

DETERMINAÇÃO DE NÍBIO EM MINÉRIO DE PIROCLORO POR
POLAROGRAFIA DE PULSO DIFERENCIAL

Ricardo F. de Andrade e Jaim Lichtig
Instituto de Química, Universidade de São Paulo
Caixa Postal 20780, CEP 01498, São Paulo, SP

Abstract: "Niobium determination in pyrochlore ore by differential pulse polarography."

Nb (V) ion determination in ores (pyrochlore), can be made by differential pulse polarography in EDTA 0.01 M, and pH range of 3.0 to 4.0. The ions Fe (III), Cr (III), As (III), Cu (II), Ni (II), Co (II), Mn (II), Sn (IV), Zn (II), V (V), Ta (V), W (VI) and Ti (IV), are not interferences when analysed together with Nb (V) solutions. Pb (II) and Mo (VI) ions interfere, but Pb (II) interference can be eliminated at pH range of 3.5 to 4.5. Mo (VI) ions don't interfere when their concentration is 10 times minor than Nb (V) ions at studied pH range.

O pirocloro representa atualmente a maior reserva de nióbio existente e corresponde a 85% do mercado mundial do metal. Esse minério originário de Araxá (MG), encontra-se em seu estado natural na forma de óxido (Nb_2O_5), com um teor médio de 2.5%. A determinação do metal envolve quase sempre fusões alcalinas com pirossulfato ou bissulfato, seguidas de extrações com ion tartarato ou oxalato. Algumas vezes utiliza-se carbonato ou hidróxido de potássio, que levam à formação de niobatos, solúveis em água. Outras vezes, principalmente em aços e ligas a solubilização é feita em ácido fluorídrico em mistura com os ácidos nítrico ou perclórico.

Ocorre, no entanto, que a maioria dos métodos de determinação do metal exigem longo tempo na preparação das amostras, geralmente envolvendo várias separações, filtrações e precipitações¹. As amostras analisadas foram cedidas pela CBMM onde foi previamente verificada a ausência de Mo(VI) e Pb (II).

PARTE EXPERIMENTAL

Foi realizado um estudo prévio sobre os possíveis interferentes na determinação de Nb (V). Soluções de Fe (III), Cr (III), As (III), Cu (II), Ni (II), Co (II), Mn (II), Sn (IV), Zn (II), V (V), Ta (V), W (VI) e Ti (IV) foram adicionadas à soluções de Nb (V), não se mostrando interferentes. Ions Mo (VI) e Pb (II), são interferentes dentro de certos limites². As amostras de pirocloro analisadas não continham Pb e Mo, não ocorrendo portanto interferência devida a esses ions.

Utilizou-se nas determinações polarográficas o equipamento Metrohm E-506, com eletrodo gotejante de mercúrio, auxiliar Pt e referência Ag/AgCl. Os parâmetros de determinação utilizados foram: amplitude de pulso 50 mV, razão de varredura 5 mV/s. Os reagentes (padrão P.A.) foram: EDTA dissódico (Grupo Química); KOH, min. 85% (Quimis); K_2CO_3 , min. 99% (Merck); solução de H_2SO_4 a 10%; Nb_2O_5 anidro, min. 99% (CBMM). O tratamento da amostra de pirocloro foi feito através de fusão alcalina com carbonato de potássio. O procedimento utilizado foi o seguinte: pesou-se cerca de 0.0500 g do minério de pirocloro num cadinho de platina, adicionou-se 3.0 g de K_2CO_3 anidro e levou-se à mufla até que a temperatura chegasse a 1000°C. A fusão se prolongou por aproximadamente 3 horas. A amostra foi deixada esfriar e extraída com uma solução de KOH 0.1 M até que toda a massa de fusão tivesse se destacado do cadinho.

Em seguida, a massa de fusão foi transferida quantitativamente para um funil de vidro contendo um papel de filtro quantitativo Whatman 42. A grande maioria dos elementos constituintes da amostra permaneceu retida no papel de filtro, enquanto que o niobato solúvel passou para o filtrado, que foi recolhido num erlenmeyer. Adicionou-se 0.37g do sal dissódico, cerca de 20ml de água e solução de H_2SO_4 a 10% até que o pH da solução atingisse um valor de 3.1. Levou-se a a solução à ebulição por cerca de 20 minutos para uma completa reação do EDTA com o nióbio presente e eliminação de carbonato.

A solução foi transferida para um balão volumétrico de 100 ml, tendo seu volume completado até a marca com água destilada. Quando da determinação polarográfica as amostras foram desaeradas com nitrogênio durante 10 minutos.

RESULTADOS

Os valores de concentração das amostras analisadas foram obtidos através de uma curva de calibração, com soluções padrões de Nb (V) nas mesmas condições de fusão da amostra, a partir da fusão do Nb_2O_5 anidro (entre 5 e 25 mg) com KOH, conforme o procedimento descrito por Brindley³.

Os valores de concentração bem como aqueles obtidos em porcentagem em peso de Nb estão mostrados nas tabelas I e II. Os resultados da tabela II analisados estatisticamente apresentaram uma precisão nas determinações de $\pm 2.1\%$. O valor de E_p encontrado para o Nb em EDTA 0.01 M e pH 3.1 foi de -0.505 V vs. Ag/AgCl, em todas as determinações.

Tabela I. Valores das massas iniciais de pirocloro e suas respectivas concentrações obtidas a partir da curva de calibração.

Amostras	massa (g)	Altura (mm)	I_p (nA)	Conc. (μ g/ml)
1	0.0500	42	168	10.0
2	0.0588	48	192	12.4
3	0.0514	48	168	10.0
4	0.0574	45	184	11.0
5	0.0405	33	132	8.5
6	0.0767	60	240	15.5

Tabela II. Porcentagens em massa de Nb e de Nb_2O_5 das amostras

Amostra	massa (g)	% Nb	% Nb_2O_5
1	0.0500	2.14	3.05
2	0.0588	2.11	3.02
3	0.0514	2.12	3.03
4	0.0574	2.07	2.95
5	0.0405	2.12	3.03
6	0.0767	2.02	2.89

A determinação de Nb em minério de pirocloro por polarografia de pulso diferencial é viável, num meio de EDTA, num pH entre 3 e 4. A análise da curva de calibração obtida, nos mostrou haver linearidade entre a corrente de pico (I_p) e a concentração, dentro da faixa estudada. Estudos coulométricos mostraram que a onda de redução obtida para o Nb envolve 1 elétron: $Nb(V) + e^- \rightarrow Nb(IV)$, num processo reversível⁴.

A massa de amostra utilizada situou-se dentro da faixa de 50 mg, pois foi a que melhores resultados apresentou (obtenção da massa de fusão com poucas perdas).

O método da adição de padrão não foi utilizado devido à impossibilidade de se preparar uma solução padrão de alta concentração, devido à baixa solubilidade do niobato de potássio obtido por fusão, em solução de KOH.

AGRADECIMENTOS: CNPq e CBMM

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Fairbrother F., "The Chemistry of Niobium and Tantalum", D.Sc., F.R.I.C., Elsevier Publishing Company, Amsterdam, London, N.York, (1957), pp. 222-232.
2. Andrade, R.F., Dissertação de Mestrado, IQ-USP, S. Paulo (1960).
3. Brindley, D.J., Analyst (1960), **95**, 877.
4. Kirby R. and Freiser H., Anal. Chem. (1963), **35**, 122.