

DIVULGAÇÃO DE TRABALHO DE PESQUISA REALIZADO NO  
INSTITUTO DE QUÍMICA USP  
ANO 2000

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 - Atividades de Pesquisa**

No período referente ao primeiro semestre de 2001 realizamos pesquisas visando a obtenção do eletrodo Nb/N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> por processos não anódicos. Os métodos mais utilizados de formação de filmes de óxidos sobre metais envolvem processos anódicos<sup>(1)</sup> ou térmicos<sup>(2,3)</sup>.

Ambos processos possuem a característica comum do filme ser formado por um processo de oxidação do metal. Conforme os estudos realizados até o presente momento, os filmes anódico obtido em tensões até 60V possuem espessuras menores que 50 nm, portando são muito finos. Processos térmicos conduzem a formação de camadas de óxido sobre o nióbio com propriedades mecânicas diferentes dos filmes anódicos. A oxidação térmica do nióbio em temperaturas de 200°C à 600°C foi estudada e conduziu a formação de camadas espessas e com propriedades mecânicas diferentes dos filmes obtidos anodicamente. Sendo espessas e os coeficientes de dilatações térmicas do metal e do óxido muito diferentes, durante o processo de resfriamento ocorre o desprendimento da camada, fazendo com que as superfícies dos eletrodos se tornem muito irregulares.

Estudos realizados em nove eletrodos diferentes oxidados em 200 °C, 400 °C e 600 °C mostraram respectivamente respostas de -15mV/pH, -12mV/pH e -6mV/pH medidos na faixa de pH 1 até 7 à 25°C. Os valores dos slopes dos eletrodos obtidos por processo anódico são maiores, mas diminuem com o aumento da tensão de anodização. Experimentos realizados encontraram valores de -58mV/pH à 10V e -31 mV/pH à 60V na faixa de pH <7. No caso da oxidação anódica a diminuição do slope é devida ao aumento da espessura da camada, uma vez que o óxido de nióbio apresenta elevada constante dielétrica e isola o metal. O mesmo fenômeno deve ocorrer com os eletrodos oxidados termicamente provocando esta pequena resposta.

Complementando estes estudos, realizamos experimentos visando a formação de filme de óxido sobre o nióbio metálico por processo não oxidativo. Estes processos são conhecidos como sol-gel<sup>(4)</sup>. Dois processos foram testados utilizando o composto organometálico etóxido de nióbio [Nb(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>5</sub>]:

- a) decomposição térmica do etóxido de nióbio depositado sobre o metal
- b) decomposição por hidrólise do etóxido de nióbio depositado sobre o metal

Em ambos os casos o metal é mergulhado em uma solução à 1% de etóxido de nióbio em metanol e em seguida retirado lentamente com uma velocidade constante 2cm/min. Nesta velocidade o metanol se evapora e forma um filme de etóxido sobre o metal. O filme de óxido de nióbio pode ser formado pela decomposição térmica do etóxido em estufa à 150°C por 20 minutos ou por hidrólise mergulhando o metal em solução de HCl 1M. Após a hidrólise o metal deve ser lavado com água e secado a 100°C por 30 minutos. Pode-se depositar novos filmes de etóxido sobre os eletrodos para a formação de “n” camadas se necessário.

Nestas condições, analogamente aos filmes anódicos formados sobre o nióbio, as espessuras devem ser parecidas, uma vez que o cromismo das camadas são semelhantes. Bicamadas são azuis semelhante ao filme anódico obtido em tensão de 10V e heptacamadas são amarelas semelhante a filme anódico obtido em tensão de 40V. As resistências mecânicas dos filmes são ligeiramente inferiores aos filmes anódicos.

Avaliamos as respostas dos eletrodos obtidos pela decomposição térmica e hidrólise do etóxido de nióbio e obtivemos os seguintes valores em calibrações na faixa ácida e básica utilizando tampões pH 1,62 - 6,86 e pH 6,86 e 10,00 rastreados a padrões primários NIST.

Forma de decomposição do filme de etóxido de nióbio	Slope Faixa ácida (mV/pH)		Slope Faixa básica (mV/pH)	
	bicamadas	heptacamadas	bicamadas	heptacamadas
Térmica	-56	-48	-44	-35
hidrólise	-59	-50	-46	-38

Os resultados individuais são médias de três eletrodos e os desvios foram inferiores a +/-2 mV/pH.

As seguintes conclusões foram obtidas com estes experimentos:

- 1) As respostas dos eletrodos dependem das espessuras das camadas em ambas as faixas de pH. Camadas mais espessas respostas menores
- 2) O comportamento dos eletrodos obtidos por processo sol-gel são semelhantes dos eletrodos obtidos por anodização, com diminuição da resposta na faixa básica, o que pode ser devida ao anfoterismo do óxido de nióbio.
- 3) Os eletrodos obtidos por processo sol-gel apresentaram respostas ligeiramente melhores do que os eletrodos obtidos anodicamente.

As duas condições de decomposição do etóxido de nióbio forneceram eletrodos com respostas bastante rápidas as alterações de pH, o que foi comprovado em titulações potenciométricas de carbonatos, fosfatos, ácido fosfórico e clorídrico. Ambos eletrodos permitiram as detecções das duas inflexões de neutralização do ácido fosfórico e carbonato com erros inferiores á 0,5% quando comparados ao eletrodo de vidro.

### Referências bibliográficas:

- (1) U. Gomes, J. Julião, J. e D. Pinatti, Quim. Nova, 12, (1989) 130
- (2) M. Gomes, L. Bulhões, S. Castro e A. Damião, J. Electrochem. Soc., 137 (1990) 3067
- (3) D. Aylmore, S. Gregg and W. Jepson, J. Electrochem. Soc., 107 (1960) 495
- (4) B. Ohtani, K. Iwai, S. Nishimoto and T. Inui, J. Electrochem. Soc., 141 (1994) 2439