

Desempenho do óxido de manganês tipo espinélio dopado com gálio e flúor como sensor potenciométrico para íons lítio

Diego N. D. Parra*¹ (PG), Nerilso Bocchi² (PQ) e Marcos F. S. Teixeira¹ (PQ) – funcao@fct.unesp.br

1 – Grupo de Pesquisa em Eletroanalítica e Sensores (GPES) – Departamento de Física, Química e Biologia. – Faculdade de Ciências e Tecnologia – UNESP – Campus Presidente Prudente.

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

Palavras Chave: óxido de manganês, espinélio dopado, lítio, potencimetria.

Introdução

Este trabalho estuda o desempenho de um eletrodo de pasta de carbono modificado com óxido de manganês tipo espinélio dopado com gálio e flúor como sensor potenciométrico para íons lítio. O óxido de manganês(IV) tem a propriedade intrínseca de possuir lacunas que alojam o lítio na estrutura, porém esta propriedade tem seu desempenho prejudicado quando o sensor passa por diversas ciclagens, ocorrendo uma distorção na rede cristalina, devido ao efeito Jahn-Teller [1]. Portanto, estudou-se a dopagem do óxido com gálio e flúor para minimizar este efeito e proporcionar ao sensor maior sensibilidade para íons lítio.

Resultados e Discussão

O eletrodo de pasta de carbono modificado (EPCM) foi preparado pela mistura de 55% (m/m) de pó de grafite, 20% (m/m) de aglutinante (óleo mineral) e 25% (m/m) de óxido de manganês dopado, diluído em 10 ml de hexano e agitada até a completa evaporação do solvente.

A ativação do sensor foi executada por voltametria cíclica em um potenciostato/galvanostato μ AUTOLAB type III, em uma faixa de potencial entre 0,25 V a 1,1 V vs ECS em uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos (eletrodo auxiliar de platina, eletrodo de referência e eletrodo de trabalho) em solução de Tris 0,1 mol L⁻¹ (eletrólito de suporte) contendo LiCl 1,0 x 10⁻³ mol L⁻¹.

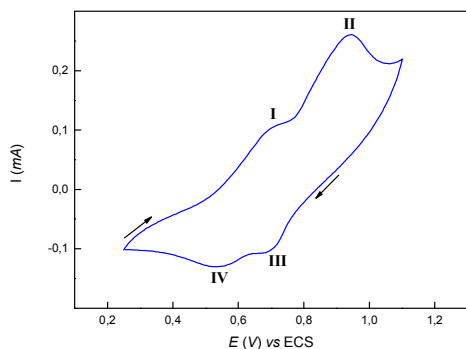
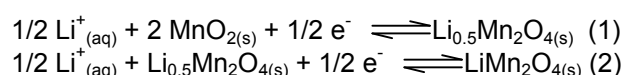


Figura 1. Voltamograma cíclico obtido em uma velocidade de varredura de 5mVs⁻¹ para o EPCM em solução tampão Tris (pH 10) contendo 1,0 x 10⁻¹ mol L⁻¹ de íons de lítio.

O voltamograma da Figura 1 apresenta 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, a etapa 1 representando o par redox II e III e a etapa 2 representando o par redox I e IV:



A Figura 2 apresenta a avaliação do desempenho potenciométrico do eletrodo, analisado por cronopotenciometria (corrente zero) fornecendo a diferença de potencial entre o eletrodo indicador e o eletrodo de referência. Variando a concentração de íons Li⁺ entre 1,0 x 10⁻⁵ a 1,0 x 10⁻³ mol L⁻¹, observou-se uma linearidade entre 3,49 x 10⁻⁵ e 1,62 x 10⁻³ mol L⁻¹ de íons lítio em solução.

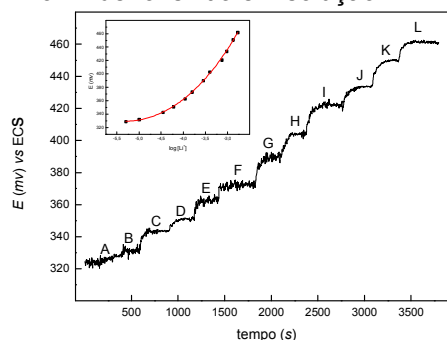


Figura 2. Resposta potenciométrica do sensor para diferentes concentrações de Li⁺ (pH 10). A) 4,99; B) 9,99; C) 34,9; D) 59,6; E)109; F)157; G)277; H)394; I)619; J)834; K)1230; L)1600 μ mol L⁻¹.

Conclusões

A dopagem do óxido de manganês tipo espinélio com gálio e flúor proporcionou grande estabilidade ao sensor, apresentando um bom desempenho potenciométrico, apresentando limite de detecção de 4,27 x 10⁻⁵ mol L⁻¹ de íons lítio e uma sensibilidade de 85,2 mV/dec em pH 10.

Agradecimentos

Pró-Reitoria de Pós-Graduação e CNPq: 474367/2004-5

¹ Kanoh, H.; Feng, Q.; Miyai, Y.; Ooi, K. J. Electrochem. Soc. 140 (1993) 3162.