

CONSTRUÇÃO E AVALIAÇÃO DE ELETRODOS DE NÍÓBIO/ÓXIDO DE NÍÓBIO PARA DETERMINAÇÕES POTENCIOMÉTRICAS.

Wolney de Jesus Jardim, Maria Lúcia Caetano Pinto da Silva

USP/EEL-DEQUI, Lorena - SP, wolney@fat.uerj.br

Resumo- A construção de sensores potenciométricos utilizando nióbio/óxido de nióbio, combinado com eletrodos de referência de Ag/AgCl, equivale ao tradicional eletrodo indicador combinado de membrana de vidro indicador de acidez. São utilizados eletrodos de vidro combinado de prata/cloreto de prata, cujas membranas de vidro foram danificadas fisicamente, mas que estejam com seus eletrodos de referência interna em funcionamento. O eletrodo de nióbio/óxido de nióbio é confeccionado na forma de placa do metal cuja superfície será depositada o óxido. O crescimento do óxido é obtido pela eletrólise do nióbio metálico em ácido fosfórico diluído e a placa é acoplada ao eletrodo de referência interna contendo uma solução eletrolítica fazendo o contato do eletrodo metálico com a referência interna.

Palavras-chave: potencimetria, eletrodo, nióbio/óxido de nióbio

Área do Conhecimento: Engenharia Química

Introdução

O Nióbio é um metal de transição que se apresenta na natureza oxidado sob a forma de minérios. O metal puro é mole e dúctil, devido à sua estrutura tipo cúbico de corpo centrado - ccc, que permite um fácil deslizamento das camadas. Tem um aspecto similar ao aço e quando polido, brilha e lembra platina, sendo porém levemente azulado. Estas características fazem do nióbio um metal capaz de ser facilmente manuseado, pois bastam recursos simples de usinagem para que seja confeccionado o eletrodo.

Suas propriedades químicas permitem a formação de filmes dos respectivos óxidos, muito resistentes e altamente passivos, possibilitando o uso do nióbio na fabricação de equipamentos ou peças que requeiram alta resistência à corrosão, em indústrias metalúrgicas e farmacêuticas. Em trabalho realizado por Gomes e Bulhões (1984), o eletrodo de nióbio foi confeccionado com um disco do metal fixado num tubo de vidro tendo um eletrodo de calomelano como referência. O disco metálico recebeu dois tratamentos diferentes: polimento mecânico e anodização em meio ácido, respectivamente. Os resultados obtidos em titulações ácido-base e de oxiredução mostraram excelentes respostas a mudanças de pH e de potencial redox.

A utilização do eletrodo indicador de Nióbio foi estudada com e sem passivação por Valduga et al (1994) em substituição ao eletrodo de platina em titulações de oxi-redução. Foi observado que o ponto de equivalência para o sistema Fe(II)/K₂Cr₂O₇ medido com o o eletrodo de nióbio foi o mesmo em relação ao de platina, além disso, com o eletrodo de nióbio foi obtido um salto potenciométrico invertido.

Temba (1996) concluiu que o eletrodo de Nióbio passivado eletroliticamente em meio ácido apresenta ótimos resultados em volumetrias ácido-base tendo um eletrodo de prata/cloreto de prata como referência. Os ensaios das titulações direta e inversa revelaram saltos e curvas bem definidos.

A anodização do nióbio metálico em H₃PO₄ 0,1 mol/l por 60s a 20V (ALVES e TOKORO) se mostrou eficiente para a confecção de eletrodo indicador de nióbio, que junto ao eletrodo de referência Ag/AgCl foram utilizados em titulações ácido-base com sucesso.

Metodologia

Os eletrodos de Nb/Nb₂O₅ obtidos neste experimento foram confeccionados sobre as carcaças de eletrodos de vidro combinado Digimed, mod. CV 441 e Quimis. Estes eletrodos tinham seus bulbos quebrados -cujo interior continha a membrana sensível-, porém mantinham os eletrodos internos de referência em funcionamento. Como solução interna do eletrodo foi utilizado ácido clorídrico 1 mol/L.

O nióbio é oriundo de uma placa de nióbio com 0,3 mm de espessura cedida pelo DEMAR/EEL com 99,9 % de pureza. O metal foi lixado e lavado com água destilada para diminuir as imperfeições na superfície do metal e proporcionar maior aderência do filme óxido. Em seguida a placa foi mergulhada em mistura de ácido nítrico e fluorídrico (1:1) a fim de retirar impurezas químicas (HURLEN et al, 1987). Depois de limpo e seco o nióbio foi anodizado em ácido fosfórico 0,1 mol/L por 60s a tensão de 12V. Finalmente a placa metálica com o par Nb/Nb₂O₅ foi cortada originando os discos, com diâmetros compatíveis

aos orifícios dos eletrodos de vidro danificados utilizados. Os discos foram fixados aos corpos dos eletrodos com adesivo epóxi, deixando livre as junções cerâmicas.

Utilizou-se o potenciômetro Procyon, mod. 310 nos experimentos. Todos os procedimentos foram acompanhados por eletrodo de vidro combinado Analyser mod. 2A13-GH, em perfeitas condições e devidamente calibrado.

Resultados

A anodização da placa de nióbio em H_3PO_4 0,1 mol/L conduziu a formação de um filme aderente, dourado e uniforme, que acoplado ao eletrodo de referência interna do eletrodo combinado de vidro, produziu um instrumento sensível à variação da concentração do íon H^+ . As respostas dos eletrodos em meio ácido e básico foram avaliadas mergulhando-os em soluções de NaOH 0,1 mol/L e HCl 01, mol/L respectivamente. A Tabela 1 mostra os potenciais lidos após a estabilização.

solução	potencial (mV)	
	Quimis	Digimed
HCl 0,1 mol/L	095	- 040
NaOH 0,1 mol/L	- 384	- 555

Tabela 1- Potenciais medidos pelos eletrodos Nb/Nb₂O₅

Os resultados se mostram favoráveis para a utilização do eletrodo de nióbio em titulações potenciométricas, mesmo não havendo concordância entre as medidas, visto que nesta técnica o interesse está na variação de potencial entre os intervalos de adição de titulante.

As curvas da Figura 1 demonstram as variações de potenciais durante a titulação entre HCl 0,1 mol/L e tetraborato de sódio 19,078 g/L medidas pelos eletrodos de Nb/Nb₂O₅ confeccionados.

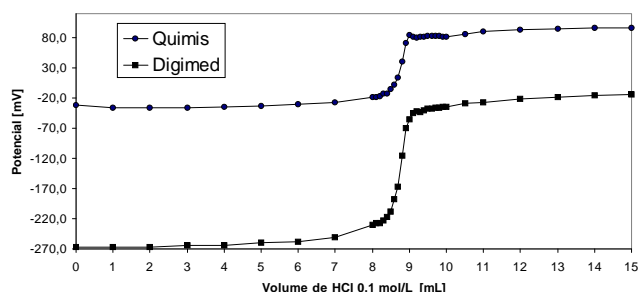


Figura 1- Titulação potenciométrica do bórx pelo HCl 0,1 mol/L, utilizando-se eletrodo Nb/Nb₂O₅ como indicador

Ambos os eletrodos de nióbio responderam de maneira satisfatória na região do ponto de equivalência.

Discussão

O salto potenciométrico medido pelo eletrodo Digimed se localizou em região mais negativa e foi de maior amplitude do que o eletrodo Quimis. Este aspecto pode estar relacionado com a área do disco Nb/Nb₂O₅ exposta à solução externa de medida e a interna que compõe o eletrodo de referência, visto que o disco fixado no eletrodo Digimed possui área 181,4 mm², enquanto o disco do eletrodo Quimis mede 72,3 mm². Os eletrodos confeccionados perderam a eficiência após algumas semanas, fato não relatado em outros trabalhos, o que pode estar ligado à alta afinidade do nióbio pelo oxigênio, o qual se dissolve intersticialmente (CARDOSO, 1998).

Conclusão

Os resultados obtidos neste trabalho demonstram que os eletrodos confeccionados com Nb/Nb₂O₅ acoplados aos de referência oriundos de eletrodos de vidro danificados, são sensíveis a variação de acidez e podem atuar como sensores em titulações potenciométricas envolvendo o ácido clorídrico e o tetraborato de sódio.

Referências

- ALVES, N. P.; TOKORO, R. Estudo e desenvolvimento de eletrodos de Nb/Nb₂O₅ visando aplicações em determinações de pH. Disponível em: <http://www.quimilab.com.br/publish/pub/literatura.htm>. Acesso em 10 ago. 2007
- CARDOSO, R. Estudo do crescimento do filme de passivação do nióbio em sulfato de sódio. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, 1998
- GOMES, M. A. B.; BULHÕES, L. O. A study of niobium as an indicator electrode. J. Electroanal. Chem. V.165, p. 289-292, 1984.
- HURLLEN, T.; BENTZEN, H.; HORNKØL, S. Passive behaviour of niobium. Electrochimica Acta. V.32, n.11, p. 1613-1617, 1987.
- TEMBA, E. S. C. Comportamento do nióbio como sensor potenciométrico. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Departamento de Química e Física Nuclear, Universidade de São Paulo, 1996.

- VALDUGA, C. J.; VALDUGA, E.; ADAIME, M.; VIARO, N. Niobium as a potentiometric sensor in redox titrations with and without passivation by ammonium molybdate. Southern Brazilian Journal of Chemistry. V.2, n.2, 1994.