UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

WOLNEY DE JESUS JARDIM

Construção e avaliação de eletrodos de Nióbio/Óxido de Nióbio para determinações potenciométricas

Lorena – SP

2008

WOLNEY DE JESUS JARDIM

Construção e avaliação de eletrodos de Nióbio/Óxido de Nióbio para determinações potenciométricas

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Área de Concentração: Novos Materiais e Química Fina

Orientadora: Maria Lúcia Caetano Pinto da Silva

Lorena – SP

2008

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO
Biblioteca Universitária
Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo

Jardim, Wolney de Jesus
Construção e avaliação de eletrodos de nióbio/óxido de nióbio para determinações potenciométricas / Wolney de Jesus Jardim ; orientadora Maria Lúcia Caetano Pinto da Silva.—Lorena: 2008.
99 f: fig.

Dissertação (Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Área de Concentração: Novos Materiais e Química Fina) – Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo.

1. Eletrodo 2. Potenciometria 3. Nióbio/Óxido de Nióbio. I. Título.

544.6.076.32 - CDU

À minha esposa Uliceia,

À minha mãe Maria Lúcia

Aos meus filhos Leonardo e Eduardo

Dedico este trabalho com todo amor.

AGRADECIMENTOS

À Deus, sua presença foi sentida em todas as etapas deste trabalho.

Ao Prof. Gilberto Luís Jardim Pinto da Silva (*in memoriam)* pelos incentivos e primeiros passos da pesquisa.

À Profª Maria Lúcia Caetano Pinto da Silva pelo apoio e orientação para a realização deste trabalho.

À minha esposa Uliceia, pela paciência, apoio incondicional e dedicação aos nossos filhos na minha ausência.

À minha mãe Maria Lúcia, que sempre acreditou mim.

Aos meus filhos Leonardo e Eduardo, pelos beijos e abraços que me fortaleceram durante o trabalho.

Aos meus irmãos Maria Helena e Wagner e suas famílias pela "força".

À minha amiga Liana, pelas dicas e apoio na confecção da dissertação.

Aos funcionários Mariana e Dainesi, pela cessão do eletrodo de vidro e da chapa de nióbio, respectivamente.

As estagiárias do Laboratório de Novos Materiais Mariana, Loriane e Dálete, pela ajuda nos experimentos.

À secretaria da Pós-Graduação Fátima, pelo auxílio e dedicação.

Ao Prof. Paulo Suzuki, pelas análises de raios X.

Ao técnico Jorginho, pelas análises no MEV e EDS.

Aos professores do DEQA/UERJ Alexandre Torres, Elaine, Denise, Jacques e Sérgio pelo apoio e incentivo.

À UERJ e à Secretaria Estadual de Educação do Estado do Rio de Janeiro pela concessão da licença para estudo.

O rio atinge

os seus objetivos

porque aprendeu a

contornar os obstáculos.

[Lao-Tsé]

RESUMO

JARDIM, W. J. Construção e avaliação de eletrodos de Nióbio/Óxido de Nióbio para determinações potenciométricas. 2008. 99 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, SP, 2008.

A construção de sensor potenciométrico, utilizando Nióbio acoplado a eletrodo de referência de prata/cloreto de prata num mesmo instrumento, possibilita o acompanhamento da variação de potencial que ocorre durante uma reação ácido-base em meio aquoso. Foi utilizado eletrodo de vidro combinado, cuja membrana de vidro foi danificada fisicamente, porém com sua referência interna em pleno funcionamento. O eletrodo de Nióbio foi confeccionado com metal polido ou então com a superfície modificada com óxido eletrodepositado. O crescimento de óxido sobre o Nióbio foi obtido por eletrólise em meio a H_3PO_4 diluído. O metal ou o par metal/óxido foi fixado no eletrodo de vidro contendo uma solução eletrolítica. O eletrodo de Nióbio não apresenta boa sensibilidade quando utilizado como indicador em potenciometria direta, mas é sensível às variações de potenciais que ocorrem em titulações ácido-base. O eletrodo de Nióbio metálico pode substituir o eletrodo de vidro combinado na determinação do teor de acidez de vinagres.

Palavras-chave: Eletrodo. Nióbio/Óxido de Nióbio. Potenciometria.

ABSTRACT

JARDIM, W. J. Construction and evalution of Niobium/Niobium Oxide electrodes for potentiometric determination. 2008. 99 f. Dissertation (Master of Chemical Engineering) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, SP, 2008.

The construction of potentiometric sensors, using Niobium combined with the reference electrode silver / silver chloride in a single instrument, allows the variation of potential monitoring that occurs during an acid-base reaction in aqueous media. It was used a combined electrode glass, whose glass membrane was damaged physically, but with the internal reference in full operation. The Niobium electrode was made with polished metal or with the surface modified by electrodeposited oxide. The oxide growth was obtained by electrolysis in the H_3PO_4 diluted media. The metal or metal/oxide was fixed in glass electrode containing a electrolyte solution. The Niobium electrode doesn't show sensitivity when used as an indicator in direct potentiometry, but is sensitive to changes of potential that occur in acid-base titrations. The electrode of Niobium metal can replace the glass electrode combined in determining the level of acidity of vinegar.

Keywords: Electrode. Niobium/Niobium Oxide. Potentiometry.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Diagrama de equilíbrio o potencial *vs* pH para o sistema Água/Nióbio a 25ºC 25

Figura 2- Sistema básico de uma célula eletroquímica. 30

Figura 3 - Diagrama esquemático representando uma célula com eletrodo de membrana, sendo: a_1 - atividade da solução externa e a_2 - atividade da solução interna. 34

Figura 4- Esquema simplificado de ISE para análise de íon fluoreto (OHLWEILER, 1981) . 35

Figura 5 – Diagrama esquemático do EPH 38

Figura 6 – Esquema simplificado de um eletrodo de vidro combinado 41

Figura 7 - Perfis das curvas para determinação do ponto de equivalência em titulação potenciométrica: (a) ponto de inflexão, (b) derivada primeira, (c) derivada segunda (EWING, 1997) 44

Figura 8 – Sistema utilizado para a eletrodeposição de óxido sobre as fitas de Nióbio metálico. 55

Figura 9 – Fitas de Nióbio anodizadas em meio a H_3PO_4 sob as tensões: 0, 5, 10, 15, 20 e 25 V por 2 min. 57

Figura 10 - Eletrodo de Nióbio preparado 61

Figura 11 – Difratograma de raios X da fita de Nióbio metálico 66

Figura 12 – Difratogramas de raios X das fitas metálicas recobertas com óxido sob tensão (a) 5 V, (b) 10 V, (c) 15 V , (d) 20V e (e) 25 V 68

Figura 13 – Micrografias da fita de Nióbio metálico (a) 500x, (b) 2000x, (c) 5000x. 70

Figura 14 – Micrografias da fita de Nióbio recoberta com óxido a 5 V (a) 500x, (b) 2000x, (c) 5000x. 70

Figura 15 – Micrografias da fita de Nióbio recoberta com óxido a 10 V (a) 500x, (b) 2000x,

(c) 5000x. 71

Figura 16 – Micrografias da fita de Nióbio recoberta com óxido a 15 V (a) 500x, (b) 2000x, (c) 5000x. 71

Figura 17 – Micrografias da fita de Nióbio recoberta com óxido a 20 V (a) 500x, (b) 2000x, (c) 5000x. 71

Figura 18 – Micrografias da fita de Nióbio recoberta com óxido a 25 V (a) 500x, (b) 2000x, (c) 5000x. 72

Figura 19 – Resposta nernstiana do eletrodo EVC 74

Figura 20 – Resposta nernstiana do Nb metálico 74

Figura 21 – Resposta nernstiana do eletrodo Nb/Nb_2O_5_5 V 75

Figura 22 – Resposta nernstiana do eletrodo Nb/Nb_2O_5_10 V 75

Figura 23 – Resposta nernstiana do eletrodo Nb/Nb_2O_5_15 V 76

Figura 24 – Resposta nernstiana do eletrodo Nb/Nb_2O_5_20 V 76

Figura 25 – Resposta nernstiana do eletrodo Nb/Nb_2O_5_25 V 77

Figura 26 – Curvas potenciométricas da reação (a) NaOH *vs* HCl e (b) HCl *vs* NaOH, tendo o EVC como padrão e o eletrodo Nb metálico como indicador 78

Figura 27– Curvas potenciométricas da reação (a) NaOH *vs* HCl e (b) HCl *vs* NaOH, tendo o EVC como padrão e o eletrodo Nb/Nb_2O_5_5 V como indicador 78

Figura 28– Curvas potenciométricas da reação (a) NaOH *vs* HCl e (b) HCl *vs* NaOH, tendo o EVC como padrão e o eletrodo Nb/Nb_2O_5_10 V como indicador 78

Figura 29– Curvas potenciométricas da reação (a) NaOH *vs* HCl e (b) HCl *vs* NaOH, tendo o EVC como padrão e o eletrodo Nb/Nb_2O_5_15 V como indicador 79

Figura 30– Curvas potenciométricas da reação (a) NaOH *vs* HCl e (b) HCl *vs* NaOH, tendo o

EVC como padrão e o eletrodo Nb/Nb_2O_5_20 V como indicador 79

Figura 31– Curvas potenciométricas da reação (a) NaOH *vs* HCl e (b) HCl *vs* NaOH, tendo o EVC como padrão e o eletrodo Nb/Nb_2O_5_25 V como indicador 79

Figura 32– Curvas potenciométricas da reação H_3PO_4 *vs* NaOH, tendo o EVC como padrão e o eletrodo Nb metálico como indicador 81

Figura 33– Curvas potenciométricas da reação H_3PO_4 *vs* NaOH, tendo o EVC como padrão e o eletrodo Nb/Nb_2O_5_5 V como indicador 81

Figura 34– Curvas potenciométricas da reação H_3PO_4 *vs* NaOH, tendo o EVC como padrão e o eletrodo Nb/Nb_2O_5_10 V como indicador 82

Figura 35– Curvas potenciométricas da reação H_3PO_4 *vs* NaOH, tendo o EVC como padrão e o eletrodo Nb/Nb_2O_5_15 V como indicador 82

Figura 36– Curvas potenciométricas da reação H_3PO_4 *vs* NaOH, tendo o EVC como padrão e o eletrodo Nb/Nb_2O_5_20 V como indicador 83

Figura 37– Curvas potenciométricas da reação H_3PO_4 *vs* NaOH, tendo o EVC como padrão e o eletrodo Nb/Nb_2O_5_25 V como indicador 83

Figura 38 – Curvas potenciométricas da reação $Na_2B_4O_7$ *vs* HCl, tendo EVC como padrão e o eletrodo Nb metálico como indicador 84

Figura 39 – Curvas potenciométricas da reação $Na_2B_4O_7$ *vs* HCl, tendo EVC como padrão e o eletrodo Nb/Nb_2O_5_5 V como indicador 84

Figura 40 – Curvas potenciométricas da reação $Na_2B_4O_7$ *vs* HCl, tendo EVC como padrão e o eletrodo Nb/Nb_2O_5_10 V como indicador 85

Figura 41 – Curvas potenciométricas da reação $Na_2B_4O_7$ *vs* HCl, tendo EVC como padrão e o eletrodo Nb/Nb_2O_5_15 V como indicador 85

Figura 42 – Curvas potenciométricas da reação $Na_2B_4O_7$ *vs* HCl, tendo EVC como padrão e o eletrodo Nb/Nb_2O_5_20 V como indicador 86

Figura 43 – Curvas potenciométricas da reação $Na_2B_4O_7$ *vs* HCl, tendo EVC como padrão e o eletrodo Nb/Nb_2O_5_25 V como indicador..... 86

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Reservas e produção de Nióbio no mundo – ano 2006. 23

Tabela 2 – Fases intermediárias não estequiométricas do óxido de nióbio..... 27

Tabela 3 – Distâncias interplanares e intensidades relativas das fitas metálicas..... 69

Tabela 4 – Composição das fitas metálicas 72

Tabela 5 – Resultados das titulações executadas com os eletrodos EVC e Nb metálico com o vinagre de vinho Toscano (tinto)..... 87

Tabela 6 – Resultados das titulações executadas com os eletrodos EVC e Nb metálico com o vinagre de vinho Castelo (branco)..... 88

Tabela 7 – Teores nominais e calculados de acidez dos vinagres analisados 90

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 19

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 21

2.1 Nióbio 21
2.1.1 Óxido de Nióbio 24

2.2 Potenciometria 29
2.2.1 Eletrodo Indicador 33
2.2.2 Eletrodo de Referência 37
2.2.3 Eletrodo de Vidro Combinado (EVC) 40
2.2.4 Titulação Potenciométrica 43

2.3 Eletrodos metálicos seletivos ao íon H^+ 45

2.4 O Nióbio como eletrodo em potenciometria 48

3 OBJETIVOS 53

4 MATERIAIS E MÉTODOS 54

4.1 Preparo do EVC danificado para confecção do eletrodo 54

4.2 Limpeza e preparo da chapa de nióbio metálico para confecção do eletrodo 54

4.3 Eletrodeposição de óxido sobre a fita de Nióbio para a confecção do eletrodo 55

4.4 Caracterização 57
4.4.1 Difração de raios X (DRX) 57
4.4.2 Microscopia de Eletrônica de Varredura (MEV) 58
4.4.3 Espectrometria de Energia Dispersiva (EDS) 59

4.5 Confecção do eletrodo 60

4.6 Resposta potencial *vs* pH dos eletrodos 61

4.7 Titulações potenciométricas ácido-base 62
4.7.1 Titulação NaOH 0,1 mol.L^{-1} *vs* HCl 0,1 mol.L^{-1} e vice-versa 63
4.7.2 Titulação H_3PO_4 0,1 mol.L^{-1} *vs* NaOH 0,1 mol.L^{-1} 64
4.7.3 Titulação $Na_2B_4O_7$ 0,05 mol.L^{-1} *vs* HCl 0,1 mol.L^{-1} 64
4.7.4 Titulação vinagre *vs* NaOH 0,1 mol.L^{-1} 65

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES 66

5.1 Caracterização do Nióbio metálico 66
5.1.1 Difração por Raios X 66
5.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectrometria de Energia Dispersiva 70

5.2 Resposta nernstiana dos eletrodos 73

5.3 Titulação potenciométrica ácido-base 77
5.4 Determinação do teor de acidez do vinagre 87

6 CONCLUSÕES 91

REFERÊNCIAS 93

1 INTRODUÇÃO

Este trabalho apresenta o eletrodo de Nióbio acoplado ao eletrodo de referência Ag/AgCl como um instrumento eficaz de medida do potencial de soluções eletrolíticas aquosas. O equipamento construído sobre a carcaça de um eletrodo de vidro combinado (EVC) inutilizado, oferece sobrevida a um material que seria descartado como sucata.

Dentre os métodos eletroanalíticos, a potenciometria é um dois mais amplamente utilizados, muito em função da facilidade de operação e do baixo custo dos equipamentos. A introdução de eletrodos específicos possibilitou o aumento da sensibilidade desta técnica na determinação de algumas espécies químicas (FERNANDES; KUBOTA, 2001).

O eletrodo de vidro, mais utilizado mundialmente para a quantificação do íon H^+, é fundamental no controle da acidez em praticamente todos os processos químicos. O grande interesse no eletrodo de vidro motivou alterações físicas que proporcionam a utilização do eletrodo em espaços cada vez menores e de difícil acesso. Sem dúvida a combinação entre o eletrodo de vidro e o de referência num mesmo corpo ratificou a grande utilidade do instrumento. Apesar da comprovada eficiência do EVC, há situações em que sua utilização não é recomendada, tais como: temperaturas elevadas ou muito baixas, altas pressões e em sistemas biológicos (KREIDER; TARLOV; CLINE, 1995).

A difusão do uso do eletrodo de vidro combinado se baseia na praticidade de operação, facilidade de aquisição, preço bastante baixo em relação à maioria dos equipamentos de laboratório, reprodutibilidade e confiabilidade nas análises. A membrana desse eletrodo, que tem geralmente a forma de um bulbo, é feita a partir de um vidro especial cuja composição é rigorosamente controlada. Esse vidro apresenta uma propriedade singular,

que o distingue dos vidros comuns: o contato com uma solução aquosa provoca uma modificação superficial de sua estrutura. Isso acontece quando a água da solução, ao entrar em contato com a camada externa do vidro, que é inicialmente dura e compacta, transforma-a numa película hidratada do tipo gel. Essa camada, extremamente fina, permite a penetração dos íons H^+ e, conseqüentemente, o aparecimento de uma tensão elétrica que é função linear do pH (WILLARD; MERRIT; DEAN, 1979).

Apesar de todos estes atributos favoráveis, a fragilidade do vidro exige cuidados especiais na manutenção do eletrodo, mas, mesmo assim, há quebras ou trincas no equipamento com freqüência, principalmente na extremidade, região sensível aos íons e onde ocorre a medição na prática. Além das avarias físicas, várias são as causas que afetam o eletrodo. A tensão elétrica gerada pelo eletrodo, que varia linearmente com o pH, tem sua fonte na camada hidratada que se forma durante a fase inicial de condicionamento. Portanto, agentes químicos capazes de perturbar, alterar ou dissolver essa camada e posteriormente o vidro adjacente, também podem ser os responsáveis pelo mau funcionamento do eletrodo ou até da sua inutilidade. O eletrodo combinado de vidro quando tem o seu bulbo quebrado ou fissurado ou quando a membrana sensível é inutilizada por efeitos físicos ou químicos irreversíveis, perde completamente a sua função, mesmo que seus componentes elétricos e eletrônicos estejam em perfeito estado (BUGNOLLI; LASSO; RABELLO, 1997).

A proposta deste trabalho foi a de construir eletrodo de nióbio seletivo ao íon H^+ constituído por uma placa do metal polido ou com óxido eletrodepositado sobre a superfície do metal, fixado ao corpo do EVC na posição onde originalmente existia o bulbo de vidro. O desenvolvimento de eletrodos constituídos de Nióbio, bem como o estudo de determinações potenciométricas utilizando tais eletrodos, abrem a possibilidade de recuperação de eletrodos de vidro danificados e explora uma alternativa de aplicação para o Nióbio metálico.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Nióbio

O nome Nióbio - de Niobe, na mitologia grega, filha de Tântalo, rei de Sipylos, na antiga Lydia - deriva do fato de o metal Nióbio se encontrar na natureza quase sempre associado com o metal Tântalo nos minerais. O Nióbio foi descoberto inicialmente em um mineral da Nova Inglaterra pelo químico inglês Charles Hatchett no ano de 1801. Hatchett deu ao novo metal o nome de columbium, ou colômbio, em homenagem ao descobridor da América. Essa descoberta, porém caiu no esquecimento uma vez que o metal não apresentou interesse nem aplicações de imediato. Cinqüenta anos depois, o químico alemão Henrich Rose, redescobriria o Colômbio dando-lhe o nome de Nióbio. Anders Gustaf Ekeberg (1767-1813) descobriu e nomeou o Tântalo em 1802 (CBMM, 2008a).

Segundo Lee (1999), os raios covalentes e iônicos do Nb e do Ta são idênticos por causa da contração lantanídica, por isso esses elementos têm propriedades semelhantes, ocorrem juntos e sua separação é muito difícil. A denominação Colômbio para o Nióbio ainda é muito utilizada nos Estados Unidos, Canadá e México embora desde 1950 a União Internacional de Química Pura e Aplicada - IUPAC tenha optado pelo nome Nióbio. O Nióbio e o Tântalo são metais de transição localizados no grupo VB ou 15 da classificação periódica dos elementos. O estado de oxidação máximo e mais estável para os elementos é +5, sendo que eles apresentam, também, estados de oxidação possíveis entre -1 e +4.

O Nióbio puro é mole e dúctil, devido à sua estrutura do tipo cúbica de corpo centrado – ccc, que permite um fácil deslizamento das camadas. Seu aspecto é similar ao aço e quando polido, brilha e lembra Platina, sendo, porém levemente azulado. Apresenta elevados pontos

de fusão (2468ºC) e ebulição (4758ºC) (LEE, 1999).

Com densidade 8,57 g/cm^3, o Nióbio é um metal bem mais leve do que o Tântalo, cuja densidade é de 16,65 g/cm^3. Ambos apresentam grande resistência ao ataque pela maior parte das substâncias orgânicas e à corrosão por ácidos minerais, em todas as concentrações e abaixo de 100°C (com exceção do HF), entretanto reagem com oxigênio e nitrogênio em temperaturas acima de 300°C, nestas condições formam filmes dos respectivos óxidos, muito resistentes e altamente passivos, possibilitando o uso desses metais na fabricação de equipamentos ou peças que requeiram alta resistência à corrosão, em indústrias metalúrgicas e farmacêuticas (GRAHAM; SUTHERLIN, 2008).

O Nióbio e o Tântalo são encontrados em minerais tais como pirocloro ou piroclorita ($NaCaNb_2O_6F$), columbita, $(Fe,Mn)Nb_2Ta_2O_6$, niobita-tantalita, $(Fe,Mn)Ta_2Nb_2O_6$, e euxenita, $(Y,Ca,Ce,U,Th)Nb_2Ta_2Ti_2O_6$. Não há registro de ocorrência dos metais livres na natureza (LEE, 1999).

O Brasil possui as maiores reservas de pirocloro do planeta e estão concentradas nos Estados de Minas Gerais (73,03%) no município de Araxá, no Amazonas (25,57%), em São Gabriel da Cachoeira, próximo às fronteiras da Colômbia e da Venezuela e em Goiás (1,40%), nos municípios de Catalão e Ouvidor. A Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração – CBMM possui reservas de 456 milhões de toneladas de minério, com teor médio de 2,5% de Nb_2O_5. No Estado de Goiás, a empresa Anglo American Brasil Ltda, subsidiária da Anglo American e proprietária da mineração Catalão, detêm uma reserva lavrável de cerca de 8 milhões de toneladas, com teor médio de 1,22% Nb_2O_5. As reservas brasileiras de pirocloro podem suprir uma demanda pelo metal ao longo de aproximadamente 500 anos. Grandes depósitos de Nióbio são encontrados também no Canadá e na Austrália (DNPM, 2008). A

Tabela 1 mostra a oferta mundial de Nióbio em 2006.

Tabela 1 – Reservas e produção de Nióbio no mundo – ano 2006**.**

Países	**RESERVAS** (2)		**PRODUÇÃO** (1) (t)	
	2006 (r)	(%)	2006 (p)	(%)
Brasil	3.685.440	96,36	104.885	96,40
Canadá	110.000	2,88	3.500	3,22
Austrália	29.000	0,76	200	0,19
Nigéria	-	-	80	0,07
Ruanda	-	-	65	0,06
Moçambique	-	-	35	0,03
Congo	-	-	25	0,02
Etiópia	-	-	11	0,01
TOTAL	**3.824.440**	**100,00**	**108.801**	**100,00**

Fonte: DNPM – Anuário Mineral 2007
(1) Dados referentes a $Nb_2 0_5$ contido no minério. (p) Preliminar (-) Não disponível
(2) Reservas medidas e indicada (r) Revisado

A maior demanda de Nióbio está na fabricação de ligas metálicas. O Nióbio é completamente miscível com o ferro; sendo adicionado sob a forma de liga ferro-nióbio a aços inoxidáveis e ligas de níquel, aumentando sua estabilidade mesmo quando são aquecidos a altas temperaturas. A produção de aço inoxidável, especialmente o aço ferrítico, que não leva adição de níquel, responde por cerca de 10% do consumo mundial de Nióbio. No Japão, aproximadamente 25% da demanda por Nióbio é destinada aos aços inoxidáveis (TIC, 2008).

O Nióbio já está presente no aço da plataforma de veículos produzidos no Brasil, proporcionando carros mais leves e mais econômicos. A ponte JK em Brasília possui Nióbio incorporado a sua estrutura metálica. Diferentes ligas como a de Nióbio-Zircônio são usadas em eletromagnetos supercondutores. O próprio metal apresenta supercondutividade abaixo de 9 K (CBMM, 2008b).

Outro uso importante do Nióbio reside na construção de vidros ópticos: na fabricação

do vidro a sílica é substituída em quantidade mínima por óxido de nióbio. O material resultante apresenta um índice de refração muito maior, sem perder suas características focais. Com o produto são confeccionadas lentes muito mais leves e finas que as comuns e que podem ser usadas com vantagem em óculos, câmeras fotográficas e outros equipamentos ópticos. Todas essas aplicações, entretanto, utilizam apenas quantidades muito pequenas do elemento Nióbio (TIC, 2008).

O Nióbio metálico se mostra eficaz como gerador de sinais para técnicas eletroanalíticas, devido à reprodutibilidade dos resultados e a facilidade de acoplamento a equipamentos já existentes. As determinações condutométricas em soluções aquosas demonstram a viabilidade do Nióbio nas células de condutância (RIBEIRO, 1997; REIS, 2002) e potenciométricas (GOMES; BULHÕES, 1984; VALDUGA et al., 1994; TEMBA, 1996; ALVES; TOKORO, 2002; ATTIA, 2002).

2.1.1 Óxido de Nióbio

O Nióbio apresenta três óxidos anidros: NbO, NbO_2 e Nb_2O_5. Os óxidos podem formar filmes sobre o próprio metal, conferindo ao metal grande resistência à oxidação (ROBIN, 2004). O tipo de óxido formado vai depender das condições reacionais a que o metal está exposto. A espessura do filme é da ordem de nanômetros e eles são formados de acordo com as reações descritas nas Equações de **(1)** a **(3)** (GRAHAM; SUTHERLIN, 2008) com os respectivos potenciais de redução (LIDE, 2006).

$$Nb + H_2O \rightarrow NbO + 2H^+ + 2e^- \qquad E^0 = -0{,}733\ V \qquad \textbf{(1)}$$

$$NbO + H_2O \rightarrow NbO_2 + 2H^+ + 2e^- \qquad E^0 = -0{,}646\ V \qquad \textbf{(2)}$$

$$2NbO_2 + H_2O \rightarrow Nb_2O_5 + 2H^+ + 2e^- \qquad E^0 = -0{,}348\ V \qquad \textbf{(3)}$$

A Figura 1 apresenta o diagrama de equilíbrio potencial *vs* pH – Diagrama de POURBAIX – para o sistema Água-Nióbio.

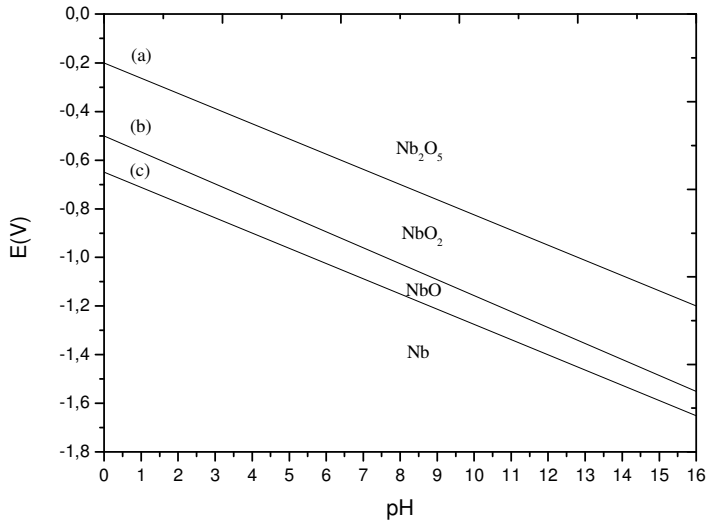


Figura 1- Diagrama de equilíbrio o potencial *vs* pH para o sistema Água/Nióbio a 25ºC

Pela análise do diagrama, verifica-se uma estreita região de estabilidade termodinâmica (c) para o NbO. Observa-se que acima desta região, em presença de água e em toda a faixa de pH, o NbO tende a decompor a água com liberação de hidrogênio e oxidação do óxido a NbO_2. O dióxido de nióbio por sua vez, apresenta estabilidade na região (b), como mostra a Figura 1, porém em presença de solução aquosa ácida, básica ou neutra o NbO_2 apresenta tendência à oxidação e formação do Nb_2O_5. O diagrama de equilíbrio do sistema Água-Nióbio, a 25ºC, demonstra que o pentóxido de nióbio é uma substância termodinamicamente estável, em presença de água, soluções de ácidos não complexos, alcalinas e neutras, todavia, o Nióbio pode ser atacado por ácido fluorídrico concentrado

(SILVA, 2007).

O pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) é o produto final da oxidação do Nióbio, sendo formado quando o metal ou composto de Nióbio é aquecido em excesso de oxigênio sob alta temperatura. Tem uma coloração branca e torna-se amarelo com o aquecimento, devido a defeitos na estrutura, retornando à sua cor original quando submetido à temperatura ambiente e na presença de oxigênio. É mais bem caracterizado como óxido inerte, embora reaja com HF e com NaOH fundido formando niobato (TORRES, 1994).

O pentóxido de nióbio é produzido industrialmente no Brasil por um processo desenvolvido pela CBMM desde 1980 na cidade de Araxá – MG. Este óxido é utilizado, principalmente, na fabricação das ligas de ferronióbio e níquelnióbio e do Nióbio metálico de alta pureza (99,9% Nb). O pentóxido de nióbio pode ser também aplicado em catalisadores, materiais cerâmicos, vidros e, devido ao seu alto índice de refração, na produção de lentes especiais como as destinadas a microscópios, binóculos, máquinas fotográficas, filmadoras e telescópios. Além da qualidade propiciada, permite também reduzir a massa e a dimensão desses equipamentos (CBMM, 2008b).

Filme de Nb_2O_5 têm aplicação em várias tecnologias modernas, como conseqüência das suas propriedades químicas e físicas únicas, tais como alto índice de refração, excelente estabilidade química e resistência à corrosão. Com base nestas propriedades, os filmes de Nb_2O_5 são amplamente utilizadas como filtros ópticos. O crescente aumento da espessura do filme alteram a sua estrutura e morfologia, assim as propriedades do filme também são afetadas, como, por exemplo, o aumento da rugosidade superficial aumenta a dispersão óptica, provocando um declínio na performance do filtro (LAI et al., 2006).

Cinco fases intermediárias não estequiométricas são conhecidas entre 1573 K e 1673 K na região que compreende $NbO_{2,4}$ e $NbO_{2,5}$ (TORRES, 1994). A Tabela 2 mostra como as fases são nomeadas.

Tabela 2 – Fases intermediárias não estequiométricas do óxido de nióbio

Fase	Estequiometria aproximada
I	$NbO_{2,4}$
II	$NbO_{2,42}$
III	$NbO_{2,46}$
IV	$NbO_{2,47}$
V	$NbO_{2,485}$

O óxido de nióbio exibe eletrocromismo. Este fenômeno está relacionado com a mudança de propriedade ótica, induzida eletroquimicamente, cujo efeito macroscópico é a mudança de cor. Uma vez que após a descoberta do electrocromismo em Nb_2O_5 em 1980 por Reichman e Bard (1980, *apud* MUJAWAR et al., 2002), o sistema tem sido estudado extensivamente e surge como um promissor material de aplicação eletrocrômica, devido a sua excelente estabilidade química e resistência à corrosão em ácidos e bases diluídos. Curiosamente os filmes finos de Nb_2O_5 apresentam diferentes cores como o castanho, azul ou cinza (MUJAWAR et al., 2006). Várias técnicas como a deposição via sputtering (LAI et al., 2006), oxidação térmica (GOMES; BULHÕES, 1990), deposição de vapor químico (MUJAWAR et al., 2002), processo sol gel (LEE; CRAYSTON, 1996) e anodização em meio ácido (CHOI et al., 2006) e alcalino (SILVA, 2007) têm sido usados para preparar finos filmes de óxido de nióbio.

Heulsler e Schulze (1975) mostraram em seu trabalho que o filme de óxido de nióbio depositado por oxidação anódica em soluções aquosas de eletrólitos possui propriedades semicondutoras.

Gomes et al. (1991) produziram filmes de óxido de nióbio de diferentes espessuras sobre eletrodo de Nióbio por polarização anódica em meio de H_2SO_4. Observaram que os filmes produzidos por um método galvanostático mostram diferentes cores, compatíveis com a seqüência teórica e uma dependência entre as cores e a corrente aplicada, a concentração do eletrólito e a densidade de corrente elétrica.

O filme de óxido de nióbio crescido anodicamente sobre nióbio em meio ácido pode ser descrito como um circuito elétrico, cuja resistência e capacitância dependem diretamente do tipo de eletrólito, do potencial aplicado e da espessura do filme (AL-KHARAFI; BADAWY, 1995; BIAGGIO; BOCCHIA; ROCHA-FILHO, 1997). O filme crescido em H_3PO_4 apresenta menor resistência e maior capacitância do que os obtidos em H_2SO_4 e HNO_3 (CAVIGLIASSO; ESPLANDIU; MACAGNO, 1998).

Choi et al. (2006) utilizaram a eletrodeposição como método de fixação do óxido de nióbio sobre Nióbio metálico. Uma solução de H_3PO_4 1 mol.L^{-1} foi utilizada como eletrólito, Platina como contra-eletrodo e Ag/AgCl como eletrodo de referência. Os experimentos foram realizados à temperatura ambiente e sob tensões elétricas diferentes. As micrografias realizadas pelos autores na superfície do metal recoberto com o filme de óxido de nióbio concluíram que os poros crescidos a 2,5 V eram extremamente ordenados e com diâmetros que variavam entre 10 e 20 nm. Perceberam também, que a espessura do filme não varia após 2 min do início da aplicação da tensão elétrica, mostrando uma maneira simples e rápida de depositar filmes de óxido de nióbio sobre o Nióbio.

Tzvetkov et al. (2007) anodizaram Nióbio em mistura de sulfato e fluoreto para obtenção de um arranjo de nanotubos auto-organizados na superfície do metal. Esta composição metal/óxido nanoporoso é mais resistente à corrosão e tem aplicações tais como:

sensores de gás, matrizes catalíticas e catalisadores, dispositivos ópticos e eletrocrômicos. O processo de formação de óxido de nióbio nanoporoso sobre o Nióbio foi realizado com sucesso por eletrólise do metal em meio de H_2SO_4 ou de Na_2SO_4 a tensão de 5 V durante uma hora. O resultado foi a formação de uma película de óxido nanoporoso. A cinética do processo de oxidação, a evolução da formação da camada e a morfologia do óxido foram estudadas por Microscopia Eletrônica de Varredura.

2.2 Potenciometria

A potenciometria é um método analítico extremamente versátil que envolve a medida de potencial de uma célula eletroquímica que produz eletricidade como resultado de uma reação espontânea que ocorre dentro dela – célula galvânica. Consiste em dois condutores elétricos (eletrodos) imersos em soluções apropriadas de eletrólitos. Para que surja uma corrente é necessário que haja uma reação de oxi-redução (REDOX) em cada um dos eletrodos (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002). Os eletrodos são conectados externamente, de modo que os elétrons possam fluir de um eletrodo para o outro enquanto que a solução permite o movimento dos íons, como exibido na Figura 2.

Em uma célula galvânica, comumente chamada de pilha, na qual a reação global não tenha atingido o equilíbrio, o avanço reacional impele os elétrons através do circuito externo. O trabalho proporcionado pela transferência de certa quantidade de elétrons depende da diferença de potencial – ddp – elétrico entre os dois eletrodos. Esta diferença é o potencial da reação (ATKINS, 2006).

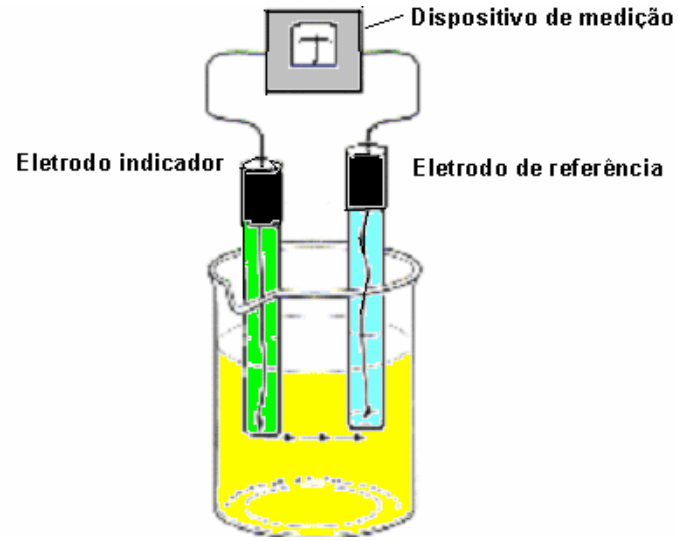


Figura 2- Sistema básico de uma célula eletroquímica.

O trabalho máximo, $d_{w_{e,max}}$, que o sistema fornece pode ser descrito pela Equação **(4)** (ATKINS, 2006).

$$d_{w_{e,max}} = \Delta G d\xi \qquad \textbf{(4)}$$

Sendo: ΔG - variação de energia livre de Gibbs[1] da reação REDOX que ocorre na célula.

$d\xi$ - variável de avanço reacional.

A Equação **(5)** mostra que numa reação que avança $d\xi$ o trabalho efetuado pela transferência de elétrons é o produto da carga pela diferença de potencial (ATKINS, 2006).

$$d_{w_{e,max}} = -nFEd\xi \qquad \textbf{(5)}$$

[1] Proposta por J. Willard Gibbs (1839-1903), a função termodinâmica Energia Livre, simbolizada por *G*, recebeu o complemento *Gibbs* justamente em homenagem a este professor da Universidade de Yale.

Sendo: n - quantidade em mols de elétrons transferidos.

F - constante de Faraday[1].

E - potencial da reação nas condições experimentais.

Assim, o trabalho realizado pela célula eletrolítica está diretamente relacionado à energia livre da reação e ao potencial desenvolvido por ela, como descrito na Equação **(6)**.

$$\Delta G = -nFE \qquad \textbf{(6)}$$

Considerando a reação química representada pela Equação **(7)**.

$$aA \rightarrow bB \qquad \textbf{(7)}$$

A variação de energia livre, ΔG, da reação química é uma função de estado para transformações a pressão e temperatura constantes e é mostrada na Equação **(8)**.

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{p_A^0}{p_B^0} \qquad \textbf{(8)}$$

Sendo: ΔG^0 - variação de energia livre da reação no estado padrão.

R - constante dos gases ideais.

T - temperatura medida em kelvin.

p_A^0 e p_B^0 - as respectivas pressões parciais das espécies A e B.

Pela lei de Raoult[1], em soluções em que a concentração do soluto se aproxima de zero,

[1] Quantidade de carga transportada por 1 mol de elétrons, equivale a 96500 C.

a pressão parcial do soluto é aproximadamente igual à fração molar do soluto na solução. Considerando a fração molar efetiva da espécie como sendo a sua atividade molar, a Equação **(9)** representa a Equação de Nernst.

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{a_A^0}{a_B^0} \qquad \textbf{(9)}$$

Sendo: a_A^0 e a_B^0 as respectivas atividades molares padrão das espécies A e B

A Equação **(10)** apresenta a forma mais utilizada para a Equação de Nernst, na qual há a relação direta entre o potencial da reação nas condições experimentais e o potencial nas condições padrão, E^0.

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_A^0}{a_B^0} \qquad \textbf{(10)}$$

É possível determinar o potencial da reação usando as concentrações molares das espécies. A relação entre a atividade e a concentração molar de uma espécie i é descrita na Equação **(11).** Em soluções diluídas a concentração da espécie i tende a zero e o coeficiente de atividade tende a unidade (CASTELLAN, 1983).

$$a_i = \gamma_i C_i \qquad \textbf{(11)}$$

Sendo: a_i - atividade molar da espécie i.

γ_i - coeficiente de atividade da espécie i.

---

[1] A lei de Raoult estabelece que a pressão de vapor do solvente sobre uma solução é igual à pressão de vapor do solvente puro multiplicada pela fração molar do solvente em solução.

C_i - é a concentração da espécie i.

Em geral são utilizadas na Equação de Nernst as concentrações molares de reagentes e produtos em substituição às respectivas atividades molares. Assim o potencial da reação química descrita na Equação **(7)** é determinado conforme mostra a Equação **(12)**.

$$E = E^0 - \frac{0,0591}{nF} \log \frac{[A]^a}{[B]^b} \qquad \textbf{(12)}$$

Sendo: $[A]^a$ e $[B]^b$ - concentrações molares das espécies envolvidas A e B.

O cálculo do potencial da reação a partir das concentrações molares das espécies via Equação de Nernst é aceito nos casos em que os coeficientes de atividades molares não estão disponíveis na literatura ou porque a Equação de Debye-Hückel[1] não se aplica. Os coeficientes de atividade para íons com carga unitária são menos afetados pelas variações na força iônica da solução eletrolítica, assim a medida do pH baseada na concentração de H^+ não difere apreciavelmente da medida baseada na atividade do íon hidrogênio (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002).

2.2.1 Eletrodo Indicador

O eletrodo indicador, que possui as propriedades sensoras, deve responder rápido, linear e reprodutivelmente às variações das atividades das espécies em estudo. É este eletrodo que mede a diferença de potencial entre a solução contendo o analito e o eletrodo de

[1] A Equação de Debye-Hückel permite o cálculo dos coeficientes de atividade de íons, mas não se aplica em soluções com força iônica alta, pois os valores obtidos com a Equação levam a discrepância com os valores obtidos experimentalmente.

referência. Os eletrodos indicadores mais difundidos são: a) Eletrodos Íon-Seletivo e b) Eletrodos Metálicos (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002).

A) Eletrodo Íon-Seletivo (ISE)

A principal característica de um ISE é a presença de uma fina membrana semipermeável sobre um suporte, que idealmente responde a apenas um íon de interesse. Os íons correspondentes ao analito entram em contato com os sítios de troca iônica na superfície externa da membrana. Há muitas controvérsias quanto ao mecanismo de difusão do íon na membrana, mas os princípios básicos de funcionamento do ISE estão diretamente associados com o que ocorre na interface eletrodo-solução. Estudos mais recentes levam em consideração a teoria aplicada aos semicondutores, onde circuitos eletrônicos equivalentes têm sido propostos para interpretar a interface de ISE (FERNANDES; KUBOTA, 2001). A Figura 3 mostra o diagrama esquemático de uma célula com eletrodo de membrana.

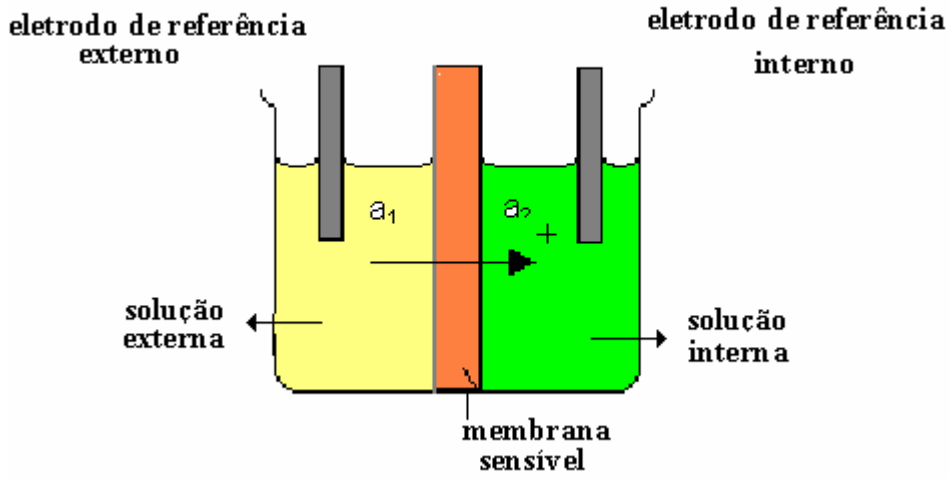


Figura 3 - Diagrama esquemático representando uma célula com eletrodo de membrana, sendo: a_1 - atividade da solução externa e a_2 - atividade da solução interna.

Os eletrodos íon-seletivo são classificados conforme o estado físico e a natureza da membrana eletroativa em: (a) eletrodo de membrana cristalina e (b) eletrodo de membrana não cristalina.

- Eletrodo de membrana cristalina

Estes eletrodos são preparados com materiais cristalinos que exibem condutividade iônica à temperatura ambiente (EWING, 1997). Um eletrodo deste tipo bastante conhecido é o eletrodo seletivo para íon fluoreto, representado na Figura 4.

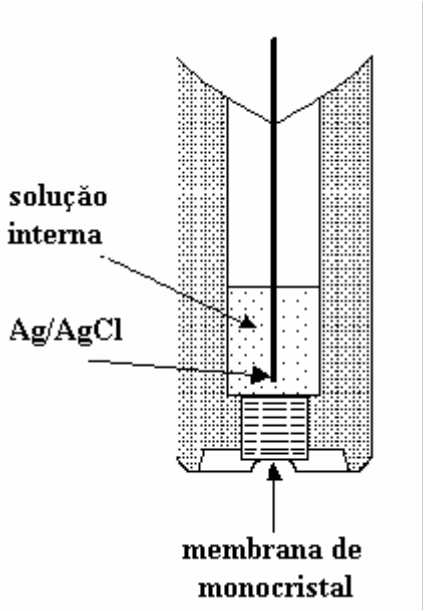


Figura 4- Esquema simplificado de ISE para análise de íon fluoreto (OHLWEILER, 1981)

- Eletrodo de membrana não cristalina

O principal material usado é o vidro, cuja membrana íon seletiva deve ser cuidadosamente controlada. Alterando-se a composição do vidro é possível preparar-se eletrodos seletivos a diferentes íons. Os vidros utilizados na preparação de membranas são compostos de óxidos de elementos variados. Normalmente estes vidros contêm de 60 a 70 %

de SiO_2, 2 a 20 % de Al_2O_3 ou La_2O_3, de 0 a 6 % de BaO ou CaO e quantidades variadas de óxidos do grupo IA. Visto que os cátions monovalentes na estrutura tridimensional da membrana de vidro apresentam relativa mobilidade, os cátions monovalentes da solução em que o eletrodo de vidro está mergulhado podem penetrar na membrana e sofrer troca catiônica nas regiões negativamente carregadas das membranas de vidro, assim elas são seletivas para cátions monovalentes (WANG, 1994).

A diferença de potencial através da membrana de vidro é uma função da atividade do íon da solução interna de referência e da atividade do íon da solução externa (amostra). Eletrodos de vidro são seletivos para H^+ (o eletrodo de pH), Li^+, Na^+, K^+, Cs^+, Ag^+, Tl^+ e NH_4^+ e encontram-se disponíveis comercialmente. Apresentam grande versatilidade, robustez e tempos de respostas rápidos (EVANS, 1995).

B) Eletrodo Metálico

Os eletrodos pertencentes a esta categoria baseiam-se no sistema de oxidação – redução. O potencial de um eletrodo deste tipo é determinado como mostra a Equação **(13)** (VOGEL, 1992).

$$E = E^0 - 2{,}303\frac{RT}{nF}\log\frac{[red]}{[oxi]} \qquad \textbf{(13)}$$

Sendo: [red] e [oxi] - as concentrações molares de todos os componentes nos estados reduzido e oxidado, respectivamente.

O eletrodo tanto pode ser um metal inerte quanto um metal que participa como um dos componentes do próprio sistema REDOX (WILLARD; MERRIT; DEAN, 1979).

O metal inerte mais comum utilizado como eletrodo metálico é a Platina, pois não participa da maioria das reações químicas. Sua função é permitir a passagem dos elétrons do fio condutor para a solução e vice-versa. Metais inertes tais como Ouro e Titânio também são utilizados como eletrodos (HARRIS, 2005).

Segundo Skoog; Holler e Nieman (2002) os eletrodos metálicos que participam do sistema REDOX podem ser classificados em:

a) Eletrodo de primeira classe: são utilizados para determinar cátions relacionados ao metal do eletrodo.

b) Eletrodo de segunda classe: o metal está recoberto com um sal pouco solúvel do próprio metal e em contato com uma solução de ânions do sal. Assim os eletrodos de Prata são representantes desta classe e são utilizados para determinar haletos e ânions correlatos.

c) Eletrodo de terceira classe: há metal em contato com um sal pouco solúvel do próprio metal e um outro sal relativamente menos solúvel de um segundo metal, envolvendo um íon comum. É sensível ao íon do segundo metal.

2.2.2 Eletrodo de Referência

Para as aplicações eletroanalíticas é desejável que o potencial de um dos eletrodos seja conhecido, constante e insensível a composição da solução em estudo. O eletrodo que se encaixa nesta descrição é denominado de eletrodo de referência. O eletrodo de referência ideal é reversível, exibe um potencial que é constante em função do tempo, retorna para o potencial original após existência de pequena corrente e exibe pequena histerese térmica. Embora na prática nenhum eletrodo cumpra estas exigências ideais, existem muitos eletrodos

que estão próximos a elas (BUCK; LINDNER, 1994).

A) Eletrodo Padrão de Hidrogênio (EPH)

O eletrodo padrão de hidrogênio, proposto por Nersnt em 1897, é confeccionado com uma placa de Platina recoberta com negro de Platina acondicionada dentro de uma campânula onde é borbulhado gás hidrogênio, sendo o conjunto imerso numa solução contendo íons H^+. O potencial da superfície de Platina depende da atividade do íon hidrogênio, da pressão parcial do gás borbulhado e da temperatura (FERNANDES; KUBOTA, 2001).

Segundo Skoog, Holler e Nieman (2002) para o eletrodo padrão de hidrogênio estas variáveis são rigorosamente definidas, assim para a atividade do íon hidrogênio igual a 1 e a pressão parcial do gás hidrogênio igual a 1 atm, o potencial do eletrodo é exatamente zero em todas as temperaturas. Um diagrama esquemático do EPH é exibido na Figura 5.

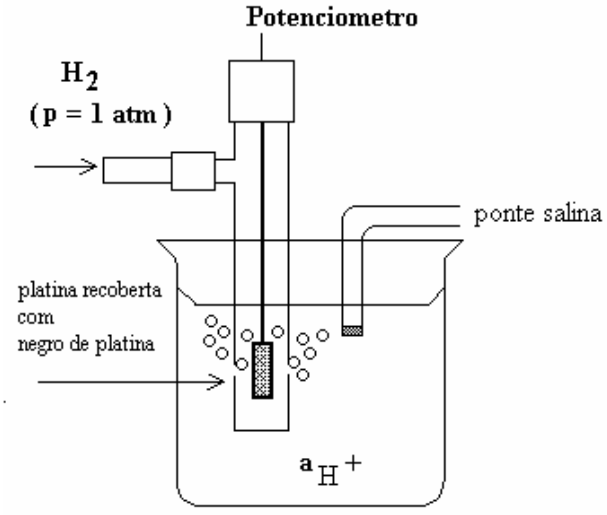


Figura 5 – Diagrama esquemático do EPH

A reação que ocorre no eletrodo é mostrada na Equação **(14)** (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002).

$$2\ H^{+}_{(aq)} + 2\ e^{-} \leftrightarrows\ H_{2\,(g)} \qquad \textbf{(14)}$$

Dificuldades operacionais, tais como a utilização de hidrogênio gasoso, presença de redutores, contaminação da platina e tempos de estabilizações superiores há 30 minutos tornam este eletrodo impraticável em medições rotineiras (SILVA JÚNIOR; ARAÚJO FILHO, 2000; LOWINSOHN; BERTOTTI, 2006).

B) Eletrodo de Calomelano (ECS)

O eletrodo de referência de calomelano consiste de mercúrio em contato com uma solução de concentração conhecida de cloreto de mercúrio I e uma solução de concentração conhecida de KCl. O eletrodo de calomelano é estável por várias semanas ou mesmo meses. Desvios de potencial são, geralmente, associados a alguma variação química (por ex., oxidação), que pode ser acelerada por aquecimento. Devido principalmente à toxidez das substâncias empregadas na confecção do eletrodo, o calomelano foi praticamente substituído pelo eletrodo de prata/cloreto de prata (WILLARD; MERRIT; DEAN, 1979).

C) Eletrodo de Prata / Cloreto de Prata (Ag/AgCl)

Depois do eletrodo padrão de hidrogênio, o eletrodo Ag/AgCl é provavelmente o mais reprodutível e confiável dos eletrodos de referência. Normalmente, o eletrodo opera com

solução concentrada de KCl saturada com AgCl. Os eletrodos de prata-cloreto de prata são preparados cobrindo-se um substrato de Platina com Prata, em banho de cianeto e, então, a prata com cloreto de prata fazem o eletrodo operar como anodo em uma solução de cloreto, geralmente uma solução 0,1 mol.L de HCl ou de KCl. O uso do eletrodo de prata/cloreto de prata como referência em potenciometria traz algumas vantagens em relação ao eletrodo de calomelano, entre elas que o Ag/AgCl possui maior resistência à oxidação, apresenta estabilidade mecânica, baixa histerese potencial-temperatura e possui componentes químicos com menores graus de toxidez (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002).

2.2.3 Eletrodo de Vidro Combinado (EVC)

Ultimamente, tornou-se popular um sistema com os eletrodos de vidro e de referência combinados num único conjunto, com o primeiro axialmente envolvido pela ponte salina do eletrodo de referência, em geral de prata/cloreto de prata. Sem dúvida a combinação entre o eletrodo de vidro e o de referência num mesmo corpo ratificou a grande utilidade do instrumento. Apesar da comprovada eficiência dos eletrodos de vidro combinado há situações em que sua utilização não é recomendada, tais como: em temperaturas elevadas ou muito baixas, a altas pressões e em sistemas biológicos (MIDGLEY, 1988; KREIDER; TARLOV; CLINE, 1995).

Tal como o eletrodo indicador de vidro, sua resposta não é alterada pela presença de substâncias oxidantes ou redutoras. Quando em boas condições de uso, com a membrana convenientemente hidratada, atinge o estado de equilíbrio com rapidez, salvo no caso de soluções neutras ou fracamente tamponadas. O eletrodo combinado de vidro é de manipulação simples, com a única restrição de requerer cuidado quanto à fragilidade do bulbo

sensível sendo encontrado em toda uma variedade de formas e tamanhos (BUGNOLLI; LASSO; RABELLO, 1997). A Figura 6 apresenta o esquema simplificado de um eletrodo de vidro combinado.

Convém que a cada período de 1 semana sejam inspecionados os bulbos dos eletrodos de vidro, para se detectar a presença de filmes ou depósitos de possíveis substâncias contaminantes. Em caso afirmativo há vários procedimentos de remoção e limpeza dos eletrodos, mas há situações em que a retirada da sujeira é inviável (ANALION APARELHOS E SENSORES, 2007).

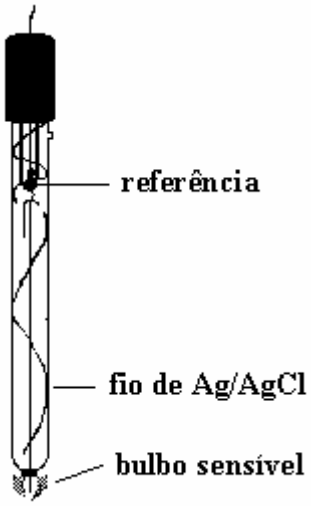


Figura 6 – Esquema simplificado de um eletrodo de vidro combinado

Alguns fatores químicos que afetam o desempenho do eletrodo são (BUGNOLLI; LASSO; RABELLO, 1997):

- Soluções de HF e de fluoretos abaixo de pH = 4, que atacam rapidamente a camada hidratada do bulbo do eletrodo, o que provoca instabilidade nos valores aparentes do pH.

- Soluções fortemente alcalinas atacam o eletrodo através do processo de dissolução da estrutura de silício. A partir de pH =13 e a 100°C, a velocidade do ataque é considerável.

- Proteínas, polieletrólitos e agentes tensoativos apresentam uma tendência marcante a serem adsorvidos sobre a membrana de vidro. A barreira formada pelas moléculas adsorvidas aos poucos impede a livre difusão dos íons H^+ até o bulbo.

- Soluções oleosas ou gordurosas podem bloquear a membrana através de um processo de adsorção sobre a camada hidratada com uma conseqüente diminuição ou, até, perda de resposta do eletrodo.

- A resistência elétrica da membrana de vidro aumenta consideravelmente em baixas temperaturas (inferior a -5°C), o que pode ocasionar erros de leitura.

Alguns trabalhos tiveram como objetivo recuperar eletrodos de vidro combinados que perderam a sua função pelos mais diversos motivos. Silva, Lehmkuhl e Alcanfor (2005) construíram um eletrodo de referência artesanal a partir de um eletrodo de vidro combinado danificado. Para a confecção do instrumento substituiu-se a solução interna de HCl por KCl 3 $mol.L^{-1}$ e o eletrodo foi vedado com cola de silicone. O eletrodo de referência artesanalmente construído foi utilizado em uma titulação potenciométrica para a determinação de Fe^{2+} tendo solução de $K_2Cr_2O_7$ como titulante. Os resultados foram coincidentes aos obtidos por um eletrodo de referência Ag/AgCl comercial. O potencial de referência (E_{ref}) do eletrodo proposto foi semelhante ao do eletrodo de referência Ag/AgCl comercial, apresentando-se como uma alternativa econômica nas atividades experimentais em laboratórios de ensino.

Silva e Alcanfor (2006) propuseram a construção de um sensor a íons H^+ a base de

PVC-PbO_2 sobre a carcaça de um EVC, cuja membrana sensora estava danificada. O eletrodo construído foi utilizado em determinação potenciométrica do teor de ácido acético em uma amostra de vinagre. O instrumento apresentou sensibilidade ao íon H^+ semelhante à do EVC para este procedimento apresentando-se como um instrumento viável para aulas experimentais em cursos de graduação.

2.2.4 Titulação Potenciométrica

Numa titulação potenciométrica, a medida do potencial de um eletrodo indicador é usada para acompanhar a variação da concentração da espécie iônica envolvida na reação para detectar o ponto de equivalência. A técnica requer um eletrodo indicador apropriado para cada sistema em questão. O eletrodo indicador e um eletrodo de referência são convenientemente associados para constituir uma célula galvânica, cuja força eletromotriz (fem) é medida no decorrer da titulação. A titulação potenciométrica não requer a medições de valores absolutos da fem da célula. Realmente, o que interessa é acompanhar a variação do potencial como meio para localizar o ponto final da reação. A exatidão na titulação potenciométrica está relacionada, primariamente com a magnitude do salto de potencial no ponto de equivalência, que, por sua vez, depende da constante de equilíbrio da reação envolvida (HARRIS, 2005).

As titulações potenciométricas requerem equipamento especial e são de execução mais demorada, em comparação com as titulações com indicadores visuais. Todavia, elas oferecem vantagens em análises de soluções muito diluídas, coloridas ou turvas, em situações em que há falta de indicadores apropriados e em meios não-aquosos. É aplicada com os vários tipos de reações: de neutralização, de precipitação, de formação de complexos, de oxidação-

redução (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002).

O ponto final da titulação potenciométrica é o ponto exato onde as espécies que reagem encontram-se presentes em quantidades equivalentes, ou seja, o ponto de equivalência. O método de determinação do ponto de equivalência é bastante simples: consiste em medir a fem da célula durante a titulação e traçar a curva potencial *vs* volume (WILLARD; MERRIT; DEAN, 1979). A Figura 7 demonstra os perfis da curvas potencial *vs* volume. O ponto no qual a linha tracejada coincide com a curva determina o ponto de equivalência da reação.

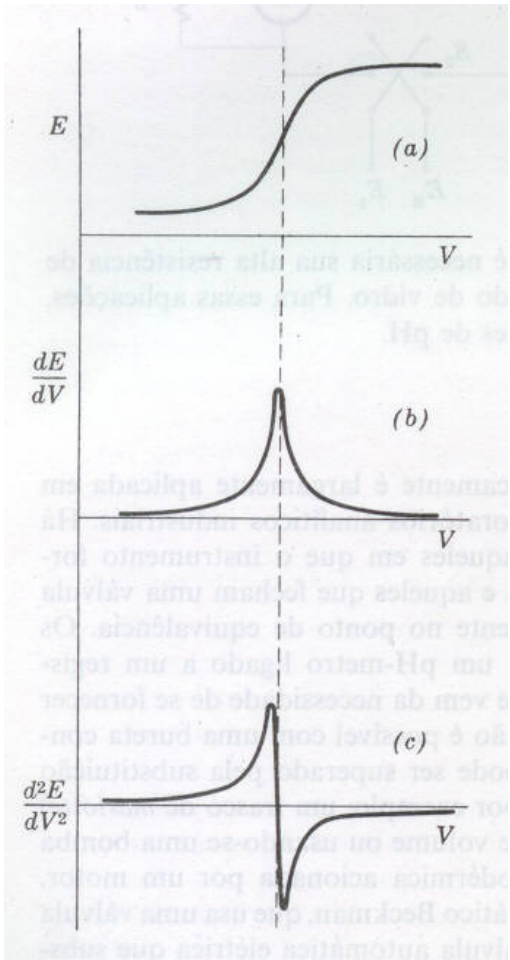


Figura 7 - Perfis das curvas para determinação do ponto de equivalência em titulação potenciométrica: (a) ponto de inflexão, (b) derivada primeira, (c) derivada segunda (EWING, 1997)

2.3 Eletrodos metálicos seletivos ao íon H^+

Os eletrodos metálicos, cuja utilização principal está na potenciometria de sistemas REDOX, podem também ser utilizados como sensores de íons H^+. Desde a década de 1950 já se estudavam metais como eletrodos indicadores para pH.

Schwing e Rogers (1956) apresentaram um eletrodo de Paládio metálico, o qual utilizava negro de Paládio recobrindo Platina, Ouro, vidro ou o próprio Paládio. O eletrodo respondeu satisfatoriamente quando mergulhado em soluções com pH definidos, mostrando-se eficiente para medidas potenciométricas.

Shaine e El-Basiouny (1980) estudaram o comportamento do Tântalo metálico como eletrodo indicador em titulações potenciométricas ácido-base e de oxi-redução. Os eletrodos metálicos foram confeccionados em duas versões: com o metal mecanicamente polido e com o Tântalo previamente passivado numa mistura ácida contendo H_2SO_4, HNO_3 e HF. Os resultados mostraram que o eletrodo polido apresentou maior sensibilidade às mudanças de pH.

Baraka, Abdel-Rohman e El-Taher (1983) prepararam um eletrodo de tântalo/óxido de tântalo para titulação potenciométrica de sais em meio de KNO_3 fundido. O eletrodo foi preparado mergulhando um pequeno cilindro do metal, previamente passivado em uma mistura ácida contendo H_2SO_4, HNO_3 e HF, em nitrato de potássio fundido. Houve o crescimento de uma camada de óxido de tântalo que recobriu o metal. O instrumento se mostrou eficiente para as titulações estudadas.

Leles e Capelato (1991) utilizaram eletrodos metálicos de Titânio e Tungstênio como indicadores em determinações potenciométricas. Os eletrodos foram confeccionados fixando

os metais em tubos de vidro. Um eletrodo de referência Ag/AgCl foi utilizado nos procedimentos experimentais. As curvas potencial *vs* pH apresentaram inclinações próximas ao comportamento nernstiano. Em titulações potenciométricas de oxi-redução em meio ácido, os eletrodos apresentaram grande sensibilidade às variações de potencial na região do ponto de equivalência, com boa reprodutibilidade e os volumes de viragem ficaram muito próximos aos obtidos por um eletrodo de Platina, que é o indicador tradicionalmente usado para esta técnica.

Privman e Hepel (1995) estudaram o comportamento do eletrodo de Vanádio quando submetido a variações de temperatura e pH. O metal apresentou resposta nenstiana quando submetido a soluções tampões de pH entre 1 e 10, tendo Ag/AgCl como referência. À temperatura ambiente, ou próximas, não há significativa variação da inclinação da reta potencial *vs* pH, sendo o eletrodo de Vanádio promissor para a quantificação de íon H^+.

Al-Kharafy e Badawy (1997) estudaram o eletrodo de Vanádio metálico em soluções aquosas de pH entre 1 e 13 em três situações diferentes: saturadas com gás oxigênio, livres de gás oxigênio e naturalmente aeradas. Os resultados experimentais demonstraram que, na ausência de ar ou gás oxigênio, o eletrodo apresenta boa sensibilidade às variações de pH podendo ser utilizado como instrumento para medidas da concentração de H^+.

O par metal/óxido, em alguns casos, pode atuar como eletrodo indicador. O óxido participa como uma barreira porosa que permite que a troca iônica se proceda devagar o suficiente para que a variação de potencial seja sentida pelo eletrodo. Os vários tipos de óxidos, inclusive os não estequiométricos e com graus de hidratação diferentes, divergem na condução elétrica e na troca iônica interferindo na sensibilidade do eletrodo. O modo de preparação do óxido é outro fator importante na resposta do eletrodo. Para os produzidos por

eletrólise as propriedades dependem principalmente da tensão aplicada, enquanto que para os óxidos metálicos preparados por via térmica, o diferencial é à temperatura (BLOOR; MALCOME-LAWES, 1990).

Como conseqüência destes fatores, o mecanismo dos eletrodos metal/óxido em nível molecular geralmente é muito incerto, e por vezes, pode inviabilizar o uso do par como eletrodo indicador.

Madou e Kinoshita (1984) desenvolveram um eletrodo de Zr/ZrO_2 para medidas de pH, em altas temperaturas e pressões em sistemas aquosos. O estudo demonstra que o eletrodo de Zircônio não oferece grande perspectiva para o monitoramento do pH de soluções aquosas nas severas condições propostas.

Alguns trabalhos utilizaram o par paládio/óxido de paládio para medida de pH em soluções aquosas. Kinoshita; Ingman e Edwall (1986) usaram dois métodos diferentes para preparar os eletrodos: a) método de oxidação térmica a alta temperatura e b) método eletroquímico. O eletrodo preparado pelo método eletroquímico não teve uma boa resposta ao pH. O eletrodo preparado pelo método termal mostrou respostas próximas aos valores teóricos quando submetidos a soluções entre pH 2,5 e 8. Bloor e Malcome-Lawes (1990) em seu trabalho utilizaram eletrólise em meio a H_2SO_4 para depositar óxido de paládio sobre Paládio para produzir o eletrodo de Pd/PdO_x. O eletrodo foi sensível a variações de pH.

Kinoshita et al. (1986) prepararam vários eletrodos sensíveis ao pH do tipo metal/óxido de metal. Foram investigados os comportamentos de eletrodos monocristalinos e policristalinos de Antimônio, Irídio e Paládio com relação à estabilidade e reprodutibilidade. Dentre eles, o que apresentou melhores resultados quanto à reprodutibilidade foi o eletrodo de

Antimônio monocristalino. Quanto à estabilidade, todos os eletrodos se equivaleram.

Kreider, Tarlov e Cline (1995) estudaram materiais alternativos para a construção de eletrodos de pH que pudessem substituir o eletrodo de vidro em situações desfavoráveis. Foram testados eletrodos confeccionados com filmes finos de óxidos de Platina, Paládio, Rutênio e Irídio, respectivamente sobre substrato de alumina e sílica. Dentre eles, o eletrodo de Rutênio se mostrou mais estável entre pH 2-11 a 420ºC.

Liao e Chou (2008) construíram um arranjo de sensores em escala nanométrica com uma película de óxido de rutênio para medida de pH, proporcionando a utilização do eletrodo metálico em análises em ambiente biológico com volumes muito pequenos.

2.4 O Nióbio como eletrodo em potenciometria

A tendência de o Nióbio formar compostos muito estáveis com o oxigênio está relacionada com o seu potencial padrão de redução muito baixo. Para o equilíbrio Nb/Nb_2O_5 o potencial é - 0,64 V (LEE, 1999). Assim o Nióbio pode ser um eletrodo para a decomposição eletrolítica da água, com a possibilidade de formação de óxido (D'ALKAINE; SOUZA; NART, 1993).

A literatura específica sobre o uso do Nióbio em potenciometria é relativamente pequena, mas alguns estudos mostram a aplicação do metal como eletrodo indicador, seja na forma metálica ou como par metal/óxido.

O pentóxido de nióbio é fácil e reversivelmente reduzido pelo íon hidrogênio, esta tendência está relacionada com o fato de que a estabilidade termodinâmica do Nióbio metálico chegar a valor bem inferior aos potenciais para os equilíbrios O_2/H_2O e H_2O/H_2, o que possibilita a detecção da concentração de íons H^+ e, conseqüentemente, a determinação de

pH. A Equação **(15)** representa a reação química que ocorre com o par Nb/Nb_2O_5 em meio ácido (LEE, 1999):

$$Nb_2O_{5\,(s)} + 10\,H^+_{(aq)} + 10e^- \leftrightarrows\ 2\,Nb_{(s)} + \ 5\,H_2O_{(l)} \qquad \textbf{(15)}$$

O potencial do equilíbrio descrito na Equação **(15)** pode ser calculado aplicando-se a Equação de Nernst, como mostra a Equação **(16)**.

$$E_{Nb/Nb_2O_5} = E^0{}_{Nb/Nb_2O_5} - \frac{RT}{10F}\ln\frac{1}{[H^+]^{10}} \qquad \textbf{(16)}$$

Em trabalho realizado por Gomes e Bulhões (1984) um eletrodo de Nióbio metálico foi utilizado em titulações potenciométricas ácido-base e de oxi-redução. O eletrodo foi confeccionado em duas versões: com o metal polido e com o par nióbio/óxido de nióbio, sendo o óxido depositado sobre a superfície do metal por eletrólise em meio ácido. Em ambos os casos os discos de Nióbio preparados foram fixados num tubo de vidro com resina epóxi. Não há indicações, no referido trabalho, da montagem e funcionamento dos circuitos elétricos e eletrônicos que proporcionam a transferência dos impulsos oriundos das variações de potenciais entre a solução em análise e o eletrodo para o potenciômetro. Como referência, foi utilizado um eletrodo de calomelano tendo NaCl 1 $mol.L^{-1}$ como solução interna. Os resultados das análises mostram que as variações de potencial na região do ponto de equivalência são mais bem percebidas pelo eletrodo confeccionado com o Nióbio metálico, quando comparado com o eletrodo com o par nióbio/óxido de nióbio.

Michelazzo et al. (1990) estudaram o comportamento de eletrodos de Nióbio em titulações potenciométricas ácido-base. Os autores preparam dois eletrodos a partir de um

cilindro do metal, sendo que um deles foi mergulhado durante 30 min na solução a ser titulada antes do início do procedimento, para se estudar o efeito da passivação do metal na reposta do eletrodo. Para o outro eletrodo, a titulação iniciou logo que a medida do potencial se estabilizava. Apesar das variações de potenciais medidas pelos eletrodos de Nióbio alcançarem menores amplitudes em relação as do eletrodo de vidro, usado como parâmetro para as medidas, os eletrodos de Nióbio se mostraram estáveis e bastante sensíveis às variações de potencial na região do ponto de equivalência.

Valduga et al. (1994) utilizaram o eletrodo indicador de Nióbio em substituição ao eletrodo de Platina em titulações de oxi-redução. Os experimentos foram realizados utilizando-se o eletrodo de Nióbio metálico polido ou após passivação do metal por imersão em solução de molibdato de amônio. Observou-se que os pontos de equivalência determinados em titulações entre Fe(II) e K_2CrO_4 pelos eletrodos confeccionados com Nióbio foram semelhantes aos determinados por um tradicional eletrodo de platina. Os resultados mostram que as diferenças de potenciais medidas na região do ponto de equivalência foram maiores para o eletrodo cujo metal foi passivado.

Temba (1996) concluiu que o eletrodo de Nióbio passivado eletroliticamente em meio de sulfato de potássio acidificado sob a tensão de 5 V por 30 min apresenta ótimos resultados em volumetrias ácido-base tendo como referência um eletrodo de Ag/AgCl. No experimento cujo titulante era o ácido, a curva potenciométrica foi mais bem definida. O eletrodo também mostrou boa sensibilidade quando utilizado como indicador na reação em que a base era a titulante.

Alves e Tokoro (2002) pesquisaram as respostas de eletrodos de nióbio/óxido de nióbio submetidos a diferentes soluções tampões de pH. O filme óxido foi produzido por

eletrodeposição em meio a H_3PO_4 sob tensões que variavam entre 10 e 60 V. Os eletrodos foram confeccionados na forma de fitas com 1 mm de largura x 5 mm de comprimento x 50 mm de altura. Os experimentos realizados demonstram que o eletrodo cuja película de óxido formada à tensão de 20 V durante 1 min apresentou melhor relação potencial *vs* pH, tendo o seu máximo desempenho na faixa ácida. Os autores compararam as respostas do eletrodo de nióbio/óxido de nióbio preparado a 20 V em titulações potenciométricas ácido-base com um tradicional eletrodo de vidro, utilizando como referência, um eletrodo de calomelano. Os volumes de equivalência determinados quando se utilizava o eletrodo de nióbio/óxido de nióbio em titulações envolvendo NaOH e HCl ou H_3PO_4 foram concordantes com os volumes determinados com o eletrodo de vidro.

Attia (2002) preparou um eletrodo indicador de nióbio/óxido de nióbio para uso em titulações potenciométricas entre sais ácidos e básicos fundidos. O eletrodo foi confeccionado a partir de um cilindro de Nióbio metálico puro fixado em um suporte de cobre por fios de chumbo. O metal, após sofrer polimento mecânico, foi imerso em nitrato de potássio fundido por algumas horas, observando-se a formação de uma espessa camada de pentóxido de nióbio aderida à superfície do Nióbio. O eletrodo de referência foi um Ag/Ag^+. O eletrodo de Nióbio apresentou alta sensibilidade para os experimentos realizados a 625 K.

. Os resultados obtidos por Silva (2007) indicam a viabilidade da utilização do sistema nióbio/pentóxido de nióbio como sensor eletroquímico de detecção de hidrogênio. O eletrodo proposto apresenta alterações eletroquímicas relacionadas à permeação de hidrogênio. O autor concluiu que o sensor de Nióbio pode superar as limitações demonstradas pelos outros sensores, com maior sensibilidade, menor tempo de resposta e ainda de mais fácil construção.

Uma das linhas de pesquisa do grupo de Novos Materiais do Departamento de

Engenharia Química-DEQUI da EEL/USP coordenado pela professora Drª Maria Lúcia Caetano Pinto da Silva é estudar o comportamento do Nióbio como sensor eletroquímico. Trabalhos anteriores em nível de Iniciação Científica tiveram como objetivo construir uma célula condutométrica confeccionada com Nióbio metálico com aplicação em titulações. O trabalho culminou com a dissertação de mestrado da aluna Solange Beatriz Cavalca Ribeiro no ano de 1997. Os resultados experimentais foram satisfatórios para esta nova modalidade de sensor condutométrico (RIBEIRO, 1997; REIS, 2002; SILVA; SILVA; REIS, 2002), pois as medidas se mostraram com erros muito baixos em comparação com técnicas já tradicionalmente utilizadas.

Outras Instituições nacionais também se ocupam em proporcionar novos meios de utilização do Nióbio como sensor eletroquímico tanto na forma metálica como passivado ou anodizado com o seu respectivo óxido (GOMES; BULHÕES, 1984; MICHELLAZO et al., 1990; VALDUGA et al., 1994; TEMBA, 1996; ALVES; TOKORO, 2002; SILVA, 2007) em particular na potenciometria.

3 OBJETIVOS

A proposta do presente trabalho foi construir um eletrodo de Nióbio, com a mesma função de um tradicional EVC, sem grandes alterações físicas, capaz de responder as variações de potenciais que ocorrem em titulações ácido-base.

Na confecção do eletrodo utilizou-se um eletrodo de vidro combinado com referência prata/cloreto de prata, cuja membrana sensível que envolve o bulbo de vidro foi danificada, porém, mantendo-se em bom estado seus componentes elétricos e eletrônicos.

A configuração física do eletrodo de Nióbio proposto neste trabalho permite a associação do indicador seletivo de íon hidrogênio ao eletrodo de referência em um mesmo instrumento inovando em relação aos eletrodos de Nióbio citados na literatura, que necessitam de uma referência externa.

O eletrodo de Nióbio apresentará a vantagem de reutilizar um EVC que seria descartado, atenuando a deposição de materiais sólidos no meio ambiente.

Para a confecção do eletrodo de Nióbio usou-se uma placa de Nióbio metálico de 10x10x0,3 mm, conferindo um baixo custo ao instrumento, possibilitando a aquisição do eletrodo por instituições públicas de ensino.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Preparo do EVC danificado para confecção do eletrodo

Um eletrodo de vidro combinado danificado na região da membrana sensível foi utilizado para a construção do eletrodo de Nióbio. O eletrodo ainda mantinha a referência Ag/AgCl preservada e os demais componentes elétricos – fio, conector, etc. – em bom estado. O bulbo de vidro do eletrodo foi retirado cuidadosamente de maneira que a cavidade interna do eletrodo ficasse completamente exposta. O eletrodo foi lavado externa e internamente com água destilada para retirar, principalmente, incrustações de KCl formadas após longa inatividade do eletrodo. Em seguida colocou-se uma nova solução de KCl 3 $mol.L^{-1}$ no compartimento da referência. A cavidade interna recebeu uma solução de HCl 1 $mol.L^{-1}$.

4.2 Limpeza e preparo da chapa de nióbio metálico para confecção do eletrodo

O Nióbio foi oriundo de uma chapa de 0,3 mm de espessura cedida pelo Departamento de Materiais (DEMAR) da EEL/USP. Este foi polido manual e sucessivamente com lixas com granulometria entre 60 e 200 mesh com o objetivo de limpar mecanicamente a superfície do metal. Em seguida, a chapa foi mergulhada em uma mistura de HNO_3 e HF (1:1), para retirar impurezas químicas, lavada com água destilada e seca com papel absorvente. A chapa foi cortada em fitas com tamanho 10x70 mm. Duas das fitas foram preservadas, sendo que uma delas foi utilizada para a confecção do eletrodo de Nióbio metálico e a outra atuou como contra-eletrodo no procedimento de eletrodeposição. As demais fitas foram submetidas à eletrodeposição.

4.3 Eletrodeposição de óxido sobre a fita de Nióbio para a confecção do eletrodo

As fitas foram submetidas à eletrodeposição em solução de H_3PO_4 1 $mol.L^{-1}$ à temperatura ambiente durante 2 minutos (CHOI et al., 2006). Os parâmetros de concentração e temperatura foram assim definidos porque maiores concentrações de ácido e temperaturas mais elevadas beneficiam a dissolução do óxido neste eletrólito (MADHI, 1997). Foi utilizada uma fonte de corrente contínua PASCO modelo: SF 9584 acoplado ao amperímetro PASCO modelo: 9569. O sistema utilizado para a eletrodeposição do óxido sobre as fitas de Nióbio metálico é mostrado na Figura 8.

Figura 8 – Sistema utilizado para a eletrodeposição de óxido sobre as fitas de Nióbio metálico.

Na cuba eletrolítica contendo a solução aquosa de ácido fosfórico ocorre a ionização do ácido e a auto ionização da água, formando os íons hidrogênio, fosfato e hidroxila, conforme Equações **(17)** e **(18)**.

$$H_3PO_{4\,(l)} \leftrightarrows 3\ H^+_{(aq)} + PO_4^{3-}{}_{(aq)} \qquad \textbf{(17)}$$

$$H_2O_{\,(l)} \leftrightarrows H^+_{(aq)} + OH^-_{\,(aq)} \qquad \textbf{(18)}$$

A Equação **(19)** representa a equação química de redução do íon hidrogênio que ocorre no catodo do sistema eletrolítico e o respectivo potencial de redução (LIDE, 2006).

$$2\ H_2O_{(l)} + 2e^- \leftrightarrows H_{2\ (g)} + 2\ OH^-_{(aq)} \qquad E^0 = -0{,}83\ V \qquad \textbf{(19)}$$

No anodo, há competição entre os íons fosfato, hidróxido e o próprio Nióbio, sendo que este descarrega preferencialmente. A reação química com o seu potencial de redução (LIDE, 2006) é descrita pela Equação **(20).**

$$2\ Nb_{(s)} + 5\ H_2O_{(l)} \leftrightarrows Nb_2O_{5\ (s)};\ + 10\ H^+_{(aq)} + 10e^- \qquad E^0 = -0{,}65\ V \qquad \textbf{(20)}$$

A reação global do processo é demonstrada pela Equação **(21)**.

$$2\ Nb_{(s)} + 15\ H_2O_{(l)} \leftrightarrows Nb_2O_{5\ (s)} + 5\ H_{2\ (g)} + 10\ OH^-_{(aq)} + 10\ H^+_{(aq)} \qquad E^0 = -0{,}18\ V \qquad \textbf{(21)}$$

A Equação **(22)** mostra a equação química simplificada da eletrólise.

$$2\ Nb_{(s)} + 5\ H_2O_{(l)} \leftrightarrows Nb_2O_{5\ (s)} + 5\ H_{2\ (g)} \qquad E^0 = -0{,}18\ V \qquad \textbf{(22)}$$

Cada tira do Nióbio foi submetida a uma tensão diferente. As tensões aplicadas foram definidas em função da limitação do equipamento em: 5, 10, 15, 20 e 25 V, respectivamente durante 2 min. Uma fita do Nióbio foi utilizada como contra-eletrodo. A Figura 9 mostra as fitas metálicas com as superfícies recobertas com óxido apresentando o eletrocromismo característico do Nióbio.

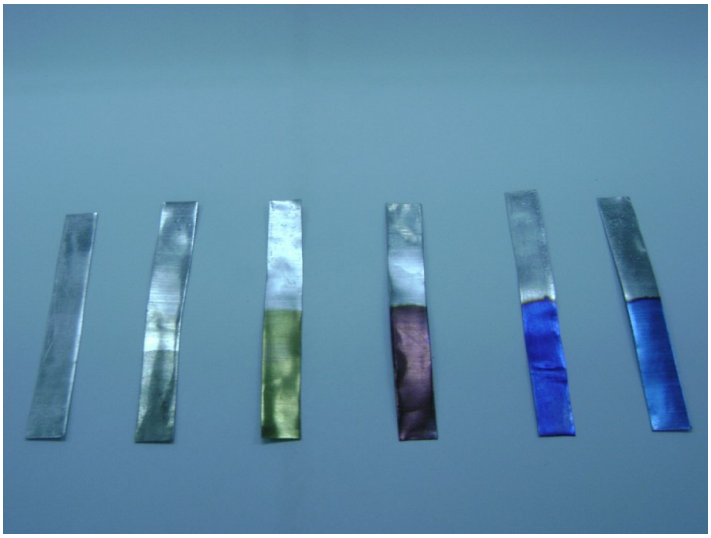


Figura 9 – Fitas de Nióbio anodizadas em meio a H_3PO_4 sob as tensões: 0, 5, 10, 15, 20 e 25 V por 2 min.

4.4 Caracterização

Para a caracterização do metal e dos filmes de óxido depositados sobre a superfície metálica utilizou-se difração de raios X (DRX), a microscopia eletrônica de varredura (MEV) e a espectrometria de energia dispersiva (EDS).

4.4.1 Difração de raios X (DRX)

Os raios X ao atingirem um material podem ser espalhados elasticamente, sem perda de energia pelos elétrons de um átomo. O fóton de raios X após a colisão com o elétron muda a sua trajetória, mantendo, porém, a mesma fase e energia do fóton incidente. Se os átomos que geram este espalhamento estiverem arranjados de maneira sistemática, como uma estrutura cristalina, apresentando entre eles distâncias próximas ao do comprimento de onda da radiação incidente, pode-se verificar que as relações de fase entre os espalhamentos

tornam-se periódicas e que efeitos de difração de raios X podem ser observados em vários ângulos. A intensidade difratada é dependente do número de elétrons no átomo. Os átomos são distribuídos no espaço de tal forma que os vários planos de uma estrutura cristalina possuem diferentes densidades de átomos ou elétrons, fazendo com que as intensidades refratadas sejam, por conseqüência, distintas para diversos planos cristalinos. Os raios X emitidos por tubos de raios X ou por uma fonte radioativa, são difratados pelos cristais do material e o ângulo de difração é relacionado a "cristalinidade" pela Lei de Bragg[1] (CHUNG et al., 1993).

No presente trabalho foi utilizado um difratômetro de raios X SHIMADZU, modelo XRD-6000, com fonte de radiação CuKα, 30 kV, 40 mA, varredura 0,05 (2θ/5s) para valores de 2θ entre 10 e 90º do DEMAR/EEL/USP.

4.4.2 Microscopia de Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura se apresenta como a técnica adequada para a caracterização de materiais, pois permite alcançar aumentos que, dependendo do material, pode atingir até 900 000 vezes. Para a análise uma determinada área do material é irradiada por um fino feixe de elétrons ao invés da radiação da luz. Como resultado da interação do feixe de elétrons com a superfície da amostra, uma série de radiações são emitidas tais como: elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios-X característicos, elétrons Auger, fótons,

[1]A Lei de Bragg foi derivada pelos físicos ingleses Sir W.H. Bragg e seu filho Sir W.L. Bragg, em 1913, para explicar porque as faces clivadas de cristais refletem feixes de raios X a certos ângulos de incidência. Como conseqüência da Lei pode-se determinar as distâncias interplanares dos cristais de um material, que é particular para aquele cristal.

etc. Estas radiações quando captadas corretamente irão fornecer informações características sobre a amostra (topografia da superfície, composição, cristalografia, etc.). Na microscopia eletrônica de varredura os sinais de maior interesse para a formação da imagem são os elétrons secundários e os retroespalhados. À medida que o feixe de elétrons primários vai varrendo a amostra estes sinais vão sofrendo modificações de acordo com as variações da superfície. Os elétrons secundários fornecem imagem de topografia da superfície da amostra e são os responsáveis pela obtenção das imagens de alta resolução (CHESCOE; GOODHEW, 1990).

A camada de óxido depositada foi observada em um microscópio eletrônico de varredura LEO1450 VP do DEMAR/EEL/USP, usando elétrons secundários.

4.4.3 Espectrometria de Energia Dispersiva (EDS)

O EDS é um acessório essencial no estudo de caracterização microscópica de materiais. Quando o feixe de elétrons incide sobre um material, os elétrons mais externos dos átomos e os íons constituintes são excitados, mudando de níveis energéticos. Ao retornarem para sua posição inicial, liberam a energia adquirida a qual é emitida em comprimento de onda no espectro de raios X. Um detector instalado na câmara de vácuo do MEV mede a energia associada a esse elétron. Como os elétrons de um determinado átomo possuem energias distintas, é possível, no ponto de incidência do feixe, determinar quais os elementos químicos estão presentes naquele local e assim identificar em instantes que material está sendo observado (JOY; ROMING JR; GOLDSTEIN, 1986).

A análise da composição elementar de cada fita metálica foi obtida em um

espectrômetro de dispersão de energia acoplado ao microscópio eletrônico de varredura LEO1450 VP do DEMAR/EEL/USP.

4.5 Confecção do eletrodo

A fitas metálicas foram cortadas em forma de placas com massa de aproximadamente 0,35 g e área de 1 cm^2, compatível com o tamanho do orifício aberto no eletrodo de vidro após a retirada do bulbo. Para fixação das placas metálicas foram testados dois adesivos: Brascoved® super e Araldite® / 10 minutos. O Adesivo Brascoved® apresentou maior facilidade de manuseio devido a sua embalagem possuir um bico que restringe a quantidade de produto aplicado. Na avaliação quanto ao tempo de cura, a Araldite® / 10 minutos apresentou melhor desempenho. Os resíduos do adesivo Brascoved® remanescentes no corpo de vidro do eletrodo após a retirada da placa de Nióbio, ficaram mais fortemente aderidos dificultando a limpeza do eletrodo e a troca da placa metálica. Assim, a escolha do adesivo Araldite® / 10 minutos se baseou no menor tempo de cura e facilidade de remoção dos resíduos, em relação ao Brascoved®.

Na confecção do eletrodo, a fixação da placa de Nióbio foi conduzida de maneira a não permitir a formação de bolhas de ar na cavidade interna e nem a obstrução da junção cerâmica que está localizada na parte inferior do eletrodo.

Cada placa foi fixada alternadamente ao corpo do EVC com cerca de 0,5 g de Araldite®. A Figura 10 mostra o eletrodo de Nióbio preparado.

Figura 10 - Eletrodo de Nióbio preparado

Uma vez preparado o eletrodo de Nióbio, alguns testes foram executados para verificação do seu desempenho. Neste sentido é que se fez o estudo descrito nos itens **4.6** e **4.7**.

4.6 Resposta potencial *vs* pH dos eletrodos

A resposta potencial *vs* pH ou resposta nernstiana indica a sensibilidade do eletrodo ao analito selecionado. Para os eletrodos seletivos ao íon H^+, quanto mais o coeficiente angular da reta potencial *vs* logaritmo da concentração se aproxima de 59,16 mV/pH a 298,15 K,

maior a sensibilidade do instrumento (BUCK; LINDNER, 1994).

Segundo Harris (2005) o comportamento nernstiano de um eletrodo deve ser verificado utilizando-se uma solução-tampão com pH próximo de 7 e pelo menos outras duas soluções-tampão padrões, sendo que uma delas na faixa ácida e a outra na faixa alcalina.

Para a determinação da resposta potencial *vs* pH dos eletrodos de Nióbio, foram confeccionadas soluções-tampão padrões de pH: 4,01; 6,86 e 9,18 conforme a metodologia descrita por Speight (2005).

As medidas de potencial dos eletrodos de Nióbio foram realizadas de acordo com a metodologia indicada por Harris (2005), assim os eletrodos foram mergulhados nas soluções-tampão padrões preparadas, tendo o potenciômetro ALPHALAB modelo PA 200 acoplado aos eletrodos como instrumento de leitura do valor do potencial. As respostas só foram consideradas após a estabilização dos valores do potencial. O experimento também foi executado com o uso de um eletrodo de vidro combinado ANALYSER modelo 2A13-GH em perfeitas condições de uso, que serviu como parâmetro para as medições com os eletrodos de Nióbio.

4.7 Titulações potenciométricas ácido-base

A volumetria é usada para a realização de análises quantitativas há mais de 200 anos. Sendo tradicionalmente considerada como um método primário de análise, é muito utilizada para validar outros métodos secundários. A incorporação do uso do eletrodo de pH aumenta a sensibilidade da técnica, sendo um experimento com um baixo índice de erros (TERRA; ROSSI, 2005).

Os procedimentos foram executados com o uso de uma bureta de vidro com capacidade para 25,00 mL. Os valores dos potenciais foram medidos com auxílio de um potenciômetro ALPHALAB modelo PA 200 com agitação constante da solução titulada. Estudou-se o comportamento dos eletrodos e suas respostas as variações de potencial na região do ponto de equivalência realizando várias titulações tradicionalmente conhecidas e amplamente utilizadas em laboratórios, inclusive didáticos. As titulações foram realizadas transferindo-se as alíquotas dos titulados para becher de 150 mL de forma alta, sendo adicionada água destilada até o volume final da solução atingir 100 mL. Todas as titulações foram acompanhadas por um eletrodo de vidro combinado ANALYSER modelo 2A13-GH em perfeitas condições de uso, servindo como parâmetro para as medições com os eletrodos de Nióbio.

4.7.1 Titulação NaOH 0,1 mol.L^{-1} *vs* HCl 0,1 mol.L^{-1} e vice-versa

O procedimento foi executado tendo o ácido como titulante. No experimento seguinte, a base era a solução titulante. Utilizou-se as mesmas soluções para ambos os casos para acompanhar as respostas dos eletrodos em situações em que as variações de potencial tinham caminhos opostos,ou seja no sentido mais negativo para o aumento do pH e mais positivo para a diminuição do pH do meio. A Equação **(23)** mostra a neutralização entre o HCl e o NaOH.

$$HCl_{(aq)} + NaOH_{(aq)} \rightarrow NaCl_{(aq)} + H_2O_{(l)} \qquad \textbf{(23)}$$

A alíquota medida para a solução titulada foi de 10,00 mL.

4.7.2 Titulação H_3PO_4 0,1 mol.L^{-1} *vs* NaOH 0,1 mol.L^{-1}

O H_3PO_4 se comporta como uma mistura de ácidos cuja relação entre as respectivas constantes de ionização é muito grande, resultando numa variação brusca de pH na proximidade do primeiro ponto de equivalência, uma variação menos pronunciada na segunda etapa e uma variação imperceptível na terceira etapa (VOGEL, 1992).

Os experimentos envolvendo um ácido poliprótico permitem verificar a eficiência dos eletrodos em uma reação de neutralização que ocorre em etapas. As etapas de ionização do ácido fosfórico e suas respectivas constantes de ionização são descritas nas Equações **(24)** a **(26)**.

$$H_3PO_{4\,(aq)} \rightarrow H_2PO_4^-{}_{(aq)} + H^+_{(aq)} \qquad K = 7{,}08\text{x}10^{-3} \qquad \textbf{(24)}$$

$$H_2PO_4^-{}_{(aq)} \rightarrow HPO_4^{2-}{}_{(aq)} + H^+_{(aq)} \qquad K = 6{,}16\text{x}10^{-8} \qquad \textbf{(25)}$$

$$HPO_4^{2-}{}_{(aq)} \rightarrow HPO_4^{3-}{}_{(aq)} + H^+_{(aq)} \qquad K = 4{,}36\text{x}10^{-13} \qquad \textbf{(26)}$$

A alíquota medida para a solução de H_3PO_4 foi de 5,00 mL.

4.7.3 Titulação $Na_2B_4O_7$ 0,05 mol.L^{-1} *vs* HCl 0,1 mol.L^{-1}

Para esta reação, utilizou-se uma solução de tetraborato de sódio que se hidroliza completamente em meio aquoso. A reação entre o sal e o ácido ocorre estequiometricamente e na região ácida (VOGEL, 1992). A reação é descrita pela Equação **(27)**.

$$Na_2B_4O_{7\,(aq)} + 2\,HCl_{(aq)} + 5\,H_2O_{(l)} \rightarrow 2\,NaCl_{(aq)} + 4\,H_3BO_{3\,(aq)} \qquad \textbf{(27)}$$

A alíquota medida para a solução de $Na_2B_4O_7$ foi de 10,00 mL.

4.7.4 Titulação vinagre *vs* NaOH 0,1 mol.L^{-1}

A acidez total expressa em ácido acético, é a acidez titulável que determina a quantidade das funções ácidas livres presentes no vinagre. Acidez total é a soma da acidez volátil e acidez fixa. O ácido acético é o principal ácido orgânico excretado no meio em fermentação (TORRES NETO et al., 2006). A legislação brasileira admite um mínimo de 4,0% e um máximo de 7,9% de acidez no vinagre (BRASIL, 1999)

O teor alcoólico em vinagre é determinado por volumetria. Mesmo com o uso da potenciometria, ainda assim a execução é muito fácil. A operação é muito utilizada em aulas experimentais no ensino técnico e nos cursos de graduação na área de química.

Para os experimentos foram utilizados os vinagres das seguintes marcas: Toscano (tinto) e Castelo (branco). As alíquotas de vinagre retiradas mediram 39,8947 g e 40,2991 g respectivamente. Em seguida foram transferidas para balões volumétricos de 250,00 mL. Foi retirado 10,00 mL das amostras diluídas para proceder às titulações. A concentração de NaOH utilizado foi 0,09832 mol.L^{-1}. A Equação **(28)** representa a reação entre o ácido acético e o NaOH

$$CH_3COOH_{(aq)} + 2\ NaOH_{(aq)} \rightarrow CH_3COONa_{(aq)} + H_2O_{(l)} \qquad \textbf{(28)}$$

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caracterização do Nióbio metálico

5.1.1 Difração por Raios X

A Figura 11 apresenta o difratograma do Nióbio metálico usado para a construção dos eletrodos.

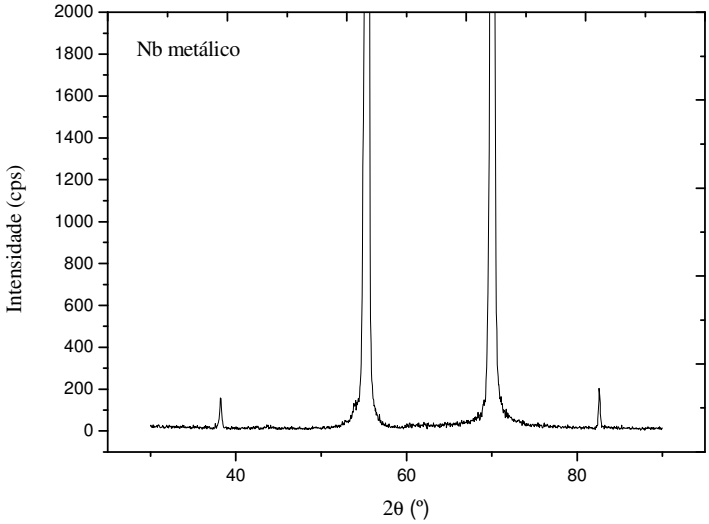


Figura 11 – Difratograma de raios X da fita de Nióbio metálico

Comparou-se o difratograma obtido com as fichas padrão JCPDS nº 89-5291 e 89-5158, que correspondem ao Nióbio metálico e ao Tântalo metálico, respectivamente. Observa-se a concordância das posições dos picos do difratograma do Nióbio utilizado na confecção do eletrodo. Percebe-se porém, uma intensidade maior do pico em 55º em relação ao pico em 38º, contrário ao registrado nas fichas cristalográficas, provavelmente devido aos difratogramas padrões serem estabelecidos em amostras pulverizadas, enquanto que no metal

em estudo foi analisado na forma de lâmina, assim o próprio posicionamento do metal sobre o suporte de amostra do aparelho pode ter interferido nas medidas de intensidade.

As fitas de Nióbio metálico anodizadas foram submetidas ao exame de difratometria de raios X para verificação da presença de material cristalino sobre a superfície do metal após a eletrodeposição.

A Figura 12 apresenta os difratogramas das amostras de metal/óxido eletrodepositado sob as tensões estudadas.

Analisando-se os difratogramas das fitas metálicas recobertas com óxido, eles não coincidem com as fichas cristalográficas para os vários óxidos de nióbio. Este fato pode ser devido à espessura muito fina do filme óxido gerado e a morfologia não cristalina do depósito oriundo de eletrodeposição em meio aquoso (KOSJUK; ODYNETS, 1997).

As distâncias interplanares (d) das fitas metálicas foram determinadas segundo a Lei de Bragg, representada pela Equação **(29)**.

$$\lambda = 2d \operatorname{sen} \theta \qquad \textbf{(29)}$$

Sendo: λ = 1,54178 Å (comprimento de onda dos raios X incidentes gerados pela fonte CuKα)

θ - ângulo de incidência dos raios X

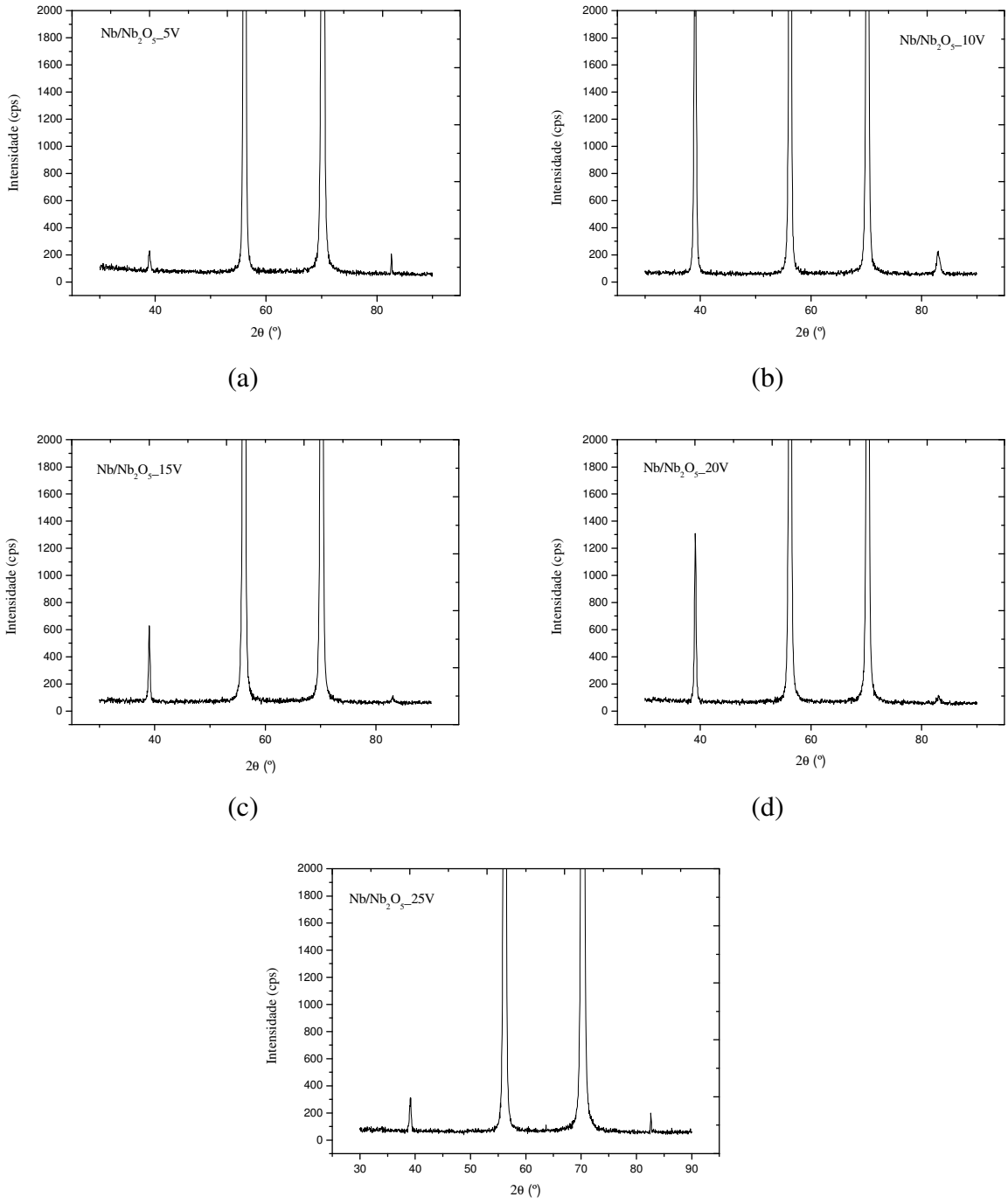


Figura 12 – Difratogramas de raios X das fitas metálicas recobertas com óxido sob tensão (a) 5 V, (b) 10 V, (c) 15 V , (d) 20V e (e) 25 V

As intensidades relativas (I_r) das fitas metálicas foram calculadas segundo a expressão descrita na Equação **(30)**.

$$I_r = \frac{I_{2\theta_i}}{I_{2\theta_0}} \qquad \textbf{(30)}$$

Sendo: $I_{2\theta_i}$ - valor da intensidade do pico no ângulo 2θ

- $I_{2\theta_0}$ - maior valor entre as intensidades dos picos

A Tabela 3 mostra as distâncias interplanares e as intensidades relativas das fitas metálicas.

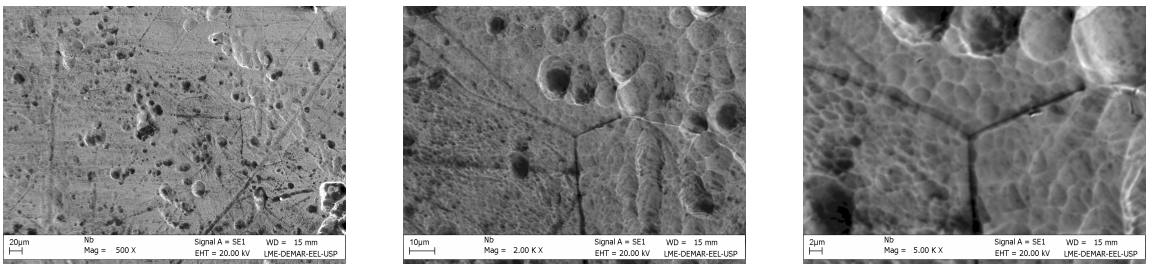
Tabela 3 – Distâncias interplanares e intensidades relativas das fitas metálicas

Nb metálico		Nb/Nb_2O_5 5 V		Nb/Nb_2O_5 10 V		Nb/Nb_2O_5 15 V		Nb/Nb_2O_5 20 V		Nb/Nb_2O_5 25 V		Padrão JCPDS	
d (Å)	I_r	d (Å)	I_r	d (Å)	I_r	d (Å)	I_r	d (Å)	I_r	d (Å)	I_r	d (Å)	I_r
2,33	0,5	2,31	1	2,31	35	2,31	1	2,31	9	2,30	2	2,33	100
1,66	100	1,64	100	1,64	100	1,64	100	1,64	100	1,64	100	1,65	20
1,35	47	1,34	80	1,34	64	1,34	80	1,34	44	1,34	80	1,34	42
1,17	1	1,17	1	1,16	2	1,16	1	1,16	0,3	1,17	1	1,16	13

As distâncias interplanares calculadas para a fita de Nióbio metálico e para as fitas anodizadas coincidem com as registradas na ficha Padrão JCPDS para o Nióbio. Sendo as distâncias interplanares uma característica particular do material, pode-se afirmar que o metal que compõe as fitas é Nióbio.

5.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectrometria de Energia Dispersiva

A Figura 13 mostra as micrografias da superfície da fita de Nióbio obtida com o Microscópio de Eletrônica Varredura com ampliações de 500, 2000 e 5000 vezes.

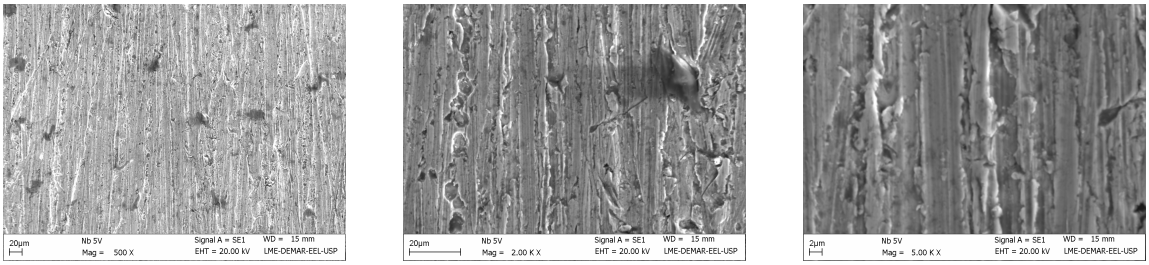


(a) (b) (c)

Figura 13 – Micrografias da fita de Nióbio metálico (a) 500x, (b) 2000x, (c) 5000x.

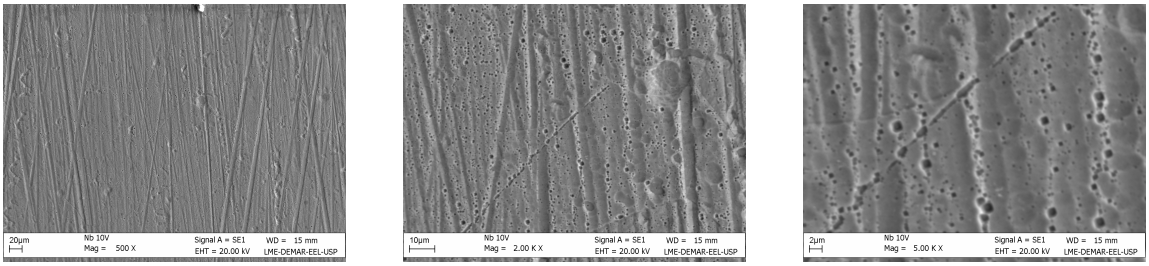
Observam-se ranhuras na superfície do metal, provavelmente causadas pela ação das lixas durante a limpeza mecânica da fita. Percebem-se grãos desordenados em toda a área de amostragem. A formação em Y é um defeito do metal originado no processo de usinagem.

As figuras 14 a 18 mostram as micrografias das fitas metálicas de Nióbio cujas superfícies foram recobertas pelo óxido eletrodepositado, ampliadas 500, 2000 e 5000 vezes.



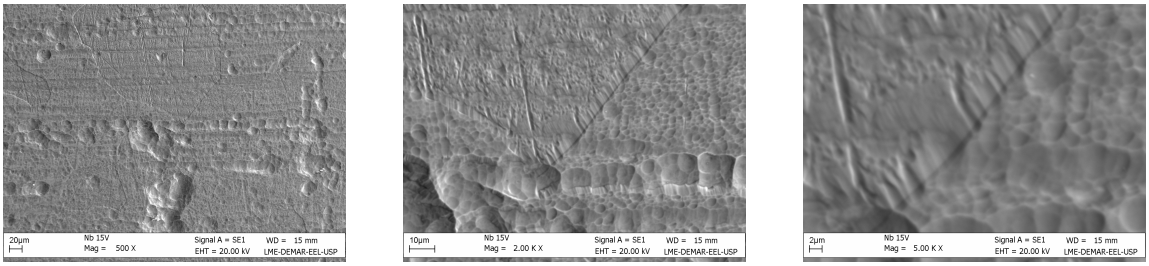
(a) (b) (c)

Figura 14 – Micrografias da fita de Nióbio recoberta com óxido a 5 V (a) 500x, (b) 2000x, (c) 5000x.



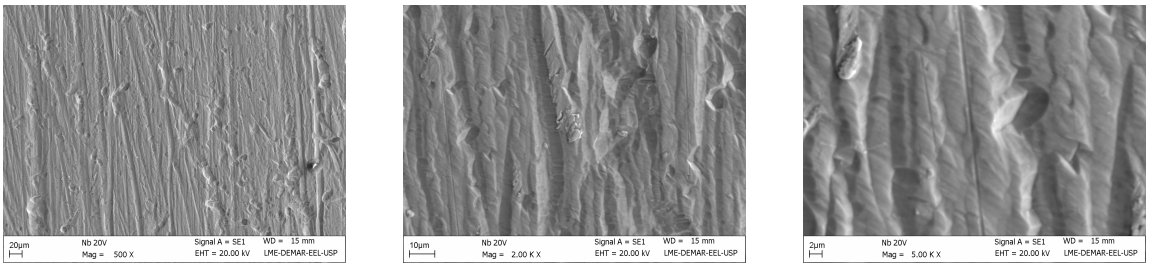
(a) (b) (c)

Figura 15 – Micrografias da fita de Nióbio recoberta com óxido a 10 V (a) 500x, (b) 2000x, (c) 5000x.



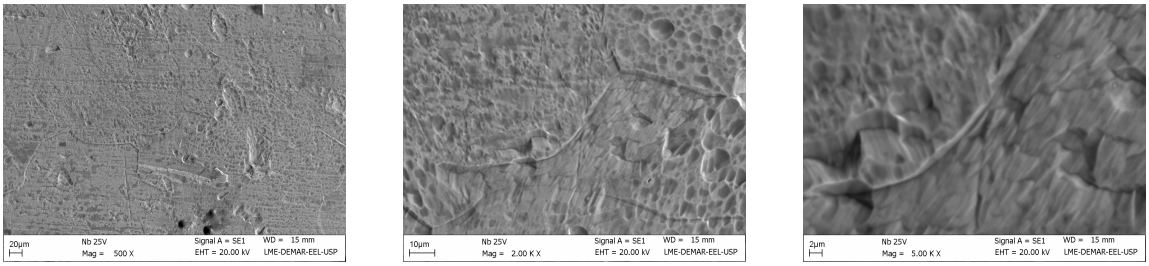
(a) (b) (c)

Figura 16 – Micrografias da fita de Nióbio recoberta com óxido a 15 V (a) 500x, (b) 2000x, (c) 5000x.



(a) (b) (c)

Figura 17 – Micrografias da fita de Nióbio recoberta com óxido a 20 V (a) 500x, (b) 2000x, (c) 5000x.



(a) (b) (c)

Figura 18 – Micrografias da fita de Nióbio recoberta com óxido a 25 V (a) 500x, (b) 2000x, (c) 5000x.

A imagem da fita eletrolizada a 5 V revela uma modificação da morfologia da superfície da fita metálica. O filme aderido sobre os grãos forma um depósito alinhado longitudinalmente orientado no sentido do processo de lixamento. As micrografias das fitas eletrolizadas a 10, 15, 20 e 25 V apresentam um depósito mais espesso com o aumento da tensão aplicada.

A composição da fita de Nióbio foi revelada com auxílio do EDS. A Tabela 4 mostra a composição atômica da superfície das fitas de Nióbio utilizadas para a confecção dos eletrodos.

Tabela 4 – Composição das fitas metálicas

fita	Elemento	
	Nb	O
Nb metálico	100 %	-
Nb/Nb_2O_5_5 V	77,15 %	22,85 %
Nb/Nb_2O_5_10 V	78,48 %	21,52 %
Nb/Nb_2O_5_15 V	74,23 %	25,77 %
Nb/Nb_2O_5_20 V	71,01 %	28,99 %
Nb/Nb_2O_5_25 V	67,89 %	32,11 %

Os resultados mostram que a fita utilizada no experimento é de Nióbio metálico de alta pureza. A composição das superfícies das fitas anodizadas mostra o aumento da quantidade de oxigênio à medida que aumenta a tensão aplicada ao metal. Este aumento deve estar relacionado à espessura da camada de óxido, que aumenta com a tensão aplicada (BIAGGIO; BOCCHIA; ROCHA-FILHO, 1997), o que vem a confirmar o observado nas micrografias.

Adotou-se nos experimentos executados a seguinte nomenclatura para os eletrodos confeccionados: com Nióbio chamou-se *Nb metálico* e para os eletrolizados chamou-se Nb/Nb_2O_5.

5.2 Resposta nernstiana dos eletrodos

A resposta nernstiana do eletrodo de Nióbio foi determinada pela relação entre o pH da solução, medido pelo eletrodo de Nióbio e o respectivo potencial lido pelo eletrodo. Como parâmetro as medidas foram acompanhadas de um eletrodo de vidro combinado em perfeitas condições de uso. As Figuras 19 a 25 exibem os gráficos potencial *vs* pH com as respectivas barras de erro para um intervalo de confiança de 95%, nos quais pode-se observar as inclinações obtidas pelo eletrodo de vidro combinado e pelos eletrodos de Nióbio (metálico e eletrolizados).

A resposta do eletrodo de vidro combinado é menor do que o esperado pela inclinação de Nernst (teórica) devido ao valor do potencial de junção do eletrodo não ser definido, o que redunda em um pequeno desvio em relação ao valor teórico (HARRIS, 2005).

As respostas nernstianas mostram que o eletrodo metálico e o par metal/óxido anodizado a 5 V apresentam maior sensibilidade às variações de pH, mesmo ainda longe da resposta ideal.

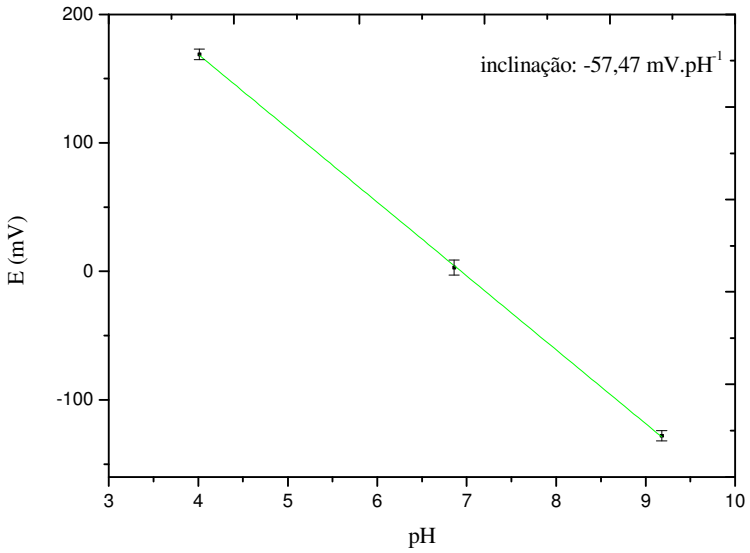


Figura 19 – Resposta nernstiana do eletrodo EVC

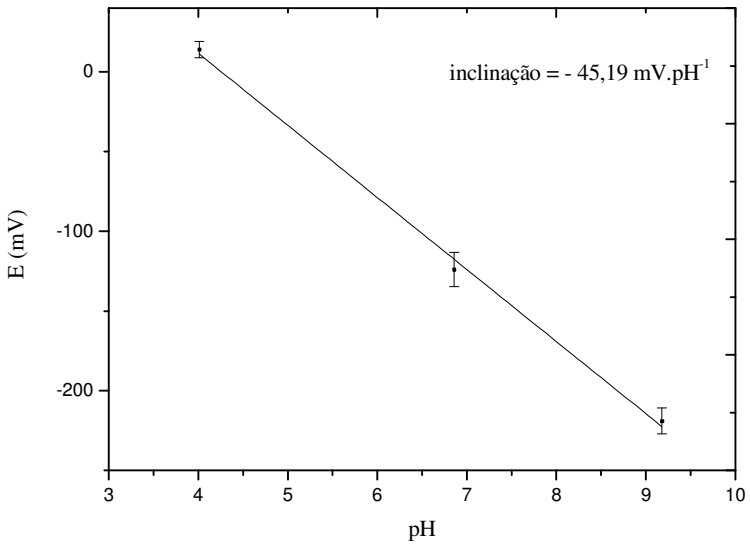


Figura 20 – Resposta nernstiana do Nb metálico

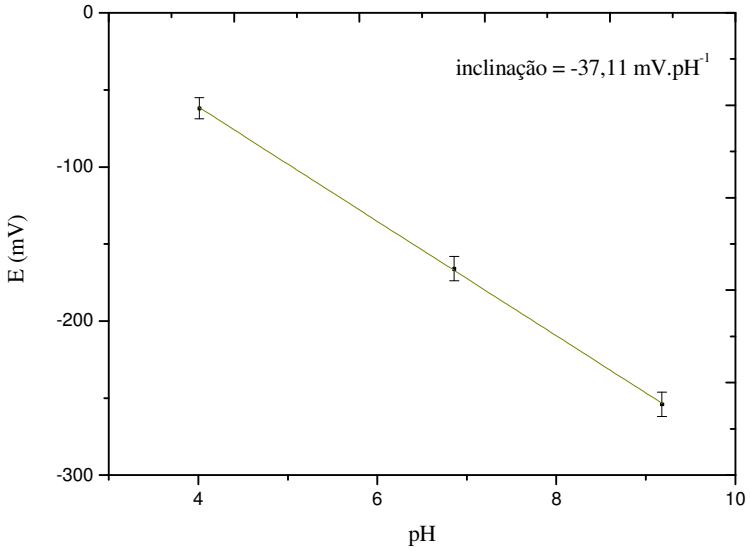


Figura 21 – Resposta nernstiana do eletrodo Nb/Nb_2O_5_5 V

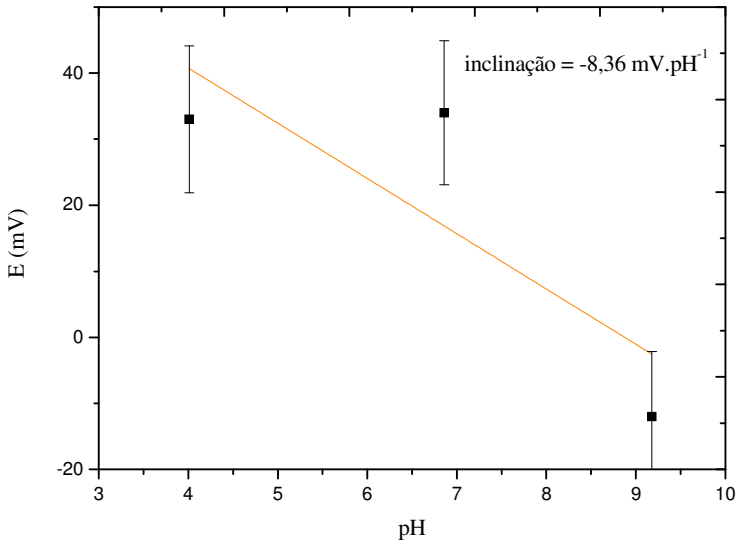


Figura 22 – Resposta nernstiana do eletrodo Nb/Nb_2O_5_10 V

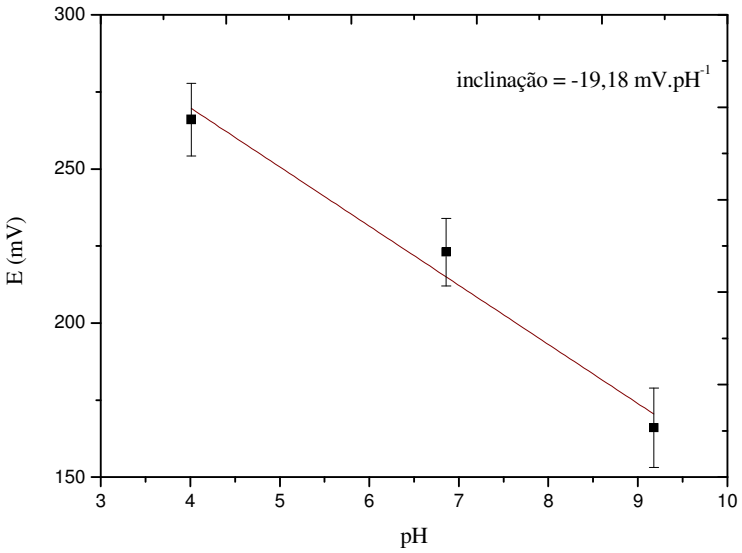


Figura 23 – Resposta nernstiana do eletrodo Nb/Nb_2O_5_15 V

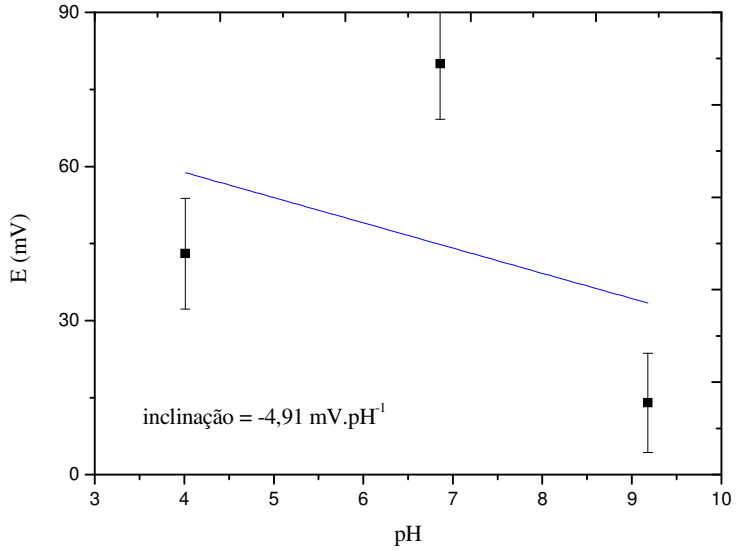


Figura 24 – Resposta nernstiana do eletrodo Nb/Nb_2O_5_20 V

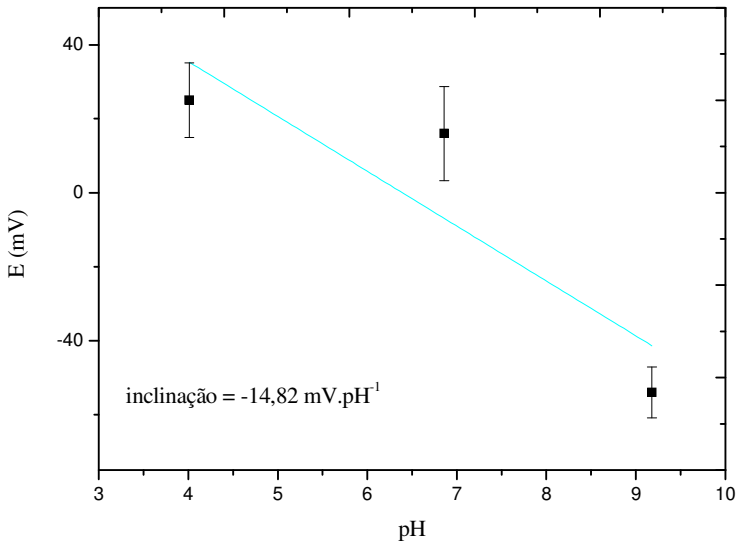


Figura 25 – Resposta nernstiana do eletrodo Nb/Nb_2O_5_25 V

Os resultados das inclinações não são promissores para a utilização dos eletrodos de Nióbio em potenciometria direta, ou seja, para determinações de pH, mas as diferenças de potenciais medidos abrem a possibilidade do uso como indicador em titulações potenciométricas.

A boa sensibilidade do eletrodo à espécie não necessariamente indica que o eletrodo seja idealmente seletivo, uma vez que íons interferentes podem também apresentar resposta nernstiana ou prejudicar o desempenho do eletrodo (BUCK; LINDNER, 1994).

5.3 Titulação potenciométrica ácido-base

O comportamento dos eletrodos propostos frente a variações bruscas da concentração do íon H^+, tais como as que ocorrem na região do volume de equivalência de reações ácido base, foi verificado em titulações potenciométricas envolvendo inicialmente ácidos e bases fortes. As Figuras 26 a 31 mostram os perfis das curvas NaOH *vs* HCl e HCl *vs* NaOH, tendo o eletrodo de Nióbio como indicador e o EVC como padrão.

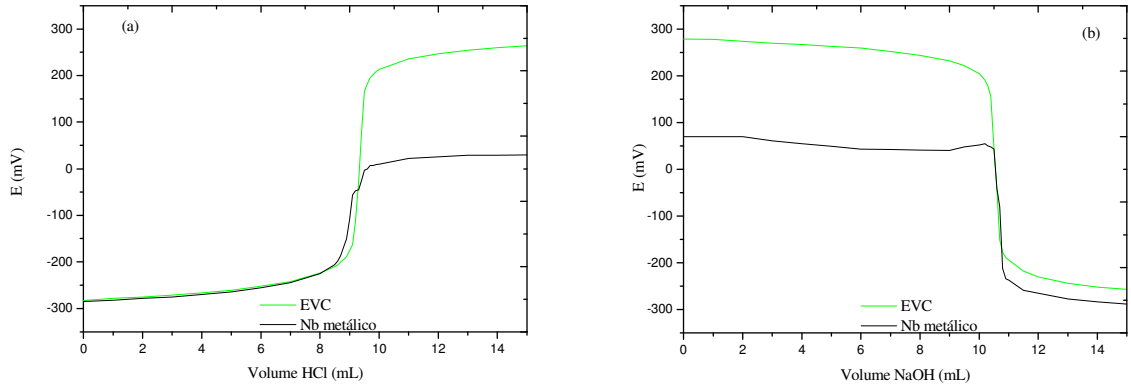


Figura 26 – Curvas potenciométricas da reação (a) NaOH *vs* HCl e (b) HCl *vs* NaOH, tendo o EVC como padrão e o eletrodo Nb metálico como indicador

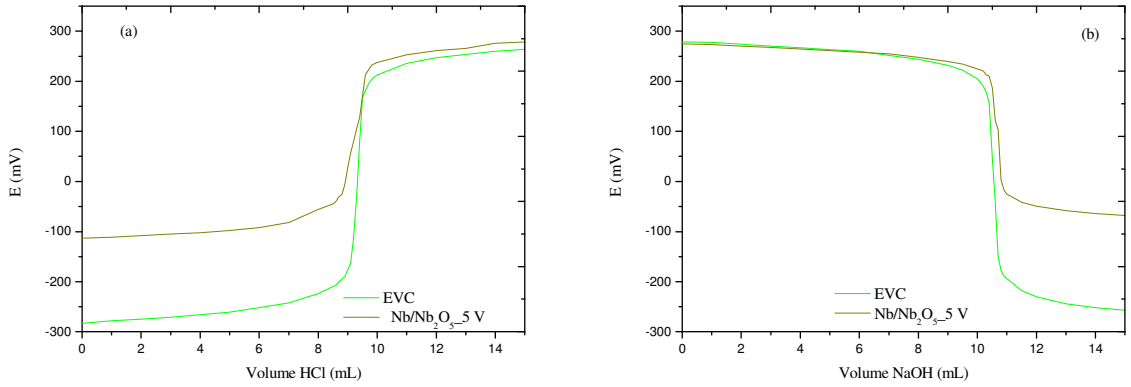


Figura 27– Curvas potenciométricas da reação (a) NaOH *vs* HCl e (b) HCl *vs* NaOH, tendo o EVC como padrão e o eletrodo Nb/Nb_2O_5_5 V como indicador

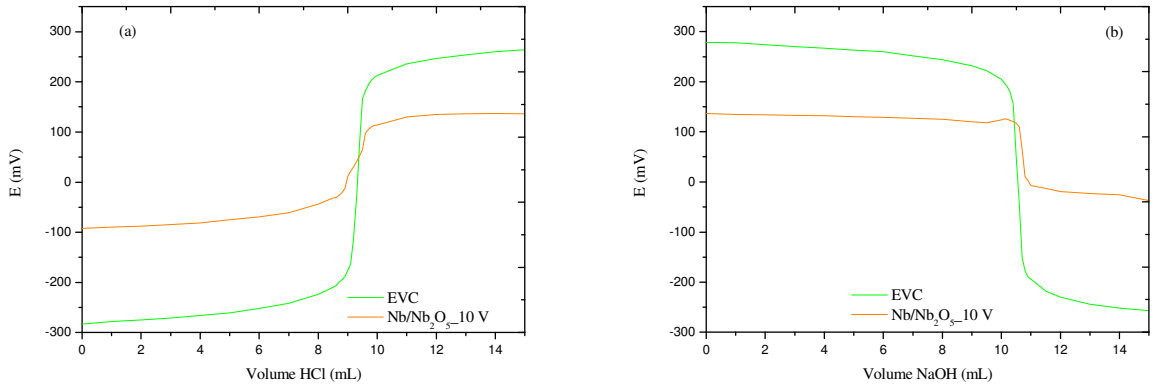


Figura 28– Curvas potenciométricas da reação (a) NaOH *vs* HCl e (b) HCl *vs* NaOH, tendo o EVC como padrão e o eletrodo Nb/Nb_2O_5_10 V como indicador

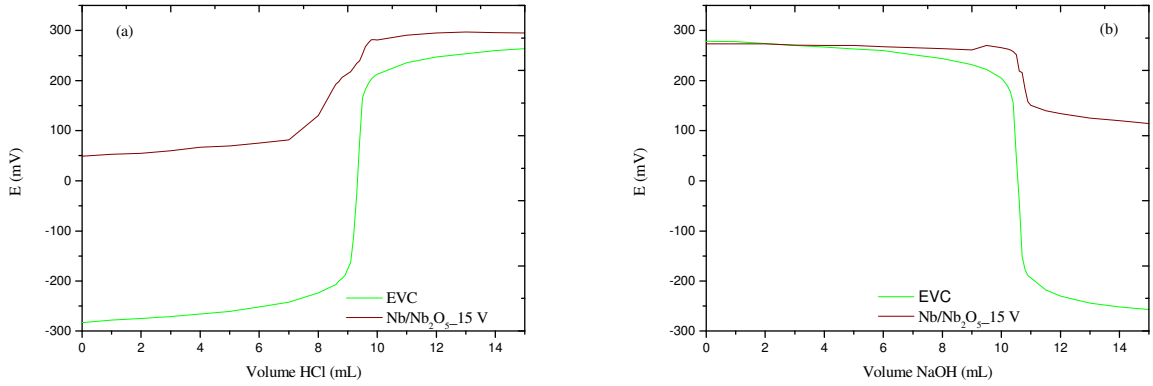


Figura 29– Curvas potenciométricas da reação (a) NaOH *vs* HCl e (b) HCl *vs* NaOH, tendo o EVC como padrão e o eletrodo Nb/Nb_2O_5_15 V como indicador

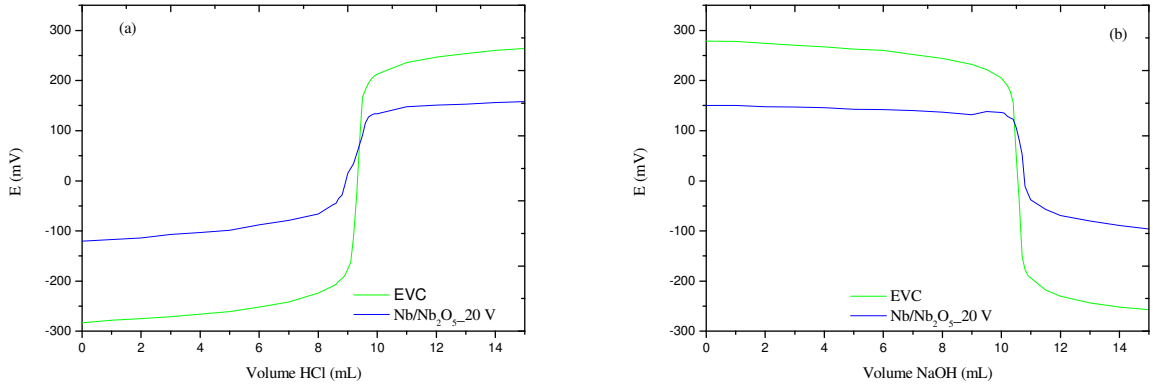


Figura 30– Curvas potenciométricas da reação (a) NaOH *vs* HCl e (b) HCl *vs* NaOH, tendo o EVC como padrão e o eletrodo Nb/Nb_2O_5_20 V como indicador

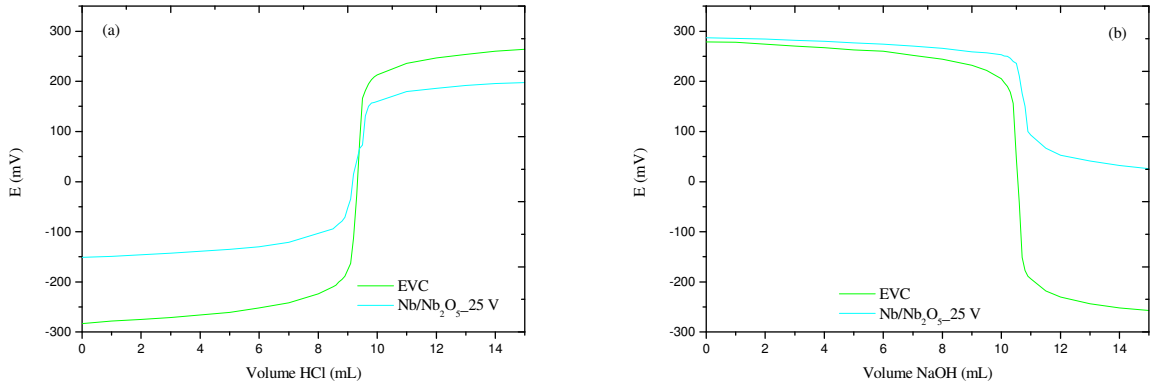


Figura 31– Curvas potenciométricas da reação (a) NaOH *vs* HCl e (b) HCl *vs* NaOH, tendo o EVC como padrão e o eletrodo Nb/Nb_2O_5_25 V como indicador

Os experimentos demonstram que os eletrodos confeccionados com o par metal/óxido anodizados a 10 V e 15 V não responderam bem as variações de potencial. Os demais eletrodos mostram-se promissores como indicadores ácido-base.

As Figuras 32 a 37 mostram os perfis das curvas de titulação potenciométrica entre o H_3PO_4 e o NaOH.

Os eletrodos confeccionados apresentam boa sensibilidade às variações de pH correspondentes a reação de neutralização entre o NaOH e as espécies ácidas provenientes da 1ª e 2ª ionizações do H_3PO_4, exceto os preparados sob tensão 10 V e 15 V. Os eletrodos de Nióbio não foram sensíveis a variação de potencial relativo a reação envolvendo a espécie ácida da 3ª ionização do H_3PO_4, mas o próprio EVC não foi sensível o suficiente para responder à variação.

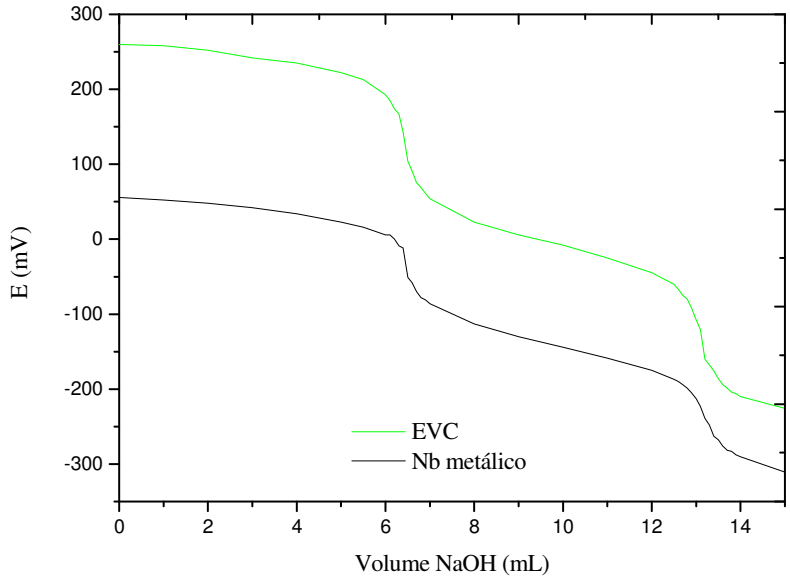


Figura 32– Curvas potenciométricas da reação H_3PO_4 *vs* NaOH, tendo o EVC como padrão e o eletrodo Nb metálico como indicador

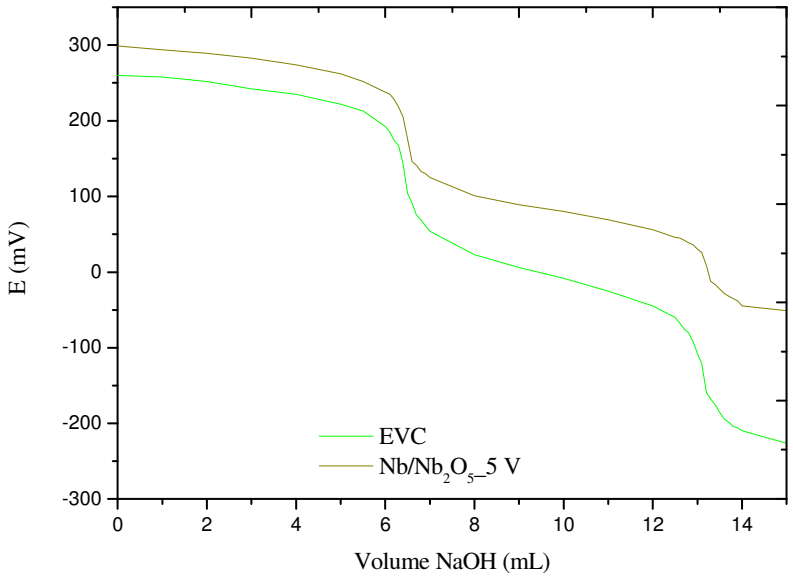


Figura 33– Curvas potenciométricas da reação H_3PO_4 *vs* NaOH, tendo o EVC como padrão e o eletrodo Nb/Nb_2O_5_5 V como indicador

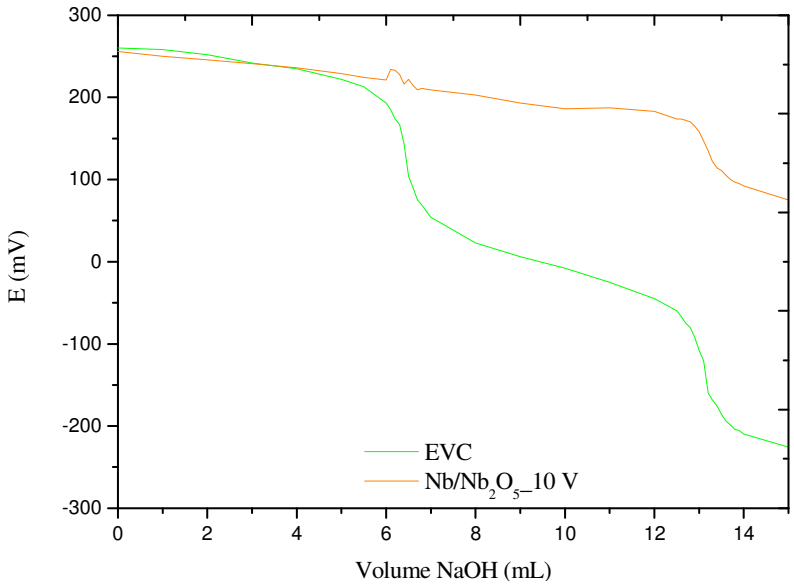


Figura 34– Curvas potenciométricas da reação H_3PO_4 *vs* NaOH, tendo o EVC como padrão e o eletrodo Nb/Nb_2O_5_10 V como indicador

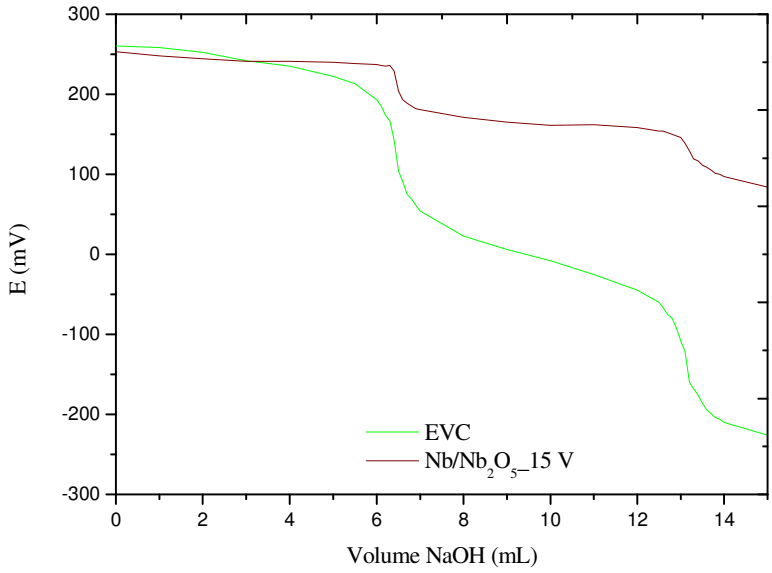


Figura 35– Curvas potenciométricas da reação H_3PO_4 *vs* NaOH, tendo o EVC como padrão e o eletrodo Nb/Nb_2O_5_15 V como indicador

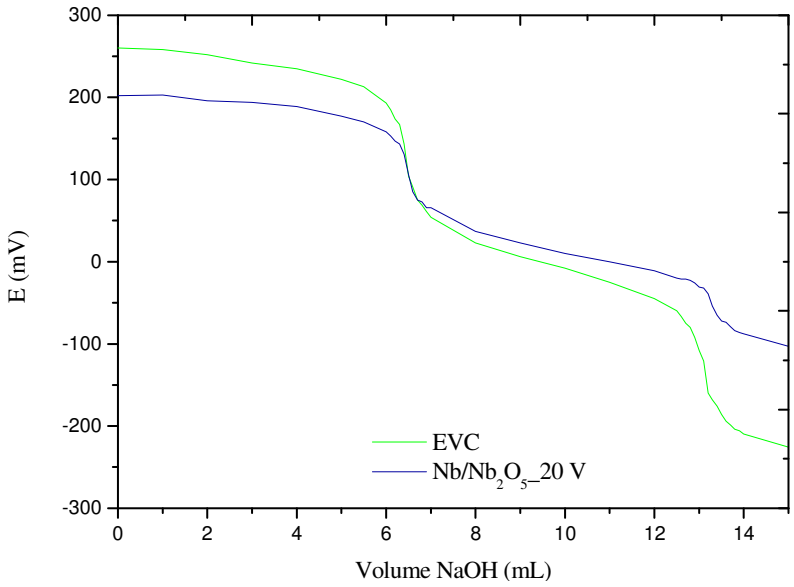


Figura 36– Curvas potenciométricas da reação H_3PO_4 *vs* NaOH, tendo o EVC como padrão e o eletrodo Nb/Nb_2O_5_20 V como indicador

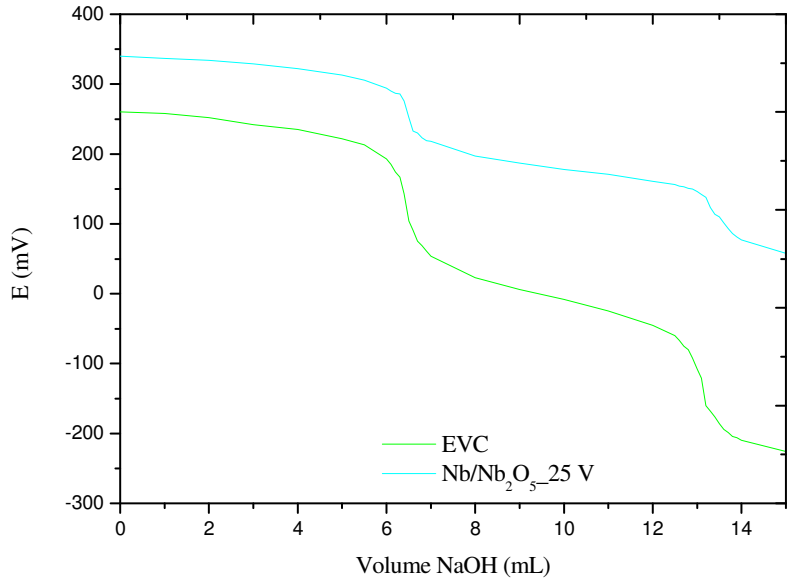


Figura 37– Curvas potenciométricas da reação H_3PO_4 *vs* NaOH, tendo o EVC como padrão e o eletrodo Nb/Nb_2O_5_25 V como indicador

As Figuras 38 a 43 mostram os perfis das curvas de titulação potenciométrica entre o $Na_2B_4O_7$ e o HCl.

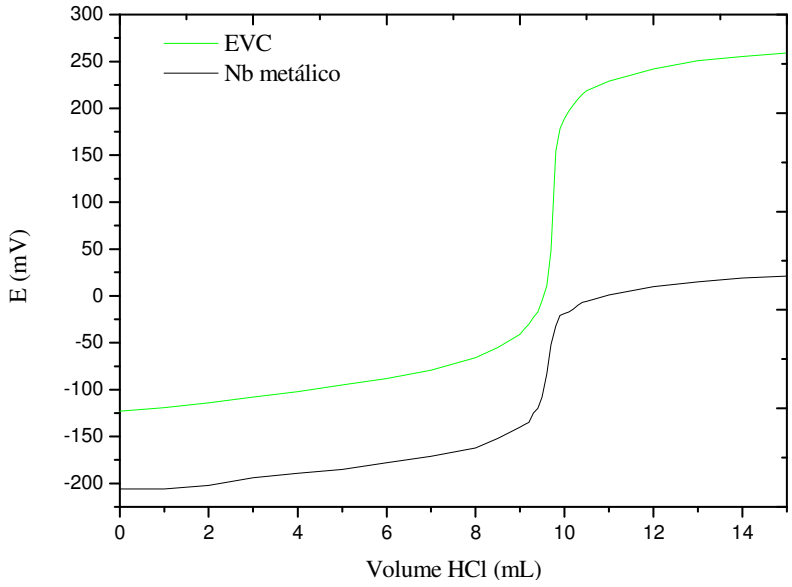


Figura 38 – Curvas potenciométricas da reação $Na_2B_4O_7$ *vs* HCl, tendo EVC como padrão e o eletrodo Nb metálico como indicador

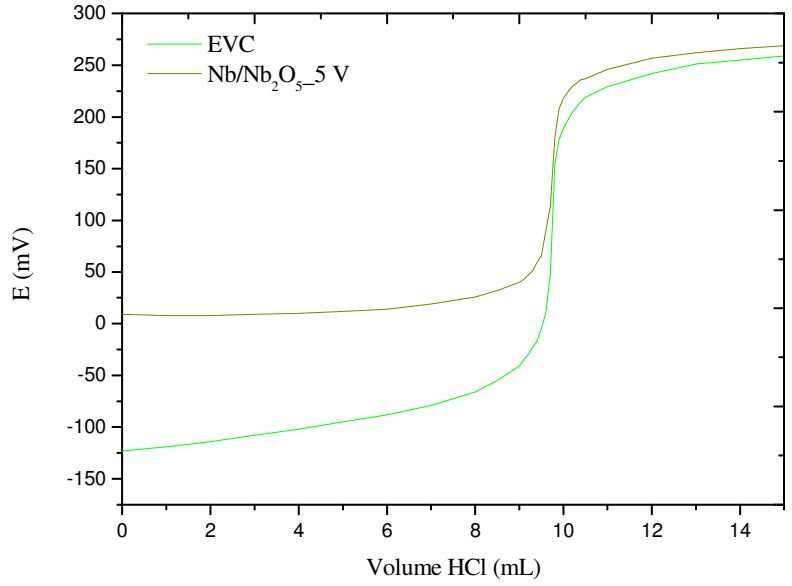


Figura 39 – Curvas potenciométricas da reação $Na_2B_4O_7$ *vs* HCl, tendo EVC como padrão e o eletrodo Nb/Nb_2O_5_5 V como indicador

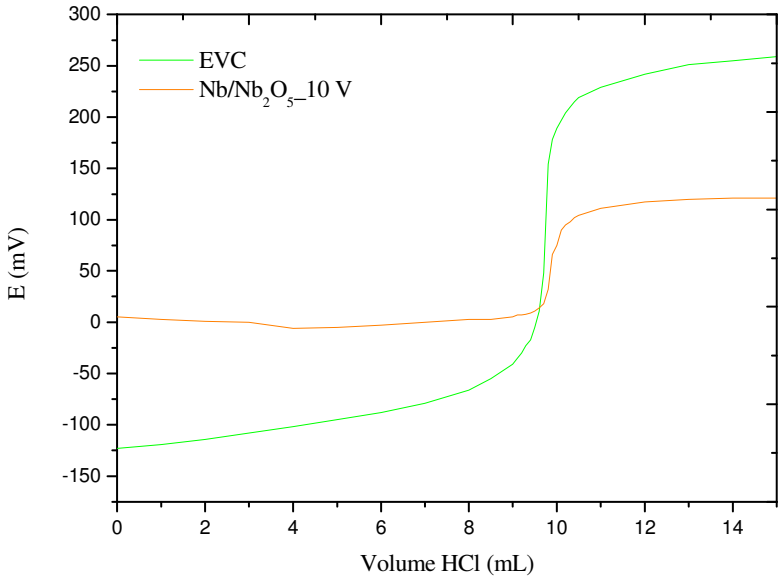


Figura 40 – Curvas potenciométricas da reação $Na_2B_4O_7$ *vs* HCl, tendo EVC como padrão e o eletrodo Nb/Nb_2O_5_10 V como indicador

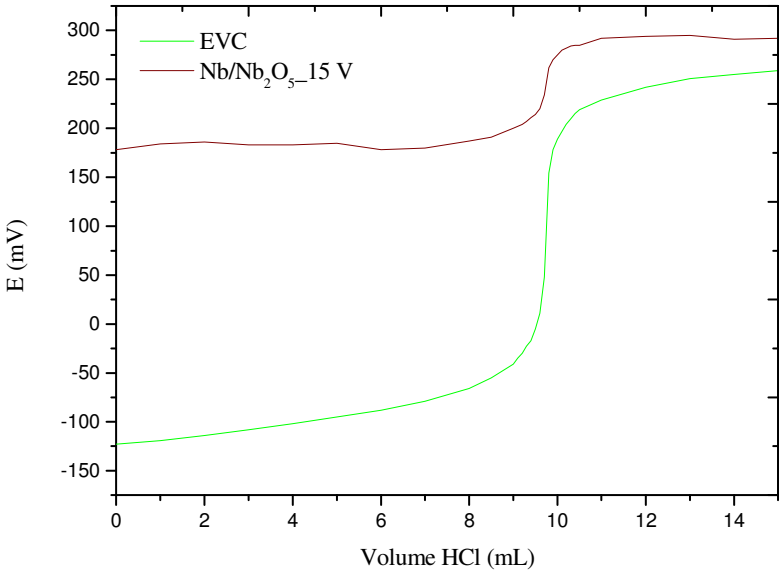


Figura 41 – Curvas potenciométricas da reação $Na_2B_4O_7$ *vs* HCl, tendo EVC como padrão e o eletrodo Nb/Nb_2O_5_15 V como indicador

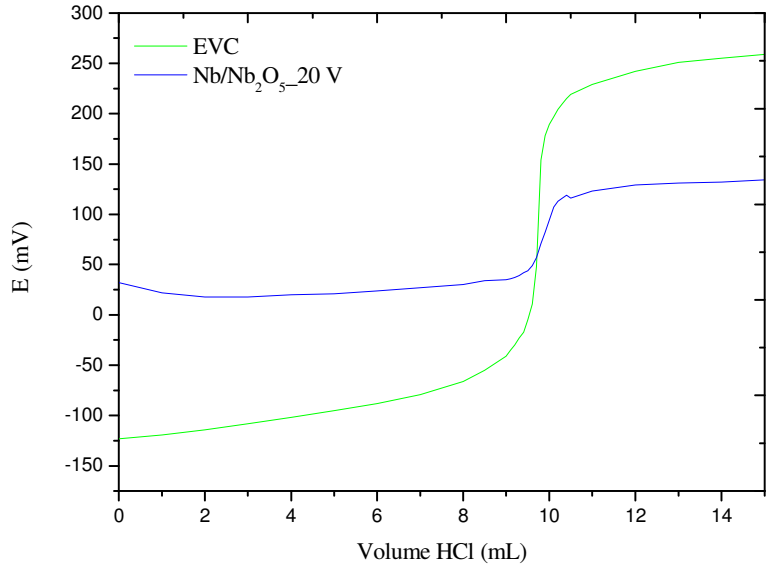


Figura 42 – Curvas potenciométricas da reação $Na_2B_4O_7$ *vs* HCl, tendo EVC como padrão e o eletrodo Nb/Nb_2O_5_20 V como indicador

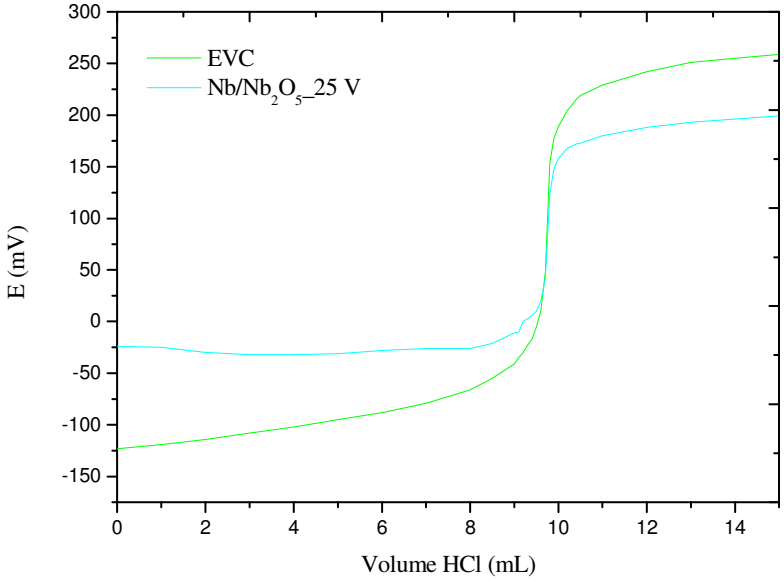


Figura 43 – Curvas potenciométricas da reação $Na_2B_4O_7$ *vs* HCl, tendo EVC como padrão e o eletrodo Nb/Nb_2O_5_25 V como indicador

Os gráficos mostram boa sensibilidade dos eletrodos de Nióbio às variações de

potencial da reação $Na_2B_4O_7$ *vs* HCl.

De maneira geral, os eletrodos propostos respondem satisfatoriamente quando utilizados nas titulações potenciométricas estudadas. Destaca-se o desempenho do eletrodo metálico na reação HCl *vs* NaOH, apresentando maior magnitude da curva, dessa forma mostrando boa sensibilidade quando a base é a titulante. Assim, escolheu-se o eletrodo Nb metálico como indicador para o estudo da determinação do teor de acidez em vinagres.

5.4 Determinação do teor de acidez do vinagre

A Tabela 5 mostra os resultados obtidos nas titulações executadas com os eletrodos EVC e Nb metálico com o vinagre de vinho Toscano (tinto) e as respectivas médias dos volumes ($\overline{V}$).

Tabela 5 – Resultados das titulações executadas com os eletrodos EVC e Nb metálico com o vinagre de vinho Toscano (tinto)

Eletrodo	V_{NaOH} (mL)	V_{NaOH} (mL)	V_{NaOH} (mL)	$\overline{V}_{NaOH}$ (mL)
EVC	12,87	12,67	12,64	12,73±0,25
Nb metálico	12,59	12,64	12,71	12,65±0,12

A Tabela 6 mostra os resultados experimentais para as alíquotas do vinagre de vinho Castelo (branco).

Tabela 6 – Resultados das titulações executadas com os eletrodos EVC e Nb metálico com o vinagre de vinho Castelo (branco)

Eletrodo	V_{NaOH} (mL)	V_{NaOH} (mL)	V_{NaOH} (mL)	$\overline{V}_{NaOH}$ (mL)
EVC	11,64	11,67	11,65	11,65±0,03
Nb metálico	11,67	11,65	11,75	11,69±0,10

Para a análise estatística dos resultados foi estabelecido *a priori* um nível de confiança de 95%.

A Equação **(31)** mostra a expressão para a determinação dos erros entre os experimentos (SPIEGEL, 1992).

$$\text{erro} = z.\frac{\sigma}{\sqrt{N-1}} \qquad \textbf{(31)}$$

Sendo: z = 1,96 (valor para o intervalo de confiança).

σ - desvio padrão.

N – quantidade de experimentos.

Os valores máximos e mínimos forma calculados a partir do erro considerado para um nível de confiança de 95%, segundo as expressões apresentadas nas Equações **(32)** e **(33)**.

$$V_{máx} = \overline{V} + \text{erro} \qquad \textbf{(32)}$$

$$V_{min} = \overline{V} - \text{erro} \qquad \textbf{(33)}$$

Sendo: $V_{máx}$ - o volume máximo dentro do intervalo de confiança estabelecido.

V_{min} - o volume mínimo dentro do intervalo de confiança estabelecido.

Os volumes médios de equivalência determinados pelo EVC e pelo eletrodo de Nb metálico para as alíquotas das amostras dos vinagres foram concordantes e estatisticamente equivalentes para o intervalo de confiança estabelecido.

Os teores de acidez dos vinagres analisados foram calculados pela expressão mostrada na Equação **(34)**.

$$\text{teor de acidez} = \frac{\overline{V} \cdot M_{NaOH} \cdot V_{diluição} \cdot MM_{ácido\ acético}}{m_{vinagre} \cdot V_{alíquota}} \cdot 100 \qquad \textbf{(34)}$$

Sendo: M_{NaOH} – concentração de NaOH, em $mol.L^{-1}$.

$V_{diluição}$ – volume de diluição da massa de vinagre.

$MM_{ácido\ acético}$ – massa molar do ácido acético.

$M_{vinagre}$ – massa de vinagre.

$V_{alíquota}$ – volume da alíquota de vinagre utilizada na titulação.

A Tabela 7 apresenta os teores de acidez nominais descritos nos rótulos das embalagens dos vinagres e os teores calculados com os valores médios dos volumes obtidos nas titulações.

Tabela 7 – Teores nominais e calculados de acidez dos vinagres analisados

Eletrodo	nominal	EVC	Nb metálico
Toscano (tinto)	4,0 %	4,63 %	4,66 %
Castelo (branco)	4,0 %	4,30 %	4,32 %

Os resultados mostram que os valores nominais de acidez dos vinagres analisados estão abaixo dos calculados a partir dos volumes médios obtidos com o EVC e com o eletrodo Nb metálico. Esta diferença pode ser devido ao rótulo das embalagens expressar um valor aproximado da acidez, visto que o teor de ácido acético no vinagre pode variar em função das variantes inerentes ao processo de produção, distribuição e estocagem.

Os teores calculados indicam que o eletrodo Nb metálico pode substituir o EVC em titulações potenciométricas para a determinação dos teores de acidez de vinagres de vinho tinto e branco.

Os eletrodos de Nióbio apresentam maior facilidade de manuseio em relação ao EVC, já que a substituição do bulbo de vidro pela placa metálica diminui o risco de quebra da extremidade do eletrodo e aumenta a sua durabilidade. Ao contrário do eletrodo de vidro combinado, que deve permanecer com a membrana de vidro hidratada enquanto está fora de uso, o eletrodo de Nióbio não precisa ficar estocado em solução aquosa.

6 CONCLUSÕES

O desenvolvimento deste trabalho permitiu chegar a algumas conclusões a respeito do uso do eletrodo de Nióbio como sensor potenciométrico:

- Eletrodos de vidro combinado cujos bulbos estejam danificados podem ser reaproveitados como eletrodos de Nióbio.

- Os eletrodos de Nióbio propostos não apresentam boa sensibilidade para o uso na potenciometria direta.

- A utilização dos eletrodos de Nióbio para titulações potenciométricas ácido-base é recomendada para o eletrodo Nb metálico e para os eletrodos Nb/Nb_2O_5 cujas deposições do óxido foram obtidas sob as tensões de 5 V, 20 V e 25 V. Para os eletrodos Nb/Nb_2O_5_10 V e Nb/Nb_2O_5_15 V as análises de Raios X, MEV e EDS realizadas não foram conclusivas para justificar os desempenhos ruins nas titulações potenciométricas.

- Os volumes equivalentes determinados com o eletrodo Nb metálico nas titulações potenciométricas de vinagre com NaOH, principalmente quando comparados aos determinados pelo EVC, demonstram que o eletrodo de Nióbio pode substituir o eletrodo de vidro combinado nesta técnica.

- O custo de confecção do eletrodo de Nióbio é de aproximadamente R$ 0,40, levando-se em conta apenas o preço do metal e do adesivo, pois o corpo de vidro é proveniente de eletrodo danificado que está sendo reutilizado. Um EVC novo custa, em média, R$ 200,00.

- O eletrodo de Nióbio pode ser utilizado em cursos de graduação em Química,

Engenharia Química ou outros cursos correlatos cuja disciplina Análise Instrumental faça parte do currículo, em substituição ao eletrodo de vidro combinado em titulações potenciométricas, com a vantagem de reutilizar um eletrodo de vidro combinado danificado, cujo material seria descartado.

- O eletrodo de Nióbio não precisa ficar estocado em solução aquosa, ao contrário do eletrodo de vidro combinado que deve permanecer com a membrana de vidro hidratada enquanto fora de uso (ANALION APARELHOS E SENSORES, 2007).

A maior resistência mecânica da placa de Nióbio em relação ao bulbo de vidro, confere ao eletrodo de Nióbio maior facilidade de manuseio e menor risco de quebra da extremidade do eletrodo e conseqüentemente aumenta a sua durabilidade.

REFERÊNCIAS

AL-KARAFI, F. M.; BADAWY, W. A. Phosphoric acid passivated niobium and tantalum. EIS – comparative study. **Electrochimica Acta**, v. 40, n. 16, p. 2623-2626, 1995.

AL-KHARAFI, F. M.; BADAWY, W. A. Eletrochemical behaviour of vanadium in aqueous solutions of different pH. **Electrochimica Acta**, v. 42, n. 4, p. 579-586, 1997.

ALVES, N. P.; TOKORO, R. **Estudo e desenvolvimento de eletrodos de Nb/Nb_2O_5 visando aplicações em determinações de pH**. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE ELETROQUÍMICA E ELETROANALÍTICA, 12, 2002, Gramado.

ANALION APARELHOS E SENSORES. **Manual de instruções para eletrodos de Vidro**. Disponível em: <http://www.analion.com.br/faq.htm>. Acesso em 05 jun. 2007.

ATKINS, P. **Físico-química**, 8. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2006. 427 p.**,** v. 2

ATTIA, A. A. The use of the $Nb\text{-}Nb_2O_5$ as an oxide ion indicator electrode in fused salts. **Electroquimica Acta**, v. 47, n. 8, p. 1241-1248, 2002.

BARAKA A., ABDEL-ROHMAN, A.I.; EL-TAHER, E. A. The use of Ta/Ta_2O_5 electrode as an indicator electrode in potentiometric acid-base titrations in fused KNO_3. **Materials Chemistry and Physics**, n. 9, p. 447-456, 1983.

BIAGGIO, S. R.; BOCCHIA, N.; ROCHA-FILHO, R. C. Electrochemical characterization of thin passive films on Nb electrodes in H_3PO_4 solutions. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 8, n. 6, p. 615-620, 1997.

BLOOR, L. J.; MALCOLME-LAWES, D. J. An electrochemical preparation of palladium oxide pH sensors **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 278, n. 1-2, p. 161-173, 1990.

BRASIL. Secretaria de Defesa Agropecuária. Manual operacional de bebidas e vinagres. **Instrução Normativa** n. 36, 14 de outubro 1999.

BUCK, R. P.; LINDNER, E. Recommendations for nomenclature of ion-seletive electrodes -

IUPAC Recommendations 1994. **Pure and Applied Chemistry**, v. 66, n. 12, p. 2527 – 2536, 1994.

BUGNOLLI, A. L.; LASSO, P. R. O.; RABELLO, L. M.**: Cuidados básicos com peagômetros**. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. 1997. Recomendação Técnica n. 6.

CASTELLAN, G. W. **Físico-química**. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1983. 929 p., v. 1-2.

CAVIGLIASSO, G. E; ESPLANDIU, M. J.; MACAGNO, V. A. Infuence of the forming electrolyte on the electrical properties of tantalum and niobium oxide films: an EIS comparative study. **Journal of Applied Electrochemistry**, 28, p. 1213-1219, 1998.

CBMM (Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração). **História do nióbi**o, 2008a. Disponível em: http://www.cbmm.com.br/portug/sources/niobium/f_niobi.htm. Acesso em: 20 jun. 2008.

CBMM (Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração). **Nióbio: usos e usuários**, 2008b. Disponível em:

<http://www.cbmm.com.br/portug/sources/techlib/science_techno/table_content/sub_3/f_sub3.htm>. Acesso em: 20 jun. 2008.

CHESCOE, D.; GOODHEW, P. J. **The operation of transmission and scanning electron microscopes**. New York: Oxford University, 1990. 86 p.

CHOI, J; LIM, J. H.; LEE, S. C.; CHANG, J. H.; KIM, K. J., CHO, M. A. Porous niobium oxide films prepared by anodization in HF/HNO_3**.** **Electrochimica Acta**, v. 51, n. 25, p. 5502-5507, 2006.

CHUNG, D. D. L.; DeHAVE, P. W.; ARNOLD, D.; GHOSH, D. **X-Ray diffraction at elevated temperatures**. New York: VCH, 1993. 268 p.

D'ALKAINE, C. V.; SOUZA, L. M. M.; NART, F. C. The anodic behaviour of niobium – I – The state of the art. **Corrosion Science**, v. 34, n. l, p. 109-115, 1993.

DNPM (Departamento Nacional de Produção Mineral). **Sumário Mineral 2007**. 2008.

EVANS, A. **Potenttiometry and ion selective electrodes**. Londres: Wiley, 1995. 304 p.

EWING, G. W. **Métodos instrumentais de análise química**. São Paulo: Edgar Blücher, 1997. 296 p., v. 1

FERNANDES, J. C. B.; KUBOTA, L. T. Eletrodos íons –seletivos: Histórico, mecanismo de resposta, seletividade e revisão de conceitos. **Química Nova**, v. 24, n. 1, p. 120-130, 2001.

GOMES, M. A. B.; BULHÕES, L. O. S. A study of niobium as an indicator electrode. **Journal Eletroanalitic Chemistry**, v. 165, n. 1-2, p. 289-292, 1984.

GOMES, M. A. B.; BULHÕES, L. O. S. Diffusion coefficient of H^+ at Nb_2O_5 layers prepared by thermal oxidation of niobium**.** **Electrochimica Acta**, v. 35, n. 4, p. 765-768, 1990.

GOMES, M. A. B.; ONOFRE, S.; JUANTO, S.; BULHÕES, L. O. S. Anodization of niobium in sulphuric acid media. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 21, n. 11, p. 1023-1026, 1991.

GRAHAM, R. A.; SUTHERLIN, R.C. **Niobium and niobium alloys in corrosive applications**. Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração. Disponível em: <http://www.cbmm.com.br/portug/sources/techlib/science_techno/table_content/sub_3/f_sub3.htm>. Acesso em: 20 jun. 2008.

HARRIS, D. C. **Análise Química Quantitativa**. 6. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2005. 876 p.

JOY, D. C.; ROMING JR, A. D.; GOLDSTEIN, J. I. **Principles of analytical electron microscopy**. New York: Plenum, 1986. 448 p.

KINOSHITA, E., INGMAN, F.; EDWALL, G. An examination of the palladium/palladium oxide system and its utility for pH-sensing electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 1, n. 31, p. 29-38, 1986.

KINOSHITA, E., INGMAN, F.; EDWALL, G.; THULIN, S. Polycristalline and monocrystaline antimony, iridium and palladium as electrode material for pH-sensing electrodes. **Talanta**, v. 33, n. 2, p. 125-134, 1986.

KOSJUK, L. M.; ODYNETS, L. L. Polarization processes in anodic oxide films. **Thin Solid Films**, v. 302, n. 1-2, p. 235-238, 1997.

KREIDER, K. G.; TARLOV, M. J.; CLINE, J. P. Sputtered thin-film pH electrodes of platinum, palladium, ruthenium and iridium oxides. **Sensors and Actuators B**, v. 28, p. 167-172, 1995.

LAI, F; LIN, L; HUANG, Z, GAI, R; QU, Y. Effect of thickness on the structure, morphology and optical properties of sputter deposited Nb_2O_5 films. **Applied Surface Science**, v. 253, n. 4, p. 1801-1805, 2006.

LEE, G. R., CRAYSTON, J. A. Studies on the electrochemical deposition of niobium oxide. **Journal Maater. Chemical**, n. 6, v. 2, p. 187-192, 1996.

LEE, J. D. **Química inorgânica não tão concisa**. São Paulo: Edgar Blücher Ltda, 1999. 527 p.

LELES, M. I. G.; CAPELATO, M. D. Titânio e tungstênio como sensores potenciométricos em titulações redox. **Química Nova**, v. 14, n. 4, p. 38, 1991.

LIAO, Y. H.; CHOU, J. C. Preparation and characteristics of ruthenium dioxide for pH array sensors with real-time measurement system. **Sensors and Actuators B**: **Chemical**, v. 128, n. 2, p. 603-612, 2008.

LIDE, D. R. **Handbook of chemistry and physics**, 87 th. New York: CRC, 2006. 2445 p.

LOWINSOHN, D.; BERTOTTI, M. Sensores eletroquímicos: Considerações sobre mecanismos de funcionamento e aplicações no monitoramento de espécies químicas em ambientes microscópicos. **Química Nova**, v. 29, n. 6, p. 1318-1325, 2006.

MADOU, M. J.; KINOSHITA, K. Electrochemical measurements on metal oxide electrodes – I. Zirconium dioxide. **Electrochimica Acta**, v. 29, n. 3, p. 411-417, 1984.

MAHDY, G. A. Formation and dissolution behaviour of niobium oxide in phosphoric acid solutions. **Thin Solid Films**, v. 307, n. 1-2, p. 141-147, 1997.

MICHELLAZO, V.; CAPELATO, M. D.; FATIBELO FILHO, O.; BUMBA, M. A. C. **Características potenciométricas do eletrodo de nióbio I. Titulações ácido-base**. In:

SIMPÓSIO BRASILEIRO DE ELETROQUÍMICA E ELETROANALÍTICA, 7, 1990

MIDGLEY, D. Combination pH electrodes of special design: temperature characteristics and performance in poorly-buffered waters. **Talanta**, v. 35, n. 6, p. 441-453, 1988.

MUJAWAR, S.H.; INAMDAR, A. I., PATIL, S. B., PATIL, P. S. Electrochromic properties of spray-deposited niobium oxide thin films. **Solid State Ionics**, v. 177, n. 37-38, p. 3333-3338, 2002.

OHLWEILER, O. A. **Fundamentos de análise instrumental**. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1981. 664 p., v. 2.

PRIVMAN, M.; HEPEL, T. Electrochemistry of vanadium electrodes part 2. Anodic and cathodic polarization over a wide range of pH and temperature. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, n. 382, p. 145 - 152, 1995.

REICHMAN, B; BARD, A. J. **J. Electrochem. Soc.**, p. 344, 1980.

REIS, F. H. S. **Determinação do teor alcoólico em álcool hidratado, bebidas e destilados por determinações condutométricas**. Lorena: DEQUI/FAENQUIL, 2002. 41 p. Relatório de Iniciação Científica.

RIBEIRO, S. B. C. **Desenvolvimento de instrumentação analítica. Construção de eletrodo de nióbio para determinações condutométricas**. 1997. 79 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Departamento de Materiais, FAENQUIL, Lorena, 1997.

ROBIN, A. Corrosion behavior of niobium in sodium hydroxide solutions. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 34, n. 6. p. 623-629, 2004.

SCHWING, J. P.; ROGERS, L. B. Comparison of different palladium-hydrogen electrodes as pH indicators. **Analytica Chimica Acta**, v. 15, p. 379-388, 1956.

SHAHINE, S.; EL-BASIOUNY, M. S. Studies on the use of tantalum electrode in electrometric titrations. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.108, n. 2, p. 271-275, 1980.

SILVA, A. G. S. G. **Estudo do comportamento eletroquímico do nióbio sob carregamentos e descarregamentos de hidrogênio**. 2007. 113 f. Dissertação, (Mestrado em

Engenharia e Ciência dos Materiais) - Setor de Tecnologia – UFPR, Curitiba, 2007.

SILVA, G. L. J. P.; SILVA, M. L. C. P.; REIS, F. H. S. Determinação condutométrica em soluções aquoso orgânicas. **Anais da Associação Brasileira Química**, v. 54, n. 4, p.172-173, 2002.

SILVA, J. G.; ALCANFOR, S. K. B. **Utilização de eletrodo de vidro combinado, cano PVC e PbO_2 na construção de sensor potenciométrico à íons H_3O^+**. In: REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 29, 2006, Águas de Lindóia. **Anais ...**, 2006.

SILVA, J. G.; LEHMKUHL, A.; ALCANFOR, S. K. B. **Utilização de eletrodo de referência comercial de vidro combinado na construção do eletrodo de referência similar ao Ag/AgCl**. In: REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 28, 2005, Poços de Caldas. **Anais ...**, 2005.

SILVA JÚNIOR, A. I.; ARAÚJO FILHO, H. C. Testes de desempenho de eletrodos: Eletrodos de referência. **Química Nova**, v. 24, n. 4, p. 512-517, 2000.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN; A. T. **Princípios de análise instrumental**. 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002. 836 p.

SPEIGHT, J. G. **Lange's handbook of chemistry**. 70. th. New York: McGraw-Hill, 2005. 4192 p.

SPIEGEL, M.R. **Statistics**. 2. ed. Londres: McGraw Hill, 1992. 504 p.

TEMBA, E. S. C. **Comportamento potenciométrico do nióbio**. 1996. 71 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Instituto de Química – USP, São Carlos, 1996.

TERRA, J.; ROSSI, A. V. Sobre o desenvolvimento da análise volumétrica e alguma aplicações atuais. **Química Nova**, v. 28, n. 1, 2005.

TIC - TANTALUM-NIOBIUM INTERNATIONAL STUDY CENTER. **Niobium - Raw Materials and Processing**. Disponível em: < http://www.tanb.org/index.html>. Acesso em: 28 abr. 2008.

TORRES, E. F. **Controle das propriedades texturais e superficiais do Nb_2O_5**.1994. 140 f.

Dissertação (Mestre em Química), Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 1994.

TORRES NETO, A. B.; SILVA, M. E.; SILVA, W. B.; SWARNAKAR, R.; SILVA, F. L. H. Cinética e caracterização físico-química do fermentado do pseudofruto do caju (anacardium occidentale-L.). **Química Nova**, v. 29, n. 3, p. 489-492, 2006.

TZVETKOV, B.; BOJINOV, M.; GIRGINOV, A.; PÉBÈRE, N. An electrochemical and surface analytical study of the formation of nanoporous oxides on niobium. **Electrochimica Acta**, v. 52, n. 27, p. 7724-7731, 2007.

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 Chemistry**, v. 2, n. 2, p. 56-59, 1994.

VOGEL, A. I. **Análise química quantitativa**. 7. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1992. 779 p.

WANG, J. **Analytical electrochemistry**. New York: VCH, 1994. 198 p.

WILLARD, H. H.; MERRIT, L. L.; DEAN, J. A. **Análise instrumental**. Lisboa: Fundação Calouste Gulberkian, 1979. 986 p.