

ESTUDO E DESENVOLVIMENTO DE ELETRODOS DE Nb/Nb₂O₅ VISANDO APLICAÇÕES EM DETERMINAÇÕES DE pH

Nilton Pereira Alves e Roberto Tokoro
Instituto de Química - USP - São Paulo - Brasil

Resumo

A anodização de eletrodos de níbio em soluções de oxiácidos, principalmente de H₃PO₄ conduzem a formação de filmes de Nb₂O₅. Os eletrodos recobertos com óxido de níbio, apresentam eletrocromismo que dependem do potencial de anodização e mostram respostas potenciométricas às variações de pH de aproximadamente 50 mV/pH no intervalo de pH 2 à 9, sugerindo suas aplicações como sensores potenciométricos em medições diretas e titulações de pH.

Palavras Chaves: *Óxido de Níbio, pH, eletrocromismo*

1 - INTRODUÇÃO

O estudo e desenvolvimento de sensores eletroquímicos para medições de espécies iônicas, principalmente em meios aquosos, têm apresentado grande interesse em todos os segmentos tecnológicos e no setor industrial. Os sensores eletroquímicos permitem os controles de processos químicos em tempo real com a possibilidade de interfaceamento com dispositivos atuadores. Entre as grandezas químicas mais importantes e medidas por métodos eletroquímicos está o pH⁽¹⁾, que é determinado principalmente pela utilização do eletrodo de vidro. Dificuldades operacionais fazem com que o eletrodo padrão de hidrogênio (EPH) seja muito pouco utilizado em medições de pH. Controle da pressão do hidrogênio, inflamabilidade, tempo de medições longos, presença de redutores nas amostras, apesar de se obterem precisões de +/-0,002 pH, tornam este eletrodo impraticável em medições rotineiras de laboratório e processos industriais⁽¹⁾. Mesmo como eletrodo referencial foi substituído com vantagens pelos eletrodos de prata/cloreto de prata e calomelanos, cujos potenciais de oxi-redução se conhecem com exatidões de 10⁻⁵ V contra o EPH. Os desenvolvimentos de outros eletrodos⁽²⁾ que apresentam respostas potenciométricas ao pH são muito promissoras. Não existe um eletrodo com uso universal e neste trabalho descrevemos os resultados iniciais das pesquisas com o eletrodo metal-óxido Nb/Nb₂O₅. Os trabalhos foram executados comparativamente com o eletrodo de vidro em várias de suas aplicações e em sistemas tampões rastreados ao eletrodo padrão de hidrogênio.

2 - PARTE EXPERIMENTAL

Os eletrodos Nb/Nb₂O₅ obtidos neste experimento foram preparados utilizando-se lâminas de níbio 99,9% produzidas pela Faculdade de Engenharia Química de Lorena e apresentaram dimensões 1 mm x 5 mm de x 50 mm. Os teores de outros metais analisados por ICP-AES, excluindo o tântalo, foram inferiores a 100 ppm. Todas as lâminas foram desoxidadas com mistura 2:1 de HNO₃-HF concentrados antes de serem anodizadas. Para as anodizações utilizou-se fonte de corrente contínua Tectrol modelo TCA 60-05, eletrodo de platina como catôdo e solução de H₃PO₄ 0,1M. Os potenciais eletroquímicos em diferentes sistemas tampões foram medidos contra o eletrodo de referência de Ag/AgCl Metrohm com KCl 3,5M em titulador Metrohm 686. A temperatura foi mantida à 25,0°C +/- 0,2°C com banho termostático Neslab RTE100.

O eletrodo de vidro Metrohm (Ref. 6.0102.100) foi empregado para estudo comparativo com o eletrodo de nióbio. Os seguintes padrões de pH com valores determinados com eletrodo de hidrogênio e de procedência NIST, foram utilizados: tartarato pH 3,63 (SRM 188), biftalato pH 4,00 (SRM185g), fosfato pH 6,86 (SRM186If e 186IIf), tetraborato pH 9,18 (SRM187d) e carbonato pH 10,00 (SRM 191b e 192b). Todas as demais soluções padrões de pH empregadas tiveram seus valores rastreados aos padrões NIST.

3 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

As anodizações das lâminas de nióbio em solução de H_3PO_4 0,1M entre 10 e 60V conduziram a formação de filmes electrocrômicos de Nb_2O_5 ⁽³⁾. As colorações variaram do azul intenso em potenciais de 10V à rosados em potenciais de 60V. Devido a insolubilidade do óxido na solução de H_3PO_4 a eficiência de formação do filme anódico se aproxima de 100%, mas a corrente cai muito rapidamente com o tempo de anodização em virtude da característica isolante do filme. A anodização do nióbio metálico é um processo de oxidação irreversível⁽⁴⁾. O eletrodo de Nb/ Nb_2O_5 preparado electroquimicamente mostrou irreversibilidade a H^+ verificado pela técnica de voltametria cíclica em que a Lei de Ohm não foi obedecida⁽⁵⁾. Apesar da irreversibilidade do eletrodo de Nb/ Nb_2O_5 este apresenta resposta às variações de pH. O critério de reversibilidade não é limitante para utilização de um eletrodo como sensor de pH, já que os eletrodos mais comumente empregados como por exemplo o eletrodo de vidro, também não é reversível a H^+ .

As respostas de diferentes eletrodos de nióbio anodizados em potenciais de 10V e 60V contra eletrodo de referência de Ag/AgCl com KCl 3,5M foram avaliadas em tampões NIST à 25°C. A Figura 1 mostra que as respostas dos eletrodos diminuí com o aumento do potencial de anodização na região de pH de 4 -9. Os eletrodos anodizados em potenciais de 10V e 20V foram os que apresentaram melhores respostas com coeficiente de 60 mV/pH na faixa entre pH 1 - 7, de 40 mV/pH na faixa entre pH 7-9 e 20 mV/pH na faixa entre pH 9-12.

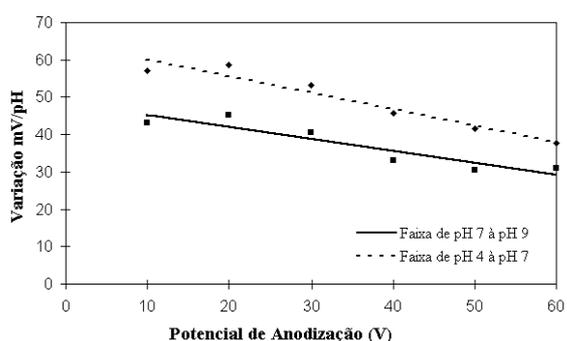


Fig.1- Resposta dos eletrodos de nióbio anodizados em diferentes potenciais em faixa de pH <7 e faixa de pH >7 à 25°C.

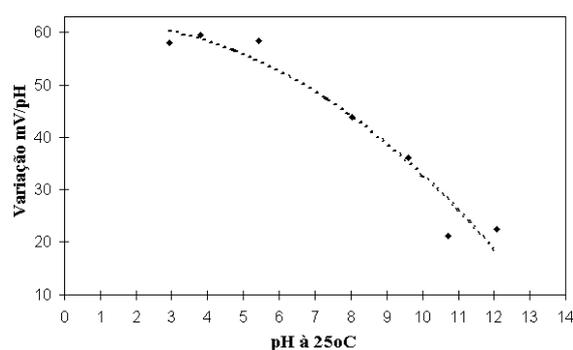


Fig.2 - Resposta do eletrodo de nióbio anodizado à 20V em H_3PO_4 0,1M em diferentes pH à 25°C.

A Figura 2 mostra a resposta (slope) do eletrodo de nióbio anodizado em potencial de 20V em diferentes pH. O tempo de resposta deste eletrodo é menor que 3 s com estabilização do potencial em aproximadamente 2 minutos. Podemos concluir com estes experimentos que o eletrodo apresenta melhor resposta na região ácida. Na região básica

o eletrodo apresentou diminuição de sua resposta, mas os valores obtidos são suficientes para sua utilização em titulações potenciométricas. Este comportamento é bastante semelhante ao eletrodo de antimônio⁽⁶⁾, o que pode ser explicado pela característica anfotérica do Nb(V), que em meios básicos tendem a formar niobatos (NbO_3^-) e como consequência provocar alterações na superfície do filme de óxido, fazendo com que sua resposta ao pH diminua. Mesmo após as utilizações dos eletrodos em meio básico eles voltaram a responder normalmente quando mergulhados em soluções ácidas. Em potencial de anodização de 20V por 60s o filme de óxido se apresenta com coloração azul e com base na Lei de Faraday^(7,8) podemos deduzir que as espessuras destes filmes de óxidos são da ordem de 30 nm. A Figura 3 e Figura 4 mostram as respostas do eletrodo de nióbio anodizado em 20V versus eletrodo de referência de Ag/AgCl com KCl 3.5M, em titulações potenciométricas com soluções NaOH de ácidos monoprotônicos (HCl) e poliprotônicos (H_3PO_4) em comparações com o eletrodo de vidro. Em ambos os casos os erros nas determinações dos volumes de titulante nos pontos de equivalências nas primeiras e segundas inflexões foram inferiores à 0,2% em relação ao eletrodo de vidro, sendo que os desvios padrões para 5 titulações foram de +/- 0,015 mmol, correspondente a 2σ para um intervalo de confiança de 95% e semelhantes ao obtidos com o eletrodo de vidro.

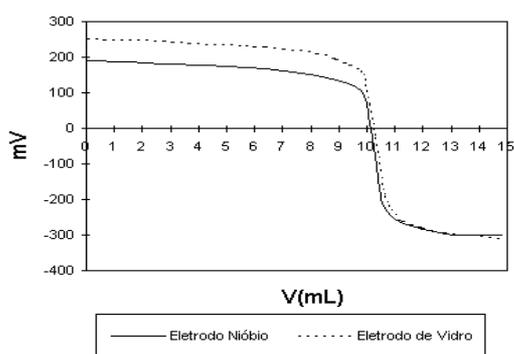


Fig. 3 - Teste comparativo em titulações de 10 mmol de HCl 1 M com NaOH 1M utilizando eletrodo de nióbio e vidro.

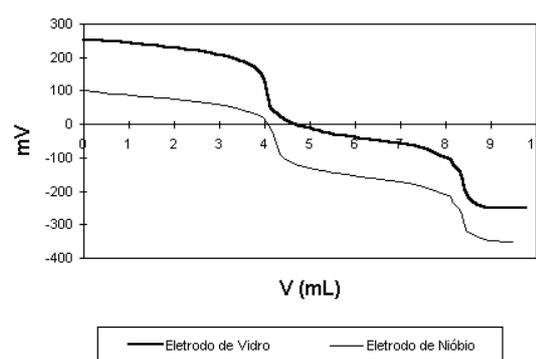


Fig. 4 - Teste comparativo em titulações de 4 mmol de H_3PO_4 com NaOH 1M utilizando eletrodo de nióbio e vidro.

4 - AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi possível de ser realizado graças ao suporte financeiro da FAPESP (Proc. 1997/13230-0) e bolsa para N.P.Alves concedida pelo CNPQ.

5 - REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICAS

- (1) R.G. Bates, "Determination of pH", John Wiley and Sons Inc., New York, (1973)
- (2) S. Glab, A. Hulanicki, G. Edwall, F. Ingman, Crit. Rev. Anal. Chem., 21 (1989) 29
- (3) S.F. Cogan, R. D. Rauh, N.M.Nguyet, T.D.Plante and J.D. Westwood, J. Electrochem Soc., 140 (1993) 112
- (4) S. Biaggio, N. Bocchi, R. Rocha-Filho, F.E.Varela, J. Braz. Chem. Soc., 8 (1997) 615
- (5) D. T. Sawyer and J.L. Roberts Jr., "Experimental Electrochemistry for Chemists", John Wiley and Sons Inc., New York, (1974) 34
- (6) E. Bishop and G.D. Shord, Talanta, 11 (1964) 313
- (7) L. Young, Can. J. Chem., 38 (1960) 1141
- (8) U.U. Gomes, J. F. Julião e D. G. Pinatti, Quim. Nova, 12, (1989) 130