

Resposta Potenciométrica do Eletrodo de Antimônio Obtido por Eletrodeposição em Cobre e Oxidação por Peróxido de Hidrogênio

Elen Romão Sartori^{1*} (PG), Eduardo Almeida Neves¹ (PQ)

¹Universidade Federal de São Carlos – Departamento de Química, Caixa Postal 676, 13565-905, São Carlos – S.P.

*e-mail: elensartori@click21.com.br

Palavras Chave: pH, eletrodo de Sb, óxidos de Sb

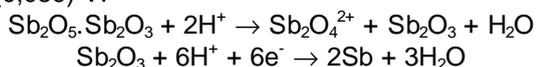
Introdução

Eletrodos de metal-óxido metálico têm sido objeto de estudos ao longo de décadas, com ênfase no eletrodo de antimônio¹⁻⁴. O uso destes eletrodos sólidos não convencionais tem como vantagens a utilização de voltímetros de baixa impedância e de menor custo, apresentam alta durabilidade, além de facilidades operacionais sobre o eletrodo de vidro.

O objetivo deste trabalho é investigar a resposta potenciométrica desenvolvida pelo eletrodo de antimônio com deposição em cobre, com resposta potenciométrica modificada por tratamento com H₂O₂, o que permite medir também em meio alcalino. Evidências de formação de Sb₂O₄.

Resultados e Discussão

A deposição eletrolítica do Sb, em corrente de 25 mA, foi feita sobre fio de cobre com parte descapada de 1 cm, com área de 0,577 cm², usando-se suspensão de Sb₂O₃ em EDTA, H₂Y²⁻, a 60-70°C. Ânodo de grafite. O eletrodo preparado dessa forma apresentou depósito uniforme e aderente, de coloração cinza, facilmente lavável, sem perdas. Após a deposição, o eletrodo foi deixado por 30 minutos em solução de ácido nítrico 0,20 mol L⁻¹ contendo H₂O₂ 0,05 mol L⁻¹, para formação do óxido superficial. O elevado valor E^o do sistema H₂O₂/H⁺, 1,76 V, cria condições de oxidar o Sb a 2Sb₂O₄ = Sb₂O₅.Sb₂O₃, coerente com a resposta potenciométrica modificada. Estudou-se a resposta potenciométrica do eletrodo em meio ácido e em meio alcalino, por titulação de 50,07 mL de KNO₃ 0,50 mol L⁻¹ com HNO₃ 0,02038 mol L⁻¹ e com KOH 0,02002 mol L⁻¹, respectivamente, ambas em força iônica 0,50 mol L⁻¹, a 25 °C. O eletrodo de referência era de Ag/AgCl, KCl 0,50 mol L⁻¹. Um programa em QuickBASIC foi usado para tratamento dos dados experimentais. Em meio ácido, o eletrodo apresentou coeficiente angular de -0,0761 V, E^o 0,0474 V e r = -0,9995. Descontando a contribuição de 0,251 V do eletrodo de referência, chega-se a um E^o = 0,298 V, próximo do teórico do sistema Sb₂O₄/H⁺/Sb, 0,342 V. Estes dados permitem fazer a seguinte especulação, inclusive para a resposta potenciométrica próxima a 4/3(0,059) V:



$\text{Sb}_2\text{O}_5.\text{Sb}_2\text{O}_3 + 8\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow \text{Sb}_2\text{O}_4^{2+} + 2\text{Sb} + 4\text{H}_2\text{O}$
Em meio alcalino o eletrodo apresentou coeficiente angular de -0,0747 V, E^o de -0,785 V e r = -0,9993, levando às seguintes equações:

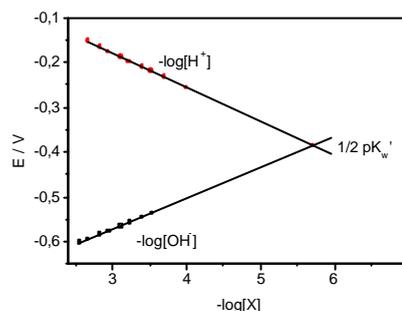
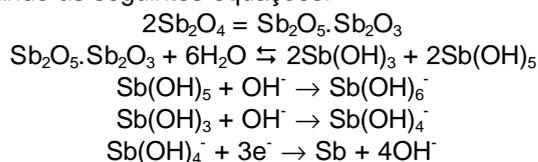


Figura 1. Resposta potenciométrica do eletrodo de antimônio em: (A) meio ácido, HNO₃ 0,02038 mol L⁻¹, e (B) meio básico, KOH 0,02002 mol L⁻¹. Força iônica 0,50 mol L⁻¹ (KNO₃), T = 25°C e N₂; E_{ref} = 0,251 V. No cruzamento das retas estimativa do produto iônico da água. X = H⁺ ou OH⁻.

Conclusões

O tratamento com solução de ácido nítrico contendo H₂O₂, deve ter levado à formação de Sb₂O₄, forma simplificada do antimoniato antimonioso, Sb₂O₃.Sb₂O₅, promovendo grande estabilidade potenciométrica ao eletrodo, com excelente resposta em ampla faixa de pH, incluindo o meio alcalino.

Agradecimentos

Suporte financeiro CNPq, CAPES e FAPESP.

¹ Roberts, E.J. e Fenwick, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1928**, 50, 2143.

² Stock, J.T; Purdy, W.C e Garcia, L.M. *Chem Rev.* **1958**, 58, 611-626.

³ Glab, S.; Hulanicki, A.; Edwall, G. e Ingman, F. *Crit. Rev. Anal. Chem.* **1989**, 21, 29-47.

⁴ Hall, W.T. *Química Analítica - Analisis Cualitativo*. Tradução de Anselmo Ortiz Vasquez. Union Tipográfica Editorial Hispano-Americana, México. **1948**, p.182.

