

ESTUDOS SOBRE A FORMAÇÃO DE NIOBATOS DE CÁDMIO EM FUNÇÃO DO pH

Ambrósio Florêncio de Almeida Neto¹, Liana M. F. da Silva², Renato A. C. Santana², Valderí D. Leite³, Shiva Prasad⁴

¹Bolsista CNPq/PIBIC, Universidade Federal de Campina Grande-UFCG/Depto. de Eng. Química-DEQ, Av. Aprígio Veloso, 882, Bodocongó, 58109-970, Campina Grande-PB, e-mail: amba79@hotmail.com

²Colaborador do projeto, UFCG/DEQ. Av. Aprígio Veloso, 882, Bodocongó, Campina Grande-PB

³Colaborador do projeto, UEPB/CCT/Depto. de Química. 58100-000, Campina Grande-PB

⁴Professor Orientador UFCG/DEQ, Av. Aprígio Veloso, 882, Bodocongó, 58.109-970 - Campina Grande-PB

Palavras-chave: niobatos, cádmio, eletrometria

Área do Conhecimento: I – Ciências Exatas e da Terra

Resumo- Neste trabalho foi desenvolvido um estudo sobre a formação de ânions niobatos, tratando o NbCl_5 com KOH para a formação do *orto*- NbO_4^{3-} . A partir do *orto*- NbO_4^{3-} foi feito um estudo da interação desse ânion com solução de ácido nítrico. A interação de ácido nítrico com *orto*- NbO_4^{3-} mostrou a formação do *piro*- $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$ e *meta*- NbO_3^- em torno de pH 10,8 e 7,6 respectivamente. A partir dos niobatos encontrados, foram feitos estudos da interação destes ânions com a solução de sulfato de cádmio. Os resultados foram adquiridos por titulações potenciométricas e condutométricas, na ordem direta e inversa. Os resultados obtidos, a partir das titulações eletrométricas, mostraram a formação dos seguintes niobatos de cádmio: *orto*- $3\text{CdO} \cdot \text{Nb}_2\text{O}_5$, *piro*- $4\text{CdO} \cdot 3\text{Nb}_2\text{O}_5$ e *meta*- $\text{CdO} \cdot \text{Nb}_2\text{O}_5$, em torno de pH 9,6; 8,4 e 6,8 respectivamente.

Introdução

O nióbio é um metal bem conhecido para formação de complexos isopoli e heteropoli, alguns dos quais já estão caracterizados por cristalografia de raio-X[1]. Barth em 1925 foi o primeiro a confirmar a estrutura do $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Nb}_2\text{O}_5$ entre os niobatos de sódio, fornecendo as constantes reticulares por meio de raio-X[2]. Estudos físicos indicaram a presença das espécies poliméricas $(\text{Nb}_6\text{O}_{19})^{8-}_{\text{aq}}$ em soluções alcalinas aquosas (pH 11-13,5). Baixando o nível de pH a protonação dessas espécies ocorre, produzindo espécies na forma $\text{H}(\text{Nb}_6\text{O}_{19})^{7-}$. Foi afirmado que em torno de pH 4,5 ocorre a formação de $\text{H}_6(\text{Nb}_6\text{O}_{19})^{2-}_{\text{aq}}$, que convertem irreversivelmente em um precipitado de pentóxido de nióbio. Os estudos de espectroscopia Raman[3] sugerem que em um meio 12M de KOH predominam espécies hexaméricas e não NbO_4^{3-} . Em virtude das evidências ligadas à protonação do $(\text{Nb}_6\text{O}_{19})^{8-}_{\text{aq}}$, é sugerido[4] que os meta-niobatos (sais hidratados 1:1) devem ser corretamente formulados como sais de $[\text{H}_2(\text{Nb}_6\text{O}_{19})]^{6-}$. O *orto*-niobato de sódio (Na_3NbO_4) solúvel é irreversivelmente hidrolizado, dando o hexaniobato em solução aquosa[4].

Encontra-se também na literatura[5,6] que, pela fusão do Nb_2O_5 com hidróxidos ou carbonatos alcalinos, ocorre a formação do *orto*-niobato, Na_3NbO_4 que pode ser extraído com etanol. Utilizando a água como extraente do material fundido com carbonato, o resíduo obtido

não é o *orto*-niobato, mas o *meta*-niobato, NaNbO_3 , com a estrutura da perovskita. Por outro lado, Lapitoskii[7,8] menciona a existência de dois niobatos de sódio, NaNbO_3 e $5\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Nb}_2\text{O}_5$. Diversos meta-niobatos, tais como os de Fe, Mn e outros metais divalentes, $\text{M}(\text{NbO}_3)_2$, também estão relatados na literatura[7]. No entanto, está mencionado que eles não são niobatos, não obstante conterem íons discretos de “niobatos” mas são óxidos mistos[8]. Existem também vários outros “niobatos” de constituição mais elaborada, por exemplo, $\text{M}'_4\text{Nb}_2\text{O}_7$, $\text{M}'_7\text{Nb}_5\text{O}_{16} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, etc., os quais podem ser cristalizados a partir de soluções aquosas fortemente básicas. Eles ainda não estão bem conhecidos e estão quase completamente não caracterizados no que diz respeito a sua estrutura[5].

A literatura[9,10] também revela que o aquecimento do Nb_2O_5 com hidróxido ou carbonato alcalino pode formar niobatos com uma faixa larga do sistema $\text{M}_2\text{O} \cdot \text{Nb}_2\text{O}_5$. Analogamente aos ânions vanadatos, os ânions niobatos também são polimerizados em soluções aquosas. Jander e Ertel[11] observaram que o *orto*-niobato de sódio Na_3NbO_4 dissolve-se em água, dando uma solução fortemente alcalina, devido à sua hidrólise, para formar $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$, que após a diminuição do pH pode, sucessivamente mudar para as espécies $\text{HNb}_6\text{O}_{19}^{7-}$ e $[(\text{Nb}_6\text{O}_{18})^6]_n$. Estes autores sugeriram um valor de cerca de 3, para n. Mas Conrad e Land[12] concluíram que o valor de n deverá se igual a 6, aproximadamente.

Darnell e Yntema[13] descreveram um grande número de niobatos, com resultados polêmicos. Por exemplo, foram descritos niobatos nos quais a relação do metal alcalino para o ácido (M_2O/Nb_2O_5) é apresentada tão variadamente como 4/1, 3/1, 5/1, 2/1, 16/5, 3/2, 4/3, 4/5, 1/1, 6/7, 3/4, 2/3, 1/2, 1/3 e 1/4.

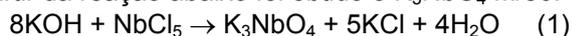
No estudo de interação de equilíbrio do tipo $M_2O-Nb_2O_5$, dois problemas têm sido encontrados com frequência. O primeiro envolve a formação de campos instáveis, o segundo está relacionado à dissimilaridade entre sistemas aquosos e anidridos. Como já foram recentemente realizados em nosso laboratório pesquisas sobre a formação de ânions niobatos[14] pela interação com HCl e precipitação de niobatos de metais pesados, como tório[14], zinco[15], manganês[16] e cromo[17], é interessante continuar pesquisas semelhantes sobre a formação de niobatos pela interação com outros ácidos (HNO_3) e as reações destes ânions com outro metal pesado (cádmio).

Materiais e Métodos

Foram utilizados reagentes extrapuros (Merck) e todas as soluções foram preparadas com água destilada e deionizada. A solução a ser titulada era sempre de 25mL. Os resultados foram adquiridos por titulações potenciométricas e condutométricas, na ordem direta ($CdSO_4$ ou o ácido é o titulante) e inversa (diferentes niobatos como titulante), adotando a metodologia de publicações anteriores[1]. Assim, foram feitos estudos sobre a formação de diferentes ânions niobatos e niobatos de cádmio. As variações de pH e condutância das soluções foram medidas com a progressiva adição de determinada quantidade de reagente titulante. Os resultados obtidos pelo estudo eletrométrico foram confirmados pela análise de precipitados. O cádmio foi determinado como pirofosfato[18] e o nióbio como óxido[19].

Resultados

Os estudos sobre a formação de ânions niobatos foram realizados a partir da interação do cloreto de nióbio (sólido) com hidróxido de potássio ($\approx 2M$) para a formação de K_3NbO_4 . A partir da reação abaixo foi obtido o K_3NbO_4 M/50.



Observou-se que HNO_3 ao reagir com o K_3NbO_4 provoca o aparecimento de três diferentes espécies, demonstradas pelas inflexões na curva de pH e degraus na curva de condutância versus volume de ácido adicionado, nas proporções $5H^+:3NbO_4^{3-}$, $2H^+:1NbO_4^{3-}$ e $3H^+:1NbO_4^{3-}$ respectivamente (Figura 1).

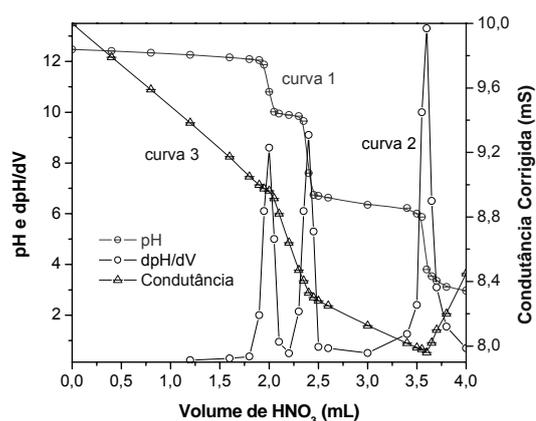
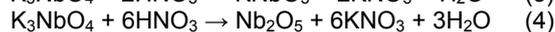
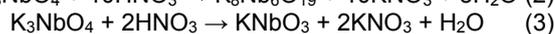


Figura 1: Titulação de 25ml de K_3NbO_4 $1,7 \cdot 10^{-2}M$ com HNO_3 $3,6 \cdot 10^{-1}M$.

Os pontos de equilíbrio da Figura 1 seguem as reações:



A partir dos ânions niobatos encontrados, na interação do K_3NbO_4 com HNO_3 , foram feitos estudos da interação destes ânions com a solução de sulfato de cádmio.

A solução *orto*- NbO_4^{3-} foi preparada a partir do sal $NbCl_5$ sólido como mostra a Equação 1. As titulações de pH (Figuras 2 e 3, curva 1) do *orto*- NbO_4^{3-} com $CdSO_4$ mostraram um ponto de inflexão na relação $2NbO_4^{3-}:3Cd^{2+}$, que corresponde com a estequiometria para a formação do *orto*- $3CdO.Nb_2O_5$ em torno de pH 9,6; podendo ser representada pela equação:

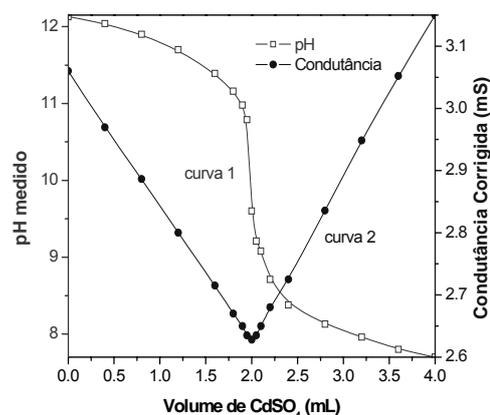


Figura 2: Titulação de 25ml de K_3NbO_4 $5,3 \cdot 10^{-3}M$ com $CdSO_4$ $1,0 \cdot 10^{-1}M$.

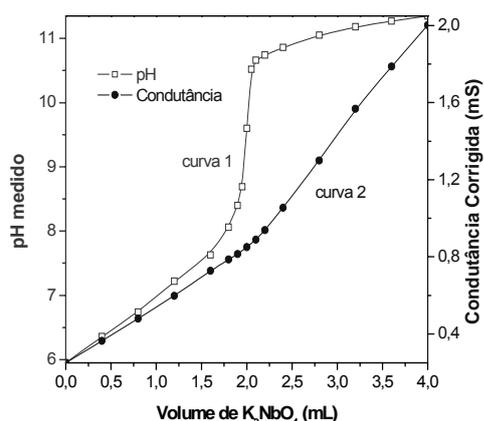


Figura 3: Titulação de 25ml de CdSO_4 $2,4 \cdot 10^{-3}\text{M}$ com K_3NbO_4 $2,0 \cdot 10^{-2}\text{M}$.

Os estudos a partir das titulações condutométricas (Figuras 2 e 3, curva 2), confirmaram os resultados obtidos pelo estudo potenciométrico e indicam a formação do *orto*- $3\text{CdO} \cdot \text{Nb}_2\text{O}_5$, através da mudança de inclinação nas curvas de condutância.

As soluções de *piro*- $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$ foram preparadas a partir da adição de 10 moles de HNO_3 para 6 moles de K_3NbO_4 como sugere a equação:



As titulações de pH do *piro*- $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$ com CdSO_4 (Figuras 4 e 5, curva 1) mostraram um ponto de inflexão na relação $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-} : 4\text{Cd}^{2+}$, que corresponde com a estequiometria para a formação do *piro*- $4\text{CdO} \cdot 3\text{Nb}_2\text{O}_5$ em torno de pH 8,4; podendo ser representada pela equação:

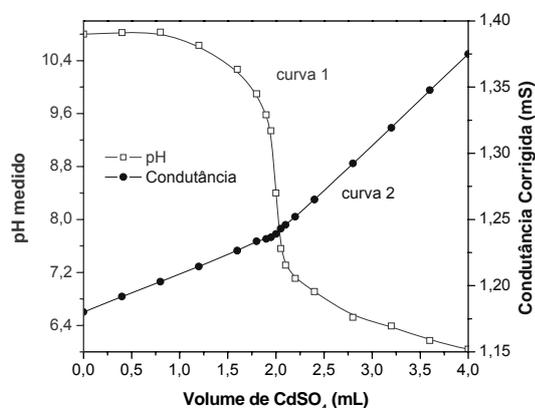


Figura 4: Titulação de 25ml de $\text{K}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19}$ $4,0 \cdot 10^{-4}\text{M}$ com CdSO_4 $2,0 \cdot 10^{-2}\text{M}$.

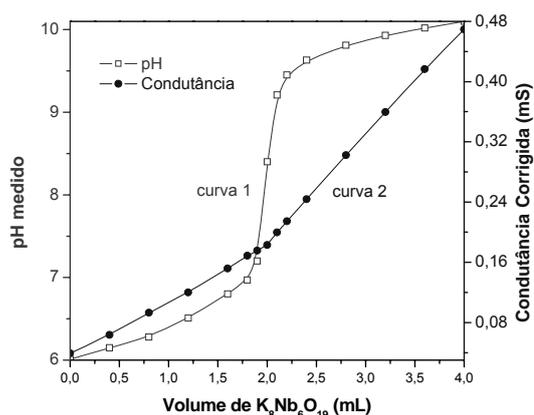


Figura 5: Titulação de 25ml de CdSO_4 $2,67 \cdot 10^{-4}\text{M}$ com $\text{K}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19}$ $8,33 \cdot 10^{-4}\text{M}$.

Os estudos a partir das titulações condutométricas (Figuras 4 e 5, curva 2), confirmaram os resultados obtidos pelo estudo potenciométrico e indicam a formação do *piro*- $4\text{CdO} \cdot 3\text{Nb}_2\text{O}_5$.

As soluções de *meta*- NbO_3^- foram preparadas a partir da adição de 2 moles de HNO_3 para 1 mol de K_3NbO_4 , como sugere a equação abaixo.



As titulações de pH do *meta*- NbO_3^- com CdSO_4 mostraram um ponto de inflexão na relação $2\text{NbO}_3^- : \text{Cd}^{2+}$, que corresponde com a estequiometria para a formação do *meta*- $\text{CdO} \cdot \text{Nb}_2\text{O}_5$ em torno de pH 6,8; podendo ser representada pela seguinte equação:



Os estudos a partir das titulações condutométricas, confirmaram os resultados obtidos pelo estudo potenciométrico e indicam a formação do *meta*- $\text{CdO} \cdot \text{Nb}_2\text{O}_5$.

As figuras do sistema *meta*- $\text{CdO} \cdot \text{Nb}_2\text{O}_5$, não foram apresentadas por causa da limitação de espaço, porém a natureza das curvas desse estudo segue um comportamento semelhante ao do sistema *piro*- $4\text{CdO} \cdot 3\text{Nb}_2\text{O}_5$.

Discussão

Na interação do K_3NbO_4 foi feito um estudo da primeira derivada do pH para determinar as proporções estequiométricas e comparando com dados da literatura[4,7] observou-se que os íons formados nas proporções $10\text{H}^+ : 6\text{NbO}_4^{3-}$ e $2\text{H}^+ : 1\text{NbO}_4^{3-}$ eram, *piro*- $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$ e *meta*- NbO_3^- respectivamente. A terceira espécie formada na proporção $6\text{H}^+ : 2\text{NbO}_4^{3-}$ era o precipitado branco de Nb_2O_5 .

Na Figura 1 onde estão mostrados os resultados do estudo da interação do *orto*- NbO_4^{3-} (pH em torno de 12,0) com o HNO_3 pode-se observar a formação do *piro*- $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$ em torno de pH 10,8 e o *meta*- NbO_3^- em torno de 7,6.

No estudo sobre a formação do *orto*- $3\text{CdO}.\text{Nb}_2\text{O}_5$ a titulação direta (Figura 2), mostrou que quando o sulfato de cádmio (pH em torno de 6,0) é adicionado em pequenas quantidades com uma microbureta a solução de K_3NbO_4 (pH cerca de 12,0), há um decréscimo no pH (curva 1) por causa do caráter ácido do CdSO_4 e o ponto de equivalência dessa reação é demonstrado pela brusca variação de pH na curva.

Já na titulação inversa (Figura 3) quando a solução de sulfato de cádmio estava na célula e o titulante, por sua vez, era o *orto*- NbO_4^{3-} a curva de pH (curva 1) é seguida de um acréscimo, por causa da alcalinidade da solução de K_3NbO_4 , até um salto em torno de pH 9,6.

No estudo sobre a formação do *piro*- $4\text{CdO}.3\text{Nb}_2\text{O}_5$ a titulação direta (Figura 4), mostrou que quando o sulfato de cádmio é adicionado em pequenas quantidades com uma microbureta a solução de $\text{K}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19}$ (pH cerca de 10,8), há um decréscimo no pH (curva 1) por conta do caráter ácido do CdSO_4 e o ponto de equivalência é demonstrado pela brusca variação de pH na curva.

Já na titulação inversa (Figura 5) quando a solução de sulfato de cádmio estava na célula e o titulante, por sua vez, era o *orto*- NbO_4^{3-} a curva de pH (curva 1) é seguida de um acréscimo, devido a alcalinidade da solução de $\text{K}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19}$, até um salto em torno de pH 8,4.

No estudo do *meta*- $\text{CdO}.\text{Nb}_2\text{O}_5$ a titulação direta, mostrou que quando o sulfato de cádmio é adicionado em pequenas quantidades com uma microbureta a solução de KNbO_3 (pH cerca de 7,6), há um decréscimo no pH e o ponto de equivalência é demonstrado pela brusca variação de pH na curva.

Já na titulação inversa quando a solução de sulfato de cádmio estava na célula e o titulante, por sua vez, era o *meta*- NbO_4^{3-} a curva de pH é seguida de um acréscimo até um salto em torno de pH 6,8. Apesar da pequena diferença entre o pH do CdSO_4 e o pH da solução de KNbO_3 , foi possível observar a formação de um precipitado branco e um ponto de equilíbrio nas curvas de pH, bem como nas curvas de condutância.

Os precipitados obtidos nos pontos finais das titulações foram analisados por métodos clássicos[18,19]. Os resultados analíticos confirmam os resultados obtidos pelas investigações eletrométricas.

Conclusão

A interação do HNO_3 com *orto*- NbO_4^{3-} mostrou a formação do *piro*- $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$ e *meta*- NbO_3^- em torno de pH 10,8 e 7,6 respectivamente. A interação dos ânions niobatos com os íons cádmio sugeriu a formação e precipitação de: *orto*- $3\text{CdO}.\text{Nb}_2\text{O}_5$, *piro*- $4\text{CdO}.3\text{Nb}_2\text{O}_5$ e *meta*- $\text{CdO}.\text{Nb}_2\text{O}_5$ em torno de pH 9,6; 8,4; e 6,8 respectivamente.

Referências

- [1] PRASAD, S. Quim. Nova. 17, 31, 1994.
- [2] JAHR, K.F. and FUCHS, J. Angew. Chem. 78, 725, 1966.
- [3] BARTH, J. Norsk Geol. Tids. 8, 1, 1925.
- [4] GRIFFITHS, W.P. and WICKINS, I.D. J. Chem. Soc. (A) 1087, 1966.
- [5] BAILOR, J.C. (ed). Comprehensive Inorganic Chemistry, Vol. 4. Pergamon Press, Oxford, p.638, 1973.
- [6] COTTON, F.A. and WILKINSON, G. Advanced Inorganic Chemistry. Interscience Publishers, New York, p. 770, 1966.
- [7] LAPITSKII, A.V. J. Gen. Chem. (USSR), 16, 917, 1946.
- [8] SPITSYN, V.I. and LAPITSKII, A.V. J. Gen. Chem. (USSR), 23, 101, 1953.
- [9] GREENWOOD, N.N. and EARNSHAW. Chemistry of the Elements. Pergamon Press, New York, p. 1150, 1984.
- [10] BRAUER, G. (ed). Handbook of Preparative Inorganic Chemistry, vol 2, 2nd. ed. Academic Press, New York, p. 1323, 1965.
- [11] JANDER, G. and ERTAL, D. J. Inorg. Nucl. Chem. 14, (a) 71, (b) 77, (c) 85, 1960.
- [12] CONRAD, R.W. and LAND, J.E. J. Less-common Metals. 7, 180, 1964.
- [13] DARNELL, J.R. and YNTEMA, L.F. in 'Technology of Columbium (Niobium)' ed. R.W. Gosser and E.M. Sherwood. Wiley, New York, p.1, 1958.
- [14] PRASAD, S. Bras. Chem. Soc. 4(3), 150, 1993.
- [15] PRASAD, S. J. Bras. Chem. Soc. 6(1), 712, 1995.
- [16] PRASAD, S. Tec. Ciênc. 6(1), 13, 1997.
- [17] PRASAD, S; BARROS, J.V. and LEITE, V.D. Quím. Nova. 23(2), 753, 2000.
- [18] VOGEL, A.I. A textbook of Quantitative Inorganic Analytical Chemistry, 3nd. ed. Longmans, London, p. 495, 1968.
- [19] MOSHIER, R.N. Analytical Chemical of Niobium Tantalum, New York, p. 27, 1964.