



Universidade de São Paulo  
INSTITUTO DE QUÍMICA

BR 922.2973  
I N I S - B R - - 1977

# **VI SIBEE**

## **SIMPÓSIO BRASILEIRO DE ELETROQUÍMICA E ELETROANALÍTICA**

28 a 30 - Março - 1988

### **ANAIS**

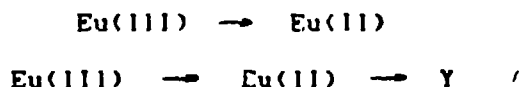
São Paulo - Brasil

## REDUÇÃO ELETROQUÍMICA DO Eu(III) EM MEIO PROPIONICO

Maria Elizabeth Brotto & Tibor Rabockai  
 Instituto de Química da Universidade de São Paulo,  
 C. P. 20780, CEP 01498 - São Paulo, SP - Brasil

ABSTRACT

Chronopotentiometric studies of Eu(III) electro-reduction in propionic media suggest the presence of two parallel reactions:

INTRODUÇÃO

O comportamento eletroquímico das terras raras tem sido investigado por diversos autores<sup>1-5</sup>. Em particular, a eletro-redução do európio foi estudada em meios diversos, alguns dos quais continham um componente orgânico, por exemplo, ácido fórmico<sup>1</sup>, ácido acético<sup>2</sup>, formamida<sup>3,4</sup> e carbonato de propileno<sup>5</sup>, entre outros. Alguns resultados experimentais sugerem que a redução do Eu(III) é seguida por uma reação homogênea na qual o Eu(II), produto da transferência de carga, é reoxidado ou participa de uma outra reação qualquer. Tentando esclarecer a natureza desta reação subsequente à de transferência de carga decidiu-se estudá-la em meios ácidos orgânicos, suspeitando-se de que um fator importante poderia ser a presença do íon H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>.

. Nesta comunicação relatam-se os resultados obtidos para o sistema  $\text{Eu(III)/Eu(II)}$  em meio propiônico, com a aplicação dos critérios de diagnose cinéticos propostos por REINMUTH\*.

#### PARTE EXPERIMENTAL

Os experimentos foram realizados, a 25° C, em uma célula convencional de três eletrodos. O de trabalho é um reservatório de mercúrio, o de referência um eletrodo de calomelano saturado (ECS) com junção de amianto, e o auxiliar é de platina. Para as eletrólises das soluções e registro dos cronopotenciogramas empregou-se o aparelho multifuncional Electroscan™ 30 da Beckman. As soluções em estudo consistiam de perclorato de európio, ácido propiônico, propionato de sódio e perclorato de sódio em quantidade suficiente para resultar uma força iônica igual a 1,0 M.

#### RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Figura 1 mostra um cronopotenciograma típico com inversão de corrente.

Os resultados experimentais encontram-se nas tabelas de 1 a 3 para as seguintes condições:

Solução	Perclorato de Eu(III)/M	Acido Propiônico/M	Propionato de Sódio/M
1	$1,0 \cdot 10^{-2}$	0.1	0.1
2	$1,0 \cdot 10^{-2}$	0.2	0.2
3	$0,5 \cdot 10^{-2}$	0.1	0.1
4	$1,0 \cdot 10^{-2}$	0.2	0.2

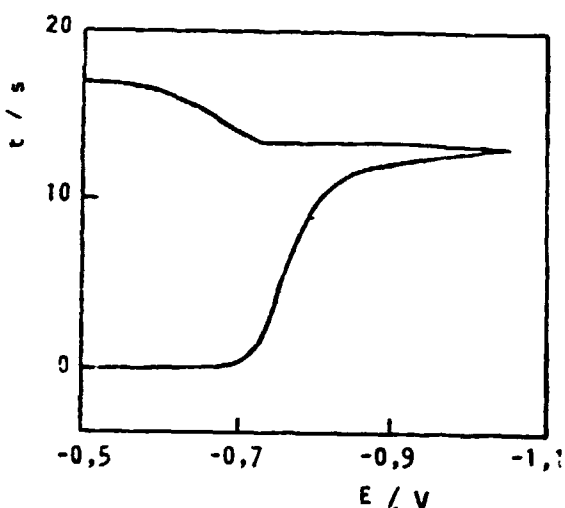


FIGURA 1. Cronopotenciometria com inversão de corrente para  $1,0 \times 10^{-2}$  M Eu(III); 0,2 M NaOProp, 0,2 M HOProp e 0,8 M NaClO<sub>4</sub> com  $i = 5,70$  A.cm<sup>-2</sup>.

TABELA 1. Valores de  $iT^{1/2}$  para diferentes densidades de corrente.

Solução	$i \times 10^2 / \text{A.cm}^{-2}$	T/s	$(iT^{1/2}) \times 10^4 / \text{A.cm}^{-2} \cdot \text{s}^{1/2}$	$T_1/T_0$
1	2,85	$71,1 \pm 8,1$	$2,4 \pm 0,1$	$0,27 \pm 0,02$
	5,70	$16,1 \pm 1,5$	$2,3 \pm 0,1$	$0,22 \pm 0,05$
	8,55	$8,3 \pm 0,9$	$2,4 \pm 0,1$	$0,15 \pm 0,02$
2	2,85	$71,3 \pm 4,3$	$2,4 \pm 0,1$	$0,28 \pm 0,02$
	5,70	$17,8 \pm 0,7$	$2,4 \pm 0,1$	$0,26 \pm 0,02$
	8,55	$10,5 \pm 1,1$	$2,8 \pm 0,1$	$0,27 \pm 0,01$

TABELA 2. Coeficientes angulares experimentais (Eq. (1)).

Solução	$i \times 10^3 / A.cm^{-2}$	$dE/d \log[(T^{1/2} - t^{1/2}) / t^{1/2}]$
1	2,85	$0,064 \pm 0,005$
	5,70	$0,060 \pm 0,004$
	8,55	$0,068 \pm 0,004$
2	2,85	$0,067 \pm 0,002$
	5,70	$0,062 \pm 0,002$
	8,55	$0,068 \pm 0,006$

TABELA 3. Variação de  $E_{1/4}$  com a densidade de corrente da eletrólise e com a concentração da espécie eletroativa.

Solução	$i \times 10^3 / A.cm^{-2}$	$C \times 10^3 / M$	$E_{1/4} / V$
1	2,85	1,0	$-0,68 \pm 0,01$
	5,70	1,0	$-0,66 \pm 0,01$
	8,55	1,0	$-0,66 \pm 0,01$
2	2,85	1,0	$-0,72 \pm 0,01$
	5,70	1,0	$-0,72 \pm 0,01$
	8,55	1,0	$-0,71 \pm 0,01$
3	8,55	5,0	$-0,68 \pm 0,01$
	19,90	5,0	$-0,66 \pm 0,01$
	31,30	5,0	$-0,66 \pm 0,02$
4	19,90	10,0	$-0,71 \pm 0,01$
	25,60	10,0	$-0,70 \pm 0,01$
	31,30	10,0	$-0,68 \pm 0,01$

Observa-se na Tabela 1, a constância do produto de  $iT^{1/2}$  com a variação da densidade de corrente, o que sugere a não participação de mecanismo cinético antecedente ao processo de eletrodo.

Para sistemas controlados por difusão e válida a equação:  $E = E_{1/4} + 2,303(RT/nF) \log[(T^{1/2} - t^{1/2})/t^{1/2}]$

(1) A linearidade dos gráficos do potencial em função do  $\log [(T^{1/2} - t^{1/2})/t^{1/2}]$  e a concordância de seus coeficientes angulares com o valor teórico previsto de 0,059 V/década para sistemas monoelétrônicos podem ser verificadas na Figura 2 e na Tabela 2, respectivamente.

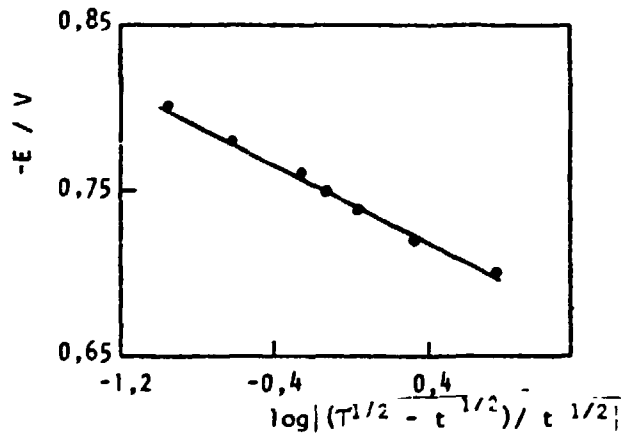
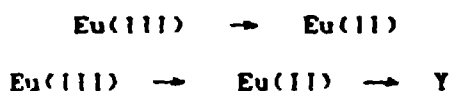


FIGURA 2. Variação de E em função de  $\log[(T^{1/2} - t^{1/2})/t^{1/2}]$  para  $1,0 \times 10^{-2}$  M Eu(III); 0,2 M NaOProp; 0,2 M HOProp e 0,8 M NaClO<sub>4</sub> com  $i = 5,70$  A.cm<sup>-2</sup>.

Da Tabela 3 conclui-se que as variações dos potenciais de quarto-de-onda ( $E_{1/4}$ ) com C, são pequenas, podendo ser consideradas desprezíveis, em face ao erro experimental.

As relações entre os tempos de transição inverso e direto Tabela I, afastam-se do valor teórico de 1/3 esperado no caso de uma reação reversível simples, resultado este indicativo de uma etapa cinética.

Baseando-se nestas observações pode-se propor para a reação de eletrodo do európio em meio propiônico:



#### AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CAPES e ao CNPq (Proc.301426/79-QU) o apoio para a realização deste trabalho.

#### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Macero, D. J., Anderson, L. B. e Malachuky, P., J. Electroanal. Chem., 1965, 10, 76.
2. Macero, D. J., Herman, H. B. e Dukat, A. J., Anal. Chem., 1965, 37, 675
3. Gaur, J. N. e Zutshi, K., J. Electroanal. Chem., 1966, 11, 390.
4. Rabockai, T., " Estudo do Comportamento Eletroquímico do Európio em Formamida pelo Método de

"Cronopotenciometria", Universidade de São Paulo, 1972,  
128 págs. (Tese de doutoramento)

5. Bulhões, L. O. S., "Estudo de Reações Eletroquímicas  
em Carbonato de Propileno. I. Lantanídeos. II. Complexos  
Diméricos de Ferro", Universidade de São Paulo, 1980,  
193 págs. (Tese de doutoramento)

6. Reinmuth, W. H., Anal. Chem., 1960, 32, 1514.