

INFLUÊNCIA DO AGENTE PRECIPITANTE NA PREPARAÇÃO DO ÓXIDO DE NIÓBIO (V) HIDRATADO PELO MÉTODO DA PRECIPITAÇÃO EM SOLUÇÃO HOMOGÊNEA

Geronimo Virginio Tagliaferro, Maria Lúcia C. P. da Silva* e Gilberto L. J. P. da Silva

Departamento de Engenharia Química, Faculdade de Engenharia Química de Lorena, CP 116, 12600-000 Lorena - SP

Recebido em 21/6/04; aceito em 30/8/04; publicado na web em 5/11/04

INFLUENCE OF PRECIPITATING AGENT IN THE PREPARATION OF HYDROUS NIOBIUM OXIDE BY THE METHOD OF HOMOGENEOUS PRECIPITATION. This work reports the preparation, characterization and study of the ion exchange behavior of hydrous niobium oxide prepared by a homogeneous precipitation method. The precipitating agent was obtained in aqueous solution by thermal decomposition of urea or ammonium carbonate. The compounds were chemically and physically characterized by X-ray diffractometry, thermal analysis (TG/DTG), surface area measurements and ion exchange behavior with sodium. The materials prepared with ammonium carbonate presented a higher degree of crystallinity and better ion exchange capacity with sodium than materials prepared with urea. In the homogeneous precipitation method, materials were obtained with specific surface area of 123 - 224 m² g⁻¹. A variation of the preparation process produced hydrous niobium oxide with a different degree of hydration and specific surface area. This provided materials with different physico-chemical properties.

Keywords: hydrous niobium oxide; inorganic ion exchanger; homogeneous precipitation method.

INTRODUÇÃO

Várias aplicações têm sido estudadas para os trocadores iônicos inorgânicos nas áreas como química analítica; radioquímica; química e bioquímica ambiental; separações cromatográficas de diversos íons e tratamento de resíduos industriais contendo cátions de metais pesados¹⁻⁴. O interesse em estudar esses materiais é devido à variedade química, grande expansão das propriedades de troca iônica e diversidade da estrutura dos sorbentes com sítios trocadores, que apresentam enorme seletividade⁴⁻⁸.

Os óxidos hidratados são importantes trocadores iônicos inorgânicos. O interesse por estes materiais tem-se mantido, pois apresentam os requisitos de seletividade e estabilidade necessários à troca iônica, bem como são de fácil preparação e, em geral, com menores custos quando comparados às resinas orgânicas. Os óxidos metálicos hidratados são praticamente insolúveis em água e na maioria dos ácidos apresentam estruturas rígidas, sofrendo pouca dilatação ou compressão quando imersos em solução aquosa, características estas necessárias para um bom desempenho como trocador iônico².

Quanto à estrutura, os óxidos de metais hidratados podem ser classificados em dois grupos: a) a troca iônica ocorre apenas nos sítios da superfície do trocador e b) óxidos que possuem cavidades, túneis e lamelas onde os sítios ativos de troca estão localizados. No último grupo apenas uma pequena quantidade de sítios está localizada na superfície, a quase totalidade dos mesmos está localizada nas lamelas, que são unidas uma às outras essencialmente através de ligações de hidrogênio⁹ (Figura 1).

A capacidade de troca iônica (CTI) dos óxidos hidratados está diretamente relacionada com o tamanho e a forma dos cristais, com a técnica de precipitação, com o tipo de agente precipitante utilizado e sua concentração, pois esses parâmetros definem a morfologia dos cristais, dos óxidos hidratados e, conseqüentemente, o comportamento de troca iônica. Portanto, a característica físico-química de um trocador está diretamente relacionada com a forma da sua precipitação e com os fatores que a influenciam^{2,6,10-12}.

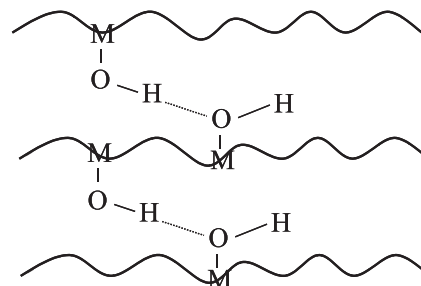


Figura 1. Representação esquemática de um óxido metálico hidratado lamelar

A técnica de precipitação em solução homogênea tem sido utilizada para preparação de materiais inorgânicos como óxidos hidratados, possibilitando a obtenção de materiais com partículas e áreas superficiais maiores e com grãos mais homogêneos^{4,5,13-15}. Nesta técnica o precipitante não é materialmente adicionado, mas lentamente gerado pela decomposição térmica do agente precipitante no seio da solução. Com isso eliminam-se os efeitos indesejáveis da concentração que estão inevitavelmente associados aos processos convencionais de precipitação, permitindo a formação de um precipitado denso e facilmente filtrável¹⁶. Além disso, mediante a variação da velocidade da reação química que produz o agente precipitante na solução homogênea, pode-se alterar a morfologia do precipitado. Com essa técnica torna-se possível a obtenção de materiais com grãos maiores e facilmente filtráveis^{2,4}.

O objetivo desse trabalho é utilizar o método da precipitação em solução homogênea (PSH) na preparação do óxido de nióbio (V) hidratado, visando aumentar o tamanho das partículas do material para posterior utilização em coluna de troca iônica e, ainda, melhorar a capacidade de troca iônica (CTI) desses materiais comparados com o método da precipitação convencional (PC) já estudado em nosso grupo². Os fatores como precursor do agente precipitante, tempo de digestão e forma de precipitação afetam consideravelmente na capacidade de troca iônica e no tamanho das partículas de um troca-

*e-mail: mlcaetano@dequi.faelquil.br

dor. Portanto, comparou-se o material obtido pelo método da precipitação em solução homogênea com o método convencional, sendo estudada também a influência do precursor do agente precipitante (carbonato de amônio e uréia), a ordem de adição dos reagentes e o tempo de digestão na preparação do óxido de níbio (V) hidratado pela precipitação em solução homogênea.

PARTE EXPERIMENTAL

Preparação do óxido de níbio (V) hidratado

Na precipitação em solução homogênea (PSH) o óxido de níbio (V) hidratado foi obtido pela dissolução do Nb (produto da 4ª fusão, produzido no Departamento de Materiais da FAENQUIL) a uma mistura ácida de HNO₃ (65%) /HF (40%) na relação 1:3 molar. Depois de todo o material solubilizado, adicionou-se o ácido bórico (20,0 g) e o precursor do agente precipitante (35,0 g de uréia ou 46,0 g de carbonato de amônio), gerando *in situ* as hidroxilas pela decomposição térmica do mesmo. As reações foram conduzidas com aquecimento entre 85-90 °C. Em seguida os precipitados foram filtrados, lavados com água desionizada e secos em sílica gel.

Na precipitação convencional (PC), utilizou-se o mesmo procedimento acima descrito para solubilização do níbio porém, em seguida, adicionou-se em excesso a solução de hidróxido de amônio (1: 3 molar) lentamente, utilizando uma bureta, sob agitação constante até precipitação do óxido de níbio (V) hidratado.

A Figura 2 mostra o fluxograma das preparações utilizando o método da precipitação em solução homogênea (PSH) e a convencional (PC).

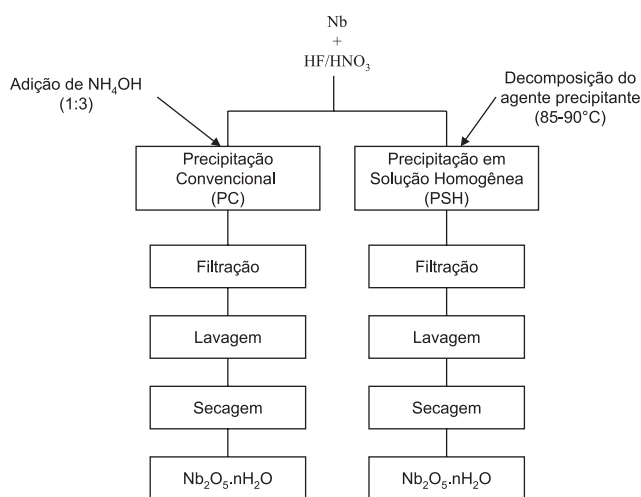


Figura 2. Fluxograma de preparação do óxido de níbio (V) hidratado pelo método da precipitação em solução homogênea (PSH) e precipitação convencional (PC)

As condições utilizadas na preparação do óxido de níbio (V) hidratado, utilizando o método da precipitação em solução homogênea, encontram-se na Tabela 1.

Foi feito um tratamento térmico dos materiais preparados a 550 °C por 6 h utilizando uma Mufla e, em seguida, fez-se a análise por difração de raios-X.

Caracterização

Os óxidos de níbio (V) hidratados obtidos foram caracterizados por termogravimetria (TG/DTG) utilizando-se uma termobalança

Tabela 1. Preparação dos trocadores iônicos (TI), com agentes precipitantes (AP), em várias condições de ordem de adição (AO) e o respectivo tempo de precipitação (t)

TI	AP	AO	t (h)
G1	uréia	ácido bórico, uréia em temperatura 85 °C	5
G2	uréia	uréia, temperatura de 85 °C e ácido bórico	4
G3	uréia	uréia, temperatura de 85 °C e ácido bórico	8
G1 _c	carbonato de amônio	ácido bórico, carbonato de amônio em temperatura 85 °C	5
G2 _c	carbonato de amônio	carbonato de amônio, temperatura de 85 °C e ácido bórico	4

de marca Shimadzu, modelo TG-50, com razão de aquecimento de 20 °C min⁻¹ em fluxo de nitrogênio, no intervalo de temperatura de 25 a 900 °C.

A análise por difração de raios-X, foi obtida num difratômetro de marca Rich Seifert, com fonte de radiação CuKα, 30 kV, 40 mA, varredura 0,05 (2θ)/5 s para valores de 2θ entre 10 e 90°. Os difratogramas obtidos foram comparados com os padrões do JCPDS.

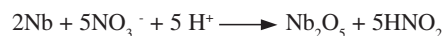
As medidas das áreas superficiais específicas dos óxidos de níbio (V) hidratado foram realizadas em um Analisador de Adsorção Gasosa (Gas Sorption Analyzer), Quantachrome Corporation, sob atmosfera de nitrogênio, com fluxo de 30 mL min⁻¹. O método aplicado às amostras foi BET para a determinação da área superficial específica. As condições de pré-tratamento foram de 50 °C sob vácuo por 3 h.

Estudo de troca iônica

A capacidade de troca iônica (CTI) dos óxidos preparados foi determinada, utilizando-se aproximadamente 0,15 g do trocador em um frasco de polietileno de 100 cm³. Em seguida adicionou-se 50,0 cm³ da solução de NaCl 0,030 mol dm⁻³ no frasco e levou-se à mesa de agitação por 6 h. Utilizou-se um fotômetro de chama (marca Micronal, modelo B262) para determinar quantitativamente o íon sódio presente nas soluções trocadoras, antes e após a troca iônica ser realizada.

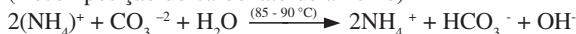
RESULTADOS E DISCUSSÃO

Em trabalhos realizados anteriormente², observou-se que a presença do ácido fluorídrico impede a hidrólise do fluoreto metálico, impossibilitando a formação do precipitado. Dessa forma, adicionou-se ácido bórico em todas as preparações, pois sua presença permite a formação de complexos boro-fluor, eliminando o excesso de íons fluoreto existente na solução, ocasionando a geração do precipitado desejado. As reações envolvidas no processo de preparação dos precipitados são:

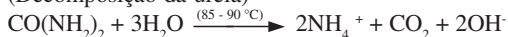


Com a decomposição térmica dos agentes precipitantes (uréia ou carbonato de amônio), houve a elevação do pH da solução ácida permitindo a formação lenta e gradual dos óxidos metálicos hidratados, pela geração das espécies hidroxila conforme as reações de decomposição dos agentes precipitantes descritas a seguir:

(Decomposição do carbonato de amônio)



(Decomposição da uréia)



Os materiais apresentaram diferenças com relação aos precipitados formados, devido à variação na temperatura de decomposição térmica dos agentes precipitantes. A uréia decompõe-se em torno de 85-90 °C, enquanto que o carbonato de amônio, entre 45-50 °C. Entretanto, para efeito de comparação, a temperatura usada na precipitação homogênea foi a mesma para todos (em torno de 85-90 °C). Dessa forma, a decomposição térmica do carbonato de amônio ocorreu mais rapidamente que a uréia, gerando um grau de supersaturação da solução e, conseqüentemente, criando vários núcleos com pequenos grãos. Por outro lado, a decomposição da uréia sendo mais lenta e gradual gera um menor grau de supersaturação na solução, surgindo poucos núcleos, que podem crescer gradualmente tornando as partículas maiores.

Os difratogramas de raios-X dos materiais obtidos (Figura 3) demonstram que os preparados com carbonato de amônio como agente precipitante (G1_c e G2_c) apresentam duas características distintas com relação aos materiais preparados com uréia (G1, G2 e G3). A primeira é que os picos apresentaram maior intensidade e foram mais bem definidos, demonstrando que esses materiais são mais cristali-

nos, e a segunda, a presença de picos na região abaixo de 20° (distância interplanar $d = 6,15 \text{ \AA}$) indicando a existência de molécula de água entre as lamelas, o que causa a expansão basal. Dessa forma, o tipo de agente precipitante (carbonato de amônio ou uréia) influenciou na intensidade e na formação dos picos dos óxidos de nióbio (V) hidratados.

A influência da cristalinidade de um trocador inorgânico no seu comportamento de troca iônica^{2,17} foi evidenciada nesse trabalho. Os materiais com maior grau de cristalinidade e com a presença de lamelas (G1_c, G2_c e convencional) apresentam melhor capacidade de troca iônica (CTI) com o íon sódio (Figura 3 e Tabela 2), pois o maior ordenamento dos planos possibilita melhor difusão dos íons de troca, o que melhora a capacidade de troca iônica do material. Isso indica que a capacidade de troca iônica está relacionada com a cristalinidade do óxido de nióbio (V) hidratado que, conseqüentemente, depende do tipo de agente precipitante utilizado. A presença de lamelas nos materiais preparados com carbonato de amônio na PSH e na precipitação convencional indica a possível utilização desses materiais em processos de intercalação e pilarização^{6,7,18-20}.

Tabela 2. Resultados da área superficial específica (AS), grau de hidratação (n) e capacidade de troca iônica com o íon sódio (CTI) dos trocadores iônicos (TI)

TI	AS (m ² g ⁻¹)	n	CTI (mmol g ⁻¹)
G1	224,8	3,2	0,35
G2	210,3	3,6	0,92
G3	162,4	3,9	0,92
G1c	0,0	4,5	1,40
G2c	123,0	4,8	1,40
PC	91,0	4,1	1,09

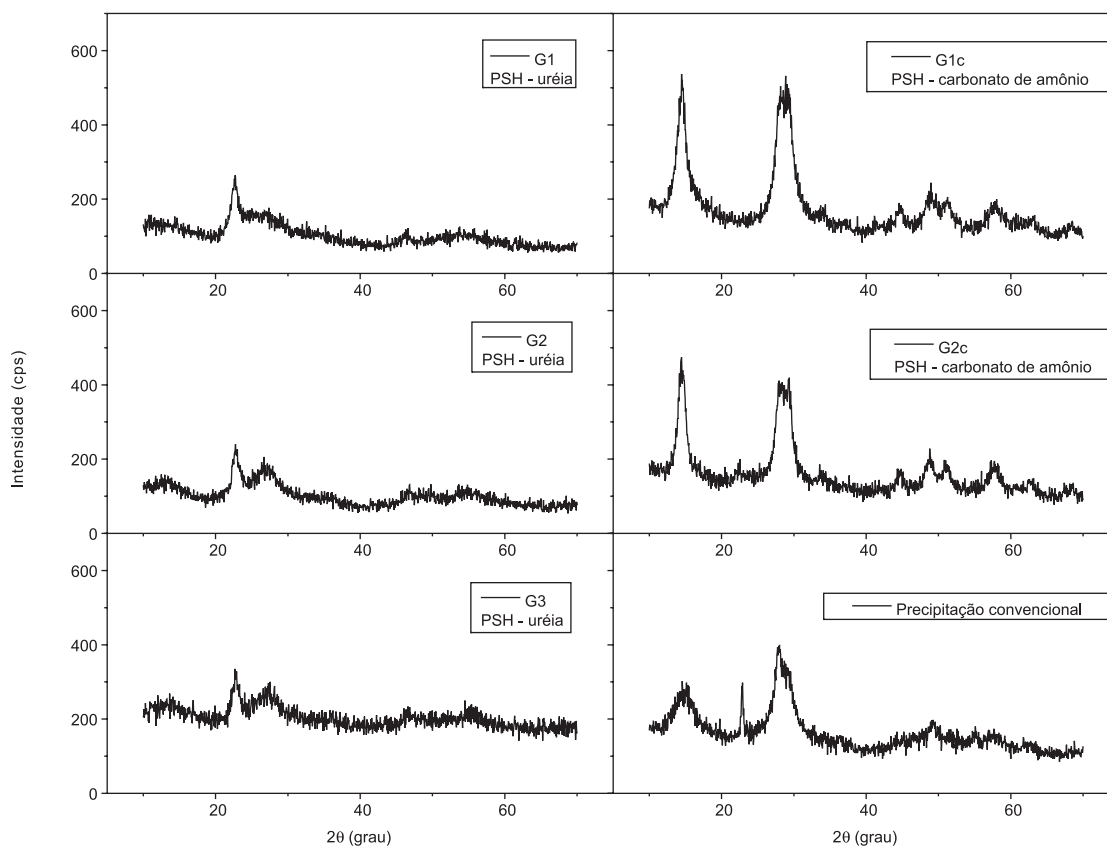


Figura 3. Difratogramas de raios-X dos materiais preparados pela precipitação em solução homogênea (PSH) e convencional (PC)

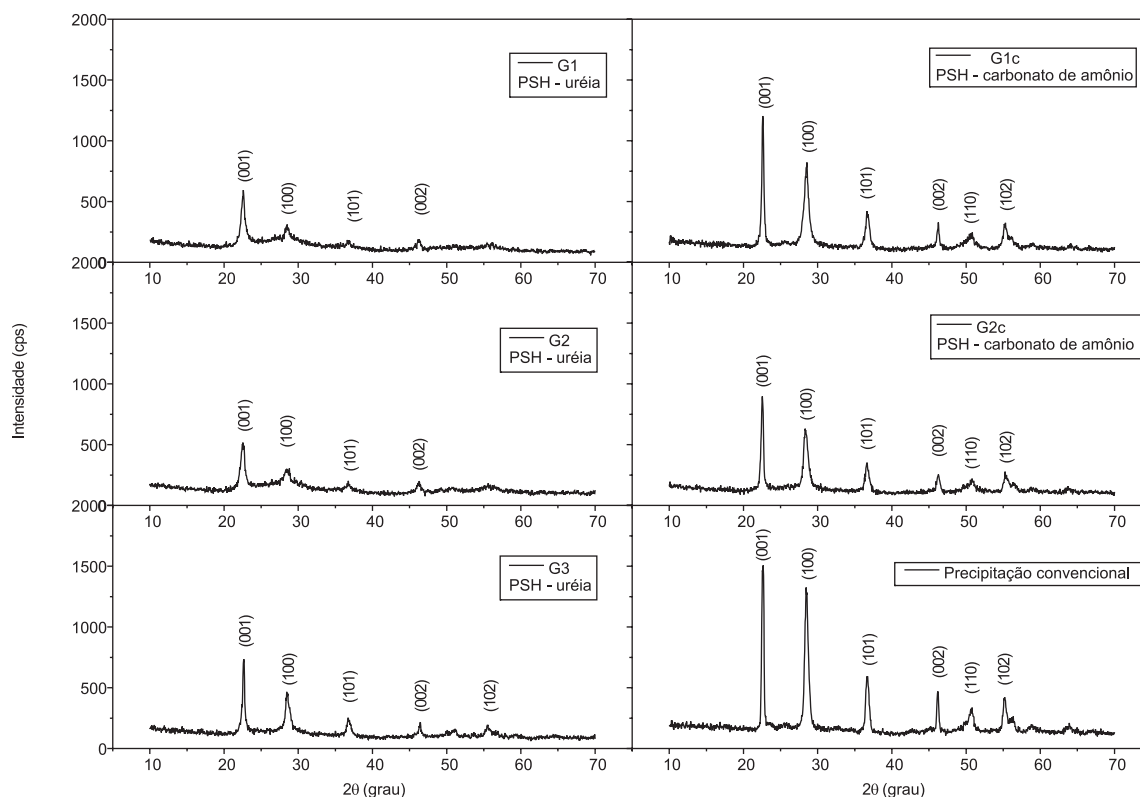


Figura 4. Difratoformas de raios-X dos materiais tratados termicamente a 550 °C por 6 h

Com os valores obtidos pelas curvas da Figura 3, calcularam-se as distâncias interplanares dos picos existentes e compararam-se com as distâncias das fichas JCPDS. Os resultados não correspondiam a nenhum óxido de níbio hidratado catalogado. Dessa forma, foi feito um tratamento térmico nos materiais a 550 °C por 6 h, para retirar as águas existentes e transformá-los em óxido de níbio. Os difratogramas de raios-X dos materiais tratados termicamente estão na Figura 4. As novas distâncias interplanares calculadas nos materiais tratados termicamente correspondem ao óxido de níbio puro dos arquivos das fichas JCPDS (n° 27-1003). Isso demonstrou que, com a utilização de diferentes precursores de agentes precipitantes, obteve-se os mesmos materiais, ou seja, óxido de níbio.

Analisando os difratogramas dos materiais tratados termicamente (Figura 4), pode-se observar que os óxidos de níbio preparados com carbonato de amônio (G1_c e G2_c) apresentam-se mais cristalinos se comparados com os da uréia, porém menos cristalinos se comparados com o material preparado convencionalmente. Os planos cristalinos 001, 100 e 101 dos materiais preparados com carbonato de amônio e convencionalmente (G1_c, G2_c e convencional), apresentaram maior intensidade se comparados com os da uréia (G1, G2 e G3), demonstrando maior ordenamento dos planos.

Os materiais que apresentam pico abaixo de 20° (G1_c, G2_c e convencional), após o tratamento térmico esses picos desapareceram, pela condensação de moléculas de águas existentes entre as lamelas, o que proporcionou o colapso total da fase hidratada estável, eliminando a distância basal existente²¹ (Figura 3 e 4).

As curvas de análise térmica dos materiais preparados pela PSH e precipitação convencional estão na Figura 5. A perda de massa em função do aumento da temperatura ocorreu em duas etapas distintas. Na primeira etapa, entre aproximadamente 25-250 °C, houve perda de massa devido à eliminação de águas ligadas quimicamente ao óxido, enquanto na segunda etapa, entre 250-550 °C, a eliminação ocorreu devido à condensação dos grupos hidroxilas ligados à ma-

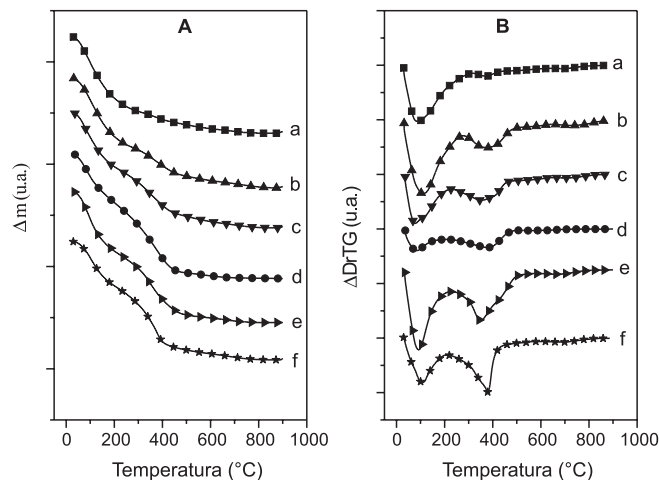


Figura 5. Curvas de análise térmica dos óxidos de níbio (V) preparado: (A) TG, (B) DTG, (a) G1, (b) G2, (c) G3, (d) G1_c, (e) G2_c e (f) PC

triz do trocador (Figura 6). A variação no processo de preparação do óxido de níbio (V) hidratado utilizando o método da precipitação em solução homogênea gerou materiais com diferentes relações entre águas ligadas quimicamente e grupos hidroxilas ligados à matriz. Essas relações foram determinadas pela perda de massa na curva TG e nas variações de temperatura correspondentes da curva DTG (Tabela 3).

Com os resultados da termogravimetria, calculou-se o grau de hidratação (n) e, conseqüentemente, a estequiometria (Nb₂O₅.nH₂O) dos materiais preparados², utilizando-se a expressão abaixo:

$$18n = X [M + 18n]/100$$

sendo X = porcentagem de massa de água perdida, n = número de molécula de água e M = massa molecular do óxido resultante da análise térmica.

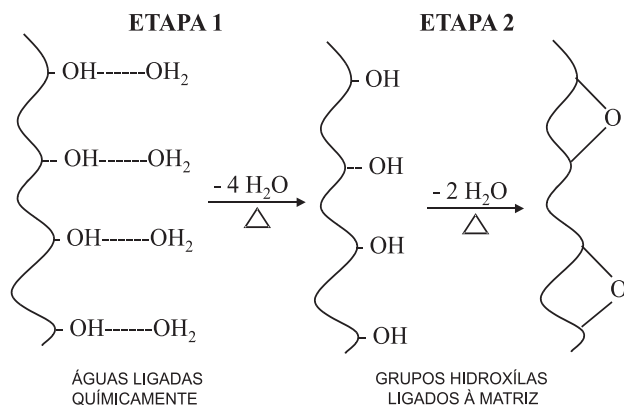


Figura 6. Representação esquemática de perda de água em duas etapas: etapa 1 - águas ligada quimicamente; etapa 2 - grupos hidroxilas ligados à matriz.

Tabela 3. Resultados das curvas termogravimétricas dos trocadores iônicos (TI), com as perdas de massa (m), nos respectivos intervalos de temperatura (ΔT) e as temperaturas de perda obtidas pela curva diferencial (dm)

TI	m (%)	ΔT (°C)	dm (°C)
G1	12,9	25 - 250	85,4
	5,8	250 - 800	370,3
G2	11,9	25 - 250	109,4
	9,3	250 - 800	372,7
G3	11,4	25 - 250	78,1
	10,9	250 - 800	348,3
G1 _c	10,0	25 - 250	83,4
	14,1	250 - 800	377,8
G2 _c	12,6	25 - 250	91,7
	12,9	250 - 800	348,3
PC	8,8	25 - 250	108,0
	12,9	250 - 800	378,4

Os valores de n estão na Tabela 2. O grau de hidratação dos óxidos hidratados corresponde aos sítios ativos de troca iônica e teoricamente quanto maior o grau de hidratação, maior a quantidade de sítios ativos de troca iônica e, conseqüentemente, melhor será a capacidade de troca iônica. Analisando-se a Tabela 2, verifica-se que essa relação foi satisfeita, pois os materiais com grau de hidratação maior apresentaram melhor capacidade de troca iônica (CTI) com o íon sódio.

As medidas das áreas superficiais específicas estão na Tabela 2. Pode-se observar que os materiais preparados com uréia (G1, G2 e G3) apresentam maior área superficial se comparado-se com os materiais preparados com carbonato de amônio (G1_c e G2_c). Os materiais preparados pela PSH apresentam maior área superficial que o material preparado pelo PC, com exceção para o G1_c, o qual apresenta área superficial específica nula. Esse valor pode ser devido às dificuldades em se eliminar moléculas de água da superfície do material, impedindo a adsorção de moléculas de nitrogênio (método BET) nos sítios ativos. Foi feito um pré-tratamento de secagem a vácuo a 50 °C, por 16 h, no material G1_c e, em seguida, fez-se a análise de área superficial específica e volume de poros. Os resultados obtidos foram os mesmos para área superficial específica (G1_c nula) e também para o volume de poros (G1_c nulo).

Na Tabela 2 pode-se observar os resultados de capacidade de troca iônica (CTI) para os materiais preparados. A ordem decrescente dos resultados em relação ao CTI foi materiais preparados com carbonato de amônio, material preparado pelo método convencional e materiais preparados com uréia.

CONCLUSÕES

A utilização do método da precipitação em solução homogênea na preparação do óxido de nióbio (V) hidratado mostra que o precursor do agente precipitante influencia nas propriedades físico-químicas, gerando materiais com grau de hidratação, área superficial específica e cristalinidade distintos que, conseqüentemente, influenciam no comportamento de troca iônica.

O carbonato de amônio mostrou ser mais indicado na preparação do óxido de nióbio (V) hidratado, devido à melhor eficiência de troca iônica com o íon sódio dos materiais preparados com esse precursor. Isso ocorreu provavelmente porque esses materiais apresentaram maior grau de hidratação e cristalinidade, que favorecem a reação de troca iônica.

A boa eficiência de troca iônica com o íon sódio do óxido de nióbio (V) hidratado demonstra a potencialidade deste material para ser estudado em outros processos de remoção de metais, os quais necessitam de trocadores inorgânicos.

AGRADECIMENTOS

À FAPESP pelo apoio financeiro. Ao Departamento de Engenharia de Materiais da FAENQUIL pelo fornecimento do nióbio metálico e ao Prof. P. Suzuki (DEMAR/FAENQUIL) pelo apoio nas análises de difração de raios-X.

REFERÊNCIAS

- Niwas, R.; Khan, A. A.; Varshney, K. G.; *Colloids Surf., A* **1999**, *150*, 7.
- Silva, M. L. C. P.; Silva, L. J. P.; Perez, E. A. C.; Tagliaferro, G. V.; *An. Assoc. Bras. Quim.* **2001**, *50*, 86.
- Viana, M. M. O.; Silva, M. P.; Agraz, R.; Procópio, J. R.; Sevilha, M. T.; Hernandez, L.; *Anal. Chim. Acta.* **1999**, *382*, 179.
- Aizawa, M.; Terado, T.; Howel, F. S.; Itatani, K.; *Mater. Res. Bull.* **1999**, *34*, 1215.
- Kato, S.; Unuma, H.; Ota, T.; Takahashi, M.; *J. Am. Ceram. Soc.* **2000**, *83*, 986.
- Nunes, L. M.; Airoidi, C.; *Quim. Nova* **2001**, *24*, 799.
- Domen, K.; Ebina, Y.; Ikeda, S.; Tanaka, A.; Kondo, J. N.; Maruya, K.; *Catal. Today* **1996**, *28*, 167.
- Kumada, N.; Iwase, E.; Kinomura, N.; *Mater. Res. Bull.* **1998**, *33*, 1729.
- Cheetham, A. K.; Day, P.; *Solid State Chemistry Compounds*, Oxford University Press: New York, 1992.
- Silva, G. L. J. P.; Silva, M. L. C. P.; Caetano, T.; *Mater. Res.* **2002**, *5*, 149.
- Silva, M. L. C. P.; Silva, G. L. J. P.; Villela Filho, D. N.; *Mater. Res.* **2002**, *5*, 71.
- Silva, M. L. C. P.; Miguel, I. M.; Silva, G. L. J. P.; *J. Therm. Anal. Calorim.* **2003**, *71*, 493.
- Santos, P. S.; Santos, H. S.; Kiyohara, P. K.; *An. Assoc. Bras. Quim.* **1997**, *46*, 16.
- Serna, C. J.; White, J. L.; Hem, S. L.; *J. Pharm. Sci.* **1978**, *67*, 1179.
- Nomura, T.; Kousaka, Y.; Alonso, M.; Fukunaga, M.; *J. Colloid Interface Sci.* **2000**, *223*, 179.
- Vogel, A. I.; *Análise Química Quantitativa*, 5ª ed., Guanabara Koogan: Rio de Janeiro, 1992.
- Clearfield, A.; *Inorganic Ion Exchanger Materials*, CRC Press, Boca Raton: Florida, 1982.
- Lima, C. B. A.; Airoidi, C.; *Thermochim. Acta* **2003**, *400*, 51.
- Farias, R. F.; Airoidi, C.; *J. Solid State Chem.* **2002**, *166*, 277.
- Nunes, L. M.; Airoidi, C.; *Mater. Res. Bull.* **1999**, *34*, 2121.
- Gardolinski, J. E.; Martins Filho, H. P.; Wypych, F.; *Quim. Nova* **2003**, *26*, 35.