

CONSTRUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ELETRODOS COM MEMBRANAS POLIMÉRICAS PARA Nb (V).

Ary Marques da Silva

Depto. de Química, Universidade Federal do Ceará, C. P. 935
Fortaleza, Ce - Brasil

Armi W. Nóbrega

Instituto de Radioproteção e Dosimetria, IRD-CNEN, Av. das Américas, Km 11,5 - Jacarepaguá,
Rio de Janeiro, R. J. - Brasil

(Recebido em 20/02/1979)

1. INTRODUÇÃO

O interesse crescente em eletrodos específicos ou seletivos^{1,2}, motivou a pesquisa de novos tipos de membranas adequadas à construção daqueles sensores. Novos métodos de fabricação de eletrodos específicos foram também desenvolvidos visando, particularmente, contornar dificuldades associadas à obtenção de eletrodos com membrana líquida.

Davies, Moody e Thomas³, incorporaram um trocador iônico líquido — empregado em eletrodos com membrana líquida fabricados pela Orion — a uma matriz de cloreto de polivinilo (PVC), obtendo eletrodos específicos para o ânion nitrato.

Griffiths, Moody e Thomas, prepararam eletrodos específicos para cálcio, misturando um trocador iônico, líquido sensível a cátions cálcio, com PVC⁴. A obtenção de eletrodos específicos para potássio baseados no mesmo princípio foi comunicado por Davies, Moody, Price e Thomas⁵. Kneebone e Freiser recobriram fios de platina com uma mistura de um trocador iônico líquido, seletivo para nitrato, com PVC e empregaram os eletrodos assim obtidos na determinação de óxidos de nitrogênio no ar⁶. Eletrodos específicos

para outros ânions e daquele mesmo tipo foram também obtidos por Freiser *et al*⁷⁻¹⁰. Ansaldi e Epstein fabricaram eletrodos para cálcio recobrimdo um bastão de grafite com um trocador iônico líquido disperso em PVC¹¹.

Os novos métodos de fabricação de eletrodos específicos mencionados acima reduzem drasticamente o custo de fabricação dos eletrodos. Por outro lado, o período de funcionamento adequado ou a vida útil de muitos daqueles eletrodos, usualmente é mais longo do que aqueles correspondentes a eletrodos com membranas líquidas convencionais. Consequentemente, desejando-se obter eletrodos seletivos para Nb(V) em meio fluorídrico, decidiu-se explorar a viabilidade de obtenção destes eletrodos, aprisionando-se em uma matriz de PVC, complexos de associação de trocadores iônicos líquidos seletivos para Nb(V) com fluoroxinibatos.

Os estudos realizados por Seely e Crouse¹², bem como as correlações observadas entre parâmetros de extração líquido-líquido e coeficientes de seletividade potenciométrica^{8,13}, sugeriram a dispersão de complexos de associação dos cátions metiltrioctil amônio e trioctilamina-protonado, com o ânion pentafluoroxinibato, NbOF_5^{2-} , na matriz de PVC.

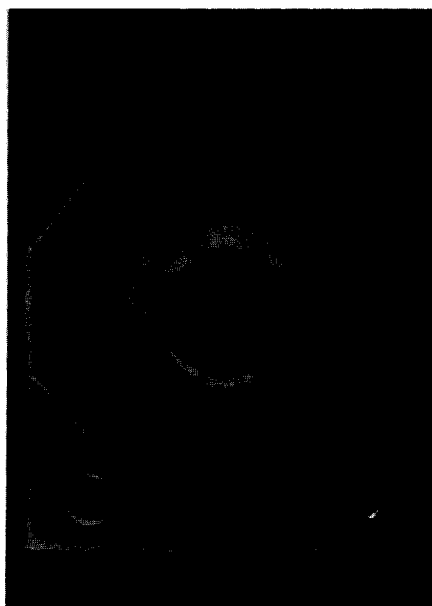


Figura 1 — Fotografia da membrana fixada em matriz polimérica e construída sobre uma tela fina de Nylon (espessura < 0,1mm), a membrana é colocada entre duas placas de Lucite, isolada com filmes de parafina ("Parafilm") mantidos entre cada face da membrana e a correspondente face da placa de Lucite.

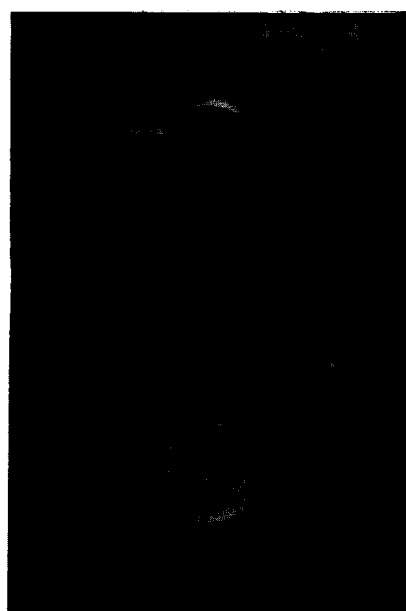


Figura 2 — Detalhe do sistema empregado para a montagem das membranas em uma célula — O contacto entre soluções colocadas nos dois compartimentos da célula com os parafusos de fixação, evidentes na fotografia, foi evitado empregando-se filmes de parafina ("Parafilm").

2. EXPERIMENTAL

Na preparação das membranas, 10 ml de uma solução a 60% (peso/volume) de Aliquat-336 em n-decanol ou de Alamina-336 em xileno foram agitadas — cerca de 1 hora — com 10 ml de solução $1,0 \times 10^{-1}$ F em NbOF_5^{2-} e $2,0 \times 10^{-2}$ F em HF. Separadas as fases por centrifugação, adicionou-se 1 ml da fase orgânica a 10 ml de uma solução a 10% (peso/volume) de PVC em ciclohexanona, homogeneizou-se e verteu-se a mistura sobre uma tela de Nylon, distendida na abertura de um tubo de vidro, com diâmetro aproximadamente igual ao desejado para a membrana. A seguir, deixou-se que os solventes na mistura retida na tela de Nylon evaporasse por cerca de 36 horas. As membranas foram, então, cortadas na forma de discos

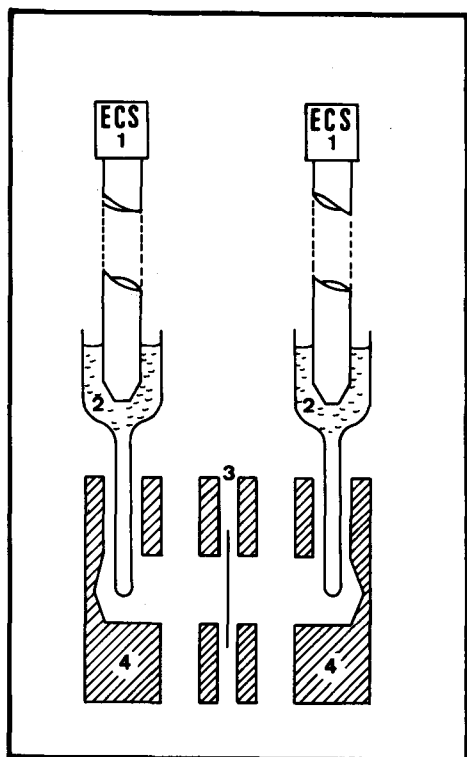


Figura 3 — Esquema da célula montada para estudar as características potenciométricas de eletrodos seletivos para Nb(V). — (1) Eletrodos idênticos de calomelano saturado (ECS). (2) Pontes salinas. (3) Membrana. (4) Corpo da célula, trabalhado em Lucite.

($\phi \approx 2,5$ cm), prensadas entre duas lâminas apropriadas de Lucite ou Nylon (Fig. 1) e fixadas a blocos trabalhados também em material plástico (Fig. 2 a 5). Filmes de parafina (Parafilm) foram utilizados na vedação do conjunto, de forma a evitar vazamentos ou contactos das soluções na célula com os parafusos de montagem.

Antes de sua utilização, as membranas foram condicionadas mantendo-se suas faces em contacto — por 24 horas — com uma solução, $1,0 \times 10^{-2}$ F em NbOF_5^{2-} e $1,0 \times 10^{-2}$ F em HF.

Soluções de Nb(V) foram obtidas por fusão de Nb_2O_5 com $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ (1:5) e dissolução do resíduo com solução 0,3 F de $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$. Estas soluções foram padronizadas empregando-se o método espectrofotométrico baseado na formação de um complexo de Nb(V) com Tiocianato, em meio ácido e em presença de elevadas concentrações de cloreto, tiocianato e acetona¹⁴.

As soluções amostra foram preparadas a partir de quantidades adequadas das soluções padronizadas, precipitando-se com NH_4OH o Nb(V) — como $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ — lavando-se o precipitado com hidróxido de amônia concentrado, dissolvendo-se o resíduo em um volume mínimo de HF concentrado, evaporando-se à secura em banho-maria e, finalmente, dissolvendo-se o resíduo em $1,0 \times 10^{-2}$ F HF.

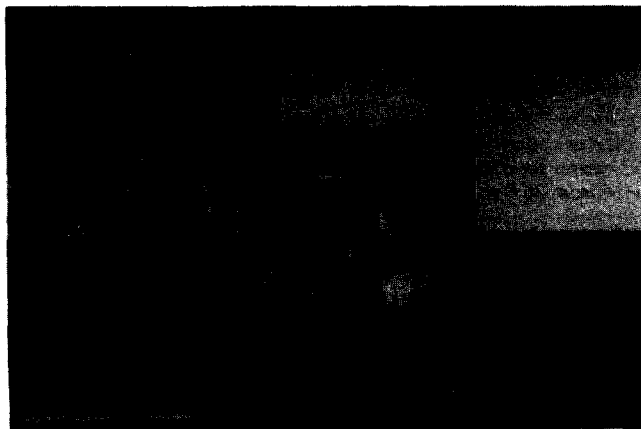


Figura 4 — Visão conjunta do instrumental empregado na caracterização dos eletrodos seletivos construídos.

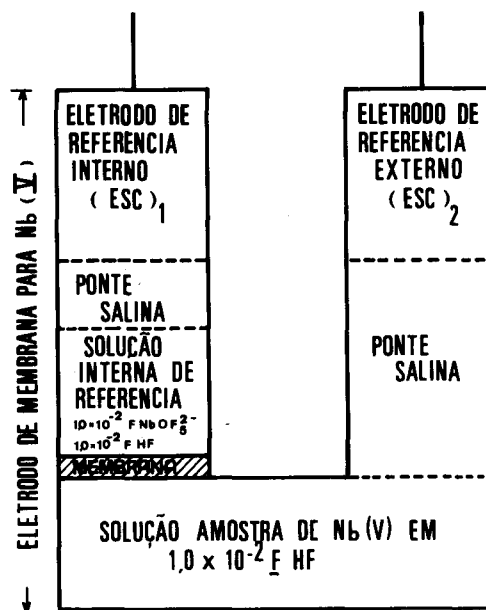


Fig. 5 — Representação esquemática da célula na Fig. 3 segundo um eletrodo de membrana polimérica para Nb(V) e em eletrodo de referência externo, imersos em uma solução de NbOF_5^{2-} em $1,0 \times 10^{-2}$ F HF.

Diluições, quando necessárias, foram realizadas empregando-se sempre $1,0 \times 10^{-2}$ F HF.

Eletrodos saturados de calomelano (Corning) foram utilizados como eletrodos de referência interno e externo. A diferença de potencial entre aqueles eletrodos, quando imersos em uma solução 10^{-2} F em NbOF_5^{2-} e $1,0 \times 10^{-2}$ F em HF, usualmente situava-se em torno de ± 1 mVolt.

Medidas de potencial foram realizadas predominantemente com um eletrômetro Keithley 602, uma unidade eletroanalítica Electroscan Beckman 30, em seu modo potenciométrico de operação, sendo ocasionalmente utilizado.

Um espectrofotômetro Perkin Elmer 202, UV-Visível, foi empregado na padronização espectrofotométrica de soluções de Nb(V).

Avaliações de pH foram efetuadas com um medidor de pH Labor/Tipo 7, com escala ampliável.

Aliquat-336 e Alamina-336 (cloreto de metiltrioctilamônio e triocetilamina, de pureza técnica, respectivamente) foram doados pela General Mills Inc. Kankakee, Illinois, USA. Os demais reagentes eram de qualidade P.A.

Todas as experiências foram realizadas a $25 \pm 2^\circ\text{C}$.

Fig. 6 — Curva potencial vs $-\log C_{\text{Nb}}(\text{V})$ para eletrodos seletivos PVC — MTOA⁺ — NbOF₅⁻². A solução interna de referência era $1,0 \times 10^{-2}$ F em NbOF₅⁻² e $1,0 \times 10^{-2}$ F em HF; os eletrodos interno e externo de referência eram eletrodos idênticos ("matched") de calomelano saturado (ECS). Temperatura: $25 \pm 2^\circ \text{C}$ Declividade: 36,0 mV/log $C_{\text{Nb}}(\text{V})$

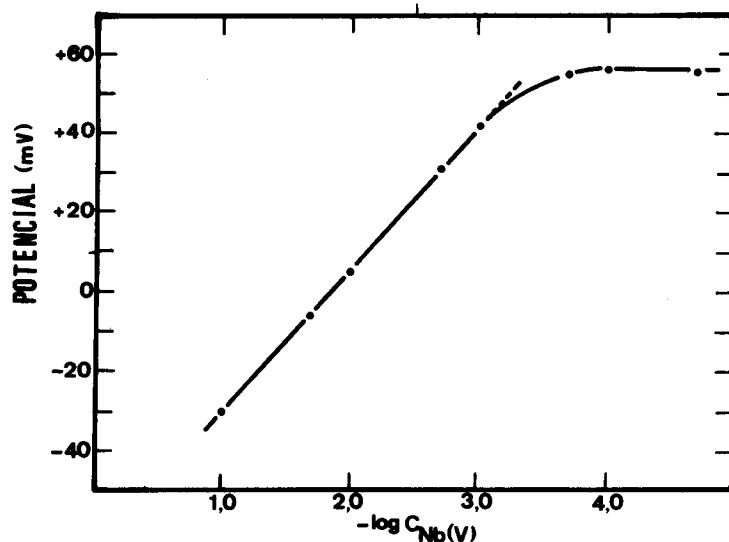


Fig. 7 — Curva potencial vs $-\log C_{\text{Nb}}(\text{V})$ para eletrodos seletivos PVC — TOAH⁺ — NbOF₅⁻². — A solução interna de referência era $1,0 \times 10^{-2}$ F em NbOF₅⁻² e $1,0 \times 10^{-2}$ F em HF; os eletrodos interno e externo de referência eram eletrodos idênticos ("matched") de calomelano saturado (ECS). — Temperatura: $25 \pm 2^\circ \text{C}$ Declividade: 33,0 mV/log $C_{\text{Nb}}(\text{V})$

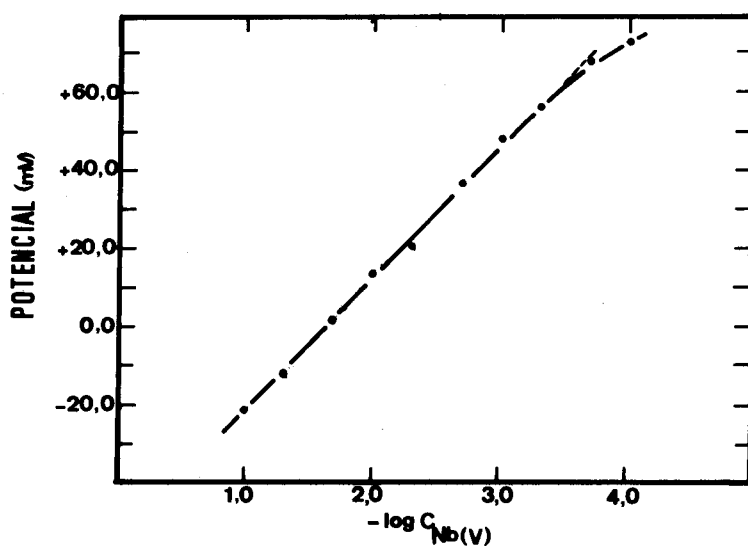
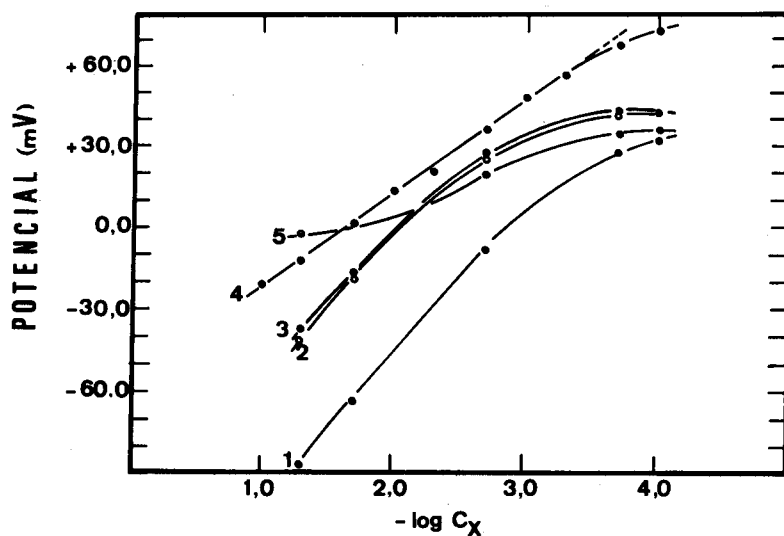


Fig. 8 — Estudo sobre a seletividade potenciométrica de eletrodos seletivos PVC — TOAH⁺ — NbOF₅⁻². — As soluções necessárias dos íons interferentes foram preparadas em solução $2,0 \times 10^{-3}$ F em NbOF₅⁻² e $1,0 \times 10^{-2}$ F em HF. Demais condições idênticas àquelas indicadas na Fig. 7

Curva n.º	X
1	I ⁻
2	FeF ₆ ⁻³
3	NO ₃ ⁻
4	Nb(V)
5	C ₂ O ₄ ⁻²



3. RESULTADOS

Inicialmente, estudou-se o efeito da concentração do íon principal (NbOF₅⁻²) na solução amostra sobre o potencial (vs. ECS) dos eletrodos fabricados. Para isto, manteve-se

uma solução $1,0 \times 10^{-2}$ F em NbOF₅⁻² e $1,0 \times 10^{-2}$ F em HF em um dos compartimentos (REFERÊNCIA) da célula galvânica (Fig. 3) e introduziram-se no outro compartimento (AMOSTRAS), sucessivamente, diversas soluções de NbOF₅⁻² em $1,0 \times 10^{-2}$ F HF. Gráficos E vs. $[-\log C_{\text{Nb}}(\text{V})]$ foram,

então, construídos, para cada um dos eletrodos. Os resultados obtidos são mostrados nas Figuras 6 e 7.

Para as condições experimentais estabelecidas, as curvas de calibração nas Figs. 6 e 7 demonstram que os eletrodos PVC/MTOA⁺/NbOF₅²⁻ e PVC/TOAH⁺/NbOF₅²⁻ comportam-se de uma maneira essencialmente Nernstiana, desde que a concentração analítica de Nb(V) em solução seja superior a *ca.* 5×10^{-4} F. Para valores de concentração de Nb(V) inferiores ao valor indicado, os eletrodos são insensíveis a variações na concentração de Nb(V) em solução, em virtude da solubilização dos compostos de nióbio fixados nas membranas, nas soluções fluorídricas com que são postas em contacto.

É interessante observar, que a declividade do trecho linear da curva E vs. $[-\log C_{Nb(V)}]$ deveria situar-se entre 50 e 60 mV, se o Nb(V), em 10^{-2} F HF, se encontrasse exclusivamente como NbOF₄⁻ ou HNbOF₅⁻. Por outro lado, se naquele meio o Nb(V) estivesse exclusivamente como NbOF₅²⁻, como sugerido anteriormente¹⁵, a declividade em questão se situaria entre 20 e 30 mV. Todavia, como indicado nas Figs. 6 e 7, aquela declividade situa-se consistentemente en-

tre 30 e 40 mV.

Excessiva condutividade eletrônica das membranas poliméricas com as quais os eletrodos seletivos foram construídos, foi sugerida como uma possível causa de declividades "super-Nernstianas" como aquelas observadas neste trabalho¹⁶. As evidências experimentais oferecidas em favor desta hipótese, no entanto, não a apoiam adequadamente, o assunto merecendo, pois, investigações mais aprofundadas.

Resultados dos estudos sobre a seletividade dos eletrodos construídos são apresentados nas Figuras 8 a 11 e Tabelas 1 e 2.

As investigações sobre a seletividade dos eletrodos PVC/TOAH⁺/NbOF₅²⁻ foram realizadas empregando-se o Método das Misturas¹⁷. O método de Rechnitz¹⁸ foi adotado nos estudos sobre a seletividade dos eletrodos PVC/MTOA⁺/NbOF₅²⁻. Coeficientes formais de seletividade (K'_{pi}) para os eletrodos⁵ PVC/TOAH⁺/NbOF₅²⁻ (Tabela 1) e PVC/MTOA⁺/NbOF₅²⁻ (Tabela 2) foram calculados, por conseguinte, empregando-se a Eq. 1 e a Eq. 2, respectivamente.

Fig. 9 — Estudo sobre a seletividade potenciométrica de eletrodos seletivos PVC — TOAH⁺ — NbOF₅²⁻. — As soluções necessárias dos íons interferentes foram preparadas em solução $2,0 \times 10^{-3}$ F em NbOF₅²⁻ e $1,0 \times 10^{-2}$ F em HF. Demais condições idênticas àquelas indicadas na Fig. 7

Curva nº	X
1	Nb(V)
2	Br ⁻
3	TiF ₆ ⁻²
4	Cl ⁻
5	SO ₄ ⁻²

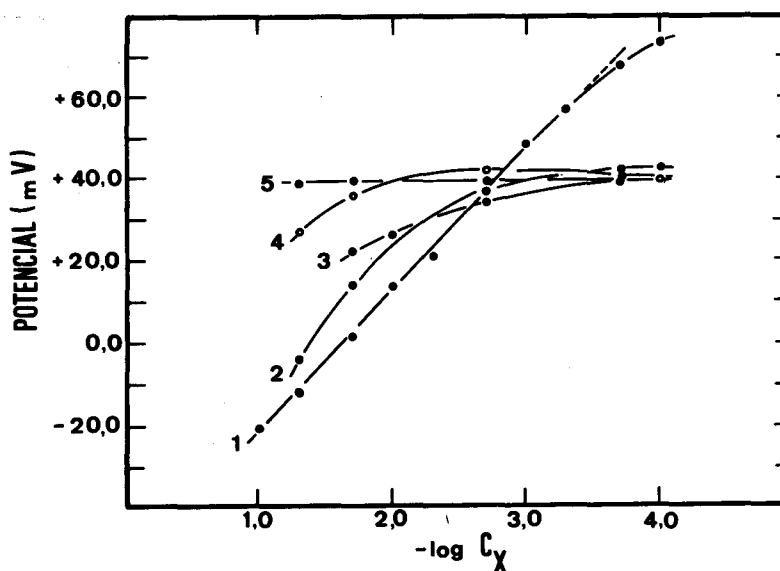


Fig. 10 — Estudo sobre a seletividade potenciométrica de eletrodos seletivos PVC — MTOA⁺ — NbOF₅²⁻. As soluções necessárias dos íons interferentes foram preparadas em soluções $1,0 \times 10^{-2}$ F em HF e não continham NbOF₅²⁻. Demais condições idênticas àquelas indicadas na Fig. 7

Curva	X
(○)	I ⁻
(□)	NO ₃ ⁻
(◇)	Nb(V)
(●)	Cl ⁻
(⊙)	F ⁻

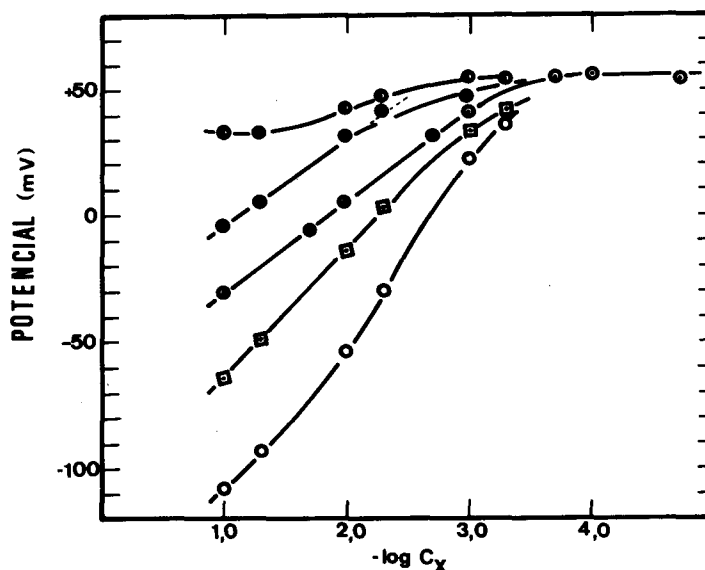
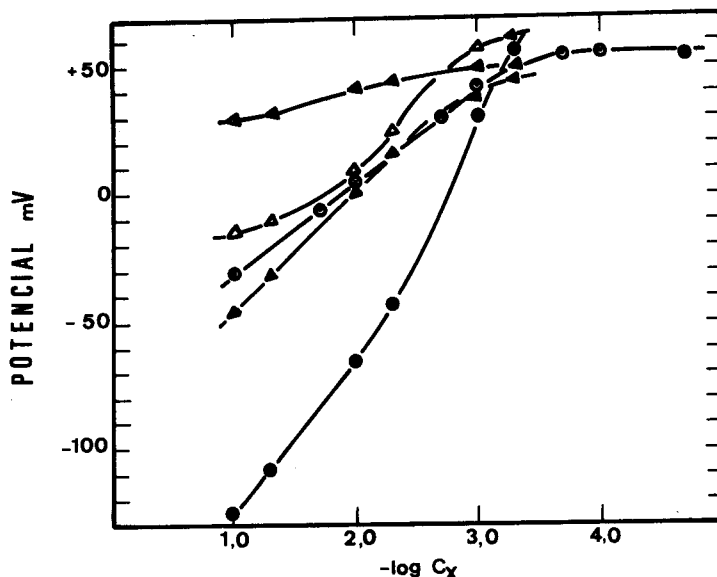


Fig. 11 — Estudo sobre a seletividade potenciométrica de eletrodos seletivos PVC — MTOA⁺ — NbOF₅⁻². As soluções necessárias dos íons interferentes foram preparadas em solução 1,0 x 10⁻² F em HF e não continham NbOF₅⁻². Demais condições idênticas àsquelas indicadas na Fig. 7

Curva	X
(●)	SCN ⁻
(▲)	Br ⁻
(⊙)	Nb(V)
(Δ)	C ₂ O ₄ ⁻²
(△)	SO ₄ ⁻²



$$E = E_{pi} - E_p = - \frac{59,6}{z_p} \log \left[1 + K'_{pi} \frac{(C_i)^{z_p/z_i}}{C_p} \right] \quad (1)$$

$$E = E_p (C_p = O; C_i = C) - E_i (C_p = C; C_i = O) \\ = - \frac{59,6}{z_p} \log K'_{pi} + 59,6 \frac{z_p - z_i}{z_p z_i} \log C \quad (2)$$

Na Eq. 1, E_{pi} é a f.e.m. da célula galvânica quando a amostra é uma solução de concentração C_p em Nb(V) (ion principal) e de concentração C_i no ion interferente; E_p é a f.e.m. da mesma célula quando a amostra contém o ion principal na concentração C_p , o ion interferente i não participando de sua composição.

Na equação 2, E_i é a f.e.m. da célula galvânica quando a amostra é uma solução de concentração C_i no ion interferente i e não contém o ion principal; E_p tem o mesmo significado que na Eq. 1. Em ambas as equações em questão, z_p

e z_i são a carga do ion principal e interferente, respectivamente. Admitindo-se¹⁵ que em 10⁻² F o Nb(V) se encontra exclusivamente como NbOF₅²⁻, $z_p = 2$. Valores de potencial são expressos em mV e a temperatura é 25°C.

Valores de potencial são expressos em mV e a temperatura é 25°C.

Os resultados dos estudos realizados sobre seletividade indicam que os eletrodos fabricados tem a sua resposta potenciométrica fortemente afetada pelos ânions tiocianato, iodo e nitrato. Por outro lado, os eletrodos são praticamente insensíveis, ânions sulfato e apenas razoavelmente afetados pelos demais ânions ou ions complexos aniônicos testados.

Finalmente, estudou-se o efeito do pH sobre o comportamento potenciométrico dos eletrodos construídos, constatando-se que aqueles eletrodos não podem ser utilizados em amostras com pH superior a 4, seja pela interferência direta e acentuada do anion hidroxilo, seja pela hidrólise do NbOF₅²⁻. Estes estudos são ilustrados pelos resultados na Fig. 11.

Fig. 12 — Efeito do pH sobre o comportamento do eletrodo seletivo PVC — TOAH⁺ — NbOF₅⁻². As amostras contendo NbOF₅⁻² nas concentrações indicadas abaixo foram preparadas em tampões HF — NH₄F com pH entre 2,7 e 5,5.

- (○) 1,0 x 10⁻³ F em NbOF₅⁻²
- (○) 2,0 x 10⁻³ F em NbOF₅⁻²
- (○) 1,0 x 10⁻² F em NbOF₅⁻²

Demais condições idênticas àsquelas indicadas na Fig. 11

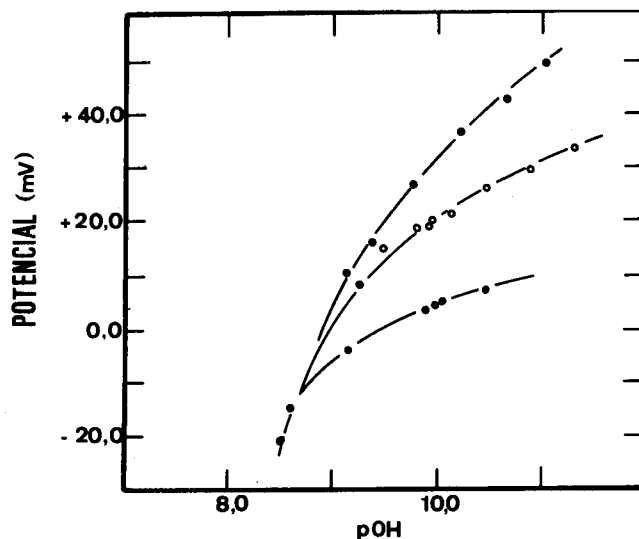


TABELA 1 — Coeficientes de seletividade, K'_{pi} , para eletrodos seletivos PVC — TOAH⁺ — NbOF₅⁻² (Coeficientes de seletividade determinados pelo método das misturas. As soluções amostra eram 2,0 x 10⁻³ F em NbOF₅⁻², 1,0 x 10⁻² F em HF e (X) F para o ânion interferente. A solução interna de referência era 1,0 x 10⁻² F em NbOF₅⁻² e 1,0 x 10⁻² F em HF. A temperatura era 25 ± 2°C).

Concentração do ânion interferente na mistura, F	Coeficientes de Seletividade							
	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	NO ₃ ⁻	C ₂ O ₄ ⁻²	SO ₄ ⁻²	TiF ₆ ⁻²	FeF ₆ ⁻³
1,0 x 10 ⁻⁴	a	a	4,3 x 10 ⁵	a	b	a	a	a
2,0 x 10 ⁻⁴	a	a	1,7 x 10 ⁵	a	b	a	a	a
2,0 x 10 ⁻³	a	a	6,4 x 10 ⁴	1,5 x 10 ³	2,9	a	0,45	0,16
2,0 x 10 ⁻²	a	36	1,1 x 10 ⁴	—	1,4	a	0,30	0,38
5,0 x 10 ⁻²	1,3	10	2,1 x 10 ⁴	1,4 x 10 ²	0,50	a	0,23	2,6

(a) Potencial indicado pelo eletrodo na solução mista mais positivo do que aquele apresentado pelo mesmo eletrodo em solução 2,0 x 10⁻³ F em Nb(V) e 1,0 x 10⁻² F em HF.

(b) Potencial indicado pelo eletrodo na solução mista indistinguível daquele apresentado pelo mesmo eletrodo em solução 2,0 x 10⁻³ F em Nb(V) e 1,0 x 10⁻² F em HF.

TABELA 2 — Coeficiente de seletividade, K'_{pi} , para eletrodos seletivos PVC — MTOA⁺ — NbOF₅⁻². (Coeficientes de seletividade determinados pelo método das soluções puras. As soluções amostra eram (X) F com relação ao ânion interferente e 1,0 x 10⁻² F em HF. A solução interna de referência era 1,0 x 10⁻² F em NbOF₅⁻² e 1,0 x 10⁻² F em HF. A temperatura era 25 ± 2°C).

Concentração do ânion interferente,	Coeficientes de Seletividade							
	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	F ⁻	NO ₃ ⁻	SCN ⁻	C ₂ O ₄ ⁻²	SO ₄ ⁻²
5,0 x 10 ⁻⁴	419	741	1,3 x 10 ³	419	9,0 x 10 ²	3,5 x 10 ²	4,6 x 10 ⁻¹	1,0
1,0 x 10 ⁻³	207	346	1,1 x 10 ³	141	5,1 x 10 ²	6,2 x 10 ²	3,6 x 10 ⁻¹	6,0 x 10 ⁻¹
5,0 x 10 ⁻³	17,3	80,5	2,0 x 10 ²	11	1,9 x 10 ²	3,5 x 10 ³	5,6 x 10 ⁻¹	1,7 x 10 ⁻¹
1,0 x 10 ⁻²	8,58	54,8	1,0 x 10 ³	4,2	1,5 x 10 ²	4,0 x 10 ³	7,7 x 10 ⁻¹	9,4 x 10 ⁻²
5,0 x 10 ⁻²	2,50	25,0	1,3 x 10 ³	4,2 x 10 ⁻¹	7,9 x 10	3,4 x 10 ³	5,5 x 10 ⁻¹	3,7 x 10 ⁻²
1,0 x 10 ⁻¹	1,28	17,6	9,9 x 10 ²	1,2 x 10 ⁻¹	5,9 x 10	3,1 x 10 ³	3,8 x 10 ⁻¹	2,2 x 10 ⁻²

4. CONCLUSÕES

Eletrodos PVC/TOAH⁺/NbOF₅⁻² e PVC/MTOA⁺/NbOF₅⁻² poderão ser usados com sucesso em análises para Nb(V) em meio fluorídrico, particularmente quando associados aos métodos recomendados por Kallman para a determinação de nióbio em minérios e concentrados¹⁹ ou em prospecções geoquímicas²⁰. A insensibilidade destes eletrodos a ânions sulfato e a fluorcomplexos aniônicos de tântalo é particularmente interessante, quando se considera a sua eventual utilização no controle automático de processos envolvidos na metalurgia extrativa do nióbio.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq, à CAPES e a UFCE pelo apoio financeiro emprestado à realização deste trabalho e ao Departamento de Química da PUC/RJ pela utilização dos seus laboratórios e facilidades.

¹J. Koryta, Anal. Chim. Acta, 61, 329 (1972).

²J. Koryta, Anal. Chim. Acta, 91, 1 (1977).

³J. E. W. Davies, G. J. Moddy e J. D. R. Thomas, Analyst, 97, 87 (1972).

⁴G. H. Griffiths, G. J. Moody e J. D. Thomas, Analyst, 97, 420 (1972).

⁵J. E. W. Davies, G. J. Moody, W. M. Price e J. D. R. Thomas, Lab. Pract., 22, 20 (1973).

⁶B. M. Kneebone e H. Freiser, Anal. Chem., 45, 449 (1973).

⁷C. J. Coetzee e H. Freiser, Anal. Chem., 41, 1128 (1969).

⁸H. J. James, G. P. Carmack e H. Freiser, Anal. Chem. 44, 853 (1972).

⁹H. J. James, G. P. Carmack e H. Freiser, Anal. Chem., 44, 856 (1972).

¹⁰G. Eisenman, Ion Selective Electrodes, R. A. Dust, Editor, National Bureau of Standards, Spec. Publ. 314, Washington, DC, 1969, pp. 5-6.

¹¹A. Ansaldi e S. J. Epstein, Anal. Chem., 45, 595 (1973).

¹²F. G. Seeley e D. J. Crouse, J. Chem. Eng. Data, 11, 424 (1966).

¹³S. Back e J. Sandblom, Anal. Chem., 45, 1680 (1973).

¹⁴H. Freund e A. E. Levid, Anal. Chem., 23, 1813 (1951).

¹⁵J. L. Hoard e W. J. Martin, J. Am. Chem. Soc., 63, 11 (1941).

¹⁶C. J. Coetzee e H. Freiser, Anal. Chem., 40, 2071 (1968).

¹⁷J. W. Ross, Science, 156, 1378 (1967).

¹⁸G. A. Rechnitz, Chem. Eng. News, 43, 146 (1967).

¹⁹S. Kallman, "Niobium and Tantalum", Treatise on Analytical Chemistry, I. M. Kolthoff e P. J. Elving, Editores, Part II, Vol. 6, Interscience, New York, 1964, pp. 376-381.

²⁰S. Kallman, "Niobium and Tantalum", Treatise on Analytical Chemistry, I. M. Kolthoff e P. J. Elving, Editores, Part II, Vol. 6, Interscience, New York, 1964, pp. 261-263.