

## ESTUDO DA ESTABILIDADE TÉRMICA NO ÓXIDO DE NIÓBIO (V) HIDRATADO

***Geronimo V. Tagliaferro, Ana Flávia B. Lopes, Gilberto L. J. P. da Silva, Maria Lúcia C. P. da Silva***

Departamento de Engenharia Química, FAENQUIL - Rod. Itajubá/Lorena Km 74,5 - Cx 116  
mlcaetano@dequi.faelquil.br

**Palavras-chave:** Óxido de Níóbio Hidratado, Tratamento Térmico, Troca Iônica, Trocador Iônico  
**Área do Conhecimento:** III - Engenharias

**Resumo** - O Brasil detém as maiores reservas de níóbio atualmente conhecidas em forma do minério chamado pirocloro, portanto é de fundamental interesse o estudo do níóbio, enquanto insumo industrial disponível, na aplicação em diversas áreas para inovações tecnológicas. Uma aplicação que vem sendo estudada para o níóbio é na troca iônica, pois em forma de óxido hidratado tem-se mostrado um bom trocador iônico, com estabilidade química, mecânica. O interesse por estes materiais inorgânicos tem-se mantido, pois estes apresentam os requisitos de seletividade e estabilidade térmica necessários a troca iônica, bem como são de fácil preparação e em geral com menores custos quando comparados às resinas orgânicas. Dessa forma foi feito um estudo do efeito do tratamento térmico na capacidade de troca iônica do óxido de níóbio (V) hidratado. O material em estudo, foi obtido de um planejamento de experimento fatorial fracionado  $2^{K-1}$ , sendo esse material o que apresentou o melhor resultado na capacidade de troca iônica. A caracterização foi determinada por difratometria de Raios-X, análise termogravimétrica e troca iônica após o tratamento térmico. Observou-se que a capacidade de troca iônica diminuiu com o aumento da temperatura devido a eliminação das hidroxilas existentes que são os sítios ativos de troca iônica.

**Introdução** - O níóbio é um metal refratário que pertence ao grupo VB da tabela periódica, tem cor prateada clara, é dúctil, e tem sido bastante aplicado na indústria moderna, na forma de ligas em veículos aeroespaciais, aviões supersônicos e em engenharia nuclear. Além disso com titânio, forma a liga metálica supercondutora de maior interesse tecnológico atualmente. O Brasil detém as maiores reservas de níóbio atualmente conhecidas em forma do minério chamado pirocloro, portanto é de fundamental interesse o estudo do níóbio, enquanto insumo industrial disponível, na aplicação em diversas áreas para inovações tecnológicas [CBMM, 2002]. Uma outra aplicação que vem sendo estudada para o níóbio é na troca iônica, pois em forma de óxido hidratado tem-se mostrado um bom trocador iônico, com estabilidade química, mecânica e sendo regenerável após vários ciclos de troca iônica [Serafim, 1995]. Os óxidos metálicos hidratados ocupam uma importante posição entre os materiais inorgânicos para troca iônica, sendo o óxido de níóbio hidratado ( $Nb_2O_5 \cdot nH_2O$ ) um importante material desse grupo. O interesse por

estes materiais tem-se mantido, pois estes apresentam os requisitos de seletividade e estabilidade necessários a troca iônica, bem como são de fácil preparação e em geral com menores custos quando comparados às resinas orgânicas. Estes são ainda praticamente insolúveis em água e na maioria dos ácidos, apresentam estruturas rígidas e sofrem pouca dilatação ou compressão quando imersos em solução aquosa, características estas necessárias para um bom desempenho como trocador iônico [Clearfield, 1982]. Quanto a estrutura os óxidos de metais hidratados podem ser agrupados em dois grupos: num primeiro grupo a troca iônica ocorre apenas na superfície do trocador; num segundo grupo incluem-se aqueles os quais possuem cavidades ou túneis onde os íons de troca estão localizados [Oliveira, 1990]. No ultimo grupo apenas uma pequena quantidade de sítios estão localizados na superfície, a quase totalidade dos mesmos estão localizados nas lamelas, que são unidas uma as outras essencialmente através de ligações de pontes de hidrogênio (Figura 1) [Cheetham e Day, 1992]. A

capacidade de troca iônica (CTI) do óxido níbio (V) hidratado está diretamente relacionada: com o tamanho e forma dos cristais; da técnica de precipitação; do tipo de agente precipitante utilizado e da sua concentração, pois esses parâmetros definem o tipo de estrutura física dos óxidos hidratados (grau de hidratação) e conseqüentemente o comportamento de troca iônica (sítios ativos). Com base nestes conceitos, foi utilizada a técnica de precipitação em solução homogênea para a preparação do óxido de níbio (V) hidratado. Nesta técnica o precipitante não foi materialmente adicionado, mas foi lentamente gerado por uma reação química no seio da solução.

Com isso tentou-se eliminar os efeitos indesejáveis da concentração que estão inevitavelmente associados aos processos convencionais de precipitação, permitindo a formação de um precipitado denso, facilmente filtrável e reduzindo-se a co-precipitação ao mínimo. Além disso, mediante a variação da velocidade da reação que produz o precipitante na solução homogênea, tentou-se alterar a aparência física do precipitado. Com essa técnica torna-se possível a obtenção de materiais com cristais maiores, facilmente filtráveis e que possa ser utilizado em colunas de troca iônica.

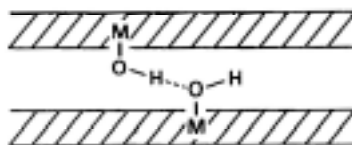


Figura 1: Representação esquemática de um óxido metálico hidratado lamelar

**Objetivo** - O presente trabalho teve como objetivo estudar o comportamento de troca iônica do óxido de níbio (V) hidratado em função do aumento da temperatura, ou seja o estudo da sua estabilidade térmica.

**Metodologia** - A Tabela 1 mostra as variáveis em estudo no planejamento de experimento fatorial fracionado  $2^{k-1}_1$ .

Tabela 1 - Fatores de controle e níveis.

FATORES		NÍVEIS	
		-	+
A	Tipo de agente precipitante	Carbonato de Amônio	Uréia
B	Tempo de digestão (h)	8	16
C	Massa do agente precipitante (g)	Carbonato = 46 Uréia = 35	Carbonato = 92 Uréia = 70
D	Agitação	Sem	Com

Desta forma, na execução dos experimentos, utilizou-se um planejamento fatorial  $2^{k-1}$ , sendo  $k = 4$  (números de fatores) e 2 o número de níveis, que resulta numa condição de  $2^{4-1} = 2^3 = 8$  experimentos, conforme matriz descrita na Tabela 2.

Tabela 2: Matriz padrão para a preparação dos óxidos de níbio (V) hidratados

Experimentos	Fatores			
N°	A	B	C	D
1	-	-	-	-

2	+	-	-	+
3	-	+	-	+
4	+	+	-	-
5	-	-	+	+
6	+	-	+	-
7	-	+	+	-
8	+	+	+	+

Os óxidos de nióbio (V) hidratados foram preparados a partir da dissolução do nióbio metálico a uma mistura ácida de  $\text{HNO}_3/\text{HF}$  (1:3) M; depois de todo o material solubilizado, adicionou-se o ácido bórico e em seguida o agente precipitante (uréia ou carbonato de amônio), gerando “in situ” as hidroxilas pela decomposição térmica do mesmo. Houve então a formação dos óxidos de nióbio (V) hidratados de forma lenta e gradual pelo aquecimento entre 85 - 90°C. Em seguida os precipitados foram filtrados, lavados com água deionizada até pH ~ 7 e seco em dessecador sob sílica gel. As condições experimentais utilizadas nas preparações do óxido de nióbio (v) hidratado e

os resultados da capacidade de troca iônica com o íon sódio para cada material preparado estão na Tabela 3. Foi obtido o modelamento matemático do processo de preparação, em seguida, aplicou o método da inclinação ascendente (descendente) para definir uma região ótima do processo [Bruns, 1995]. Esse método delineou a direção de máxima inclinação ascendente, isto é, na direção e no sentido em que ocorreu o aumento máximo da variável resposta (capacidade de troca iônica). Portanto na região de máxima inclinação foram feitos mais três experimentos denominados de  $T_9$ ,  $T_{10}$  e  $T_{11}$  (Tabela 4)

Tabela 3 - Condições e variáveis experimentais utilizadas nas preparações dos óxidos de nióbio (V) hidratados e suas respectivas capacidade de troca iônica com o íon sódio.

EXP.	VARIÁVEIS EM ESTUDO				RESPOSTA
	AGENTE PREC.	TEMPO DE DIGESTÃO (h)	MASSA DO AGENTE PREC. (g)	AGITAÇÃO (rpm)	CTI com $\text{Na}^+$ (meq/g)
$T_1$	Carbonato Amônio	8	46,0	0	<b>0,614</b>
$T_2$	Uréia	8	35,0	80	<b>0,165</b>
$T_3$	Carbonato Amônio	16	46,0	80	<b>0,663</b>
$T_4$	Uréia	16	35,0	0	<b>0,437</b>
$T_5$	Carbonato Amônio	8	92,0	80	<b>0,701</b>
$T_6$	Uréia	8	70,0	0	<b>0,461</b>
$T_7$	Carbonato Amônio	16	92,0	0	<b>0,906</b>
$T_8$	Uréia	16	70,0	80	<b>0,563</b>

Tabela 4 - Condições e variáveis experimentais utilizadas nas preparações do óxido de nióbio (V) hidratados na região de máxima inclinação e suas respectivas capacidade de troca iônica com o íon sódio.

Preparação	Variáveis em Estudo				Variável Resposta
	Agente precipitante	Tempo de Digestão (h)	Massa do Agente Precipitante (g)	Agitação (rpm)	CTI com sódio (meq/g)
T <sub>9</sub>	Carbonato Amônio	24	96,83	0	1,061
T <sub>10</sub>	Carbonato Amônio	32	124,66	0	1,475
T <sub>11</sub>	Carbonato Amônio	48	152,49	0	1,195

Foi feito um estudo do efeito do tratamento térmico na capacidade de troca iônica do óxido de nióbio (V) hidratado. O material em estudo foi o T<sub>10</sub> que apresentou o melhor resultado na capacidade de troca iônica (Tabela 4). Variou-se a temperatura de 25°C a 500°C, sendo nos experimentos realizados em 25°C a 150°C utilizou-se a estufa e para as temperaturas superiores a mufla, por um período de 6h cada. A caracterização foi determinada por difratometria de Raios-X, análise termogravimétrica e troca iônica após o tratamento térmico. A

capacidade de troca iônica dos materiais foi determinada utilizando-se 0,24 g do material T<sub>10</sub> (tratado termicamente) em contato com 50 mL de solução de NaCl (0,03 Eq.L<sup>-1</sup>) em um frasco de polietileno de 100mL, sob agitação constante durante o tempo mínimo de troca de 6h (Figura 2). Utilizou-se o espectrofotômetro de absorção atômica para determinar as concentrações das soluções antes e depois da troca iônica. Os resultados obtidos foram utilizados nos estudos estatísticos do processo de preparação.

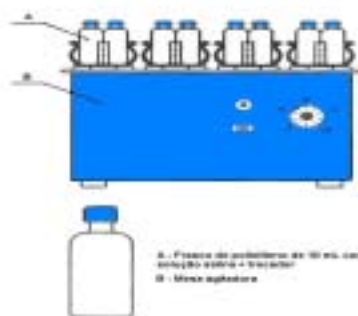


Figura 2 - Sistema utilizado nas reações de trocas iônicas em processo batelada

A espectroscopia de difração de raios-X é um método de identificação das fases cristalinas presentes em um material. Nesta análise, os materiais com um arranjo cristalino ordenado e repetitivo, apresentam difratogramas contendo picos e reflexões bem definidas. Esse método é de vital importância para determinar o tipo de estrutura dos óxidos preparados, pois quanto mais cristalino melhor a capacidade de troca iônica [Clearfield, 1982]. Desta forma, foram obtidos os difratogramas de raios-X dos óxidos de nióbio (V) hidratados utilizando-se um difratômetro de raios-X, com fonte de radiação CuK $\alpha$  variando-se 2 $\theta$  entre 10 e 70°. Para a análise termogravimétrica (TG/DTG) usou-

se uma razão de aquecimento de 20°C min<sup>-1</sup> em fluxo de nitrogênio numa faixa de temperatura entre 25 a 900°C. A análise termogravimétrica (TG) foi usada para avaliação da perda de massa da água nos trocadores iônicos com o aumento da temperatura, e assim, pôde-se determinar a estequiometria do composto (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.nH<sub>2</sub>O). A análise termogravimétrica derivativa (DTG) foi utilizada para calcular com exatidão a faixa de temperatura em que ocorre a perda de massa de água.

Resultados e Conclusões- A Figura 3, mostra os difratogramas de Raios-X do material T<sub>10</sub> tratado

termicamente no intervalo de 25 a 500 °C. Os resultados mostraram que o pico abaixo da região de 20° foi gradualmente sendo reduzindo com o aumento da temperatura pela diminuição da distância interplanar basal em decorrência da

eliminação das águas existentes entre as lamelas, gerando um colapso total a 500°C [Gardolinski, 2003; Nunes e Airoidi, 2001; Farias e Airoidi 2002; Domen, 1996].

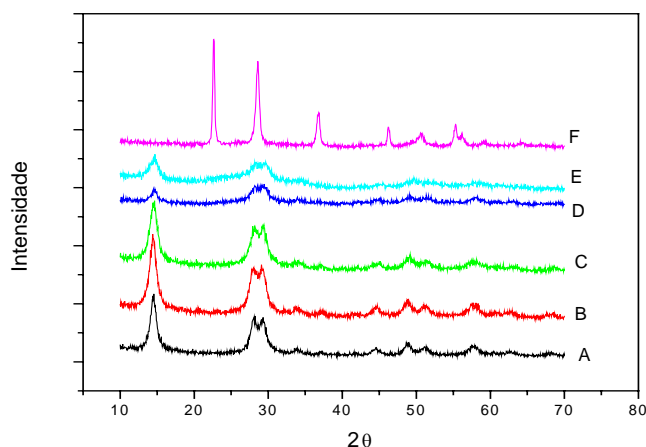


Figura 3 - Difratoogramas de Raios-X do material T<sub>10</sub>: Sem tratamento térmico (A); com tratamento térmico a 100°C (B); 150°C (C); 200°C (D); 300°C (E) e 500°C (F).

As curvas termogravimétricas do material T<sub>10</sub> tratado termicamente (Figura 4) apresentaram perdas de massa ocorrendo em duas etapas distintas, entre a faixa de 25 a 900 °C. Sendo a primeira etapa entre 25 e 300°C as moléculas de água mais fracamente ligadas ao óxido foram eliminadas, enquanto numa segunda etapa entre 300 e 600°C houve a eliminação das moléculas de água mais fortemente ligadas [Inoue, 1985b]. A 500°C não houve a perda de massa em função da temperatura, pois toda água existente foi eliminada pelo tratamento térmico (Tabela 5).

Tabela 5 - Resultados obtidos pela análise termogravimétrica (TG) e da termogravimetria derivativa (DTG)

Amostra	Temperatura correspondente a velocidade máxima a perda de massa (°C)	Intervalo (°C)	Perda de massa na curva TG (%)	Grau de Hidratação
T <sub>10.1</sub>	69.01	40-290	1616.38	4.07
	384.73	290-600	5.23	
		600-800	0.15	
T <sub>10.1 100°C</sub>	70.80	40-270	11.96	3.10
	377.31	270-600	5.40	
		600-800	0.15	
T <sub>10.1 150°C</sub>	57.61	40-300	6.49	1.38
	401.17	300-600	2.07	
		600-800	0.146	
T <sub>10.1 200°C</sub>	70.07	40-260	5.430	1.85
	377.99	260-600	5.71	
		600-800	0.19	
T <sub>10.1 300°C</sub>	57.61	40-300	6.49	1.38
	401.17	300-600	2.07	
		600-800	0.146	
T <sub>10.1 500°C</sub>	-	-	-	-

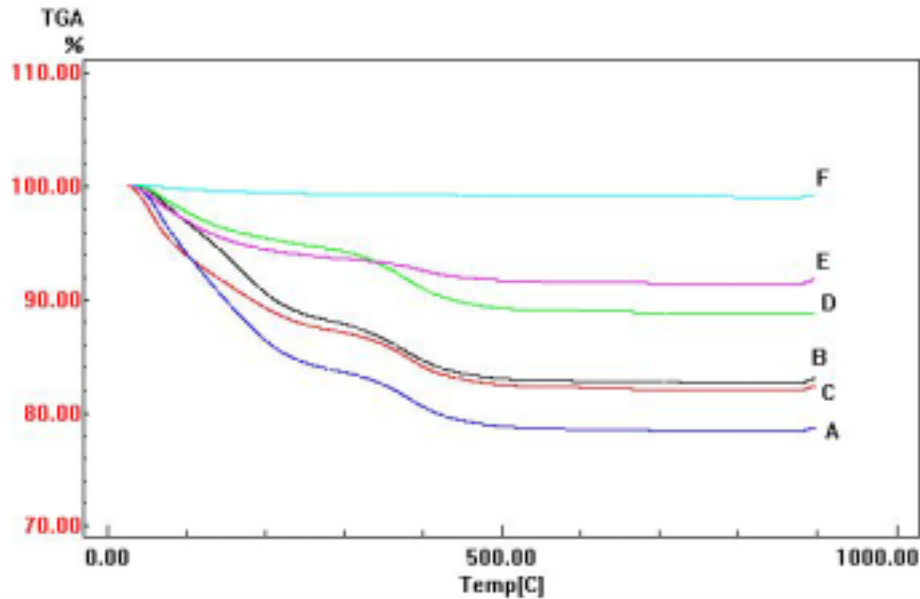


Figura 4 - Curvas termogravimétricas do material  $T_{10}$ : Sem tratamento térmico (A); com tratamento térmico a 100°C (B); 150°C (C); 200°C (D); 300°C (E) e 500°C (F).

O comportamento de troca iônica dos óxidos hidratados é determinado pelo sítios ativos de troca iônica provenientes das hidroxilas [Nunes e Airolidi, 2001; Silva, 2002; Clearfield, 1982]. Dessa forma, a capacidade de troca iônica do material  $T_{10}$  foi diminuiu com o aumento da temperatura devido a eliminação de águas existentes que são os sítios ativos de troca iônica (Figura 5). Os resultados mostraram que na temperatura de 200°C a capacidade de troca iônica com o íon sódio é de 0,7 meq/g, sendo esse resultado concordante e trocadores orgânicos-inorgânicos estudados por Niwas (1999).

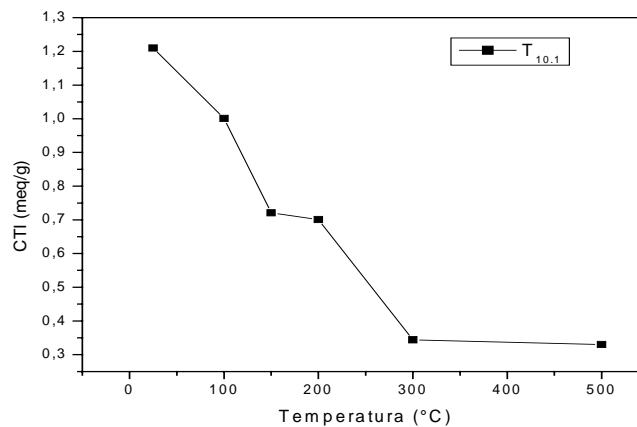


Figura 5 - Efeito do tratamento térmico na capacidade de troca iônica do material  $T_{10}$  com o íon sódio.

**Conclusão** - O estudo demonstrou que o óxido de nióbio (V) hidratado apresentou boa estabilidade térmica com relação a capacidade de troca iônica a temperatura de 200°C, mostrando a potencialidade deste material, em processos de troca iônica onde necessita temperaturas elevadas.

## Referencias Bibliográficas

- BRUNS, R. E. et al, "*Planejamento e Otimização de Experimento*", Campinas, Editora da Unicamp, 1995.
- CBMM, Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração. "*Nióbio: Usos e Usuários*" [Citado em 12 out. 2002].  
Disponível na internet < UTL:[http://www.cbmm.com.br/portug/sources/uses/f\\_uses.htm](http://www.cbmm.com.br/portug/sources/uses/f_uses.htm)>
- CLEARFIELD, A. "Inorganic Ion Exchanger Materials", Boca Raton, Flórida, 1982.
- CHEETHAM, A. K. and Day, P., "*Solid State Chemistry Compounds*". New York, Oxford university Press, 212p, 1992.
- GARDOLINSKI, J. E., MARTINS FILHO, H. P., WYPYCH, F., "*Comportamento Térmico da Caulinita Hidratada*",  
Quim. Nova, Vol. 26, N°. 1, p. 30 - 35, 2003.
- NIWAS, R., KHAN, A. A., and VARSHNEY, K. G., "*Synthesis and Ion Exchanger Behaviour of Polyaniline Sn(IV) Arsenophosphate: a Polymeric*", Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Vol. 150, p. 7 - 14, 1999.
- NUNES, M.L. "Hidrogenofosfato de Titânio Lamelar: Síntese troca iônica e intercalação", Campinas, 2001.
- OLIVEIRA, S. F. de , " Troca Iônica de Cátions Divalentes com Sais de Titânio (I V) e termoquímica da Intercalação  
de Aminas Primárias em Fosfato de Titânio Cristalino ", Campinas, 1990, 9p. Dissertação de Doutorado  
-  
Universidade Estadual de Campinas.
- SERAFIM, M. J. S., " Obtenção e Caracterização do Hidróxido de Nióbio V como Trocador Iônico ". Lorena, Dissertação de Mestrado - Faculdade de Engenharia Química de Lorena, 15p, 1994.
- .SILVA, M.L.C.P. "Hydrous Tantalum Phosphates for Ion Exchange Purposes", Lorena, 2001.