

TITÂNIO E TUNGSTÊNIO COMO SENSORES POTENCIOMÉTRICOS EM TITULAÇÕES REDOX

Maria Inês Gonçalves Leles (Instituto de Física e Química de São Carlos-USP, Departamento de Química e Física Molecular), e Milton Duffles Capelato (Laboratório de Eletroanalítica e Bioanalítica, Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, C.P.676, 13560 - São Carlos, SP).

ABSTRACT

Titanium and Tungsten as Potentiometric Sensors in Redox Titrations. The open-circuit potential technique was employed to study the stability of titanium and tungsten in the pH range 1 to 12 at different ionic strength adjusted with NaNO₃ and Na₂SO₄. The best nernstian response was obtained in NaNO₃ solutions with tungsten electrode. Redox titrations can be monitored with both electrodes but tungsten showed reproducible potentiometric jumps and similar to platinum.

INTRODUÇÃO

Um dos primeiros trabalhos verificando a resposta de filmes óxidos metálicos foi usando ligas Hastelloy¹ que evidenciaram que o filme pode responder a prótons em solução. Estudos sistemáticos com aços inoxidáveis quando adequadamente passivados funcionam como indicadores em reações ácido-base, e o comportamento nernstiano se estende na faixa de pH 1 a pH 13. Muitos metais puros são resistentes à corrosão e possuem a característica comum de formarem óxidos bastante aderentes à superfície, a qual reprime a corrosão do metal e são favoráveis como sensores a prótons². Os eletrodos de titânio e W tem sido amplamente estudados como: eletrodos de referência³, estudo da composição e morfologia do filme⁴, propriedades ópticas⁵, influência de crescimento do filme⁶, formação, comportamento e dissolução em vários meios⁷. O presente trabalho enfatiza o uso desses eletrodos num estudo sistemático do comportamento nernstiano e a aplicação analítica da interface metal/óxido em titulações de oxidação-redução em meio ácido.

PARTE EXPERIMENTAL

Todos os reagente utilizados foram p.a., e todas as soluções foram preparadas com água deionizada. As medidas foram feitas à temperatura de 25 ± 1°C. Os eletrodos de trabalho foram preparados a partir do metal puro e fixados em tubos de vidro com resina polyester. e a área de contato com a solução era 0,132 cm² para o Ti e 0,071 cm² para o eletrodo de W. O eletrodo de referência foi o Ag/AgCl (NaCl - 0,1N). Os equipamentos utilizados foram: pHmetro ANALION PM 800F, voltímetro MICRONAL B-375, e uma fonte de corrente controlada. A estabilização dos eletrodos foram feitas de pH 1 a pH 12 por geração coulométrica de ions H⁺ a corrente constante, e a cada pH fazia-se o polimento na superfície do eletrodo com lixa 800 e esperava-se o potencial estabilizar. As titulações foram feitas também com eletrodos polidos e após estabilização na solução a ser titulada, iniciava-se a adição da primeira quantidade do titulante e assim sucessivamente.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As variações de potenciais dos eletrodos em função do pH foi estudado em soluções de NaNO₃ e Na₂SO₄ nas forças iônicas 0,2, 0,5 e 1,0M. As curvas apresentaram inclinações que variam de 45 a 60 mV/pH para o W e em torno de 30 mV/pH para o Ti dependendo da força iônica (Figura 1).

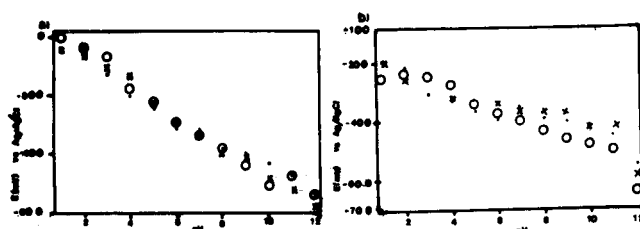


Fig.1. Potencial de circuito aberto vs pH em NaNO₃ nas forças iônicas 0,2M, x 0,5M, o 1,0M. a) eletrodo de W; b) eletrodo de Ti

As titulações de oxidação-redução são acompanhadas com o eletrodo de Pt vs Ag/AgCl e as curvas de E(mV) vs V/Veq dos eletrodos de trabalho Ti e W e do eletrodo de Pt tem comportamento semelhante (Figura 2). Os volumes de equivalência detectado pelos eletrodos de Ti e W são bem próximos dos detectados pelo eletrodo de Pt, convencional para as titulações redox (tabela 1).

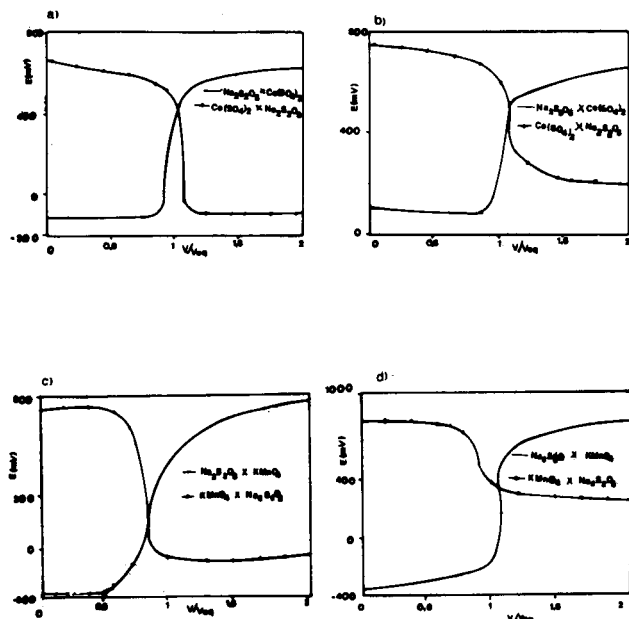


Fig.2. Curvas de titulações de Na₂S₂O₈ vs Ce(SO₄)₂ com os eletrodos: a) W e b) Ti; e Na₂S₂O₈ vs KMnO₄ com os eletrodos: c) W e d) Ti.

Tab. 1. Volume de equivalência detectado pelos eletrodos Pt Ti e W nas titulações redox

	veq(mL) dos eletrodos		
	Pt	Ti	W
Na ₂ S ₂ O ₈ vs Ce(SO ₄) ₂	2,60	2,70	2,70
Na ₂ S ₂ O ₈ vs KMnO ₄	2,25	2,30	2,30
KMnO ₄ vs FeSO ₄	3,74	3,30	3,30
Ce(SO ₄) ₂ vs Na ₂ S ₂ O ₈	2,70	6,70	6,40
KMnO ₄ vs Na ₂ S ₂ O ₈	5,20	5,81	4,30
FeSO ₄ vs KMnO ₄	6,70	6,80	6,60

CONCLUSÃO

As curvas de potencial/pH do eletrodo de W apresentam melhor comportamento nernstiano comparando com o eletrodo de Ti. As titulações de oxidação-redução em meio ácido podem ser monitoradas com o eletrodo de W, pois são caracterizadas por nítidos saltos potenciométricos e embora o eletrodo de Ti não tenha apresentado saltos proporcionais ao eletrodo de Pt ou ao eletrodo de W os volumes de equivalência detectados por ambos os eletrodos tiveram valores muito próximos e com um bom grau de reprodutibilidade.

REFERÊNCIAS

- Sayed, S. M., *Egypt. J. Chem.*, (1978), **21**, 431.
- Nomura, K., Ujihira, Y. *Anal. Chem.*, (1988), **60**, 2564.
- Ashraf-Khorassani, M., Braun, R.D., *Corrosion-NACE*, (1987), **43**, 32.
- Di Paola, A., Di Quarto, F., Sunseri, C., *Corrosion Science*, (1980), **20**, 1057.
- Ord, J. L., De Smet, D. J., Beckstead, D. J., *J. Electrochem. Soc.*, (1989), **136**, 2178.
- Blackwood, D. J., Peter, L. M., El-Mahdy, G. A., *Corrosion-NACE*, (1989), **34**, 1505.
- Mogoda, A. S., Hefny, M. M., El-Mahdy, G. A., *Corrosion-NACE*, (1990), **46**, 210.