

## CONSTRUÇÃO E AVALIAÇÃO ANALÍTICA DE UM ELETRODO DE GRAFITE RECOBERTO SENSÍVEL A COBALTO (II) EM MEIO DE TIOCIANATO USANDO UMA AMINA GRAXA DERIVADA DO SEBO

Marcos Fernando de Souza Teixeira, Paulo Roberto Bueno e Orlando Fatibello-Filho\*

Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos - C.P. 676 - 13566-905 - São Carlos - SP

Recebido em 31/5/93; cópia revisada em 5/10/93

The construction and analytical evaluation of a coated-graphite cobalt (II) ion-selective electrode, based on the ion-pair  $[R_1R_2NHCH_3]_{n-2} [Co(SCN)_n]$  in PVC matrix, are described. The influence of membrane composition, thiocyanate concentration and foreign ions were investigated. The electrode shows a Nernstian responses over the cobalt (II) concentration ranges  $6.5 \times 10^{-5}$  -  $6.5 \times 10^{-2}$  M,  $5.8 \times 10^{-5}$  -  $6.5 \times 10^{-2}$  M,  $4.2 \times 10^{-5}$  -  $6.5 \times 10^{-2}$  M,  $3.0 \times 10^{-5}$  -  $1.0 \times 10^{-2}$  M and  $1.25 \times 10^{-5}$  -  $1.0 \times 10^{-2}$  M in 0.25, 0.5, 1.0, 2.0 and 3.0 mol/L KSCN solutions, respectively, with good selectivity, precision and a useful lifetime of seven months (over 1200 determinations). Application of this sensor for the cobalt determination in B<sub>12</sub> vitamin and potentiometric titration is reported.

**Keywords:** cobalt determination; cobalt ion selective electrode; B<sub>12</sub> vitamin; potentiometric titration of Co(II).

## INTRODUÇÃO

A determinação de cobalto (II) é comumente realizada por métodos gravimétricos<sup>1</sup>, volumétricos<sup>2</sup>, espectrofotométricos no visível e/ou absorção atômica<sup>3-5</sup>, potenciométricos<sup>6</sup> e outros<sup>7</sup>.

Há relatado na literatura um eletrodo íon-seletivo sensível à cobalto (II), com ortofosfato de cobalto (II) imobilizado em uma membrana de silicone<sup>8</sup>. Outros empregam um fio de platina recoberto com par-iônico de espécies aniônicas de haleto cobaltato com cátion de amônio quaternário incorporado em cloreto de polivinila (PVC)<sup>9-11</sup>.

No presente trabalho, desenvolveu-se um novo eletrodo sensível à cobalto (II) pelo recobrimento de um tarugo de grafite com o par-iônico  $[R_1R_2NHCH_3]_{n-2}[Co(SCN)_n]$  em matriz de PVC. O par iônico foi obtido extraindo-se o complexo tiocianatocobaltato (II) com um extrator aniônico (diaquil metil amina hidrogenada de sebo protonada) dissolvido em clorofórmio.

A vantagem deste eletrodo desenvolvido está no seu bom desempenho analítico em comparação àqueles descritos na literatura<sup>8-11</sup>. Este possui baixo limite de detecção ( $1,25 \times 10^{-5}$  mol/L), baixo tempo de resposta, boa reprodutibilidade e baixo custo, uma vez que utiliza uma amina terciária da indústria nacional, tarugo de grafite (eletrodo de pilhas comerciais esgotadas), além da simplicidade de confecção.

Foram estudados o efeito da composição da membrana (porcentagem em peso (m/m) de par iônico, plastificante e PVC), da concentração de tiocianato e das concentrações dos interferentes sobre sua resposta. Utilizaram-se este eletrodo na titulação de cobalto (II) com EDTA e também na determinação de cobalto (II) em vitamina B<sub>12</sub> (cianocobalamina), com bom desempenho.

## PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

## Equipamentos

As leituras dos potenciais foram feitas com um pHmetro da Micronal, mod B374, com precisão de 0,1 mV. O eletrodo de referência foi um de Ag/AgCl da Analion com ponte salina de KCl 3,0 M. Títulos potenciométricas foram realizadas

com uma micro-bureta de pistão da Metrohm, mod E274, em uma célula de vidro termostatizada à  $25 \pm 0,1$  °C, construída em nosso laboratório.

## Reagentes e soluções

A solução de referência (estoque) de Co(II)  $10^{-1}$  mol/L foi previamente padronizada com EDTA. As soluções de trabalho de Co(II) foram preparadas em pH 5-6, em meio de tiocianato de potássio nas concentrações de 0,25; 0,5; 1,0; 2,0 e 3,0 mol/L a partir da solução de referência. A solução de amina graxa terciária (diaquil metil amina hidrogenada de sebo, ARMEEN M2HT da AKZO) 0,1 mol/L foi dissolvida em clorofórmio e padronizada potenciométricamente com HCl em etanol<sup>12</sup>.

## Protonação da amina terciária

Agitou-se inicialmente 100 mL de solução de amina terciária 0,1 mol/L com 100 mL de ácido clorídrico 0,5 mol/L por 3 minutos. Após agitação das fases, a fase orgânica foi separada da fase aquosa em um funil de separação e repetiu-se o processo por mais uma vez, agitando-se a fase orgânica com outra alíquota de 100 mL de ácido clorídrico. Após separação das fases, a fase orgânica foi seca com sulfato de sódio anidro, obtendo-se assim o cloridrato da amina graxa de sebo  $[(HN^+R_1R_2CH_3)(Cl^-)]$ . Esta solução em  $CHCl_3$  foi então usada na preparação do par-iônico, após ter sido pré-equilibrada, com solução de tiocianato de potássio na concentração estudada (0,25 a 3,0 mol/L).

## Preparação do par-iônico

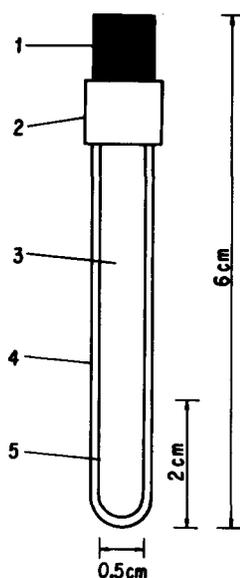
Alíquotas iguais (10 mL) de uma solução de Co(II) em meio de tiocianato de potássio em diversas concentrações (0,25; 0,5; 1,0; 2,0 e 3,0 mol/L) e a solução do cloridrato da amina terciária em  $CHCl_3$  foram agitadas durante 5 minutos em um funil de separação. Após a separação das fases, a fase orgânica contendo o par-iônico de cobalto ( $[R_1R_2NHCH_3]_{n-2} [Co(SCN)_n]$ ) foi seca com sulfato de sódio anidro e o clorofórmio evaporado em um rota-evaporador, obtendo-se assim o par iônico na forma sólida.

## Construção do eletrodo

Prepararam-se três membranas com par-iônico obtido anteriormente, PVC (Norwic) e plastificante dibutilftalato (DBF) nas seguintes composições percentuais (m/m): a) par-iônico 2% ; DBF 68 % e PVC 30% ; b) par-iônico 5% ; DBF 65% e PVC 30% ; c) par-iônico 10% ; DBF 60% e PVC 30%. As soluções utilizadas no recobrimento desses eletrodos foram preparadas pela dissolução das massas correspondentes de par-iônico, PVC e plastificante em 10 mL de tetraidrofurano (THF).

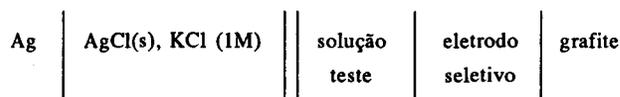
A mistura foi depositada sobre o tarugo de grafite (eletrodo de pilha comercial esgotada lavado previamente com THF) por imersão deste nas soluções preparadas como descrito anteriormente e deixado a temperatura ambiente para completa evaporação do solvente usado (THF). Foram efetuados três depósitos sobre o mesmo eletrodo, aplicados em finas camadas em intervalos de 30-60 minutos. Os eletrodos foram ativados por 2 horas em uma solução de Co(II) 0,05 mol/L em meio de tiocianato de potássio na concentração estudada, antes de serem usados. Após seu uso, estes eram armazenados a seco, sem perda de suas características.

A Figura 1 mostra o esquema do eletrodo desenvolvido.



**Figura 1.** Esquema do eletrodo de grafite recoberto sensível à cobalto (II): 1) conexão elétrica; 2) cobertura plástica (polietileno); 3) tarugo de grafite (eletrodo de pilhas); 4) membrana isolante de PVC e 5) membrana de PVC com material ativo.

A célula eletroquímica utilizada para as medidas de potencial foi:



A ponte salina utilizada no eletrodo de referência foi uma solução de  $\text{KNO}_3$  3 mol/L.

## Determinação de Co (II) em vitamina B<sub>12</sub>

A amostra líquida contendo 0,05 g de vitamina B<sub>12</sub> foi transferida para um cadinho de porcelana e aquecida em uma placa de aquecimento até secura. Em seguida, o cadinho foi aquecido em uma mufla à 150 °C por uma hora e à 700 °C por duas horas. Após abaixamento à temperatura ambiente, o resíduo foi tratado com HCl concentrado à quente e aquecido até secura. Dissolveu-se então a amostra com solução de tiocianato de potássio 3,0 mol/L e transferiu-se para um balão volumétrico de 5 mL, completando-se seu volume com a mesma solução.<sup>13</sup> A determinação de cobalto foi feita potenciométricamente pelo método da adição de padrão<sup>14-16</sup> e por espectrofotometria de absorção atômica.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

O efeito da composição da membrana sobre a resposta do eletrodo de cobalto (II) foi estudado nas seguintes composições percentuais (em peso): a) par-iônico 2%; DBF 68% e PVC 30%; b) par-iônico 5%; DBF 65% e PVC 30%; c) par-iônico 10%; DBF 60% e PVC 30%. Desses eletrodos estudados a melhor composição foi aquela apresentada no item b.

A Figura 2 mostra o efeito da concentração do tiocianato nas concentrações de 0,25; 0,5; 1,0; 2,0 e 3,0 mol/L sobre a resposta deste eletrodo e juntamente com a Tabela 1 apresentam o intervalo linear de concentração, a inclinação (mV/dec) e o respectivo coeficiente de correlação para cada concentração de tiocianato de potássio estudada. Esta resposta não é afetada pelo pH do meio no intervalo de 2-9. Neste trabalho, todas as soluções de referência e as soluções das amostras foram ajustadas em pH 5-6.

A Figura 3 mostra o diagrama de distribuição<sup>17</sup> das espécies de cobalto (II) em função do logaritmo da concentração de tiocianato. A fração de concentração da espécie aniônica divalente  $\text{Co(SCN)}_4^{2-}$  variou de 0,11% a 11,57%, a monovalente  $\text{Co(SCN)}_3^-$  de 4% a 43,1%, enquanto as demais (neutra e catiônicas juntas) de 95,88% a 45,33%, no intervalo de concentração de tiocianato estudado (0,25-3,0 mol/L). A formação da espécie  $\text{Co(SCN)}_4^{2-}$  não é favorecida, o que não ocorre com as espécies  $\text{Co(SCN)}_2$  e  $\text{Co(SCN)}_3^-$ , uma vez que  $\beta_2$  e  $\beta_3$  são muito maiores do que  $\beta_4$  ( $\beta_2=28,9 \text{ M}^{-2}$ ;  $\beta_3=12,1 \text{ M}^{-3}$  e  $\beta_4=1,3 \text{ M}^{-4}$ ). Assim, os valores de inclinação (mV/década) das curvas de potencial em função do logaritmo da concentração

**Tabela 1.** Estudo do efeito da concentração de tiocianato de potássio sobre a resposta do eletrodo sensível à cobalto (II).

[SCN <sup>-</sup> ]	intervalo linear de concentração	inclinação (mV/década)	r
0,25 M	$6,5 \times 10^{-5}$ - $6,5 \times 10^{-3}$	$-20,7 \pm 0,5$	0,9987
0,50 M	$5,8 \times 10^{-5}$ - $6,5 \times 10^{-3}$	$-19,4 \pm 0,5$	0,9992
1,0 M	$4,2 \times 10^{-5}$ - $6,5 \times 10^{-3}$	$-17,0 \pm 0,5$	0,9985
2,0 M	$3,0 \times 10^{-5}$ - $10^{-2}$	$-16,7 \pm 0,5$	0,9953
3,0 M	$1,25 \times 10^{-5}$ - $10^{-2}$	$-16,1 \pm 0,3$	0,9995

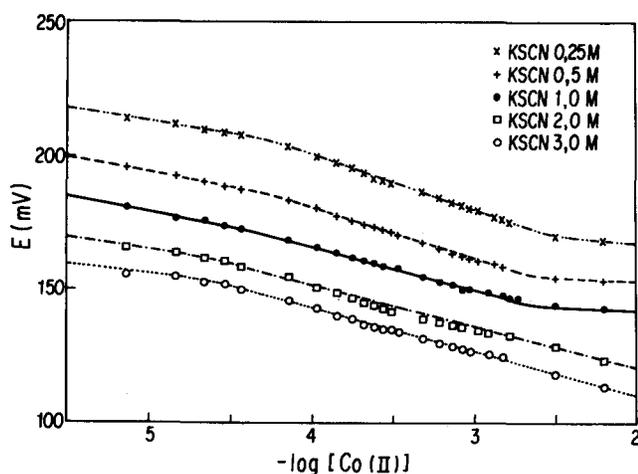


Figura 2. Efeito da concentração do tiocianato (0,25-3,0 mol/L) sobre a resposta do eletrodo sensível à cobalto (II); à 25 °C.

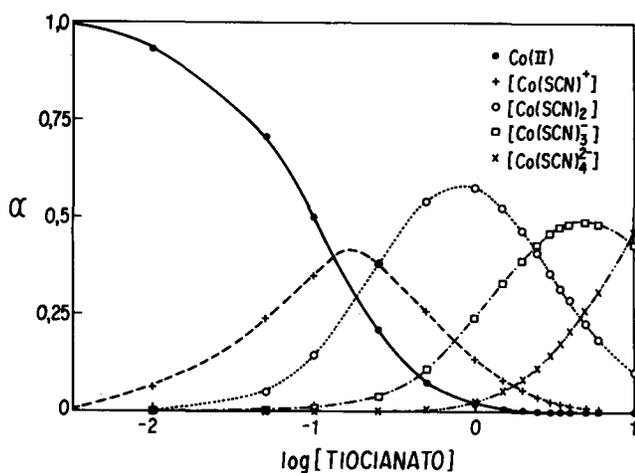


Figura 3. Diagrama de distribuição de espécies de cobalto (II) em função do logaritmo da concentração de tiocianato.

de cobalto (II) obtidas são menores do que o valor teórico esperado para a espécie divalente (29,5 mV/dec), uma vez que como discutido acima, a resposta do eletrodo é proporcional ao logaritmo das concentrações das espécies aniônicas presentes ( $Co(SCN)_3^-$  e  $Co(SCN)_4^{2-}$ ) na solução de tiocianato. Adicionalmente, as curvas analíticas apresentadas na Figura 2 foram obtidas em força iônica 3,0 M, enquanto que os valores das constantes de estabilidade ( $\beta_1$ - $\beta_4$ ) foram determinados em força iônica de 2,0 M ( $NaClO_4$ ). O valor de  $\beta_4$  para o sistema cobalto-tiocianato determinado, à 20 °C e em força iônica 1,0 M, espectrofotometricamente por Lehné<sup>18</sup>, foi igual a 184, indicando assim a necessidade de novos estudos de equilíbrio deste sistema, afim de poder calcular a contribuição de cada espécie aniônica (monovalente e divalente) sobre a resposta potenciométrica deste eletrodo.

O tempo de vida do eletrodo foi de aproximadamente 7 meses (1200 determinações, com cada membrana de material ativo imobilizado em PVC), com boa reprodutibilidade e um limite de detecção de  $1,25 \times 10^{-5}$  mol/L em solução de tiocianato 3,0 mol/L. A sensibilidade deste sensor decresce proporcionalmente com o decréscimo da concentração de tiocianato (Figura 2). O tempo de resposta destes sensores

variou de 15-30 segundos para o intervalo de concentração de cobalto (II)  $10^{-4}$  -  $10^{-2}$  mol/L em tiocianato 3,0 mol/L.

O efeito de vários possíveis interferentes sobre a resposta desse eletrodo foi estudado pelo método das soluções separadas como descrito por Moody et.al<sup>14</sup>. A Tabela 2 mostra os valores de coeficientes de seletividade potenciométrica ( $K^{pot}_{Co,X}$ ) obtidos para soluções contendo  $6,1 \times 10^{-3}$  mol/L de alguns cátions e ânions em solução de tiocianato 3,0 mol/L. Os resultados obtidos mostram que a maioria das espécies estudadas não causam significativa variação do potencial do eletrodo, apresentando assim boa seletividade. Os valores relativamente elevados de  $K^{pot}_{Co,X}$  para o cromo (III) e ferro (III) indicam que estes cátions são sérios interferentes. No entanto, essas interferências foram praticamente eliminadas pela adição de ácido cítrico, que forma complexos aniônicos mais estáveis do que aqueles com tiocianato. Os valores de  $K^{pot}_{Co,X}$  igual a 0,049 obtidos para esses dois cátions em meio de ácido cítrico, mostram a importância do uso deste complexante na determinação de cobalto na presença destes cátions trivalentes.

Tabela 2. Coeficiente de seletividade potenciométrico do eletrodo seletivo à cobalto (II) ( $K^{pot}_{Co,X}$ ), determinado pelo método das soluções separadas<sup>14</sup> em KSCN 3,0 M, à 25 °C.

interferente (X)	$K^{pot}_{Co,X}$
$Ni^{2+}$	$1,07 \times 10^{-3}$
$Mn^{2+}$	$3,7 \times 10^{-3}$
$Pb^{2+}$	$3,6 \times 10^{-3}$
$Cu^{2+}$	$3,7 \times 10^{-3}$
$Cd^{2+}$	$3,6 \times 10^{-3}$
$Cr^{3+}$	0,276
$[Cr(Cit)_2]^{3-}$	0,049
$Fe^{3+}$	0,424
$[Fe(Cit)_2]^{3-}$	0,049
$NO_3^-$	$4,4 \times 10^{-4}$
$Cl^-$	$4,4 \times 10^{-4}$
$Cit^{3-}$	0,05

Cit = Citrato

A Figura 4 mostra uma curva potenciométrica obtida na titulação de 5 mL cobalto (II)  $3,5 \times 10^{-2}$  mol/L com EDTA 0,1 mol/L empregando como eletrodo indicador o eletrodo desenvolvido nesse trabalho. Esse eletrodo pode ser utilizado em apenas 2-3 titulações sucessivas, uma vez que o EDTA desestabiliza a membrana de PVC contendo o material ativo  $[R_1R_2NHCH_3]_{n-2}[Co(SCN)_n]_{(s)}$ , devido a grande estabilidade do complexo EDTA-Co(II) ( $K_f=1,44 \times 10^{25}$ ) em comparação com aquelas espécies aniônicas de cobalto-tiocianato presentes no par iônico ( $\beta_3=12,1$  e  $\beta_4=1,3$ ). No entanto, em poucos minutos é possível regenerar essa membrana de PVC por imersão do tarugo de grafite 2 ou 3 vezes na solução contendo o material ativo, tornando assim seu uso em titulações potenciométricas viável e prático, eliminando dessa maneira o emprego de indicadores complexométricos de alto custo, como é o caso da murexida.

A Tabela 3 mostra os resultados de análises de quatro replicatas de amostra de vitamina B<sub>12</sub> com as respectivas varianças ( $S_A$  e  $S_B$ ). Os resultados de análise de cobalto (II) obtidos por potenciométrie estão em boa concordância com aqueles obtidos por espectrofotometria de absorção atômica,

Tabela 3. Determinação de cobalto (II) em vitamina B<sub>12</sub> usando o eletrodo seletivo à cobalto.

Replicatas	µg/ml de Cobalto		Erro Relativo
	espectrofotométrico	potenciométrico	
1	45,4	43,1	-2,3
2	46,5	49,0	+2,5
3	45,6	45,5	-0,1
4	44,5	42,2	-2,3
$\bar{x}$	45,5	45,0	
S <sup>2</sup>	0,8	3,0	

$$F = \frac{S_B^2}{S_A^2} = \frac{3,0}{0,8} = 3,75$$

$F_{0,05/4,4} = 6,39$  (valor crítico)

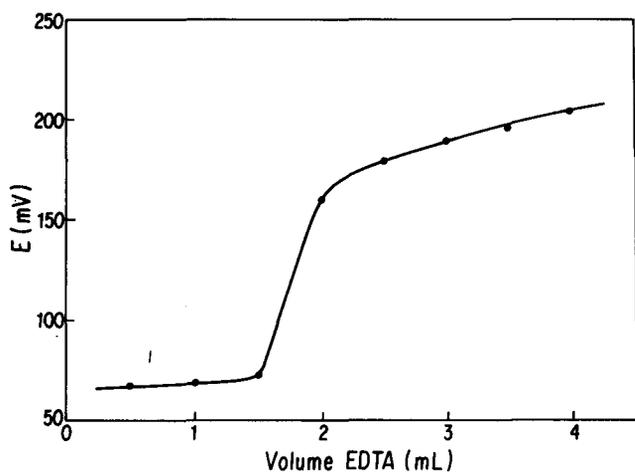


Figura 4. Curva potenciométrica da titulação de 5 mL Co(II)  $3,5 \times 10^{-2}$  mol/L com EDTA 0,1 mol/L usando o eletrodo de cobalto (II) como indicador.

uma vez que o valor obtido de F com 95% de confiança é menor do que o valor crítico ( $F_{0,05/4,4} = 6,39$ )<sup>19</sup>, mostrando assim que o método proposto pode ser satisfatoriamente aplicado para a determinação de cobalto em vitamina B<sub>12</sub>.

### CONCLUSÃO

O eletrodo de grafite recoberto sensível a cobalto (II) proposto neste trabalho é facilmente construído e de baixo custo, possui um tempo de vida longo e a sua boa seletividade permite utilizá-lo em titulações potenciométricas desta espécie e na determinação de Co(II) em amostras de vitamina B<sub>12</sub> (cianocobalamina).

### AGRADECIMENTOS

CNPq/PADCT 62.0060/91.3

### REFERÊNCIAS

- Meites, L.; *Handbook of Analytical Chemistry*, Mc Graw-Hill, 1963, pp.3-8.
- Vogel, A. I.; *A Text-Book of Quantitative Inorganic Analysis*, Longman Green, London, 1987, pp.358, 433, 435, 436 e 443.
- Bengtsson, M. and Johansson, G.; *Anal. Chim. Acta*, (1984), **58**, 147.
- Burns, D. T.; Chimpalee, N. and Harriott, M.; *Anal. Chim. Acta*, (1989), **225**, 119.
- Marczenko, Z.; *Spectrophotometric Determination of Elements*, Ellis Horwood, Chichester, 1986, pp.216, 227, 311, 345 e 372.
- Orion: *Analytical Methods Guide* nf 5 (1972).
- Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, (1992), **48**, 201.
- Buchaman, B. Jr. and Seago, J. L.; *Anal. Chem.*, (1968), **40**, 517.
- Cattrall, R. W. and Lean Lee, G.; *Anal. Chim. Acta*, (1980), **116**, 391.
- Burger, K. and Petho, G.; *Anal. Chim. Acta*, (1979), **107**, 113.
- Ryan, D. E. and Cheung, M. T.; *Anal. Chim. Acta*, (1976), **82**, 409.
- Lindino, C. A.; Aniceto, C.; Bumba, M. A. C. e Fatibello-Filho, O.; *Quím. Nova*, (1991), **14** (4) (Suplemento), 77.
- Salinas, F.; Berzas Nevado, J. J. and Mansilla Espinosa, A.; *Anal. Lett.*, (1988), **21**, 2011.
- Craggs, A.; Moody, G. J. and Thomas, J. D. R.; *J. Chem. Educ.*, (1974), **51**, 541.
- Moody, G. J.; Oke, R. B. and Thomas, J. D. R.; *Analyst*, (1970), **95**, 910.
- Fatibello-Filho, O.; Teixeira, M. F. S. and Oliveira, A. F.; *Anal. Lett.*, (1992), **25**, 2187.
- Velloso, N. C. F.; Neves, E. F. A.; Gutz, I. G. R.; *Polyhedron*, (1985), **4**, 2043.
- Lehné, M.; *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1951), 76.
- Anderson, R. L.; *Practical Statistics for Analytical Chemists*; Van Nostrand Reinhold, New York 1987, pp.290.

Publicação financiada pela FAPESP