

# **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO PRECURSOR OXÁLICO TRIS(OXALATO)OXINIOBIO-TANTALATO DE AMÔNIO HIDRATADO $[(\text{NH}_4)_3(\text{Nb}_{(1-x)}\text{Ta}_x)\text{O}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}]$ A PARTIR DO MINERAL COMLUBITA**

J. MEDEIROS<sup>1</sup>, F. C. C. LINS<sup>2</sup>, C. M. BARBOSA<sup>3</sup> e C. P. SOUZA<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Graduando do Curso de Tecnologia em Processos Químicos no Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Norte – Campus Nova Cruz

<sup>2</sup> Graduando do Curso de Tecnologia em Processos Químicos no Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Norte – Campus Nova Cruz

<sup>3</sup> Professor de Química do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Norte – Campus Nova Cruz e Doutorando do Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais – UFRN

<sup>4</sup> Professor da Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN  
E-mail para contato: joabemedeiros75@gmail.com

**RESUMO** – Esse trabalho propôs a síntese e caracterização de um composto de coordenação a partir de um mineral base, a columbita, um mineral ortorrômbico extraído do município de Currais Novos – RN. Inicialmente, esse mineral de partida (columbita) passou por um processo de quartejamento, seguida de moagem e peneiramento. Na sequência, foi realizado o tratamento de minério durante o tempo de 3, 5 e 8 horas, sendo que o tratamento de 8 horas apresentou o melhor resultado. Então, foi realizada a síntese do precursor, o complexo tris(oxalato)oxiniobio-tantalato de amônio hidratado  $[(\text{NH}_4)_3(\text{Nb}_{(1-x)}\text{Ta}_x)\text{O}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}]$ , este precursor oxalato apresentou alta reatividade, quando utilizados como reagentes sólidos na produção do  $\text{Nb}_{(1-x)}\text{Ta}_x\text{C}$  nanoestruturados, devido a forma e tamanho das partículas (inferior a 2  $\mu\text{m}$ ) e porosidade. Foi caracterizado por análise granulométrica (AG), fluorescência de raios X (FRX), difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

## **1. INTRODUÇÃO**

A columbita-tantalita é um mineral ortorrômbico que apresenta em sua composição metais como nióbio (32,94%), tântalo (27,50%), ferro (7,07%), manganês (6,96%), titânio (1,21%), além de oxigênio (24,31%). Além dos elementos químicos citados, a columbita-tantalita ainda pode conter pequenas quantidades de Sn, W e U (DANA; HURIBUT, 1976; GAINES et al., 1997).

Como a columbita é um mineral, em função da alta quantidade de elementos presentes, há certa dificuldade de amostragem, fazendo-se necessário inicialmente o cuidado como o quartejamento e boa homogeneização, pois geralmente, são suficientes para minimizar tal problema.

Foram realizadas as seguintes etapas para o preparo da amostra do mineral: quartejamento, que é o processo de redução da amostra a pequenas porções representativas da amostra inicial; moagem, que é a homogeneização e a diminuição dos tamanhos dos grãos;

peneiramento, o qual foi realizado numa peneira vibratória (Produtest) granulométrica do Laboratório de Materiais Nanoestruturados e Reatores Catalíticos – LAMNRC/UFRN.

Para a caracterização do complexo foram utilizadas as seguintes técnicas: Análise Granulométrica (AG), onde a amostra foi preparada utilizando detergente neutro como agente dispersante, e adicionando na solução os produtos para análise, a fim de obter os diâmetros das partículas e as curvas de distribuição granulométrica; Fluorescência de Raios-X (FRX), esta análise foi utilizada para obtenção da composição química da columbita bruta e das amostras desse mineral que foram tratadas de formas diferentes, expressa em porcentagens de óxidos; Difração de Raios-X (DRX), na qual as análises de DRX do mineral bruto, do mineral tratado e do precursor misto foram realizadas a fim de se determinar as fases dos compostos presentes nas amostras, como também em alguns casos específicos dos resultados, uma análise semi-quantitativa das fases presentes; Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), as amostras do precursor foram analisadas em um microscópio eletrônico de varredura de bancada no Laboratório de microscopia do PPGCEM, procurando-se avaliar a formação da microestrutura e a formação de novas fases.

Nessa perspectiva de obtenção e desenvolvimento de novos materiais, como também na tentativa de aproveitamento dos recursos minerais disponíveis no estado do Rio Grande do Norte, e no ensejo de agregar valores e utilizar esses recursos como rota alternativa, se desenvolveu, neste trabalho, o tratamento de minério de modo eficaz, além da síntese e caracterização do referido complexo.

## **2. METODOLOGIA**

### **2.1. Quarteamento**

Colocou-se a amostra em cima de um papel perfeitamente limpo, de modo que as partículas se disponham sob a forma de um cone; com a ajuda de uma espátula foi feita pressão no vértice do cone para tentar obter um cone truncado; dividiu-se o cone truncado em 4 partes iguais; retirou-se metade das partes obtidas (uma sim, uma não), misturando-as e recomeçando o processo até se reduzir a amostra ao peso desejado.

### **2.2. Moagem**

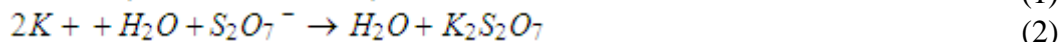
O moinho planetário de alta energia utilizado foi do Laboratório de Materiais Cerâmicos e Metais Especiais (LMCME/UFRN). Os fatores importantes que foram levados em conta na escolha do tipo de moinho a ser utilizado foram: dureza relativa do material igual a 6; possibilidade de contaminação (todo o processo foi realizado com limpeza dos elementos de moagem e dos utensílios para evitar a contaminação de outras partículas que poderiam influenciar a análise); tempo de moagem de 1 hora por amostra (isso influencia a distribuição do tamanho de partícula, de modo geral quanto maior o tempo de moagem, menor o tamanho das partículas).

### **2.3. Peneiramento**

Foi utilizado um conjunto de peneiras de malha variando entre 170 e 400 mesh, sendo o peneirado obtido o que passava na abertura de 400 mesh, equivalente à peneira ABNT nº400, com abertura de 0,037 mm.

## 2.4. Preparo do mineral

Pesou-se a columbita com o bissulfato de potássio numa balança analítica e misturou-os com auxílio de almofariz e pistilo, de modo a obter uma massa completamente homogênea. A mistura foi então fundida em cadinho de platina, resistente a altas temperaturas, com auxílio do bico de Bunsen. Durante a fusão o  $\text{KHSO}_4$  decompõe-se em pirossulfato de potássio como intermediário e em trióxido de enxofre de acordo com as seguintes equações:



O aquecimento foi aplicado até que não houvesse liberação de gases. A fusão foi finalizada após a obtenção de um líquido homogêneo de coloração verde amarelada. O líquido foi despejado em um recipiente de porcelana para resfriamento e cristalização. O material solidificado foi triturado com auxílio de almofariz e pistilo até a obtenção de um pó homogêneo de baixa granulometria.

O produto foi então adicionado a um béquer com ácido clorídrico P.A. e/ou ácido nítrico P.A. a quente (60 - 85°C) com agitação, permanecendo nessas condições por intervalos de tempo variando entre 3, 5 e 8 horas, seguindo em repouso por 15 horas. Durante o processo do tratamento ácido, óxidos de ferro e manganês foram convertidos em cloretos solúveis em água, enquanto que a massa fundida que contém potássio, nióbio e tântalo não foram dissolvidos, juntamente com algumas impurezas previstas. Vestígios de cloretos foram eliminados por lavagem, e a filtração é feita com uma solução aquosa de ácido acético em ebulição, seguida com água a quente, a fim de eliminar toda fase orgânica existente na amostra, bem como os íons  $\text{K}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  presentes. Durante a lavagem, foram realizados o controle de pH e condutividade da solução utilizando a água deionizada como padrão (pH = 5,2 e  $C = 10,6 \mu\text{S}/\text{cm}$ ) até não haver mais vestígios de íons na amostra nem a existência de uma solução com pH muito diferenciado, obtendo assim, a análise da última lavagem com um pH = 5,1 e  $C = 12,8 \mu\text{S}/\text{cm}$ , obtendo assim a amostra mineral tratada.

O ácido utilizado no tratamento mineral foi o ácido clorídrico P.A. por ser conhecido como solvente básico para análise e tratamento de minérios, minerais e algumas ligas metálicas e apresentar um menor custo em relação aos demais ácidos. Para o ácido nítrico, um ponto que dificulta a sua utilização é a sua reatividade com os óxidos de nióbio e tântalo, solubilizando-os em grande quantidade. Já o ácido sulfúrico, embora possa decompor vários minérios, é pouco usado em material geológico e a formação de sulfatos e sulfitos poderiam alterar os mecanismos das reações, podendo gerar também problemas ambientais mais complexos que em relação aos cloretos produzidos pelo ácido clorídrico, onde este por sua vez reage com os óxidos existentes (Fe, Mn, Ti, Sn) no mineral formando cloretos solúveis, e facilitando assim o tratamento da ferro-columbita.

Por conseguinte, essas amostras tratadas foram caracterizadas pela fluorescência de raios-X (FRX) e difração de raios-X (DRX), que comprovaram que a amostra fundida em

KHSO<sub>4</sub> e tratada por 8 horas em ácido clorídrico P.A. apresentou uma melhor composição química, tornando-se com isso o material de partida para a síntese do complexo oxalato.

## 2.5. Síntese do precursor

Após a realização do tratamento da columbita com composição química favorável à síntese do precursor, esse material foi então dissolvido e precipitado em béquer de 200 mL de água deionizada quente (60°C - 85°C) com agitação, permanecendo nessas condições por 100 minutos. A solução permaneceu em repouso por 24 horas para melhor aglomeração das partículas, obtendo o óxido de nióbio monohidratado (NbO<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O), o óxido de tântalo (Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.nH<sub>2</sub>O) e impurezas de cassiterita (SnO<sub>2</sub>) ainda existente.

Após o tempo de repouso, foi realizada a filtração da solução e posteriormente o material foi dissolvido numa solução de ácido oxálico/oxalato de amônio com a temperatura variando de 65°C a 80°C em placa aquecedora. A solução complexante foi obtida por evaporação lenta na estufa e essas condições foram controladas para obtenção de uma melhor secagem do material, obtendo-se assim o precursor oxálico (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(Nb<sub>(1-x)</sub>Ta<sub>x</sub>)O(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.nH<sub>2</sub>O.

## 2.6. Caracterização do precursor

O produto obtido foi caracterizado por fluorescência de raios X (FRX), difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

# 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

## 3.1. Análise por FRX

A tabela 1 mostra o resultado de fluorescência de raios-X realizado no precursor para análise semi-quantitativa dos metais presentes na amostra.

Tabela 1 - Análise semi-quantitativa do precursor – FRX.

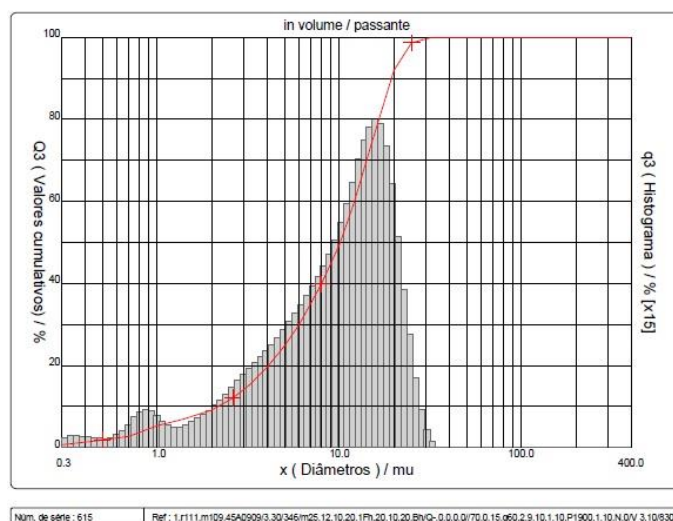
METAIS	Nb	Ta	Sn
%	62.14	34.12	3.03

A análise de porcentagens dos metais existentes no precursor foram para fins de comprovações semi-quantitativas das amostras que passaram por processos de sínteses e não ocorreram modificações consideráveis em proporção elementar de nióbio e tântalo que representa a amostra com aproximadamente 96%.

## 3.2. Análise Granulométrica (AG)

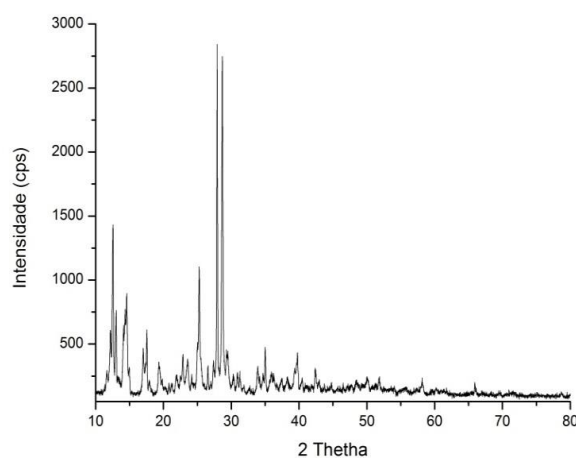
O gráfico relativo à granulométrica do precursor misto de nióbio e tântalo é mostrado na figura 1, apresentando distribuição modal. Observa-se que o precursor apresenta um percentual de partículas (em torno de 90%) com diâmetro inferior a 19,38 µm. O diâmetro médio apresentado foi de 10,59 µm. A curva do precursor apresentou partículas com diâmetro de até 10,11 µm em 50% de sua população e diâmetro de até 2,15 µm em 10%.

Figura 1- gráfico granulométrico do precursor misto de nióbio e tântalo



### 3.3. Análise por DRX

Figura 2 – Difratoograma do precursor

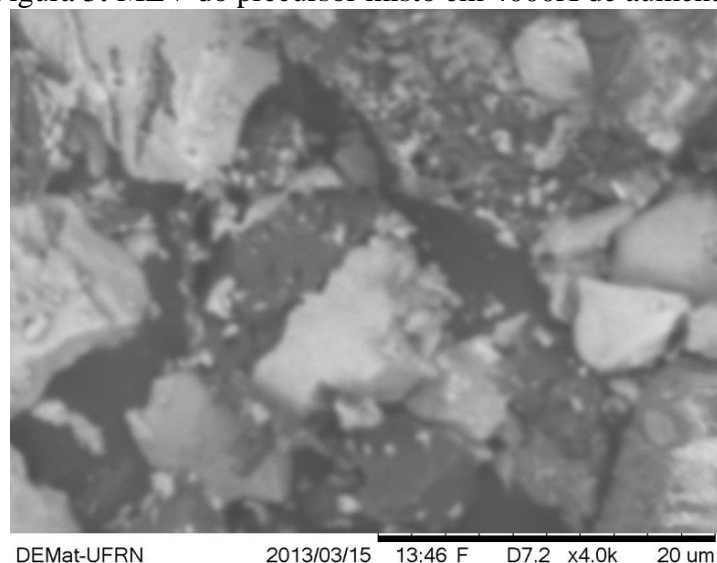


Podem-se observar os picos de intensidades característicos do complexo oxalato entre 28° e 30°, registrando as interações orgânico-metálica entre 10° e 20° própria do material e com traços das impurezas ainda existentes de estanho em 25° e 35°. A partir de 40° observa-se características que o composto é amorfo.

### 3.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)



Figura 3: MEV do precursor misto em 4000X de aumento.



A partir desta análise pode-se perceber aglomerados de partículas pequenas formados por pequenos cristalitos e também é possível perceber que a amostra apresenta porosidade não muito definida devido às condições de análises, mais perceptível, pois esta é uma das características deste composto.

#### 4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este trabalho propôs uma metodologia inovadora de síntese para obtenção de produto em escala nanométrica a partir de um mineral de base, a columbita. Esta inovação permitiu agregar valor a essa matéria prima permitindo o desenvolvimento de novos materiais e contribuindo dessa forma para revitalização e aproveitamento do setor mineral disponíveis no Rio Grande do Norte e/ou Brasil, onde se encontra a maior reserva mundial.

O tratamento da columbita, após sua fusão com o bissulfato de potássio, que teve por finalidade a eliminação das impurezas (Fe, Mn, Sn), se mostrou eficiente com 8 horas em solução de HCl P.A. a quente, reduzindo os teores de Fe e Mn a valores compatíveis aos produtos comerciais.

A partir do mineral tratado foi possível sintetizar o precursor misto de nióbio e tântalo com fórmula química  $[(\text{NH}_4)_3(\text{Nb}_{(1-x)}\text{Ta}_x)\text{O}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}]$ , denominado de tris(oxalato)oxiniobio-tantalato de amônio hidratado.

#### 5. REFERÊNCIAS

- ANGELIM, L. A. de A. et al. **Geologia e Recursos Minerais do Rio Grande do Norte** : Programa Mapeamento Geológico e Interações Geológicas Regionais. [S.l.]: CPRM, 2006.
- COTTON, F.A; WILKINSON, G. **Química inorgânica**. São Paulo: LCT, 1982.p.118.
- DANA, J. D.; HURLBUT JR, C. S..**Manual de Mineralogia**. 3 ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Ed. S.A., 1976. v. 1