



Eclética Química

ISSN: 0100-4670

atadorno@iq.unesp.br

Universidade Estadual Paulista Júlio de
Mesquita Filho
Brasil

Cassiano, Neila Maria; Capelato Duffles, Milton; Ramos, Luiz Antônio
Dióxido de chumbo eletrodepositado sobre grafite como sensor potenciométrico à ions chumbo e
sulfato

Eclética Química, vol. 26, núm. 1, 2001, p. 0
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho
Araraquara, Brasil

Disponível em: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=42902609>

- Como citar este artigo
- Número completo
- Mais artigos
- Home da revista no Redalyc

redalyc.org

Sistema de Informação Científica
Rede de Revistas Científicas da América Latina, Caribe, Espanha e Portugal
Projeto acadêmico sem fins lucrativos desenvolvido no âmbito da iniciativa Acesso Aberto

DIÓXIDO DE CHUMBO ELETRODEPOSITADO SOBRE GRAFITE COMO SENSOR POTENCIOMÉTRICO À IONS CHUMBO E SULFATO

Neila Maria CASSIANO^{*}
Luiz Antônio RAMOS^{*}
Milton Duffles CAPELATO^{*}

RESUMO: No presente trabalho, foi desenvolvido um eletrodo de PbO_2 eletrodepositado sobre grafite a partir do eletrólito metanosulfonato de chumbo-ácido metanosulfônico contendo o agente tensoativo brometo de cetiltrimetilamônio (BCTA). Foram avaliadas a resposta potenciométrica do eletrodo de PbO_2 como sensor à íons Pb^{2+} e SO_4^{2-} , em pH e força iônica constante. A aplicação deste eletrodo em titulações potenciométricas de precipitação em meio hidro-etanólico também foi investigada. Os resultados demonstraram que o eletrodo de PbO_2 eletrodepositado pode ser utilizado como sensor potenciométrico alternativo à íons Pb(II) apresentando uma linearidade na faixa de concentração de $3,98 \times 10^{-4}$ a $3,09 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ em meio de íons nitrato com limite de detecção de $(4,98 \pm 0,11) \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. Para íons sulfato o eletrodo de PbO_2 não responde diretamente porém, estes íons podem ser dosados indiretamente por titulação potenciométrica com solução padrão de Pb(II) , em meio ácido, em uma mistura 1:1 (v/v) de etanol-água, com boa definição dos volumes de equivalência. A repetitividade dos potenciais e dos volumes de equivalência obtidos em amostras de concentração milimolar em sulfato, indicam a viabilidade deste eletrodo na dosagem de íons sulfato.

PALAVRAS-CHAVE: Dióxido de chumbo, ácido metanosulfônico, determinação potenciométrica de Pb(II) .

Introdução

Informações sobre a utilização do dióxido de chumbo como sensor potenciométrico são encontradas na literatura com menor frequência em relação às abordagens físico-químicas e aquelas relacionadas com a

tecnologia de baterias Pb-H₂SO₄. Porém, alguns trabalhos mostram a viabilidade da utilização do PbO₂ como sensor potenciométrico. Kaehler *et al.*⁹ estudaram a resposta potenciométrica do eletrodo de PbO₂ eletrodepositado sobre um fio de platina, monitorando a atividade hidrogeniônica em soluções contendo íons Pb(II). Capelato e Cassiano² utilizando um eletrodo de PbO₂ eletrodepositado sobre grafite e Cassiano *et al.*⁴ um eletrodo de grafite recoberto com PbO₂ incorporado em uma matriz de PVC, demonstraram a viabilidade destes eletrodos na determinação potenciométrica de ácidos e bases.

Vandael¹¹ utilizando um eletrodo de PbO₂ eletrodepositado sobre platina e Wang *et al.*¹² um eletrodo de PbO₂ agregado em parafina de alto ponto de fusão, estudaram e viabilizaram o uso destes eletrodos em titulações complexométricas com EDTA.

O desempenho do eletrodo de PbO₂ impregnado mecanicamente sobre um substrato de grafite foi investigado por Midgley como sensor a íons Pb(II)¹⁰. Embora tenha exibido comportamento sub-Nernstiano dependente do pH e da natureza do eletrólito de suporte, este eletrodo apresentou resposta potenciométrica reprodutível na faixa de 10⁻³ a 10⁻⁵ mol L⁻¹ de íons Pb(II).

Dentre os diversos processos de preparação do dióxido de chumbo, os métodos eletrolíticos são de interesse uma vez que se pode obter de forma seletiva e controlada as duas formas alotrópicas α -PbO₂ (ortorrombico) ou β -PbO₂ (tetragonal) depositadas sobre distintos substratos. A partir da oxidação anódica de íons Pb(II) em banhos eletrolíticos levemente ácidos, neutros ou alcalinos, obtém-se a forma α -PbO₂. O β -PbO₂ é preparado em meio ácido, usualmente HNO₃ ou HClO₄^{3,5}.

No presente trabalho, o eletrodo de PbO₂ foi preparado pela eletrodeposição do óxido sobre um substrato de grafite a partir do eletrólito metanosulfonato de chumbo-ácido metanosulfônico contendo o agente tensoativo brometo de cetiltrimetilamônio (BCTA). Foram avaliadas a resposta potenciométrica do eletrodo de PbO₂ como sensor a íons Pb²⁺ e SO₄²⁻, em solução de acidez e força iônica constante. A aplicação deste eletrodo em testes de adição/recuperação usando titulações potenciométricas de precipitação em meio hidro-etanólico também foi investigada.

Materiais e Métodos

Equipamentos

A eletrodeposição galvanostática do dióxido de chumbo e a pré-anodização do substrato de grafite foram realizadas utilizando o sistema Potenciostato/Galvanostato da FAC mod. 200C (São Carlos, SP), o qual permite operar com correntes de até ± 500 mA e potência limite de 12,5 W.

As leituras dos potenciais foram feitas usando o eletrodo indicador de PbO_2 e um eletrodo de referência de Ag/AgCl da Analion mod. R684, com eletrólito interno de KCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e ponte salina contendo solução de NaNO_3 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, conectados a um pHmetro da Micronal mod. B374 com precisão de ± 1 mV. As medidas potenciométricas foram realizadas em triplicatas utilizando uma célula de vidro termostatizada a $(25,0 \pm 0,2)^\circ\text{C}$ acoplada a um banho termocirculador de água da Tecnal mod. TE 184, sob agitação constante provido por um agitador magnético Hanna Instrumentos, mod. HI 190M.

Nas titulações foram usadas buretas de vidro (DIN, Alemanha) com capacidade para 5,00 mL e precisão de $\pm 0,01$ mL. As transferências de volumétricas foram realizadas com auxílio de pipetas volumétricas de 2,00; 5,00; 10,00; e 20,00 mL.

Soluções

Todas as soluções foram preparadas com água deionizada utilizando reagentes de grau analítico (p.a.).

Os eletrodepósitos de PbO_2 foram preparados a partir do eletrólito metanossulfonato de chumbo $1,5 \text{ mol L}^{-1}$ e ácido metanosulfônico $5,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ contendo $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de brometo de cetiltrimetilamônio (BCTA) como agente tensoativo. Esta solução foi preparada pela dissolução do óxido de chumbo (II) com o ácido metanosulfônico. Um excesso de ácido metanosulfônico foi adicionado para evitar a hidrólise do cátion metálico e favorecer a eletroformação do $\beta\text{-PbO}_2$ uma vez que estudos termodinâmicos desenvolvidos sobre o sistema $\text{PbO}_2 \mid \text{PbSO}_{4(s)}, \text{H}_2\text{SO}_4$, mostraram que o $\beta\text{-PbO}_2$ é a forma mais favorável para estudos potenciométricos, devido à elevada estabilidade do óxido num amplo intervalo de pH^{1,7}. O agente tensoativo BCTA deve ser adicionado a solução de deposição para a obtenção de depósitos aderentes, homogêneos e livre de tensão⁶ e ainda minimizar/eliminar a evolução de oxigênio simultânea à eletrodeposição do PbO_2 . A concentração de íons Pb(II) e H_3O^+ na solução, foi determinada por

titulação potenciométrica com solução padronizada de EDTA e NaOH, respectivamente.

A solução estoque de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ $9,98 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ em HNO_3 $3,00 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$, foi previamente padronizada por titulação potenciométrica com EDTA e NaOH. A partir da solução estoque, de uma solução padronizada de HNO_3 $5,00 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ e de uma solução de NaNO_3 , $5,00 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ foram preparadas sete soluções de trabalho de $\text{Pb}(\text{II})$ em força iônica $5,00 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ ajustada com NaNO_3 :

- ✓ $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ $9,98 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, HNO_3 $3,00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, NaNO_3 $1,70 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$.
- ✓ $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ $9,98 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, HNO_3 $5,00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, NaNO_3 $1,50 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$.
- ✓ $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ $9,98 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, HNO_3 $1,00 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$, NaNO_3 $1,00 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$.
- ✓ $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ $9,98 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, HNO_3 $1,00 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$, etanol 0% (v/v).
- ✓ $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ $9,98 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, HNO_3 $1,00 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$, etanol 25% (v/v).
- ✓ $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ $9,98 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, HNO_3 $1,00 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$, etanol 50% (v/v).
- ✓ $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ $9,98 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, HNO_3 $1,00 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$, etanol 75% (v/v).

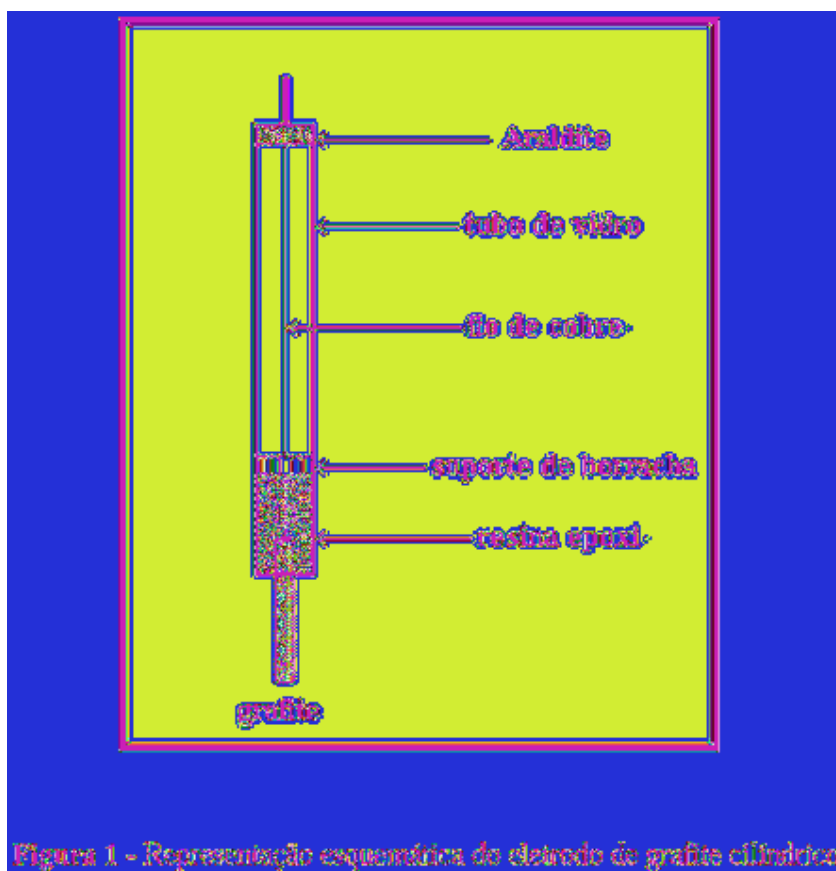
A partir da solução estoque de Na_2SO_4 $1,00 \text{ mol L}^{-1}$ em HNO_3 $3,00 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$, de uma solução padronizada de HNO_3 $5,00 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ e de uma solução de NaNO_3 , $5,00 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ foram preparadas sete soluções de trabalho de SO_4^{2-} em força iônica $5,00 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ ajustada com NaNO_3 :

- ✓ Na_2SO_4 $1,00 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$, HNO_3 $3,00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, NaNO_3 $1,70 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$.
- ✓ Na_2SO_4 $1,00 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$, HNO_3 $5,00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, NaNO_3 $1,50 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$.
- ✓ Na_2SO_4 $1,00 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$, HNO_3 $1,00 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$, NaNO_3 $1,00 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$.
- ✓ Na_2SO_4 $5,00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, HNO_3 $1,00 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$, etanol 0% (v/v).
- ✓ Na_2SO_4 $5,00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, HNO_3 $1,00 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$, etanol 25% (v/v).
- ✓ Na_2SO_4 $5,00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, HNO_3 $1,00 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$, etanol 50% (v/v).
- ✓ Na_2SO_4 $5,00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, HNO_3 $1,00 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$, etanol 75% (v/v).

Como eletrólito de suporte, foram preparadas soluções $3,00 \times 10^{-2}$; $5,00 \times 10^{-2}$ e $1,00 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ de HNO_3 em força iônica de $5,00 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ ajustada com NaNO_3 .

Construção do eletrodo e eletrodeposição do PbO_2

O eletrodo-base de grafite de 0,4 cm de diâmetro e 3 cm de comprimento foi torneado a partir de bastões fornecidos pela Carbono Lorena. Numa das extremidades foi soldado um fio de cobre para o contato com o circuito externo, de acordo com o procedimento proposto por Capelato e Cassiano². O conjunto foi selado com resina epoxi da Reforplast em um tubo de vidro neutro de 0,8 cm de diâmetro externo e 13 cm de comprimento, de modo a ficar 1,5cm do grafite exposto, correspondendo aproximadamente a 2,0 cm de área geométrica. A outra extremidade foi fixada com resina epoxi e poliaminoamida (Araldite normal), deixando exposto o fio de cobre para o contato com o circuito externo. Após 72 horas de repouso, completa-se a cura da resina e o eletrodo pode ser utilizado. A [Figura 1](#) ilustra o aspecto final do eletrodo-base de grafite.



Antes da deposição do dióxido de chumbo sobre o grafite, submeteu-se o substrato a um tratamento eletrolítico (anodização) a 100 mA cm^{-2} por

15 min em uma solução de NaOH 2,5 mol L⁻¹, usando um eletrodo de aço inox como catodo. Após lavagem com água destilada, o eletrodo de grafite foi imerso por 5 minutos em ácido metanosulfônico 5,0x10⁻¹ mol L⁻¹ para neutralizar qualquer resíduo de NaOH que eventualmente tenha se ocluído nos poros da superfície do grafite e, então, lavado novamente com água destilada para a retirada da solução ácida.

A eletrodeposição galvanostática do β-PbO₂ sobre o grafite foi conduzida a (40,0 ± 0,2) °C sob agitação constante, aplicando-se uma densidade de corrente de 50 mA cm⁻² durante uma hora. O catodo, um fio de cobre na forma de espiral, foi posicionado de modo a circundar por completo o anodo de grafite cilíndrico e garantir a distribuição uniforme da corrente.

Medidas Potenciométricas

O monitoramento da resposta potenciométrica do sensor de PbO₂ a íons Pb(II) e SO₄²⁻ em soluções de acidez e força iônica constante (HNO₃ 3,0x10⁻²; 5,0x10⁻² e 1,0x10⁻¹ mol L⁻¹ e μ = 5,0x10⁻¹ mol L⁻¹ em NaNO₃) foi feito da seguinte forma; os eletrodos indicador de dióxido de chumbo e de referência foram imersos em 20,00 mL da solução do eletrólito de suporte (HNO₃, NaNO₃). Após a estabilização do potencial (E = 1203 mV), foram adicionadas alíquotas das soluções de referência de Pb(NO₃)₂ ou Na₂SO₄ contendo a mesma força iônica e concentração de HNO₃ livre que o eletrólito de suporte. A concentração final de Pb(II) ou SO₄²⁻ na solução após cada adição é obtida pela expressão:

$$C_i = \frac{C_i^*}{200+v} \quad (\text{mol L}^{-1})$$

na qual C_i é a concentração da solução de referência de Pb(NO₃)₂ 9,98x10⁻² mol L⁻¹ ou Na₂SO₄ 1,00x10⁻¹ mol L⁻¹ e v é o volume (mL) da solução de referência adicionada.

Foram também realizados testes de adição/recuperação para o íon sulfato usando titulações indiretas de soluções contendo Na₂SO₄ 5,00x10⁻² mol L⁻¹, HNO₃ 1,00x10⁻¹ mol L⁻¹ com Pb(NO₃)₂ 9,98x10⁻² mol L⁻¹, HNO₃ 1,00x10⁻¹ mol L⁻¹ e em meio de etanol 25, 50 e 75% (v/v). Os teores de SO₄²⁻ encontrados foram relacionados com os valores adicionados.

Resultados e Discussão

Resposta potenciométrica do eletrodo de PbO₂ à íons Pb(II)

A resposta potenciométrica do dióxido de chumbo à íons H₃O⁺ em eletrólitos, nos quais Pb(II) é solúvel, está relacionada à semi-reação redox:



O potencial do eletrodo para esta reação é dado por:

$$E = K - 2A_1 S \text{pH} - A_2 \frac{S}{2} \text{Log}[\text{Pb}^{2+}] \quad (3)$$

em que K é o potencial operacional, cuja magnitude é característica das condições experimentais estabelecidas, e que incorpora o potencial condicional do sistema indicador, o potencial do eletrodo de referência e a contribuição de todos os potenciais de junção líquida. $S = 2,303 \text{ RT/F}$ é o coeficiente de Nernst para uma transferência monoeletrônica

reversível. Os coeficientes $2A_1 S$ e $A_2 \frac{S}{2}$, representam as inclinações operacionais obtidas experimentalmente e os parâmetros A_1 e A_2 , as eficiências eletromotivas características para cada tipo de sensor.

De acordo com a equação (3) o eletrodo é sensível ao pH, a íons Pb²⁺ e indiretamente a ânions que formam complexos e/ou sais de Pb(II) pouco solúveis. O uso do eletrodo de PbO₂ como sensor ao íon chumbo(II) requer o controle rigoroso da acidez do meio, pois o mesmo é quatro vezes mais sensível ao pH do que ao log[Pb²⁺]. Portanto, operando como eletrodo sensível ao íon Pb²⁺, o pH deve ser controlado com um ácido (para evitar a hidrólise do Pb(II) e a formação de hidróxidos insolúveis e/ou hidroxí-complexos estáveis), que não interaja fortemente com íons chumbo como, por exemplo, HNO₃.

A [Figura 2](#) apresenta a resposta potenciométrica do eletrodo de PbO₂ à íons Pb (II), em diferentes concentrações de HNO₃ (3,0x10⁻²; 5,0x10⁻² e 1,0x10⁻¹ mol L⁻¹) e juntamente com a [Tabela 1](#) apresenta as inclinações operacionais (mV/década) referentes à média de três determinações os coeficientes de correlação para cada concentração de HNO₃ estudada e o respectivo limite de detecção calculados conforme recomendação da IUPAC⁸.

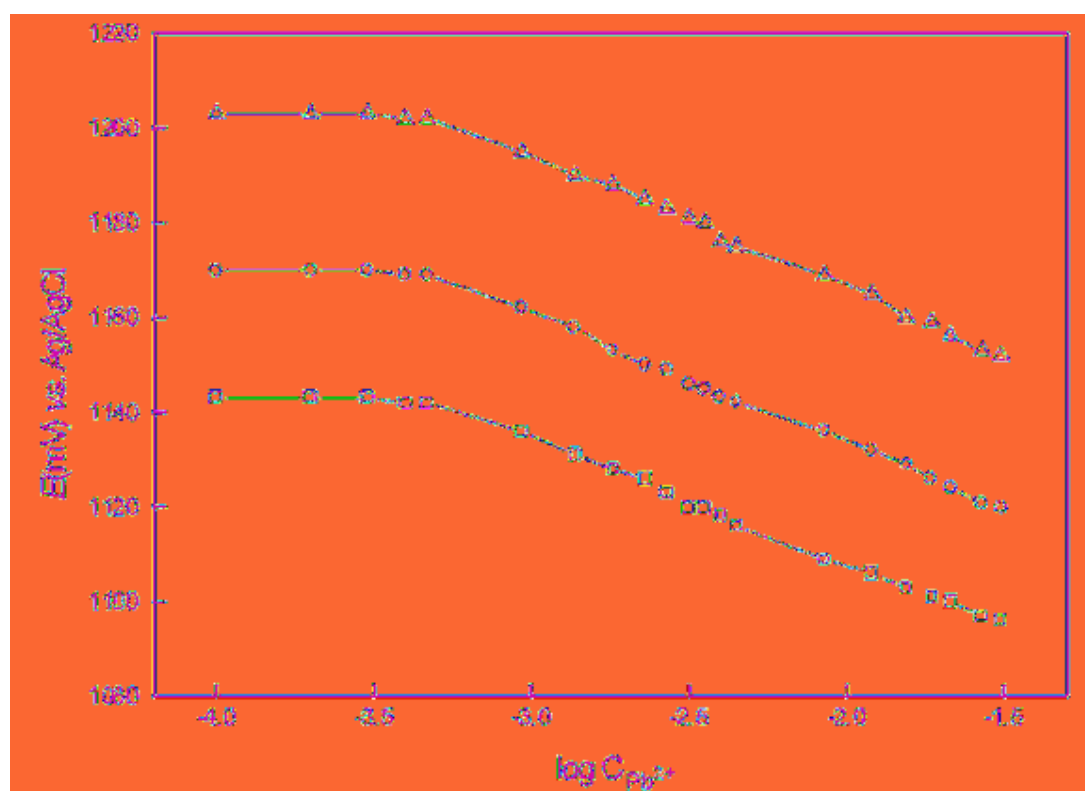


Figura 2 - Resposta potenciométrica do eletrodo de PbO_2 à ions $Pb(II)$ em: (□) $3,00 \times 10^{-2}$; (○) $5,00 \times 10^{-2}$ e (Δ) $1,00 \times 10^{-1}$ mol L^{-1} de HNO_3 livre, com força iônica $\mu = 5,0 \times 10^{-1}$ mol L^{-1} em $NaNO_3$. Temperatura = $(25 \pm 0,3) ^\circ C$.

Tabela 1 - Efeito da concentração de HNO_3 livre na resposta do eletrodo de PbO_2 à ions Pb(II) . $\mu = 0,01 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ em NaNO_3 a $(25,0 \pm 0,2)^\circ\text{C}$.

| $[\text{HNO}_3]$ (mol L^{-1}) | K (mV) | ΔE (mV década ⁻¹) | L.D. (mol L^{-1}) | r |
|--|--------------------|---------------------------------------|----------------------------------|-------|
| $3,60 \times 10^{-2}$ | $1153,90 \pm 0,32$ | $-26,80 \pm 0,36$ | $(3,98 \pm 0,11) \times 10^{-4}$ | 0,999 |
| $5,00 \times 10^{-2}$ | $1074,03 \pm 0,54$ | $-27,12 \pm 0,36$ | $(4,98 \pm 0,11) \times 10^{-4}$ | 0,999 |
| $1,00 \times 10^{-1}$ | $1136,70 \pm 1,02$ | $-28,20 \pm 0,46$ | $(4,98 \pm 0,11) \times 10^{-4}$ | 0,998 |

r = coeficiente de correlação
L.D. = limite de detecção ($n = 3$)

Os desvios padrão ($n = 3$), calculados a partir dos valores dos potenciais e coeficientes de Nernst obtidos pelos diagramas E-logC, também são apresentados na [Tabela 1](#).

Os resultados obtidos para as três medidas consecutivas mostram que os valores obtidos da inclinação operacional das curvas de potencial em função do logaritmo da concentração do Pb(II) , são menores do que o valor teórico esperado para uma espécie divalente ($29,5 \text{ mV década}^{-1}$ a 25°C).

A acidez do meio não exerce influência no limite de detecção do eletrodo que foi de $4,98 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. Independente da concentração de ácido nas soluções, a resposta do eletrodo foi linear no intervalo de concentração de $3,98 \times 10^{-4}$ a $3,09 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ de íons chumbo (II) apresentando uma inclinação operacional de $(-28,20 \pm 0,46) \text{ mV década}^{-1}$.

Resposta potenciométrica do eletrodo de PbO_2 à ions SO_4^{2-}

Em eletrólitos ácidos contendo íons sulfato, a formação da interface $\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4$ é possível devido ao lento processo de corrosão do dióxido de chumbo, gerando um tipo de eletrodo de segunda ordem, no qual as duas espécies redox são sólidas. A semi-reação redox predominante ao

imerso um eletrodo de PbO_2 em um eletrólito ácido e não complexante, contendo íons sulfato é:



e o potencial do eletrodo para esta reação é dado por:

$$E = E^\circ - 2A_1 \log a_1 - A_2 \frac{1}{2} \log [\text{SO}_4^{2-}] \quad (4)$$

A [Figura 3](#), entretanto, mostra que o eletrodo de PbO_2 não responde diretamente a íons sulfato, independente da acidez do meio. Porém, uma vez que o eletrodo de PbO_2 responde a íons Pb^{2+} , a determinação de íons sulfato pode ser medida indiretamente em meio de acidez controlada com soluções padronizadas de Pb(II) .

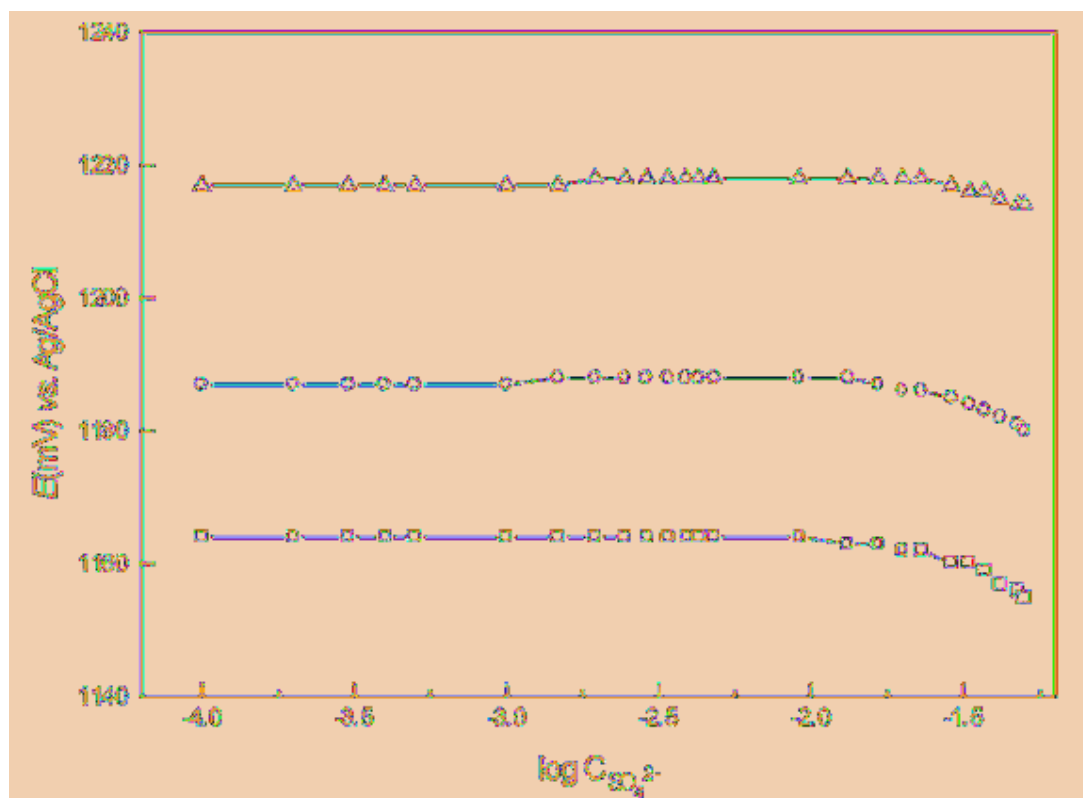


Figura 3 - Resposta potenciométrica do eletrodo de PbO_2 à ions SO_4^{2-} em: (□) $3,00 \times 10^{-2}$; (o) $5,00 \times 10^{-2}$ e (Δ) $1,00 \times 10^{-1}$ mol L^{-1} de HNO_3 livre, com força iônica $\mu = 0,5$ mol L^{-1} em NaNO_3 . Temperatura = $(25,0 \pm 0,2)^\circ\text{C}$.

A [Figura 4](#) apresenta os gráficos das titulações de Na_2SO_4 $5,00 \times 10^{-2}$ mol L^{-1} com $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ $9,98 \times 10^{-2}$ mol L^{-1} em meio de HNO_3 $1,00 \times 10^{-1}$ mol L^{-1} e em diversas proporções etanol-água, monitoradas com o eletrodo de PbO_2 . Os experimentos em meio hidro-etanólico foram realizados para diminuir a solubilidade do PbSO_4 formado na reação de precipitação e, assim, obter saltos potenciométricos maiores e mais bem definidos.

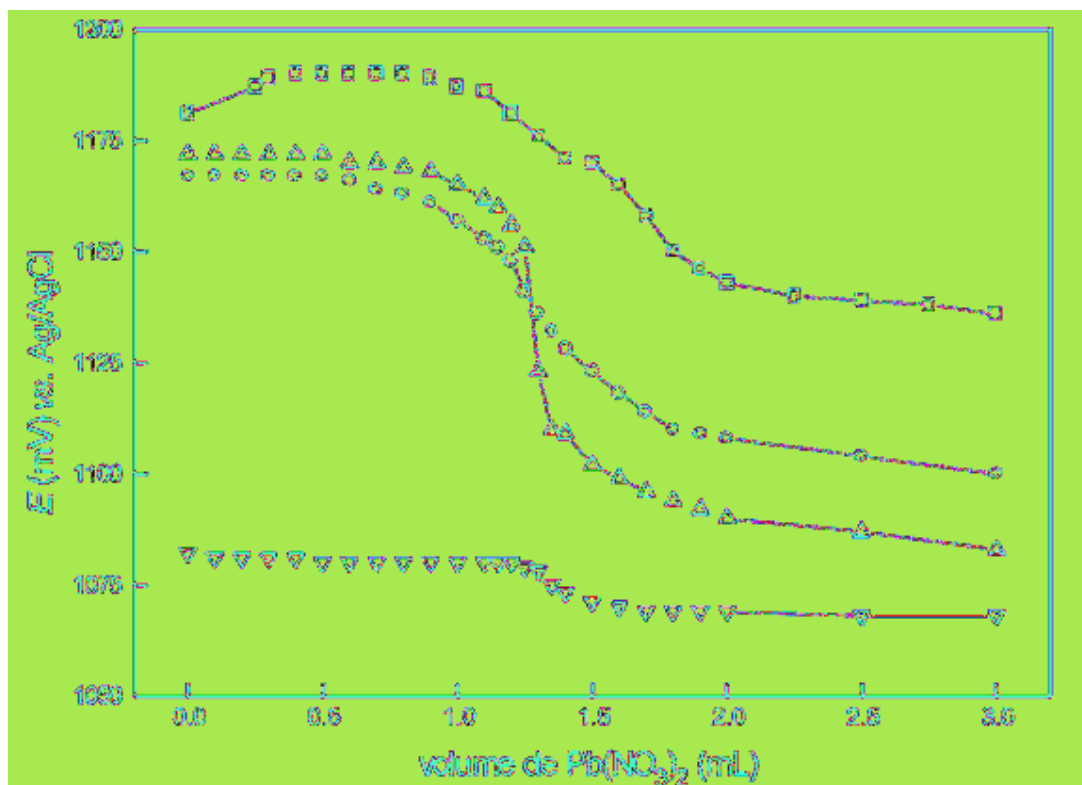


Figura 4 - Curvas de titulação potenciométrica de Na_2SO_4 $5,00 \times 10^{-2}$ mol L^{-1} em HNO_3 $1,00 \times 10^{-1}$ mol L^{-1} com $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ $9,98 \times 10^{-2}$ mol L^{-1} em HNO_3 $1,00 \times 10^{-1}$ mol L^{-1} em meio de amido: (■) 0 ; (●) 25 ; (▲) 50 e (▼) 75% (v/v), monitoradas com o eletrodo indicador de PbO_2 . Temperatura = $(25,0 \pm 0,2) ^\circ\text{C}$.

Na [Tabela 2](#) são apresentados os volumes de equivalência com seus respectivos desvios padrão ($n = 3$), as concentrações de sulfato determinadas nos testes de adição e recuperação para cada titulação realizada em triplicatas, os valores dos erros relativos referentes ao valor da coincidência de sulfato adicionado e o determinado nas titulações.

Tabela 3 - Valores médios ($n = 3$) de equivalência das titulações de Na_2SO_4 $5,00 \times 10^{-2}$ mol L^{-1} , HNO_3 $1,00 \times 10^{-1}$ mol L^{-1} com $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ $0,08 \times 10^{-2}$ mol L^{-1} , HNO_3 $1,00 \times 10^{-1}$ mol L^{-1} e concentrações de sulfato, em meio de etanol 0, 25, 50 e 75% (v/v), obtidas com o eletrodo de PbO_2 a $(25,0 \pm 0,3)^\circ\text{C}$

| % etanol (v/v) | V_{eq} (mV) | $[\text{SO}_4^{2-}]$ (mol L^{-1}) | Recuperação (%) | E (%) |
|----------------|----------------------|---|-----------------|-------|
| 0 | $1,31 \pm 0,31$ | $(1,30 \pm 0,30) \times 10^{-2}$ | 98 | +0,32 |
| 25 | $1,26 \pm 0,31$ | $(1,63 \pm 0,30) \times 10^{-2}$ | 99 | +0,54 |
| 50 | $1,33 \pm 0,35$ | $(1,63 \pm 0,30) \times 10^{-2}$ | 100 | 0,00 |
| 75 | $1,39 \pm 0,31$ | $(1,63 \pm 0,30) \times 10^{-2}$ | 100 | 0,00 |

E - Erro relativo referente ao valor da concentração de sulfato obtido com o eletrodo de PbO_2 em titulação ($n = 3$)

$$E = \frac{[\text{Pb}^{2+}]_{\text{obtido}} - [\text{Pb}^{2+}]_{\text{calculado}}}{[\text{Pb}^{2+}]_{\text{calculado}}} \times 100; \quad (n=3)$$

Os resultados obtidos nas titulações realizadas em triplicata em meio etanol-água conforme a [Figura 4](#), sugere que em presença de etanol 25 e 50% (v/v) há um aumento e melhor definição nos saltos potenciométricos das curvas de titulação.

Teste da estabilidade do eletrodo de PbO_2 na presença de álcool foi realizado fazendo-se o registros na variação do potencial do eletrodo de PbO_2 em soluções de Na_2SO_4 $5,00 \times 10^{-2}$ mol L^{-1} , HNO_3 $1,00 \times 10^{-1}$ mol L^{-1} , etanol 50% (v/v) mostraram variações de 19 mV, após 72 horas, indicando uma corrosão lenta do eletrodo. Porém, as medidas estáticas, por serem rápidas, não sofreram alterações nos potenciais.

Conclusão

Os resultados mostram que o eletrodo de PbO₂ eletrodepositado sobre grafite a partir do eletrólito metanosulfonato de chumbo-ácido metanosulfônico contendo o agente tensoativo brometo de cetiltrimetilamônio (BCTA) pode ser utilizado como sensor potenciométrico à íons Pb(II) na faixa de concentração de $3,98 \times 10^{-4}$ a $3,09 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ em meio de nitrato com um limite de detecção de $(4,98 \pm 0,11) \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e um coeficiente de correlação de 0,999. O eletrodo de PbO₂ não responde diretamente à íons sulfato porém, estes íons podem ser dosados indiretamente por titulação potenciométrica com solução padrão de Pb(II), em meio ácido, em mistura 1:1 (v/v) de etanol-água, apresentando a melhor definição para os volumes de equivalência. A repetitividade dos potenciais e dos volumes de equivalência obtidos em triplicata para amostras de concentração milimolar em sulfato, indicam a viabilidade deste eletrodo na dosagem de íons sulfato como um método alternativo e baixo custo.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq e à FAPESP pelo auxílio financeiro recebido e ao Prof. Dr. Éder Tadeu Gomes Cavalheiro do Departamento e Química da Universidade Federal de São Carlos pelas valiosas sugestões.

CASSIANO, N.M.; RAMOS, L.A. and CAPELATO, M.D. Electrodeposited lead dioxide about graphite as potenciometric sensor to the ions lead and sulphate. *Ecl. Quím. (São Paulo)*, v.26, p.00-00, 2001.

ABSTRACT: The development of a PbO₂ electrodeposited in a graphite substrate electrode and evaluation of its potenciometric response as a sensor for Pb²⁺ and SO₄²⁻ ions, at constant pH and ionic strength is described. The electrode was applicated in the potenciometric titration in precipitation reaction of Pb²⁺ with SO₄²⁻ in hydro-ethanolic medium. The results showed that the PbO₂ electrodeposited electrode is useful as a potenciometric sensor to the Pb(II) ions presenting a linear response range between $3,98 \times 10^{-4}$ a $3,09 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ in nitrate medium, with a practical detection limit of $(4,98 \pm 0,11) \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. For sulphate ions the PbO₂ electrode did not responded directly. These ions might be dosed indirectly by potentimetric titration with standard Pb(II) solution in acidic media, in 1:1 ethanol-water (v/v), with good definition of the

equivalence volumes. The reprodutibilidade of the potenciais and of the equivalence volumes obtained in samples with concentration at milimolar level in sulphate, indicate the possibility of the use of this electrode in quantifying sulphate ions.

KEYWORDS: Lead dioxide, methanesulfonic acid, potenciometric Pb(II) determination.

Referências Bibliográfica

1 BECK, W.H.; SINGH, K.P.; WYNNEJONES, W.F.K. The behaviour of the lead dioxide electrode.6. The potentials of the lead dioxide-lead sulphate electrode. *T. Faraday Soc.*, v. 55, n. 2, p. 331-8, 1959.

2 CAPELATO, M.D.; CASSIANO, N.M. Potencialidade do dióxido de chumbo eletrodepositado como sensor potenciométrico. *Quím. Nova*, v. 21, n. 4, p. 493-8, 1998.

3 CARR, J.P.; HAMPSON, N.A. Lead dioxide electrode. *Chem. Rev.*, v. 72, n. 6, 679-8, 1972.

4 CASSIANO, N.M.; TEIXEIRA, M.F.S.; RAMOS, L.A. *et al.* Utilização de um eletrodo de grafita recoberto com PbO₂ incorporado em matriz de PVC como eletrodo indicador em titulações potenciométricas ácido-base. *An. Assoc. Bras. Quím.*, v. 47, n. 2, p. 123-8, 1998.

5 ELLIS, S.R.; HAMPSON, N.A.; BALL, M.C.; *et al.* The lead dioxide electrode. *J. Appl. Electrochem.*, v. 16, n. 2, p. 159-67, 1986.

6 GNANASEKARAN, K.S.A.; NARASIMHAM, K.C.; UDUPA, H.V.K. Effect of additive cetyl trimethyl ammonium bromide on electrodeposition of lead dioxide. *J. Appl. Electrochem.*, v. 6, n. 3, p. 189-98, 1976.

7 HAMER, W. J. The potencial of the lead dioxide-lead sulfate electrode at various temperature. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 57, n. 1, p. 9-15, 1935.

8 IUPAC Recomendations for nomenclature of ion-selective electrodes - recommendations 1994. *Pure & Appl. Chem.*, v. 68, p. 2528, 1995.

9 KAEHLER, H.C.; ZAHLOUT, A.; BRITO, F. Etudio del comportamiento del electrodo de PbO₂ em soluciones acidas de Pb(II). *An. Quím. Int.*, v.66, n.3, p. 221-6, 1970.

10 MIDGLEY, D. Lead-selective electrodes based on lead(IV) oxide. *Anal. Chim. Acta*, v. 159, p. 63-70, 1984.

11 VANDAEL, C. *Ind. Chim. Belge.*, v. 8, p. 932, 1962.

12 WANG, C.N.; SCHOELLER, D.A.; HUBER, C.O., et al. Wax-bound lead dioxide potentiometric electrode na applications to chelometric titration. *Anal. Chem.*, v. 44, n. 7, 1152-&, 1972.

Recebido em 5.3.2001.
Aceito em 25.4.2001.

* Departamento de Química - UFSCar - 13565-905 - São Carlos - SP - Brasil.