

DIVULGAÇÃO DE TRABALHO DE PESQUISA REALIZADO NO  
INSTITUTO DE QUÍMICA USP  
ANO 1999

ESTUDO E DESENVOLVIMENTO DE ELETRODOS DE  
Nb/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> VISANDO APLICAÇÕES EM  
DETERMINAÇÕES DE pH

**Nilton Pereira Alves** - QUIMLAB – Química e Metrologia  
e.mail: [quimlab@univap.br](mailto:quimlab@univap.br)

**Roberto Tokoro** – Instituto de Química – USP  
e.mail: [rotokoro@iq.usp.br](mailto:rotokoro@iq.usp.br)

## Estudo e Desenvolvimento de Eletrodos de Nb/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Visando Aplicações em Determinações de pH

### 1 - PRECEDENTES

Sem dúvida, a determinação química mais freqüente e uma das mais importantes em todos os processos químicos industriais são as medições de pH, principalmente em indústrias que necessitam controlar automaticamente seus processos e também seus rejeitos tóxicos. Praticamente não existe uma única indústria química ou estação de tratamento de água, esgoto ou resíduos, que não faça uso da determinação desta grandeza química <sup>(1,2)</sup>.

Uma das etapas mais críticas nestes processos são os sensores sensíveis ao íon hidrogênio, sem os quais todos eles falhariam certamente. Um dos sensores mais utilizados atualmente para determinações de pH e controle de processos industriais, é o eletrodo de vidro com sistema de referência de Ag/AgCl, devido a sua operacionalidade, quando comparado ao eletrodo de hidrogênio. Em muitos casos o eletrodo de vidro não se mostra adequado, principalmente em pH acima de 12 e abaixo de 1, devido ao respectivos erros alcalinos e ácidos <sup>(1-3)</sup>. Em muito meios, por exemplo com altas concentrações de íons como Na<sup>+</sup> e K<sup>+</sup> e também em presença de ácido fluorídrico e fluoretos ácidos, este eletrodo não pode ser utilizado, devido ao ataque da membrana sensível <sup>(1,3)</sup>.

Desta maneira, nosso principal objetivo é estudar e desenvolver eletrodos que permitam aplicações em determinações de pH e que também sejam robustos suficientes para aplicações industriais.

Entre os eletrodos que podem substituir o eletrodo de vidro em muitas de suas aplicações, estão os eletrodos tipo metal-óxido <sup>(9)</sup>. Apesar de existirem muitas limitações para os eletrodos tipos metal-óxido como:

- Solubilizações dos óxidos depositados sobre os metais em meio alcalino devido às características anfotéricas de alguns destes óxidos.
- Solubilizações em meios muito ácidos devido a formação de sais dos respectivos metais.
- Solubilizações em meios contendo agentes complexantes .
- Irreversibilidade da maioria dos eletrodos tipo metal-óxido.
- Respostas tipicamente não nernstianas.
- Obtenções de óxidos em condições reprodutíveis sobre os metais.

Mesmos com todas estas limitações em alguns casos os eletrodos tipo metal-óxido apresentam vantagens em relação ao eletrodo de vidro:

- Possibilidade de utilizações em altas temperaturas como em meios contendo sais fundidos
- Facilidades de miniaturizações
- Resistência mecânicas maiores que os eletrodos de vidro
- Utilizações de equipamentos potenciométricos mais simples e menos suscetíveis à umidade, pois as medições com estes eletrodos são de baixa impedância
- Possibilidades de utilizações em meios ácidos contendo fluoretos onde os eletrodos de vidro são facilmente atacados.
- Possibilidades de regenerações.

Historicamente o primeiro eletrodo tipo metal-óxido a ser descrito foi o de antimônio ( $\text{Sb/Sb}_2\text{O}_5$ ) por Kestranek e Uhl em 1923<sup>(10)</sup> e por muito tempo foi a única alternativa de utilização em meios ácidos contendo fluoretos. R. G. Bates e A. K. Covington publicaram extensos trabalhos sobre as características deste eletrodo e métodos de obtenções nas décadas de 50 e 60<sup>(1,2,11)</sup>.

Posteriormente outros sistemas metal-óxido contendo principalmente metais nobres foram estudados visando aplicações como sensores de pH e entre eles podemos citar o eletrodo de irídio conhecido como AIROF (Anodic Iridium Oxide Film)<sup>(13,14)</sup>, o eletrodo de paládio ( $\text{Pd/PdO}$ )<sup>(12,13)</sup>. Mais recentemente a partir da década de 80 outros eletrodos foram estudados como o de tântalo ( $\text{Ta/Ta}_2\text{O}_5$ )<sup>(15,16)</sup> e o de zircônio ( $\text{Zr/ZrO}_2$ )<sup>(17,18)</sup>.

Neste trabalho iremos concentrar nossos estudos em um outro eletrodo tipo metal-óxido, que é o eletrodo de nióbio, o qual se verificou também apresentar resposta potenciométrica à variações de pH<sup>(4)</sup>. Até o presente momento não existem estudos publicados referente ao comportamento destes filmes de óxidos, principalmente obtidos por diferentes processos como anodização<sup>(19)</sup>, oxidação térmica<sup>(20,21)</sup> e sol-gel<sup>(22)</sup>, com relação a suas respostas às diferentes atividades do íon hidrogênio e também sobre seus comportamentos frente à íons interferentes. O próprio nióbio e seu óxido são extremamente resistentes a maioria dos agentes químicos mais agressivos, como ácidos concentrados, soluções de elevadas concentrações salinas e à temperaturas elevadas, o que torna o estudo e desenvolvimento destes eletrodos muito promissor.

## 2 - INTRODUÇÃO TEÓRICA

O como mencionado anteriormente o principal objetivo desta pesquisa é um estudo aprofundado do eletrodo tipo metal-óxido  $\text{Nb/Nb}_x\text{O}_y$ , teoricamente  $\text{Nb/Nb}_2\text{O}_5$ , visando a construção de eletrodos metálicos que permitam determinar

a atividade do íon hidrogênio (pH) em medições diretas ou como sensores potenciométricos para quantificações de acidez em diferentes sistemas tamponados ou não tamponados, e que também possam apresentar aplicações distintas dos eletrodos de vidro e dos demais eletrodos sensíveis a este íon, já relatados na literatura. Entre os eletrodos semelhantes descritos na literatura podemos citar o de antimônio<sup>(23)</sup>, irídio<sup>(24)</sup> e paládio<sup>(25)</sup>. O sistema metal-óxido Nb/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, foi muito pouco estudado com estes objetivos e não existem trabalhos publicados até o presente momento que relacionam diferentes técnicas de construções destes eletrodos com a sua resposta ao íon hidrogênio e muito menos com relação aos íons interferentes que possam ocasionar erros e limitações nas utilizações destes eletrodos.

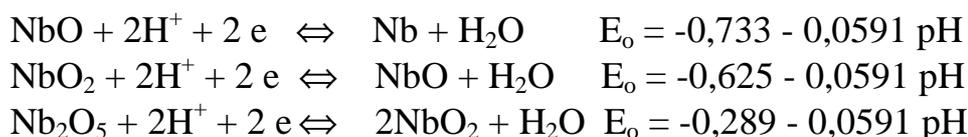
## 2.1 COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DO NIÓBIO EM SOLUÇÕES AQUOSAS

Embora o nióbio seja um metal típico, a química do nióbio em soluções aquosas se relaciona mais ao estado de oxidação pentavalente, na forma de niobatos (NbO<sub>3</sub><sup>-</sup>). Este comportamento é análogo ao do tântalo. Além do estado pentavalente os estados monovalentes e tetravalentes são conhecidos, mas não em soluções aquosas. Também apresenta a característica de formar um grande número de complexos, principalmente com os ânions fluoreto, tartarato, oxalato e com o peróxido de hidrogênio.

O metal é muito resistente a corrosão: não é afetado pelo ar, oxigênio e água; não é atacado pelos ácidos clorídrico, sulfúrico e nítrico e também suas misturas; água régia e soluções alcalinas não apresentam nenhuma ação sobre o metal; o ácido fluorídrico reage lentamente com o nióbio, mas reage rapidamente se ácido nítrico for adicionado com a platina, devido a formação de compostos oxifluorados; alcalis ou carbonatos fundidos também podem atacá-lo.

A característica de baixa reatividade do metal nióbio com a maioria dos agentes químicos se deve a formação de um filme apassivante de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sobre o metal. Reagentes químicos que possam remover este filme, podem atacar o nióbio metálico. Em toda faixa de pH apresenta esta característica de ficar recoberto com uma camada de óxido e por este motivo a sua resistência a corrosão depende intrinsecamente das propriedades da camada formada.

As seguintes condições teóricas representam a formação de óxidos sobre o nióbio a 25°C<sup>(39)</sup> (convenção IUPAC):



De acordo com as respectivas fórmulas de equilíbrio temos o seguinte diagrama de equilíbrio potencial versus pH para o sistema nióbio-água:

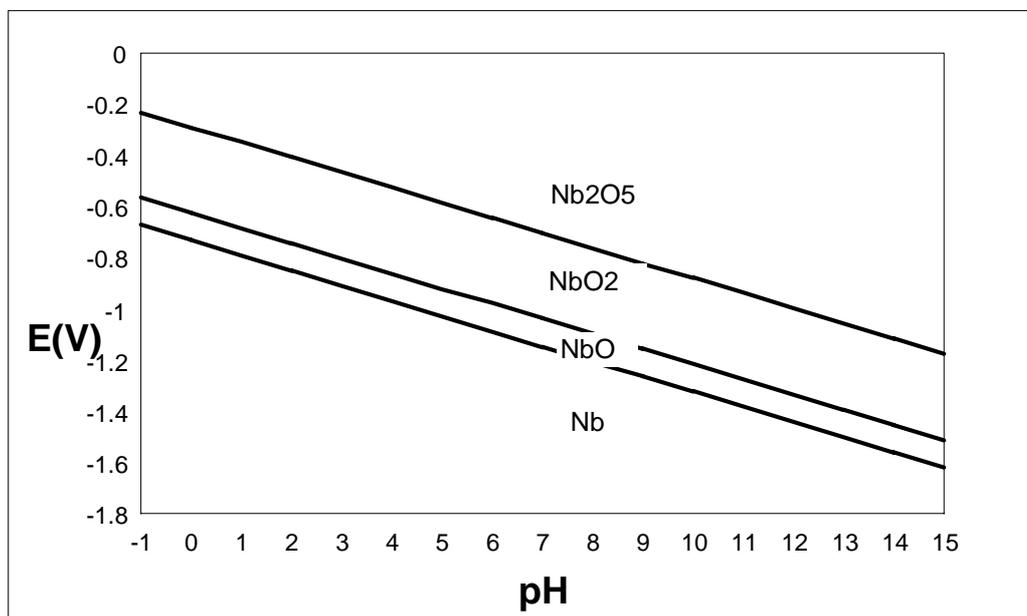


Diagrama 1

Pela análise do diagrama podemos verificar que o NbO é termodinamicamente instável na presença de água em toda faixa de pH, com tendência a decompor a água com liberação de hidrogênio e formação de óxidos superiores. Também o NbO<sub>2</sub> é termodinamicamente instável e nas mesmas condições que o NbO, decompõe a água com a formação de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

O único óxido estável em água é o Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, mas em pH altos dissolve-se com a formação de niobatos (NbO<sub>3</sub><sup>-</sup>) em meio ácido estes niobatos precipitam formando ácido nióbico que é o Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> com diferentes níveis de hidratações.

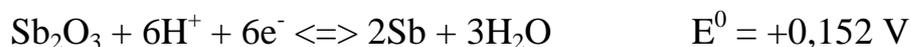
Para o potencial reversível em questão, a sua resposta ao íon hidrogênio seria dada pela seguinte reação formal:



A sua resposta ao pH portanto pode ser dada pela fórmula:

$$E/V = -0,644 - (0,0591/10) \log (1/a_{\text{H}^+}^{10}) = -0,644 - 0,0591 \text{ pH}$$

Este equilíbrio é muito semelhante ao eletrodo de antimônio, que foi um dos primeiros eletrodos metal-óxido descobertos sensíveis ao íon hidrogênio:



## 2.2 - FORMAÇÃO DE FILMES DE ÓXIDOS SOBRE O NÍÓBIO

A formação da camada de óxido sobre o nióbio metálico pode ocorrer de diversas maneiras, como descrito no ítem 1, porém neste presente relatório restringiremos apenas ao método de formação de óxido por oxidação eletroquímica.

A formação de filmes de oxidação via anodização sobre o nióbio foi inicialmente relatado nos trabalhos de U. Sborgi<sup>(26)</sup> em 1912, que obteve filmes anodicamente em diferentes soluções como ácido sulfúrico, ácido fosfórico, clorídrico e nítrico. Este autor também observou a formação de filmes com diferentes colorações em função das tensões aplicadas (eletrocromismo).

Contudo, extensivos estudos de formações de filmes anódicos não foram feitos com o nióbio e sim com o tântalo<sup>(27)</sup>, devido a sua utilização na fabricação de capacitores eletrolíticos. O crescimento do filme de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> se deve a migração de íons metálicos através da camada de óxido pré-existente, para em seguida reagir com o íons oxigênio na interface filme-eletrólito. As diferentes colorações obtidas para os eletrodos de nióbio são resultados das diferenças de estruturas dos filmes de óxidos formados que interagem diferentemente com a energia radiante branca provocando diferentes reflexões. Analogamente ao caso dos filmes de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> as variações de espessuras são funções dos potenciais de anodizações aplicados<sup>(19)</sup>. A eficiência do processo de anodização se aproxima de 100% quando se utiliza de ácido fosfórico como eletrólito de suporte considerando-se que o Nióbio e Tântalo são insolúveis neste ácido.

A espessura do filme pode ser avaliada pela lei Faraday aplicando-se um corrente constante:

$$X = J.t.M/10.F.\sigma$$

em que:

X é a espessura do filme em centímetros

J a densidade de corrente (A/cm<sup>2</sup>)

t é o tempo de anodização para a qual J é constante, em s

M o peso molecular e para o Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> é 264,87 g/mol

F a constante de Faraday

σ é a densidade do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e vale 4,74 g/cm<sup>3</sup>

10 é o produto da estados de oxidações do Nb e do oxigênio (2 x 5)

O voltamograma cíclico do nióbio em solução de ácido fosfórico 0,5 mol/L obtido entre E<sub>s,c</sub> = -0,8V e E<sub>s,a</sub> = 5V (vs ECS) a velocidade 20 mV/s mostra

um pico de corrente anódica (A1) bem definido em -0,2V, seguido por uma grande região de potencial praticamente constante, que é característico de crescimento de filmes anódicos. Nenhuma evolução significativa de oxigênio foi observada, inclusive pela utilização de outros ácidos e por isso pode ser caracterizado como um processo de oxidação. O voltagrama reverso mostra uma ligeira diminuição da corrente mas não é observada nenhuma corrente catódica correspondente a eletroredução do filme de óxido; em aproximadamente -0,6V ocorre o início da liberação de hidrogênio.

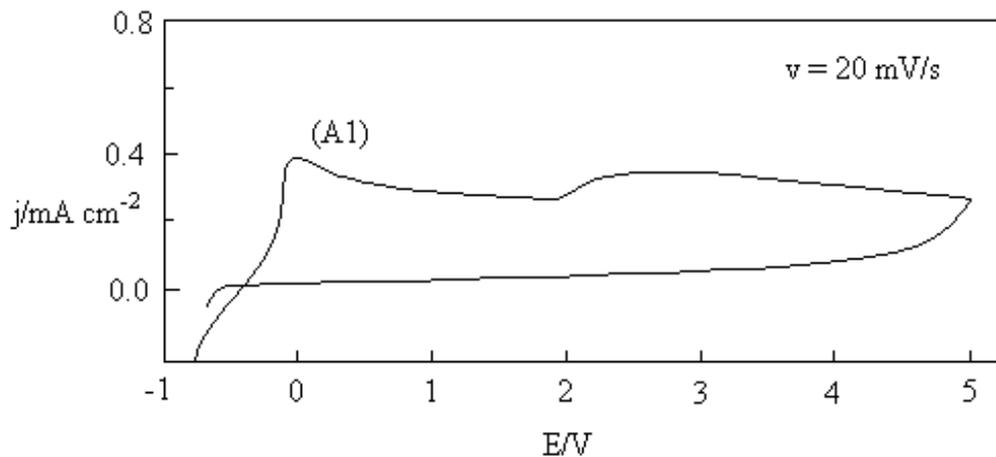


Figura 1: Voltamograma cíclico do nióbio em solução de ácido fosfórico 0,5 mol/L vs ECS,  $E_{s,c} = -0,8V$  e  $E_{s,a} = 5V$ ; velocidade de varredura 20 mV/s

Nas condições do experimento anterior, para um potencial de 3V aplicado por 60 s, cuja densidade de corrente é  $0,00035 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$  temos a seguinte espessura de filme:

$$X = (0,00035 \cdot 60 \cdot 264,87) / (10 \cdot 96485 \cdot 4,74) = 1,22 \cdot 10^{-6} \text{ cm ou } 12,2 \text{ nm}$$

Os dados demonstram que a oxidação anódica do nióbio em soluções de ácido fosfórico pode ser considerada como sendo irreversível ou governada pela transferência de carga. A diferença do potencial do pico anódico A1 (-0,2V) em relação ao potencial de -0,97V do eletrodo reversível Nb/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> é grande evidência de uma barreira cinética elevada. Alguns autores sugerem que a oxidação irreversível se deve principalmente a formação de sub-óxidos durante a preparação da superfície do metal<sup>(40)</sup>. Alguns trabalhos registram a detecção da formação de filmes de óxidos antes da anodização e são estimados em 4 nm<sup>(41)</sup>.

Estes aspectos devem ser explorados nestas pesquisas visando melhorias nas condições de resposta do eletrodo de nióbio para o uso proposto.

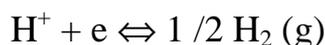
### 2.3 - CONSIDERAÇÕES SOBRE AS MEDIÇÕES ELETROMÉTRICAS DE pH

Os eletrodos empregados para medições de pH são vários, mas de todos eles podemos observar que o mais utilizado é o eletrodo de vidro e o mais reprodutível é o eletrodo de hidrogênio, e por estes motivos é importante conhecermos muito bem o comportamento destes eletrodos.

O eletrodo de vidro, apesar de não ser um eletrodo reversível, é extensamente utilizado em determinações analíticas devido principalmente a sua operacionalidade, enquanto que o eletrodo de hidrogênio, devido a sua reprodutibilidade e exatidão, por apresentar resposta ao par reversível hidrogênio/cátion hidrogênio, é o eletrodo recomendado pela IUPAC nas determinações eletrométricas de pH, principalmente nas certificações de materiais de referência de pH.

A tabela 1 mostra resumidamente uma comparação entre os principais eletrodos de pH feito por Bates<sup>(2)</sup>.

O eletrodo de hidrogênio é constituído por um eletrodo de platina, recoberto por negro de platina (eletrodeposição de Pt usando  $H_2PtCl_6$ ) que tem a propriedade de absorver, várias vezes o seu volume de gás hidrogênio, formando o eletrodo de hidrogênio molecular. Este eletrodo mergulhado em solução de ácido clorídrico,  $a_{HCl} = 1$ , em que se borbulha gás hidrogênio a 1 atmosfera, estabelece o equilíbrio redox dinâmico:



para o qual vale a equação de Nernst e a 25°C temos:

$$E_{Pt/H_2} = E^0_{H^+/H_2} + 0,0591 \log \frac{a_{H^+}}{a_{H_2}}$$

em que  $E^0_{H^+/H_2}$  é considerado como zero a qualquer temperatura e a variação da atividade de  $H^+$  na solução provoca a mudança do potencial do eletrodo de hidrogênio linearmente, conforme a equação de Nernst.

O primeiro registro do uso do eletrodo de hidrogênio foi feito por Böttger em 1897<sup>(43)</sup>. Lewis também utilizou por volta de 1905 o eletrodo de hidrogênio em seus estudos sobre acidez<sup>(44)</sup>. Entre 1911 e 1913, Acree e seus colaboradores publicaram estudos detalhados sobre o eletrodo platina-hidrogênio e suas propriedades<sup>(45)</sup>. Atualmente este eletrodo pode-ser considerado o mais bem estudado e por isso apresenta relevância metrológica nas determinações de pH e estudos comparativos com outros eletrodos.

Propriedade	Eletrodo de Hidrogênio	Eletrodo de quinidrona	Eletrodo de Antimônio	Eletrodo de Vidro
Intervalo de pH	-2 à 16	0-8	0-11	0-12
Resposta de pH	Teórica	Teórica	Variável	Próxima da teórica (0-11)
Precisão (pH)	+/-0,001	+/- 0,002	+/- 0,1	+/- 0,005
Operacionalidade	baixa	média	alta	alta
Tempo de medições (min)	30-60	5	3	<2
Versatilidade	baixa	média	média	alta
Resistência elétrica	baixa	baixa	baixa	alta
Desvantagens	Ação de redutores fortes e ar deve excluído	Intervalo limitado de pH e erro salino	Não completamente reversível e resposta deficiente	Potencial de assimetria variável, alta resistência e erro alcalino
Interferências	Agentes red., íons de metais nobres, SO <sub>2</sub> , CN <sup>-</sup> , soluções não tamponadas	Proteínas e algumas aminas	Alguns agentes oxidantes, íon Cu, ânions de hidroxiácidos	Soluções desidratantes, fluoretos, depósitos na superfície

Tabela 1 - Comparações entre diferentes eletrodos de pH relativo ao desempenho dos mesmos

Outro aspecto que faz com o eletrodo de hidrogênio seja muito pouco empregado em medições corriqueiras que não precisam de altas precisões, é a utilização do gás hidrogênio, por ser muito inflamável, além da necessidade de se ter um elevado controle sobre a pressão do gás, já que esta afeta diretamente seu potencial.

A dependência do potencial do eletrodo de hidrogênio em função de sua pressão pode ser mostrada na expressão:

$$E_H = E_H^o + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_h}{\sqrt{p_{H_2}}}$$

Quando temos  $p_{H_2} = 1$  atm a expressão se reduz:

$$E_H = \frac{RT}{F} \ln a_H$$

Como é impossível eliminar a pressão parcial da água nas condições e temperatura do experimento, a pressão parcial do hidrogênio deve ser corrigida para se obter o valor correto do potencial do eletrodo. Para isto pode-se consultar tabelas previamente elaboradas<sup>(1,2)</sup>. Os eletrodos de calomelanos ou o Ag/AgCl podem ser utilizado como referenciais no lugar do o eletrodo de hidrogênio pois se conhecem seus potenciais com precisões de 0,01 mV em diferentes concentrações de cloreto de potássio em relação ao EPH.

Mesmo com todas estas dificuldades de medições associadas ao eletrodo de hidrogênio, nos trabalhos que se necessitam grande precisão, ele é indispensável e portanto deve ser utilizado em estudos comparativos com outros eletrodos. Por exemplo, comparando-se o eletrodo de hidrogênio com o eletrodo de vidro nas atribuições de pH em soluções tampões, temos a seguinte cadeia de rastreabilidade, conforme recomendações da Comissão de Química Eletroanalítica da IUPAC de 1985<sup>(28)</sup> (Fig.2). A utilização do eletrodo de vidro e padrões de pH certificados com o emprego do eletrodo de hidrogênio, temos uma incerteza expandida de aproximadamente 0,01 pH para um intervalo de confiança de 95%, em amostra reais.

A atual escala de pH definida pela IUPAC adota nove soluções padrões referências de pH, produzidas com sais de elevada pureza analítica e que pode ser visualizada na Tabela 2:

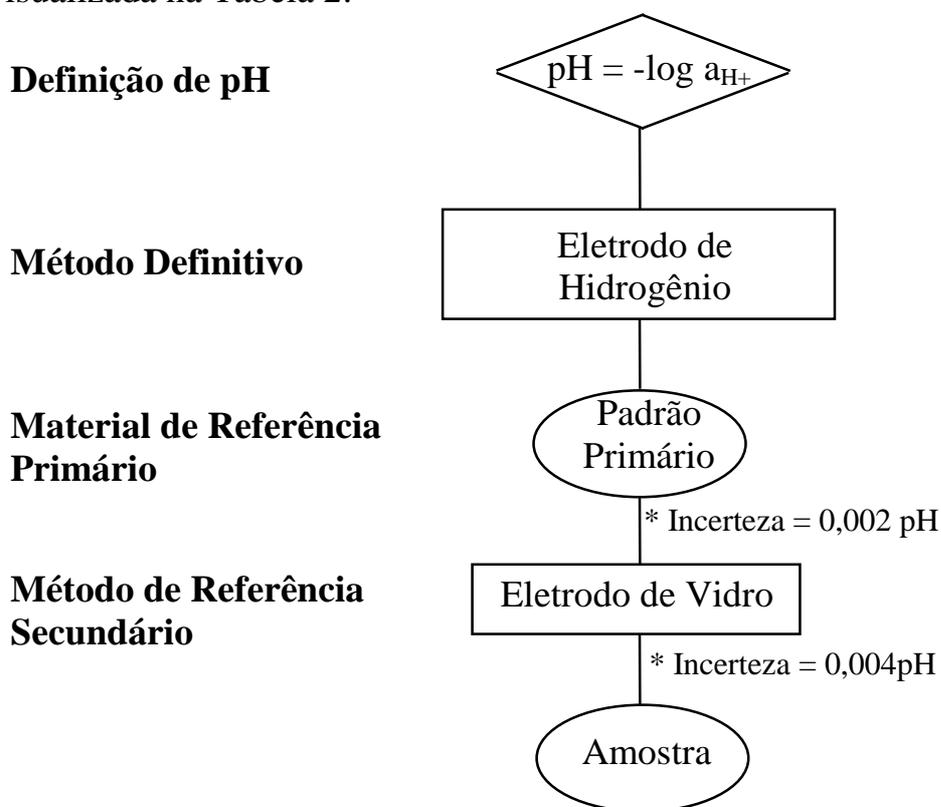


Figura 2 - Convenção da rastreabilidade de pH (IUPAC)

Substância	Concentração	pH à 25°C
Tetroxalato de Potássio	0,05M	1,679
Hidrogenotartarato de Potássio	Saturada	3,557
Dihidrogenocitrato de Potássio	0,05M	3,776
Hidronenoftalato de Potássio	0,05M	4,008
Diihidrogenofosfato de Potássio	0,025M	6,865
Monohidrogenofosfato de Sódio	0,025M	
Diihidrogenofosfato de Potássio	0,0087M	7,413
Monohidrogenofosfato de Sódio	0,0302M	
Tetraborato de Sódio	0,01M	9,180
Hidrogenocarbonato de Sódio	0,025M	10,012
Carbonato de Sódio	0,025M	
Hidróxido de Cálcio	Saturado	12,454

Tabela 2 - Padrões de pH definidos pelo NIST e IUPAC

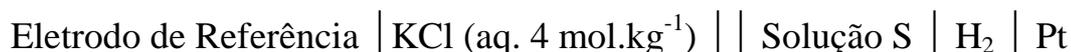
Os valores destes padrões são atribuídos com base na definição operacional de pH dada pela equação abaixo e que levou a definição da escala atual de pH<sup>(31)</sup>:

$$\text{pH}(X) = \text{pH}(S) + [E(S) - E(X)] / [(RT/F) \ln 10]$$

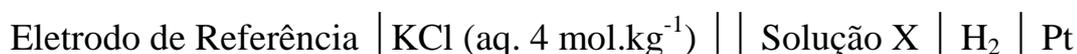
Em que:

pH(X) é o pH da solução desconhecida em relação a solução padrão pH(S).

E(S) é a força eletromotriz da célula com a junção líquida;



E(X) é a força eletromotriz da célula com a junção líquida;



R é a constante dos gases, T é a temperatura termodinâmica e F a constante de Faraday.

Na atribuição do pH(X) da solução desconhecida, ambas as células devem estar na mesma temperatura e submetidas a mesma pressão de hidrogênio.

Por definição da escala operacional se adotou a solução aquosa de hidrogenoftalato de potássio 0,05 mol.kg<sup>-1</sup> como Valor de Referência Padrão

(RVS) à 25°C tendo pH igual a 4,005 [pH(S)] e para a determinação da força eletromotriz [E(S)] a seguinte célula:



Como esta célula não tem junção líquida seu potencial pode ser deduzido da Convenção de Bates-Guggenheim<sup>(31)</sup>.

Vale ressaltar que a partir de 1995, R. Naumann iniciou um Projeto IUPAC<sup>(29)</sup>, denominado “Calibration Traceability of pH Measurement, Recommended Procedures and Definitions” onde são sugeridas modificações dos critérios adotados para atribuições dos padrões de pH baseados na Convenção de Bates-Guggenheim, para uma nova escala de pH unificada, que incorporará, as atividades de todos os íons presentes nos padrões e amostras<sup>(30)</sup> e além disso será atribuída com as utilizações de multi-padrões de pH.

O desenvolvimento do eletrodo de vidro para determinação eletrométrica de pH na década de 20 por Hughes<sup>(32)</sup> só foi possível através de comparações com o eletrodo de hidrogênio. MacInnes and Dole<sup>(33)</sup> desenvolveram o primeiro vidro com utilização prática em medições de pH, o vidro Cornig 015 e conceberam o primeiro projeto de eletrodo, que é utilizado até hoje com poucas modificações. Perley<sup>(34,35)</sup> da Leeds & Northrup Company desenvolveu e estudou vários tipos de vidros à base de lítio que apresentaram baixos erros às interferências de metais alcalinos, como o sódio, também em estudos comparativos com o eletrodo de hidrogênio. Atualmente a utilização do eletrodo de vidro se encontra muito bem consolidada para a maioria das aplicações cotidianas e podemos considerar praticamente esgotada melhorias visando melhores desempenhos, nos extremos da faixa de pH e em soluções contendo fluoretos, mas podemos utiliza-lo como ponto de partida para estudos comparativos com novos eletrodos que estão sendo desenvolvidos. Como exemplo podemos citar os estudos comparativos dos eletrodos de Zr/ZrO<sub>2</sub> feitos por Niedrach<sup>(36)</sup> contra eletrodos de vidro, provando seu melhor desempenho em altas temperaturas e em meios alcalinos. Mesmo assim, ainda hoje não esta bem esclarecido como é desenvolvida a resposta potenciométrica do vidro em relação as variações de pH, e se esta resposta é devida a atividade ou concentração do íon hidrogênio<sup>(37)</sup>.

Todos os aspectos teóricos sobre pH, métodos eletrométricos de medições, conhecimento dos eletrodos mais utilizados e suas limitações devem ser muito bem compreendidos para atingirmos os propósitos desta pesquisas, já que nenhum eletrodo universal foi desenvolvido para todas as aplicações existentes, e o eletrodo objeto de nossos estudos é mais um deles.

## **2.4 - ESTUDOS INICIAIS SOBRE ELETRODO DE NIÓBIO EM MEDIÇÕES DE pH**

Nesta primeira fase de estudos procurou-se construir alguns eletrodos do tipo Nb/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> para verificação de suas respostas às diferentes concentrações do íons hidrogênio em sistemas tampões bem estabelecidos e suas utilizações em titulações potenciométricas na forma de um prévio estudo comparativo com eletrodos de vidro.

### **2.4.1 - TÉCNICA DE PREPARAÇÃO DO ELETRODO DE NIÓBIO**

Inicialmente utilizamos o processo de anodização<sup>(37)</sup> em meio ácido para a formação do filme de óxido sobre o nióbio metálico. Este processo é análogo ao utilizado para anodização do tântalo<sup>(19)</sup> que é empregado para a fabricação de capacitores.. Outras técnicas já foram mencionadas anteriormente no Ítem 1 do presente relatório.

O nióbio utilizado foi obtido pela redução aluminotérmica do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> , extraído a partir do mineral pirocloro proveniente da cidade de Araxá (MG). Todas as etapas de obtenção do pentóxido, redução aluminotérmica, fusão e refino em forno de feixe de elétrons, foram executadas no Departamento de Engenharia de Materias da Faculdade de Engenharia Química de Lorena (SP). A análise do metal utilizado nestes primeiros eletrodos , feitas por espectrometria de emissão atômica com plasma induzido (ICP-AES) mostraram teor de nióbio maior que 99.9%. O teor de tântalo e dos demais metais foram inferiores a 0,1%.

Os eletrodos construídos apresentaram as seguintes dimensões:

1 mm de largura x 5 mm de comprimento x 50 mm de altura

As anodizações foram executadas em fonte de corrente contínua Tectrol modelo TCA 60-05 em soluções de ácido fosfórico a 1% com cátodo de platina na temperatura de 25°C +/- 0,2 °C, mantido por um banho termostático NESLAB modelo RTE220 (Figura 3) . Todos os eletrodos de nióbio foram limpos e desoxidados previamente com imersão em mistura de ácido nítrico e fluorídrico na proporção 1/1 por 10 segundos.

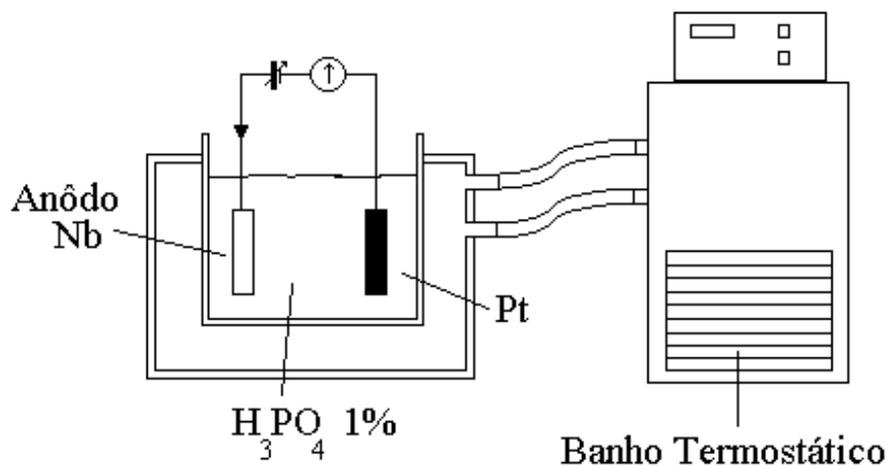


Figura 3 - Esquema da Célula de Anodização

Seis eletrodos ao todo foram obtidos neste experimento com tempos de anodizações de 60 s tendo as tensões sido variadas de 10V em 10V. Os filmes de óxidos formados apresentaram forte eletrocromismo (Tabela 3):

Eletrodo	Tempo Anodização (s)	Tensão de Anodização (V)	Cor
1	60	10	Lilás
2	60	20	Azul
3	60	30	Azul Claro
4	60	40	Branco
5	60	50	Dourado
6	60	60	Rosa

Tabela 3 - Condições de Anodizações dos eletrodos de nióbio

Nas condições de anodizações ocorrem a formação irreversível do filme anódico segundo a seguinte equação formal:



Seu processo de formação é semelhante ao da formação do Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, que foi amplamente estudado para a produção de capacitores de tântalo

Após a obtenção destes eletrodos estes foram lavados e conservados a seco em tubos de vidro.

#### **2.4.2 - AVALIAÇÕES DAS RESPOSTAS POTENCIOMÉTRICAS DOS ELETRODOS DE NIÓBIO**

Para estes experimentos utilizaram-se os seguintes equipamentos e materiais:

Tampões certificados pelo National Institute of Standards and Technology (NIST - USA) (Tabela 4):

<b>Tampões</b>	<b>SRM (NIST)</b>	<b>Concentrações (g/L)</b>	<b>Concentrações (mol/L)</b>	<b>pH (25°C)</b>
Hidrogenoftalato de potássio	185g	10,120	0,0495	4,005
Dihidrogenofosfato de potássio	186Ie	3,404	0,0250	6,863
Hidrogenofosfato disódico	186IIe	3,551	0,0250	
Tetraborato de sódio	187c	3,800	0,0100	9,180
Hidrogenotartarato de potássio	188	1,878	0.0193	3,631
Carbonato de sódio	192a	2,644	0,0249	10,012
Hidrogenocarbonato de sódio	191a	2,095	0,0249	

Tabela 4 - Tampões NIST utilizados

Equipamentos:

Eletrodo de referência de calomelanos Metrohm ( Ref. 6.0702.100) com KCl 3.5M.

Eletrodo de Vidro Metrohm (Ref. 6.0102.100)

Titulador automático Metrohm modelo E686

Unidade dosadora Metrohm modelo E655 ou E675

Banho Termostático Neslab modelo RTE110

### 2.4.3 - AVALIAÇÃO DAS RESPOSTAS NERNSTIANA DOS ELETRODOS OBTIDOS NO INTERVALO DE POTENCIAL DE ANODIZAÇÃO DE 10V E 60V

O objetivo principal destes experimentos foram selecionar previamente quais os potenciais mais adequados para a anodizações destes eletrodos de modo a se obterem boas resistências mecânicas, durabilidades dos filmes de óxidos, juntamente com as respostas às diferentes concentrações de pH e com tempo de estabilizações de potenciais inferiores a 2 minutos. Os dados de um experimento realizado, que é concordante com outros realizados nas mesmas condições são apresentados na Tabela 5. Eletrodos anodizados com potenciais menores que 10V ainda não foram estudados e serão avaliados posteriormente.

Potencial de Anodização (V)	EMF x SCE (mV) (pH1/pH2)	Faixa de pH (pH1/pH2)	Slope (mV/pH)
10	98 / -65	4,00 / 6,86	-56,99
10	-65/ -165	6,86 / 9,18	-43,10
20	102/ -66	4,00 / 6,86	-58,74
20	-66/ -170	6,86 / 9,18	-45,26
30	110/ -42	4,00 / 6,86	-53,15
30	-42/ -136	6,86 / 9,18	-40,51
40	116/ -15	4,00 / 6,86	-45,80
40	15/ -92	-6,86 / 9,18	-33,19
50	95/ -24	4,00 / 6,86	-41,61
50	-24/ -95	6,86 / 9,18	-30,60
60	125/ +17	4,00 / 6,86	-37,76
60	17/ -55	6,86 / 9,18	-31,03

Tabela 4 - Resposta de diferentes eletrodos ao pH

Com bases nos resultados apresentados podemos fazer a seguinte visualização gráfica:

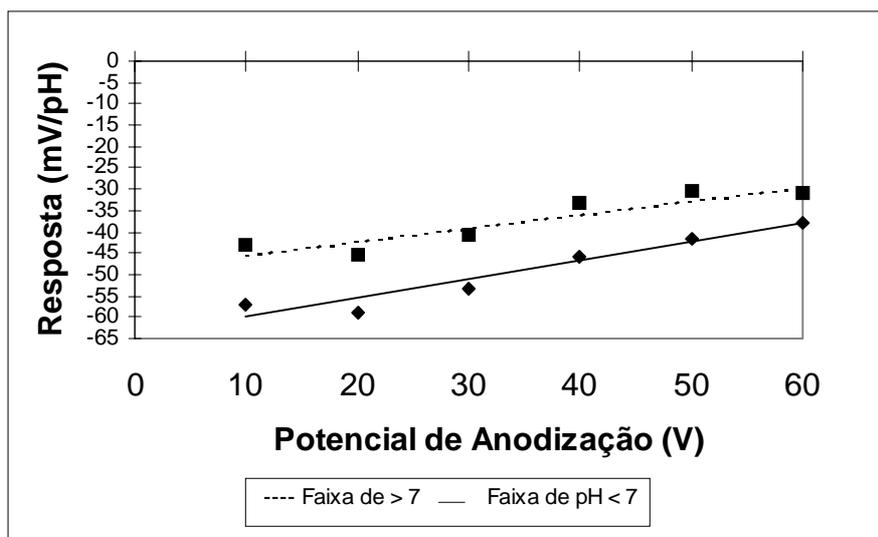


Figura 4 - Gráfico de resposta de diferentes eletrodos de nióbio

Estes dados demonstram que os eletrodos anodizados em 20V apresentaram melhores respostas às soluções tampões tanto nas faixas ácida quanto básica, sendo a resposta para este eletrodo na faixa ácida próxima do valor teórico de  $-59,16 \text{ mV/pH}$  a  $25^\circ\text{C}$ . Todos os eletrodos tiveram diminuições nas respostas com os aumentos das tensões de anodizações, devido provavelmente a formação de camadas de óxidos mais espessas, o que acarreta uma maior resistência elétrica. As diminuições das respostas dos eletrodos com o aumento do pH, possivelmente é decorrência da característica anfotérica do pentóxido de nióbio o que pode levar a formação de niobatos no filme de óxido.

Após estas avaliações os eletrodos anodizados com tensão de 20V foram testados em intervalos de pH maiores com outros padrões de pH secundários. Os dados mostrados são de um destes experimentos:

EMF x SCE (mV) (pH1/pH2)	Faixa de pH (pH1/pH2)	Slope (mV/pH)
195/115	2,25/3,63	-58,00
115/93	3,63/4,00	-59,45
93/ -74	4,00/6,86	-58,39
-74/-176	6,86/9,18	-43,96
-176/-206	9,18/10,01	-36,14
-206/-236	10,01/11,43	-21,12
-236/-265	11,43/12,72	-22,48

Tabela 5 - Respostas do eletrodo de nióbio anodizado em 20V nas faixa de pH de 2-13

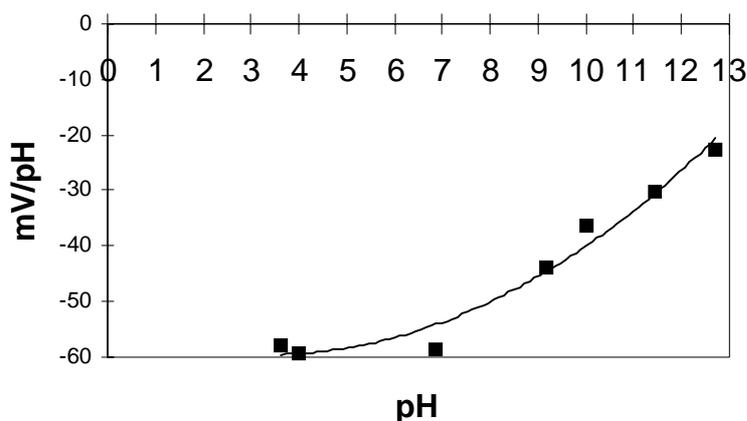


Figura 5 - Gráfico de resposta do eletrodo de nióbio anodizado à 20V

Os resultados apresentados são suficientes para mostrar que os eletrodos de nióbio anodizados em potencial de 20V, conforme condições mencionadas anteriormente, apresentam respostas as diferenças de pH em praticamente toda a faixa teórica (0-14), sendo seu máximo desempenho, com respostas próximas a nernstiana na faixa de pH 0 à pH 7.

#### 2.4.4 - AVALIAÇÃO DO TEMPO DE RESPOSTA E ESTABILIDADE DO ELETRODO DE NIÓBIO

O eletrodo de nióbio anodizado em 20V foi avaliado quanto ao tempo de resposta durante variações de pH, para se verificar a sua potencialidade como eletrodo indicador em titulações potenciométricas. Neste experimento os eletrodos foram imersos nas soluções tampões secundárias e foram registrados os potenciais eletroquímicos de minuto em minuto num intervalo de 40 minutos, contra o eletrodo de calomelanos com KCl 3.5M. A seqüência de imersões simulando titulação com base foi realizada iniciando em pH 0 e indo até pH 14 com variação de uma em uma unidade de pH. A seqüência inversa também foi realizada simulando titulações com ácidos. O tempo de resposta do eletrodo foi de aproximadamente 1s para ambos os casos e os potenciais se estabilizaram em aproximadamente mais ou menos 2 minutos. As variações de potenciais no período de 2 e 40 minutos foram de aproximadamente +/-5 mV para faixa ácida e de +/-15 mV para a faixa básica.

Imersão Faixa ácida -> Básica		Imersão Faixa básica -> Ácida	
pH	mV após 5s+/-2s	pH	mV após 5s+/-2s
0,00	343	14,00	-240
1,00	274	13,00	-221
2,00	211	12,00	-200
3,00	160	11,00	-172
4,00	108	10,00	-162
5,00	57	9,00	-143
6,00	5	8,00	-97
7,00	-54	7,00	-65
8,00	-87	6,00	-12
9,00	-148	5,00	39
10,00	-165	4,00	96
11,00	-185	3,00	157
12,00	-200	2,00	217
13,00	-215	1,00	279
14,00	-231	0,00	342

Tabela 6 - Resposta do eletrodo de nióbio após 5s de imersão em soluções de diferentes pH

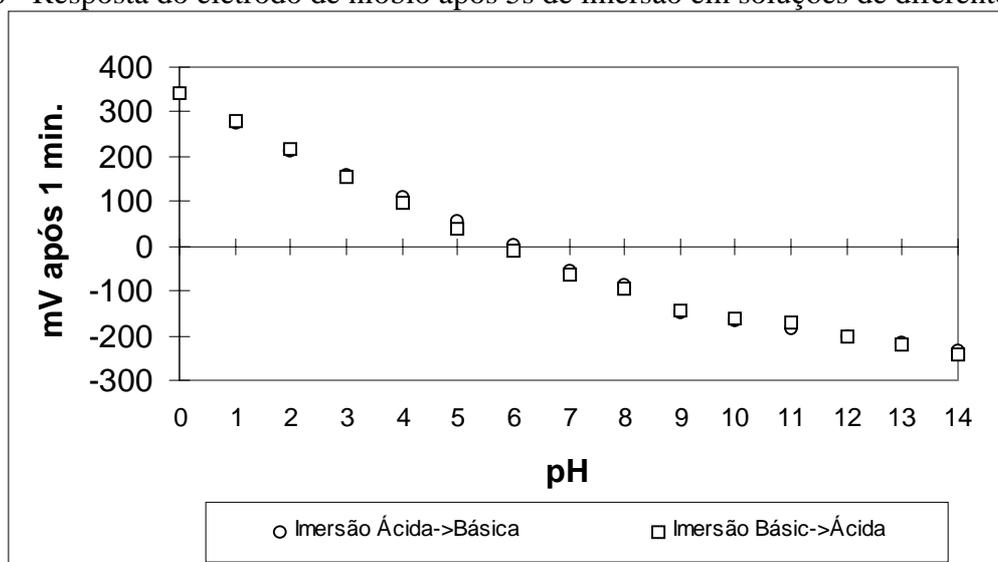


Figura 6 - Gráfico de resposta do eletrodo de nióbio após imersão de 1 s em soluções de diferentes pH.

Estes experimentos demonstraram que o eletrodo de nióbio apresenta respostas praticamente instantâneas as variações de pH, sendo os potenciais desenvolvidos praticamente constantes para as imersões em seqüência inversa, com reprodutibilidade de aproximadamente +/-5 mV. Sua rápida resposta à variações de pH sugere que este eletrodo apresenta todos os requisitos para

utilização como sensor potenciométrico em titulações ácido-base e portanto será objeto de comparação com o eletrodo de vidro.

#### 2.4.5 - TESTE COMPARATIVO ENTRE O ELETRODO DE NIÓBIO E O ELETRODO DE VIDRO EM TITULAÇÕES POTENCIOMÉTRICAS.

Titulações de 10 ml de HCl 0,100 M com NaOH 0,103 M foram executadas utilizando-se o eletrodo de nióbio anodizado em 20V e eletrodo de referência de calomelanos com cloreto de potássio 3.5M em titulador automático Metrohm modelo E686. Comparam-se os resultados obtidos com o eletrodo de vidro Metrohm 6.0133.100. Os resultados apresentados são médios e relativos a cinco titulações. Neste mesmo experimento pode-se verificar que os valores de  $dV$  do início das titulações até os finais dos pontos de equivalências foram de 441 mV para o eletrodo de nióbio contra 488 mV do eletrodo de vidro, correspondendo a um  $dpH$  para ambos de aproximadamente 8 unidades.

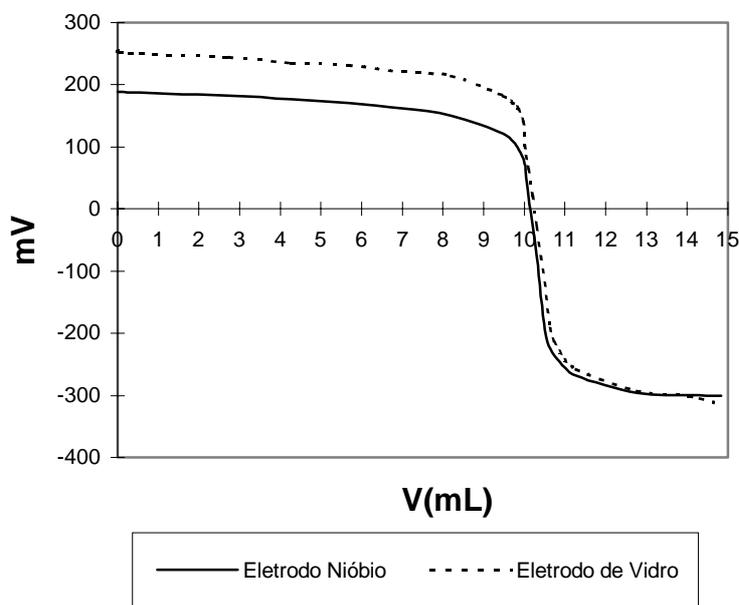


Figura 7 - Teste comparativo de titulações de 1 mmol de HCl 0,1M com NaOH utilizando eletrodo de nióbio e vidro

Eletrodo	mV 1 (1)	mV 2 <sup>(2)</sup>	\Delta mV  (3)	Volume gasto (mL) <sup>(4)</sup>	Incerteza (mL) (5)
Nióbio	150	-291	441	10,292	+/-0,019
Vidro	204	-284	488	10,332	+/-0,012

(1) mV determinado a 20 % antes do ponto de equivalência

(2) mV determinado a 20% após o ponto de equivalência

(3) Variação de mV na região do ponto de inflexão

(4) e (5) Médias e incertezas de 5 titulações correspondentes à  $1\sigma$  para um intervalo de confiança de 95%..

Tabela 7 - Dados da titulação de 10 mL de HCl 0,1M com NaOH 0,1M

A Figura 8 mostra a curva de titulação 10 mL de HCl 0,1M com NaOH 0,1M, obtida com o mesmo eletrodo de nióbio antes da anodização, nas mesmas condições. Pode-se verificar que este eletrodo apresenta ligeira variação de potencial na região do ponto de inflexão (aprox. 150 mV), mas com bastante instabilidade. Esta resposta provavelmente se deve a presença de uma camada de óxido formada antes da anodização, conforme relatada por alguns autores<sup>(40,41)</sup> e descrito no item 2.2.

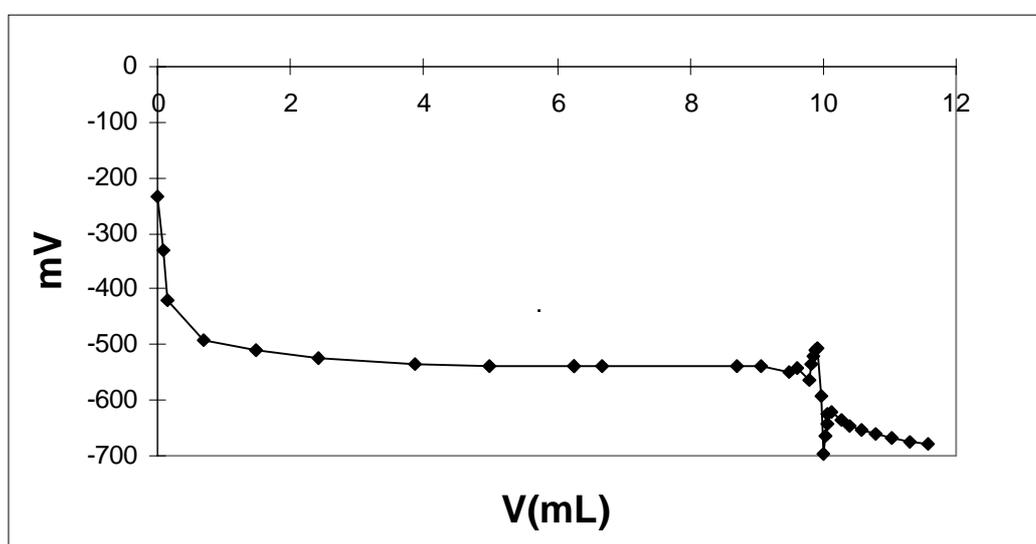


Figura 8 - Titulações de 1 mmol de HCl 0,1M com NaOH 0,1M utilizando nióbio metálico sem anodização.

## 2.4.6 - TESTE COMPARATIVO ENTRE O ELETRODO DE NIÓBIO E O ELETRODO DE VIDRO EM TITULAÇÕES POTENCIOMÉTRICAS DE ÁCIDO POLIPRÓTICOS.

Para a realização deste teste foram titulados 2 mL de solução de ácido fosfórico 2M com NaOH 1,0045 M em titulador automático Metrohm E686 utilizando-se respectivamente o eletrodo de nióbio anodizado à 20V com eletrodo de referência de Ag/AgCl com KCl 3.5M. Comparam-se os resultados com o eletrodo de vidro Metrohm 6.0133.100 (Figura 9).

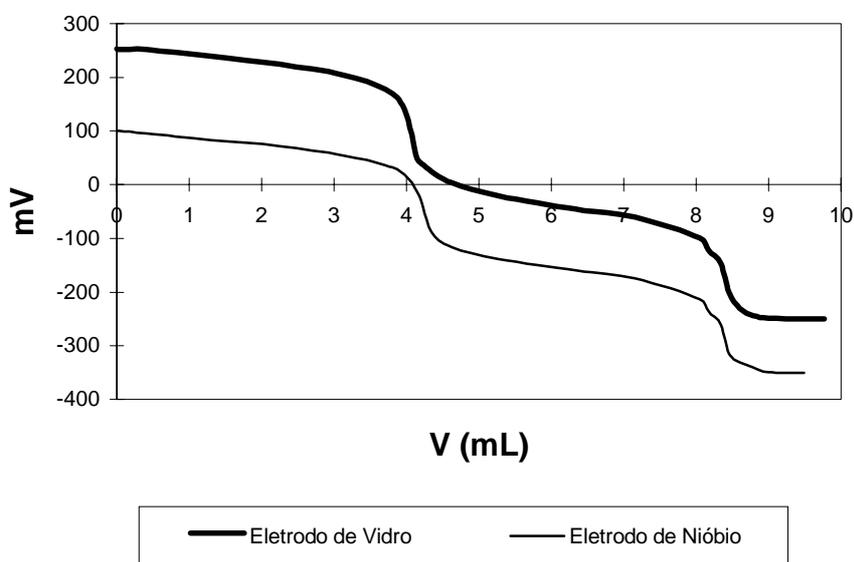


Figura 9 - Teste comparativo de titulações de 4 mmol de  $H_3PO_4$  com NaOH 1M utilizando eletrodo de nióbio e vidro

Eletrodo	Volume gasto 1 <sup>a</sup> Inflexão <sup>(1)</sup> (mL)	Incerteza <sup>(2)</sup> (mL)	Volume gasto 2 <sup>a</sup> Inflexão <sup>(1)</sup> (mL)	Incerteza <sup>(2)</sup> (mL)
Nióbio	4,076	+/-0,009	8,134	+/-0,014
Vidro	4,084	+/-0,011	8,149	+/-0,017

(1) e (2) Médias e incertezas de 5 titulações correspondentes à  $1\sigma$  para um intervalo de confiança de 95%..

Tabela 8 - Resultados de médias e desvios de 5 titulações

No caso da titulação de ácido fosfórico que apresenta duas inflexões distintas referentes ao dois hidrogênio mais dissociados ( $pK_1 = 2,12$  e  $pK_2 = 7,20$ ) o eletrodo de nióbio respondeu muito bem, apresentando um erro de 0.2% nos volumes gastos em relação aos determinados pelo eletrodo de vidro. Pode-se observar que as curvas de titulações não se sobrepõem devido as diferenças de potenciais dos eletrodos nos diferentes pHs em relação ao eletrodo de referência, mas isto é irrelevante em titulações potenciométrica. Outra explicação alternativa deste deslocamento em meio fosfórico, é que pode estar ocorrendo uma complexação competitiva com o óxido e com isso alterando o potencial do eletrodo Nb/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

#### **2.4.7 - TESTE DE TITULAÇÃO DE ÁCIDO FLUORÍDRICO COM O ELETRODO DE NIÓBIO**

Estes experimentos foram elaborados com o objetivo de se verificar a potencialidade do eletrodo de nióbio em titulações potenciométricas de ácido fluorídrico ou de fluoretos em meio ácido, já que o nióbio é muito pouco atacado por este ácido. Esta aplicação é bastante distinta do eletrodo de vidro, já que este não pode ser utilizado em titulações de HF em virtude do ataque do vidro com a formação de ácido fluorossilícico (H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>). Por esse motivo, o estudo comparativo dos resultados obtidos foram feitos baseados nas titulações do HF com hidróxido de sódio utilizando fenolftaleína como indicador.

Para as comparações foram titulados 2 mL de solução de HF 4M com NaOH 1,0045 M em um titulador Metrohm manual com resolução de 0,001mL (765 Dosimat). As titulações potenciométricas com HF foram realizadas em titulador Metrohm E686 utilizando eletrodo de nióbio anodizado à 20V e eletrodo de referência de Ag/AgCl montado sobre uma ponte salina de acrílico com junção tipo pavio montada dentro de uma rolha de borracha. Becker de polietileno de 100 mL também foi utilizado (Figuras 10 e 11).

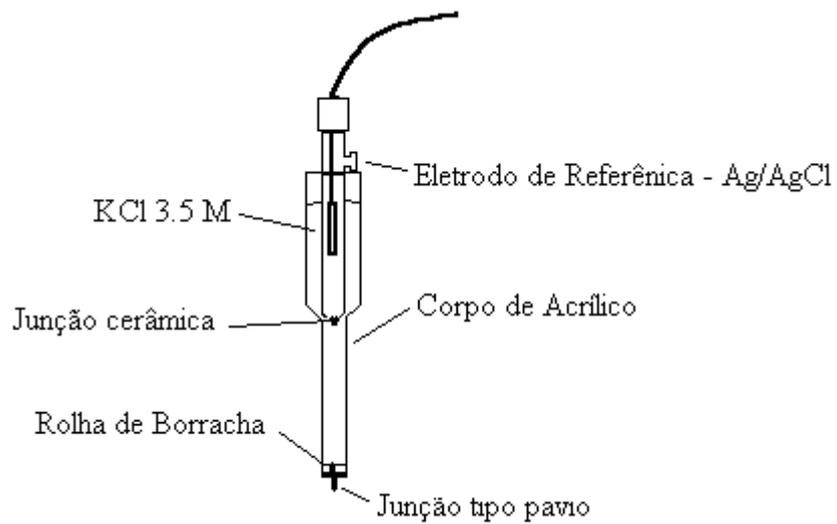


Figura 10 - Esquema de ponte salina utilizada nas titulações de HF

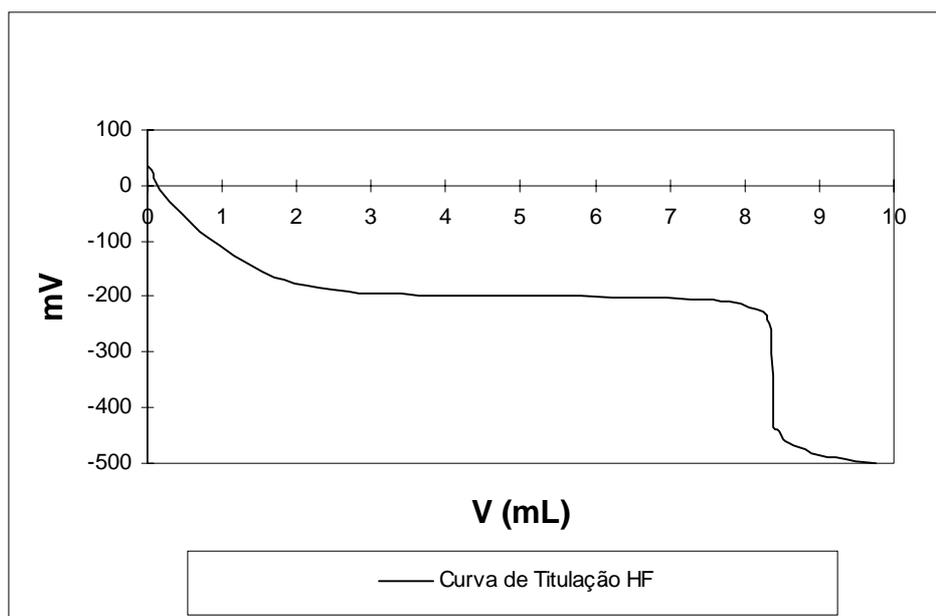


Figura 11 - Titulação de 8 mmol de HF com NaOH 1N

<b>Titulação</b>	<b>Volume gasto (mL)<sup>(1)</sup></b>	<b>Incerteza (mL)<sup>(2)</sup></b>
Potenciométrica com eletrodo de nióbio	8,377	+/-0,013
Visual com fenolftaleína	8,337	+/-0,038

(1) e (2) Médias e incertezas de 5 titulações correspondentes à  $1\sigma$  para um intervalo de confiança de 95%..

Tabela 9 - Resultados de médias e desvios de 10 titulações

Os resultados mostraram que o eletrodo de nióbio apresentou ótima resposta nas titulações de HF, comparativamente com as titulações com fenolftaleína, apresentando um erro de 0,47% e com desvio padrão menor. A variação de potencial na região do ponto de equivalência foi de aproximadamente 270 mV dando valores da primeira derivada (dE/dV) bastante grandes e com isso ótimas resoluções. Importante ressaltar que as titulações de HF foram em amostras contendo 8 mmol de HF em 40 mL de água. Nestas condições a concentração de HF é 0,2 M e não se observou ataque na camada de óxido do eletrodo (coloração azulada), mesmo após 10 titulações. Também foram realizadas titulações com eletrodos de nióbio imersos por 24 horas em solução de HF 0,2M e não se observaram alterações nas respostas dos eletrodos, o que nos leva a concluir que este eletrodo apresenta grande resistência a este ácido, nas condições de análise.

### 3 - CONCLUSÕES PRELIMINARES

Nesta primeira fase das pesquisas o eletrodo de nióbio se mostrou muito promissor com relação os objetivos propostos neste projeto. Muitos outros aspectos deverão ser pesquisados até o final das pesquisas, para uma melhor compreensão de seu comportamento em relação ao íon hidrogênio e entre eles podemos destacar:

- Estudos de melhoria do desempenho do eletrodo em termos de resposta visando emprego em medições diretas de pH.
- Estudo de condições de reversibilidade do eletrodo Nb/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.
- Caracterização química do filme de óxido formado sobre o metal.
- Estudo do eletrodo Nb/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> formado por outros processos, principalmente oxidação térmica e seu comportamento eletroquímico.
- Estudo do comportamento do eletrodo em relação a íons interferentes.
- Aplicações em titulações potenciométricas em meios de sais fundidos.
- Desenvolvimento de um eletrodo comercial.

#### 4 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) R.G. Bates, "Electrometric pH Determination", John Wiley and Sons Inc., New York , (1955)
- (2) R.G. Bates, "Determination of pH", John Wiley and Sons Inc., New York , (1973)
- (3) G. A. Perley, *Anal. Chem.*, 21 (1949) 391
- (4) M.A.B. Gomes, L.O.S. Bulhões, S.C. Castro, A.J. Damião, *J. Electrochem. Soc.*, 137 (1990) 3067
- (5) U. Sborgi, *Gazzet. Chim. Ital.* , 2 (1912) 331
- (6) D.W. Aylmore, S.J. Gregg, W.B. Jepson, *J. Electrochem. Soc.*, 107 (1960) 495
- (7) J.V. Cathcart, J.J. Campbell, G.P. Smith, *J. Electrochem. Soc.*, 105 (1958) 443
- (8) B. Ohtani, K. Iwai, S. Nishimoto, T. Inui, *J. Electrochem. Soc.*, 141 (1994) 2439
- (9) S. Glab, A. Hulanicki, G. Edwall and F. Ingman, *Crit. Rev. Anal. Chem.*, 21 (1989) 29
- (10) S. Uhl and W. Kestranek, *Akad. Wiss. Muenchen, IIb*, 1332 (1923) 29
- (11) R.G. Bates, and A.K. Covington, *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, 148 (1968) 67
- (12) E. Kinoshita, F. Ingman, G. Edwall and S. Glab, *Electrochim. Acta*, 31 (1986) 29
- (13) E. Kinoshita, F. Ingman, G. Edwall, S. Thulin and S. Glab, *Talanta*, 33 (1986) 125
- (14) L. D. Burke, J. K. Mulcahy and D. P. Whelan, *J. Electroanal. Chem.*, 163 (1984)117
- (15) S. Shahine and M.S. Al-Basiouny, *J. Electroanal. Chem.*, 108 (1980) 271
- (16) A. Baraka, A.I. Abdel-Rohman and E.A. El-Taher, *J. Electroanal. Chem.*, 164 (1984) 273
- (17) M.J. Madou and K. Kinoshita, *Electrochim. Acta*, 29 (1984) 411
- (18) L.W. Niedrach, *Anal. Chem.* 55 (1983) 2426
- (19) U. Gomes, J. Julião, J. e D. Pinatti , *Quim. Nova*, 12, (1989) 130
- (20) M. Gomes, L. Bulhões, S. Castro e A. Damião, *J. Electrochem. Soc.*, 137 (1990) 3067
- (21) D. Aylmore, S. Gregg and W. Jepson, *J. Electrochem. Soc.*, 107 (1960) 495
- (22) B. Ohtani, K. Iwai, S. Nishimoto and T. Inui, *J. Electrochem. Soc.*, 141 (1994) 2439
- (23) J.T. Stock, W.C. Purdy, and L.M. Garcia, *Rev.*, 58 (1958) 611
- (24) I. Lauks, T. Katsube and J.N. Zemel, 2, (1982) 399
- (25) W. T. Grubb and L.H. King, *Anal. Chem*, 52 (1980) 270

- (26) U. Sborgi, *Gazzet. Chim. Ital.* 2 (1912) 331
- (27) L. Young, *Faraday Soc.*, 50 (1954) 153
- (28) A.K. Covington, R.G.Bates and R.A. Durst, *Pure Appl. Chem.*, 57 (1985) 53
- (29) R. Naumann, F.G.K. Baucke and P. Spitzer, *ibid*, 38-56
- (30) A.K. Covington, M.I.A. Ferra, *J. Solution Chem.*, 23 (1994) 15,
- (31) R.G.Bates and E.A. Guggenheim, *Pure Appl. Chem.*, 1 (1960) 163
- (32) W.S. Hughes, *J. Am. Chem. Soc.*, 44 (1922) 2860
- (33) D.A. MacInnes and M. Dole, *J. Am. Chem.Soc.*, 52 (1930) 29
- (34) G. A. Perley, *Anal. Chem*, 21 (1949) 391
- (35) G. A. Perley, *Anal. Chem*, 21 (1949) 394
- (36) L.W. Niedrach, *Anal. Chem*, 55 (1983) 2427
- (37) R. Tokoro e A. Iwazaky, XI Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, 467 (1999)
- (38) S.R. Biaggio, N. Bocchi, R.C. Rocha-Filho and F.E.Varela, *J. Braz. Chem. Soc.*, 8 (1997) 615
- (39) A.J.Bard, *Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements*, Marcel Dekker Inc., Volume II (1985) 53-123
- (40) F. Di Quarto, S. Piazza, C. Sunseri, *Faraday Trans.*, 85 (1989) 3309
- (41) M. Grundner, J. Halbritter, *J. Appl. Phys.*, 51(1980) 397
- (42) W. Böttger, *Z. Physik. Chem.*, 24 (1897) 253,
- (43) A. Schmidt, P. Finger, *J. Phys. Chem.*, 12 (1908) 406,
- (44) N.E. Loomis and S.F. Acree, *J. Am. Chem. Soc.*, 46 (1911) 585, 621