PADRONIZAÇÃO DA ATIVAÇÃO E CONDICIONAMENTO DE ELETRODO ÍON-SELETIVO DE Cu^{2+} PARA POTENCIOMETRIA

Ester Ramos Pancieri, Lucimara Ribeiro Venial, Flaviane Mendonça Ambrozim, Bárbara Lima Sartorio,Marcela dos Santos Rocha, Maristela de Araújo Vicente, Maria de Fatima Pereira dos Santos.

Universidade Federal do Espírito Santo/Centro Universitário do Norte do Espírito Santo (CEUNES), Rodovia Governador Mário Covas, Km 60, Bairro Litorâneo - 29932-540 São Mateus - ES, Brasil, pancierire@gmail.com.

Resumo
Eletrodos íon-seletivos são empregados em análises potenciométricas por permitirem resposta rápida, objetiva e compatível com sistemas automatizados, porém seu desempenho depende do adequado preparo da superfície sensora. Este trabalho teve como objetivo padronizar a ativação e o condicionamento de um eletrodo íon-seletivo de cobre (Cu^{2+}-ISE) antes de sua utilização analítica. O procedimento foi realizado com eletrodo Cu^{2+}-ISE Metrohm 6.0502.140, associado a eletrodo de referência Ag/AgCl e sistema potenciométrico automatizado. A etapa experimental compreendeu polimento da ponta sensora, enxágue com água destilada, reativação da superfície e condicionamento em solução padrão contendo Cu^{2+}, na presença de ajustador de força iônica à base de nitrato de sódio e sob agitação controlada. A estabilidade foi acompanhada por leituras sucessivas de potencial, adotando-se variação inferior a 0,5 mV min^{-1} como critério de aceitação. O procedimento possibilitou o restabelecimento e a estabilização da resposta potenciométrica, evidenciando a importância da padronização prévia do sensor para assegurar condições reprodutíveis nas etapas analíticas subsequentes.
Palavras-chave: Sensor eletroquímico. Método analítico. Cobre. Condicionamento. Estabilidade.

Área do Conhecimento: Ciências Exatas da Terra – Química.

Introdução

A potenciometria com eletrodos íon-seletivos (ISEs) constitui uma estratégia eletroanalítica baseada na relação entre o potencial medido e a atividade do íon de interesse na solução. A seletividade, a rapidez das medidas e a possibilidade de integração a sistemas automatizados tornam esses sensores particularmente úteis em rotinas analíticas. Entretanto, a qualidade da resposta depende não apenas da composição do eletrodo, mas também do estado da superfície sensora, do histórico de uso e das condições de armazenamento e condicionamento (Hu et al., 2016; Cheong; Ge; Lisak, 2021).

Para eletrodos seletivos a Cu^{2+}, alterações superficiais, resíduos aderidos ou ausência de equilíbrio prévio com a solução de trabalho podem provocar deriva de potencial e aumentar o tempo necessário para estabilização. Assim, operações de limpeza, polimento e condicionamento constituem etapas críticas antes da obtenção de respostas analíticas. Estudos com sensores potenciométricos para cobre ressaltam a necessidade de controlar parâmetros como força iônica, tempo de equilíbrio e estabilidade do sinal para favorecer a reprodutibilidade das medições (Wang et al., 2019; Xu et al., 2022; Wardak; Pietrzak; Morawska, 2023; Ni et al., 2024).

No desenvolvimento de métodos potenciométricos, a ativação prévia do sensor deve ser tratada como uma etapa de padronização instrumental, uma vez que estabelece condições comparáveis entre diferentes sequências de análise. Dessa forma, o objetivo deste trabalho foi padronizar o procedimento de ativação e condicionamento de um eletrodo íon-seletivo de Cu^{2+}, documentando as operações de preparo da superfície, reativação, condicionamento e verificação da estabilidade do potencial antes das etapas posteriores de calibração e aplicação analítica.

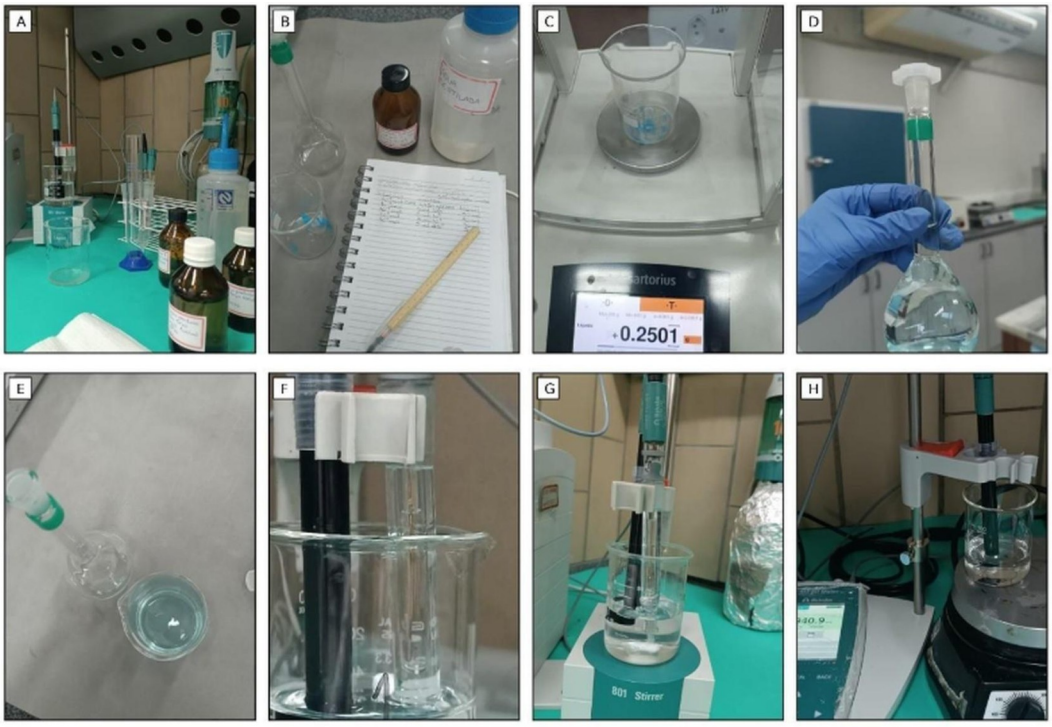
Metodologia

O estudo foi conduzido com eletrodo íon-seletivo de cobre Cu^{2+}-ISE Metrohm (6.0502.140), acoplado a um sistema potenciométrico composto por titulador automático 905 Titrando (Metrohm), eletrodo de referência Ag/AgCl Metrohm (6.0726.100) e agitador 801 Stirrer (Metrohm). As operações foram realizadas com controle das condições de agitação e registro do potencial no sistema instrumental.

Antes do condicionamento, a superfície sensora do Cu^{2+}-ISE foi submetida a polimento cuidadoso, seguido de enxágue com água destilada. A reativação foi realizada por curto período, entre 15 e 60 s, conforme o procedimento operacional empregado no estudo. Em seguida, o eletrodo foi transferido para solução padrão contendo Cu^{2+}, mantida sob agitação leve, para promover o equilíbrio da interface eletrodo-solução. Durante o condicionamento, utilizou-se ajustador de força iônica (ISA) à base de nitrato de sódio, adicionado à solução para reduzir variações associadas à força iônica do meio.

As etapas de preparo do sistema, envolvendo o preparo das soluções utilizadas, montagem do sistema e o monitoramento das medidas estão apresentadas na Figura 1.

Figura 1 - Etapas de preparo do sistema e condicionamento do eletrodo íon-seletivo de Cu^{2+}: preparo das soluções, montagem do conjunto potenciométrico, imersão do ISE e monitoramento do potencial.



Fonte: Elaborado pelos autores.

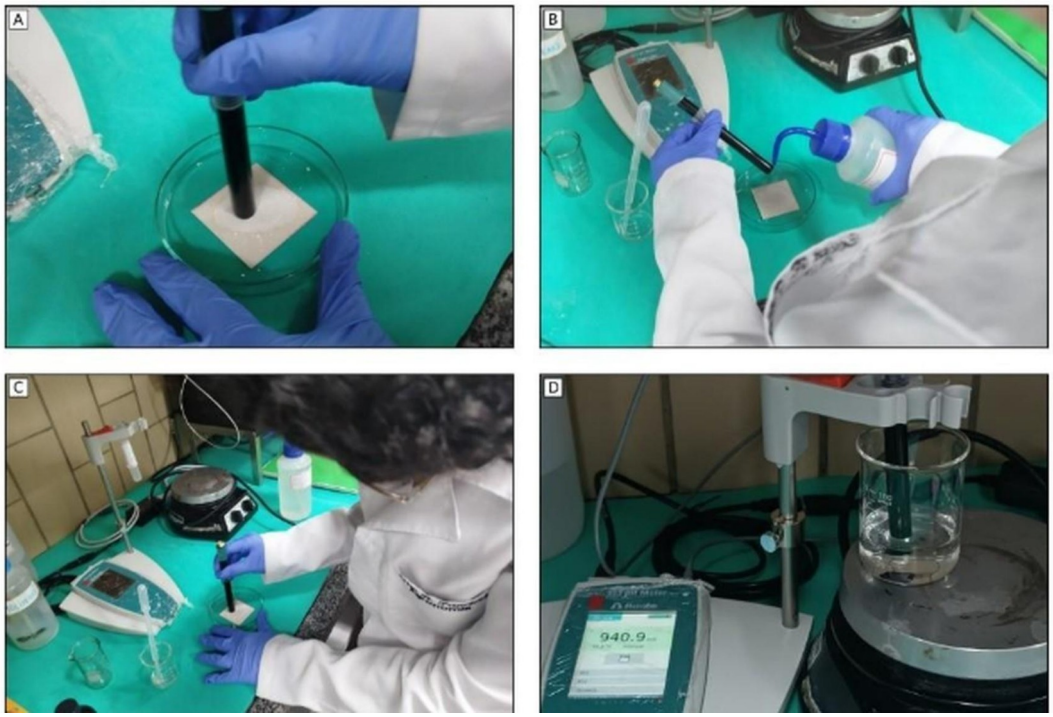
O acompanhamento da estabilização foi realizado por leituras sucessivas do potencial. Como critério operacional de aceitação, considerou-se adequada a condição em que a variação do sinal permanecesse inferior a 0,5 mV min^{-1}. O eletrodo somente foi considerado apto para prosseguir às etapas instrumentais subsequentes após atingir comportamento estável. A sequência experimental adotada foi: (i) inspeção da superfície sensora; (ii) polimento; (iii) enxágue; (iv) reativação; (v) imersão em solução padrão de Cu^{2+} com ISA; (vi) agitação controlada; e (vii) acompanhamento do potencial até estabilização, conforme indicado na Tabela 1 e apresentado pela Figura 2.

Tabela 1 - Etapas padronizadas para ativação e condicionamento do Cu^{2+}-ISE.

Etapa	Procedimento	Finalidade
1	Inspeção e polimento da ponta sensora	Remover resíduos e regularizar a superfície
2	Enxágue com água destilada	Evitar contaminação da solução de condicionamento
3	Reativação por 15–60 s	Restabelecer a condição superficial do sensor
4	Condicionamento em solução padrão de Cu^{2+} com ISA	Promover equilíbrio na interface eletrodo-solução
5	Agitação leve e monitoramento do potencial	Favorecer homogeneidade e acompanhar a estabilização
6	Aceitação: variação inferior a 0,5 mV min^{-1}	Definir condição mínima de estabilidade antes do uso

Fonte: Elaborado pelos autores com base no procedimento experimental.

Figura 2 - Polimento e ativação do eletrodo íon-seletivo de Cu^{2+}: (A) polimento da ponta sensora; (B) enxágue com água destilada; (C) manipulação após o preparo superficial; (D) condicionamento do eletrodo em solução padrão sob agitação leve.



Fonte: Elaborado pelos autores.

Resultados

A execução sequencial das etapas de polimento, enxágue, reativação e condicionamento do eletrodo permitiram estabelecer uma rotina reprodutível de preparo do Cu^{2+}-ISE. Após a preparação superficial, o sensor foi mantido em solução padrão de cobre sob agitação e o potencial foi acompanhado até o atendimento ao critério operacional de estabilidade. A obtenção de variação inferior a 0,5 mV min^{-1} indicou que o sistema alcançou condição eletroquímica adequada para continuidade das medições.

Durante a padronização, verificou-se que a ativação não deve ser tratada como uma operação isolada, mas como um conjunto de procedimentos interdependentes. O polimento atua diretamente sobre a condição física da superfície sensora; o enxágue reduz a possibilidade de transporte de resíduos para a solução; o condicionamento permite a exposição do sensor ao íon para o qual apresenta seletividade; e a presença de ISA contribui para manter condições mais controladas de força iônica. A combinação dessas etapas favoreceu a estabilização do potencial antes da utilização do eletrodo.

O registro fotográfico da Figura 2 documenta os pontos críticos do procedimento, especialmente o contato da ponta sensora com a superfície de polimento, o enxágue subsequente e a etapa de condicionamento no conjunto potenciométrico. Essa documentação é relevante para a elaboração de um procedimento operacional padronizado, pois reduz ambiguidades de execução e facilita a reprodução do protocolo por diferentes operadores.

Nesta etapa do estudo, o resultado central foi a definição de uma condição operacional para preparo e estabilização do eletrodo. Não foram utilizados, para este recorte, os resultados de calibração analítica ou de aplicação do sensor a outras espécies, uma vez que o objetivo foi avaliar exclusivamente a etapa precedente de ativação e condicionamento. Assim, os dados apresentados devem ser interpretados como resultados preliminares de implantação e padronização instrumental.

Discussão

A resposta de um ISE depende do equilíbrio estabelecido na interface entre a fase sensora e a solução. Consequentemente, mudanças no estado superficial podem alterar o tempo de resposta, promover deriva e comprometer a comparação entre medições. Cheong, Ge e Lisak (2021) destacam a reprodutibilidade como requisito central no desenvolvimento de eletrodos íon-seletivos, enquanto trabalhos com sensores voltados à determinação de Cu^{2+} demonstram que estabilidade e condicionamento são aspectos decisivos para o desempenho potenciométrico (Wang et al., 2019; Ni et al., 2024).

No protocolo avaliado, o polimento antecedeu o contato do sensor com a solução de condicionamento. Essa ordem é tecnicamente relevante porque evita que resíduos ou alterações da superfície permaneçam como fontes de instabilidade durante a leitura. O enxágue com água destilada complementou essa etapa, enquanto o condicionamento em meio contendo Cu^{2+} possibilitou estabelecer um ambiente químico compatível com a função do eletrodo. A agitação leve foi mantida para favorecer homogeneidade sem introduzir perturbações excessivas no sistema.

O uso de um critério quantitativo para a estabilidade do potencial representa um avanço em relação à decisão exclusivamente visual do operador. Ao estabelecer como condição de aceitação uma variação inferior a 0,5 mV min^{-1}, o procedimento passa a dispor de um limite operacional objetivo para definir o término do condicionamento. Essa abordagem é coerente com a necessidade de maior controle de etapas pré-analíticas e contribui para a rastreabilidade do método.

A padronização também evidencia que o tempo de ativação deve ser interpretado em conjunto com o comportamento do potencial, e não como parâmetro único de decisão. No procedimento desenvolvido, a reativação foi executada por 15 a 60 s, seguida do condicionamento e do acompanhamento instrumental. Dessa maneira, o tempo funciona como referência operacional, enquanto a estabilidade do sinal constitui o critério efetivo para liberação do eletrodo para uso. Essa distinção é importante para evitar a adoção de tempos fixos sem confirmação do equilíbrio eletroquímico.

Os resultados obtidos sustentam a continuidade do estudo para etapas posteriores de caracterização analítica do Cu^{2+}-ISE. Entretanto, tais etapas não integram o escopo deste trabalho, que se restringe à ativação e ao condicionamento do sensor. A consolidação desse protocolo inicial é necessária porque qualquer avaliação subsequente de sensibilidade, repetibilidade ou calibração depende de condições de partida suficientemente controladas.

Conclusão

O procedimento estabelecido para o eletrodo íon-seletivo de Cu^{2+} integrou polimento, enxágue, reativação, condicionamento em solução padrão com ajustador de força iônica, agitação controlada e monitoramento do potencial. A adoção do critério de variação inferior a 0,5 mV min^{-1} permitiu definir objetivamente a condição de estabilidade do sensor. A padronização dessas operações mostrou-se adequada como etapa preparatória para o uso do eletrodo em análises potenciométricas, contribuindo para maior controle experimental, reprodutibilidade operacional e rastreabilidade. O protocolo constitui, portanto, uma base para as etapas analíticas subsequentes de desenvolvimento do método.

Referências

CHEONG, Y.; GE, L.; LISAK, G. Highly reproducible solid-contact ion-selective electrodes: emerging opportunities for potentiometry - a review. **Analytica Chimica Acta**, v. 1162, 338304, 2021.

HU, J.; et al. Rational design of all-solid-state ion-selective electrodes and reference electrodes. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 76, p. 102-114, 2016.

NI, Z. et al. Achieving preeminent stability and reproducibility in a copper ion-selective electrode through the introduction of a hydrophobic $NiCo_2S_4$/PFOA solid contact. **Microchemical Journal**, 2024.

TOPCU, C. et al. Electrochemical determination of copper(II) in water samples using a novel ion-selective electrode based on an overoxidized polypyrrole/graphite oxide composite. **Analytical Letters**, v. 51, p. 1890-1910, 2018.

WANG, Z. et al. All-solid-state ion-selective electrode based on phytic acid@Ag for potentiometric detection of Cu^{2+}. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 2019, v. 835, p. 137-142, 2019.

WARDAK, C.; PIETRZAK, K.; MORAWSKA, K. Copper oxide nanoparticles and multi-walled carbon nanotubes nanocomposite as solid contact of a copper-sensitive ion-selective electrode: interlayer or membrane component - comparative studies. **Applied Nanoscience**, v. 13, p. 7017-7028, 2023.

XU, L. et al. Conductive metal organic framework for ion-selective membrane-free solid-contact potentiometric Cu^{2+} sensing. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 904, 115923, 2022.

Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com apoio da Fundação de Amparo à Pesquisa e Inovação do Espírito Santo (FAPES) e da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001. Os autores também agradecem a Universidade Federal do Espírito Santo (UFES), Centro Universitário Norte do Espírito Santo (CEUNES) e Programa de Pós-Graduação em Energia (PPGEN) pelo apoio institucional, pela infraestrutura disponibilizada para realização do trabalho. Ao Laboratório de Preparo de amostras e Análises Químicas (LaPAQui) pelo suporte, e pela infraestrutura necessária para realização do trabalho. As professoras orientadoras Maria de Fátima e Maristela pela orientação e acompanhamento, e a todos que contribuíram direta e indiretamente.