvatação das moléculas dos solutos pelas moléculas de água (SOUSA, et. al., 2011).

Os fatores que influenciam o coeficiente de atividade são a temperatura, a composição e concentração da solução (ATKINS & SHRIVER, 2008).

As interações entre os íons são tão intensas que a substituição das atividades pelas concentrações em mol L<sup>-1</sup> só é válida em soluções muito diluídas, isto é, concentração total dos íons menor que 10<sup>-3</sup> mol kg<sup>-1</sup> (SOUSA, et. al., 2011).

A teoria que explica os fenômenos das atrações e interações interiônicas, foi elaborada por P. Debye e E. Hückel em 1923. Eles propuseram que os íons em uma solução eletrolítica, ficam rodeados por uma “atmosfera iônica” de carga oposta ao íon central (LAVORENTI, 2002).

Assim cada aglomerado iônico comporta-se na solução como se fosse uma única partícula. Portanto os eletrólitos fortes em solução estão completamente ionizados, mas parcialmente dissociados. Isso explica os desvios apresentados pelas soluções de eletrólitos fortes, em função de sua concentração analítica (LAVORENTI, 2002).

A concentração com que o íon se faz presente na solução é denominada de “concentração analítica”, pois é a concentração que será encontrada na análise dessa solução; a concentração com que o íon funciona nos fenômenos físico-químicos e biológicos a que a solução for submetida é denominada de “concentração efetiva” ou “atividade”, pois é a concentração de ação da solução (LAVORENTI, 2002).

A teoria de Debye- Hückel explica os efeitos das interações eletrostáticas entre os íons em solução nas suas concentrações, já as intensidades do campo elétrico devido a presença de íons em solução é quantificada através do parâmetro força iônica, introduzido por Lewis e Randall (1921) (LAVORENTI, 2002).

A força iônica é descrita pela equação:

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n C_i \cdot z_i^2 \quad (\text{Equação 13})$$

Em que  $c_i$  e  $z_i$  são as concentrações e cargas dos íons em solução, respectivamente.

O controle da força iônica nos meios reacionais é realizado mediante a adição de excesso de um eletrólito forte e inerte que tem por finalidade manter o coeficiente de atividade das espécies constante (LAVORENTI, 2002).

Em estudos com a variação do pH das soluções, a força iônica das soluções variam consideravelmente (item 4.1.1), devido aos processos de protonação e desprotonação das espécies gerarem íons em solução em concentrações tais que alterem significativamente a força iônica da solução.

Em condições de força iônica constante, a constante de equilíbrio pode ser expressa como constante estequiométrica, descrita pela equação 14, pois nessa condição as interações entre os íons se tornam constante (SKOOG, 2006).

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} \quad (\text{Equação 14})$$

Os termos em colchete representam as concentrações em mol L<sup>-1</sup> que deverão ser elevados ao número dos coeficientes estequiométricos utilizados para balancear a equação química (SKOOG, 2006).

Quanto maior o valor da constante de ionização ácida, maior a força de um ácido, ou seja, mais facilmente ele irá se ionizar em solução aquosa doando o próton H<sup>+</sup> a um receptor de prótons (base).

A força de um ácido também pode ser representada em termos do parâmetro pK<sub>a</sub>, que é definido como uma constante de acidez, descrita pela equação:

$$pK_a = -\log K_a \quad (\text{Equação 15}).$$

O uso do pK<sub>a</sub> é mais interessante do que o uso do K<sub>a</sub> para comparar força de um ácido, devido a constante de acidez ser dada em uma escala logarítmica, o que permite facilitar a comparação com o pH, que também é dado em uma escala logarítmica, e que em condições de força iônica constante pode ser representado conforme a equação 16.

$$pH = -\log[H^+] \quad (\text{Equação 16})$$

A determinação da constante de acidez pode ser realizada experimentalmente através do uso de várias técnicas analíticas, que serão mencionadas no item 2.3. Para realizar a determinação prática desse parâmetro, é necessário controlar alguns parâmetros que a influencia como: temperatura, constante dielétrica do solvente e força iônica da solução (LAVORENTI, 2002).

O controle da força iônica da solução é de extrema importância principalmente em estudos de soluções constituídas por compostos que apresentam comportamento ácido-base de Brønsted, os quais devido aos processos de protonação e desprotonação

das espécies podem gerar íons em solução em concentrações tais que alteram significativamente a força iônica da solução (LAVORENTI, 2002).

Em estudos eletroquímicos com variação do pH das soluções constituídas de compostos que apresentam comportamento ácido-base de Brønsted, o controle desse parâmetro é ainda mais importante, pois pode afetar a precisão e exatidão das medidas, como nos processos de oxidação-redução em voltametria, pois uma espécie pode interferir na oxidação/redução da outra (PEREIRA, et. al., 2011). Este ajuste, tradicionalmente é realizado por adição de eletrólito inerte em uma concentração no mínimo 100 vezes maior que a concentração do composto analisado (PACHECO, 2010; PACHECO, et. al. 2010 ; ALEIXO, 2012 ; ALEIXO, et. al., 2012 ).

### 2.2.1 Fração de equilíbrio químico – coeficientes alfa ( $\alpha$ )

A composição das soluções ácido-base podem ser visualizadas através dos gráficos das frações  $\alpha$  relativas no equilíbrio aos dois componentes de um par ácido-base conjugado, como função do pH da solução. Essas frações são chamadas de coeficientes alfa (SKOOG, 2006). Considerando a dissociação de um ácido conforme a equação genérica 9 do item 2.2 , a concentração analítica da solução é dada por:

$$C_a = [HA] + [A^-] \quad (\text{Equação 17})$$

e a fração da espécie mais protonada que permanece não dissociada é descrita como:

$$\alpha_0 = \frac{[HA]}{C_a} \quad (\text{Equação 18})$$

similarmente, a fração da espécie desprotonada , que é a fração que está dissociada:

$$\alpha_1 = \frac{[A^-]}{C_a} \quad (\text{Equação 19}).$$

Os coeficientes alfa são razões adimensionais cujas somas devem ser iguais à unidade. Isto é:

$$\alpha_0 + \alpha_1 + \alpha_n = 1 \quad (\text{Equação 20}).$$

As frações de equilíbrio, na verdade, não dependem das concentrações molares e sim do pH da solução e do  $pK_a$  do composto que a compõe, sendo que para cada tipo de ácido (monoprótico, diprótico e etc.) há uma relação entre esses parâmetros conforme exemplificado pelas equações (21-25) para ácidos monopróticos e dipróticos.

- Ácido monoprótico:

$$\alpha_0 = \frac{1}{(1+10^{pH-pK_a})} \quad (\text{Equação 21})$$

$$\alpha_1 = \frac{1}{(1+10^{pK_a-pH})} \quad (\text{Equação 22})$$

- Ácido diprótico:

$$\alpha_0 = \frac{1}{1+10^{(pH-pK_{a1})} + 10^{2pH-(pK_{a1}+pK_{a2})}} \quad (\text{Equação 23})$$

$$\alpha_1 = \alpha_0 \cdot 10^{(pH-pK_{a1})} \quad (\text{Equação 24})$$

$$\alpha_2 = \alpha_0 \cdot 10^{2pH-(pK_{a1}+pK_{a2})} \quad (\text{Equação 25})$$

As equações do grau de dissociação, são utilizadas para construir os diagramas de distribuição de espécies em função do pH, como o apresentado na figura 3 para um ácido diprótico, o ácido gálico, de posse dos seus valores de  $pK_{as}$  ( $pK_1 = 4,50$  e  $pK_2 = 10,0$ ). Esses diagramas permitem avaliar qual espécie estará predominantemente presente de acordo com o pH da solução que contenha um composto que apresenta comportamento ácido-base de Brönsted. O ponto onde as curvas do grau de dissociação se interceptam ( $\alpha_0$  e  $\alpha_1$ , por exemplo), é o ponto onde a concentração da espécie ácida e básica são iguais ( $\alpha_0 = \alpha_1 = 0,5$ ) e pela equação de Handersson Hasselbach, é o ponto onde  $pH = pK_a$ :

$$pH = pK_a - \log\left(\frac{[HA]}{[A^-]}\right) \quad (\text{Equação 26}).$$

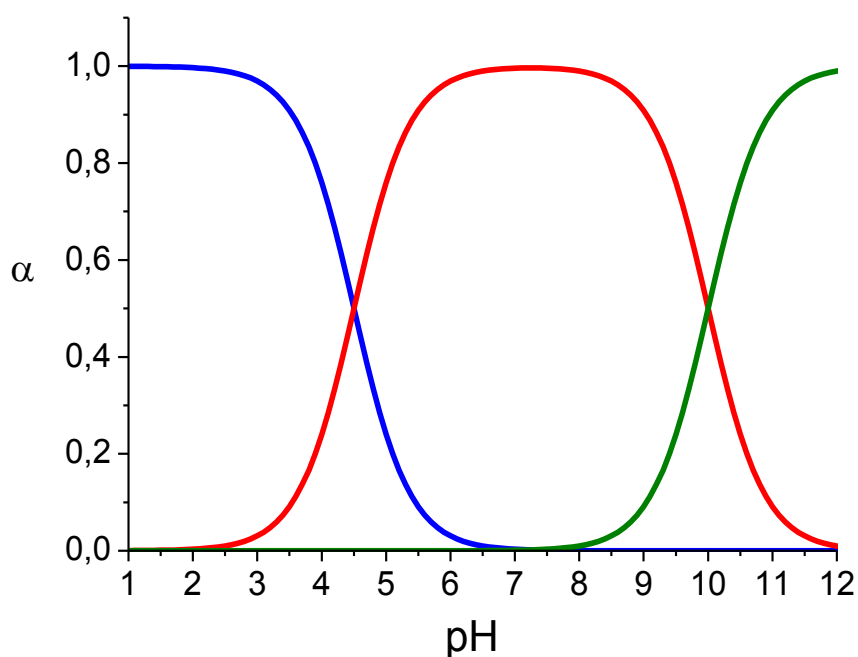


Figura 3. Gráfico de distribuição de espécies para o ácido gálico, sendo (—)  $\alpha_0$ , (—)  $\alpha_1$ , (—)  $\alpha_2$ .

### 2.3 Metodologias empregadas para determinação do $pK_a$

Existem várias técnicas que podem ser utilizadas para determinação do  $pK_a$  e a escolha desta dependerá da amostra e da matriz sob investigação. Na figura 4 é apresentado as principais técnicas que podem ser utilizadas para determinação deste parâmetro, bem como o ano em que elas foram usadas pela primeira vez com esta finalidade.

Destas técnicas, as mais citadas para determinação do  $pK_a$  são a potenciometria (PEREIRA, et. al., 2011), titulação espectrofotométrica (CUNHA, 2014), eletroforese (AVDEEF, et. al., 1993) e HPLC (DEMIRALAY, et. al., 2010).

Dentre todas essas técnicas, a voltametria se destaca, apesar de não estar entre as mais utilizadas para esta finalidade, por ser uma técnica rápida, de simples manuseio, apresentar alta precisão e boa exatidão, comparadas aos métodos espectroscópicos e

cromatográficos, além de não necessitar de um pré-tratamento das amostras. Tornando-a portanto uma técnica de baixo custo.

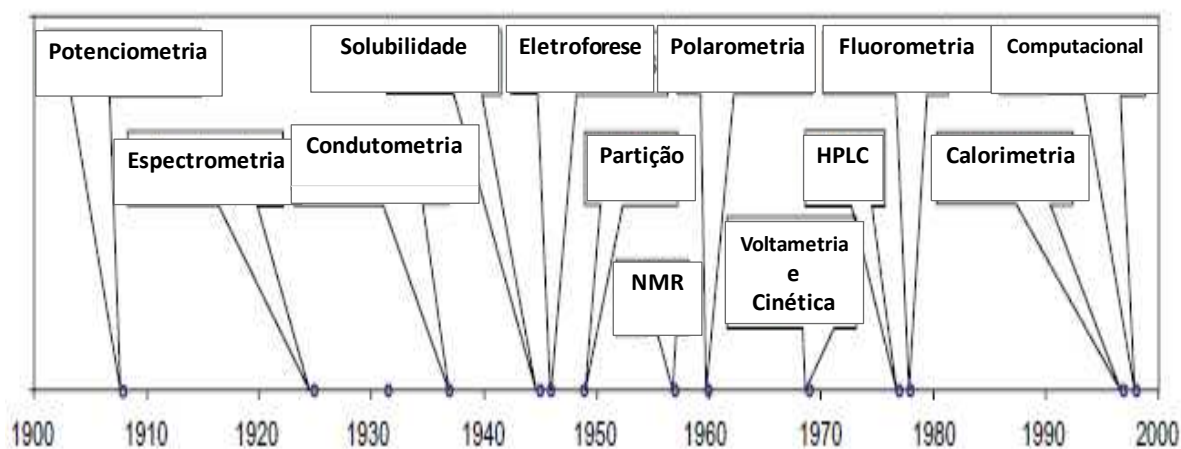


Figura 4. Linha do tempo do primeiro uso das várias técnicas para determinar pK<sub>a</sub> (constante de acidez) (Fonte: REIJENGA, et. al., 2013).

A determinação ou estimativa do pK<sub>a</sub> de compostos com comportamento ácido-base de Brønsted utilizando a voltametria, é realizada através de um estudo com variação do pH das soluções que contém o analito. Nas análises são observados a partir dos voltamogramas obtidos, o deslocamento do potencial de pico anódico ou catódico em que o analito sofre oxidação ou redução e/ou as correntes de pico anódica ou catódica, como será descrito no item 2.3.3.

### 2.3.1 Potenciometria para determinação do pK<sub>a</sub>

A simplicidade e baixo custo da titulação potenciométrica a tornou um dos métodos mais utilizados para determinação do pK<sub>a</sub>.

Em uma titulação potenciométrica, um volume conhecido de reagente é adicionado (pela bureta) sobre a solução que contém o analito na célula potenciométrica, sendo este um composto que possui comportamento ácido-base de Brønsted em solução (figura 5). A mudança no potencial (E) mediante reação é, por conseguinte, medido com o uso de dois eletrodos, inseridos na célula, um eletrodo

indicador e um eletrodo de referência (também conhecido como eletrodo de pH combinado) (REIJENGA, et. al., 2013).

Nesta técnica é preciso controlar a temperatura, a força iônica e fazer as medidas com fluxo de gás inerte nas soluções, como o nitrogênio gasoso ( $N_2(g)$ ), por exemplo, para eliminar o dióxido de carbono ( $CO_2(g)$ ) evitando a formação de ácido carbônico ( $H_2CO_{3(aq)}$ ) que pode alterar o pH das soluções (REIJENGA, et. al., 2013).

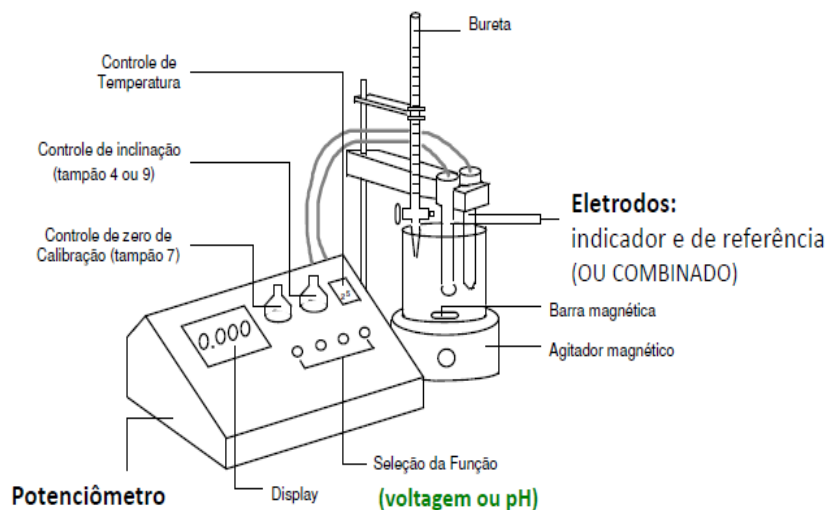


Figura 5. Potenciômetro (Fonte: SOUSA, 2011)

A curva de titulação potenciométrica ácido-base é construída traçando o potencial ou o pH em função do volume de titulante adicionado, dando origem a um gráfico cujo aspecto é uma curva sigmóide. Quando construído em termos do potencial, o ponto de inflexão neste gráfico corresponde ao potencial no estado de equilíbrio.

Com o uso de padrões com um pH conhecido, este potencial pode ser linearmente convertido em um valor de pH pela equação de Nernst (equação 27). Esta está representada em termos da atividade do íon  $H^+$  ( $a_{H^+}$ ) e em termos da sua concentração (equação 29). O potencial medido ( $E_{medido}$ ) é a diferença de potencial entre o eletrodo de vidro ( $E_{eV}$ ) e o eletrodo de referência ( $E_R$ ),  $R$  é a constante universal dos gases ( $8,314 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ ),  $F$  a constante de Faraday ( $96485,3 s A mol^{-1}$ ) e  $T$  a temperatura em Kelvin (REIJENGA, et. al., 2013; CAVANILLAS, et. al., 2013).

$$E_{medido} = E_{eV} - E_R = 2,303 \frac{RT}{nF} \log a_{H^+} \quad (\text{Equação 27})$$

$$\text{Sendo, } a_{\text{H}^+} = \gamma[\text{H}^+] \quad (\text{Equação 28}).$$

Para soluções muito diluídas,  $a_{\text{H}^+} \cong [\text{H}^+]$ , dessa forma:

$$E_{\text{medido}} = E_{\text{eV}} - E_{\text{R}} = 2,303 \frac{RT}{nF} \log[\text{H}^+] \quad (\text{Equação 29})$$

Um exemplo de aplicação desta metodologia é encontrada no trabalho de PEREIRA, et. al., 2011, cujo objetivo foi determinar o  $\text{pK}_{\text{a}}$  do captopril por potenciometria, utilizando  $\text{NaOH } 2,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  como titulante e  $\text{NaCl } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$  para ajustar a força iônica da solução. O captopril é um ácido diprótico com duas constantes de ionização:  $\text{pK}_{\text{a}1} = 3,7$  (ácido carboxílico) e  $\text{pK}_{\text{a}2} = 9,8$  (grupo sulfidril) (figura 6).

A curva de titulação potenciométrica obtida por eles ( $\text{pH versus}$  volume do titulante adicionado) possui aspecto sigmoide, sendo verificado apenas um ponto de inflexão referente ao grupamento ácido carboxílico, pois o segundo hidrogênio (do grupo sulfidril), devido a fraca acidez, não apresentou ponto de inflexão perceptível. Para melhor visualizar o ponto final da titulação e o ponto onde o  $\text{pH} = \text{pK}_{\text{a}}$ , foi realizado a primeira e segunda derivada da função deste gráfico.

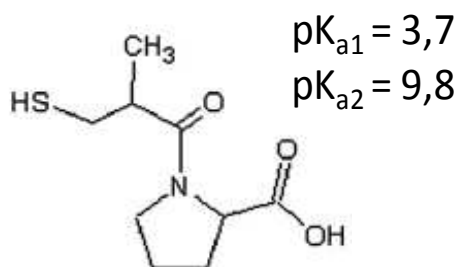


Figura 6. Estrutura molecular do captopril.

No gráfico da primeira derivada ( $\partial\text{pH}/\partial V$ ), onde  $\partial\text{pH}$  é a variação do  $\text{pH}$ ,  $V$  é o volume do titulante e  $\partial V$  é a variação do volume, obteve-se um ponto de máximo que corresponde ao ponto de inflexão da curva de titulação, ou seja, ao ponto final da titulação. Para construir o gráfico da segunda derivada, plota-se ( $\partial^2\text{pH}/\partial V^2$ ) *versus*  $V$  e o ponto final da titulação corresponde ao ponto onde a segunda derivada é igual a zero.

Uma vez determinado o ponto final, calcula-se o  $pK_a$  pela equação de Henderson-Hasselbalch (equação 26), onde  $[HA]$  e  $[A^-]$  são as concentrações das espécies protonada e desprotonada, respectivamente. Quando o volume de NaOH neutraliza a metade dos grupos carboxílicos do captopril, a seguinte relação é válida:  $[HA] / [A^-] = 1$ , ou seja é o ponto onde a concentração da espécie desprotonada e protonada são iguais, em que em um diagrama de distribuição de espécies é o ponto onde  $\alpha_0$  e  $\alpha_1$  são iguais a 0,5 (item 2.2.1). Portanto, na metade do volume final tem-se  $pH = pK_a$ , sendo que o  $pK_a$  determinado por esta técnica para o captopril foi de 3,67, e o da literatura é 3,70, apresentando um erro relativo de 0,82% em relação ao valor esperado.

As vantagens dessa técnica são o baixo custo, simplicidade de uso, possibilitar a análise de amostras coloridas e indicar o ponto final da titulação com maior exatidão por não usar indicadores.

Como desvantagens pode-se citar: a necessidade de trabalhar com soluções muito diluídas (concentração inferior a  $10^{-4}$  mol  $L^{-1}$ ), dificuldade de trabalhar com compostos que apresentam baixa solubilidade em água e consumo relativamente grande de amostra em comparação com outros métodos como a voltametria e os métodos de separação tais como cromatografia líquida de alta eficiência e eletroforese capilar (REIJENGA, et. al., 2013).

### 2.3.2 Espectrofotometria UV/ Visível

A estimativa do  $pK_a$  por espectrofotometria se baseia na variação dos valores de absorvância com o pH, em análises cujos compostos possuam: comportamento ácido-base de Bronsted em solução e grupos cromóforos perto do ponto de ionização da molécula. Sendo estes, grupos funcionais que absorvam radiação na região do ultravioleta ou do visível (ex.: funções éster, aldeído, ácido carboxílico, entre outras) (REIJENGA, et. al., 2013).

Dessa forma as espécies mais protonadas e menos protonadas, apresentarão absorção em diferentes comprimentos de onda ( $\lambda$ ) na região do visível e consequentemente colorações diferentes. Assim ao alterar o pH de uma solução que

contenha este tipo de composto, a coloração da solução poderá ser alterada (REIJENGA, et. al., 2013).

Como exemplo deste comportamento, pode-se citar as soluções de indicadores ácido-base, em que as soluções que contêm diferentes quantidades da espécie mais protonada e menos protonada apresentarão diferentes colorações, logo elas absorverão em comprimentos de onda diferentes. Dessa forma, através da espectrofotometria com luz visível, foi possível medir os valores de  $pK_a$  dos indicadores ácido-base no início da aplicação desta técnica com esta finalidade e esta, por sua vez, foi estendida para a utilização de luz UV para determinar o  $pK_a$  de outros compostos, com base no mesmo princípio (REIJENGA, et. al., 2013).

Generalizando, compostos que possuem comportamento ácido-base de Brønsted em solução aquosa, com as soluções da espécie mais protonada e menos protonada diferindo na coloração, a espécie que predomina em meio ácido irá absorver em um comprimento de onda diferente da espécie que predomina em meio básico (REIJENGA, et. al., 2013)..

Um requisito para esta medição UV / pH é a presença de um cromóforo perto do sítio de ionização na molécula, como dito anteriormente. Em princípio, qualquer comprimento de onda pode ser utilizado para a determinação do  $pK_a$ , exceto no ponto isobéptico, em que o comprimento de onda de ambas as formas têm a mesma absorvidade molar. A melhor opção, porém, é um comprimento de onda em que as absorvidades molares são tão diferentes quanto possível (REIJENGA, et. al., 2013).

A determinação do  $pK_a$  por esta técnica é realizada por titulação, conhecida como titulação espectrofotométrica. A aparelhagem necessária consiste de um espectrofotômetro para fazer as medidas de absorvância, um pHmetro para as medidas de pH, uma bureta para realizar a titulação, um agitador magnético e um dispositivo de aspiração, como esquematizado na figura 7 (PEREIRA, et al., 2011).

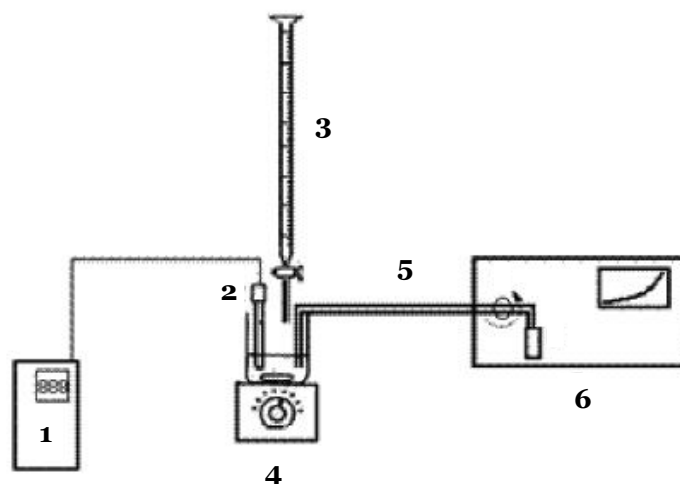


Figura 7. Diagrama do sistema de titulação espectrofotométrica: 1) pHmetro, 2) eletrodo de vidro, 3) bureta, 4) agitador magnético, 5) dispositivo de aspiração (bomba peristáltica) e 6) espectrofotômetro (Fonte: PEREIRA, et. al., 2011).

Como um exemplo de aplicação desta técnica para determinação do  $pK_a$ , pode-se citar a determinação deste parâmetro para a Emodina (1,3,8-tri-hidroxi-6-metil-9,10-antraquinona) figura 8, um composto utilizado como princípio ativo de vários medicamentos por possuir atividade biológica tais como antibacteriana, antiviral e anti-inflamatória. A determinação dos seus valores de  $pK_a$  por espectrofotometria foram realizados por CUNHA, et. al., 2014, partindo-se do pressuposto que não sabiam quantas desprotonações essa molécula poderia sofrer.

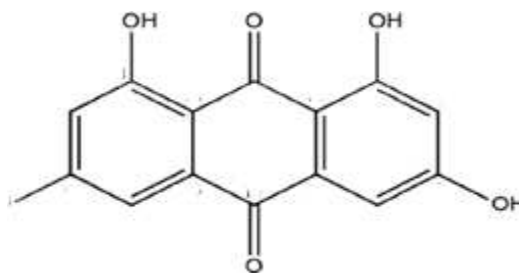


Figura 8. Estrutura molecular da emodina.

Os autores realizaram o estudo na faixa de pH (2,00 a 13,80) em meio aquoso, com soluções de emodina na concentração de  $2,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ . Os autores relataram a presença de dois picos de absorção em 308 e 519 nm, ressaltando que o pico a 308 nm diminui a absorbância com o aumento do pH, logo é referente a absorção da espécie

mais protonada da emodina, cuja concentração no meio diminui com o aumento do pH. Com o pico a 519 nm ocorre o inverso, a absorvância aumenta com o aumento do pH, logo é referente a absorção de uma espécie menos protonada da emodina no meio. Os autores mencionam que os espectros foram corrigidos a 650 nm devido ao espalhamento da luz provocado pela baixa solubilidade da emodina em água.

A determinação do  $pK_a$  foi realizada através de uma série de tratamentos matemáticos que levaram os autores a chegarem na equação 30, que descreve a probabilidade de desprotonação da emodina ( $n$ ) em função da absorvância total medida do sistema ( $A$ ). Os autores testaram para qual valor de  $n$  obtinha-se uma curva que melhor se ajustava a curva de absorvância versus pH. Para isso, eles inicialmente fizeram o estudo em um meio não aquoso (1:3 v/v de água e metanol), devido a baixa solubilidade da emodina em água, na faixa de pH de 2,09 a 12,06 e observaram dois picos de absorção em 441 nm e 508 nm para a espécie mais protonada e menos protonada respectivamente. Eles perceberam que utilizando a probabilidade de três desprotonações ( $n = 3$ ) era obtido um melhor ajuste da curva ao modelo.

$$A = A_0 + \sum_{i=1}^n A_i \frac{10^{(pH-pK_{a_i})}}{1+10^{(pH-pK_{a_i})}} \quad (\text{Equação 30})$$

Sabendo o valor de  $n$  e dos demais valores de absorvância e pH, os autores determinaram o  $pK_{a1}$  e  $pK_{a2}$  da emodina em água nos dois comprimentos de onda, estes resultados são apresentados na tabela 2, e segundo eles estão em boa concordância com o encontrado por outros pesquisadores.

Tabela 2. Valores de  $pK_a$  obtidos de acordo com a probabilidade de desprotonação da emodina ( $n = 3$ ).

$\lambda$ (nm)	308	519
$pK_{a1}$	7,99	8,02
$pK_{a2}$	10,85	10,86

Apesar da emodina ter três grupos ionizáveis, os autores só conseguiram determinar o  $pK_a$  referente a primeira e segunda desprotonação do composto, este fato foi justificado por eles, devido a trabalharem em uma faixa de pH muito próxima ao  $pK_{a3}$  da emodina que acreditam ser entre 13,0 e 14,3.

As principais vantagens desta técnica para determinação de  $pK_a$  são: baixo custo de análise; facilidade de operação; alta sensibilidade; permitir a análise de soluções não aquosas, desde que a absorvância do solvente na região do visível não ocorra e poder trabalhar com soluções muito diluídas (na ordem de  $10^{-5}$  à  $10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup>).

Como desvantagens pode citar a necessidade de que os compostos analisados tenham grupos cromóforos perto do ponto de ionização da molécula e ser necessário fazer correção de linha de base em amostras que apresentam turbidez, sendo que nem sempre é satisfatória.

### 2.3.3 Metodologia voltamétrica

As técnicas eletroanalíticas relacionam medidas de quantidades elétricas, tais como, corrente, potencial e carga, com parâmetros químicos de compostos de interesse, como, por exemplo, a magnitude da corrente elétrica que é relacionada com a concentração do composto, sendo proporcional a esta (WANG, 2001; SKOOG et al., 2006).

Dos diversos métodos eletroanalíticos disponíveis, a voltametria se destaca pela sua versatilidade e eficácia, sobretudo para o estudo de sistemas redox, além da grande utilidade em eletroanálise (QUINTINO, 2003). Ela é classificada como dinâmica, pois as análises ocorrem na presença de corrente elétrica mediante a aplicação de uma faixa de potencial controlado. A resposta obtida, corrente *versus* potencial, gera um gráfico denominado de voltamograma, que possibilita a obtenção de dados quantitativos e qualitativos das espécies envolvidas na reação (SKOOG et al., 2006).

As medidas de corrente, potencial e carga em voltametria são realizadas utilizando-se um potenciostato/galvanostato acoplado a uma célula com três eletrodos: eletrodo de referência, eletrodo de trabalho e eletrodo auxiliar, inseridos em uma solução que contenha um analito eletroativo (figura 9).

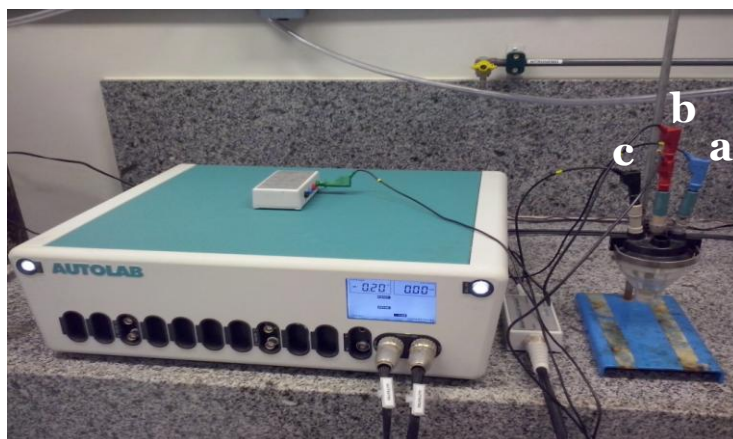


Figura 9. Potenciostato/galvanostato  $\mu$ AutolabType III e a célula voltamétrica com arranjo de três eletrodos (a) eletrodo de referência, (b) eletrodo de trabalho e (c) eletrodo auxiliar.

Na superfície do eletrodo de trabalho ocorre a oxidação/redução do analito que se encontra na camada fina de solução adjacente a sua superfície. A faixa de potencial é aplicada entre o eletrodo de trabalho, cujo potencial varia linearmente com o tempo, e o eletrodo de referência, onde o potencial deverá ser mantido constante e a sua resistência aumentada pelo amplificador operacional, de tal modo que não flua corrente elétrica através dele, evitando distúrbios neste eletrodo. Dessa forma, a corrente fluirá entre o eletrodo de trabalho e o auxiliar cuja resistência é diminuída e a sua presença no sistema garante uma situação potencioestática (BARD e FAULKNER, 2001; SKOOG, et al., 2006; SILVA, 2012; PACHECO, et al., 2013).

Os eletrodos de trabalho utilizados em voltametria podem ser de vários materiais como: prata, ouro, platina, diamante dopado com boro, fibra de carbono, carbono vítreo, grafite pirolítico e de pasta de carbono (mistura composta, em geral por óleo mineral e pó de grafite e/ou uma fração de um modificante, no caso de modificação na pasta), os quais podem ser de vários tamanhos e formas, estacionários ou rotatórios (FEI et al., 2004; FIDÉLIS, 2015). Podem ser realizadas modificações químicas na superfície desses eletrodos para aumentar a seletividade e sensibilidade, sendo que no eletrodo de pasta de carbono, a modificação é realizada na composição da pasta.

As medidas voltamétricas podem ser realizadas utilizando várias técnicas, que se diferem na forma em que a faixa de potencial é aplicada ao eletrodo de trabalho em função do tempo (figura 10) e na forma como sinal analítico (corrente) é obtido. Os

tipos de voltametria mais utilizadas são: voltametria de varredura linear (LSV, do inglês *Linear Scanning Voltammetry*), voltametria de pulso diferencial (DPV, *Differential Pulse Voltammetry*), voltametria de onda quadrada (SWV, *Square Wave Voltammetry*) e voltametria cíclica (CV, *Cyclic Voltammetry*) (GARRIDO et al., 2004).

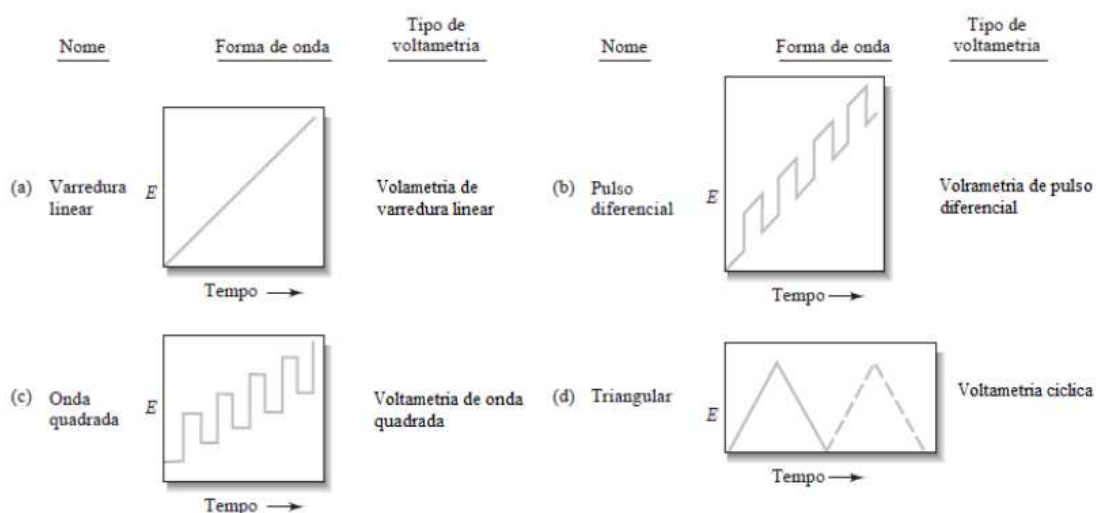


Figura 10. Sinais de excitação de tensão *versus* tempos empregados na voltametria. (Fonte: SKOOG, et al., 2006).

De forma geral, a voltametria possui as seguintes vantagens quando utilizada para determinação do  $pK_a$ : poder estimar este parâmetro em solventes apolares, desde que o analito seja eletroativo; possuir menor custo que a utilização de outras técnicas, como a espectrofotométrica; realizar um estudo do comportamento oxirredutivo da espécie analisada juntamente com o estudo para determinação do  $pK_a$ ; ser uma técnica de rápida obtenção dos dados e não necessitar de uma etapa de pré-tratamento da amostra. Sua principal desvantagem é ser viável apenas para analitos com comportamento eletroativo (REIJENGA, et. al, 2013).

### 2.3.3.1 Voltametria cíclica

A voltametria cíclica (CV) geralmente é utilizada no estudo qualitativo de processos eletroquímicos. Mesmo não sendo uma técnica de quantificação precisa,

devido a sua baixa sensibilidade, uma vez que não se tem boa discriminação entre corrente capacitiva (indesejável) e faradáica (desejável) nesta técnica, ela é de grande importância no sentido de caracterizar o comportamento eletroquímico de um composto em diferentes eletrodos e soluções de eletrólitos de suporte (SKOOG et al., 2006; WANG, 2001).

Esta técnica é largamente utilizada como critério de diagnóstico dos processos que acontecem na interface eletrodo-solução. Utilizando como variáveis a intensidade de corrente de pico ( $I_p$ ), a velocidade de varredura de potencial ( $v$ ) e os potenciais de pico ( $E_p$ ), é possível identificar processos de oxidação, redução e de adsorção/dessorção, além de determinar se estes acontecem em uma ou várias etapas ou ainda se correspondem a um processo reversível e/ou irreversível (BARD & FAULKNER, 2001).

A voltametria cíclica é uma técnica de varredura reversa de potencial, na qual o potencial aplicado ao eletrodo de trabalho é variado no sentido catódico ou anódico à uma certa velocidade até um determinado valor e, em seguida esse potencial é revertido no sentido contrário, normalmente até o valor inicial de potencial da varredura (ASSIS, 2012; ASSIS, et. al., 2013; SKOOG, et al., 2006).

Na voltametria cíclica, a corrente faradáica que passa por um sistema é medida ao se aplicar um determinado potencial. Sendo essa corrente que flui em cada tempo a medida da velocidade da reação na superfície do eletrodo, que depende de dois processos: o transporte de massa e a velocidade de transferência de carga (BARD & FAULKNER, 2001). Na figura 11, é apresentado um gráfico que relaciona a variação do potencial elétrico em função do tempo para dois ciclos na CV entre 0,0 e 0,5 V. O primeiro ciclo se completa entre 0,0 e 40 s e o segundo entre 40 e 80 s.

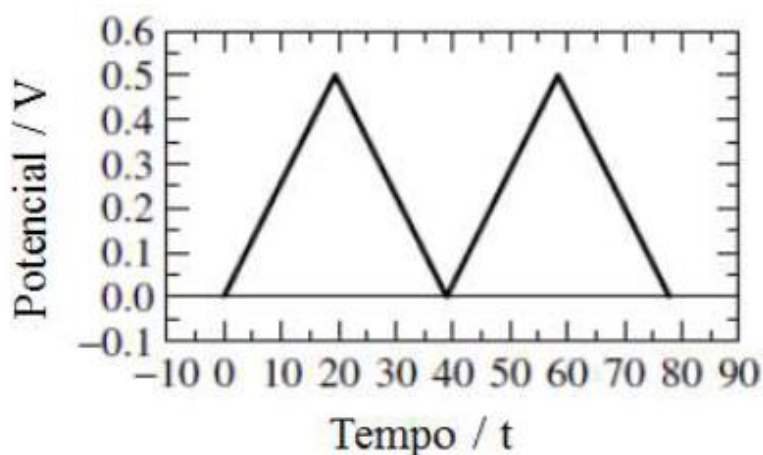


Figura 11. Potencial aplicado em função do tempo para varredura em voltametria cíclica (Fonte: BARD & FAULKENER, 2001).

Um voltamograma característico obtido nas análises utilizando a voltametria cíclica é mostrado na figura 12, este gráfico relaciona intensidade de corrente de pico em função do potencial aplicado. Observa-se que a representação é referente a uma suposta análise de comportamento voltamétrico reversível, pois ambos os picos anódicos e catódicos são observados com  $\Delta E$  entre os picos igual ou menor que 59 mV por elétron transferido (ALEIXO, 2012 ; ALEIXO, et. al., 2012 ).

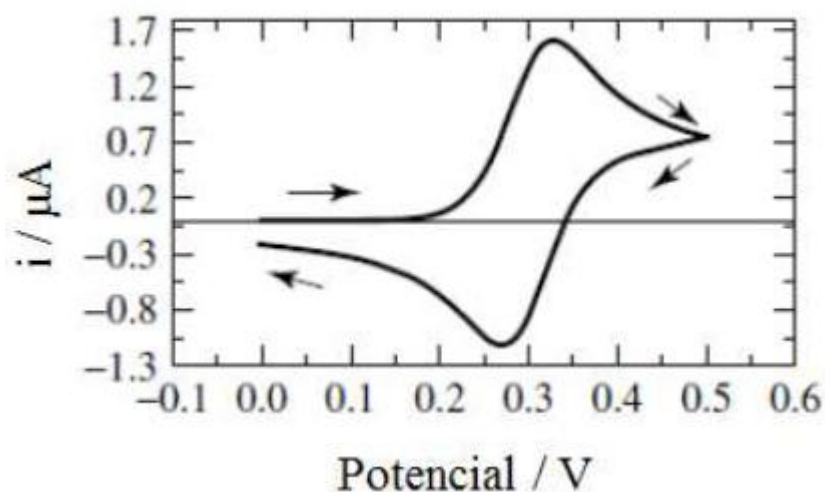


Figura 12. Resultado típico de experimento por voltametria cíclica (corrente *versus* potencial) (Fonte: ALEIXO, 2012 ; ALEIXO, et. al., 2012 ).

Outros dois tipos de comportamento voltamétrico poderiam também ser obtidos na voltametria cíclica, tais como: sistema irreversível (no qual há apenas a presença de

um pico voltamétrico) e um sistema quase-reversível, onde o  $\Delta E$  entre picos deve ser superior a 59 mV por elétron (BARD & FAULKNER, 2001).

A voltametria cíclica é uma técnica interessante de ser utilizada no estudo qualitativo de processos eletroquímicos e na obtenção de dados termodinâmicos destes processos. Esta técnica pode esclarecer o mecanismo de transferência de massa ou ainda o número de elétrons transferidos em cada etapa redox do analito. Dessa forma, mesmo não sendo uma técnica de quantificação precisa, a CV é de grande importância no sentido de caracterizar o comportamento eletroquímico de um composto em diferentes eletrodos e soluções de eletrólitos de suporte (ALEIXO, 2012 ; ALEIXO, et. al., 2012 ).

### **2.3.3.2 Voltametria de pulso diferencial**

A voltametria de pulso diferencial (DPV) é uma técnica de pulso, assim como a voltametria de onda quadrada e a voltametria de varredura linear, que oferece uma alta sensibilidade, devido a discriminação entre a corrente faradáica e a corrente capacitiva.

Nesta técnica pulsos de amplitude fixos sobrepostos a uma rampa de potencial crescente são aplicados ao eletrodo de trabalho. Ela se diferencia das demais devido a medida de corrente ocorrer duas vezes, uma antes da aplicação do pulso ( $S_1$ ) e outra ao final do pulso ( $S_2$ ) (figura 13). A primeira corrente é instrumentalmente subtraída da segunda, e a diferença entre as correntes é plotada *versus* o potencial aplicado, o voltamograma resultante consiste de picos de corrente de forma gaussiana, cuja área deste pico é diretamente proporcional à concentração do analito (WANG, 2001; ASSIS, 2012; ASSIS, et.al., 2013).

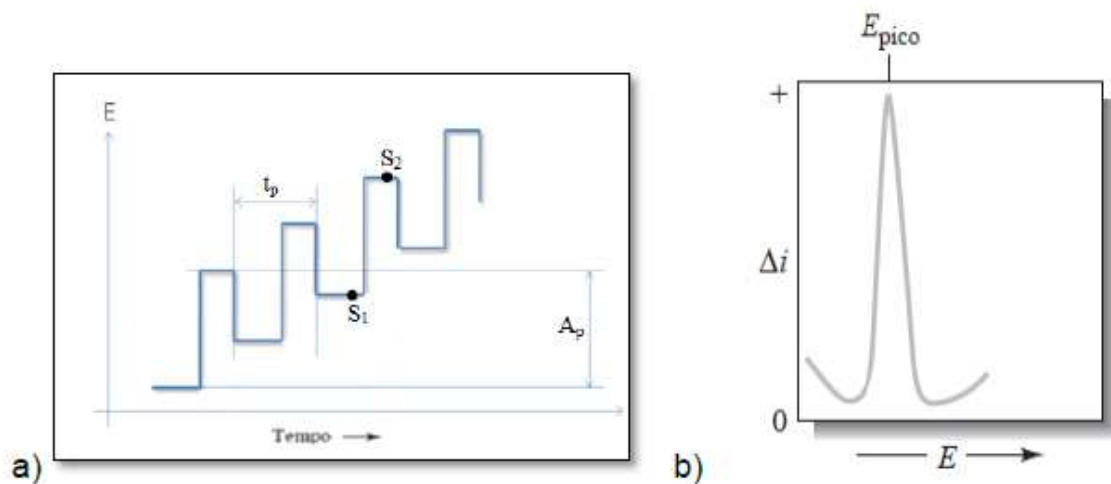


Figura 13. a) Forma de aplicação do pulso de potencial em DPV; b) sinal voltamétrico registrado para DPV (Fontes: SOUZA et. al., 2003; WANG, 2001).

O objetivo de se realizar duas leituras da corrente e de se trabalhar com a diferença entre elas, é diminuir a influência da corrente capacitiva. À medida que se aplica o pulso, ocorre um decréscimo da contribuição da corrente capacitiva e da corrente faradáica, mas a corrente capacitiva diminui exponencialmente, enquanto que a corrente faradáica diminui linearmente; assim, escolhendo-se um tempo apropriado para fazer a segunda leitura, faz-se a leitura da corrente total a um valor de corrente onde a contribuição da corrente capacitiva pode ser desconsiderada. Assim, desvinculando o valor da primeira leitura de corrente da segunda, obtém-se uma minimização da contribuição da corrente de fundo. Esta correção de correntes possibilita obter limites de detecção da ordem de  $10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$  (WANG, 2001; ASSIS, 2012; ASSIS, et.al., 2013).

### 2.3.3.3 Eletrodos de trabalho

As respostas eletroquímicas em voltametria são relacionadas com as reações de oxidação/redução que ocorrem na superfície do eletrodo de trabalho, uma vez que a espécie de interesse deve interagir com o eletrodo de trabalho, para que ocorra a transferência eletrônica (BARD & FAULKNER, 2001).

Eles são montados com um condutor ou semicondutor que são presos sob pressão a um tubo de material inerte. Os eletrodos de trabalho podem ser de vários materiais, como mencionado no item 2.3.3. e a escolha do eletrodo irá depender do

analito utilizado e das condições de trabalho para o desenvolvimento da metodologia eletroquímica.

Entre os eletrodos a base de carbono, o eletrodo de carbono vítreo é um dos mais utilizados por apresentar algumas vantagens em relação aos demais como: taxa de oxidação muito baixa, mesmo a temperaturas elevadas (tabela 3), indicando uma maior resistência a ataques químicos e tamanho pequeno dos poros. Esta propriedade junto com a anterior faz com que ele seja um material bastante atrativo para preparação de eletrodos inertes, podendo ser utilizado em meios altamente corrosivos, como em ácido sulfúrico (ALEIXO, 2012 ; ALEIXO, et. al., 2012 ).

Tabela 3. Taxa de oxidação a  $800 \pm 5$  °C em  $N_2$  (g) :  $O_2$  (g), 81:19 (% v/v) (VAN DER LINDEN & DIEKER, 1980)

Tipo	Tempo de reação (min) para a perda de massa de:			
	70%	80%	90%	100%
<b>Grafite normal / min</b>	68	95	110	140
<b>Grafite pirolítico / min</b>	120	138	175	250
<b>Grafite de alta densidade / min</b>	160	185	225	275
<b>Carbono vítreo / min</b>	205	255	270	365

Além disso, a faixa de potencial utilizável desse eletrodo estende-se desde valores mais comparáveis aos eletrodos de platina, mas possui uma vantagem em relação a este por poder ser utilizado na faixa catódica, mesmo em soluções ácidas. Em relação a outros eletrodos de carbono, como o grafite pirolítico, ele atua em uma maior extensão de potencial (figura 14) (ALEIXO, 2012 ; ALEIXO, et. al., 2012 ).

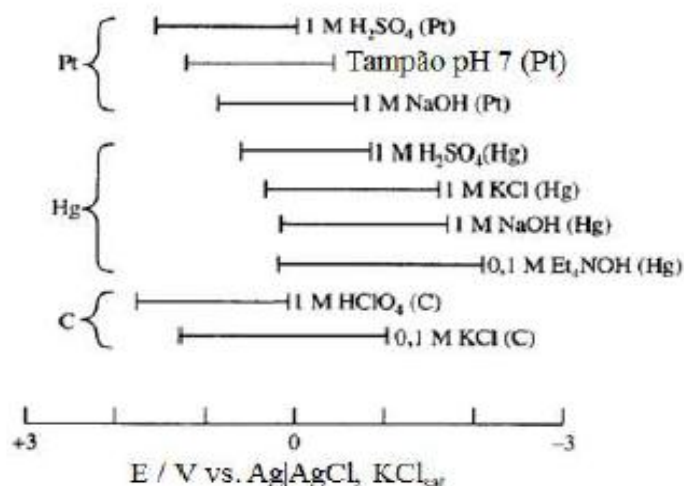


Figura 14. Intervalos de potencial para três tipos de eletrodos de trabalho em diversos eletrólitos de suporte (SKOOG, et. al., 1998).

Os materiais de carbono vítreo podem ser, em geral, formados por meio de um programa de aquecimento controlado (acima de 1200 °C) de um material de resina polimérico (fenol-formaldeído) em atmosfera inerte (BOKROS, 1977). Dando origem a um material de estrutura semelhante a várias fitas empilhadas umas sobre as outras. Este arranjo confere a possibilidade da construção do material em diversos formatos, com densidade relativamente baixa (VAN DER LINDEN & DIEKER, 1980).

Para obtenção de resultados reprodutíveis, o eletrodo de carbono vítreo também necessita de alguns pré-tratamentos. Apesar da quantidade de procedimentos descritos na literatura ser extensa, de forma geral, alguns aspectos devem ser considerados, como por exemplo: para obter superfícies bem definidas, os eletrodos precisam ser lixados com lixa de papel de espessura pequena, seguida de polimento mecânico com alumina ou suspensão de óxido de cromo (III). Este procedimento é necessário porque a superfície do carbono vítreo tem uma porosidade muito baixa, entretanto, dependendo da qualidade do material, algumas cavidades podem ocorrer (VAN DER LINDEN & DIEKER, 1980).

Acredita-se que essas cavidades são decorrentes do processo de aquecimento durante a carbonização, em que ocorre elevação da temperatura muito rápida, assim os gases formados têm pouco tempo para difundir no material. Dessa forma, quanto mais cuidadoso for o processo de aquecimento, menor será a quantidade de cavidades e melhor o eletrodo irá funcionar (VAN DER LINDEN & DIEKER, 1980).

Outros aspectos a considerar é a necessidade de limpeza dos eletrodos por lavagem com etanol ou clorofórmio quando estes estão sujos por adsorção de reagentes ou produtos da reação redox (VAN DER LINDEN & DIEKER, 1980; ALEIXO, 2012; ALEIXO, et. al., 2012 ).

Para aumentar a sensibilidade ou seletividade do eletrodo de carbono vítreo, a sua superfície pode sofrer modificação intencional com o recobrimento por filme metálico através da aplicação de vários ciclos voltamétricos em um eletrólito de suporte adequado (VAN DER LINDEN & DIEKER, 1980).

Para evitar descamação irreparável da superfície do eletrodo, inutilizando-o, cuidados devem ser tomados para não gerar nele uma alta densidade de corrente (maior que  $20 \text{ mA cm}^{-2}$ ) (VAN DER LINDEN & DIEKER, 1980).

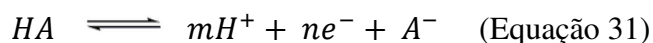
#### **2.3.3.4 Determinação de $pK_a$ por voltametria**

As técnicas voltamétricas mais utilizadas para determinação do  $pK_a$  na literatura, são a voltametria cíclica (AFKHAMI, et. al., 2014) e voltametria de pulso diferencial (LIMA, et. al., 2010).

A metodologia empregada para determinar este parâmetro consiste em um estudo em que o pH das soluções contendo um composto com comportamento ácido-base de Brönsted, é variado dentro de uma faixa de interesse, e o deslocamento do potencial de pico ( $E_p$ ) ou a variação da intensidade de corrente de pico ( $I_p$ ) de oxidação ou redução do analito é medido. Dessa forma, gráficos que relacionam  $E_p$  e pH ou a relação entre a primeira ou segunda derivada da função do gráfico obtido com os valores de corrente de pico ( $I_p$ ) em função do pH, são construídos. Estas relações serão mais detalhadamente descritas nos itens 2.3.3.5 e 2.3.3.6.

#### **2.3.3.5 Relação entre potencial de pico ( $E_p$ ) e pH**

Considerando um composto genérico que possui comportamento ácido base de Brönsted, a equação química que descreve a oxidação na superfície do eletrodo de trabalho da espécie mais protonada proveniente do equilíbrio ácido-base é apresentada na equação 31, em que HA é a espécie protonada,  $A^-$  a espécie desprotonada,  $m$  o número de mols de prótons e  $n$  a quantidade de elétrons trocados.



A dependência do potencial de pico ( $E_p$ ) de oxidação ou redução eletroquímica das espécies protonadas e desprotonadas de um composto com o pH provém da equação de Nernst na forma apresentada na equação 32 (CAVANILLAS, et. al., 2013):

$$E = E^0 + \frac{0,058}{n} \log \frac{[A^-][H^+]^m}{[HA]} \quad (\text{Equação 32})$$

em que  $E$  é o potencial de pico ( $E_p$ ),  $E^0$  o potencial formal, e o valor de 0,058 provém da relação na equação de Nernst de  $2,303 \frac{RT}{F}$ , à  $20^\circ\text{C}$ .

Como descrito no item 2.2.1, ao utilizar um gráfico de diagrama de distribuição de espécies, o  $pK_a$  de um composto que possui comportamento ácido-base de Brønsted pode ser determinado em um valor de pH em que tem-se 50% de cada espécie no equilíbrio, ou seja, quando a concentração da espécie protonada e desprotonada são iguais, é o ponto onde tem-se  $pH = pK_a$  do composto. Aplicando-se essa condição e a equação 16 (item 2.2), tem-se uma relação linear entre potencial de pico e pH, que pode ser simplificada conforme a equação 33, descrevendo a dependência entre o potencial de pico e pH (CAVANILLAS, et. al., 2013) :

$$E_p = K + 0,058 \frac{m}{n} pH \quad (\text{Equação 33}).$$

Como a relação é linear,  $m/n$  é o coeficiente angular da reta de um gráfico de  $E_p$  em função do pH e o seu valor fornece a relação entre a quantidade de prótons e elétrons trocados no processo (CAVANILLAS, et. al., 2013; SERRANO, et. al, 2011).

Em eletroquímica, a redução ou oxidação das espécies envolvidas no equilíbrio ácido base, requer diferentes números de prótons e elétrons. Dessa forma, em regiões de pH próximas ao  $pK_a$  do composto é observado uma mudança do declive da reta, ou seja, tem-se uma nova relação linear entre  $E_p$  e pH, isso indica que a relação entre prótons e elétrons no sistema foi alterada e tem-se assim um novo valor de coeficiente angular da reta (SERRANO, et. al, 2011).

Graficamente, a relação é similar ao apresentado na figura 15, em que é apresentado um estudo para a obtenção do  $pK_a$  do herbicida clorpirifós

( $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ) em tampão BR ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ) contendo 25% de etanol (v/v). Foi utilizado a voltametria de onda quadrada e como eletrodo de trabalho o eletrodo de mercúrio (HMDE, do inglês “Hanging Mercury Drop Electrode”) operando no modo de gota pendente. O ponto onde as duas regiões lineares se interceptam é o ponto onde por voltametria pode-se estimar o  $\text{pK}_a$  do composto. O  $\text{pK}_a$  estimado foi de 5,0, que segundo os autores está em boa concordância com o relatado na literatura (5,10) (PACHECO, 2010; PACHECO, et. al. 2010 ; LIMA, et. al. 2010). Ressalta-se que os autores mencionam o uso do tampão BR como eletrólito de suporte, porém não foi especificado se ele foi utilizado com intenção de ajustar a força iônica da solução.

A explicação para uma reação de redução é similar, diferindo apenas na equação da reação e no sinal das equações.

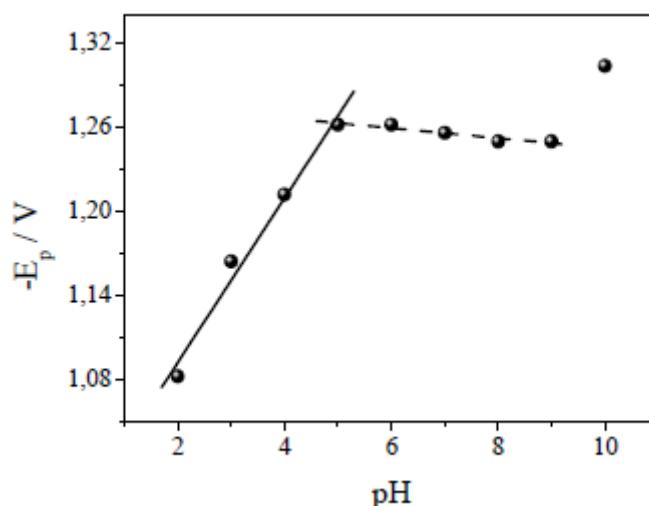


Figura 15. Efeito do pH sobre  $E_p$  do clorpirifós ( $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ) sobre HMDE (Fonte: PACHECO, 2010; PACHECO, et. al. 2010 ).

De forma similar AFKHAMI, et.al., 2014, estimou o  $\text{pK}_a$  da oximetazona - um esteroide anabólico andrógênio, ativo por via oral, utilizado no tratamento de anemia e como agente de dopagem - em meio não aquoso (etanol/água 25:75 v/v), devido a baixa solubilidade do composto em água ( $< 0,1 \text{ g} / 100 \text{ mL}$  a  $23^\circ\text{C}$ ), em uma solução de  $7,52 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$  de OXM em tampão BR ( $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ ) diluída com água e etanol na proporção (75:25 v/v), por voltametria cíclica. Foi utilizado como eletrodo de trabalho o eletrodo de carbono vítreo modificado com nanotubos de carbono. O  $\text{pK}_a$  deste composto foi estimado pelos autores em 6,76, e segundo eles estão em boa concordância com o obtido por outros pesquisadores que utilizaram o mesmo solvente.

Neste trabalho o tampão BR foi utilizado como eletrólito de suporte e seu uso para ajuste da força iônica da solução foi mencionado.

LIMA, et. al., 2010, estimaram o  $pK_a$  da sulfentrazone - um herbicida altamente persistente e móvel em solos - em 6,26 (sendo o relatado na literatura de 6,56) por voltametria de pulso diferencial, com eletrodo de carbono vítreo em uma solução de sulfentrazone  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  em tampão fosfato ( $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ ), usado como eletrólito de suporte e para ajuste da força iônica da solução.

Como pode-se observar o uso da voltametria para determinação do  $pK_a$  requer menos tratamento matemático do que a potenciometria e espectrometria por exemplo, e pode ser utilizada em meios não aquosos, devendo-se apenas tomar o cuidado do solvente não ser eletroativo na região de oxidação ou redução do analito.

#### **2.3.3.6 Relação entre corrente de pico ( $I_p$ ) e pH**

Uma outra forma de determinar o  $pK_a$  de compostos com comportamento ácido base de Brönsted por voltametria, é observar a variação na magnitude dos valores de corrente de pico de oxidação ou redução do analito ( $I_p$ ), que variará de acordo com a concentração da espécie no meio, pois a magnitude da corrente de pico é proporcional a concentração, como mencionado no item 2.3.3.

Em estudos com variação do pH, a fração das espécies provenientes do equilíbrio ácido-base serão influenciadas por este parâmetro (item 2.2.1). Dessa forma em valores de pH menores que o  $pK_a$  de um composto com comportamento ácido base de Brönsted, prevalecerá a espécie mais protonada, por exemplo, e nessa região a contribuição para a corrente de pico observada poderá ser atribuída a esta espécie, como será melhor discutido nos itens 5.5 e 5.11.

Ao plotar o gráfico de corrente de pico ( $I_p$ ) versus pH, será observado um ponto de inflexão, este ponto será melhor visualizado ao se fazer a primeira ou segunda derivada da função deste gráfico. Utilizando a primeira derivada será obtido um ponto de mínimo ou máximo que corresponde ao ponto onde o pH é igual ao  $pK_a$  do composto, este ponto também pode ser obtido pela segunda derivada, no ponto onde ela é igual a zero (OLIVEIRA, 2013; OLIVEIRA, et. al., 2014).

Um estudo similar pode ser observado na figura 16, realizado para estimativa do  $pK_a$  da L-cisteína (CSH), utilizando um eletrodo de ouro modificado com ácido mercaptopropiônico (MPA) sobre o qual foi ancorado moléculas de CSH ( $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ ) e como técnica volamétrica a voltametria cíclica. A determinação do  $pK_a$  foi realizada a partir de uma titulação voltamétrica com uma solução ferricianeto de potássio ( $K_3Fe(CN)_6$ ,  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ ) em tampão fosfato ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ) utilizado como eletrólito de suporte, obtendo o valor de 8,05 e o tabelado na literatura é de 8,20 (OLIVEIRA, 2013; OLIVEIRA, ET. AL., 2014).

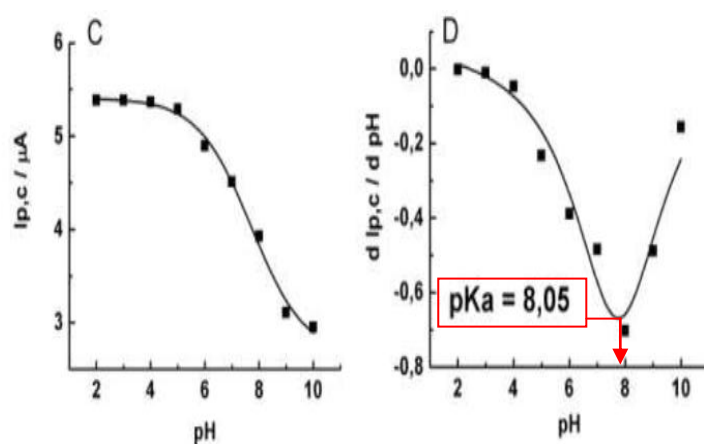


Figura 16. C: Curva de corrente de pico catódica ( $I_{p,c}$ ) do  $Fe(CN)_6^{3-}$  versus pH das soluções em tampão fosfato ( $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ ). D: curva da primeira derivada da função do gráfico C ( $dI_{p,c}/dpH$ ) versus pH. Resultados obtidos com o eletrodo de ouro modificados com Au/MPA/CSH (Fonte: OLIVEIRA, 2013; OLIVEIRA 2014).

A escolha de qual parâmetro utilizar (corrente de pico ou potencial de pico) em estudos para determinação do  $pK_a$  de compostos com comportamento ácido-base de Brönsted por voltametria, irá depender do comportamento destes frente a variação do pH da solução para o analito em estudo.

## 2.4 Compostos modelo utilizados

### 2.4.1 Ácido Gálico

O ácido gálico (ácido 2,3,4-trihidroxibenzoico), figura 17, é um composto fenólico natural existente nas plantas e um antioxidante natural que tem demonstrado uma variedade de atividades biológicas benéficas, ao ser usado como agente redutor em fármacos e drogas homeopáticas (YILMAZ, 2013). Ele apresenta comportamento ácido-base de Brønsted em solução aquosa, ionizando-se de acordo com seus valores de  $pK_a$  ( $pK_{a1} = 4,50$  e  $pK_{a2} = 10,0$ ), figura 18, possui solubilidade em água de  $0,011 \text{ g mL}^{-1}$ , e massa molar de  $170,12 \text{ g mol}^{-1}$  (ABBASI, 2011).

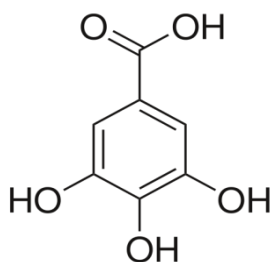


Figura 17. Estrutura molecular do ácido gálico.

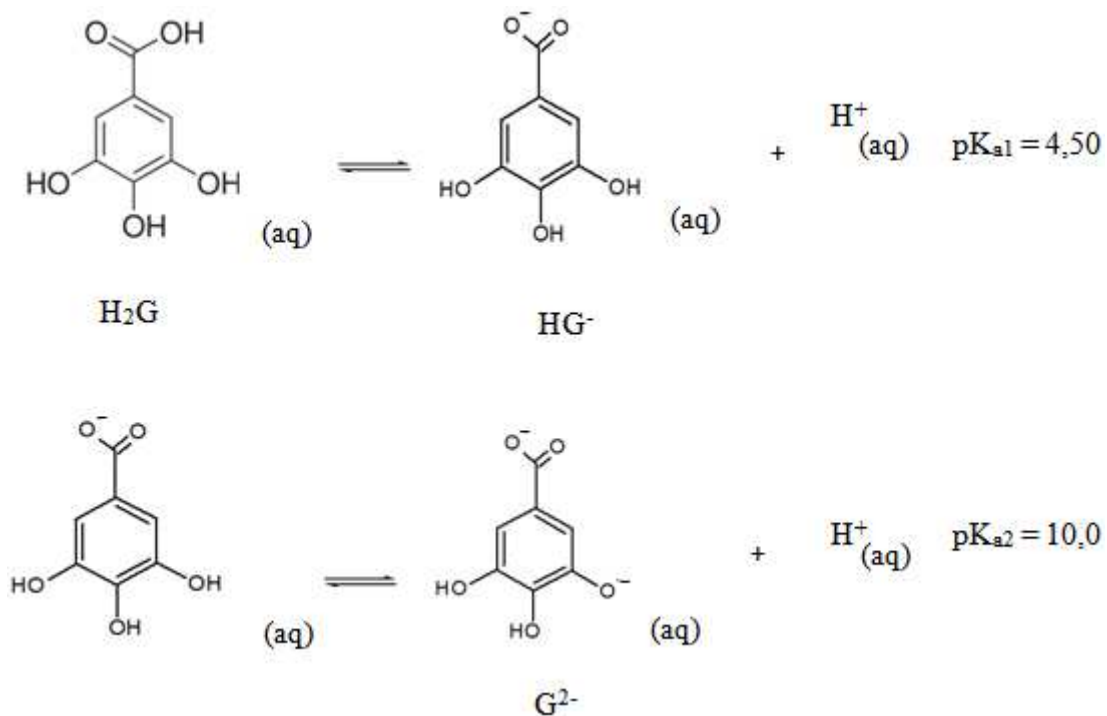


Figura 18. Ionização em solução aquosa do ácido gálico.

Este composto está presente em frutas, algumas bebidas como o vinho tinto, chá, em várias plantas medicinais e também é usado como aditivo em alimentos e cosméticos (YANG, 2008).

Os compostos fenólicos são antioxidantes e podem funcionar como sequestradores de radicais livres, complexantes de metais e pro-oxidantes de metais, como agentes redutores e supressores de oxigênio singlete redutor (YILMAZ, 2013).

Estes compostos desempenham um papel preventivo no desenvolvimento de algumas doenças como: o câncer, induzindo seletivamente a morte celular por apoptose em certos tipos de células de tumor (por exemplo, carcinoma hepatocelular, leucemia, e pulmão); doenças cardíacas; Alzheimer; doença de Parkinson e também são utilizados para retardar o envelhecimento da pele.

Os compostos fenólicos atuam inibindo ou retardando o estresse oxidativo por meio do bloqueio da iniciação ou propagação da oxidação em reações em cadeia. O estresse oxidativo produz danos aos lipídios, proteínas, DNA e em moléculas pequenas, impedindo o desenvolvimento normal das células que irão ocasionar as doenças citadas (APETREI, 2011).

Portanto, os benefícios do ácido gálico e os demais compostos fenólicos encontram-se nas suas atividades antioxidantes.

Outros antioxidantes benéficos para a saúde humana que podem ser encontrados principalmente no vinho são: ácido ascórbico, algumas vitaminas e a glutatona (APETREI, 2011).

O ácido gálico foi utilizado como composto modelo neste trabalho por possuir grupos fenólico e carboxílico, cujo interesse é descrito no item 7 e por seu valor de  $pK_a$  ser conhecido na literatura, além das diversas importâncias relatadas anteriormente.

#### 2.4.2 Anilina

A anilina (fenilamina), figura 19, pertence a classe das aminas aromáticas, que são consideradas tóxicas e representam uma das classes mais importantes do ponto de vista de poluição ambiental (SPATARU, et. al., 2007).

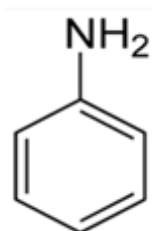


Figura 19. Estrutura molecular da anilina

É considerada como cancerígena em potencial pela Agência Nacional de Pesquisa sobre o Câncer e são limitadas a níveis ppb (partes por bilhão) em águas naturais. Os efeitos tóxicos resultantes da exposição a anilina parecem surgir da formação de meta-hemoglobina e pode resultar em anoxia (diminuição da quantidade de oxigênio distribuída pelo sangue aos tecidos), dano de eritrócitos e efeitos baço (CHEN, et. al., 2015).

Possui solubilidade em água de  $0,036 \text{ g mL}^{-1}$  a  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ , massa molar de  $93,126 \text{ g mol}^{-1}$  e comportamento ácido-base de Brönsted em solução aquosa atuando como ácido monoprotico cujo  $pK_a$  tabelado é 4,601 (CHEN, et. al., 2015; FERREIRA, et. al., 2015).

Na figura 20, é apresentada a equação que representa a ionização da anilina protonada em solução aquosa e na figura 21 o seu diagrama de distribuição de espécies, onde é possível observar a quantidade das espécies mais protonada e desprotonada que existirá em uma solução aquosa de acordo com o pH.

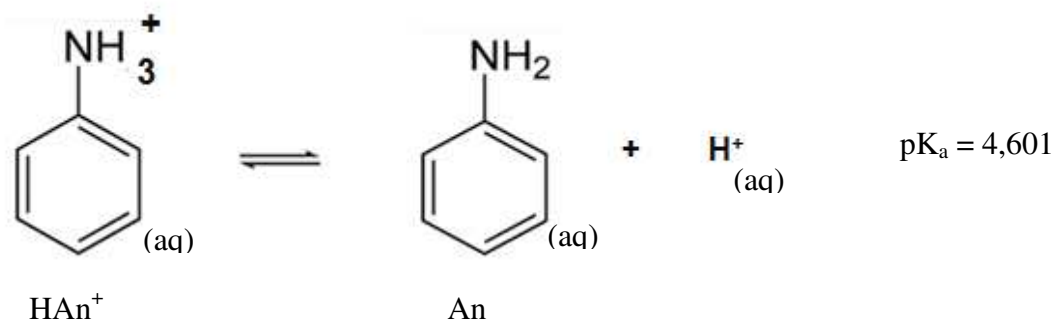


Figura 20. Dissolução em solução aquosa da anilina protonada.

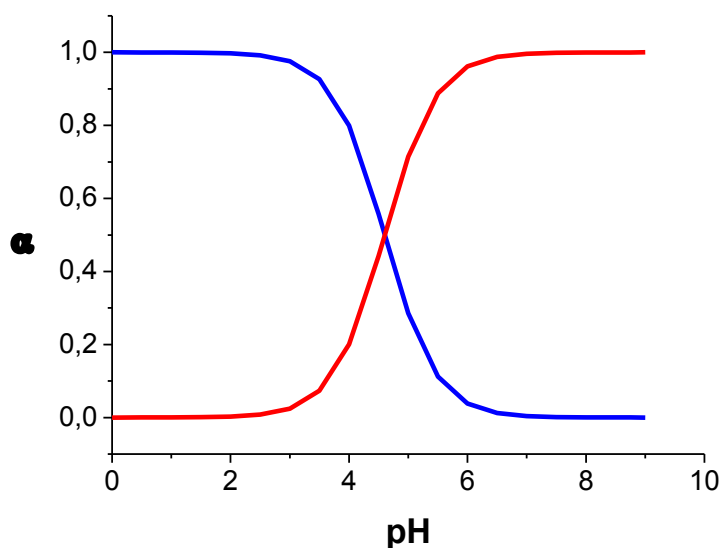


Figura 21. Gráfico de distribuição de espécies para a anilina protonada, sendo (—)  $\alpha_0$  e (—)  $\alpha_1$ .

A anilina e seus derivados são utilizados em grande escala como matéria – prima para várias aplicações industriais, incluindo a produção de uretanos, de produtos intermediários para herbicidas e outros pesticidas, corantes e pigmentos, resinas sintéticas, produtos farmacêuticos e na produção de aceleradores e antioxidantes para a indústria de borracha (CHEN, et. al., 2015; FERREIRA, et. al., 2015).

A anilina foi utilizada como composto modelo neste trabalho por possui um grupo amino protonável, cujo interesse é descrito no item 7 e por seu valor de  $pK_a$  ser conhecido na literatura, além das diversas importâncias relatadas anteriormente..

### **3. Objetivos**

#### **3.1 Objetivo Geral**

Avaliar a influência da força iônica na estimativa do  $pK_a$  do ácido gálico e da anilina protonada por voltametria

#### **3.2 Objetivos Específicos**

- Verificar a influência do pH no comportamento voltamétrico do ácido gálico e da anilina protonada.
- Estimar o  $pK_a$  dos compostos em duas condições de ajuste da força iônica da solução: A) pelo método tradicional para análises com fins analíticos em voltametria e B) por adição de eletrólito inerte, para manter a força iônica constante em um valor desejado.
- Comparar o comportamento ácido-base dos analitos com o comportamento voltamétrico obtido com a variação do pH da solução, através dos diagramas de distribuição de espécies relacionados com os gráficos de corrente de pico e potencial de pico *versus* pH.

### **4. Metodologia**

#### **4.1 Reagentes**

Todos os reagentes utilizados neste trabalho foram de grau analítico de pureza (P.A.) e não foram submetidos a nenhum processo posterior de purificação. O ácido

gálico de alto grau de pureza (97,5 – 102,5%), o cloridrato de anilina (> 99%) e o glicerol foram obtidos da Sigma-Aldrich®. O ácido fosfórico (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), ácido bórico (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>) e ácido acético (HAc) utilizados para o preparo do tampão Britton Robson (tampão BR) na presença de hidróxido de sódio (NaOH) usado para ajuste do pH do meio, o nitrato de sódio (NaNO<sub>3</sub>) utilizado como eletrólito inerte para ajuste da força iônica das soluções, e o ácido clorídrico (HCl) foram adquiridos da Vetec. Como padrões primários foram usados tetrahidroborato de potássio (Bórax), ftalato ácido de potássio (KHC<sub>8</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>) e indicador fenolftaleína, obtidos de RIEDEL-DE-HAENAG.

#### **4.1.1 Ajuste da força iônica da solução (condição A e B)**

A força iônica das soluções foi ajustada de duas formas, denominadas de condição A e B:

A) pelo método tradicional utilizado em voltametria para fins analíticos que consiste da adição de eletrólito inerte em concentração no mínimo 100 vezes maior que a do composto de interesse. Nesta condição, no presente trabalho, foi adicionado como eletrólito o nitrato de sódio (NaNO<sub>3</sub>) em massa adequada para que a concentração dele na solução final fosse de 0,4 mol L<sup>-1</sup>.

B) adicionando-se eletrólito na concentração necessária para manter a força iônica constante ( $I_{\text{final}} = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ) a fim de compensar o aparecimento de espécies iônicas com a variação do pH. A massa a ser adicionada, para cada pH estudado, foi previamente calculada conforme apresentado no ANEXO 1. Planilhas no programa Microsoft Excel versão 2007 foram montadas para tal finalidade, para os dois compostos estudados, similares às tabelas 4 e 5.

Tabela 4. Valores calculados da força iônica das soluções com ácido gálico ( $4,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ) em tampão BR ( $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ ) para cada pH estudado e da massa de  $\text{NaNO}_3$  utilizada para ajustar a força iônica para o valor desejado ( $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ).

pH	$I_{\text{calculada}} \text{ (mol L}^{-1}\text{)}$	$I_{\text{desejada}} \text{ (mol L}^{-1}\text{)}$	$I_{\text{(d-c)}} \text{ (mol L}^{-1}\text{)}$	massa $\text{NaNO}_3 \text{ (g)}$
2	0,021	0,500	0,479	1,0178
2,5	0,031	0,500	0,469	0,9959
3	0,038	0,500	0,462	0,9828
3,5	0,041	0,500	0,459	0,9744
4	0,047	0,500	0,453	0,9630
4,5	0,057	0,500	0,443	0,9420
5	0,069	0,500	0,431	0,9150
5,5	0,080	0,500	0,420	0,8934
6	0,087	0,500	0,413	0,8769
6,5	0,099	0,500	0,401	0,8530
7	0,118	0,500	0,382	0,8116
7,5	0,141	0,500	0,359	0,7634
8	0,157	0,500	0,343	0,7294
8,5	0,167	0,500	0,333	0,7073
8,75	0,172	0,500	0,328	0,6962
9	0,178	0,500	0,322	0,6835
9,5	0,192	0,500	0,308	0,6552
10	0,203	0,500	0,297	0,6316
10,5	0,210	0,500	0,290	0,6152

\* $I_{\text{calculada}}$ : força iônica da solução antes da adição do eletrólito inerte.

\*\* $I_{\text{desejada}}$ : força iônica da solução desejada.

\*\*\* $I_{\text{d-c}}$ : diferença entre a força iônica desejada e calculada.

\*\*\*\*massa de  $\text{NaNO}_3$ : massa de eletrólito a ser adicionada para ajustar a força iônica para  $I_{\text{desejada}}$ .

Tabela 5. Valores calculados da força iônica das soluções com anilina protonada ( $4,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ) em tampão BR ( $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ ) para cada pH estudado e da massa de  $\text{NaNO}_3$  utilizada para ajustar a força iônica para o valor desejado ( $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ).

pH	* $I_{\text{calculada}} \text{ (mol L}^{-1}\text{)}$	** $I_{\text{desejada}} \text{ (mol L}^{-1}\text{)}$	*** $I_{\text{(d-c)}} \text{ (mol L}^{-1}\text{)}$	****massa $\text{NaNO}_3 \text{ (g)}$
2	0,028	0,500	0,472	1,0029
2,5	0,035	0,500	0,465	0,9883
3	0,040	0,500	0,460	0,9776
3,5	0,043	0,500	0,457	0,9703
4	0,048	0,500	0,452	0,9599
4,5	0,061	0,500	0,439	0,9327
5	0,070	0,500	0,430	0,9142
5,5	0,080	0,500	0,420	0,8932
6	0,087	0,500	0,413	0,8768
6,5	0,099	0,500	0,401	0,8530
7	0,118	0,500	0,382	0,8116

#### **4.1.2 Padronização das soluções**

As soluções de ácidos usadas no preparo do tampão BR e a solução de NaOH, foram padronizadas com o intuito de ter uma maior exatidão da concentração das mesmas. Isto é necessário para que a contribuição de cada um desses componentes na força iônica da solução seja conhecida e assim possam ser adicionadas alíquotas calculadas de cada um no meio, de tal modo que a força iônica da solução seja ajustada para o valor desejado de ( $I_{\text{final}} = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ), condição B.

As metodologias empregadas nas padronizações do ácido acético, ácido fosfórico, ácido bórico e hidróxido de sódio foram segundo (MENDHAM, 2002).

#### **4.1.3 Preparo da solução tampão Britton – Robson (tampão BR)**

As soluções do tampão foram preparadas a partir de volumes adequados dos ácidos  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  e HAc para que todas estivessem na concentração final de  $0,04 \text{ mol L}^{-1}$  após a diluição da solução de análise para 25 mL, de acordo com Britton & Robson (BRITTON, 1952). Os volumes foram previamente calculados para que a contribuição de cada um deles na força iônica da solução fosse conhecida.

#### **4.1.4 Preparo das soluções empregadas no estudo da variação do pH nas condições A e B de ajuste da força iônica**

A metodologia empregada para o preparo dessas soluções consistiu em adicionar alíquotas adequadas das soluções de cada ácido que compõe o tampão BR e da solução de NaOH ( $8 \text{ mol L}^{-1}$ ), massas adequadas do eletrólite inerte ( $\text{NaNO}_3$ ) para ajuste da força iônica da solução e massa do analito (ácido gálico ou cloridrato de anilina) suficiente para que a concentração deste após a diluição da solução fosse de  $4,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ .

No estudo realizado pela condição A, a adição de NaOH foi realizado por gotejamento nas soluções estudadas até se obter o pH desejado para cada ponto analisado. A massa de  $\text{NaNO}_3$  adicionada era fixa para todos os valores de pH estudado, de tal forma que a concentração dele no meio fosse de  $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ , conforme mencionado no item 4.1.1.

Na condição B, alíquotas e massas previamente calculadas de NaOH e NaNO<sub>3</sub> respectivamente, foram adicionadas, ANEXO 1, para cada pH estudado mantendo a força iônica constante em 0,5 mol L<sup>-1</sup> pela adição de quantidade suficiente do eletrólito, conforme mencionado no item 4.1.1.

O pH das soluções foi medido antes e depois da diluição para observar se havia interferência brusca de aumento do pH com a diluição. A faixa de pH estudada foi de 2,0 à 10,5 para o ácido gálico e de 2,0 à 7,0 para a anilina protonada.

O preparo do branco foi similar ao preparo da solução com o analito, porém não o continha.

## 4.2 Instrumentação

As medidas voltamétricas foram realizadas em um potenciostato/galvanostato μAutolab Type III (Eco-Chemie, The Netherlands) interfaciado a um computador pelo software GPES (versão 4.9), utilizando uma célula eletroquímica de aproximadamente 50 mL com arranjo de três eletrodos, sendo um eletrodo de trabalho de carbono vítreo, um eletrodo auxiliar de platina e um eletrodo de Ag|AgCl,KCl (3,0 mol L<sup>-1</sup>) como referência (figura 22).

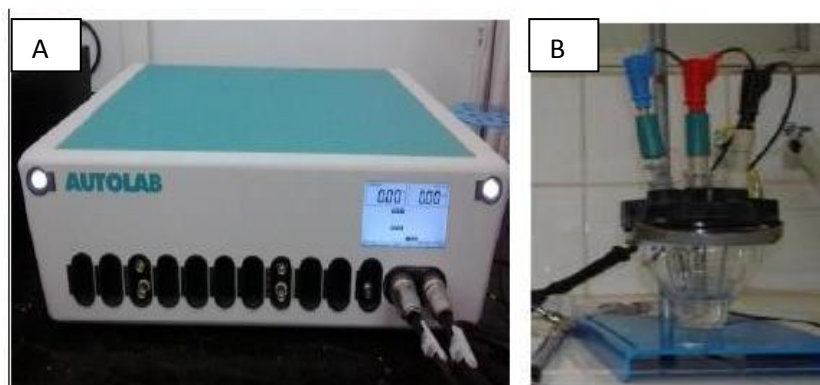


Figura 22. Potenciostato/galvanostato (A) e célula eletroquímica com arranjo de três eletrodos (B).

O polimento da superfície dos eletrodos foi realizado por 1 minuto antes de cada medida utilizando-se um feltro metalográfico, contendo uma suspensão de  $\alpha$ -alumina nas granulometrias de 0,3 e 0,05  $\mu\text{m}$ .

Todas as análises foram realizadas com no mínimo 3 replicatas, sendo que antes de todas foi feita a remoção do oxigênio dissolvido nas soluções pela passagem de gás

nitrogênio por 3 minutos antes da sua primeira utilização e por 1 minuto entre cada repetição das medidas. Este procedimento é fundamental em estudos em que o composto analisado reduz na faixa de potencial estudada, pois o  $O_{2(g)}$  é eletroativo na faixa catódica de potencial, o que leva a um aumento da corrente de fundo nesta faixa podendo mascarar a corrente faradáica gerada pela espécie eletroativa de interesse (ALEIXO, 2012; ALEIXO, et. al., 2012). Porém, apesar de nesse trabalho os compostos estudados sofrerem oxidação, notou-se que sem esse procedimento a intensidade de corrente de pico diminuía consideravelmente entre as replicatas e o potencial de pico deslocavam para regiões mais positivas de potencial, para os dois compostos analisados.

O pH das soluções, foi aferido com pHmetro METROHM modelo 827 p lab e eletrodo de vidro combinado previamente calibrado à 25 °C.

### **4.3 Parte Experimental**

#### **4.3.1 Caracterização eletroquímica do ácido gálico e da anilina protonada por voltametria cíclica (CV)**

Inicialmente foi realizado um estudo qualitativo por voltametria cíclica para averiguar a resposta eletroquímica do analito (ácido gálico e anilina protonada, separadamente) com o eletrodo de trabalho de carbono vítreo, utilizado durante todo o trabalho.

A utilização dessa técnica na caracterização eletroquímica do ácido gálico e da anilina protonada teve como intuito averiguar se estes analitos oxidam ou reduzem na superfície do eletrodo de trabalho, em quais potenciais ocorre e se o sistema é reversível ou irreversível.

As caracterizações do ácido gálico e da anilina protonada por CV foram realizadas separadamente em uma janela de potencial entre 2,0 V e - 2,0 V vs Ag|AgCl, KCl (3 mol L<sup>-1</sup>) a uma velocidade de varredura de 100 mV s<sup>-1</sup>, com soluções que continham apenas o analito (4,0 x 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup>) e o eletrólito (NaNO<sub>3</sub> 0,4 mol L<sup>-1</sup>). O pH das soluções analisadas foi ajustado para 6,50 no estudo com o ácido gálico e para 3,50 com a anilina protonada.

### 4.3.2 Análise preliminar por voltametria de pulso diferencial (DPV)

Observou-se através dos estudos por voltametria cíclica, realizados separadamente para os analitos, dois picos anódicos de oxidação do ácido gálico e da anilina protonada (itens 5.1 e 5.7). Para melhor visualizá-los, foram realizadas análises por voltametria de pulso diferencial das mesmas soluções em que foram realizadas as leituras por voltametria cíclica.

Os parâmetros voltamétricos utilizados no estudo por DPV da solução de ácido gálico como velocidade de varredura ( $v$ ), amplitude de pulso ( $A$ ) e tempo de pulso ( $t_p$ ), tabela 6, foram segundo ABBASI, et. al., 2011.

A janela de potencial usada na DPV foi de -1,4 à 2,2 vs Ag|AgCl, KCl ( $3,0 \text{ mol L}^{-1}$ ).

Tabela 6. Parâmetros da DPV para o estudo com a solução de ácido gálico.

Velocidade de varredura (mV/s)	Tempo de pulso (s)	Amplitude de pulso (mV)
60	50	60

No estudo por DPV com a solução de anilina protonada, os parâmetros utilizados encontram – se na tabela 7 e foram segundo (FULGÊNCIO, 2012; FULGÊNCIO, et.al., 2013).

A janela de potencial usada na DPV foi de 0 à 1,7 V vs Ag|AgCl, KCl ( $3 \text{ mol L}^{-1}$ ).

Tabela 7. Parâmetros da DPV para o estudo com a solução de anilina protonada.

Velocidade de varredura (mV/s)	Tempo de pulso (s)	Amplitude de pulso (mV)
20	0,005	175

### 4.3.3 Correção da linha de base

Para corrigir o efeito do deslocamento da linha de base dos voltamogramas obtidos com o eletrodo de carbono vítreo sem perda ou prejuízo dos dados eletroquímicos, todos os voltamogramas foram submetidos a um processo de correção da linha de base utilizando a ferramenta “*baseline correction*” no modo “*moving average*”, existente no software GPES, versão 4.9.

#### 4.4 Estudo da variação do pH

O estudo para averiguar o comportamento eletroquímico do ácido gálico e da anilina protonada com a variação do pH, foi realizado nas condições A e B de ajuste da força iônica das soluções, para verificar qual seria a mais adequada para estimar o  $pK_a$  destes compostos. Esta verificação foi realizada por meio de gráficos que relacionam corrente de pico anódica ( $I_p$ ) e potencial de pico anódico ( $E_p$ ) com a variação do pH, bem como a superposição destes aos diagramas de distribuição de espécies de cada analito.

Para o estudo com o ácido gálico, foram representados graficamente e sobrepostos, os voltamogramas obtidos pela condição A e B de ajuste da força iônica, com a técnica DPV, para cada pH estudado. O intuito deste procedimento foi de averiguar se o ajuste da força iônica teria proporcionado um aumento da intensidade da corrente de pico, o que evidenciaria um aumento da sensibilidade da técnica, e melhor resolução dos mesmos.

### 5. Resultados e Discussão

#### 5.1 Caracterização eletroquímica do ácido gálico por voltametria cíclica

Pode-se observar na figura 23 os voltamogramas cíclicos obtidos na ausência e na presença do ácido gálico ( $4,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ) em solução do eletrólito inerte  $\text{NaNO}_3$  ( $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ ).

O voltamograma cíclico para o ácido gálico exibiu um comportamento característico de processos quase reversíveis, apresentando dois picos de oxidação próximos a 0,591 V (Pico 1,  $E_{p1}$ ) e 0,942 V ( Pico 2,  $E_{p2}$ ) e dois picos de redução com intensidades de correntes significativamente menores em - 0,200 V e 0,501 V (Pico 1' e Pico 2', respectivamente).

O voltamograma do branco não apresentou pico de oxidação ou redução, indicando que o eletrólito não sofre processo redox na janela de potencial estudada, como já era esperado.

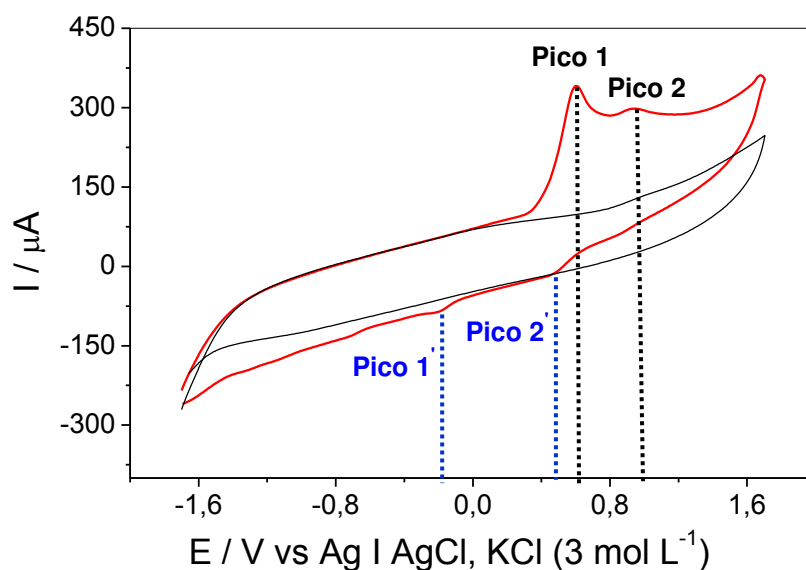


Figura 23. Voltametria cíclica na ausência (–) e na presença (–) do ácido gálico ( $4,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ) em solução de  $\text{NaNO}_3$  ( $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ ).

## 5.2 Estudo por DPV com a solução de ácido gálico

### 5.2.1 Análise preliminar

Este estudo foi realizado com o intuito de melhor visualizar os dois picos anódicos de oxidação do ácido gálico observados na caracterização eletroquímica deste analito por CV. As soluções utilizadas foram as mesmas do estudo anterior, ou seja, continha apenas o analito na concentração  $4,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  e o eletrólito de suporte  $\text{NaNO}_3$  ( $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ ).

Na figura 24 pode-se observar que os dois picos de oxidação do ácido gálico ( $E_{p1}$  e  $E_{p2}$ ) sofreram deslocamento para valores menos positivos de potencial ( $E_{p1}$  e  $E_{p2}$  próximos a  $0,518 \text{ V}$  e  $0,868 \text{ V}$ , respectivamente), indicando que a oxidação da espécie foi facilitada utilizando a técnica DPV.

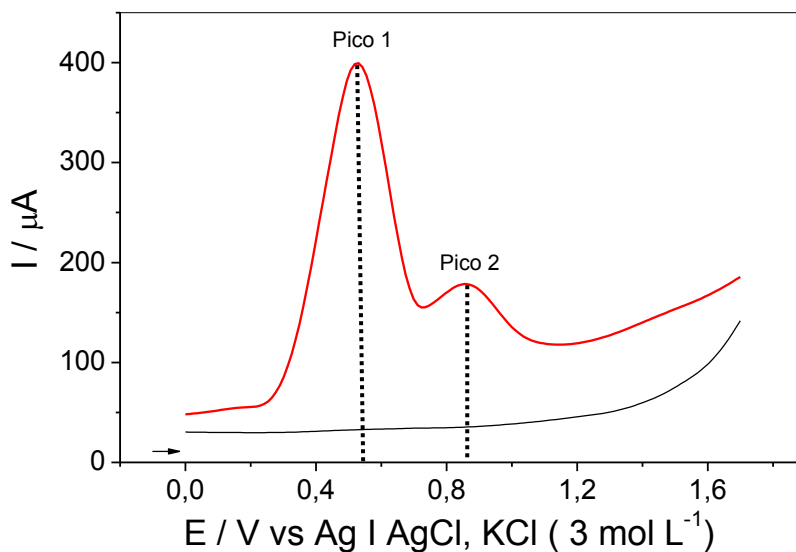


Figura 24. Análise preliminar por voltametria de pulso diferencial na ausência (-) e na presença (-) de ácido gálico ( $4,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ) em solução de  $\text{NaNO}_3$  ( $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ ).

### 5.3 Estudo da variação do pH

- pH entre 2,0 e 5,0

O estudo para averiguar o comportamento eletroquímico do ácido gálico com a variação do pH para posterior estimativa dos seus  $\text{pK}_{\text{as}}$ , foi realizado pela condição A e B de ajuste da força iônica, para verificar qual das duas condições era mais adequada para estimar este parâmetro.

Na figura 25 foram representados graficamente os voltamogramas do ácido gálico nas condições A e B de ajuste da força iônica, em que pode ser observado para esta faixa de pH, nas duas condições estudadas, a presença dos dois picos de oxidação do ácido gálico, identificados nas análises preliminares por CV e DPV. Além disso, nota-se que a condição B proporcionou um aumento da intensidade da corrente dos dois picos, o que evidencia um aumento da sensibilidade da técnica de DPV e melhor resolução dos mesmos. Este comportamento foi observado até pH 5,0. As possíveis explicações para esta observação será apresentado no item 5.5.

Não foram observadas nessa faixa de pH pico de oxidação ou redução na ausência do ácido gálico (branco).

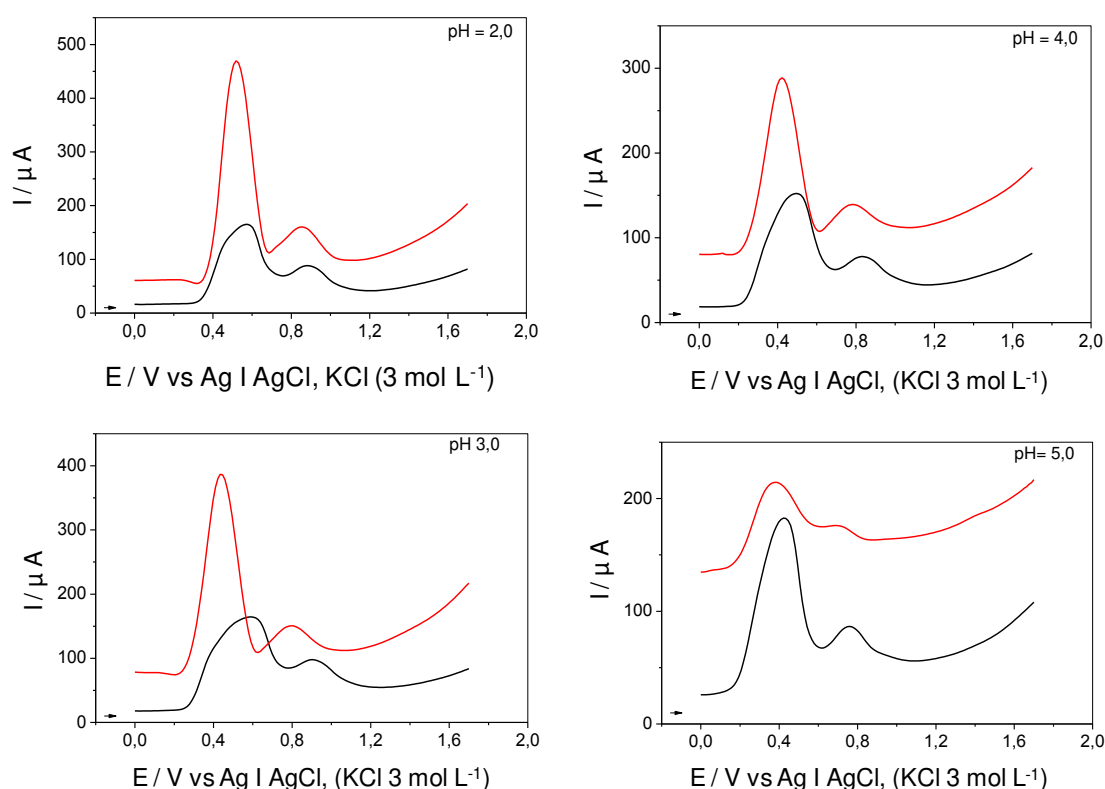


Figura 25. Estudo da variação do pH por voltametria de pulso diferencial das soluções de ácido gálico ( $4,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ) em tampão BR ( $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ ), (–) condição A e (–) B de ajuste da força iônica, entre os valores de pH de 2,0 à 5,0.

- pH entre 5,5 e 6,5

Na faixa de pH entre 5,5 e 6,5 novamente não foi observado pico de oxidação ou redução com a análise das soluções na ausência do ácido gálico (branco).

Para as soluções na presença do ácido gálico, os voltamogramas obtidos pela condição B de ajuste da força iônica novamente tiveram maior intensidade de corrente para os dois picos (figura 26). Mas, observa-se que os dois picos de oxidação começaram a se sobrepor em pH 5,5 e pela condição A em pH 7,0. Isso ocorreu porque a intensidade de corrente do pico  $E_{p1}$  diminuiu com a diminuição do pH, até não ser mais observado a partir de pH 7,0.

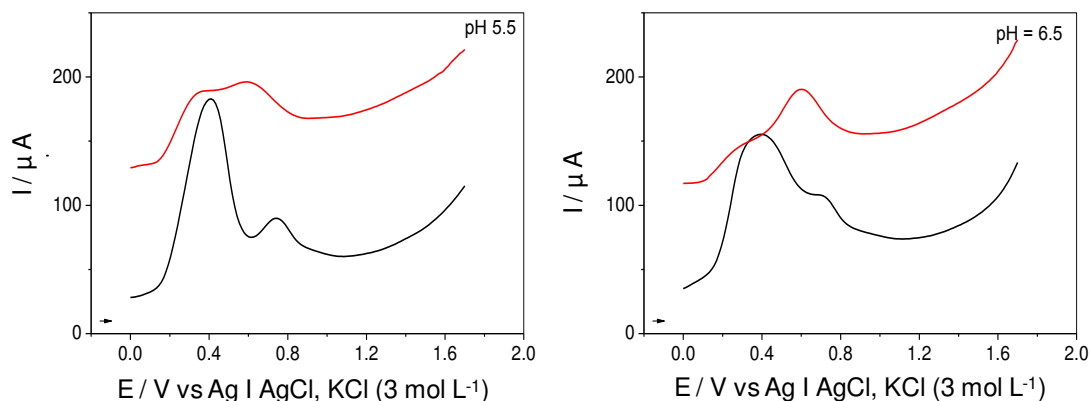


Figura 26. Estudo da variação do pH por voltametria de pulso diferencial das soluções de ácido gálico ( $4,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ) em tampão BR ( $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ ), (–) condição A e (–) B de ajuste da força iônica da solução, para os valores de pH de 5,5 e 6,5.

A partir de pH 5,5 a solução que estava sendo preparada para análise mudou de cor instantaneamente ao adicionar a massa de ácido gálico no meio, ficando com uma cor azul que se intensificou com as soluções preparadas em pH mais alcalino, o que evidencia a formação de uma espécie com comportamento diferente em solução. Estes fatos serão melhores discutidos no item 5.5.

- pH entre 7,0 e 10,5

Como mencionado anteriormente, a partir de pH 7,0 não foi mais observado o pico 1 ( $E_{p1}$ ) para os estudos realizados pela condição B de ajuste da força iônica, fato que também ocorreu para a condição A, porém em pH 8,0 (figura 27).

Nessa faixa de pH os voltamogramas obtidos com o ajuste da força iônica também obtiveram melhor resolução e maior intensidade de corrente para o pico  $E_{p2}$ .

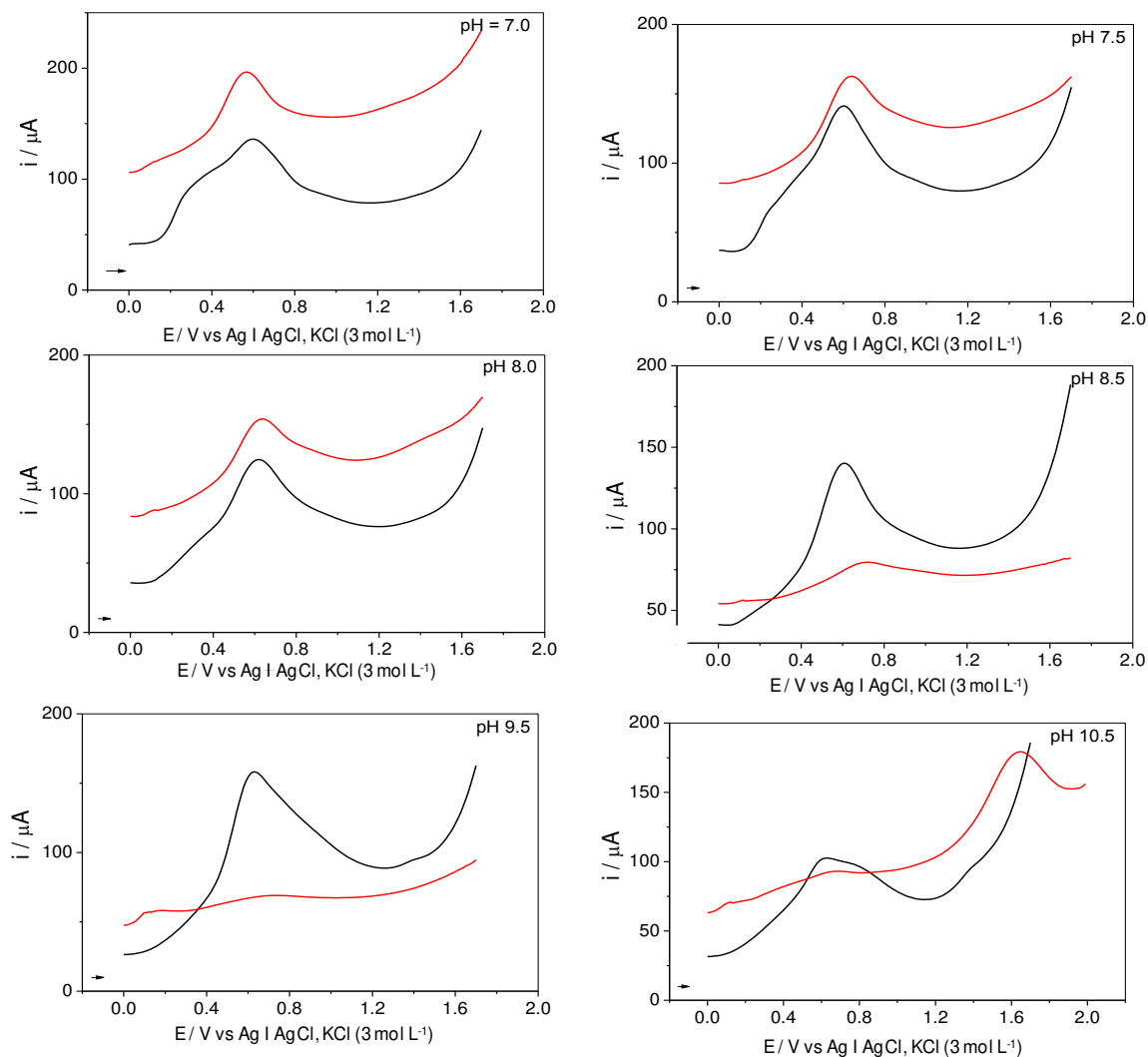


Figura 27. Estudo da variação do pH por voltametria de pulso diferencial das soluções de ácido gálico ( $4,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ) em tampão BR ( $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ ), (—) condição A e (—) B de ajuste da força iônica da solução, entre os valores de pH de 7,0 à 10,5.

Para pH a partir de 8,5 o voltamograma do branco apresentou pico de oxidação na janela de potencial estudada, em torno de 1,6 V, porém este não coincide com o potencial de oxidação do analito. Com os voltamogramas obtidos na presença do analito pela condição B de ajuste da força iônica, foi observado um terceiro pico de oxidação de pequena intensidade em 0,104 V (figura 27). Este fato não foi observado nos voltamogramas obtidos pela condição A.

Na figura 28 são apresentados os voltamogramas obtidos para o estudo do comportamento voltamétrico do ácido gálico com a variação do pH pela condição B de ajuste da força iônica em toda faixa de pH estudada. De uma forma geral, pode-se observar uma diminuição na intensidade de corrente do pico anódico 1 ( $I_{p1}$ ) com o

aumento do pH e deslocamento dos valores dos potenciais de pico 1 ( $E_{p1}$ ) para regiões menos positivas. O pico anódico  $E_{p2}$  não apresentou uma tendência, como será discutido no item 5.4.

Um gráfico similar, para o estudo pela condição A de ajuste da força iônica não foi mostrado por não ter sido possível obter uma informação relevante sobre ele.

Como os resultados do estudo da variação do pH pela condição B foram mais satisfatórios do que os do estudo pela condição A, somente esse estudo será discutido adiante.

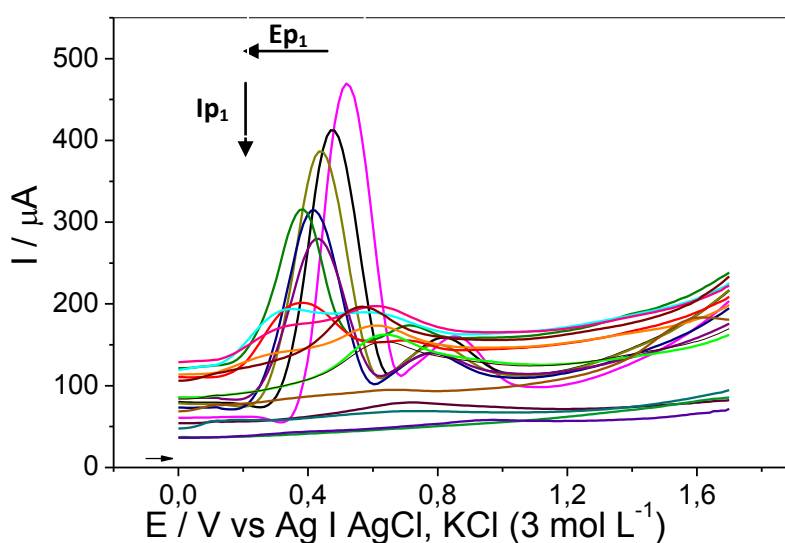


Figura 28. Voltamogramas de pulso diferencial com solução de ácido gálico ( $4,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ) em tampão BR ( $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ ) pela condição B de ajuste da força iônica com  $\text{NaNO}_3$ , em pH: (–) 2,0; (–) 2,5; (–) 3,0; (–) 3,5; (–) 4,0; (–) 4,5; (–) 5,0; (–) 5,5; (–) 6,0; (–) 6,5; (–) 7,0; (–) 7,5; (–) 8,0; (–) 8,5; (–) 9,0; (–) 9,5; (–) 10,0; (–) 10,5.

#### 5.4 Influência da variação de pH nos potenciais de picos de oxidação do ácido gálico

O comportamento dos potenciais de pico anódico  $E_{p1}$ ,  $E_{p2}$  e  $E_{p3}$ , observado no estudo com a variação do pH pela condição B de ajuste da força iônica da solução, com o ácido gálico, é apresentado na figura 29.

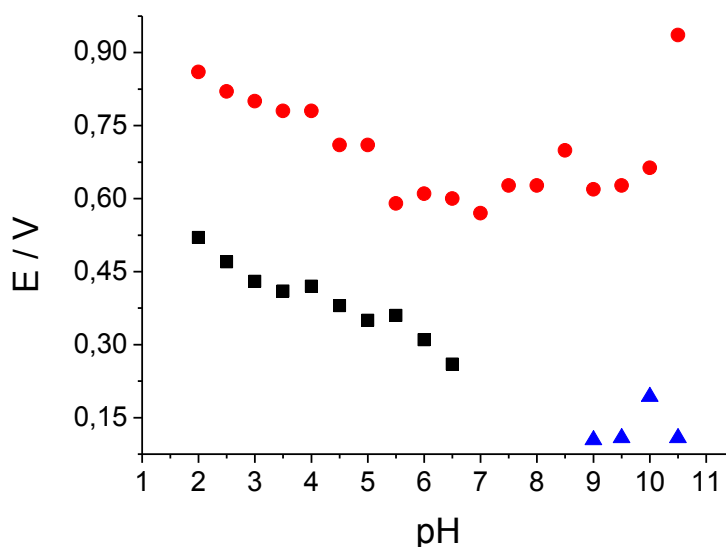


Figura 29. Valores de potencial de pico de oxidação do ácido gálico ( $4,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ) obtidos para o pico  $E_{p1}$  (▪),  $E_{p2}$  (●) e  $E_{p3}$  (▲), através do estudo da variação do pH pela condição B de ajuste da força iônica em tampão BR (faixa de pH : 2,0 à 10,5) por DPV .

Neste gráfico pode-se observar de forma mais clara que os valores de potencial pico de oxidação  $E_{p1}$  do ácido gálico deslocaram para regiões menos positivas com o aumento do pH, como mencionado no item 5.3, isto indica que a oxidação desse analito foi favorecida ao elevar o pH do meio.

Para os valores obtidos com o potencial de pico de oxidação  $E_{p2}$  não foram observados uma tendência geral, pois em certas faixas de pH houve deslocamento do potencial de pico para regiões menos positivas e outras para regiões mais positivas.

Para o terceiro pico de oxidação que aparece a partir de pH 8,5 não foi possível inferir algo sobre ele.

Foi realizado uma tentativa de se estimar o  $pK_{a1}$  e  $pK_{a2}$  do ácido gálico, a partir dos valores obtidos com o potencial de pico de oxidação  $E_{p1}$  e  $E_{p2}$ . Para isto o gráfico anterior foi separado para conter valores de  $E_{p1}$  e  $E_{p2}$  individualmente e observar o seu deslocamento com o pH.

Na figura 30 pode ser observado a relação entre  $E_{p1}$  e pH, em que nota-se a existência de três regiões lineares, porém nenhuma se interceptam, não sendo possível portanto estimar o  $pK_{a1}$  do ácido gálico como proposto por no item (2.3.3.5).

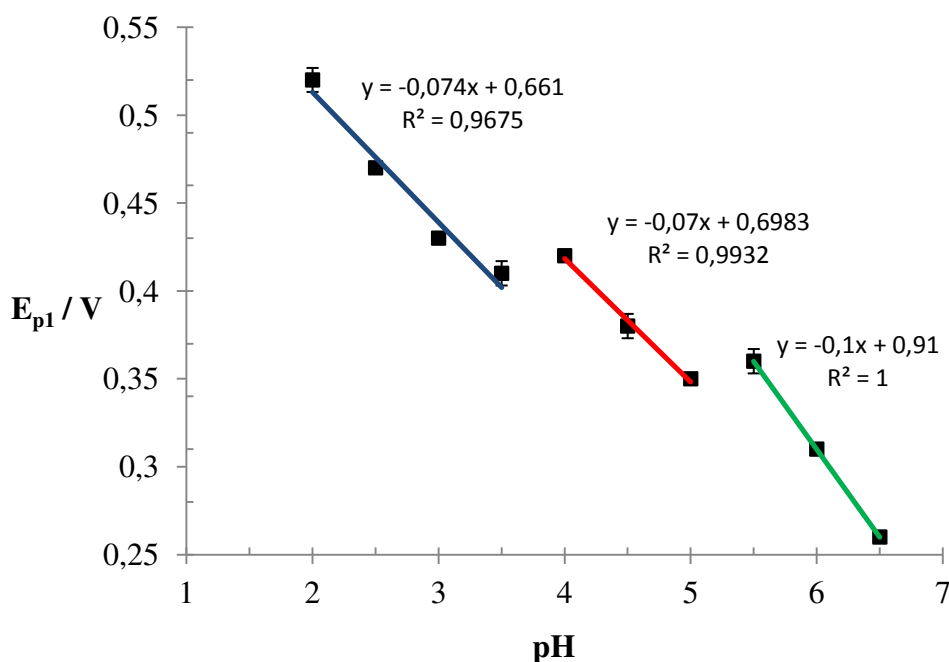


Figura 30. Valores médio dos potenciais de pico ( $E_{p1}$ ) obtidos com o estudo da variação do pH para solução de ácido gálico ( $4,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ) em tampão BR ( $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ ), por DPV.

A partir da relação gráfica entre  $E_{p2}$  e pH também foi realizado uma tentativa de estimar o  $pK_{a1}$  ou  $pK_{a2}$  do ácido gálico, apresentado na figura 31, em que pode ser observado duas regiões lineares, com coeficientes angulares diferentes ( $-0,0776 \text{ V/pH}$  e  $0,0073 \text{ V/pH}$ ) que se interceptam em pH 5,46, indicando que a razão entre o número de prótons e elétrons transferidos no sistema é alterado em uma região próxima ao valor de  $pK_{a1}$  deste composto ( $pK_{a1} = 4,50$ ) (item 2.3.3.5). Este ponto foi calculado considerando-se a igualdade entre as equações das duas retas. O erro referente a essa tentativa foi de 21,33% calculado pela equação 34.

$$E_{\%} = \frac{|pK_{\text{encontrado}} - pK_{\text{tabelado}}|}{pK_{\text{tabelado}}} \times 100 \quad (\text{Equação 34})$$

$$E_{\%} = \frac{|5,46 - 4,50|}{4,50} \times 100 \quad E_{\%} = 21,33$$

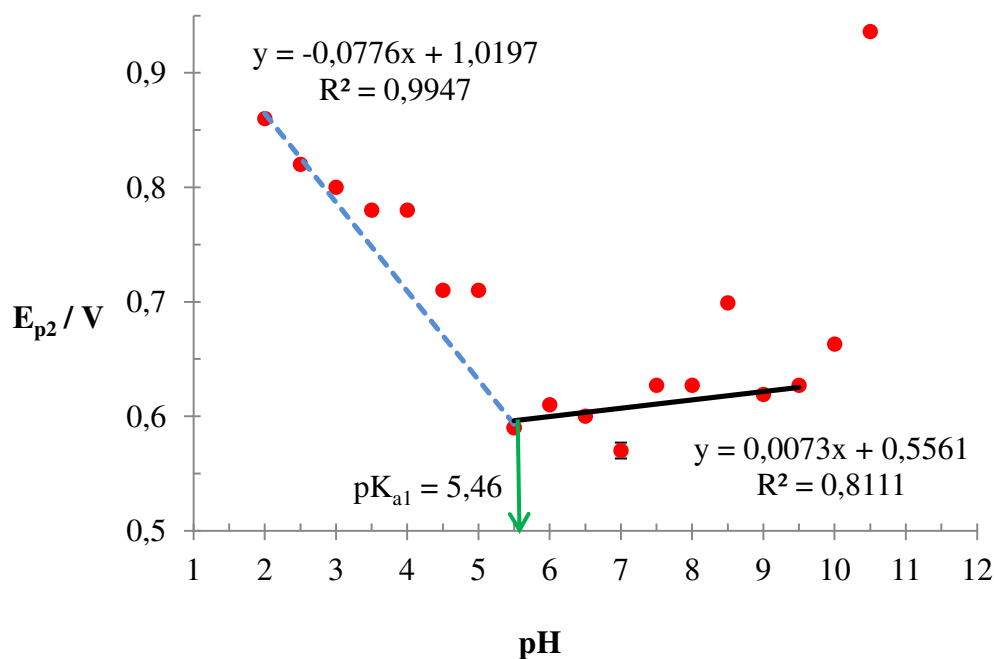


Figura 31. Valores médio dos potenciais de pico ( $E_{p2}$ ) obtidos com o estudo da variação do pH para solução de ácido gálico ( $4,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ) em tampão BR ( $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ ), por DPV.

O alto valor de erro obtido na estimativa do  $pK_{a1}$  do ácido gálico a partir dos dados do potencial do pico 2 ( $E_{p2}$ ), também a torna inadequada. Como se pode observar na figura 31, os valores de potencial de pico oscilam muito, o que contribui para o alto erro obtido. Este fato pode ser característico do sistema, devido aos desvios entre as replicatas serem baixos e se tratar de um sistema poliprótico, portanto complexo, pois há em solução além dos produtos das desprotonações do ácido gálico, produtos de oxidação das espécies desprotonadas. Além disso, outra fonte de erro pode ter sido a temperatura, que não foi mantida constante durante todo o experimento, visto que essa influência o valor da constante de acidez ( $pK_a$ ) (item 2.2 ).

Sendo assim, optou-se por investigar a influência da força iônica na estimativa do  $pK_a$ , em um sistema que continha um ácido monoprótico, em que neste trabalho foi utilizado a anilina protonada, cujos resultados serão apresentados a partir do item 5.7.

A tentativa de estimar o  $pK_{a2}$  a partir dos valores obtidos com o potencial de pico 3 não foi possível, por não ser observado duas regiões lineares que se interceptam, como pode ser evidenciado pela figura 29, apresentada anteriormente.

## 5.5 Influência da variação do pH nas correntes de pico obtidas a partir da oxidação do ácido gálico e sua relação com o diagrama de distribuição de espécies desse analito

Como não foi possível estimar o  $pK_{a1}$  do ácido gálico a partir dos valores do deslocamento do potencial de pico de oxidação do pico 1 ( $E_{p1}$ ) com o pH, e a tentativa a partir do pico 2 ( $E_{p2}$ ) também tornou-se inviável, optou-se por analisar os resultados obtidos com as correntes de pico anódica, neste estudo. Estas foram analisadas juntamente com o gráfico de distribuição de espécies do ácido gálico, para inferir sobre a relação entre a fração da espécie disponível em solução de acordo com a variação do pH estudado e o comportamento eletroquímico observado.

As correntes de pico  $I_{p1}$ ,  $I_{p2}$  e  $I_{p3}$  serão vistas separadamente com os diagramas de distribuição de espécies, por motivo de maior clareza de análise.

A partir da figura 32, pode-se notar que abaixo do valor de pH igual ao  $pK_{a1}$  do ácido gálico ( $pH < 4,50$ ) a corrente do pico 1 ( $I_{p1}$ ) diminui com o aumento do pH, e pelo diagrama de distribuição de espécies observa-se que a fração da espécie mais protonada em solução ( $H_2G$ ) também diminui, comportamento descrito pela curva de  $\alpha_0$ , devido ao equilíbrio ácido base estar se deslocando no sentido da primeira desprotonação deste analito. Estes fatos indicam que o pico 1 tem maior contribuição da oxidação da espécie  $H_2G$  e portanto que a diminuição da corrente  $I_{p1}$  é provocada pela diminuição da concentração dessa espécie em solução.

Além disso, o valor de  $I_{p1}$  vai à zero a partir de pH 8,0, assim como o gráfico de  $\alpha_0$  que tende à zero, ou seja, o comportamento da corrente do pico 1 acompanha a tendência observada para o gráfico de  $\alpha_0$ , o que reforça a conclusão anterior.

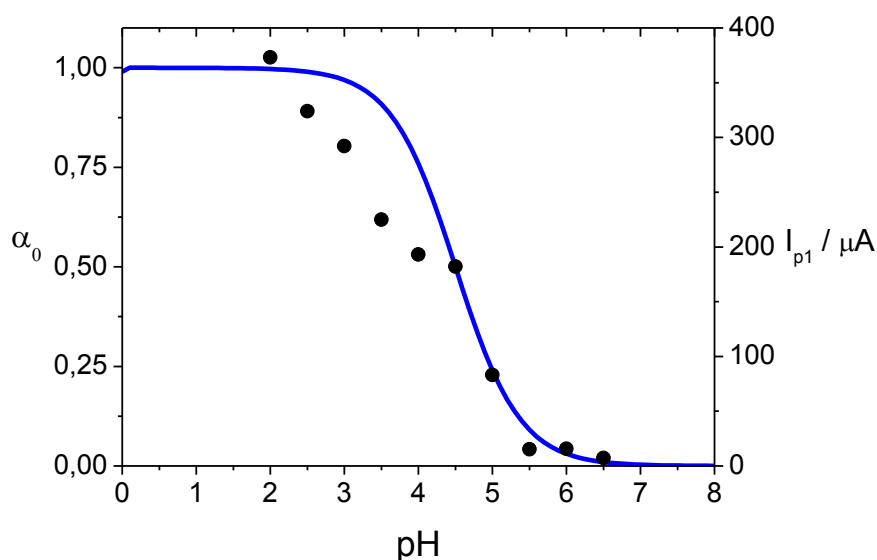


Figura 32. Relação entre o (—) diagrama de distribuição de espécies ( $\alpha_0$ ) para o ácido gálico e (●) correntes de pico  $I_{p1}$  obtidos na análise por DPV no estudo da variação do pH.

Na faixa de pH próximo a faixa entre o  $pK_{a1}$  e o  $pK_{a2}$  do ácido gálico ( $5,0 < \text{pH} < 10,0$ ) o gráfico da corrente do pico 2 ( $I_{p2}$ ) segue o comportamento do gráfico de distribuição de espécies para o  $\alpha_1$ , que descreve a segunda desprotonação do ácido gálico, (figura 32). Isto indica que o pico 2 tem maior contribuição da oxidação da espécie produto da segunda desprotonação do ácido gálico ( $\text{HG}^-$ ) em solução.

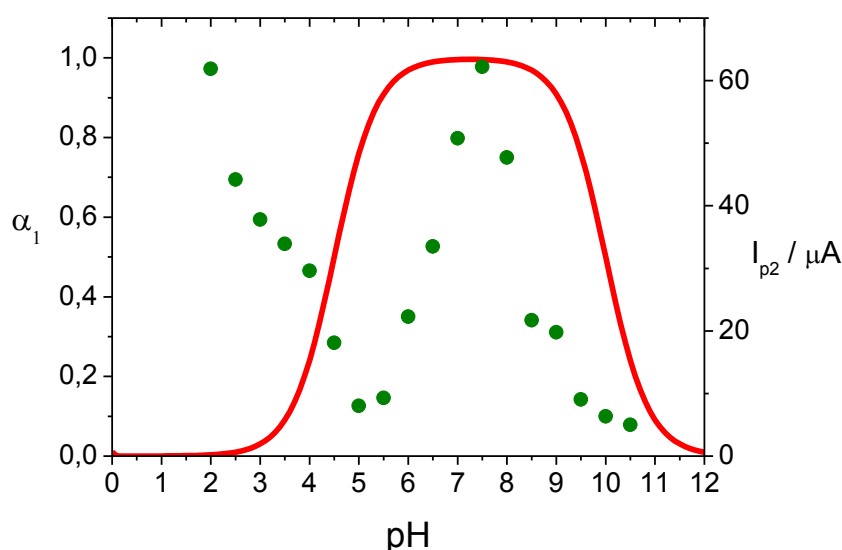


Figura 33. Relação entre o (—) diagrama de distribuição de espécies ( $\alpha_1$ ) para o ácido gálico e (■) correntes de pico  $I_{p2}$  obtidos na análise por DPV no estudo da variação do pH.

Os valores de corrente de pico observados para o pico 2 em regiões de pH menor que 5,0, cujo comportamento em função do pH é diferente do observado com a curva de  $\alpha_1$ , pode ser justificado por nessa faixa de pH ainda haver frações significativas da espécie mais protonada, como evidenciado pela curva de  $\alpha_0$ . Dessa forma pode-se concluir que abaixo desse pH a presença de  $H_2G$  em solução interfere na oxidação de  $HG^-$  resultando em valores de corrente cujo comportamento se difere da curva  $\alpha_1$  do diagrama de distribuição de espécies. Além disso, percebe-se que  $I_{p2}$  diminui até pH 5,0 seguindo a tendência descrita pela fração da espécie  $H_2G$  em solução ( $\alpha_0$ ) com o aumento do pH, reforçando a contribuição de  $H_2G$  no valor dessa corrente de pico ( $I_{p2}$ ) abaixo de pH 5,0.

Sobre a corrente obtida com o pico 3 ( $I_{p3}$ ), nada pôde ser inferido, por não ter apresentado nenhuma relação com o gráfico de distribuição de espécies para a espécie produto da segunda desprotonação do ácido gálico ( $G^{2-}$ ) ( $\alpha_2$ ) (figura 34).

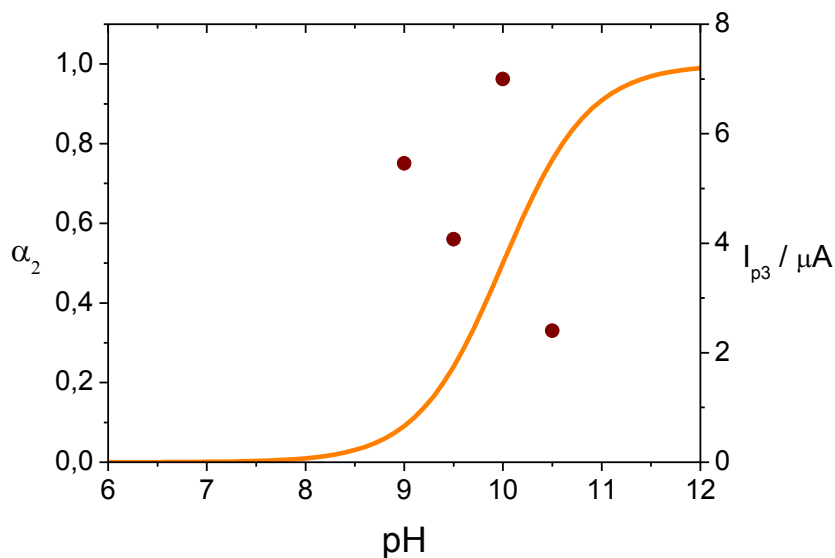


Figura 34. Relação entre o (—) diagrama de distribuição de espécies ( $\alpha_3$ ) para o ácido gálico e (●) correntes de pico  $I_{p2}$  obtidos na análise por DPV no estudo da variação do pH.

## 5.6 Estimativa do $pK_{a1}$ do ácido gálico a partir dos valores de corrente de pico ( $I_p$ )

A tentativa de estimar o  $pK_{a1}$  do ácido gálico foi obtida a partir da primeira derivada do gráfico de corrente ( $I_{p1}$ ) *versus* pH (figura 35), obtendo-se um ponto de máximo em que o  $pH = pK_{a1}$  do ácido gálico (item 2.3.3.6) como pode ser observado na figura 36. O valor obtido foi de 4,01 e o valor encontrado na literatura é 4,50. A metodologia apresentou um erro padrão relativo de 10,88%, calculado pela equação 34.

Apesar de o erro ter sido menor do que o obtido a partir da tentativa de estimar o  $pK_{a1}$  através dos valores de potencial do pico 2 (item 5.4), este valor ainda é alto, o que torna esta estimativa também inadequada.

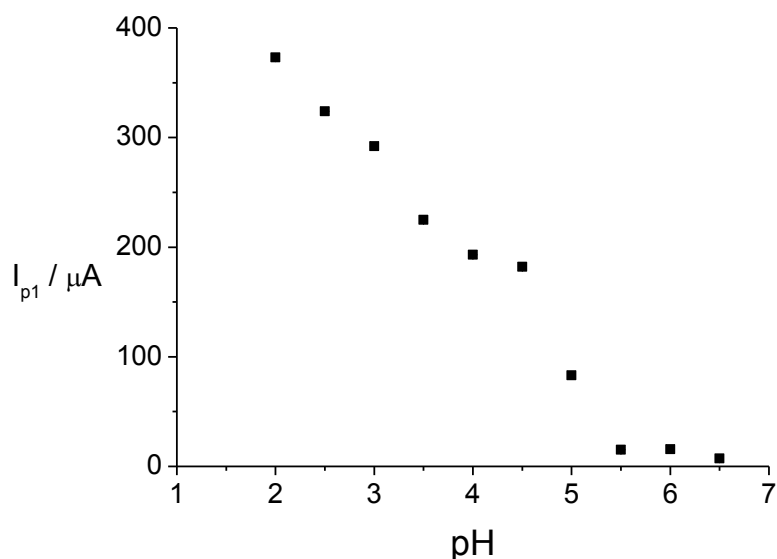


Figura 35. Média das correntes de pico obtidos ( $I_{p1}$ ) com o estudo da variação do pH para o ácido gálico ( $4,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ) por DPV para o Pico 1.

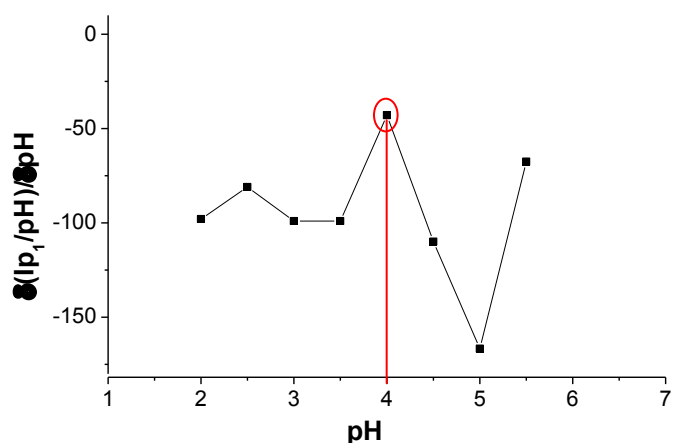


Figura 36. Curva da primeira derivada ( $\delta(I_{p1}/pH)/\delta pH$  *versus* pH) para o pico 1.

Não foi possível estimar o  $pK_{a2}$  do ácido gálico a partir dos valores de corrente pico  $I_{p2}$ .

### 5.7 Caracterização eletroquímica da anilina protonada por voltametria cíclica

O estudo qualitativo por voltametria cíclica foi realizado para averiguar a resposta eletroquímica da anilina protonada com a utilização do eletrodo de trabalho de carbono vítreo.

Pode-se observar na figura 37 os voltamogramas cíclicos obtidos na ausência e na presença de anilina protonada ( $4,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ) em solução do eletrólito inerte  $\text{NaNO}_3$  ( $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ ).

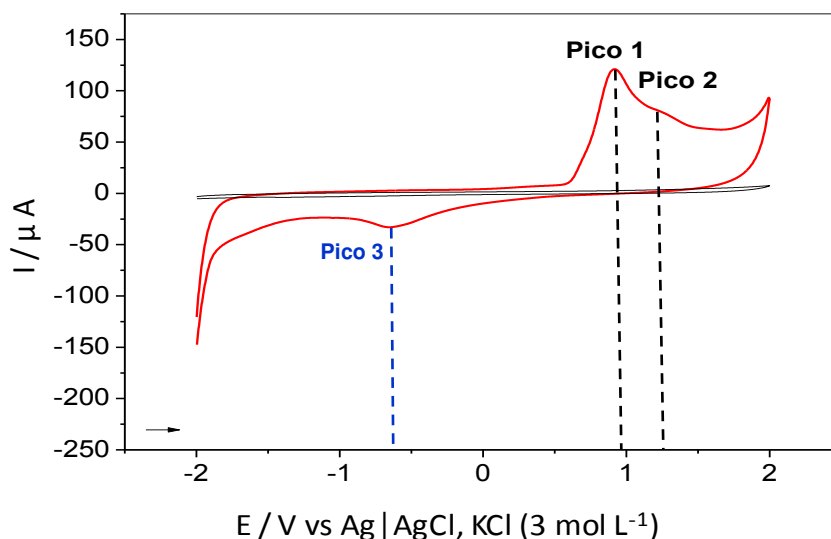


Figura 37. Voltametria cíclica na presença (-) e na ausência (-) da anilina protonada ( $4,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ) em solução de  $\text{NaNO}_3$  ( $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ ),  $\text{pH} = 3,50$ .

O voltamograma cíclico para a anilina exibiu um comportamento não reversível, apresentando dois picos de oxidação em 0,900 V (Pico 1,  $E_{p1}$ ) e 1,154 V (Pico 2,  $E_{p2}$ ) de menor intensidade que  $E_{p1}$  e um pico de redução com intensidade de corrente também menor que  $E_{p1}$  em - 0,635 V (pico 3).

O voltamograma do branco não apresentou pico de oxidação ou redução, indicando que o eletrólito não sofre processo redox na janela de potencial estudada, como já era esperado.

## 5.8 Estudo por voltametria de pulso diferencial com a solução de anilina protonada

### 5.8.1 Análise preliminar

O estudo por DPV foi realizado inicialmente para visualizar com maior clareza os dois picos anódicos de oxidação da anilina protonada, observados na caracterização eletroquímica deste analito por CV. As soluções utilizadas foram as mesmas do estudo anterior.

Na figura 38 pode-se observar que os picos 1 e 2 de oxidação da anilina protonada sofreram deslocamento de potencial para valores menos positivos (valores médios de  $E_{p1}$  e  $E_{p2}$  próximos a 1,154 V e 1,245V, respectivamente), quando comparados com os obtidos pelo estudo por CV, indicando que a oxidação da espécie foi facilitada utilizando a técnica DPV.

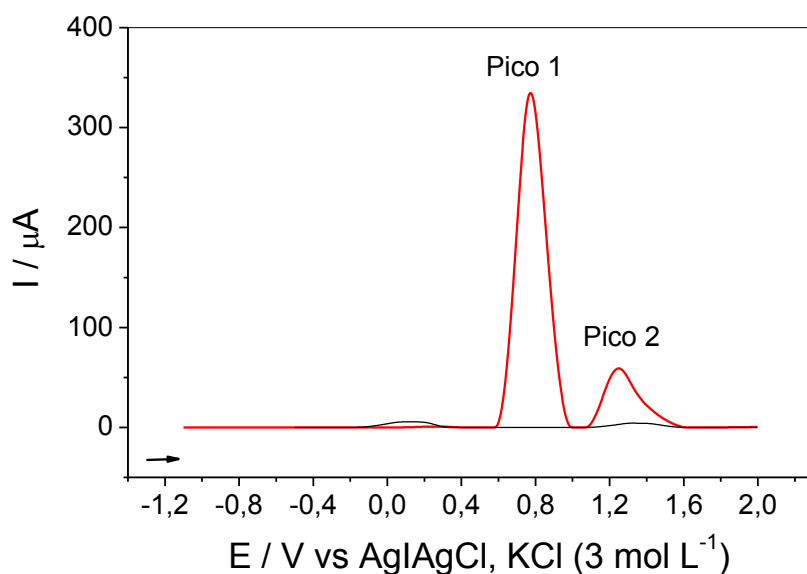


Figura 38. Voltametria de pulso diferencial na presença (—) e na ausência (—) de anilina protonada ( $4,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ) em solução de  $\text{NaNO}_3$   $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ .

### 5.9 Estudo da variação do pH nas condições A e B de ajuste da força iônica com a solução de anilina protonada

Este estudo foi realizado na faixa de pH de 2,0 à 7,0, com soluções de anilina protonada ( $4,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ) em tampão BR, na condição A e B de ajuste da força iônica da solução.

O estudo teve como objetivo averiguar o comportamento eletroquímico da anilina protonada, com a variação do pH para posterior estimativa do seu  $pK_a$ . As duas condições foram avaliadas, para verificar experimentalmente qual seria mais adequada para estimar o  $pK_a$ .

Na figura 39, são apresentados os voltamogramas obtidos nos estudos realizados na condição A e B de ajuste da força iônica para este analito. De forma geral, foi observado que o potencial de pico anódico ( $E_{p1}$ ) deslocou para regiões menos positivas nas duas condições, com o aumento do pH. O comportamento de  $E_{p2}$ , e das correntes de pico anódica para o pico 1 ( $I_{p1}$ ) e para o pico 2 ( $I_{p2}$ ) serão descritas a seguir.

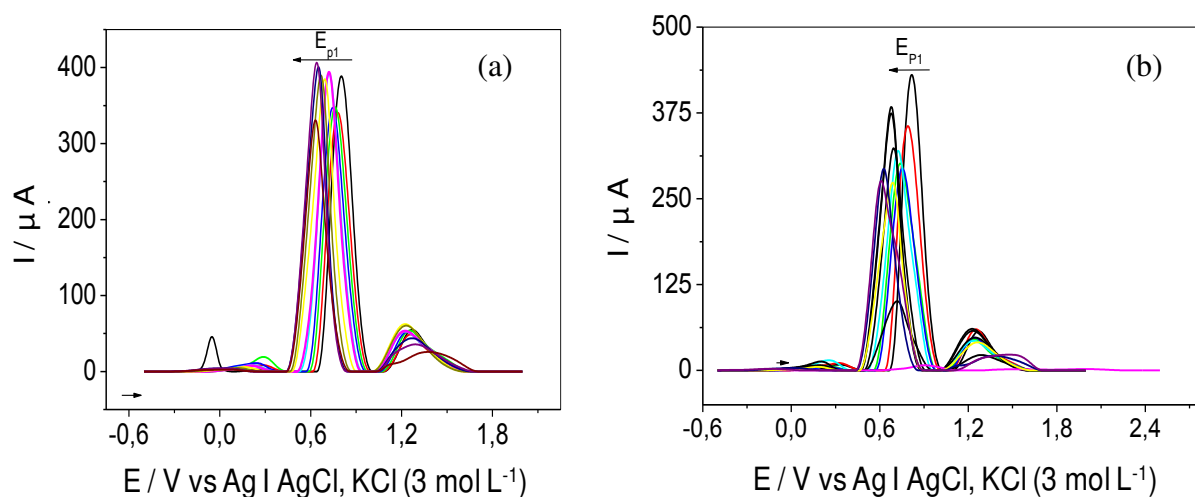


Figura 39. Voltamogramas de pulso diferencial com solução de anilina protonada ( $4,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ) em tampão BR ( $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ ) nas condições A (a) e B (b) de ajuste da força iônica para  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  com  $\text{NaNO}_3$ , em pH: (—) 2,0; (—) 2,5; (—) 3,0; (—) 3,5; (—) 4,0; (—) 4,5; (—) 5,0; (—) 5,5; (—) 6,0; (—) 6,5; (—) 7,0.

## 5.10 Influência da variação de pH nos potenciais de picos da anilina protonada e estimativa do seu valor de $pK_a$

Pode-se observar de forma mais clara, a partir da figura 40, o deslocamento para regiões menos positiva, do potencial de pico de oxidação 1 ( $E_{p1}$ ) da anilina protonada com o aumento do pH, na condição A e B. Isto indica que a oxidação desse analito foi favorecida ao elevar o pH do meio nas duas condições.

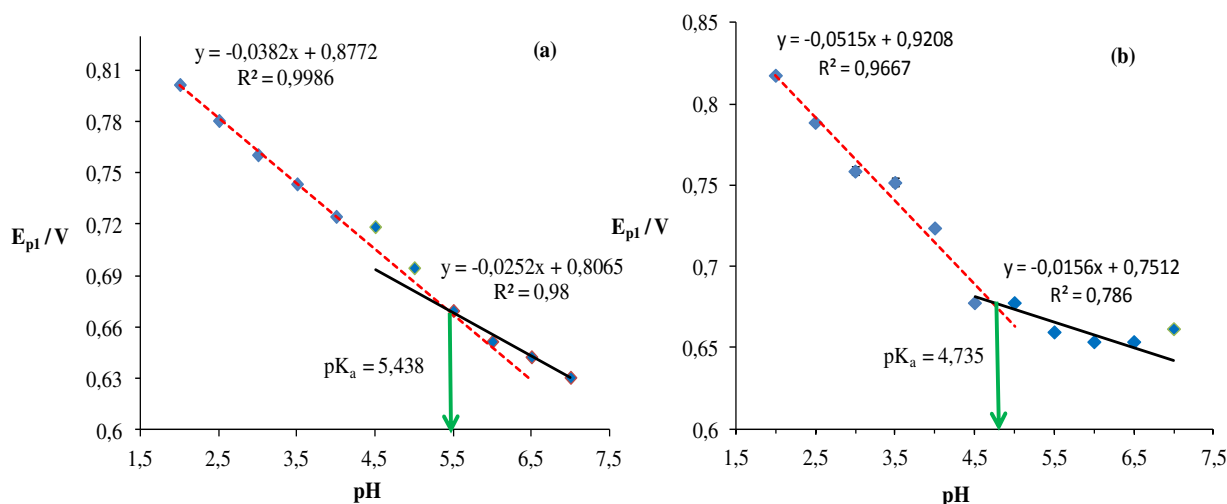


Figura 40. Relação entre deslocamento do potencial de pico anódico 1 ( $E_{p1}$ ) com a variação do pH, na presença de anilina protonada ( $4,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ) em tampão BR ( $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ ) nas condições A (a) e B (b) de ajuste da força iônica da solução.

Foi possível estimar diretamente do gráfico (figura 40) o  $pK_a$  da anilina protonada nas duas condições de ajuste da força iônica da solução ( condições A e B), com os valores obtidos com o potencial de pico de oxidação 1 ( $E_{p1}$ ). Nas duas condições, há duas regiões lineares (item 2.3.3.5) que se interceptam em um determinado ponto, sendo este obtido pela igualdade da equação das duas retas, cujos cálculos foram realizados separadamente para cada condição.

No estudo pela condição A (a) observa-se duas regiões lineares com coeficientes angulares diferentes ( $-0,0382 \text{ V/pH}$  e  $-0,0252 \text{ V/pH}$ ) que se interceptam em um determinado ponto, indicando que em regiões próximas ao  $pK_a$  do analito a relação entre número de prótons e elétrons transferidos é alterado. Dessa forma o  $pK_a$  pode ser estimado encontrando-se o valor de 5,438, apresentando um erro de 18,192 % em relação ao encontrado na literatura 4,601 (item 2.5), calculado pela equação 34.

De forma similar, o  $pK_a$  da anilina protonada foi estimado pela condição B, encontrando-se o valor de 4,735, apresentando erro de 2,912 %.

Para os valores obtidos com o potencial de pico de oxidação 2 ( $E_{p2}$ ) foi observado um deslocamento de potencial para regiões menos positivas até pH próximo a 4,5 e um deslocamento para regiões mais positivas para pH maior que 4,5, até o último pH estudado, pH 7,0 nas condições A e B (figura 41). Dessa forma pode-se inferir que até regiões de pH próximas ao  $pK_a$  da anilina protonada, o aumento do pH favorece a oxidação da espécie mais protonada, e em regiões de pH maior que seu  $pK_a$  a oxidação é dificultada, a explicação deste fato será discutida nos itens 5.11 e 5.12.

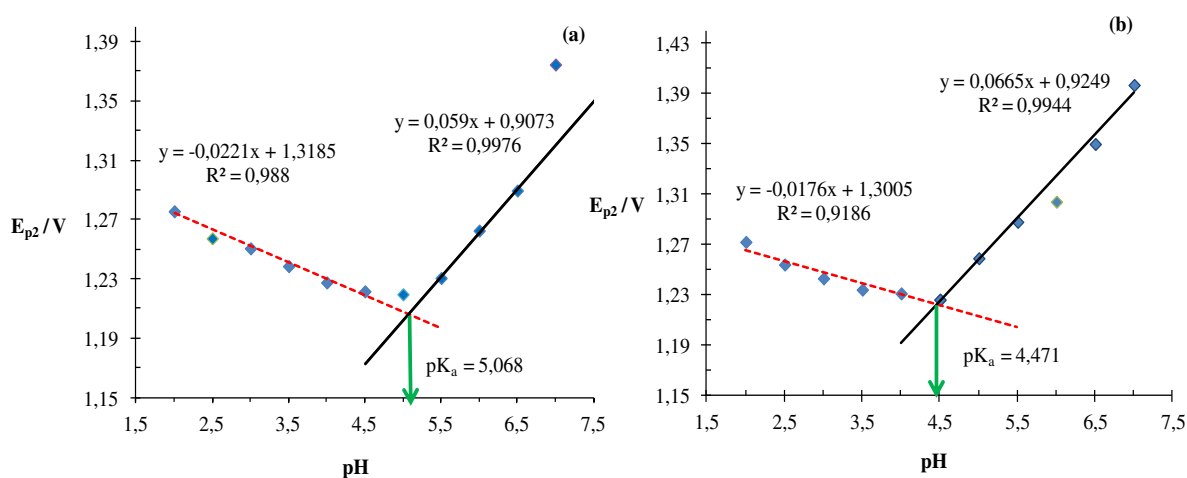


Figura 41. Relação entre deslocamento do potencial de pico anódico 2 ( $E_{p2}$ ) com a variação do pH para solução de anilina protonada ( $4,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ) em tampão BR ( $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ ) na condição A (a) e B (b) de ajuste da força iônica da solução.

Foi possível estimar o  $pK_a$  da anilina protonada diretamente dos gráfico (a e b), que relaciona o deslocamento do potencial do pico 2 com a variação do pH nos estudos pelas condições A e B de ajuste da força iônica, através do ponto onde as duas regiões lineares se interceptam conforme descrito no item (2.3.3.5).

Pela condição A as duas retas com coeficientes angulares diferentes ( $0,0221 \text{ V/pH}$  e  $0,059 \text{ V/pH}$ ), se interceptam em um determinado ponto, cuja determinação foi feita de forma similar ao realizado para os dados com o potencial de pico 1 ( $E_{p1}$ ).

Dessa forma obteve-se o valor de  $pK_a$  de 5,068 para a anilina protonada, que apresentou um erro de 10,150 %, calculado pela equação 34, em relação ao valor encontrado na literatura 4,601.

Através do estudo do pH pela condição B de ajuste da força iônica, gráfico (b), o  $pK_a$  da anilina protonada foi estimado de forma similar ao realizado pela condição A, encontrando-se o valor de 4,471, com erro de 2,825 % em relação ao encontrado na literatura.

Dessa forma, observa-se, que tanto para a determinação do  $pK_a$  através do pico 1 ou do pico 2 o ajuste da força iônica da solução pela condição B é fundamental para estimar este parâmetro por voltametria de pulso diferencial, pois o  $pK_a$  encontrado estava mais próximo ao valor encontrado na literatura.

Ressalta-se que no estudo com a anilina protonada, a temperatura também não foi controlada, o que pode ter contribuído para os valores de erros obtidos em relação ao valor de  $pK_a$  encontrado na literatura, pois este parâmetro influencia o valor da constante de acidez (item 2.2)

### **5.11 Influência da variação do pH nas correntes de pico obtidas a partir da oxidação da anilina protonada e sua relação com o diagrama de distribuição de espécies desse analito**

Os resultados de correntes de pico anódica obtidos no estudo da variação do pH com a anilina protonada, foram analisadas juntamente com o gráfico de distribuição de espécies deste composto. O objetivo foi inferir sobre a relação entre a fração da espécie disponível em solução de acordo com a variação do pH estudado e o comportamento eletroquímico observado neste estudo. Essa relação é possível de ser realizada pois como mencionado no item (2.3.3.6) a corrente de pico é linearmente proporcional a concentração de um analito no meio.

As correntes de pico  $I_{p1}$  e  $I_{p2}$  serão vistas separadamente com os diagramas de distribuição de espécies, por motivo de maior clareza de análise.

Na figura 42, é apresentado o diagrama de distribuição de espécies da anilina protonada, juntamente com os valores de corrente de pico anódica para o pico 1 ( $I_{p1}$ ) na condição B de ajuste da força iônica em função do pH.

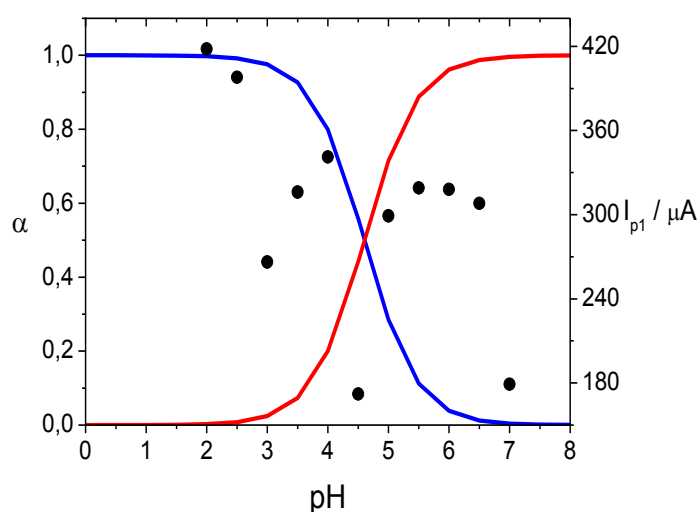


Figura 42. Relação entre o diagrama de distribuição de espécies da anilina protonada, sendo (—)  $\alpha_0$ , (—)  $\alpha_1$  e (●) a corrente do pico 1 ( $I_{p1}$ ) obtidas no estudo pela condição B de ajuste da força iônica da solução.

Pode-se perceber pela figura 42, que quando a fração da espécie protonada ( $\text{HAN}^+$ ) é máxima (curva de  $\alpha_0$  próximo à 1) em pH menor que 2,5, a corrente é máxima, porém quando começa a aumentar a fração da espécie desprotonada (An) na solução com o aumento do pH, comportamento descrito pela curva  $\alpha_1$ , a partir do pH 3,0, a corrente  $I_{p1}$  cai. Este resultado evidencia que a partir deste pH a fração de An no meio também contribui para o resultado de corrente obtido, ou seja, a resposta obtida pode ter uma contribuição das duas espécies. Dessa forma pode-se dizer que An está interferindo na oxidação de  $\text{HAN}^+$  competindo com ela. Este fato fica evidente no ponto onde temos 50% de cada uma das espécies coexistindo no equilíbrio ( $\alpha_0 = \alpha_1 = 0,5$ ), pH próximo ao  $\text{pK}_a$  da anilina protonada (pH = 4,5), neste ponto a corrente  $I_{p1}$  cai bruscamente e posteriormente aumenta, sendo que após este ponto há maior fração da espécie desprotonada.

Estes fatos ficarão mais claros com os resultados do pico 2, descrito a seguir.

Analisando os gráficos de corrente de anódica para o pico 2 ( $I_{p2}$ ) juntamente com o diagrama de distribuição de espécies da anilina protonada, pela condição B de ajuste da força iônica, (figura 43), foi possível evidenciar os fatos descritos acima de forma mais clara.

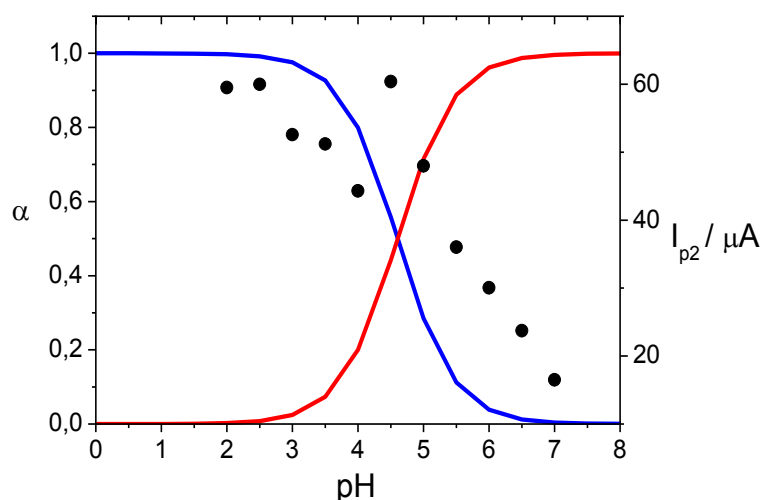


Figura 43. Relação entre o diagrama de distribuição de espécies da anilina protonada, sendo (—)  $\alpha_0$ , (—)  $\alpha_1$  e (●) e a corrente do pico 2 ( $I_{p2}$ ) obtidas no estudo pela condição B de ajuste da força iônica da solução.

Pela figura 43, percebe-se que para valores de pH menores que 4,5 o comportamento da corrente  $I_{p2}$  é similar ao comportamento da curva de  $\alpha_0$ , que descreve a fração da espécie mais protonada ( $HAn^+$ ) em solução de acordo com o pH, indicando que nessa região só a espécie  $HAn^+$  contribui para a corrente de pico obtida no pico 2, ou seja, só essa espécie está sofrendo oxidação de forma significativa no potencial onde este pico é produzido.

Porém, em regiões de pH próximo ao  $pK_a$  da anilina protonada (pH = 4,5), onde tem-se 50% de cada espécie coexistindo no equilíbrio ( $\alpha_0 = \alpha_1 = 0,50$ ), novamente é observado um comportamento diferente. A corrente  $I_{p2}$  cresce bruscamente e após este ponto volta a cair, indicando que quando há quantidades relativamente iguais das duas espécies, a espécie  $An$  interfere na oxidação da  $HAn^+$ , ou seja, há uma contribuição de  $An$  neste ponto. Contudo, após pH 4,5 a corrente  $I_{p2}$  volta a cair, seguindo o comportamento do gráfico de  $\alpha_0$ , concluí-se que para este pico há maior contribuição da espécie mais protonada ( $HAn^+$ ) e que devido a este fato foi possível estimar com maior exatidão o  $pK_a$  da anilina protonada através do gráfico de potencial de pico anódico para o pico 2.

Dessa forma, apesar do pico 2 apresentar menor intensidade de corrente de pico do que o pico 1, para toda a faixa de pH estudada, ele é o que melhor se adequa a determinação do parâmetro  $pK_a$  para a anilina protonada por voltametria de pulso diferencial.

Não foi possível inferir sobre uma relação pela condição A, entre fração da espécie no meio e sua concentração através dos valores de corrente de pico anódica para os picos 1 e 2 ( $I_{p1}$  e  $I_{p2}$ ) e o diagrama de distribuição de espécies da anilina protonada, por isso eles não foram apresentados.

Novamente, nesta análise, o estudo pela condição B de ajuste da força iônica da solução permitiu inferir sobre relações entre corrente de pico e fração da espécie em solução de acordo com o pH, que o estudo pela condição A não foi possível. Logo, percebe-se que para esta análise, o ajuste da força iônica foi fundamental.

### **5.12 Influência da variação do pH nos potenciais de pico obtidas a partir da oxidação da anilina protonada e sua relação com o diagrama de distribuição de espécies desse analito**

Analisando o deslocamento do potencial de pico anódico para o pico 1 e 2 de oxidação da anilina protonada, pela condição B de ajuste da força iônica da solução, em função do pH juntamente com o diagrama de distribuição de espécies, também pode-se chegar a conclusões similares as realizadas para corrente de pico para esses dois picos.

Na figura 44, encontram-se os gráficos que relacionam potencial de pico  $E_{p1}$  e o diagrama de distribuição de espécies da anilina protonada em função do pH para o estudo pela condição B de ajuste da força iônica da solução.

Neste estudo percebe-se quando a fração da espécie mais protonada no meio é máxima ( $HAn^+$ ) até pH 3,0, esta é quem está sendo oxidada e que devido ao deslocamento do potencial  $E_{p1}$  para valores menos positivo até este ponto, o aumento do pH favorece a sua oxidação, mas a partir de pH 3,5 a tendência não é linear, apresentando uma constância em pH 4,5 e 5,0 e variando pouco após este intervalo.

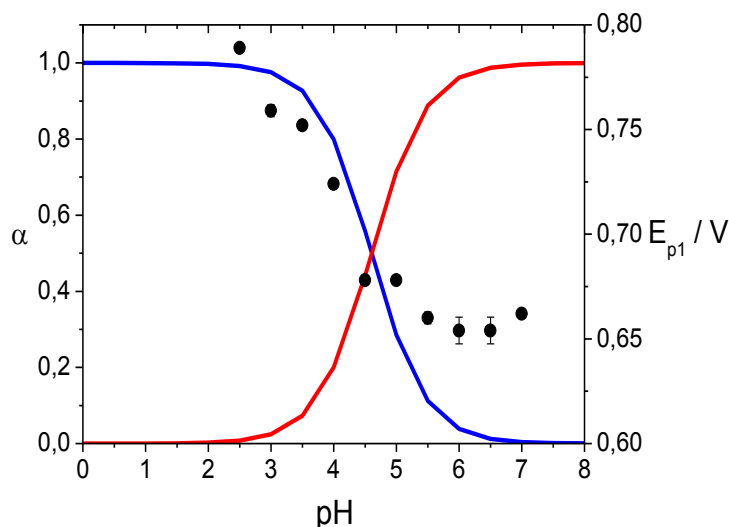


Figura 44. Relação entre o diagrama de distribuição de espécies da anilina protonada sendo (—)  $\alpha_0$ , (—)  $\alpha_1$  e (●) o potencial do pico 1 ( $E_{p1}$ ) obtidas no estudo pela condição B de ajuste da força iônica da solução.

Dessa forma, pode-se concluir que a partir de pH 3,5 a oxidação da espécie  $\text{HAN}^+$  está sendo dificultada devido ao aumento da fração da espécie An em solução, observado pelo comportamento da curva de  $\alpha_1$ . Este fato fica mais evidente a partir do ponto onde tem-se 50% de cada uma das espécies coexistindo no equilíbrio ( $\alpha_0 = \alpha_1 = 0,5$ ), pH entre 4,5 e 5,0, onde observa-se uma constância indicando que a oxidação da espécie  $\text{HAN}^+$  não está sendo favorecida, ou seja, que o aumento da fração de An no meio contribui para competir com a oxidação de  $\text{HAN}^+$  e após este ponto a pouca variação no valor de potencial, reforça esta conclusão.

Estas observações podem ser melhor visualizadas pelo comportamento do pico 2.

A partir dos gráficos de distribuição de espécies da anilina protonada representado graficamente junto com o gráfico de potencial do pico 2 (figura 45), percebe-se que no estudo pela condição B de ajuste da força iônica da solução, há um deslocamento de  $E_{p2}$  para regiões menos positiva até pH 4,5, e após este valor de pH o deslocamento ocorre para regiões mais positivas, indicando que a oxidação está sendo dificultada.

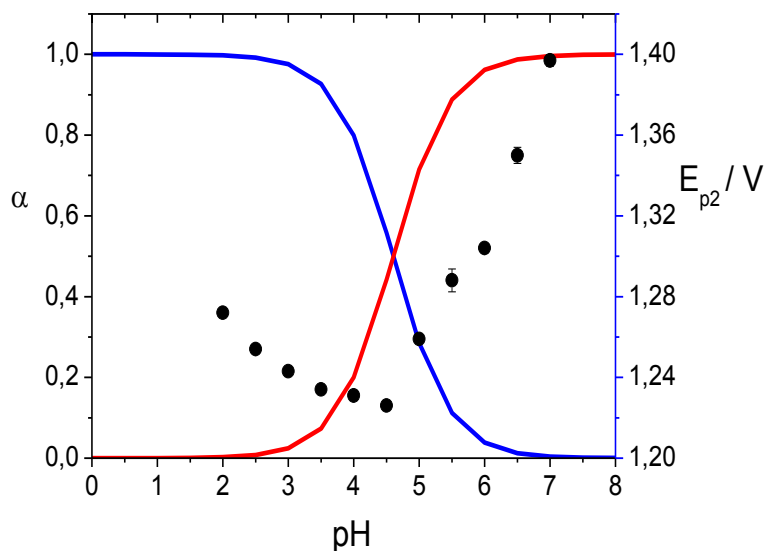


Figura 45. Relação entre o diagrama de distribuição de espécies da anilina protonada sendo (—)  $\alpha_0$ , (—)  $\alpha_1$  e (●) o potencial do pico 2 ( $E_{p2}$ ) obtidas no estudo pela condição B de ajuste da força iônica da solução.

Como pode ser observado pelo diagrama de distribuição de espécies (figura 45), até pH próximo ao  $pK_a$  da anilina protonada, pH 4,5, há em solução maior fração da espécie  $HAn^+$ , comportamento descrito pela curva  $\alpha_0$ . Portanto, a espécie que está sendo oxidada nesta faixa de pH é a mais protonada e sua oxidação é favorecida com o aumento do pH evidenciado com o deslocamento de  $E_{p2}$  para regiões menos positiva até este pH.

Após o pH 4,5, a oxidação dessa espécie é dificultada, pois o potencial se desloca para regiões mais positiva, e pela curva de  $\alpha_1$  que descreve o comportamento da espécie desprotonada em solução (An), percebe-se que há um aumento dessa espécie no meio após o ponto onde temos 50% de cada uma das espécies coexistindo no equilíbrio ( $\alpha_0 = \alpha_1 = 0,5$ ). Dessa forma, pode-se concluir que a oxidação de  $HAn^+$  é dificultada devido ao fato de haver menor fração dela no meio, o que reforça que o pico 2 tem mais contribuição da oxidação da espécie  $HAn^+$ . Sendo assim, o pico 2 foi usado para determinar o  $pK_a$  da anilina protonada, apesar de ter menor intensidade de corrente do que o pico 1.

Os resultados obtidos com o potencial de pico 1 e 2 pela condição A não foram analisados dessa forma, pois como foi evidenciado no item 5.10, esta condição

apresentou erros altos na estimativa do  $pK_a$  em relação ao valor da literatura, em relação aos obtidos pela condição B, mais adequada para esta finalidade.

Como pôde ser observado, a condição B de ajuste da força iônica, novamente permitiu conclusões que com o estudo pela condição A não foi possível, como a relação entre  $E_{p1}$  e o diagrama de distribuição de espécies e conclusões mais exatas entre  $E_{p2}$  e este diagrama. Isto se deve porque o ponto onde foi observada a inversão do deslocamento do potencial está mais próximo do  $pK_a$  da anilina protonada encontrado na literatura no gráfico de  $E_{p2}$  *versus* pH, na condição B de ajuste da força iônica da solução.

## 6. Conclusões

Neste trabalho, foram avaliadas duas condições de ajuste da força iônica das soluções para estimativa do  $pK_a$  do ácido gálico e da anilina protonada, denominadas de A e B. O método A, é o método tradicional de ajuste da força iônica em voltametria com fins analíticos, que consiste da adição de eletrólito inerte na concentração pelo menos 100 vezes maior que a concentração do composto de interesse. O método B consiste da adição de eletrólito inerte para manter a força iônica constante,  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ , a fim de compensar o aparecimento de espécies iônicas com a variação do pH.

Foi observado que para os dois compostos a condição B apresentou resultados mais satisfatórios, em especial para a anilina protonada, com valores de  $pK_a$  próximos aos esperados, com erros relativamente pequenos quando comparados com o valor encontrado na literatura. Para este composto, o  $pK_a$  foi estimado diretamente do gráfico de potencial de pico ( $E_p$ ) *versus* pH, em 4,735 com os resultados do potencial de pico de oxidação 1 ( $E_{p1}$ ) com erro de 2,912 % e em 4,471 com erro de 2,825 % com os resultados obtidos com o pico de oxidação 2 ( $E_{p2}$ ), pela condição B.

Para o ácido gálico foram feitas duas tentativas de estimar o  $pK_{a1}$  pela condição B: diretamente do gráfico de potencial de oxidação do pico 2 ( $E_{p2}$ ) *versus* pH e pelo tratamento de dados com os resultados para a corrente de pico 1 ( $I_{p1}$ ), derivando a função do gráfico de  $I_{p1}$  *versus* pH. Porém as duas tentativas apresentaram resultados insatisfatórios, com erros altos (21,33% e 10,88%, respectivamente) tornando-se inviável determinar o  $pK_{a1}$  deste analito nesta condição.

O maior erro obtido na determinação do  $pK_a$  do ácido gálico e a determinação apenas do  $pK_{a1}$  deste composto, pode ser atribuído ao fato de ele se comportar como ácido diprótico em solução aquosa e dessa forma ter mais espécies interferindo na oxidação da espécie de interesse, como foi evidenciado ao comparar o seu diagrama de distribuição de espécies com o gráfico de corrente de pico ( $I_p$ ) e potencial de pico ( $E_p$ ) *versus* pH.

O estudo do comportamento voltamétrico dos analitos com a variação do pH juntamente com o diagrama de distribuição de espécies dos mesmos, permitiu inferir sobre a relação entre a fração da espécie disponível em solução de acordo com a variação do pH estudado. Além do comportamento eletroquímico observado neste

estudo, ou seja, permitiu analisar quais espécies estavam contribuindo em maior extensão para os valores de corrente de pico e potencial de pico anódica em certas faixas de pH ( pH maior, menor ou igual ao  $pK_a$ ) e justificar os desvios observados nos gráficos de corrente e/ou potencial de pico versus pH. Dessa forma, chegou-se a conclusão de que apesar do pico 2 da oxidação da anilina protonada apresentar menor intensidade de corrente de pico, para esta determinação, é o pico que melhor representa a oxidação da espécie mais protonada, nas duas condições de ajuste da força iônica. Para o ácido gálico, pelo mesmo raciocínio, chegou-se a conclusão que o pico que melhor representa a oxidação da espécie mais protonada é o pico 1, pela condição B, porém de maior intensidade de corrente de pico .

Pelos fatos expostos, pode-se concluir que o ajuste da força iônica pela condição B, foi essencial tanto para determinar o  $pK_a$  de um ácido monoprótico quanto de um ácido diprótico, bem como levou a melhores conclusões das análises realizadas com os diagramas de distribuição de espécies.

## 7. Propostas futuras

Considerando-se os resultados obtidos neste trabalho e a importância do conhecimento da constante de acidez ( $pK_a$ ) dos compostos que compõem os pesticidas, quando estes têm comportamento ácido – base de Brønsted em solução aquosa, torna-se interessante utilizar a metodologia descrita neste trabalho para estimar e determinar o  $pK_a$  de agroquímicos que compõem estes produtos, visto que as técnicas tradicionais utilizadas para esta finalidade como a espectrofotometria e cromatografia se tornam inviáveis quando estes compostos possuem baixa solubilidade em água, e no caso da espectrofotometria há a dificuldade de encontrar solventes orgânicos que não absorvam radiação no comprimento de onda do analito.

Desta forma, como proposta futura, há um interesse em determinar o  $pK_a$  de agroquímicos que possuam como grupo funcional um grupo amino, ácido carboxílico e/ou fenólico como os analitos modelo deste trabalho, bem como testar a metodologia descrita para compostos que pertençam a outras funções orgânicas.

## 8. Bibliografia

ABBASI,S.; DANESHFAR, A.; HAMDGHADARESH, A. F. **Quantification of Sub Nanomolar Levels of Gallic Acid by Adsorptive Stripping Voltammetry.** International Journal of Electrochemical Science, v. 6, p. 4843 – 4852, 2011.

ABBAS A. N.; GHAEDI, H.; MADRAKIAN, T.; NEMATOLLAHI, D.; MOKHTARI, B. **Electro-oxidation and voltammetric determination of oxymetholone in the presence of mestanolone using glassy carbon electrode modified with carbon nanotubes.** Talanta, v.121, p.1–8, 2014.

ADAMS, J. A. S.; BARRETO, P. M.; CLARCK, R. B.; JUN, J. S. D. **Nature**, 231, p.175-176, 1971.

AFKHAMI, A.; GHAEDI, H.; MADRAKIAN, T.; NEMATOLLAHI, D.; MOKHTARI, B. **Electro-oxidation and voltammetric determination of oxymetholone in the presence of mestanolone using glassy carbon electrode modified with carbon nanotubes.** Talanta, v.12, p.1–8, 2014.

ALEIXO, H. **Desenvolvimento de método eletroquímico para análise voltamétrica de tetradifona em eletrodo de carbono vítreo.** Dissertação de Mestrado do Departamento de Química. Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2012.

ALEIXO, H.; SACZK, A. A. ; DE OLIVEIRA, M. F. ; Okumura, L. L. . **Determination of Tetradifon in Brazilian Green Bell Pepper by Differential Pulse Voltammetry.** Journal of the Electrochemical Society, v. 159, p. B775-B781, 2012.

AMARAL, R. B. **Investigação do comportamento eletroquímico do inseticida fipronil e desenvolvimento de metodologia eletroanalítica.** Tese do Instituto de Química de São Carlos. Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.

AMARAL, R. B. ; OKUMURA, F. ; ORESTES, Ednilsom ; SILVA, A. B. F. ; MAZO, L. H. **Electrochemical and Quantum Chemical Investigations of the Insecticide Fipronil.** Journal of the Brazilian Chemical Society (impresso). 2016.

AMARANTE JR., O. P.; SANTOS, T. C. R.; BRITO, N. M.; RIBEIRO, M. L.; Quim. Nova , v. 25, 589, 2002.

APETREI, C.; APETREI, I.M.; SAJA, J. A.; MENDEZ, M. L. R.; **carbon paste electrodes made from different carbonaceous materials: application in the study of antioxidants.** *Sensors*, v. 11, p. 1328-1344, 2011.

ASSIS, A. P. **Desenvolvimento de método voltamétrico para determinação do herbicida tebutiurum em amostras de açúcar** . Tese de Doutorado do Departamento de Química. Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2012.

ASSIS, A. P.; OKUMURA, L. L. ; SACZK, A. A. ; DE OLIVEIRA, M. F . **New Voltammetry-Based Technique for the Determination of Tebuthiuron in Crystal and Brown Sugar Samples.** *Journal of the Brazilian Chemical Society* (Impresso), v. 25, p. 27-35, 2013.

ATKINS, P.W.; PAULA, J. **Físico-Química.** 8ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008.

BARD, A. J.; FAULKNER, L. R.; **Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications.** 2 ed. New York: John Wiley & Sons, 2001.

AVDEEF, A.; COMER, J.E.A.; THOMSON, S.J. pH-Metric log P. 3. **Glass Electrode Calibration in Methanol-Water, Applied to pKa Determination of Water-Insoluble Substances.** *Anal. Chem.* v. 65, n. 42, p. 42 – 49, 1993.

BOKROS, J. C. **Carbon**, 15, p. 355, 1977. HOLLAND, P. T. **Pure Applied Chemistry**, 62, p. 1167, 1977.

CAVANILLAS, S.; SERRANO, N.; CRUZ, J. M. D.; ARINO, C.; ESTEBAN, M. **Parametric Signal Fitting by Gaussian Peak Adjustment: implementation of 2D transversal constraints and its application for the determination of pKa and complexation constants by differential pulse voltammetry.** *Analyst*, v. 138, p. 2171-2180, 2013.

CHAGAS, P. A. **Teorias ácido – base do século XX.** *Química Nova na Escola*, nº. 9, 1999.

CHEN, N.; CHEN, L.; CHENG, Y.; ZHAO, K.; WU, X.; XIAN, Y. **Molecularly imprinted poly mergrafted graphen e for simultaneous electrochemical sensing of 4,4-methylene diphenyl amine and aniline by differential pulse voltammetry.** *Talanta*, v. 132, p. 155-161, 2015.

CRAIG, C. R.; STITZEL, R.E. **Farmacologia Moderna**. Roca, Ed.1. São Paulo, 1986.

CUNHA, A. R.; DUARTE, E. L.; LAMY, M. T.; COUTINHO, K. **Protonation/deprotonation process of Emodin in aqueous solution and pKa determination: UV/Visible spectrophotometric titration and quantum/molecular mechanics calculations**. Chemical Physics v. 440, p.69–79, 2014.

DEMIRALAY, E.C.; CUBUK, B.; ALSANCAK, G.; OZKAN, S.A. **Combined Effect of Polarity and pH On The Chromatographic Behaviour of Some Angiotensin II Receptor Antagonists and Optimization of Their Determination in Pharmaceutical Dosage Forms**. J. of Pharm. Biom. Anal, v. 53, p. 475-482, 2010.

FABRIN, E. G. S. **Fertilizantes foliares como redutores de ph em mistura com fungicidas e inseticidas, sobre os biondicadores *colletotrichum sp.* E *grapholita molesta* (busk 1916) (lepidóptera: tortricidae) em macieira**. Dissertação de Mestrado do Setor de Ciências Agrárias. Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2009.

FEI, J.; LUO, L.; HU, S.; GAO, Z. **Amperometric determination of ascorbic acid at electrodeposited redox polymer film modified gold electrode**. Electroanalysis, 16(4): 319, 2004.

FERREIRA, M.; PINTO, M. F.; NEVES, I. C.; FONSECA, A. M.; SOARES, O. S. G. P.; ÓRFÃO, J. J. M.; PEREIRA, M. F. R.; FIGUEIREDO, J. L.; PARPOT, P. **Electrochemical oxidation of aniline at mono and bimetallic electrocatalysts supported on carbon nanotubes**. Chemical Engineering Journal, v. 260. p. 309–315, 2015.

FIDÉLIS, M. R. **Método voltamétrico para a determinação simultânea de procimidona e tebutiuron em água**. Dissertação de Mestrado do Departamento de Química. Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2015.

FULGÊNCIO, A. C. C. **Caracterização e determinação eletroquímica da procimidona por métodos voltamétricos em maçã**. Monografia do Departamento de Química. Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2012.

FULGÊNCIO, A. C. C.; SACZK, A. A. ; OLIVEIRA, M. F. ; OKUMURA, L. L. **New Voltammetry-Based Analytical Method for Indirect Determination of**

**Procymidone in Brazilian Apples. Food Analytical Methods (Print)** , v. 7, p. 31-38, 2013.

GARRIDO, E. M.; DELERUE-MATOS, C.; LIMA, J. L.; BRETT, A. M. **Electrochemical Methods in Pesticides Control.** Analytical letters, 37, p. 1755–1791, 2004.

HUHEEY, J. E. **Inorganic Chemistry.** 3<sup>a</sup> ed. New York: Harper & Row, Publishers, 1983.

LIMA, A. C. A., et al. **Electroanalytical studies of sulfentrazone in protic medium, its degradation by the electro-Fenton process, and toxicity assessment using ss-DNA.** Chemosphere, 2010.

LAVORENTI, A. **Atividade iônica.** ESALQ/USP, 2002.

MENDHAM, J.; DENNEY, R. C.; BARNES, J.D.; THOMAS, M. J. K. **Vogel - Análise química quantitativa.** Editora: LTC. ed.: 6<sup>a</sup>. 2002.

MENEZES, C. C.; JARABO, I.R.; SITCHA, J.A.M.; LEITEMPERGER, J.; BALDISSEROTTO, B.; MANCERA, J.M.; ROSEMBERG, D. B.; LORO, V. L. **Diet with Diphenyl Diselenide Mitigates Quinclorac Toxicity in Silver Catfish (Rhamdia quelen).** Journal Plos One, 2014.

OLIVEIRA, F.C.M. **Mecanismo redox e aplicações analíticas de L-Cisteína e L-Glutationa ancoradas sobre eletrodos de ouro recobertos com camadas auto arranjadas de ácido 3-mercaptopropiônico.** Tese de doutorado apresentada no Instituto de química –USP, 2013.

OLIVEIRA, F. C.M.; SERRANO, S. H. P. **Electrochemically Active L-Cysteine Gold Modified Electrodes.** Electrochimica Acta, v. 125, p. 566-572, 2014.

PACHECO, L. C. M. **Desenvolvimento de metodologia eletroanalítica para a determinação de resíduos de pesticidas em amostras de alimentos e de águas naturais.** Tese de Doutorado do Centro de Ciência. Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2010.

PACHECO, L. C. M.; DE SOUZA, D.; DE LIMA-NETO, P.; CORREIA, A.N. **Sensitive Determination of the Diquat Herbicide in Fresh Food Samples on a Highly Boron-Doped Diamond Electrode.** *Electroanalysis* (New York, N.Y.), v. 22, p. 2502-2510, 2010.

PACHECO, W. F. **Desenvolvimento e comparação de métodos voltamétricos para a determinação de ciclofenil e primaquina em medicamentos e em urina.** Dissertação (mestrado em química), 111 f. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio), Rio de Janeiro, 2013.

PRATA, F.; Lavorenti, A.; **Comportamento de Herbicidas no solo: Influência da Matéria Orgânica.** ESALQ/USP, 2000.

PEREIRA, V. P.; GARABELLI, A.A.; SCHUNEMANN, G. D.; BORCK, P. C. **Determinação da constante de dissociação ( $k_a$ ) do captopril e da nimesulida – experimentos de química analítica para o curso de farmácia.** *Química Nova*, Vol. 34, No. 9, p. 1656-1660, 2011.

QUINTINO, M. S. **Desenvolvimento de sensores eletroquímicos associados a batch injection analysis (bia) para aplicações analíticas.** Tese de Doutorado do Instituto de Química. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.

REIJENGA, J.; HOOFF, A.; LOON, A.; TEUNISSEN, B. **Development of Methods for the Determination of  $pK_a$  Values.** *Analytical Chemistry Insights* 2013:8 53–71.

SANTANA, H.; ZAIA, D. A. M.; TONI, L. R. M. **Adsorção de glifosato sobre solos e minerais.** *Quim. Nova*, p. 829-833, 2006.

SERRANO, N.; HOLUBOVA, S.; TRNKOVA, L. **Electroanalysis**, v.23, p.2217–2225, 2011.

SKOOG, D. A.; Holler, F. J.; Nieman, T. A. **“Fundamental of Analytical Chemistry”**, 5 ed., Saunders Golden Sunburst Series: Philadelphia, 1998.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de Química Analítica.** 8ª ed. São Paulo: THOMSON, 2006.

SILVA, D. X.; ZUNIGA, A. D. **Evaluation of the electro-catalytic oxidation of ascorbic acid, using a platinum electrode modified with poly-3- methylthiophene.** Enciclopédia Biosfera , 8 (14), p. 1924-1941, 2012.

SOARES, F. B. **Impacto de inseticidas e fungicidas na densidade populacional de *Beauveria bassiana* no solo sob efeito da microbiota do solo sob efeito da microbiota nativa.** Dissertação de mestrado da Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias. Universidade Estadual Paulista, Jaboticabal, São Paulo, 2011.

SOUSA, C. S. J.; NASCIMENTO, M. P. **Propriedades termodinâmicas dos íons em solução - cálculo da atividade.** Vértices, v. 13, n. 2, p. 147-159, 2011.

SOUZA, D.; MACHADO, S. A.; AVACA, L. A. **Voltametria de onda quadrada. Primeira parte: Aspectos teóricos.** Química Nova , 26 (1), p. 81-89, 2003.

SOUSA, R. **Potenciometria.** Disponível em: [https://www.google.com.br/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=3&cad=rja&uact=8&ved=0ahUKEwiF4qTywLvVAhWFipAKHWp8CCkQFggxMAI&url=http%3A%2F%2Fwww.ufjf.br%2Fbaccan%2Ffiles%2F2010%2F10%2FAula-12POTENCIOMETRIA-2S-2011-MododeCompatibilidade.pdf&usq=AFQjCNH0covT\\_oW2\\_0ZrL\\_r9QoNIHL1MQFg](https://www.google.com.br/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=3&cad=rja&uact=8&ved=0ahUKEwiF4qTywLvVAhWFipAKHWp8CCkQFggxMAI&url=http%3A%2F%2Fwww.ufjf.br%2Fbaccan%2Ffiles%2F2010%2F10%2FAula-12POTENCIOMETRIA-2S-2011-MododeCompatibilidade.pdf&usq=AFQjCNH0covT_oW2_0ZrL_r9QoNIHL1MQFg). Acessado em: 16/06/2016.

SPATARU, T.; SPATARU, N.; FUJISHIMA, A. **Detection of aniline at boron-doped diamond electrodes with cathodic stripping voltammetry.** Talanta, v. 73 , p. 404–406, 2007.

TOORES, J. B.; TORRES, C. S. A. S. **Interação entre inseticidas e umidade do solo no controle do pulgão e da mosca-branca em algodoeiro.** Pesq. agropec. bras., v.43, n.8, p.949-956, 2008.

VAN DER LINDEN, W. E.; DIEKER, J. W. **Analytica Chimica Acta**, 119, nº 24, 1980.

VÖLGYI, R. R.; BOX, K.; COMER, J.; BOSCH, E.; TAK'ACS-NOVÁK, K. **Potentiometric and spectrophotometric pKa determination of water-insoluble compounds: Validation study in a new cosolvent system Gergely.** Analytica Chimica Acta, v. 583, p. 418–428, 2007.

WANG, J. **Analytical Electrochemistry**. 2 ed. New York: John Wiley e Sons, 2001.

YANG, Z.; ZHANG, D.; LONG, H.; LIU, Y. **Electrochemical behavior of gallic acid interaction with DNA and detection of damage to DNA**. Journal of Electroanalytical Chemistry 624 (2008) 91–96.

YILMAZ, U.T.; KEKILLIOGLU, A.; MERT, R. **Determination of Gallic Acid by Differential Pulse Polarography: Application to Fruit Juices**. Journal of Analytical Chemistry, 2013, Vol. 68, No. 12, pp. 1064–1069.

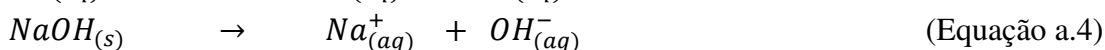
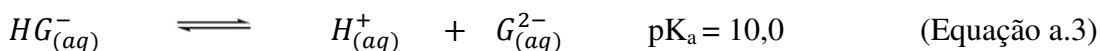
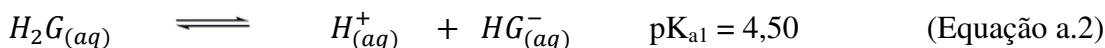
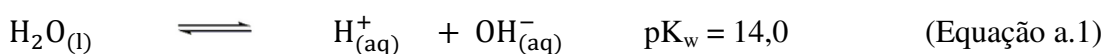
ZOSKI, C. G. **Handbook of Electrochemistry**. 1 ed. New York: Elsevier, 2007.

## ANEXO I

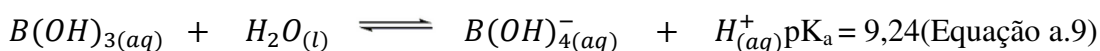
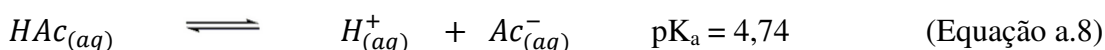
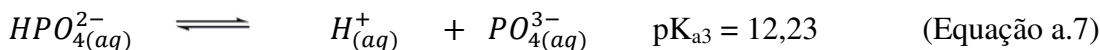
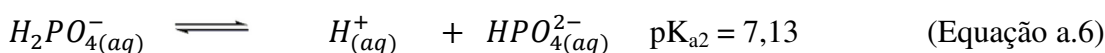
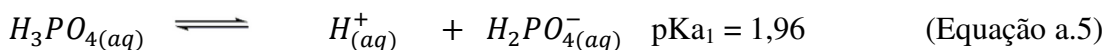
### Cálculos para ajuste da força iônica das soluções pela condição B

- Sistema com ácido gálico

O sistema com o ácido gálico ( $C_{\text{ácido gálico}} = 4,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} = C_G$ ) em tampão BR com adição de NaOH ( $8,0 \text{ mol L}^{-1}$ ) para ajuste do pH da solução, antes da adição do eletrólito inerte ( $\text{NaNO}_3$ ) pode ser representado pelas equações (a.1 à a.9).



Componentes do tampão ( $C_{\text{tampão}} = C_t = 0,04 \text{ mol L}^{-1}$ ):



- Balanço de carga

Cálculo da concentração de NaOH na solução final, para ajuste do pH nos valores desejados:

$$[\text{H}^+] + [\text{Na}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{HG}^-] + 2 \cdot [\text{G}^{2-}] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + 2[\text{HPO}_4^{2-}] + 3[\text{PO}_4^{3-}] + [\text{B(OH)}_4^-] + [\text{Ac}^-], \text{ isolando } [\text{Na}^+] \text{ tem-se:}$$

$$[\text{Na}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{HG}^-] + 2. [\text{G}^{2-}] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + 2[\text{HPO}_4^{2-}] + 3[\text{PO}_4^{3-}] + [\text{B}(\text{OH})_4^-] + [\text{Ac}^-] - [\text{H}^+] \quad (\text{Equação a.10})$$

Escrevendo a equação a.10 em termos do grau de dissociação das espécies ( $\alpha$ ), concentração analítica (C) e pH chega-se à equação a.11, que fornece a concentração de NaOH a ser adicionada para ajustar o pH nos valores desejados:

$$[\text{Na}^+] = 10^{\text{pH}-14} + \alpha_1^G \cdot C_G + 2. \alpha_2^G \cdot C_G + \alpha_1^P \cdot C_t + 2. \alpha_2^P \cdot C_t + 3. \alpha_3^P \cdot C_t + \alpha_0^B \cdot C_t + \alpha_1^C \cdot C_t - 10^{-\text{pH}} \quad (\text{Equação a.11})$$

em que os sobrescritos G, P, B, C nos valores de  $\alpha$ , são representações do ácido gálico, ácido fosfórico, ácido bórico e ácido acético, respectivamente.

A concentração de  $[\text{Na}^+]$  na solução final é igual a  $C_{\text{Na}^+} = C_{\text{NaOH}}$ , sendo a alíquota de NaOH a ser adicionada dada pela equação a.12 (SKOOG, 2006):

$$C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2 \quad (\text{Equação a.12})$$

em que  $C_1 = 8,0 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $V_1$  a alíquota a ser adicionada,  $C_2 = [\text{Na}^+]$  do balanço de carga (concentração na solução final) e  $V_2$  o volume da solução final, igual a 25 mL.

- Cálculo da força iônica da solução ( $I_{\text{calculada}}$ ), antes da adição do eletrólito inerte ( $\text{NaNO}_3$ ).

A força iônica da solução pode ser calculada conforme apresentado pela equação 13, no item 1.2:

$$I_{\text{calculada}} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n C_i \cdot z_i^2$$

$$I_{\text{calculada}} = \frac{1}{2} \sum \{ [\text{H}^+].1^2 + [\text{Na}^+].1^2 + [\text{OH}^-].(-1)^2 + [\text{HG}^-].(-1)^2 + [\text{G}^{2-}].(-2)^2 + [\text{H}_2\text{PO}_4^-].(-1)^2 + [\text{HPO}_4^{2-}].(-2)^2 + [\text{PO}_4^{3-}].(-3)^2 + [\text{B}(\text{OH})_4^-].(-1)^2 + [\text{Ac}^-] \}$$

$$I_{\text{calculada}} = \frac{1}{2} \sum \{ 10^{-\text{pH}} + C_{\text{NaOH}} + 10^{\text{pH}-14} + \alpha_1^G \cdot C_G + 4. \alpha_2^G \cdot C_G + \alpha_1^P \cdot C_t + 4. \alpha_2^P \cdot C_t + 9. \alpha_3^P \cdot C_t + \alpha_0^B \cdot C_t + \alpha_1^C \cdot C_t \} \quad (\text{Equação a.13})$$

- Cálculo da força iônica ajustada com eletrólito inerte para o valor desejado de  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ .

A força iônica ajustada em cada pH pela adição de eletrólito inerte é dada pela equação a.14:

$$I_{ajustada} = I_{desejada} - I_{calculada} \quad (\text{Equação a.14}),$$

pois  $I_{ajustada} = C_{Na^+} = C_{NaNO_3}$ .

*Justificativa:*

$$I = \frac{1}{2} \sum C_{Na^+} \cdot 1^2 + C_{NO_3^-} \cdot (-1)^2$$

$$I = \frac{1}{2} \sum C_{Na^+} + C_{NO_3^-}$$

como  $C_{Na^+} = C_{NO_3^-}$  :

$$I = \frac{1}{2} \cdot 2 \cdot C_{Na^+}$$

$$I = C_{Na^+} = C_{NaNO_3}$$

Então,

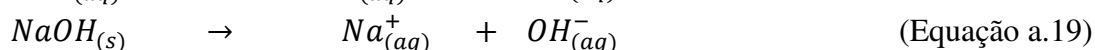
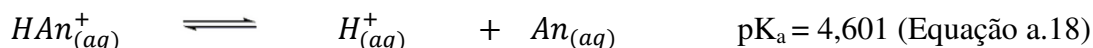
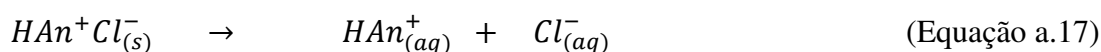
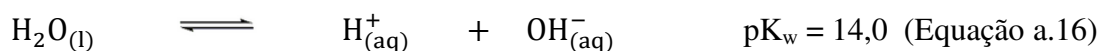
$$I_{ajustada} = m_{NaNO_3} \cdot MM_{NaNO_3} \cdot V,$$

$$m_{NaNO_3} = \frac{I_{ajustada}}{MM_{NaNO_3} \cdot V} \quad (\text{Equação a.15})$$

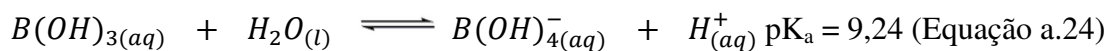
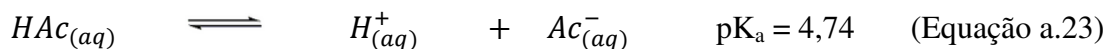
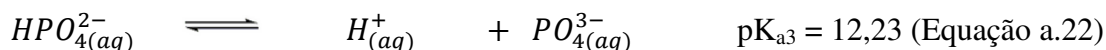
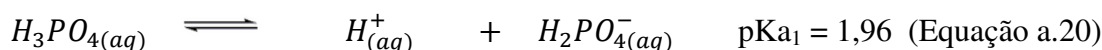
em que  $m_{NaNO_3}$  é a massa de eletrólito a ser adicionada para ajustar a força iônica para o valor desejado,  $MM_{NaNO_3}$ , a massa molar do sal e V o volume da solução final.

- Sistema com a anilina protonada

O sistema com a anilina protonada ( $C_{\text{anilina}} = 4,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ) em tampão BR com adição de NaOH ( $8,0 \text{ mol L}^{-1}$ ) para ajuste do pH da solução, antes da adição do eletrólito inerte ( $\text{NaNO}_3$ ) pode ser representado pelas equações (a.16 à a.24).



Componentes do tampão ( $C_{\text{tampão}} = C_t = 0,04 \text{ mol L}^{-1}$ ):



- Balanço de carga

Cálculo da concentração de NaOH na solução final, para ajuste do pH nos valores desejados:

$$[\text{H}^+] + [\text{Na}^+] + [\text{HAn}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + 2[\text{HPO}_4^{2-}] + 3[\text{PO}_4^{3-}] + [\text{B(OH)}_4^-] + [\text{Ac}^-] + [\text{Cl}^-], \text{ isolando } [\text{Na}^+] \text{ tem-se:}$$

$$[\text{Na}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + 2[\text{HPO}_4^{2-}] + 3[\text{PO}_4^{3-}] + [\text{B(OH)}_4^-] + [\text{Ac}^-] + [\text{Cl}^-] - [\text{H}^+] - [\text{HAn}^+] \quad (\text{Equação a.25})$$

Escrevendo a equação a.25 em termos do grau de dissociação das espécies ( $\alpha$ ), concentração analítica (C) e pH chega-se à equação a.26, que fornece a concentração de NaOH a ser adicionada para ajustar o pH nos valores desejados :

$$[Na^+] = 10^{pH-14} + \alpha_1^P \cdot C_t + 2 \cdot \alpha_2^P \cdot C_t + 3 \cdot \alpha_3^P \cdot C_t + \alpha_0^B \cdot C_t + \alpha_1^C \cdot C_t + C_{anilina} - 10^{-pH} - \alpha_0^N \cdot C_{anilina} \quad (\text{Equação a.26})$$

em que os sobrescritos P, B, C e N nos valores de  $\alpha$ , são representações do ácido fórfórico, ácido bórico, ácido acético e anilina, respectivamente.

A concentração de  $[Na^+] = C_{Na^+} = C_{NaOH}$  na solução final é dada pela equação a.12, conforme descrito para o sistema com o ácido gálico.

- Cálculo da força iônica da solução ( $I_{calculada}$ ), antes da adição do eletrólito inerte ( $NaNO_3$ ).

A força iônica da solução pode ser calculada conforme apresentado pela equação 13, no item 1.2:

$$I_{calculada} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n C_i \cdot z_i^2$$

$$I_{calculada} = \frac{1}{2} \sum \{ [H^+]. 1^2 + [Na^+]. 1^2 + [HAn^+]. 1^2 + [OH^-]. (-1)^2 + [H_2PO_4^-]. (-1)^2 + [HPO_4^{2-}]. (-2)^2 + [PO_4^{3-}]. (-3)^2 + [B(OH)_4^-]. (-1)^2 + [Ac^-] + [Cl^-]. (-1)^2 \}$$

$$I_{calculada} = \frac{1}{2} \sum \{ 10^{-pH} + C_{NaOH} + \alpha_0^N \cdot C_{anilina} + 10^{pH-14} + \alpha_1^P \cdot C_t + 4 \cdot \alpha_2^P \cdot C_t + 9 \cdot \alpha_3^P \cdot C_t + \alpha_0^B \cdot C_t + \alpha_1^C \cdot C_t + C_{anilina} \} \quad (\text{Equação a. 27})$$

- Cálculo da força iônica ajustada com eletrólito inerte para o valor desejado de  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ .

O cálculo da força iônica ajustada é dado pelas equações a.14 e a.15 explicadas no sistema com o ácido gálico.