

Estudo da resposta potenciométrica do óxido $\text{Li}_{1.05}\text{Al}_{0.02}\text{Mn}_{1.98}\text{O}_4$ na otimização de um sensor seletivo para íons lítio.

Bruno H. Freitas¹ (IC), Paulo A. R. Pereira¹ (IC), Nerilso Bocchi² (PQ), Marcos F. S. Teixeira^{1*} (PQ)

1 – Grupo de Pesquisa em Eletroanalítica e Sensores (GPES) - Departamento de Física, Química e Biologia. – Faculdade de Ciências e Tecnologia – UNESP – Campus Presidente Prudente. E-mail: funcao@fct.unesp.br

2 - Departamento de Química – Universidade Federal de São Carlos.

Palavras Chave: espinélio dopado, lítio, potenciometria.

Introdução

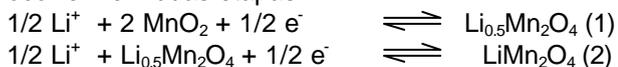
Óxido de manganês do tipo espinélio tem sido intensamente estudado devido ao seu potencial no desenvolvimento de baterias recarregáveis [1] e em sensores químicos para íons lítio [2]. Atualmente estuda-se a utilização do espinélio dopado com diversos metais com intuito de aumentar a estabilidade da estrutura cristalina do óxido e assim otimizar suas aplicações.

No presente trabalho, investigou-se a aplicação de um eletrodo de pasta de carbono modificado (EPCM) com óxido de manganês do tipo espinélio dopado com alumínio ($\text{Li}_{1.05}\text{Al}_{0.02}\text{Mn}_{1.98}\text{O}_4$) como sensor potenciométrico para íons lítio.

Resultados e Discussão

O EPCM foi preparado utilizando 55% (m/m) de pó de grafite, 25% (m/m) do óxido de manganês do tipo espinélio dopado e 20% (m/m) de óleo mineral. Voltamogramas cíclicos foram obtidos, utilizando-se um potenciostato μ -Autolab Type III acoplado a um computador. A célula eletroquímica era composta de três eletrodos, sendo o eletrodo de trabalho o EPCM, o auxiliar um fio de platina e o de referência um eletrodo de calomelano saturado (ECS). Uma solução de $\text{LiCl } 10^{-3} \text{ mol/L}$ em tampão Tris $0,1 \text{ mol/L}$ ($\text{pH} = 8,3$) foi usada como eletrólito. As medidas potenciométricas do EPCM foram realizadas no módulo de cronopotenciometria com corrente zero. As concentrações de íons lítio do eletrólito variaram entre 10^{-5} mol/L e 10^{-2} mol/L com auxílio de uma micropipeta.

Antes da utilização do eletrodo é necessário uma ativação do mesmo submetendo-o a uma varredura cíclica (5 mV/s) de potenciais de 3 ciclos entre os potenciais de $0,25 \text{ V}$ e $1,2 \text{ V vs. ECS}$. Estes voltamogramas mostram dois picos para ambos os sentidos da varredura de potenciais, indicando que as reações de inserção/extração de íons lítio no óxido ocorrem em duas etapas:



Os melhores resultados foram obtidos para $\text{pH} = 10$, diferente do espinélio não-dopado, estudado anteriormente [2]. Isso é devido ao alumínio ter menor

raio iônico e maior energia de ligação com o oxigênio em relação ao manganês,

aumentando a estabilidade da estrutura do espinélio. O efeito de vários interferentes (metais alcalinos e alcalino-terrosos) sobre a resposta desse eletrodo foi estudado através do método das soluções misturadas. Os valores de coeficientes de seletividade potenciométricos obtidos mostram que a maioria das espécies não causa variações significativas no potencial do eletrodo, indicando boa seletividade.

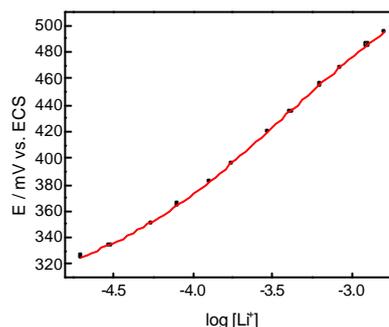


Figura 1 - Potenciais de equilíbrio do EPCM em Tris ($\text{pH} = 10$) contendo diferentes concentrações de LiCl .

A Figura 1 apresenta a resposta potenciométrica do EPCM em função do logaritmo da concentração de íons lítio na solução. Pode ser observado uma linearidade no intervalo de concentração de lítio que varia de $5,47 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ a $1,62 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ ($E \text{ (mV)} = 774,34 + 100,13 \log [\text{Li}^+]$).

Conclusões

O EPCM com óxido de manganês do tipo espinélio dopado com alumínio apresentou uma boa resposta potenciométrica, com valor de sensibilidade de $100,13 \text{ mV/dec}$ e um limite de detecção para íons lítio de $3,33 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$. O eletrodo apresentou uma boa seletividade e um tempo de 600 determinações.

Agradecimentos

FAPESP (2005/01296-4); CNPq (474377/2004-5)

¹ Lee, Y.S.; Kumada, N. e Yoshio, M., *J. P. Sources* **2000**, *96*, 376.

² Teixeira, M.F.S.; Cavalheiro, E.T.G.; Bergamini, M.F.; Moraes, F.C. e Bocchi, N., *Electroanalysis* **2004**, *16*, 663.