

# SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO PRECURSOR OXÁLICO MISTO DE NIÓBIO E TÂNTALO A PARTIR DA COLUMBITA<sup>1</sup>

Cleonilson Mafra Barbosa<sup>2</sup>  
 Maria Veronilda Macedo Souto<sup>3</sup>  
 Maria José Santos Lima<sup>3</sup>  
 Uilame Umbelino Gomes<sup>4</sup>  
 Carlson Pereira de Souza<sup>4</sup>  
 Angélica Belchior Vital<sup>3</sup>

## Resumo

Esse trabalho teve como objetivo a síntese e a caracterização do precursor oxálico misto de Nióbio e Tântalo  $(\text{NH}_4)_3\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{NH}_4)_3\text{Ta}_2\text{O}_5(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  a partir do mineral columbita. O mineral na forma de concentrado foi submetido à fusão em cadinho de platina na presença de  $\text{KHSO}_4$  transformando-se em uma mistura de óxidos hidratados de Ta e Nb, e complexado com ácido oxálico e oxalato de amônio. O material obtido foi caracterizado através de DRX, MEV, IV, FRX, e DSC. Os resultados revelam que é possível a formação do precursor, percebendo-se ainda a presença de bandas características do composto esperado, porém apresentando ainda porcentagem de impureza indesejável.

**Palavras-chave:** Mineral; Óxido misto; Precursor; Metalurgia do pó.

## SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NIOBIUM OXALIC MIXED AND TANTALUM PRECURSOR FROM COLUMBITE

### Abstrat

This study aimed at the synthesis and characterization of niobium oxalic mixed and tantalum precursor  $(\text{NH}_4)_3\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{NH}_4)_3\text{Ta}_2\text{O}_5(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  by mineral columbite. The mineral concentrate was subjected to fusion in a platinum crucible with  $\text{KHSO}_4$  present turning into a mixture of hydrated oxides of Ta and Nb. Together forming oxalic acid and ammonium oxalate. The material obtained was characterized by XRD, SEM, IR, FXR and DSC. The results show that it is possible to form the precursor, and also realizing the presence of absorption bands very characteristics of the expected compound. Yet still presents percentage of undesirable impurities.

**Key words:** Mineral; Mixed oxide; Precursor; Powder metallurgy.

<sup>1</sup> Contribuição técnica ao 68<sup>o</sup> Congresso Anual da ABM - Internacional, 30 de julho a 2 de agosto de 2013, Belo Horizonte, MG, Brasil.

<sup>2</sup> Mestrando do Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), e Professor do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Norte (IFRN), Natal, RN, Brasil.

<sup>3</sup> Mestrando do Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, UFRN, Natal, RN, Brasil.

<sup>4</sup> Professor do Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, UFRN, Natal, RN, Brasil.

## 1 INTRODUÇÃO

Columbita é um mineral ortorrômbico com teor de 30% de  $Nb_2O_5$  (Óxido de Nióbio) e 3,0% de  $Ta_2O_5$  (Óxido de Tântalo). Consiste em niobato e tantalato de ferro e manganês, e no qual a porcentagem de nióbio é maior que a de tântalo. Quando se sobrepõe àquele, o mineral passa a chamar-se tantalita.<sup>(1)</sup>

O tântalo e o nióbio são elementos metálicos com características de extraordinária resistência ao calor, alta capacitância elétrica e altíssima resistência à corrosão e à intrusão química. Trata-se de dois elementos crítico para a indústria eletrônica. Seu uso principal é sob a forma de pó para a manufatura de capacitores empregados em telefones celulares, computadores, *paggers*, telas de TV, câmeras digitais e outros equipamentos eletrônicos. Por outro lado, sob a forma de metal, é empregado, por exemplo, na manufatura de lâminas de turbinas à jato, peças de mísseis e reatores nucleares.<sup>(2)</sup>

Os precursores mais utilizados e que fornecem melhores resultados na preparação de carbetos e óxidos de nióbio são o pentóxido de nióbio ( $Nb_2O_5$ ) e o óxido de nióbio hidratado  $(Nb_2O_5)nH_2O$ . São conhecidos também como compostos em que o metal é di, tri e tetravalente quando o  $Nb_2O_5$  é reduzido pelo hidrogênio ou carbono.<sup>(3)</sup> De acordo com as propriedades químicas dos elementos, as características e propriedades do tântalo e nióbio são semelhantes devido a sua contração lantanídea, o que favorece a formação do complexo misto dos referidos elementos.

Este precursor vem se mostrando viável para a produção de óxidos e carbetos misto de Nióbio e Tântalo a baixa temperatura.

Assim, este trabalho teve por objetivo a síntese precursor oxalato  $[(NH_4)_3NbO(C_2O_4)_3.nH_2O]$  e de  $(NH_4)_3Ta_2O_5(C_2O_4)_3.H_2O$  através de reação sólido-sólido a baixa temperatura a partir da matéria prima columbita.

## 2 METODOLOGIA

Neste trabalho foi produzido um precursor de metais refratários à baixa temperatura e com curto tempo de reação através de reação sólido-sólido, utilizando o mineral columbita, extraído do município de Currais Novos/RN, sendo utilizada a metodologia de Medeiros,<sup>(3)</sup> onde o mineral foi inicialmente quarteado, em seguida feito a moagem no moinho planetário, seguindo no peneiramento vibracional onde foi obtido uma granulometria de 400 Mesh, sendo então submetido a fusão com bissulfato de potássio em cadinho de platina. Em seguida o pó é lixiviado em ácido clorídrico P.A. e lavado a quente com uma solução de ácido acético 2% e água, sendo por último complexado com ácido oxálico e oxalato de amônio. O material é então evaporado a baixa temperatura de 65°C para melhor aglomeração das partículas e posteriormente seco em estufa.

## 3 RESULTADO E DISCUSSÕES

A columbita foi investigada inicialmente pela análise de Fluorescência de Raios-X (FRX), que mostra os percentuais dos elementos presentes na matéria bruta, os quais apresentam-se em forma de óxidos. A análise apresentou uma quantidade significativa de óxido de Nióbio e Tântalo, assim como o descrito na literatura que o denomina de columbita. Revelou ainda a presença de uma pequena quantidade de

outros óxidos, as quais são atribuídas a impurezas naturais de sua composição, como demonstrado na Tabela 1.

**Tabela 1.** Percentual dos elementos constituintes na columbita por FRX

<b>Analito</b>	<b>Resultado( %)</b>	<b>Std.dev.</b>	<b>Proc.-calc.</b>	<b>Linha</b>	<b>Int.(cps/ua)</b>
NbO	43.153	(0.043)	Quan-FP	NbKa	1006.1152
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	31.188	(0.079)	Quan-FP	TaLa	156.9990
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.914	(0.040)	Quan-FP	FeKa	109.9648
MnO	7.251	(0.032)	Quan-FP	MnKa	53.1715
SnO <sub>2</sub>	5.429	(0.047)	Quan-FP	SnKa	16.6854

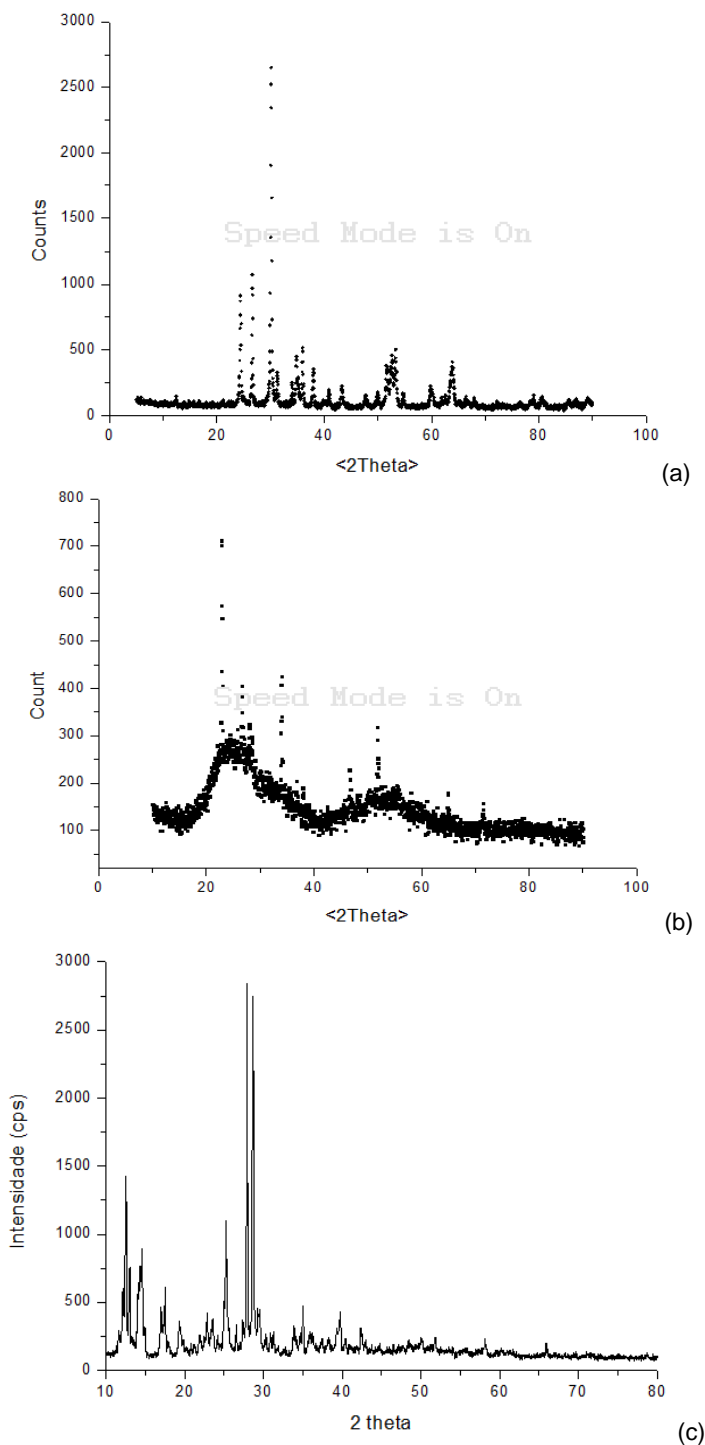
Após o tratamento realizado, foi feita a análise do FRX do mineral tratado, afim de comprovações sobre a eliminação das impurezas e para dar sequência ao trabalho, uma vez que se torna inviável a produção desse precursor com uma quantidade considerada de impurezas. Obtendo o seguinte resultado, como demonstrado na Tabela 2.

**Tabela 2.** Percentual dos elementos constituintes na columbita tratada por FRX

<b>Analito</b>	<b>Resultado( %)</b>	<b>Std.dev.</b>	<b>Proc.-calc.</b>	<b>Linha</b>	<b>Int.(cps/ua)</b>
NbO	50.866	(0.064)	Quan-FP	NbKa	1068.3110
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	32.508	(0.096)	Quan-FP	TaLa	190.1392
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.621	(0.013)	Quan-FP	FeKa	4.9076
MnO	0.273	(0.011)	Quan-FP	MnKa	1.7977
SnO <sub>2</sub>	13.930	(0.122)	Quan-FP	SnKa	26.5224

Observa-se a partir da técnica utilizada que os óxidos de ferro e manganês foram eliminados em quantidade considerada, mas ocorrendo uma concentração de óxido de estanho no mineral tratado de forma indesejada, ou seja, não foi eliminado no tratamento realizado.

Seguindo nas análises de caracterização, as Figuras 1a, 1b e 1c referem-se ao Difratoograma de Raios-X (DRX) do minério bruto, do minério tratado (lixiviado) e do precursor misto.



**Figura 1.** (a) DRX da Columbita (minério bruto); (b) DRX da Columbita (tratada); e (c) DRX do precursor misto de Nb e Ta.

Fazendo uma comparação entre o difratograma de raios-X do minério bruto, que foi o material de partida para obtenção do complexo, com o minério tratado é visível uma maior quantidade de ruídos, ou seja, uma maior impureza para o minério bruto, como esperado. No minério tratado é possível visualizar intensidades características dos óxidos de nióbio e tântalo mais acentuados, com índices de impurezas praticamente eliminadas em tratamento, confirmando assim as características viáveis do material para ser sintetizado. Pode-se observar também que a intensidade dos picos do mineral tratado é bem menor em relação à do mineral

bruto. Desta forma o método para tratamento do minério para eliminação dos óxidos de ferro e manganês utilizado é satisfatório, pois há uma diminuição das partículas melhorando assim processos posteriores de síntese do complexo oxalato. O mesmo se revela na técnica para o precursor, apresentando características amorfas dos compostos orgânicos. Confirmando assim através do DRX a formação do precursor misto de nióbio e tântalo a partir da columbita.

O precursor misto tris(oxalato)oxitantaloniobato de amônio hidratado sintetizado foi investigado através de análise Infravermelho(IV), calorimetria exploratória diferencial (DSC) e Microscopia Eletrônica de Varredura(MEV).

A Figura 2 refere-se ao espectro de infravermelho do precursor oxalato. As bandas na região do  $3539\text{cm}^{-1}$  ocorre devido a presença da amônia na molécula. Na região de  $3442\text{cm}^{-1}$  e  $3212\text{cm}^{-1}$  as bandas estão relacionadas com a água de cristalização. As bandas entre  $1241\text{cm}^{-1}$  a  $1714\text{cm}^{-1}$  referem-se aos grupos oxalatos coordenados ao nióbio e tântalo, como também na região entre  $793\text{cm}^{-1}$ . Sendo que estes resultados estão de acordo com a literatura de Marta, Zaharescu e Macarovici.<sup>(4)</sup>

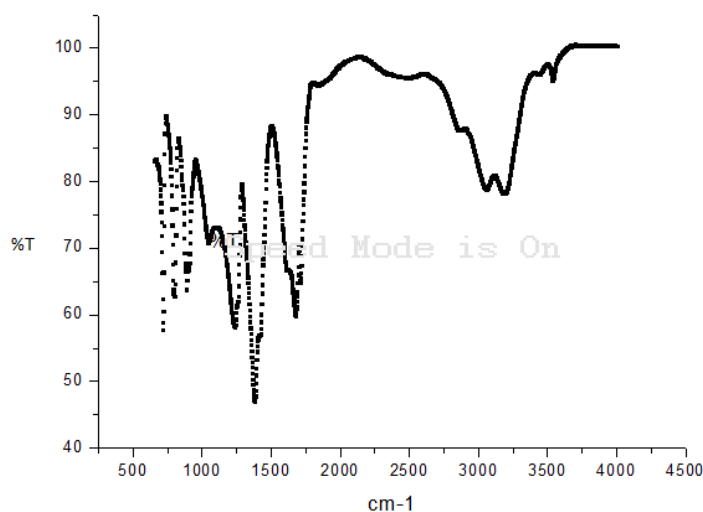
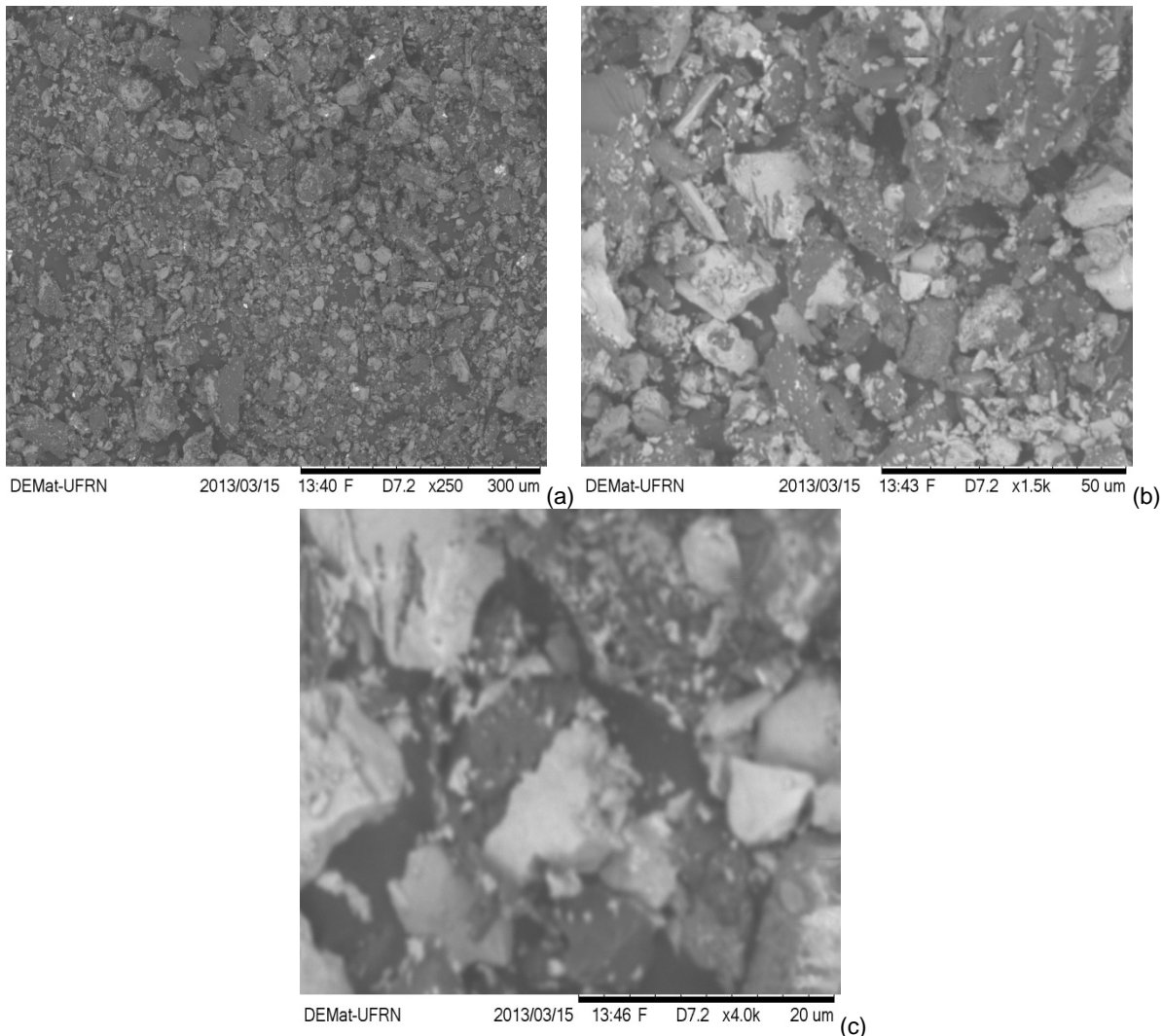


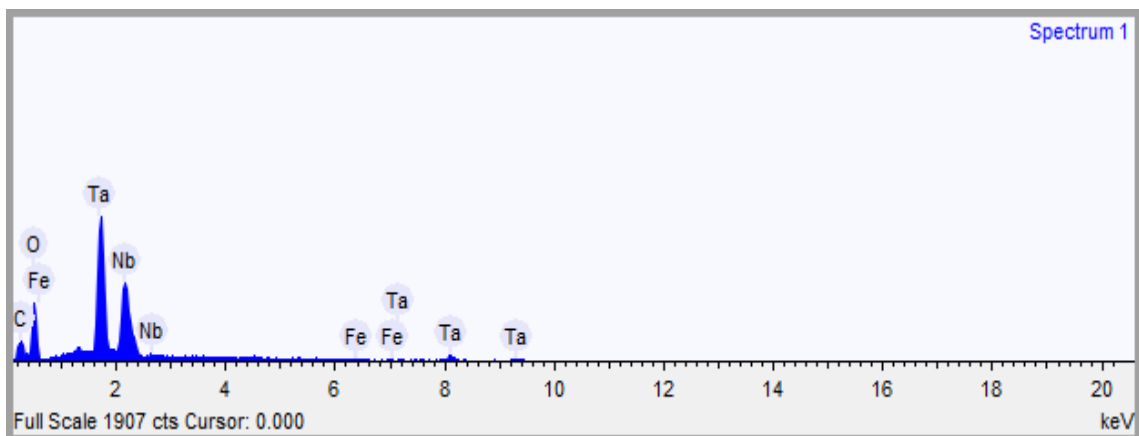
Figura 2. Espectro de Infravermelho do precursor oxalato misto.

As Figuras 3a, 3b e 3c referem-se a Microscopia Eletrônica de Varredura(MEV) do complexo oxalato misto de nióbio e tântalo com um aumento 250X, 1500X e 4000X, a qual apresenta partículas grandes formadas de aglomerados porosos. A fase escura é atribuída aos elementos de número atômico menores presentes no precursor misto de nióbio e tântalo e a fase clara é referente ao nióbio e tântalo com algumas impurezas de estanho e ferro, elementos de maior número atômico no composto. Segundo Medeiros<sup>(3)</sup> o aspecto físico deste precursor depende do método no qual o produto sólido, proveniente da solução aquosa contendo os íons oxálicos é cristalizado, sendo possível obter um material de tamanha porosidade e forma diferente, porém suas características físicas, são as mesma, independente do método de síntese.



**Figura 3.** (a), (b) e (c): Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do complexo oxalato misto de nióbio e tântalo.

O MEV foi realizado acoplado ao EDS, o qual revelou a presença do nióbio, tântalo, oxigênio, carbono e ferro como elementos presentes na estrutura do composto, confirma assim o resultado obtido pelo Infravermelho. A Figura 4 e a Tabela 3 referentes ao EDS confirma o que foi citado acima.



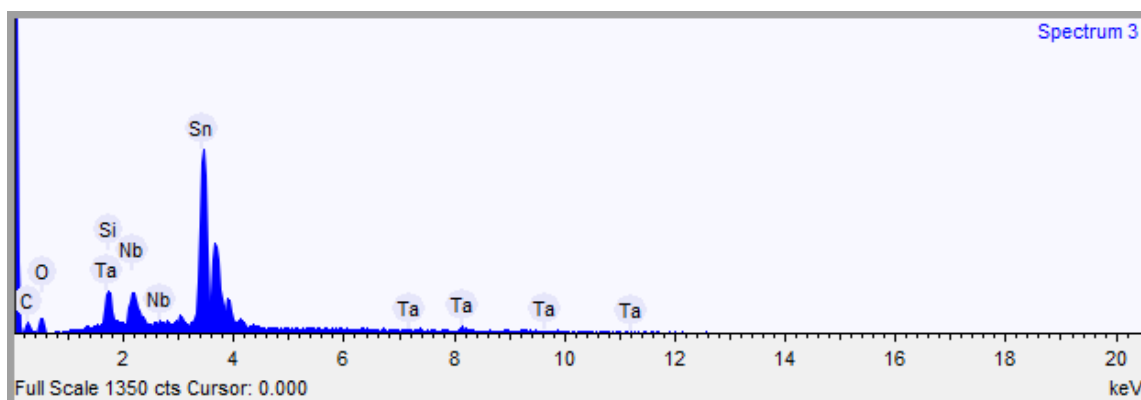
**Figura 4.** Espectro de EDS do complexo oxalato misto de nióbio e tântalo.



**Tabela 3.** Percentual dos elementos constituintes do complexo oxalato por EDS

Element	Weight %	Weight % $\sigma$	Atomic %
Carbon	11.700	1.733	29.508
Oxygen	30.024	1.049	56.848
Iron	0.122	0.304	0.066
Niobium	24.217	0.950	7.896
Tantalum	33.937	0.997	5.682

Realizado outra análise em um ponto específico da amostra, o qual não aparecia das demais áreas, confirmamos uma pequena partícula de um cristalito de estanho, o qual não foi purificado totalmente no tratamento como demonstrado e comprovado anteriormente pela Fluorescência de Raios-X. A Figura 5 e a Tabela 4 referentes ao EDS confirmam os dados aqui citados.



**Figura 5.** Espectro de EDS do complexo oxalato misto de nióbio e tântalo.

**Tabela 3.** Percentual dos elementos constituintes do complexo oxalato por EDS

Element	Weight %	Weight % $\sigma$	Atomic %
Carbon	2.641	0.660	11.888
Oxygen	14.278	0.987	48.241
Silicon	1.282	0.360	2.468
Niobium	7.955	0.627	4.628
Tin	68.375	1.307	31.141
Tantalum	5.469	1.002	1.634

## 4 CONCLUSÕES

Os estudos realizados neste trabalho revelaram a formação do precursor tris(oxalato)oxitantalatonioato de amônio hidratado como esperado em Medeiros.<sup>(3)</sup> A Microscopia Eletrônica de Varredura mostrou que o precursor possui partículas grandes. A análise de DRX, assim como o EDS e o FRX confirmaram a formação do composto desejada, como afirma Medeiros.<sup>(3)</sup> Comprovando-se também através das bandas do Infravermelho, a síntese do precursor misto de nióbio e tântalo a partir da columbita. Porém em relação as impurezas apresentadas em pequena quantidade no composto, já estão sendo testados novos meios de tratamento mais eficientes, afim de sua total purificação. Sendo possível afirmar que o método de síntese desse precursor é viável para a produção de compostos mistos de nióbio e tântalo para fins de sintetização de carbetos mistos a partir desse precursor.

## Agradecimentos

Universidade Federal do Rio Grande do Norte- UFRN;  
Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais- PPGCEM;  
Laboratório de Materiais Nano estruturados e Reatores Catalíticos – LAMNRC;  
Laboratório de Materiais Cerâmicos e Metais Especiais – LMCME;  
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Norte –  
Câmpus Nova Cruz.

## REFERÊNCIAS

- 1 Disponível em: <http://pt.wikipedia.org/wiki/Columbita> acessado em: 26/03/2013.
- 2 Disponível em:  
[http://www.mme.gov.br/sgm/galerias/arquivos/plano\\_duo\\_decenal/a\\_mineracao\\_brasileira/P19\\_RT29\\_Perfil\\_da\\_Minerao\\_da\\_Tantalita.pdf](http://www.mme.gov.br/sgm/galerias/arquivos/plano_duo_decenal/a_mineracao_brasileira/P19_RT29_Perfil_da_Minerao_da_Tantalita.pdf) acessado em: 25/03/2013.
- 3 MEDEIROS, F.F.P. Síntese de carbetos de tungstênio e nióbio a baixa temperatura, através de reação gás-sólido em reator de leito fixo. 2002. 145p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – *Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte*, Natal.2002.
- 4 MARTA L.;ZAHARESCU M.; MACAROVICI C. Thermal and structural investigation of some oxalato-niobium complexes I potassium tris(oxalato)oxiniobate. *Revue Roumaine de chimie*, 24, 1115-1122, 1979.