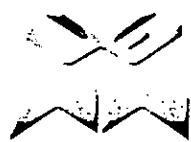


Q. AN. 07



UNIVERSIDADE EDUARDO MONDLANE
FACULDADE DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

TRABALHO DE LICENCIATURA

PROCEDIMENTOS PARA A SOLUBILIZAÇÃO DE MINÉRIOS
SEGUIDA DA DETERMINAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA DE
NIÓBIO E TÂNTALO

Autor: Tepeia, Netinho João Anselmo

UNIVERSIDADE EDUARDO MONDLANE
FACULDADE DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

TRABALHO DE LICENCIATURA

PROCEDIMENTOS PARA A SOLUBILIZAÇÃO DE MINÉRIOS
SEGUIDA DA DETERMINAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA DE
NIÓBIO E TÂNTALO

Autor: Tepeia, Netinho João Anselmo
Supervisora: Prof. Doutora Fung Dai Kin

U. E. M. DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
BIBLIOTECA
R. E. 4271
DATA..... 1..... 2006
AQUISIÇÃO..... aberta
COTA.....

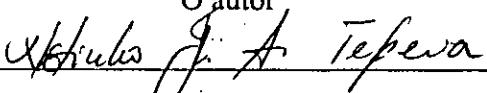
Maputo, Agosto de 2004.

I. DECLARAÇÃO SOB PALAVRA DE HONRA

Eu, **Netinho João Anselmo Tepeia**, declaro por minha honra que o presente Trabalho de Licenciatura foi por mim elaborado com base na bibliografia a que faço referência ao longo do texto.

Maputo, Agosto de 2004

O autor


(Netinho João Anselmo Tepeia)

II. AGRADECIMENTOS

As diversas entidades individuais e institucionais que tornaram possível a efectivação deste trabalho, quero manifestar o meu reconhecimento:

Desejo expressar os mais profundos agradecimentos à minha supervisora, **Prof. Doutora Fung Dai Kin**, pela sua disposição permanente para a boa orientação e discussão dos resultados e todo o inestimável apoio prestado nas sucessivas etapas que foram determinantes para a efectivação deste trabalho.

Ao **dr. César Luís Dimande**, pela atenção, ajuda, acompanhamento na realização do trabalho experimental e na familiarização com o funcionamento do espectrofotómetro de ultravioleta e visível.

Ao **Senhor Francisco João Chauque** (mais conhecido por **Sr. Chico**) que ficava comigo a fazer horas extras, para depois fechar os portões do Departamento.

À **dr.^a Noor Jehan Gulamussen** e ao **dr. José Francisco** pelo encorajamento que sempre me deram.

Ao corpo docente, aos técnicos de laboratórios, às bibliotecárias e a todos os que, directa ou indirectamente, contribuíram para a realização deste trabalho, os meus sinceros agradecimentos.

Ao Departamento de Biologia, através da **dr.^a Aidate Mussagy**, pelo fornecimento de água desionizada.

Ao Departamento de Geologia, através do colega **Sérgio Goenha**, estudante de química e funcionário do Departamento de Geologia, pelo empréstimo de bicos Mecker, sem os quais não seria possível a solubilização das amostras.

E, finalmente, a todos os amigos e familiares que me fizeram acreditar na alma da nobreza.

III. DEDICATÓRIA

Dedico o presente Trabalho de Licenciatura aos meus pais e meus irmãos que, durante o meu percurso estudantil, me ajudaram bastante tanto moral como financeiramente.

IV. ABREVIATURAS USADAS

AAR	- "Analytical Analyzed Reagent"	NBPHA	- "N-Benzoyl, N-phenylhydroxylamine"
Álc.	- Álcool	N-S	- Norte Sul
Ac.	- Acetona	NE	- "Northeast"
Vis	- Visível	p/p	- Peso por peso
AR	- "Analytical Reagent"	PA	- "Pro Analysis"
CPR	- "Chemically Pure Reagent"	PAR	- 4-(2-pyridylazo)-resorcinol
v/v	- Volume por volume	p.e.	- Ponto de ebulição
Conc.	- Concentrado	p.f.	- Ponto de fusão
DMF	- Dimetilformamida	PM	- Peso Molecular
DNG	- Direcção Nacional de Geologia	ROS	- "Reagent for Organic Synthesis"
EAM	- Espectrofotometria de Absorção Molecular	RSD	- "Relative Standard Deviation"
Ét.	- Éter	RMN	- Ressonância Magnética Nuclear
LR	- "Laboratory Reagent"	seg	- Segundos
M.a.	- Milhões de anos	SBW	- "Spectral Band Width"
m/v	- Massa por volume	SE	- "Southeast"
nm	- Nanómetro	Sol.	- Solúvel
min	- Minutos	SW	- "Southwest"
		UEM	- Universidade Eduardo Mondlane
		UV	- Ultravioleta

V. PREFIXOS MULTIPLICATIVOS [40]

Prefixo	Símbolo	Factor
Nano	n	10^{-9}
Micro	μ	10^{-6}
Mili	m	10^{-3}
Centi	c	10^{-2}
Deci	d	10^{-1}
Kilo	k	10^3
Mega	M	10^6
Giga	G	10^9
Terra	T	10^{12}

VI. CARACTERÍSTICAS DO ESPECTRO VISÍVEL [40]

Comprimento de onda, λ (nm)	Cor	Cor Complementar
400 – 435	Violeta	Violeta amarelada
435 – 480	Azul	Amarela
480 – 500	Azul esverdeada	Vermelha
500 – 560	Verde	Púrpura
560 – 580	Azul amarelada	Violeta
580 – 595	Amarela	Verde
595 – 650	Laranja	Verde azulada
650 – 750	Vermelha	Azul esverdeada



VII. SÍMBOLOS USADOS

A	- Absorvância
a	- Intersecção
b	- Declive (Linha de regressão)
b	- Comprimento da célula na qual existe a solução cuja absorvância se mede
c	- Velocidade de propagação da luz no vácuo = 2.998×10^8 m/s
C	- Concentração
C _l	- Concentração lida no aparelho
°C	- Graus Celsius
E _{rel}	- Erro relativo
F	- Ficher
F _d	- Factor de diluição
h	- Constante de Planck = 6.626×10^{-34} J.s
Hz	- Hertz
H ₀	- Hipótese nula
H ₁	- Hipótese alternativa
I ₀	- Intensidade da radiação incidente
I	- Intensidade da radiação transmitida
K	- Kelvin
m	- Metro
n	- Número de réplicas
N	- Norte
n _D	- Índice de refração
P	- Probabilidade
r	- Coeficiente de correlação momento-produto
s	- Desvio padrão da amostra
s ²	- Variância da amostra
s _a	- Desvio padrão da intersecção
s _b	- Desvio padrão do declive
s _{x/y}	- Desvio padrão dos resíduos

S	- Sul
t	- Grandeza Student
T	- Transmitância
W	- "West"
x	- Variável independente
y	- Variável dependente
\bar{x}	- Média aritmética da amostra
ϵ	- Absorptividade
λ	- Comprimento de onda da radiação
ν	- Frequência da radiação e n^0 de graus de liberdade
Δ	- Variação
2T	- Teste bilateral
∞	- Solúvel em todas as proporções
i	- Insolúvel
d	- Decompõe-se

VIII. RESUMO

O presente trabalho integra-se no contexto geral dos esforços empreendidos pelo Departamento de Química da UEM, Maputo, no sentido de elevar o nível científico dos estudantes finalistas a quem cabe a tarefa de responderem às exigências definidas para o desenvolvimento do país. Enquadra-se na tentativa de estabelecer métodos adequados de análise química quantitativa de nióbio e tântalo em minérios (Niobites, Microlites e Tantalites), tendo em conta as facilidades em equipamentos disponíveis no país.

Para a determinação do Ta, foram aplicados dois métodos espectrofotométricos que diferiam no modo de solubilização do material a analisar e na preparação das soluções para leitura: num, o meio era o ácido l(+)-tartárico e no outro o oxalato de amónio, usando o mesmo reagente complexante, o pirogalol.

Para a determinação de Nb, foram aplicados dois métodos espectrofotométricos: o método do Tiocianato, (SCN^-) e o do 4-(2-Piridilazo) resorcinol (PAR) tendo a amostra sido solubilizada em ácido l(+)-tartárico.

O controle da exactidão dos métodos foi efectuado pelo uso de dois materiais de referência, niobite - IGS 33 e tantalite - IGS 34. Os resultados obtidos foram estatisticamente tratados aplicando-se a regressão linear e o teste t de comparação de uma média experimental com um valor conhecido a um nível de confiança de 95%, tendo-se verificado concordância entre os valores encontrados e os recomendados.

Os erros relativos para a determinação de Ta foram de 0.2% e 0.6% respectivamente para o meio oxalato de amónio e meio ácido l(+)-tartárico em IGS 34 e de 6.6% e 3.6% em IGS 33. Para a determinação do Nb foram de 0.05% pelo método do PAR e 7.0% pelo método do SCN^- em IGS 34. Em IGS 33 foram de 0.3% pelo método do SCN^- e 0.8% pelo método do PAR.

A precisão nos métodos usados é, em geral, boa para a análise dos dois elementos. Os desvios - padrão relativos (%RSD) nas determinações de Nb variam de 1.3 a 3.6 e para o Ta de 0.9 a 11.1.

IX. ÍNDICE

De Conteúdos

<i>Conteúdo</i>	<i>Página</i>
I. DECLARAÇÃO SOB PALAVRA DE HONRA	i
II. AGRADECIMENTOS	ii
III. DEDICATÓRIA	iii
IV. ABREVIATURAS USADAS	iv
V. PREFIXOS MULTIPLICATIVOS	v
VI. CARACTERÍSTICAS DO ESPECTRO VISÍVEL	vi
VII. SÍMBOLOS USADOS	vii
VIII. RESUMO	ix
IX. ÍNDICE	x
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Nióbio e Tântalo	3
1.1.1. História do Nióbio	3
1.1.2. História do Tântalo	3
1.2. Propriedades físicas e químicas do Nióbio e do Tântalo	4
1.2.1. Propriedades físicas	4
1.2.2. Propriedades químicas	6
1.3. Ocorrência do Nióbio e do Tântalo	8
2. OBJECTIVOS DO TRABALHO	11
3. METODOLOGIA	12
3.1. Pesquisa bibliográfica	12
3.2. Parte experimental	12
3.3. Tratamento dos resultados experimentais	12

4. ENQUADRAMENTO GEOLÓGICO	13
4.1. Situação Geográfica	13
4.2. Morfologia	13
4.3. Estrutura interna do pegmatito de Muiane	15
5. COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS MATERIAIS DE REFERÊNCIA E DOS MINÉRIOS ANALISADOS	16
6. ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO MOLECULAR	18
6.1. Generalidades	18
6.2. Espectro visível	20
6.3. Espectro de radiações	20
6.4. Unidades espectroscópicas	21
6.5. Espectro molecular	22
6.5.1. Espectros rotacionais	23
6.5.2. Espectros rotacionais-vibracionais	23
6.5.3. Espectros electrónicos	24
6.6. O mecanismo da absorção	24
6.7. Esquema geral do Espectrofotómetro de ultra-violeta e visível e seu funcionamento	25
6.7.1. Sistema de emissão	25
6.7.2. Sistema de selecção ou sistema de monocromatização	26
6.7.3. Sistema de absorção	26
6.7.4. Sistema de recepção (detecção) e amplificação	27
6.7.5. Sistema de registo	27
6.8. Funcionamento do Espectrofotómetro de UV-Vis Cary 100, 1e, versão 9.0	29
6.8.1. Sistema óptico da fonte de radiação	30
6.8.2. Filtro de rodas	30
6.8.3. Monocromador	30
6.8.4. Chopper	31
6.9. Calibração de um Espectrofotómetro de UV-Vis	32
6.10. Interferências em Espectrofotometria de Absorção Molecular	33

6.10.1. Interferências Espectrais	33
6.10.2. Interferências Químicas	33
6.10.3. Interferências Matriciais	33
7. TIPOS DE ERROS EM ANÁLISES QUÍMICAS	34
7.1. Erros Grosseiros	34
7.2. Erros Sistemáticos	34
7.3. Erros Acidentais	34
8. PARTE EXPERIMENTAL	35
8.1. Materiais de referência	35
8.2. Amostras	35
8.3. Reagentes	35
8.4. Constantes físicas dos compostos	36
8.5. Equipamentos	39
8.6. Material	39
8.7. Lavagem do material de laboratório	39
8.8. Ataque e dissolução das amostras	40
8.9. Fusão com bissulfato de potássio	42
8.10. Ataque e dissolução da amostra em meio ácido l(+)-tartárico para a determinação do tântalo	42
8.11. Ataque e dissolução da amostra em meio oxalato de amônio para a determinação do tântalo	44
8.12. Ataque e dissolução da amostra em ácido l(+)-tartárico para a determinação do nióbio	44
8.13. Determinação do nióbio	46
8.13.1. Determinação do nióbio pelo método PAR	46
8.13.2. Determinação do nióbio pelo método do Tiocianato	49
8.14. Determinação do tântalo	52
8.14.1. Determinação do tântalo pelo método do pirogalol	52
8.14.1.1. Solução final em oxalato de amônio	52
8.14.1.2. Solução final em ácido l(+)-tartárico	54

9. APRESENTAÇÃO E TRATAMENTO ESTATÍSTICO DOS RESULTADOS	56
9.1. Resultados das leituras	56
9.2. Cálculo dos teores de Nb e Ta	59
9.3. Tratamento estatístico dos resultados	60
10. VERIFICAÇÃO DO EFEITO DE MUDANÇA DO COMPRIMENTO DE ONDA, TEMPO DE REPOUSO E SBW SOBRE OS RESULTADOS NUMA AMOSTRA DE MICROLITE F12	76
11. CONCLUSÕES	81
12. RECOMENDAÇÕES	83
13. BIBLIOGRAFIA	84
14. ANEXOS	90

De figuras

<i>Figura</i>	<i>Página</i>
Figura 1. Carta geológica do monte de Muiane e arredores	14
Figura 2. Espectro visível	20
Figura 3. Níveis vibracionais (v) e rotacionais (J) de dois estados electrónicos de uma molécula denotados por I e II	22
Figura 4. Relação entre a distância percorrida pelo feixe luminoso e a luz absorvida por uma dada solução	27
Figura 5. Diagrama esquemático de um espectrofotómetro de UV-Vis	28
Figura 6. Esquema óptico do espectrofotómetro de UV-Vis Cary 100, 1e, versão 9.0	29
Figura 7. O "Chopper" e as suas três secções	31
Figura 8. Fórmulas estruturais de NBPHA, DMF e PAR	47
Figura 9. Fórmula estrutural do pirogalol	52
Figura 10. Efeito de mudança do tempo de repouso sobre o teor de tântalo, $\lambda = 399$ nm, SBW = 2 ..	79
Figura 11. Efeito de mudança do SBW (de 1.5 para 2 nm), $\lambda = 350$ nm	79
Figura 12. Efeito de mudança do λ (de 350 a 399 nm), SBW = 2	80

De Tabelas

<i>Tabela</i>	<i>Página</i>
Tabela 1. Propriedades Físicas do Nióbio e do Tântalo	4
Tabela 2. Ocorrência do Nb e do Ta em alguns minerais-minérios mais importantes	9
Tabela 3. Composição dos materiais de referência (com base na amostra seca)	16
Tabela 4. Composição dos materiais de referência (com base na amostra húmida)	16
Tabela 5. Teores de Nióbio e Tântalo e dos seus óxidos em % p/p em concentrados de microlites e de Nb-tantalites do pegmatito de Muiane obtidos por precipitação com cupferron	17
Tabela 6. Constantes físicas dos compostos usados	37
Tabela 7. Ensaios efectuados em cadinhos de Pt	43
Tabela 8. Massas dos materiais de referência e amostras tomadas para a análise de Ta usando ácido tartárico como meio de solubilização, em mg	45
Tabela 9. Massas dos materiais de referência e amostras tomadas para a análise de Ta usando oxalato de amónio como meio de solubilização, em mg	45
Tabela 10. Massas dos materiais de referência tomadas para a determinação de Nb usando o ácido l(+)-tartárico como meio de solubilização, em mg	45
Tabela 11. Absorptividades molares de alguns complexos de Nióbio	46
Tabela 12. Resultados médios de 2 leituras das absorvâncias para a determinação de Ta nos padrões usando o Método do Pirogalol em meio ácido l(+)-tartárico	56
Tabela 13. Resultados médios de 4 leituras das absorvâncias para a determinação de Ta nos materiais de referência usando o Método do Pirogalol em meio ácido l(+)-tartárico	56
Tabela 14. Resultados médios de 2 leituras das absorvâncias para a determinação de Ta nos padrões usando o Método do Pirogalol em meio oxalato de amónio	57
Tabela 15. Resultados médios de 4 leituras das absorvâncias para a determinação de Ta nos materiais de referência usando o Método do Pirogalol em meio oxalato de amónio	57
Tabela 16. Resultados médios de 2 leituras das absorvâncias para a determinação de Nb nos padrões usando o Método do Tiocianato em meio ácido l(+)-tartárico	57
Tabela 17. Resultados médios de 2 leituras das absorvâncias para a determinação de Nb nos materiais de referência usando o Método do Tiocianato em meio ácido l(+)-tartárico	58

Tabela 18. Resultados médios de 2 leituras das absorvâncias para a determinação de Nb nos padrões usando o Método do PAR em meio ácido l(+)-tartárico	58
Tabela 19. Resultados médios de 2 leituras das absorvâncias para a determinação de Nb nos materiais de referência usando o Método do PAR em meio ácido l(+)-tartárico	58
Tabela 20. Teores de Ta em % (p/p) obtidos nos materiais de referência usando ácido l(+)-tartárico como meio de solubilização e pirogalol como agente complexante	62
Tabela 21. Teores de Ta em % (p/p) obtidos nos materiais de referência usando oxalato de amônio como meio de solubilização e pirogalol como agente complexante	63
Tabela 22. Teores de Nb em % (p/p) obtidos nos materiais de referência em meio ácido l(+)-tartárico e usando os dois reagentes complexantes o KSCN e o PAR	64
Tabela 23. Parâmetros estatísticos obtidos da calibração de Ta pelo método do pirogalol	69
Tabela 24. Parâmetros estatísticos obtidos da calibração de Nb meio ácido l(+)-tartárico	69
Tabela 25. Resultados médios de 4 leituras das absorvâncias para a determinação de Ta na amostra de microlite F-12 usando o Método do Pirogalol em meio ácido l(+)-tartárico	77
Tabela 26. Teores de Ta em % (p/p) obtidos na amostra de microlite F12 usando meio ácido l(+)-tartárico e pirogalol como agente complexante e variando os factores: tempo de repouso, SBW e λ	78
Tabela 27. Resultados obtidos das soluções preparadas usando água destilada e água desionizada ...	80

De Anexos

ANEXO 1. Curva de Calibração para a determinação de Ta pelo método do pirogalol, solução final em meio ácido l(+)-tartárico, construída 30 minutos após a preparação da solução amostra (solução para leitura), $\lambda = 350 \text{ nm}$, SBW = 2.

ANEXO 2. Curva de Calibração para a determinação de Ta pelo método do pirogalol, solução final em meio oxalato de amónio, construída 15 minutos após a preparação da solução amostra (solução para leitura), $\lambda = 400 \text{ nm}$, SBW = 2.

ANEXO 3. Curva de Calibração para a determinação do Nb pelo método do tiocianato, solução final em meio ácido l(+)-tartárico, construída 30 minutos após a preparação da solução amostra (solução para leitura), $\lambda = 385 \text{ nm}$, SBW = 2.

ANEXO 4. Curva de Calibração para a determinação do Nb pelo método do PAR, solução final em meio ácido l(+)-tartárico, construída 2 horas após a preparação da solução amostra (solução para leitura), $\lambda = 547 \text{ nm}$, SBW = 2.

1. INTRODUÇÃO [26][38]

A escala mundial, a par com outros países como o Brasil, Canadá, Nigéria, ex-URSS, Zaire, República Democrática do Congo, Colômbia, Moçambique situa-se entre os principais produtores de minérios de tântalo (essencialmente tantalites e microlites), os quais pertencem ao grupo dos chamados minerais "estratégicos" para a economia do país.

O nióbio e o tântalo são metais de crescente interesse económico e de grande importância industrial devido às suas "*actividades atractivas*", numerosas áreas de aplicação e disponibilidade progressiva em matéria bruta.

Os pegmatitos têm uma larga representação em todo o território moçambicano, apresentando potencialidades de extrema relevância económica, as quais incluem minerais de metais raros, de terras raras e de minerais radioactivos, pedras preciosas e semi-preciosas, feldspatos, quartzos, micas, bismutites; etc.

Para nióbio, o primeiro interesse como metal de utilidade industrial foi dado em reactores nucleares; recentemente esse interesse é estendido às suas ligas para aplicação em turbinas de gás, jactos e em mísseis.

Aplicações em supercondutores: o fio da liga Nióbio-Titânio é aplicado no fabrico de equipamentos de Ressonância Magnética para diagnósticos médicos.

Foi verificado um grande impulso no desenvolvimento das aplicações de tântalo:

- O tântalo possui alta resistência à corrosão com ácidos, pode ser usado como material de prova tanto na indústria como no laboratório
- Pode ser usado como substituinte de platina em aparelhos laboratoriais e na indústria para fabrico de filamentos de lâmpadas

- É completamente imune aos líquidos do corpo humano e não é agressivo, por isso, tem encontrado aplicação em cirurgias
- É usado no fabrico de capacitores electrolíticos em partes de fornos a vácuo, também empregue em equipamentos de processamento de produtos químicos, reactores nucleares, aviões e mísseis.

O Nb_2O_5 é usado no fabrico de vidros, envolvendo o sistema $\text{Na}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$. Em estudos feitos sobre as constantes dieléctricas em função de frequências (entre 100 à 10^{10} Hz), as medições experimentais mostraram valores de constantes dieléctricas muito elevados, o que faz com que vidros desse tipo sejam muito interessantes sob o ponto de vista de tecnologia electrónica.

Aplicações electrónicas e ópticas do óxido de nióbio: os três principais usos são: no fabrico de niobato de lítio, para aplicação em dispositivos acústicos, no fabrico de vidros ópticos para lentes e na manufactura de compostos com alto grau dieléctrico para capacitores de cerâmica ou como dopante em outros materiais cerâmicos. Todas estas aplicações requerem óxido de nióbio de alto grau de pureza.

O Ta_2O_5 é usado em vidros especiais, de alto índice de refração, para câmaras fotográficas. A capacidade do nióbio e do tântalo em absorver gases é usada na tecnologia do vácuo para remover traços de gases.

1.1. Nióbio e Tântalo [7][9][15][18][20][21][22 (a,b - f)][23][24][25][29][29][30][31][35][37][38][42][46] [49][50][51][52]

1.1.1. História do Nióbio [7][22 (a,b - f)][42]

Um mineral preto e duro, com uma cor dourada foi descoberto no norte da América nos meados do século XVII. Este mineral foi enviado à Inglaterra e permaneceu num museu britânico por 150 anos. Em 1801, o mineral foi examinado pelo químico inglês Charles Hatchett, tendo descoberto que o mineral continha um elemento desconhecido, ferro e outras substâncias não identificadas com propriedades óxido-acídicas. Hatchett deu ao elemento o nome de "Columbium" e ao mineral de "Columbite" em virtude do lugar de ocorrência (Columbia-América).

Posteriormente, no mesmo ano, o químico alemão Heinrich Rose, pensando haver encontrado um novo elemento, deu-lhe o nome de Nióbio em homenagem a Níobe, filha do mitológico rei Tântalo.

1.1.2. História do Tântalo [7][22 (a,b - f)][42]

Em 1802, o cientista sueco Ekberg encontrou um novo elemento em alguns minerais da Escandinávia. A este elemento chamou Tântalo, em homenagem a um dos heróis da mitologia grega *Tantalus* (Pai de Níobe). O nome foi escolhido por causa da resistência excepcional deste elemento ao ataque pelos ácidos. O tântalo assemelha-se muito nas suas propriedades ao descoberto Colômbio (Nióbio).

De facto ambos os cientistas Hatchett e Ekberg tinham descoberto a mistura dos dois metais. A amostra que Hatchett examinou tinha nióbio como elemento principal, enquanto que na examinada por Ekberg, o tântalo era o componente principal. O tântalo foi isolado em 1820 por Berzelius.

1.2. Propriedades físicas e químicas do Nióbio e do Tântalo

1.2.1. Propriedades físicas [7][15][18][20][22 (a,b - f)][28][42][49][51]

Na tabela 1 estão apresentadas as propriedades físicas principais do nióbio e do tântalo.

Tabela 1. Propriedades Físicas do Nióbio e do Tântalo.

	Unidade.	Nb	Ta
Número atómico		41	73
Massa atómica	g/mol	92.91	180.95
Densidade	g/cm ³	8.50	16.65
Raio atómico	Angstrom (Å)	1.46	1.46
Raio do ião pentavalente	Angstrom (Å)	0.69	0.68
Resistividade eléctrica	Ohm	$15.22 \times 10^{-5} (0^{\circ}\text{C})$	$13.50 \times 10^{-6} (20^{\circ}\text{C})$
Ponto de Ebulição	^o C	4822	5992
Ponto de Fusão	^o C	2497	2997
Energia de Ionização	Kj/mol	663.4	735.0
Electronegatividade	Pauling	1.6	1.5
Calor de combustão	cal/g	2379	1380
Pressão de Vapor	mm Hg	$8.34 \times 10^{-9} (2000^{\circ}\text{K})$	$7.02 \times 10^{-9} (2000^{\circ}\text{K})$
		$1.74 \times 10^{-4} (2600^{\circ}\text{K})$	$3.06 \times 10^{-6} (2600^{\circ}\text{K})$
Capacidade térmica	cal/mol	6.012 (0 ^o C)	6.024 (0 ^o C)
		5.95 (25 ^o C)	6.08 (25 ^o C)
Calor de sublimação	Kcal/g	170.9	185.5
Índice de refração		1.80	2.05

Tabela 1. (Continuação) Propriedades Físicas do Nióbio e do Tântalo.

	Unidade	Nb	Ta
Calor específico	cal/g	0.06430	0.03322
Estados de oxidação		+2, +3 e +5	+2, +3, +4 e +5
Volume atômico	cm ³ /g	10.83	10.90
Estrutura cristalina		Cúbica de corpo centrado	Cúbica de corpo centrado
Potencial de ionização	Volt (V)	6.77	7.30
Número de coordenação		8	8
Entropia	cal/°C	8.73	9.90
Calor de formação dos pentóxidos	Kcal/mol	455.2	499.9

Isótopos mais comuns	Nb		Ta	
	Símbolo	Semi - Vida	Símbolo	Semi - Vida
	⁹⁰ Nb	14.6 horas	¹⁷⁷ Ta	2.356 dias
⁹¹ Nb	680 anos	¹⁷⁸ Ta	9.29 minutos	
⁹² Nb	37.4 M. anos.	¹⁷⁹ Ta	1.8 anos	
⁹³ Nb	Estável	¹⁸⁰ Ta	8.15 horas	
⁹⁴ Nb	20300 anos.	¹⁸¹ Ta	Estável	
⁹⁵ Nb	35 dias	¹⁸² Ta	114.43 dias	
⁹⁶ Nb	23.4 horas	¹⁸³ Ta	5.1 dias	

M. anos - Milhões de anos

1.2.2. Propriedades químicas [7][15][22 (a,b - f)][25][37][42]

O nióbio e o tântalo, como o vanádio, pertencem ao V. grupo B da tabela periódica. No entanto, diferentemente do vanádio, é muito difícil reduzir nióbio e, particularmente tântalo a valências mais baixas. Por conseguinte, trabalha-se com compostos pentavalentes, que são mais estáveis.

As propriedades químicas do nióbio e do tântalo são muito similares, tendo em conta a sua associação mútua na natureza e a dificuldade em separá-los tanto à escala analítica como industrial.

A propriedade química mais valiosa destes metais é a extraordinária resistência aos ácidos; nenhum deles se dissolve em água régia (mistura dos ácidos HCl 12N e HNO₃ 16N na proporção 3:1) ou ácido nítrico concentrado.

Ambos os metais reagem com álcalis liquefeitos com formação de niobatos e tantalatos ($7\text{Na}_2\text{O} \cdot 6\text{Nb}_2\text{O}_5$ - niobato de sódio e $4\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{Ta}_2\text{O}_5$ - tantalato de sódio)

Outra propriedade química importante do nióbio e do tântalo é a capacidade de absorver gases (hidrogénio, nitrogénio, etc.) com formação de soluções sólidas; ambos os metais formam hidretos.

De acordo com as suas posições na tabela periódica, nióbio e tântalo formam óxidos ácidos. Os pentóxidos Nb₂O₅ e Ta₂O₅ são brancos, pós cristalinos, praticamente insolúveis em água e de alto ponto de fusão.

O Nb₂O₅ é obtido pela oxidação directa do nióbio metálico, o pó metálico do nióbio arde ao ar para formar Nb₂O₅ a 400°C. O calor de formação de Nb₂O₅ é de 455.2 Kcal/mol.

O Ta₂O₅ é obtido pela oxidação do tântalo metálico como descrito para o nióbio. O seu calor de formação é de 499.9 Kcal/mol.

Quando Nb₂O₅ e Ta₂O₅ são fundidos com álcalis, obtêm-se os sais dos ácidos nióbico e tantálico. Quando soluções destes sais são fortemente diluídas ou acidificadas, precipitam os óxidos

hidratados, com vários números de moléculas de água. A sua fórmula geral é $Me_2O_5 \cdot nH_2O$, onde Me é Nióbio ou Tântalo.

O nióbio e o tântalo formam diferentes tipos de compostos complexos, em particular com ácidos orgânicos como o ácido N-fenil-N-benzoilhidroxâmico e a solução ácida ou alcalina de pirogalol.

O nióbio e o tântalo reagem directamente com cloro a temperaturas elevadas formando $NbCl_5$ e $TaCl_5$ respectivamente. $NbCl_5$ é uma substância amarela e cristalina com p.f. = 203.4 °C e p.e. = 247.0 °C; $TaCl_5$ é um composto cristalino com p.f. = 204 – 221.0 °C e p.e. = 236.5 °C. A cor de $TaCl_5$ depende da sua pureza, quando puro é branco, quando impuro é amarelo.

Iodetos de nióbio e de tântalo são obtidos por reacções de troca entre iodetos de alumínio e silício e cloretos de nióbio e de tântalo a 300 – 400.0 °C. NbI_5 é uma substância cristalina com um brilho bronzeado, hidroliza-se facilmente em água. TaI_5 é uma substância cristalina preta que se decompõe formando iodo livre e tântalo metálico a temperaturas elevadas e hidroliza-se facilmente.

Os fluoretos de nióbio e de tântalo pentavalentes são substâncias cristalinas incolores, com os seguintes pontos de fusão e de ebulição: NbF_5 (p.f. = 75.5 °C; p.e. = 225.0 °C), TaF_5 (p.f. = 96.8 °C; p.e. = 2300 °C). Compostos importantes não são somente os fluoretos simples como também os diferentes fluoretos complexos: $K_2[MeF_7]$ e $K[MeF_6]$ onde Me = Nb ou Ta.

Ambos os carbetos NbC e TaC são muito duros (micro dureza de NbC = 2055 Kg/mm², de TaC = 1200 – 1547 Kg/mm²) e possuem altos pontos de fusão (NbC ~ 3780 °C e TaC ~ 3880 °C). A densidade de NbC é 7.6 g/cm³ e de TaC é 14.85 g/cm³. NbC é um pó cinzento, enquanto que TaC é constituído por cristais de cor amarela-dourada.

Nitretos de nióbio e de tântalo são obtidos aquecendo o pó desses metais numa corrente de nitrogénio ou amónia a temperaturas elevadas.



O nióbio e o tântalo formam compostos com boro; os diboretos NbB_2 e TaB_2 são particularmente interessantes no que se refere aos pontos de fusão ($3050 - 3100^{\circ}C$) e à estabilidade nos ácidos. TaB_2 é mais estável que o NbB_2 .

O nióbio reage com silício formando três compostos, estes compostos são muito duros e possuem altos pontos de fusão: $Nb_4Si = 2580^{\circ}C$, $Nb_5Si_3 = 2400 - 2480^{\circ}C$, e $NbSi_2 = 1950^{\circ}C$. Compostos formados por tântalo e silício possuem constituições análogas às do nióbio e propriedades similares.

1.3. Ocorrência do Nióbio e do Tântalo [7][15][18][20][22 (a,b - f)][25][28][31][35][38][42][46][49][52]

Geralmente o nióbio e o tântalo não ocorrem no estado livre, aparecendo na forma combinada. Mais de 90 espécies minerais destes elementos são conhecidas. Na tabela 2 constam alguns minerais-minérios mais importantes, as suas composições químicas, gravidade específica, cor, estrutura cristalina e dureza na escala de Mohs. Em geral, minerais que contêm nióbio, também contêm tântalo. Muitos depósitos de Nb foram encontrados em associação com carbonatitos e como constituintes do pirocloro.

Tabela 2. Ocorrência do Nb e do Ta em alguns minerais-minérios mais importantes [28]

Nome do mineral	Composição	% Nb ₂ O ₅	% Ta ₂ O ₅	Gravidade específica	Estrutura cristalina	Dureza (escala de Mohs)	Cor
Niobite	(Fe,Mn)(Nb,Ta) ₂ O ₆	26 - 78	1 - 48	5.1 - 6.8	Ortorrômbica	6	Preto - Acastanhado
Tantalite	(Fe,Mn)(Ta,Nb) ₂ O ₆	2 - 40	42 - 84	6 - 7.8	Ortorrômbica	6 - 6.5	Preto - Acastanhado
Manganoniobite	(Mn,Fe)(Nb,Ta) ₂ O ₆	30 - 75	5 - 40	5.2 - 6.4	Ortorrômbica	6	Preto - Acastanhado
Manganotantalite	(Mn,Fe)(Ta,Nb) ₂ O ₆	4 - 35	35 - 82	6 - 7.8	Ortorrômbica	6 - 6.5	Preto - Acastanhado
Betafite	(U,Ca)Nb,Ta,Ti) ₃ O ₉ .nH ₂ O	9 - 45	0 - 29	3.7 - 5	Octaédrica	4 - 5.5	Preto - Acastanhado
Estibioniobite	SbNbO ₄	47.89	-	5.68	Piramidal	5.5	Cinzento
Estibiotantalite	SbTaO ₄	-	60.24	7.53	Piramidal	5.5	Castanho
Bismutotantalite	Bi(Ta,Nb)O ₄	0 - 14	31 - 49	8.26	Ortorrômbica	5	Preto
Simpsonite	Al ₂ Ta ₂ O ₈	-	81.25	5.99	Hexagonal	-	Incolor

Tabela 2(Continuação). Ocorrência do Nióbio e do Tântalo em alguns minerais-minérios mais importantes

Nome do mineral	Composição	% Nb ₂ O ₅	% Ta ₂ O ₅	Gravidade específica	Estrutura cristalina	Dureza, na escala de Mohs	Cor
Pirocloro	NaCaNb ₂ O ₆ F	73.05	-	4.45	Octaédrica	5 - 5.5	Preto - Acastanhado
Microlite	(Na,Ca) ₂ (Nb,Ta) ₂ (O,OH,F) ₇	-	82.14	6.33	Octaédrica	5 - 5.5	Amarelo pálido
Fergusonite	(Y,Er,Ce,Fe)(Nb,Ta,Ti)O ₄	2 - 54	4 - 55	5.4 - 7.0	Tetragonal	5.5 - 6.5	Cinzeno
Irritantalite	(Fe,Y,U,Ca,Mn,Ce,Th)(Nb,Ta,Zr,Sm)O ₄	1 - 20	37 - 56	5.7	Prisma	5 - 5.5	Preto - Acastanhado
Samarsquite	(Y,Er,Ce,U,Ca,Fe,Pb,Th)(Nb,Ta,Ti,Sm) ₂ O ₆	27 - 47	2 - 27	5.6 - 5.8	Prisma	5 - 6	Preto
Euxenite	(Y,Ca,Ce,U,Th)(Nb,Ta,Ti) ₂ O ₆	15 - 41	1 - 6	4.7 - 5	Ortorrômbica, Dipiramidal	5.5 - 6.5	Preto
Poligrase	(Y,Ca,Ce,U,Th)(Nb,Ta,Ti) ₂ O ₆	4 - 20	0 - 14	4.7 - 5.9	Ortorrômbica, Dipiramidal	5.5 - 6.5	Preto
Tapiolite	Fe, Ta ₂ O ₆	0 - 7	75 - 86	7.9 - 8.1	Tetragonal	5.5 - 6.5	Preto

2. OBJECTIVOS DO TRABALHO

O presente trabalho tem os seguintes objectivos:

2.1. Determinação de Nióbio e de Tântalo nos materiais de referência: Niobite (IGS 33) e Tantalite (IGS 34) por Espectrofotometria de Absorção Molecular (EAM).

2.2. Comparação dos teores de Tântalo nos materiais de referência, obtidos pelo uso do mesmo reagente complexante pirogalol e diferindo nos meios de solubilização: ácido l(+)-tartárico e oxalato de amónio.

2.3. Comparação dos teores de Nb nos materiais de referência obtidos pelo uso de dois métodos espectrofotométricos diferentes: o método do Tiocianato (SCN⁻) e o do 4 - (2 - piridilazo) - resorcinol (PAR).

2.4. Verificação do efeito de mudança do comprimento de onda, tempo de repouso e SBW numa amostra de microlite F12.

3. METODOLOGIA

A metodologia usada neste trabalho, consistiu basicamente em três etapas que são:

3.1. Pesquisa bibliográfica

A pesquisa bibliográfica baseou-se na procura de informação em várias fontes como na internet, nos livros, nas revistas de química analítica e diversos relatórios, sobre os teores de nióbio e de tântalo em minérios e as técnicas a aplicar para a sua determinação, métodos de ataque e de solubilização das amostras.

Especial atenção foi dada ao estudo do método EAM, tendo em conta os reagentes espectrofotométricos e equipamentos disponíveis.

3.2. Parte experimental

A parte experimental destinou-se a:

- Solubilização das amostras e materiais de referência, e posterior determinação de Nb e Ta por espectrofotometria de absorção molecular.
- Familiarização com espectrofotómetro de UV-Vis Cary 100, 1e, versão 9.0.

3.3. Tratamento dos resultados experimentais

Consistiu em:

- Tratar estatisticamente todos os dados experimentais obtidos neste trabalho.
- Discussão dos resultados obtidos.

4. ENQUADRAMENTO GEOLÓGICO [1][22 (i,j)][26][41]

As amostras analisadas foram colhidas na província de Zambézia, concretamente no monte Muiane excepto as tantalites fino 1 e 2 provenientes de uma sociedade anónima da cidade de Maputo.

4.1. Situação geográfica [22 (i,j)][26]

A província da Zambézia, está situada a Nordeste de Moçambique, pertence à região que se insere no chamado "Mozambique belt", zona móvel de direcção preferencial N-S que se estende desde o Zambeze até ao Egipto, O clima desta província caracteriza-se por ser tropical húmido e possui uma vegetação esverdeada desde o litoral ao interior.

Limites: **Norte:** Nampula e Niassa.

Sul: Sofala.

Oeste: Malawi e Tete.

Este: Oceano Índico.

Superfície: 103.127 km².

A província da Zambézia, cortada de rios, abre o seu solo a atracção dos minérios pegmatíticos desde a tantalite, a niobite, a microlite, a lepidolite, o berilo industrial até ao fascínio das pedras preciosas e semi-preciosas.

4.2. Morfologia [1][27]

Em Moçambique, o nióbio e o tântalo são obtidos, essencialmente, a partir de minerais que ocorrem nos pegmatitos da Zambézia.

Os minerais úteis dos quais se extrai o nióbio e o tântalo são essencialmente os niobo-tantalites e as microlites. Estes minerais ocorrem praticamente em qualquer zona estrutural dos pegmatitos,

sendo muito mais abundantes nas zonas intermédias dos pegmatitos zonados; são acompanhados de outros minerais e acessórios contendo nióbio e tântalo, tais como tapiolite, mangano-tantalite, struverite, ilmenorútilo, estibiotantalite, bismuto-niobotantalite e niobovolframite.

Dos jazigos com elevado interesse económico salientam-se os de Muiane, Morrua e Marropino. O jazigo pegmatítico de Muiane é um dos mais conhecidos na região e o maior da província da Zambézia. Tem cerca de 1000 m de comprimento (no sentido NE-SW) e 100 a 300 m de largura. O corpo principal é um filão de forma lenticular de direcção NE-SW, inclinando-se cerca de 25° para o SE e cuja possança varia de 50 a 110 m. Este corpo identifica-se geograficamente pelo núcleo de quartzo que constitui a crista do monte Muiane (Figura 1). Este jazigo fica situado junto à povoação mineira do mesmo nome, a cerca de 45 Km a sul do Alto Ligonha. É servido pelas seguintes estradas: Muiane-Nampula de 124 Km, Muiane-Gilé de 70 Km e Muiane-Alto Molócue de 118 Km.

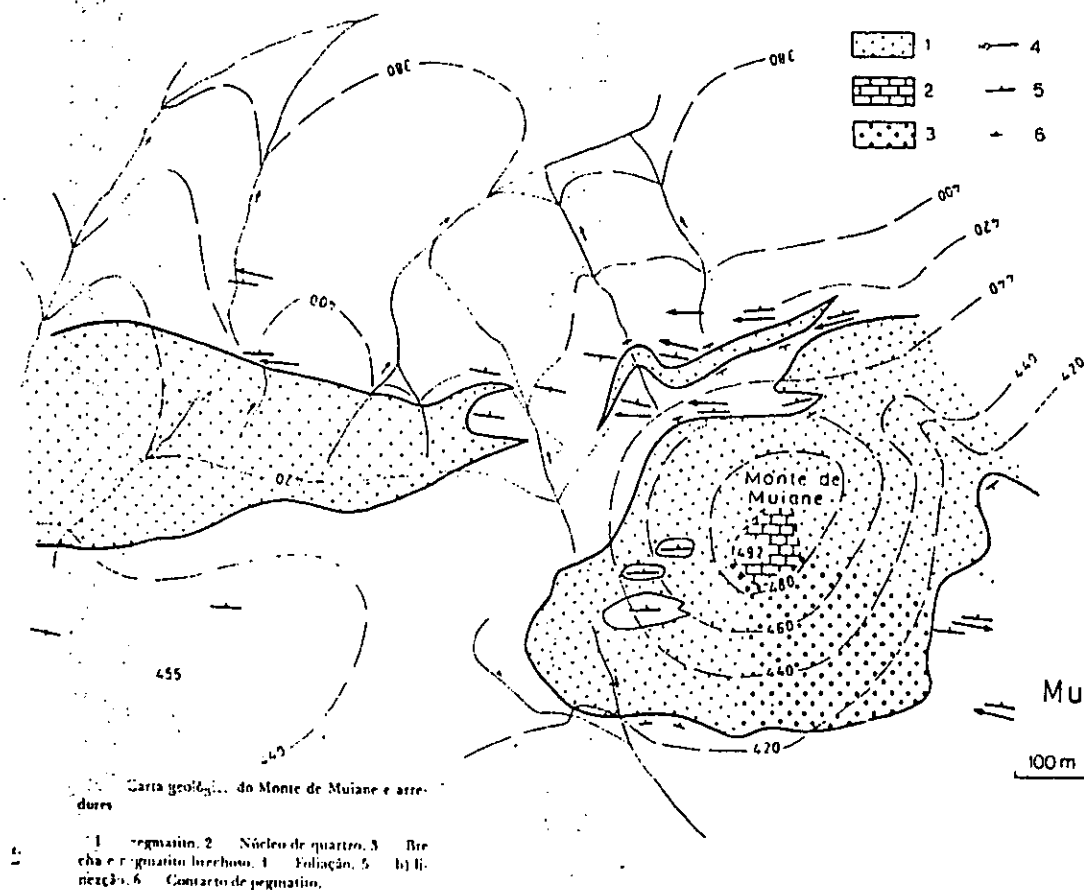


Figura 1. Carta geológica do monte de Muiane e arredores [26].

4.3. Estrutura interna do pegmatito de Muiane [26]

Diversas classificações têm sido apresentadas por vários autores quanto à estrutura interna dos pegmatitos de Moçambique. Fundamentalmente existem dois tipos principais de pegmatitos no que respeita ao agrupamento e à posição relativa dos diferentes minerais:

- Pegmatitos de estrutura homogénea em que os minerais estão dispostos de modo irregular sem qualquer individualização evidente.
- Pegmatitos de estrutura heterogénea em que os minerais se agrupam de modo regular por zonas, denotando certa simetria em relação a um núcleo.

De um modo geral, os pegmatitos mineralizados pertencem ao grupo dos heterogéneos, quer dizer, apresentam zoneamento.

As zonas internas são as mais importantes e, em particular, a zona dos minerais líticos, por nelas se encontrar a mineralização económica dos pegmatitos.

Observam-se ainda "bolsadas" de 1 a 2 m de diâmetro sobretudo na zona interna com interesse prático visto conterem minerais como o quartzo, a microlite, a albite, a moscovite, a turmalina, a espodumena, minerais de Bi e Ti, a caulinite, a coqueite, a monazite, e em menor extensão o berilo, minerais de Nb e Ta, minerais de Fe e samarsquite. A estrutura zonal é mal definida na parte NE do filão onde a zona lítica praticamente não existe e as zonas interna e externa acompanham o afunilamento do mesmo. O dique pegmatítico que aflora a oeste do monte Muiane caracteriza-se por uma elevada resistência à meteorização e possui a seguinte composição mineralógica: microclina, quartzo, albite, moscovite, biotite, granada e turmalina.

Com base nas classificações realizadas, o pegmatito de Muiane pode ser considerado como um pegmatito complexo, diferenciado, heterogéneo, zonado e sodolítico.

5. COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS MATERIAIS DE REFERÊNCIA E DOS MINÉRIOS ANALISADOS

Nas tabelas 3, 4 e 5 estão apresentadas as composições dos materiais de referência e de alguns minérios. Na tabela 3, a composição é apresentada com base na amostra seca enquanto que na tabela 4 a mesma composição foi convertida para amostra húmida.

Os materiais de referência foram fornecidos pelo IGS (Institute of Geological Sciences) de Londres.

Tabela 3. Composição dos materiais de referência (com base na amostra seca)

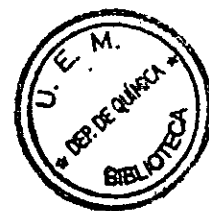
Material	IGS 33			IGS 34		
	Nb	Ta	Ti	Nb	Ta	Ti
Média μ , %p/p	47.93	4.37	1.04	18.83	40.88	0.69
Desvio padrão, s	0.597	-	0.112	0.426	1.057	0.0797
Limite de confiança a 95%, $\mu \pm \frac{ts}{\sqrt{n}}$	47.77	4.27	1.00	18.66	40.48	0.66
	48.09	4.40	1.08	19.00	41.28	0.72

Tabela 4. Composição dos materiais de referência (com base na amostra húmida)

Material	IGS 33			IGS 34		
	Nb	Ta	Ti	Nb	Ta	Ti
Média μ , %p/p	48.02	4.38	1.04	18.89	41.01	0.69
Desvio padrão, s	0.597	-	0.112	0.426	1.057	0.0797
Limite de confiança a 95%, $\mu \pm \frac{ts}{\sqrt{n}}$	47.86	4.28	1.00	18.72	40.61	0.66
	48.18	4.48	1.08	19.06	41.41	0.72

Tabela 5. Teores de Nióbio e Tântalo e dos seus óxidos em % p/p em concentrados de microlites e de Nb-tantalites do pegmatito de Muiane obtidos por precipitação com cupferron [26].

Mineral	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	Nb	Ta
Microlite A	7.39	64.89	5.17	51.14
Microlite B	5.70	69.28	3.98	56.73
Microlite C	5.14	64.07	3.59	54.47
Nb-tantalite A	36.50	37.27	25.51	30.52
Nb-tantalite B	42.94	31.61	30.02	25.89
Nb-tantalite C	41.82	32.92	29.23	26.96



6. ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO MOLECULAR (EAM) [6][16][22(g,h)] [34][39][40][44]

6.1. Generalidades [22 (g,h)][39][44]

A espectrofotometria de absorção molecular pode ser definida, simetricamente como o estudo das interacções entre as ondas electromagnéticas e a matéria nas zonas do visível (VIS) e ultravioleta (UV), através da medição da absorvância (A) do anólito presente em soluções contidas em pequenas células transparentes (cuvetas). Este método encontra vasta aplicação na determinação de larga variedade de substâncias orgânicas e inorgânicas.

A transição electrónica ocorre por absorção de fotões em condições normais de temperatura (ambiente ou próxima dela), por moléculas que estão no estado vibracional de menor energia, isto é, no estado electrónico fundamental. Deste modo, a absorção do fotão da radiação irá excitar as moléculas para um estado electrónico de energia maior aos diversos níveis vibracionais e rotacionais deste estado electrónico. Este espectro de absorção será, portanto, composto por um conjunto de bandas associadas às diversas transições vibracionais e rotacionais possíveis dos dois estados electrónicos envolvidos na transição e dependerá das regras de selecção espectroscópicas válidas para cada caso.

Como o espaçamento entre os estados rotacionais é muito pequeno, normalmente estas transições não aparecem na forma de bandas resolvidas. Por outro lado, as transições vibracionais já envolvem espaçamentos um pouco maiores entre os níveis de energia. Desta forma, se os espaçamentos são maiores do que a resolução dos espectros, as transições vibracionais podem ser observadas como picos finos nos espectros electrónicos de absorção ou de emissão.

Os métodos experimentais em espectroscopia oferecem contribuições notáveis para o estado actual da física atómica e molecular, da química e da biologia molecular. Muito do nosso actual conhecimento acerca da estrutura da matéria é baseado em investigações espectroscópicas. Informações sobre a estrutura molecular e sobre a interacção de moléculas com seus vizinhos podem ser derivadas

de diversos modos a partir dos espectros de emissão e/ou absorção gerados quando a radiação interage com os átomos e/ou moléculas da matéria.

Medidas do comprimento de onda de linhas espectrais permitem a determinação de níveis de energia de sistemas atômicos e moleculares. A intensidade da linha é proporcional à probabilidade de transição que mede quão fortemente dois níveis de uma transição molecular (ou atômica) estão acoplados. Uma vez que a probabilidade de transição depende das funções de onda de ambos os níveis de energia, medidas de intensidade são úteis para verificar a distribuição espacial de cargas dos electrões excitados, a qual pode ser estimada a partir de soluções aproximadas da equação de Schrödinger. A largura natural de uma linha spectral pode ser resolvida por técnicas especiais, permitindo determinar os tempos de vida médios de estados moleculares excitados.

A estrutura hiperfina de linhas espectrais dá informação sobre a interação entre os núcleos e a nuvem electrónica e permite determinar, também, momentos de dipolo magnético nuclear ou momentos de quadrupolo eléctrico. Medidas resolvidas no tempo permitem o acompanhamento da dinâmica das moléculas nos estados fundamentais e excitados, para estudos de processos de colisão e mecanismos de transferência de energia. Estes são alguns exemplos das formas pelas quais a espectroscopia contribui para o conhecimento do mundo sub-microscópico dos átomos e das moléculas.

Hoje em dia, a espectroscopia de ultravioleta e visível é muito aplicada a milhares de determinações que foram desenvolvidas nos anos passados. Provou particularmente ser útil na análise bioquímica e é de importância vital no laboratório clínico e na maioria de hospitais modernos onde vários componentes do sangue ou de amostras da urina são determinados em menos de 24 horas.

6.2. Espectro visível [34]

A luz é uma forma da radiação electromagnética, geralmente a mistura de vários comprimentos de onda. A luz que o olho humano pode detectar é chamada luz visível; essa luz corresponde a um certo intervalo de comprimento de ondas de 400 a 700 nm (Figura 2).

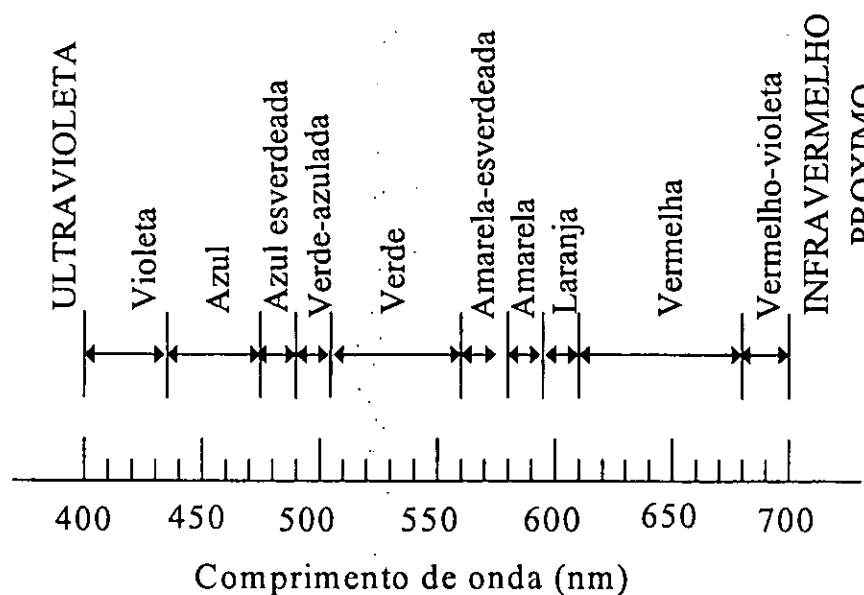


Figura 2. Espectro visível. As cores indicadas são devidas ao feixe de luz nos comprimentos de onda respectivos [34].

6.3. Espectro de radiações [22 (g,h)][39][40].

O espectro de radiações electromagnéticas estende-se, em ordem crescente de energia, das ondas rádio, com longos comprimentos de onda ($10^3 - 10^0$ m), até radiações de altíssima energia (raios-X e raios- γ) com comprimentos de onda muito curtos, entre 10^{-10} e 10^{-15} m. O espectro inclui também regiões de radiações com energias intermediárias, entre microondas e o ultravioleta de vácuo. Cada uma dessas regiões tem as suas formas próprias de serem produzidas e detectadas e não existe uma interface perfeitamente definida entre regiões adjacentes, sendo do ponto de vista macroscópico o espectro contínuo.

Microondas são ondas electromagnéticas com frequências na faixa de 1 a 100 GHz. Esta é a região da espectroscopia de ressonância de spin, e também da espectroscopia rotacional, especialmente para moléculas pequenas na fase gasosa. O extremo superior desta região já se sobrepõe à região espectral do infravermelho distante. O infravermelho estende-se do limite superior da faixa de microondas até ao começo da região visível, em um comprimento de onda de cerca de 800 nm.

A parte de comprimentos de onda mais longos (0,1 - 1mm) é aplicável à excitação de espectros rotacionais, enquanto a extremidade de comprimentos de ondas menores (o infravermelho próximo, $\lambda = 10^{-3} - 10^{-1}$ mm) é a região onde espectros vibracionais típicos das moléculas são observados, os chamados espectros rotacionais-vibracionais.

As transições electrónicas começam no infravermelho; contudo elas ocorrem com maior probabilidade nas regiões UV e Vis. Aqui são observados espectros de banda de moléculas, no sentido próprio do termo, isto é, espectros consistindo de transições electrónicas com transições vibracionais e rotacionais sobrepostas.

6.4. Unidades espectroscópicas [22 (g,h)][39]

A unidade de energia é definida pela relação:

$$E = h \times \nu \text{ [Joule]} \quad (1)$$

o número de onda:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} \text{ [cm}^{-1}\text{]} \quad (2)$$

para a unidade de frequência temos,

$$\nu = \frac{c}{\lambda} [\text{seg}^{-1}] \quad (3)$$

6.5. Espectro Molecular [22 (g,h)][39]

Podemos expressar a energia total de excitação de uma molécula, com boa aproximação, como a soma das energias de excitações parciais dos níveis electrónico, vibracional e rotacional acima mencionados:

$$E = E_{el} + E_{vib} + E_{rot} \quad (4)$$

Onde os subscritos *el*, *vib* e *rot* significam electrónica, vibracional e rotacional, respectivamente. A figura 3, ilustra os níveis vibracionais e rotacionais em dois estados electrónicos I e II de uma molécula, e as possíveis transições entre eles.

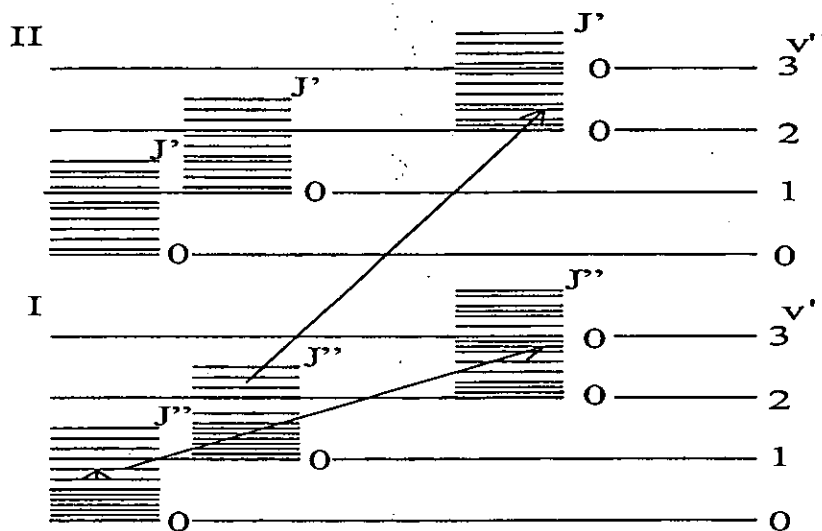


Figura 3. Níveis vibracionais (ν) e rotacionais (J) de dois estados electrónicos de uma molécula denotados por I e II. As setas indicam (da esquerda para a direita) transições rotacional, rotacional-vibracional e electrónica da molécula [22 (g,h)].

As transições obedecem a regras de selecção que satisfazem o princípio de Franck-Condon {regra de selecção para a transição roto-vibracional (entre os níveis roto-vibracionais de diferentes curvas de energia potencial electrónica)} podendo – se distinguir três tipos de espectros ópticos: rotacionais, rotacionais-vibracionais e electrónicos.

6.5.1. Espectros rotacionais [22 (g,h)][39][40]

São transições entre os níveis rotacionais de um dado nível vibracional em um estado electrónico particular. Somente o número quântico rotacional J muda nessas transições. Estes espectros estão na região de microondas ou no infravermelho distante. Eles consistem tipicamente de um grande número de linhas espectrais aproximadamente equidistantes. Os espectros rotacionais também podem ser observados por meio da espectroscopia Raman.

6.5.2. Espectros rotacionais-vibracionais [22 (g,h)][39][40]

Consistem de transições dos níveis rotacionais de um certo estado vibracional para os níveis rotacionais de um outro estado vibracional no mesmo termo electrónico. O estado de excitação electrónica, permanece assim, inalterado. Mudam os números quânticos J e v , onde v caracteriza os níveis vibracionais quantizados. Estes espectros encontram-se na região do infravermelho. Eles consistem de um número de bandas que são grupos de linhas estreitamente espaçadas, denominadas de linhas de banda. Eles podem ser observados por meio da espectroscopia Raman, assim como da espectroscopia infravermelha.

6.5.3. Espectros electrónicos [22 (g,h)][39][40]

Consistem de transições entre os níveis rotacionais dos vários níveis vibracionais de um estado electrónico e os níveis rotacionais e vibracionais de um outro estado electrónico, obtém-se um sistema de bandas que contém todas as bandas vibracionais da transição electrónica em observação, cada uma das quais com a sua estrutura rotacional. Em geral todos os três números quânticos mudam nessas transições: J , v e ainda aquele que caracteriza o estado electrónico (n , l , m_l ou j e m_j).

6.6. O mecanismo de absorção [16][22 (g,h)][39][40]

A intensidade de absorção

A intensidade de absorção é definida a partir de uma grandeza chamada transmitância, que corresponde à razão da intensidade transmitida sobre a intensidade incidente (I/I_0). A intensidade de uma banda de absorção irá sempre aumentar com a concentração da amostra, mas não necessariamente de modo linear. No caso de soluções concentradas, o desvio da linearidade pode ser grande, deixando a lei de Lambert-Beer de ser obedecida, isto é, a absorvância não é directa e linearmente proporcional à concentração.

Se se fizer incidir sobre moléculas, uma radiação de UV-Vis com frequência característica, as moléculas são capazes de absorver essa radiação. As moléculas excitadas voltam ao estado inicial de energia, parcialmente, por emissão à mesma frequência.

A concentração C da substância a analisar é directamente proporcional a absorvância (A), como representado pela equação:

$$A = -\log T = -\log \frac{I}{I_0} = \epsilon \times b \times C \quad (5)$$

onde: A – Absorvância ϵ – Absorptividade

T – Transmitância C – Concentração

b – Comprimento da célula na qual se encontra a solução cuja absorvância se mede

A equação (5) é a representação matemática da lei de Lambert-Beer.

A lei de Lambert-Beer aplica-se na análise quantitativa de soluções com concentração $C \leq 10^{-2}$ - 10^{-3} M e na determinação de pesos moleculares.

6.7. Esquema geral de um espectrofotómetro de ultravioleta e visível e seu funcionamento

[6][10][44]

Existem 5 componentes principais de um espectrofotómetro de ultravioleta e visível que são: Sistema de emissão, de selecção ou de monocromatização, de absorção, de recepção / amplificação e de registo.

6.7.1. Sistema de emissão

Consiste basicamente numa fonte de radiação que emite a luz branca (radiação contendo todos os comprimentos de onda) necessária para excitar moléculas absorventes. Para a região de 180 a 360nm usam-se as lâmpadas de descarga gasosa de hidrogénio, enquanto que, para o diapasão de 360 até 1000nm (a região do visível vai até 780nm) se usam as lâmpadas de incandescência de tungsténio.

A radiação emitida pelas lâmpadas de tungsténio tem um máximo de intensidade a um comprimento de onda que varia inversamente com a temperatura absoluta, sendo pouco dependente da substância em questão, razão porque não se usa estas lâmpadas na região do ultravioleta. Estas lâmpadas geram enorme quantidade de corrente face ao caso das lâmpadas de descarga gasosa de hidrogénio.

6.7.2. Sistema de selecção ou sistema de monocromatização

É essencialmente usado para a selecção do espectro. Ele é constituído por fendas, espelhos e lentes colimadores, redes (grelhas) de difracção e prismas de quartzo. Os monocromadores servem para seleccionar a energia radiante de comprimento de onda desejado de um espectro difuso. A separação (dispersão) do espectro contínuo nos seus elementos consegue-se graças ao uso de um prisma de quartzo ou uma rede de difracção.

6.7.3. Sistema de absorção [10][13]

- *Espectrofotómetros de focalização simples* são aqueles que consistem de uma única célula do corpo absorvente (cuveta), que é colocada primeiro para o solvente usado para a preparação da solução em estudo ou o branco e, depois da compensação da absorção pelo solvente puro ou pelo branco, usa-se a mesma cuveta para as soluções da amostra.

- *Espectrofotómetros de focalização dupla* usam duas cuvetas feitas do mesmo material e com igual espessura interna, uma para a solução em análise e outra para o solvente usado para a preparação da solução em estudo ou do branco, para compensar a absorção pelo solvente puro ou pelo branco. Erros na escolha de cuvetas induzem a erros nos valores analíticos lidos.

A figura 4 mostra que as cuvetas de diferentes espessuras internas levam a diferentes absorções, sendo maior para a de maior espessura, tal como previsto pela lei de Lambert-Beer. A solução contida na cuveta de 3 cm absorve 3 vezes mais luz que a contida na cuveta de 1 cm.

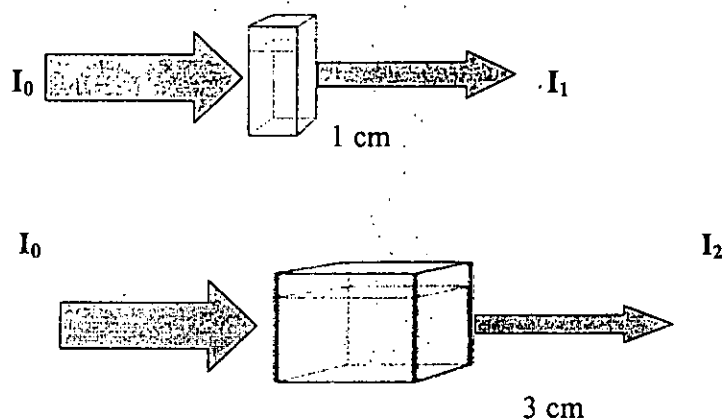


Figura 4. Relação entre a distância percorrida pelo feixe luminoso e a luz absorvida por uma dada solução [13].

6.7.4. Sistema de recepção (detecção) e amplificação [10]

Todos os espectrofotômetros de UV-Vis dispõem de artifícios fotoelétricos (foto-células, fotomultiplicadores, amplificadores electrónicos e acessórios para alimentar o fotomultiplicador e para a amplificação) para a detecção e medição das intensidades das energias radiantes relativas transmitidas pela solução (e pelo solvente ou branco) em exame.

6.7.5. Sistema de registo [10]

Faz a visualização dos resultados processados no bloco anterior (sistema de recepção). A visualização pode ser feita em: papel UV sensível (espectrógrafos), em placas fotográficas ou no monitor de um computador. Hoje em dia a visualização computarizada dos resultados é a mais comum.

A figura 5 mostra o diagrama esquemático de um espectrofotómetro de UV-Vis e os seus componentes principais.

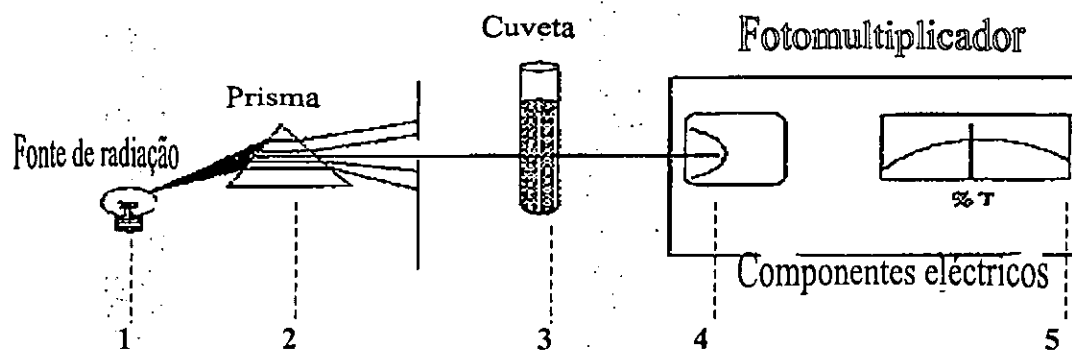


Figura 5. Diagrama esquemático de um espectrofotômetro de UV-Vis [10].

onde: 1 - Sistema de emissão; 2 - Sistema de selecção; 3 - Sistema de absorção;
4 - Sistema de recepção; 5 - Sistema de registo.

6.8. Funcionamento do Espectrofotômetro de UV-Vis Cary 100, 1e, versão 9.0 [10]

O esquema óptico do espectrofotômetro de UV-Vis Cary 100, 1e, versão 9.0 usado no presente trabalho, é o indicado na Figura 6, com a exceção de que ele não contém o pré-monocromador ("grating 1")

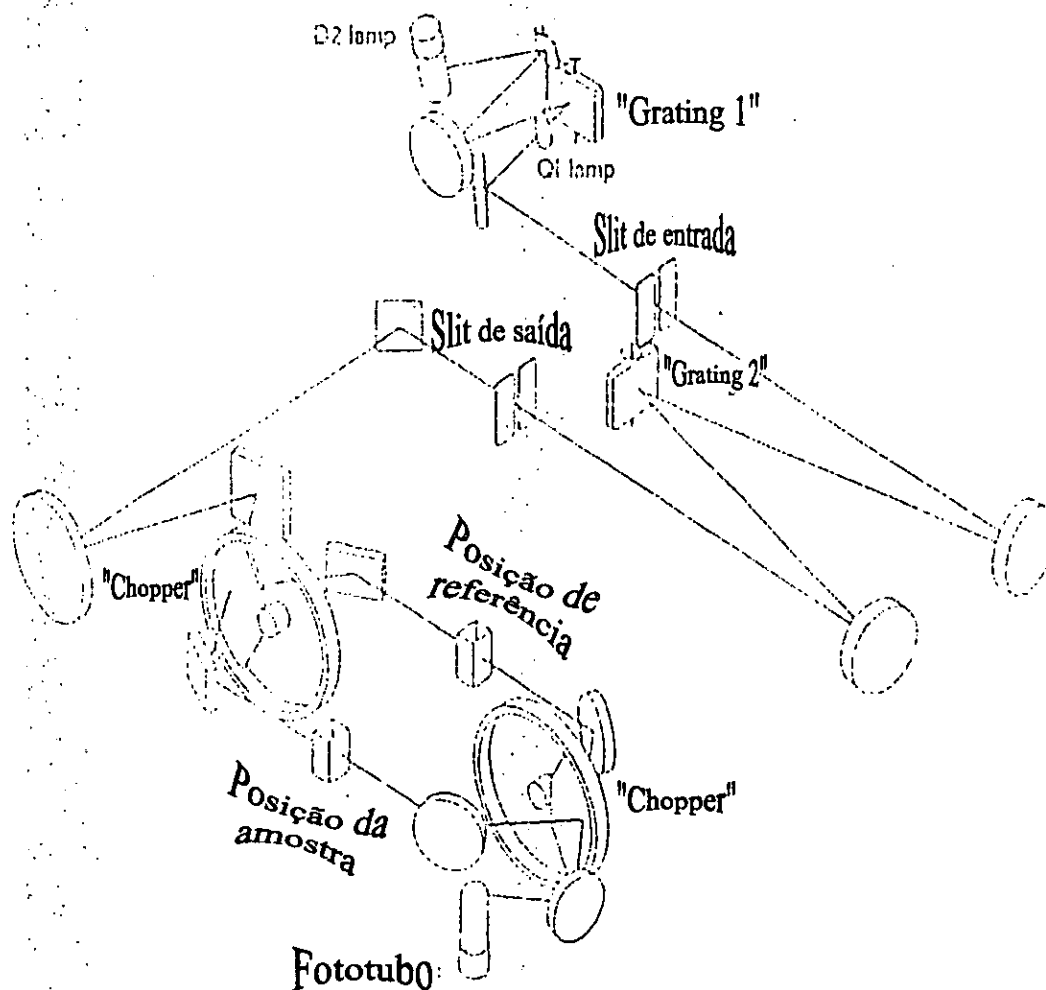


Figura 6. Esquema óptico do espectrofotômetro de UV-Vis Cary 100, 1e, versão 9.0 [10].

6.8.1. Sistema óptico da fonte de radiação

A luz emitida pela lâmpada seleccionada é reflectida pelo espelho da fonte para a fenda de entrada do monocromador. Neste estágio a luz é policromática.

6.8.2. Filtro de rodas

É um filtro vidrado colorido que se posiciona antes da entrada no monocromador. O filtro isola uma região de comprimentos de onda, facilitando assim o trabalho do monocromador. O filtro de rodas contém uma série de filtros; o filtro em uso num certo instante depende do comprimento de onda escolhido.

6.8.3. O Monocromador

O Monocromador é o coração de qualquer espectrofotómetro de UV-Vis. Da fonte de luz, a luz é dirigida através de uma fenda de entrada para o monocromador. A fenda de entrada serve para isolar um feixe de luz de largura de um lápis, que é direccionada para o monocromador. O tamanho da fenda de saída é determinado quando se declara o valor da largura da banda espectral ("SBW") no programa. A escolha de valores altos de "SBW" permite a passagem de uma banda de luz difusa (e, portanto, uma região de comprimentos de onda larga) pela mesma fenda. Assim, ainda que a leitura actual indique um dado valor, seja 678.50 nm, se se tiver seleccionado um "SBW" de 2 nm, a luz que sai do monocromador conterà uma região de comprimentos de onda, de 677.50 nm a 679.50 nm.

6.8.4. O "Chopper" [10]

A função do "Chopper" é de alternativamente dirigir o feixe de luz para duas direcções diferentes, para a amostra e referência (como se de dois feixes se tratasse). O "Chopper" roda a 30 Hz e consiste em três secções, tal como indicado na Figura 7. Uma das secções do chopper é um espelho e reflecte o feixe de luz para a referência (o branco), a outra é oca e permite que o feixe da luz passe directamente para a amostra, enquanto que a última é completamente escura, absorvendo toda a luz que nela incidir.

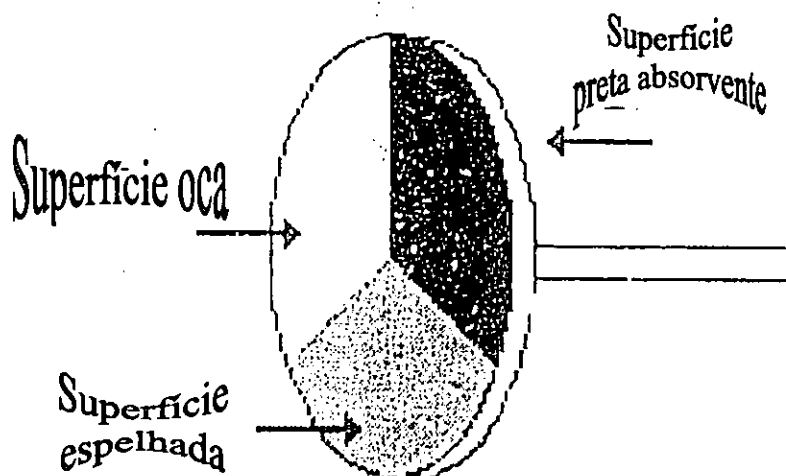


Figura 7. O "Chopper" e as suas três secções [10].

6.9. Calibração de um Espectrofotómetro de UV-Vis [10]

A menos que estejamos certos que um dado espectrofotómetro de UV-Vis funciona de acordo com os parâmetros do fabricante, deve-se, antes de iniciar com a análise, certificar-se do seu correcto funcionamento e performance.

A verificação da performance de um espectrofotómetro de UV-Vis pode ser feita usando uma série de auto-testes do aparelho (com ou sem necessidade de equipamentos adicionais). São seguintes os testes mais frequentes:

1. - Teste de acurácia fotométrica
2. - Teste da linearidade fotométrica
3. - Teste da planaridade da linha de base
4. - Teste da luz difusa
5. - Teste do ruído fotométrico
6. - Teste da estabilidade fotométrica
7. - Teste do poder de resolução
8. - Teste da acurácia do comprimento de onda.

A calibração do espectrofotómetro usado para este trabalho laboratorial leva cerca de 10 minutos.

6.10. Interferências em Espectrofotometria de Absorção Molecular [13][16][40][47]

Qualquer comportamento da amostra que seja diferente das soluções padrão pode conduzir a uma interferência, uma vez que as determinações em análises espectrofotométricas se fazem por comparação com padrões.

6.10.1. Interferências Espectrais

Uma interferência espectral provém principalmente da sobreposição das frequências de um dado raio de ressonância com as de outro raio. Pode ser eliminada pelo aumento da resolução do aparelho ou, em alguns casos pode ser necessária a separação do elemento a ser determinado mediante um processo adequado, por exemplo: troca iônica ou extração por solvente.

6.10.2. Interferências Químicas

Uma interferência química é o resultado da formação de um composto que impede a complexação quantitativa do elemento em estudo ou da dissociação incompleta da substância que constitui este elemento. As interferências químicas em EAM podem influenciar no aumento ou na diminuição do teor do elemento a determinar. Podem ser eliminadas pelo aumento da temperatura, ou pela extração do anólito.

As interferências químicas aumentam o teor do anólito, quando o elemento interferente formar com o reagente complexante um complexo com características semelhantes às do complexo de interesse e baixam o teor do anólito quando o elemento interferente reage com o elemento de interesse, formando um outro composto que não absorve no comprimento de onda no qual se faz a medição.

6.10.3. Interferências Matriciais

Várias propriedades físicas da solução afetam o valor da absorvância, a pressão de vapor e a tensão superficial. Podem ser eliminadas diluindo a amostra ou usando o método de adição padrão.

7. TIPOS DE ERROS EM ANÁLISES QUÍMICAS [3][27]

Basicamente podemos distinguir 3 tipos de erros:

7.1. Erros Grosseiros

Podem ser definidos como erros que são tão sérios que não há outra alternativa senão abandonar o ensaio e recomeçar. Estes erros são facilmente reconhecidos. Por exemplo: perda acidental da amostra, uso de um reagente contaminado (que se descobre a meio de um ensaio), uso de uma escala errada, mau funcionamento do aparelho, etc.

7.2. Erros Sistemáticos

São erros que fazem com que os resultados se desviem do valor verdadeiro no mesmo sentido, isto é, numa série de repetições, todos os resultados ou são mais altos ou mais baixos que o valor certo. Portanto, os desvios da média, são persistentemente positivos ou negativos. Este tipo de erros afectam a exactidão. Esta nunca pode ser completamente conhecida porque o valor verdadeiro nunca pode ser exactamente determinado, devendo-se, em seu lugar, usar um valor aceite. Os erros sistemáticos têm origem definida e podem, em princípio, ser identificados. É, pois, possível prevê-los e eliminá-los. São exemplos: impurezas nos reagentes, má calibração do equipamento, o precipitado obtido decompõe-se ou volatiliza-se durante a calcinação, não deixar o tempo suficiente para escoar o líquido da pipeta, etc.

7.3. Erros Acidentais

São erros que fazem com que os resultados individuais caiam num e noutra lado do valor médio. Surgem quando se efectuam medições repetidas de uma certa grandeza e, por isso, afectam a precisão dos resultados. Estão relacionados com os limites de sensibilidade dos instrumentos ou dos nossos sentidos. Nunca podem ser eliminados, embora possam ser minimizados se trabalharmos com cuidado suficiente e repetirmos as medições.

8. PARTE EXPERIMENTAL

8.1. Materiais de referência.

Para este trabalho foram usados dois materiais de referência:

Tantalite (IGS 34).

Niobite (IGS 33).

8.2. Amostras

As 6 amostras analisadas foram

Tantalites: F-5, F-227, Fino 1 e Fino 2

Microlites: F-12 e F-229.

8.3. Reagentes

- Ácido clorídrico (32%) CPR
- Ácido l(+)-ascórbico PA
- Ácido l(+)-tartárico AR
- Ácido N-fenilbenzohidroxâmico (NBPHA) PA
- Ácido sulfúrico (98%) AR
- Água desionizada (condutividade = 1.25 μ S)
- Bissulfato de potássio PA
- Cloreto de estanho dihidratado AAR
- Clorofórmio AAR
- Etanol AR
- Éter dietílico AR

• N,N-dimetilformamida (DMF)	ROS
• Oxalato de amónio monohidratado	Analar
• Pentóxido de nióbio	SPEX
• Pentóxido de tântalo	SPEX
• Piridina	PA
• Pirogalol	LR
• Tiocianato de potássio	AR
• 4- (2-piridilazo) – resorcinol (PAR)	PA

8.4. Constantes físicas dos compostos

A tabela 6 sumariza as constantes físicas dos compostos usados para o presente trabalho. Nas colunas de densidade, n_D e solubilidade os números em expoente indicam a temperatura e na coluna de p.e. indicam a pressão em mmHg.

Tabela 6. Constantes físicas dos compostos usados [4][9][22 (a,b,c,f,g)][28][42][49]

Composto	Fórmula Molecular	P _M (g/mol)	p.f. (°C)	p.e. (°C)	Densidade (g/cm ³)	n _D	Solubilidade (mol/100g)				
							Água	Álc.	Ét.	Ac.	
Ácido clorídrico	HCl	36.46	-114.8	-84.9	1.0045	---	Sol.	327 cm ³	Sol.	Sol.	---
Ácido l(+) ascórbico	C ₆ H ₈ O ₆	176.13	168 - 9	---	---	---	Sol.	---	---	---	---
Ácido l(+) tartárico	C ₄ H ₆ O ₆	150.09	160 - 70	---	1.582	1.4955	+	+	lig	--	Sol.
Ácido N-fenil-N- benzoilhidroxâmico	C ₁₃ H ₁₁ NO ₂	213.24	121-2	---	---	---	i	Sol.	Sol.	Sol.	-
Ácido sulfúrico	H ₂ SO ₄	98.08	10.36	338	1.841	---	∞	d	---	---	---
Bissulfato de potássio	KHSO ₄	136.17	214	d	2.322	---	Sol.	i	i	---	i.
Cloreto estanoso	SnCl ₂ · 2H ₂ O	225.63	---	---	---	---	i	i	i	---	---
Clorofórmio	HCCl ₃	119.39	-63.5	61.26 ⁷⁶⁰	1.4985 ²⁰	1.4433 ²⁵	lig	∞	∞	∞	∞
Etanol	C ₂ H ₅ OH	46.09	-117.3	78.30	0.7893 ²⁰	1.3611 ²⁰	∞	∞	∞	∞	∞
Éter dietílico	(C ₂ H ₅) ₂ O	74.12	---	34.63	0.7147 ²⁰	1.3526 ²⁰	7.4 ²⁰	∞	---	∞	∞

Na tabela: ∞ - Solúvel em todas as proporções; Sol. - Solúvel; i - Insolúvel; d - Decompõe-se; + - Muito; lig - ligeiramente; Alc. - Álcool; Ét. - Éter; Ac. Acetona. --- Significa que não se encontrou informação.

Tabela 6(Continuação). Constantes físicas dos reagentes usados.

Composto	Fórmula Molecular	P _M (g/mol)	p.f. (°C)	p.e. (°C)	Densidade (g/cm ³)	nd	Solubilidade (mol/100g)			
							Água	Alc.	Ét.	Bz Ac.
N,N-Dimetilformamida	HCON(CH ₃) ₂	73.10	-61	153 ⁷⁵⁵	0.9445 ²⁵	1.4269	∞	∞	∞	∞
Oxalato de amônio	(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ ·H ₂ O	142.11	d	---	1.5	---	2.54 ⁰ 11.8 ⁵⁰	---	---	---
Pentóxido de nióbio	Nb ₂ O ₅	265.81	1460	---	4.47	---	i	i	i	i
Pentóxido de tântalo	Ta ₂ O ₅	441.90	1800	---	8.2	---	i	i	i	i
Piridina	C ₅ H ₅ N	79.10	-42	115.6	0.9878 ²⁰	1.5095 ²⁰	∞	∞	∞	---
Pirogalol	C ₆ H ₃ (OH) ₃	126.11	132.8	309 ⁷⁶⁰	1.453	---	+	+	+	+
Tiocianato de potássio	KSCN	97.18	173.2	d. 500	1.886 ¹⁴	---	Sol.	Sol.	---	20.75 ²²
4-(2-piridilazo) - resorcinol	C ₁₁ H ₉ N ₃ O ₃	215.21	---	---	---	---	---	---	---	---

Na tabela: ∞ - Solúvel em todas as proporções; Sol. - Solúvel; i - Insolúvel; d - Decompõe-se; + - "Muito" lig. - "Ligeiramente"; Alc. - Álcool; Ét. - Éter; Ac. Acetona. --- Significa que não se encontrou informação.

8.5. Equipamentos

- Espectrofotômetro de UV-Vis Cary 100 1e, Versão 9.0, Série 96023074.
- Condutímetro JENWAY, Modelo 4320
- Balança analítica (Denver Instrument, XL-100, capacidade máxima = 100.0000g; precisão = 0.0001g).
- Balança técnica (Denver Instrument, XL-610, capacidade máxima = 610.00g; precisão = 0.01g).
- Bicos de Bunsen e Mecker.
- Estufa eléctrica (capacidade máxima = 250°C; Scientific, Series 9000).
- Manta eléctrica.
- Placa eléctrica.

8.6. Material

- Algodão de vidro
- Balões volumétricos
- Cadinhos de sílica
- Cadinhos de platina
- Copos de precipitação
- Cuvetas de quartzo
- Espátulas
- Exsiccadores
- Funis
- Funis de separação de 100 ml
- Papel de filtro Whatman n^o 40; 41; 42.
- Pinças metálicas com e sem ponta de pt
- Pipetas.
- Provetas graduadas
- Redes de amianto
- Suportes
- Triângulos
- Tripés
- Varetas de vidro e de teflon

8.7. Lavagem do material de laboratório.

Todo o material usado no trabalho experimental foi lavado seguindo o procedimento:

- a) Lavagem com o detergente e água da torneira

- b) Lavagem com água destilada
- c) Imersão em ácido nítrico 20% (v/v) durante 24 horas
- d) Lavagem com água destilada
- e) O material é transferido para a estufa até à secura a uma temperatura ajustada a 65°C.

8.8. Ataque e dissolução das amostras [24][33]

O primeiro passo da análise consiste em submeter a amostra a um tratamento adequado com vista à preparação da solução para análise espectrofotométrica. A maneira de atacar a amostra para posterior análise depende da natureza da amostra e do método a ser usado na determinação do constituinte desejado.

Existem numerosos métodos para a decomposição de diferentes materiais e a subsequente preparação da solução para análise. Na escolha do método, é preciso dar particular atenção aos seguintes aspectos:

- O método deve ser eficiente e, na medida do possível, razoavelmente simples e rápido
- O método não deve atacar comprometedoramente o recipiente em que a amostra será tratada
- O método não deve causar qualquer perda do constituinte interessado
- O método não deve envolver a introdução da espécie a determinar, bem como de qualquer substância interferente, a menos que possa ser facilmente removida
- O método não deve introduzir uma quantidade excessiva de sais, ainda que relativamente inertes

O método escolhido deve assegurar a completa dissolução da amostra. Muitas vezes, o conhecimento da natureza do material é suficiente para indicar o método mais apropriado para a preparação da solução para análise. Alguns produtos químicos dissolvem-se completamente em água e, neste caso, a solução para análise é obtida facilmente e a composição do sistema é, geralmente, muito favorável.

Mediante o ataque com ácidos, misturas ácidas ou de ácidos e agentes oxidantes ou fusões com reagentes alcalinos (neste trabalho a fusão foi com o bissulfato alcalino, o bissulfato de potássio KHSO_4), é possível decompor e dissolver quase todos os tipos de materiais.

O ataque com ácidos apresenta, muitas vezes, a vantagem de permitir a eliminação relativamente fácil do excesso do reagente mediante a volatilização. Além disso, o tratamento com ácidos costuma apresentar menor perigo de contaminação proveniente do ataque do recipiente usado na operação do que nos processos à base de fusões. Os diversos tipos de fusão são muito eficientes, mas quase sempre implicam a introdução de quantidades consideráveis de substâncias estranhas na solução.

Poucas dessas técnicas decompõem completamente a amostra de interesse. Muitos dos processos de decomposição servem para dissolver a maior parte dos constituintes minerais mas deixam uma pequena fracção como resíduo que pode ser separado da solução por filtração. Pode ou não ser necessária a separação do resíduo, dependendo da sua quantidade e, muito particularmente, de se ele contém ou não elemento de interesse a determinar.

Existem vários tipos de fusões:

- Fusões alcalinas, com carbonatos, hidróxidos, boratos e sulfatos alcalinos
- Fusões alcalinas oxidantes, com peróxido de sódio ou misturas de carbonato de sódio e agentes oxidantes
- Fusões ácidas, com dissulfatos, fluoretos e trióxido de boro.

A eficiência dos diferentes tipos de fusões deve-se a elevada temperatura a que se processa o ataque (400 a 1100°C). A principal desvantagem encontrada nos vários tipos de fusões é a quantidade relativamente grande do fundente requerida, frequentemente dez vezes maior do que o peso da amostra a decompor. Assim, o fundente é uma possível fonte de contaminação, a menos que seja excepcionalmente puro. De qualquer maneira, a solução para análise terá um elevado teor salino, que poderá causar dificuldades nas etapas subsequentes da análise. Por outro lado, a elevada temperatura requerida para a fusão envolve perigo de perdas por volatilização e de ataque do recipiente em maior ou menor extensão.

8.9. Fusão com bissulfato de potássio [15][33]

Apesar de muitos materiais contendo nióbio e tântalo poderem ser postos em solução por digestão com HF, é geralmente preferível a fusão com bissulfato alcalino, sendo o mais conveniente o sal de potássio (bissulfato de potássio), excepto quando estão presentes terras raras. Uma das vantagens da fusão com bissulfato de potássio é que ela não ataca cadinhos de porcelana ou sílica. A platina é levemente atacada quando a temperatura é elevada, ouro é menos atacado. Na fusão com bissulfato de potássio, o cadinho é mantido coberto e é um método apropriado para ataque de óxidos refractários, como os de berílio, alumínio, titânio, nióbio, tântalo e zircónio, não sendo, porém, aconselhável para a decomposição de silicatos. A amostra deve ser finamente moída, de preferência, num almofariz de ágata.

8.10. Ataque e dissolução da amostra em meio ácido l(+)-tartárico para a determinação do tântalo [36]

Pesou-se cerca de 1000 mg do fundente bissulfato de potássio. Colocou-se primeiro cerca de metade da quantidade do fundente no cadinho de sílica, em seguida a amostra e depois a outra metade de modo a evitar que a amostra ficasse em contacto directo com a chama, e rigorosamente cerca de 50 mg da amostra. Levou-se o cadinho para a fusão, primeiro sobre a chama do bico de Bunsen (chama menos quente), até cessar a efervescência e se separarem os cristais de bissulfato de potássio durante 5 minutos.

Em seguida transferiu-se o cadinho para a chama do bico de Mecker (chama mais quente) e continuou-se a fusão, espalhando-se a massa fundida numa camada fina à volta das paredes do cadinho num intervalo de 3 em 3 minutos, por 10 minutos.

Arrefeceu-se o cadinho e humedeceu-se a massa fundida com 4 gotas de ácido sulfúrico 98% e repetiu-se a fusão seguindo o procedimento acima descrito, mas por 3 minutos sobre a chama do bico de Bunsen e 7 minutos sobre a chama do bico de Mecker. Isto deverá sempre ser feito mesmo se na primeira fusão parecer ter-se atacado completamente a amostra.

Arrefeceu-se o cadinho e adicionou-se ácido tartárico fervente 15%(m/v) até 2/3 do volume do cadinho, levou-se o cadinho para uma placa eléctrica de aquecimento, aqueceu-se até à fervura e agitou-se a solução com uma vareta até ficar límpida.

Arrefeceu-se o cadinho, transferiu-se a solução para um copo de vidro de 100 ml e lavou-se o cadinho e a tampa com ácido tartárico 15% m/v e água. Levou-se o copo para a placa de aquecimento, continuou-se a adição de ácido tartárico até um volume total de 50 ml, aqueceu-se a solução até à fervura por 5 minutos, arrefeceu-se e transferiu-se a solução para um balão volumétrico de 100 ml, lavou-se o copo, a vareta e o funil com água e perpez-se o volume com água.

O procedimento acima descrito foi o encontrado como sendo o mais eficaz. De referir que se segue um determinado procedimento da literatura, mas os resultados práticos não são os esperados. Antes fez-se ensaios em cadinhos de Pt e dificilmente se solubilizou a amostra. A tabela 7 sumariza os ensaios feitos.

Tabela 7. Ensaios efectuados em cadinhos de Pt.

Proporção, amostra : fundente (gramas)	Tempos de fusão (minutos)
1 : 5	10; 20; 30
1 : 25	15; 20; 30
1 : 30	15; 20; 30
1 : 35	15; 20; 30
1 : 40	15; 20; 30

8.11. Ataque e dissolução da amostra em meio oxalato de amônio para a determinação do tântalo [53]

Pesou-se cerca de 1000 mg de bissulfato de potássio como em 8.10 e rigorosamente cerca de 25mg da amostra para um cadinho de sílica, levou-se o cadinho para a chama do bico de Bunsen fundiu-se até cessar a efervescência e se separarem os cristais de bissulfato de potássio durante 5 minutos, transferiu-se o cadinho para a chama do bico de Mecker e continuou-se a fusão, espalhando-se a massa fundida numa camada fina a volta das paredes do cadinho num intervalo de 3 em 3 minutos, por 10 minutos.

Arrefeceu-se o cadinho e adicionou-se solução quente de oxalato de amônio 8% (m/v) até 2/3 do volume do cadinho; levou-se o cadinho para a placa eléctrica de aquecimento, aqueceu-se até se obter uma solução límpida, arrefeceu-se, transferiu-se a solução para um copo de vidro de 100 ml, adicionou-se oxalato de amônio até um volume total de 50 ml e aqueceu-se por 10 minutos.

Arrefeceu-se a solução e transferiu-se para um balão volumétrico de 100ml, lavou-se o copo, a vareta e o funil com água e perpez-se o volume com água.

8.12. Ataque e dissolução da amostra em ácido l(+)-tartárico para a determinação do nióbio [2] [36]

Pesou-se rigorosamente cerca de 2 mg da amostra e seguiu-se como em 8.10. para um volume final de 100 ml.

As tabelas 8, 9 e 10 mostram as quantidades dos materiais de referência e amostras tomadas para o ataque e dissolução. As amostras serviram apenas para os ensaios de solubilização em virtude de serem fáceis de obter diferentemente dos materiais de referência.

Tabela 8. Massas dos materiais de referência e amostras tomadas para a análise de Ta usando ácido tartárico como meio de solubilização, em mg.

Amostras		IGS 33	IGS 34	F5	F12	F227	F229	Fino 1	Fino 2
Réplicas	1	50.2	50.4	50.3	50.8	48.0	50.8	50.1	49.6
	2	50.6	50.1	50.2	50.0	47.9	50.0	50.8	50.2
	3	50.0	50.3	---	51.3	---	---	49.8	49.7
	4	50.1	49.6	---	51.1	---	---	49.9	50.5
	5	---	48.8	---	---	---	---	---	51.2
	6	---	50.3	---	---	---	---	---	---

Tabela 9. Massas dos materiais de referência e amostras tomadas para a análise de Ta usando oxalato de amônio como meio de solubilização, em mg.

Amostras		IGS 33	IGS 34	F5	F12	F227	F229	Fino 1	Fino 2
Réplicas	1	28.4	25.3	25.0	25.0	24.9	25.3	25.0	25.2
	2	28.9	24.9	24.9	26.0	25.0	24.8	25.4	25.4
	3	---	25.0	---	---	---	---	---	---
	4	---	24.9	---	---	---	---	---	---

Tabela 10. Massas dos materiais de referência tomadas para a determinação de Nb usando o ácido l(+) tartárico como meio de solubilização, em mg.

Amostras		IGS 33	IGS 34	
Método do PAR	Réplicas	1	2.1	2.0
		2	2.0	1.8
1		2.0	1.7	
2		2.1	2.0	
Método do SCN ⁻				

8.13. Determinação do nióbio [2][17][23][24][37]

Vários reagentes foram sugeridos para a determinação do nióbio, mas poucos encontraram boa aplicação para análises de rochas e minerais. Alguns dos reagentes sugeridos, são indicados na tabela Tabela 11 que mostra também os valores das absorptividades molares dos complexos formados. Os procedimentos altamente sensíveis, baseados no uso do Tiocianato e 4-(2-piridilazo)-resorcinol (PAR) fizeram com que estes dois reagentes tivessem uma grande importância na determinação deste elemento.

Tabela 11. Absorptividades molares de alguns complexos de Nióbio [23][45]

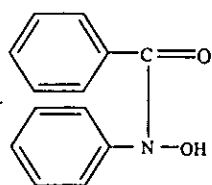
Reagente	ϵ
Peróxido de hidrogénio (água oxigenada)	950.00
Tiocianato	32.40 (Extracção com éter)
4-(2-piridilazo)-resorcinol (PAR)	35.60, 35.50
Alaranjado de Xilenol	16.00
Tribromopirogalol	6.17
Lumogallion	16.40

8.13.1. Determinação do Nióbio pelo método PAR [5][17]

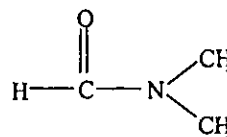
O 4-(2-piridilazo)-resorcinol (PAR) é usado para a determinação espectrofotométrica do Nb no extracto de clorofórmio em ácido N - Benzoil - N - fenilhidroxâmico (NBPHA). Melhores resultados têm sido alcançados com respeito à precisão e à estabilidade das medições de absorvância usando este reagente. Verificou-se também que a adição de uma base orgânica como a piridina em dimetilformamida (DMF) é importante pois completa o desenvolvimento da coloração.

O NBPFA é um reagente que se emprega por ter reacções semelhantes ao cupferron ($C_6H_9N_3O$), um sal de amónio da N-nitroso-N-fenilhidroxilamina. O nome cupferron foi atribuído ao composto por ter a propriedade de precipitar o cobre e o ferro. Tem maior utilidade quando empregue em soluções fortemente ácidas, precipitando Fe (III), V (V), Ti (IV), Zr (IV), Ce (IV), Nb (V), Ta (V), W (VI), Ga (III) e o Sn (IV) e é estável. O NBPFA é moderadamente solúvel em água quente mas facilmente solúvel em etanol e outros solventes orgânicos. No presente trabalho preparou-se a solução do NBPFA em etanol.

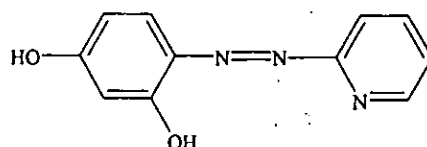
A figura 8 mostra as fórmulas estruturais de NBPFA, DMF e PAR.



N-Benzoil-N-Fenilhidroxilamina (NBPFA)



N,N - Dimetilformamida (DMF)



4-(2-piridilazo)resorcinol (PAR)

Figura 8. Fórmulas estruturais de NBPFA, DMF e PAR.

Preparação das soluções [5]:

▪ Solução padrão de Nióbio 10 ppm

Fundiu-se 0.0015 g de Nb_2O_5 com cerca de 1.00 g de $KHSO_4$ num cadinho de sílica e seguiu-se o procedimento 8.10 para um volume final de 100 ml.

- **Solução de Ácido Ascórbico 10% (m/v)**

Dissolveu-se 2.50 g de ácido ascórbico em 25 ml de água.

- **Solução de 4- (2-piridilazo) -resorcinol (PAR) 0.01% (m/v)**

Dissolveu-se 0.01 g de PAR em cerca de 80 ml de DMF, agitou-se com uma vareta até à dissolução completa e transferiu-se para um balão de 100 ml e fez-se o volume com DMF. Esta solução deve ser preparada diariamente.

- **Solução de Ácido N-fenil – N- benzohidroxâmico (NBPHA) 4% (m/v)**

Dissolveu-se 1.00 g de NBPHA em cerca de 15 ml de etanol, agitou-se com uma vareta até à dissolução completa, transferiu-se para um balão volumétrico de 25 ml e fez-se o volume com etanol. Esta solução deve ser preparada diariamente.

- **Solução de piridina em DMF 50% (v/v)**

Pipetou-se 50 ml de piridina para um balão volumétrico de 100 ml e adicionou-se porções de DMF até completar o volume, agitando-se após adição de cada porção.

Procedimento [5]

Pipetou-se uma porção previamente estimada da solução amostra para um funil de separação de 100 ml. Adicionou-se 2 ml de ácido ascórbico, 2 ml de NBPHA e ácido clorídrico concentrado de forma a que a solução final fosse 5 M em HCl. Adicionou-se 10 ml de clorofórmio para extrair o Nb e agitou-se por 5 minutos. Repousou-se até à separação completa das fases e filtrou-se o extracto de clorofórmio através de algodão de vidro.

Pipetou-se 5 ml da solução de extracto de clorofórmio para um balão volumétrico de 25 ml. Adicionou-se 5 ml da solução de Piridina em DMF e 7.5 ml da solução PAR. Aqueceu-se a solução a $65 \pm 2^\circ\text{C}$ num banho-maria por 10 minutos. Repousou-se a solução, deixou-se arrefecer até à temperatura ambiente e diluiu-se até à marca usando solução de DMF.

Repousou-se a solução por 2 horas e mediu-se a absorvância a 547 nm contra um branco preparado da mesma maneira, mas livre de Nb.

Para a obtenção da curva de calibração, pipetou-se 1, 2, 3, 4 e 5 ml da solução padrão de Nb e seguiu-se o mesmo procedimento do tratamento da alíquota da solução amostra, para um volume final de 25 ml.

8.13.2. Determinação do Nióbio pelo método do Tiocianato [4][9][14][19][28][36][45][48]

O complexo tiocianato de nióbio formado na presença de cloreto estanoso (cuja função é a redução do ferro férrico) é solúvel em éter dando uma cor amarela. Esta cor é produzida pelo nióbio pentavalente mesmo na ausência de agentes redutores. Quando as soluções de HCl e ácido tartárico forem usadas no tratamento da solução amostra, quantidades moderadas de urânio, titânio e tântalo não interferem. O complexo é estável por duas horas e decompõe-se por um longo tempo de repouso [4].

Em extracções com acetona, numerosos elementos interferem, especialmente a altas concentrações de acetona (por exemplo: 40% v/v); no entanto, as extracções com éter dietílico são as mais preferidas para a análise de nióbio.

As prováveis interferências de Ti e Ta são suprimidas pelo ácido tartárico. A extracção pelo éter dietílico ou acetato de etilo suprime todas as outras interferências causadas por elementos associados ao nióbio. A concentração do ácido tartárico deve ser mantida constante ao longo de toda a análise porque afecta a intensidade da cor do complexo tiocianato de nióbio [36].

Preparação das soluções [36]:

- **Solução padrão de nióbio 10 ppm**

Fundiu-se 0.0015 g de Nb_2O_5 com cerca de 1.00 g de $KHSO_4$ num cadinho de sílica e seguiu-se o procedimento 8.10 para um volume final de 100 ml.

- **Solução stock de tiocianato de potássio 52% (m/v)**

Dissolveu-se 13.00 g de tiocianato de potássio (KSCN) em 25 ml de água. Esta solução deve ser preparada diariamente.

- **Solução de tiocianato de potássio 20% (m/v)**

Preparou-se diluindo a solução stock de tiocianato de potássio, isto é, pipetou-se 19 ml para um balão volumétrico de 50 ml e diluiu-se até à marca com água. Esta solução deve ser preparada diariamente.

- **Solução de tiocianato de potássio 50% (m/v)**

Preparou-se diluindo a solução stock de tiocianato de potássio, isto é, pipetou-se 4.8 ml para um balão volumétrico de 5 ml e diluiu-se até a marca com água.

- **Solução de HCl 4M - ácido l(+)-tartárico 1M**

Dissolveu-se 7.5 g de ácido l(+)-tartárico em 50 ml de HCl 4M

- **Solução de SnCl₂·2H₂O 15% (m/v)**

Dissolveu-se 3.75g de SnCl₂·2H₂O em 25 ml da mistura HCl 4M - ácido l(+)-tartárico 1M

- **Solução de HCl 9M - ácido l(+)-tartárico 1M**

Dissolveu-se 7.5 g de ácido l(+)-tartárico em 50 ml de HCl 9M

Procedimento [36]

Pipetou-se uma porção previamente estimada da solução amostra para um funil de separação de 100 ml e adicionou-se 5 ml da solução de tiocianato de potássio 20 % m/v {verificou-se o aparecimento de uma solução vermelha cor de sangue, característica do tiocianato de ferro(III)}, 2 ml da solução de cloreto de estanho (a solução tornou-se incolor pois a interferência do ferro foi eliminada), 5 ml da solução de HCl 9M-ácido tartárico 1M, agitou-se o funil em cada adição, e repousou-se 2 minutos e adicionou-se 5 ml de éter dietílico, agitou-se vigorosamente por 10 segundos,

repousou-se até à separação completa entre as fases. Transferiu-se a fase aquosa para um outro funil de separação e a fase etérea para um balão de 25 ml.

Adicionou-se à fase aquosa 1 ml de HCl 9M, 0.7 ml de tiocianato de potássio 50% m/v e 5 ml de éter dietílico, agitou-se vigorosamente por 10 segundos e repousou-se até à separação completa das fases; desprezou-se a fase aquosa, juntou-se a fase etérea à outra já recolhida no balão e perpez-se o volume com éter dietílico.

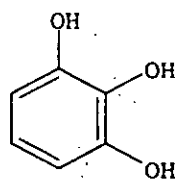
Repousou-se por 30 minutos e mediu-se a absorvância a 385 nm contra o branco preparado da mesma maneira mas livre de nióbio.

Para a obtenção da curva de calibração, pipetou-se 0.5, 1, 1.5, e 2.5 ml da solução padrão de Nb e seguiu-se o mesmo procedimento do tratamento da alíquota da solução amostra, para um volume final de 25 ml.

8.14. DETERMINAÇÃO DO TÂNTALO [11][12][21][32][36][37][43][53]

8.14.1. Determinação do Tântalo pelo método do Pirogalol

Este método consiste na medição da absorvância do complexo Tântalo-Pirogalol. Muitas separações ou correcções devem ser feitas quando estão presentes quantidades significativas de molibdénio, tungsténio, antimónio e urânio. O pirogalol (Figura 9) aparece como sendo o único reagente que encontra uma extensiva aplicação para a determinação colorimétrica de tântalo. Para tal dois métodos foram aplicados usando o mesmo reagente colorimétrico, onde num a solução final da amostra é em oxalato de amónio e noutra em ácido l(+)-tartárico.



Pirogalol

Figura 9. Fórmula estrutural do pirogalol

8.14.1.1. Solução final em oxalato de amónio [11][21][32][37][53]

Preparação das soluções [53]:

- Solução padrão de Ta 100 ppm

Calcinou-se 0.020 g de Ta_2O_5 por 30 minutos sobre a chama do bico de Bunsen, arrefeceu-se, fundiu-se 0.0124 g do óxido calcinado, com cerca de 1.00g de $KHSO_4$ seguindo o procedimento 8.11. O volume final da solução foi de 100 ml.

- **Solução de pirogalol 15% (m/v)**

Dissolveu-se 7.50 g de pirogalol em cerca de 25 ml de água e 2.5 ml de H_2SO_4 1:1, agitou-se até à dissolução do pirogalol, filtrou-se com papel de filtro Whatman n^o 40 para um balão de 50 ml e fez-se o volume com água.

Procedimento da preparação da solução de leitura

Tomou-se um volume previamente calculado da solução amostra de acordo com o teor estimado de Ta nos materiais, para um balão de 25 ml, adicionou-se 2.5 ml de pirogalol 15% (m/v) e completou-se até à marca com água.

Repousou-se por 15 minutos a uma temperatura de 21 °C e mediu-se a absorvância a 400 nm contra o branco contendo bissulfato de potássio-oxalato de amónio e solução de pirogalol.

Para a obtenção da curva de calibração, pipetou-se 2, 5, 8, 10 e 12.5 ml da solução padrão de Ta 100 ppm e seguiu-se o mesmo procedimento do tratamento da alíquota da solução amostra, para um volume final de 25 ml.

8.14.2. Solução final em ácido l(+)-tartárico [36][37]

Preparação das soluções [36]:

- **Solução padrão de Ta 200 ppm**

Pesou-se 0.0244g de Ta_2O_5 e fundiu-se com 1.00g de $KHSO_4$ seguindo o mesmo como em 8.10. para um volume final de 100 ml.

- **Solução de bissulfato de potássio 1% (m/v) - ácido l(+)-tartárico 7.5% (m/v)**

Fundiu-se 0.25 g de $KHSO_4$ por 3 minutos, arrefeceu-se e adicionou-se 4 gotas de H_2SO_4 98%; fundiu-se de novo por 2 minutos, arrefeceu-se e extraiu-se com 12.5 ml de ácido l(+)-tartárico 15% m/v, aqueceu-se até ter uma solução límpida, arrefeceu-se, transferiu-se para um balão de 25 ml e perpez-se o volume com água.

- **Solução de Oxalato de Amônio 1.5% (m/v) - HCl conc.**

Dissolveu-se 1.5g de oxalato de amônio em 176 ml de HCl concentrado e diluiu-se até 100 ml com água.

- **Solução de $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ 2M**

Dissolveu-se 2.26g de $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ em cerca 5 ml de HCl conc., filtrou-se com papel de filtro Whatman nº 40, uma pequena quantidade de estanho ajuda a estabilizar a solução de leitura. Esta solução deve ser preparada diariamente.

- **Solução de Pirogalol 20% (m/v)**

Dissolveu-se 20.0g de pirogalol em cerca de 50 ml de água e 10 ml de HCl concentrado e 4 ml de $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ 2M, e diluiu-se para 100 ml com água. A presença de ácido clorídrico e cloreto de estanho aumenta a estabilidade da solução de leitura e é estável durante 1 mês.

Procedimento da preparação da solução de leitura [36]

Pipetou-se uma alíquota previamente estimada da solução amostra para um balão de 50 ml, adicionou-se: 25 ml da solução de oxalato de amônio 1.5% m/v em HCl concentrado, 10 ml da solução de pirogalol 25% m/v e diluiu-se até à marca com água.

Repousou-se a solução por 30 minutos, e mediu-se a absorvância a 350 nm contra o branco contendo 10 ml de bissulfato de potássio- ácido tartárico, 25 ml de oxalato de amônio e 10 ml de pirogalol, perfazendo o volume de 50 ml com água.

Para a obtenção da curva de calibração, pipetou-se 4, 8, e 12.5 ml da solução padrão de Ta 200 ppm e seguiu-se o mesmo procedimento do tratamento da alíquota da solução amostra, para um volume final de 50 ml.

9. APRESENTAÇÃO E TRATAMENTO ESTATÍSTICO DOS RESULTADOS [8][27]

9.1. Resultados das leituras

As tabelas 12 a 19 apresentam os resultados médios das leituras das absorvâncias e % RSD para a determinação de Ta e de Nb.

Tabela 12. Resultados médios de 2 leituras das absorvâncias para a determinação de Ta nos padrões usando o Método do Pirogalol em meio ácido l(+)-tartárico.

Concentração, em ppm	0	16	32	50
Absorvância	0.3385	0.5273	0.7412	0.9516
%RSD	0.00	0.05	0.42	0.16

Tabela 13. Resultados médios de 4 leituras das absorvâncias para a determinação de Ta nos materiais de referência usando o Método do Pirogalol em meio ácido l(+)-tartárico.

Réplicas	IGS 33		IGS 34	
	Absorvância	%RSD	Absorvância	%RSD
1	0.5020	0.43	0.5881	0.10
2	0.5473	0.57	0.5854	0.10
3	0.4051	0.21	0.7031	0.14
4	0.4981	0.10	0.5505	0.10
5	---	---	0.5335	0.01
6	---	---	0.6917	0.37

Tabela 14. Resultados médios de 2 leituras das absorvâncias para a determinação de Ta nos padrões usando o Método do Pirogalol em meio oxalato de amônio.

Conc. (ppm)	0	8	20	32	40	50
Abs.	0.0338	0.1577	0.3019	0.5085	0.6179	0.7506
%RSD	0.00	0.01	0.00	0.02	0.05	0.01

Tabela 15. Resultados médios de 4 leituras das absorvâncias para a determinação de Ta nos materiais de referência usando o Método do Pirogalol em meio oxalato de amônio.

Réplicas	IGS 33		IGS 34	
	Absorvância	%RSD	Absorvância	%RSD
1	0.1807	0.03	0.5672	0.04
2	0.1720	0.01	0.5724	0.00
3	---	---	0.5065	0.10
4	---	---	0.4933	0.10

Tabela 16. Resultados médios de 2 leituras das absorvâncias para a determinação de Nb nos padrões usando o Método do Tiocianato em meio ácido l(+)-tartárico.

Conc. (ppm)	0	0.2	0.4	0.6	1.0
Abs.	0.0486	0.1820	0.3150	0.4480	0.6990
%RSD	0.00	0.19	0.09	0.05	0.05

Tabela 17. Resultados médios de 2 leituras das absorvâncias para a determinação de Nb nos materiais de referência usando o **Método do Tiocianato** em meio ácido l(+)-tartárico.

Réplicas	IGS 33		IGS 34	
	Absorvância	%RSD	Absorvância	%RSD
1	0.3231	0.02	0.3670	0.01
2	0.3017	0.03	0.3511	0.15

Tabela 18. Resultados médios de 2 leituras das absorvâncias para a determinação de Nb nos padrões usando o **Método do PAR** em meio ácido l(+)-tartárico.

Conc. (ppm)	0	0.4	0.8	1.2	1.6	2
Abs.	0.0870	0.1635	0.2354	0.3008	0.3870	0.4573
%RSD	0.00	0.09	0.09	0.14	0.07	0.00

Tabela 19. Resultados médios de 2 leituras das absorvâncias para a determinação de Nb nos materiais de referência usando o **Método do PAR** em meio ácido l(+)-tartárico.

Réplicas	IGS 33		IGS 34	
	Absorvância	%RSD	Absorvância	%RSD
1	0.2315	0.23	0.3052	0.64
2	0.2360	0.13	0.2817	0.14

9.2. Cálculo dos teores de Nb e Ta

A concentração C (em mg/l) do elemento a determinar na solução de leitura calcula-se usando a fórmula

$$C = C_l \times F_d \quad (6)$$

Onde C_l é a concentração lida no aparelho e F_d é o factor de diluição que corresponde ao volume final (na solução de leitura) sobre o volume inicial (alíquota tomada da solução mãe).

A massa m (em mg) do elemento calculou-se multiplicando a concentração obtida em (6) pelo volume inicial da solução amostra, V (em litros).

$$m = C \times V \quad (7)$$

e o teor do elemento será:

$$\% = \frac{m}{m_{amostra(mg)}} \times 100\% \quad (8)$$

Como exemplo, demonstra-se como se obteve o teor 41.03% de Ta (Vide tabela 20)

Tomou-se uma alíquota de 9 ml da solução mãe (100 ml) para um volume final de 50 ml, adicionando outros reagentes seguindo o procedimento da preparação da solução de leitura em 8.14.1.2.

A concentração lida no aparelho foi de 37 mg/l, então na solução de leitura a concentração de Ta tendo em conta o factor de diluição e segundo a fórmula (6) será:

$$C = 37 \text{ mg/l} \times F_d = 37 \times \frac{50}{9} = 205.55 \text{ mg/l}$$

A massa de Ta na solução mãe segundo a fórmula (7) é 20.555 mg

O teor de Ta segundo a fórmula (8) será :

$$\%Ta = \frac{m}{m_{\text{amostra}}(\text{mg})} \times 100\% = \frac{20.555 \text{ mg}}{51.100 \text{ mg}} \times 100\% = 41.029\% \sim 41.03\%$$

9.3. Tratamento estatístico e discussão dos resultados

Nas tabelas 20, 21 e 22 estão apresentados os resultados de Ta e de Nb obtidos experimentalmente. Nas mesmas tabelas são apresentados também os intervalos de confiança da média ($\bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{n}}$), o erro relativo (E_{rel}) e o desvio padrão relativo (%RSD).

O desvio padrão relativo é obtido pela fórmula:

$$RSD = \frac{s}{\bar{x}} \times 100\% \quad (9)$$

O desvio padrão, pela fórmula:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_i (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (10)$$

O erro relativo, pela fórmula:

$$E_{\text{rel}} = \frac{|\bar{x} - \mu|}{\mu} \times 100\% \quad (11)$$

onde: \bar{x} - média experimental

μ - valor recomendado

s - desvio padrão

n - n^o de réplicas

Considerou-se as hipóteses nula e alternativa:

Hipótese nula: $H_0: \bar{x} = \mu$

Hipótese alternativa: $H_1: \bar{x} \neq \mu$

O $t_{\text{calculado}}$ é obtido usando a fórmula

$$t_{\text{calc}} = \frac{|\bar{x} - \mu| \times \sqrt{n}}{\mu} \quad (12)$$

O t_{critico} , t_{crit} é tomado para um nível de probabilidade de 0.05 e teste bilateral.

Tabela 20. Teores de Ta em % (p/p) obtidos nos materiais de referência usando ácido I(+) tartárico como meio de solubilização e pirogalol como agente complexante

Amostra	Meio de solubilização, λ , SBW, Tempo de repouso	Método	Réplicas	Resultados	$\bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{n}}$	$\mu \pm \frac{ts}{\sqrt{n}}$	Erro relativo (%)	%RSD
IGS 34	Ácido I(+) tartárico, 350 nm, 2, 30 minutos.	P I R O G A L O L	1	41.38	40.76 \pm 0.38	41.01 \pm 0.40	0.61	0.88
			2	41.03				
			3	40.57				
			4	40.52				
			5	40.57				
			6	40.51				
IGS 33			1	4.29	4.54 \pm 0.80	4.38 \pm 0.10	3.65	11.12
			2	4.08				
			3	4.56				
			4	5.24				

Na tabela: \bar{x} - média experimental, μ - valor recomendado, λ - Comprimento de onda, SBW - Abertura da fenda do espectrofotômetro, %RSD - percentagem do desvio padrão relativo.

Tabela 21. Teores de Ta em % (p/p) obtidos nos materiais de referência usando oxalato de amônio como meio de solubilização e pirogalol como agente complexante

Amostra	Meio de solubilização, λ , SBW, Tempo de repouso	Método	Réplicas	Resultados	$\bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{n}}$	$\mu \pm \frac{ts}{\sqrt{n}}$	Erro relativo (%)	%RSD
IGS 34	Oxalato de amônio, 400 nm, 2, 15 minutos.	PI	1	41.38	41.14 \pm 0.49	41.01 \pm 0.40	0.24	0.76
			2	40.91				
			3	40.84				
			4	41.44				
IGS 33		LOL	1	4.84	4.67 \pm 2.12	4.38 \pm 0.10	6.62	5.15
			2	4.50				

Na tabela: \bar{x} - média experimental, μ - valor recomendado, λ - Comprimento de onda, SBW - Abertura da fenda do espectrofotômetro, %RSD - percentagem do desvio padrão relativo.

Tabela 22. Teores de Nb em % (p/p) obtidos nos materiais de referência em meio ácido I(+) tartárico e usando os dois reagentes complexantes o KSCN e o PAR

Amostra	Meio de solubilização	Método; λ ; SBW, Tempo de repouso	Réplicas	Resultados	$\bar{x} \pm \frac{1s}{\sqrt{n}}$	$\mu \pm \frac{1s}{\sqrt{n}}$	Erro relativo (%)	%RSD
IGS 33	Ácido I(+) tartárico	PAR; 547 nm; 2; 2 horas	1	48.86	48.42 \pm 5.59	48.02 \pm 0.16	0.83	1.28
			2	47.98				
		SCN ⁻ ; 385 nm; 2; 30 min.	1	48.95	48.17 \pm 9.67	48.02 \pm 0.16	0.31	2.27
			2	47.40				
IGS 34	Ácido I(+) tartárico	PAR; 547 nm; 2; 2 horas	1	18.45	18.90 \pm 5.68	18.89 \pm 0.17	0.05	3.40
			2	19.36				
		SCN ⁻ ; 385 nm; 2; 30 min.	1	17.12	17.57 \pm 5.62	18.89 \pm 0.17	7.02	3.62
			2	18.02				

Na tabela: \bar{x} - média experimental, μ - valor recomendado, λ - Comprimento de onda, SBW - Abertura da fenda do espectrofotômetro, %RSD - percentagem do desvio padrão relativo.

Segue-se então o respectivo tratamento estatístico e discussão.

Determinação de Ta pelo método do pirogalol

O valor de Ta recomendado no material de referência IGS 34 é $\mu = 41.01$ %p/p.

Solução final em ácido l(+)-tartárico

$$x_1 = 41.38$$

$$\bar{x} = 40.76$$

$$x_2 = 41.03$$

$$s = 0.360$$

$$x_3 = 40.57$$

$$n = 6$$

$$x_4 = 40.52$$

$$x_5 = 40.57$$

$$x_6 = 40.51$$

$$t_{\text{calc}} = \frac{|40.76 - 41.01| \times \sqrt{6}}{0.360}$$

$$t_{\text{calc}} = 1.70$$

$$t_{\text{crit}} = t(P=0.05, 2T, \nu=5) = 2.57$$

$$t_{\text{calc}} < t_{\text{crit}}$$

Solução final em oxalato de amónio

$$x_1 = 41.38$$

$$\bar{x} = 41.14$$

$$x_2 = 40.91$$

$$s = 0.311$$

$$x_3 = 40.84$$

$$n = 4$$

$$x_4 = 41.44$$

$$t_{\text{calc}} = \frac{|41.14 - 41.01| \times \sqrt{4}}{0.11}$$

$$t_{\text{calc}} = 0.84$$

$$t_{\text{crit}} = t(P=0.05, 2T, \nu=3) = 3.18$$

$$t_{\text{calc}} < t_{\text{crit}}$$

Como $t_{\text{calc}} < t_{\text{crit}}$, aceita-se a H_0 , isto é, com um grau de confiança de 95% a média obtida experimentalmente e o valor recomendado não diferem significativamente.

Determinação de Nb, solução final em ácido l(+) tartárico

O valor de Nb recomendado no material de referência IGS 33 é $\mu = 48.02$ %p/p.

Método do Tiocianato

$$\begin{array}{ll} x_1 = 48.95 & \bar{x} = 48.17 \\ x_2 = 47.40 & s = 1.096 \\ & n = 2 \end{array}$$
$$t_{\text{calc}} = \frac{|48.17 - 48.02| \times \sqrt{2}}{1.096}$$
$$t_{\text{calc}} = 0.19$$
$$t_{\text{crit}} = t(P=0.05, 2T, \nu=3) = 12.71$$
$$t_{\text{calc}} < t_{\text{crit}}$$

Método do PAR

$$\begin{array}{ll} x_1 = 48.86 & \bar{x} = 48.42 \\ x_2 = 47.98 & s = 0.622 \\ & n = 2 \end{array}$$
$$t_{\text{calc}} = \frac{|48.42 - 48.02| \times \sqrt{2}}{0.622}$$
$$t_{\text{cal}} = 0.91$$
$$t_{\text{crit}} = t(P=0.05, 2T, \nu=3) = 12.71$$
$$t_{\text{calc}} < t_{\text{crit}}$$

Vê-se que $t_{\text{calc}} < t_{\text{crit}}$, não podemos rejeitar a H_0 , isto é, com um grau de confiança de 95% a média obtida experimentalmente e o valor recomendado não diferem significativamente

O valor de Nb recomendado no material de referência IGS 34 é $\mu = 18.89 \%p/p$.

Método do Tiocianato

$$x_1 = 17.04$$

$$x_2 = 17.98$$

$$\bar{x} = 17.51$$

$$s = 0.665$$

$$n = 2$$

$$t_{\text{calc}} = \frac{|17.51 - 18.89| \times \sqrt{2}}{0.665}$$

$$t_{\text{calc}} = 2.93$$

$$t_{\text{crit}} = t(P=0.05, 2T, v=3) = 12.71$$

$$t_{\text{calc}} < t_{\text{crit}}$$

Método do PAR

$$x_1 = 18.45$$

$$x_2 = 19.36$$

$$\bar{x} = 18.90$$

$$s = 0.643$$

$$n = 2$$

$$t_{\text{calc}} = \frac{|18.90 - 18.89| \times \sqrt{2}}{0.643}$$

$$t_{\text{calc}} = 0.22$$

$$t_{\text{crit}} = t(P=0.05, 2T, v=3) = 12.71$$

$$t_{\text{calc}} < t_{\text{crit}}$$

Conclusão Geral: Em todos os casos analisados é sempre $t_{\text{calc}} < t_{\text{crit}}$, pelo que podemos afirmar que não podemos rejeitar a H_0 , isto é, com um grau de confiança de 95%, a média obtida experimentalmente e o valor recomendado não diferem significativamente, portanto, os métodos usados são adequados para a determinação do nióbio e do tântalo em niobites e tantalites.

Nas tabelas 23 e 24 indica-se os parâmetros estatísticos calculados usando a função de estatística *LINEST*, da aplicação Excel, versão 5.0.

Tabela 23. Parâmetros estatísticos obtidos da calibração de Ta pelo método do pirogalol

Meio de Solubilização	a	b	s _a	s _b	s _{x/y}	r ²
Ácido l(+) tartárico	0.3367	0.0124	0.0070	0.0002	0.0085	0.9993
Oxalato de amónio	0.0338	0.0144	0.0096	0.0003	0.0134	0.9981

Tabela 24. Parâmetros estatísticos obtidos da calibração de Nb meio ácido l(+) tartárico

	a	b	s _a	s _b	s _{x/y}	r ²
Método SCN	0.0520	0.6511	0.0033	0.0060	0.0046	0.9997
Método PAR	0.0870	0.1848	0.0034	0.0028	0.0047	0.9991

- Comparação dos teores de tântalo obtidos pelo uso de diferentes meios de solubilização, i.e., ácido l(+)-tartárico e oxalato de amónio, no material de referência IGS 34.

Seja: Método 1 = Meio de solubilização ácido l(+)-tartárico.

Método 2 = Meio de solubilização oxalato de amónio.

Para a comparação dos métodos, primeiro efectua-se o teste F de Fisher, para comparar as precisões dos métodos.

Formula – se as hipóteses nula e alternativa

Hipótese nula: $H_0: s_1^2 = s_2^2$

Hipótese alternativa: $H_1: s_1^2 \neq s_2^2$

$$F_{\text{calc}} = \frac{s_1^2}{s_2^2} \quad (13)$$

onde:

s_1^2 e s_2^2 são as variâncias dos valores obtidos pelos dois métodos a comparar com $s_1^2 > s_2^2$.

Método 1

$s_1 = 0.360$

$n_1 = 6$

Método 2

$s_2 = 0.311$

$n_2 = 4$

$$F_{\text{calc}} = \frac{0.360^2}{0.311^2} = 1.34$$

O F_{crit} é um valor tabelado e foi consultado a v graus de liberdade ($v_1 = n_1 - 1$ é o número de graus de liberdade do numerador e $v_2 = n_2 - 1$ é o número de graus de liberdade do denominador), teste bilateral e a um nível de confiança de 95%.

$$F_{\text{crit}} = F(5;3) = 14.88$$

Vê-se que $F_{\text{calc}} < F_{\text{crit}}$, pelo que podemos aceitar a H_0 , isto é, ao nível de confiança de 95% não há evidência de qualquer diferença significativa entre as variâncias dos dois métodos, sendo “s” e “ t_{calc} ” calculados pelas fórmulas (14) e (15).

$$s = \sqrt{\frac{(n_1 - 1)s_1^2 + (n_2 - 1)s_2^2}{n_1 + n_2 - 2}} \quad (14)$$

$$t_{\text{calc}} = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{s} \times \sqrt{\frac{n_1 \times n_2}{n_1 + n_2}} \quad (15)$$

Assim:

$$s = 0.342$$

$$t_{\text{calc}} = 1.72$$

t_{crit} foi consultado a um nível de confiança de 95% e a $n_1 + n_2 - 2$ graus de liberdade

$$t_{\text{crit}} = t_{(p=0.05; 2T; v=8)} = 2.31$$

$$t_{\text{calc}} < t_{\text{crit}}$$

Podemos concluir que ao nível de 95% não existe diferença significativa entre os resultados de Ta obtidos a partir de uma solução final em oxalato de amónio e em ácido l(+)-tartárico, o que significa que o material pode ser solubilizado tanto em oxalato de amónio como em ácido tartárico para a determinação de Ta em tantalites.

- Comparação dos teores de Tântalo obtidos pelo uso de diferentes meios de solubilização no material de referência IGS 33.

Método 1

$$s_1 = 0.505$$

$$n_1 = 4$$

Método 2

$$s_2 = 0.240$$

$$n_2 = 2$$

$$F_{\text{calc}} = \frac{0.505^2}{0.240^2} = 4.43$$

O F_{crit} é um valor tabelado e foi consultado a v graus de liberdade ($v_1 = n_1 - 1$ é o número de graus de liberdade do numerador e $v_2 = n_2 - 1$ é o número de graus de liberdade do denominador), teste bilateral e a um nível de confiança de 95%.

$$F_{\text{crit}} = F(3;1) = 864.2$$

Vê-se que $F_{\text{calc}} < F_{\text{crit}}$, portanto aceitamos a H_0 , isto é, ao nível de confiança de 95% não há evidência de qualquer diferença significativa entre as variâncias dos dois métodos.

$$s = 0.453$$

$$t_{\text{calc}} = 0.56$$

$$t_{\text{crit}} = t_{(P=0.05; 2T; v=4)} = 2.78$$

$$t_{\text{calc}} < t_{\text{crit}}$$

Podemos concluir que, ao nível de confiança de 95%, não existe diferença significativa entre os resultados de Ta obtidos a partir de uma solução final em oxalato de amónio e em ácido l(+)-tartárico, o que significa que o material pode ser solubilizado tanto em oxalato de amónio como em ácido tartárico para a determinação de Ta em niobites.

- Comparação dos teores de nióbio obtidos pelo uso de dois métodos espectrofotométricos diferentes (SCN⁻ e PAR) no material de referência IGS 33.

Seja: Método do Tiocianato = Método A

Método do PAR = Método B

Método A

Método B

$$\bar{x}_A = 48.17$$

$$\bar{x}_B = 48.42$$

$$s_A = 1.096$$

$$s_B = 0.622$$

$$n_A = 2$$

$$n_B = 2$$

$$H_0: s_A^2 = s_B^2$$

$$H_1: s_A^2 \neq s_B^2$$

$$F_{\text{calc}} = \frac{1.096^2}{0.622^2} = 3.10$$

$F_{\text{crit}} = F(1;1) = 647.8$, consultado a v ($v_A = n_A - 1$, $v_B = n_B - 1$) graus de liberdade, teste bilateral e a um nível de confiança de 95%.

Vê-se que $F_{\text{calc}} < F_{\text{crit}}$

As variâncias dos dois métodos não diferem significativamente.

Então "s" é calculado segundo a fórmula (14) e "t_{calc}" segundo a (15).

Assim:

$$s = 0.891$$

$$t_{\text{calc}} = 0.28$$



$$t_{\text{crit}} = t_{(0.05; 2T; 2)} = 4.30$$

$$t_{\text{calc}} < t_{\text{crit}}$$

Concluimos que não existe diferença significativa entre os teores de nióbio obtidos pelo método do tiocianato e pelo método do PAR, portanto, os dois métodos são adequados para a determinação do nióbio numa niobite.

- Comparação dos teores de nióbio obtidos pelo uso de dois métodos espectrofotométricos diferentes (SCN⁻ e PAR) no material de referência IGS 34.

Seja: Método do Tiocianato = Método A

Método do PAR = Método B

Método A

$$\bar{x}_A = 17.57$$

$$s_A = 0.636$$

$$n_A = 2$$

Método B

$$\bar{x}_B = 18.90$$

$$s_B = 0.643$$

$$n_B = 2$$

$$F_{\text{calc}} = \frac{0.643^2}{0.636^2} = 1.02$$

$$F_{\text{crit}} = F_{(1;1)} = 647.8$$

$F_{\text{calc}} < F_{\text{crit}}$, o que significa que as variâncias dos dois métodos não diferem significativamente.

Então, usando as fórmulas (14) e (15) tem-se que:

$$s = 0.639$$

$$t_{\text{calc}} = 2.08$$

$$t_{\text{crit}} = t_{(0.05; 2T; 2)} = 4.30$$

$$t_{\text{calc}} < t_{\text{crit}}$$

Como $t_{\text{calc}} < t_{\text{crit}}$, concluímos que não existe diferença significativa entre os teores de nióbio obtidos pelo método do tiocianato e pelo método do PAR, portanto, os dois métodos são adequados para a determinação do nióbio numa tantalite.

10. VERIFICAÇÃO DO EFEITO DE MUDANÇA DO COMPRIMENTO DE ONDA, TEMPO DE REPOUSO E SBW SOBRE OS RESULTADOS NUMA AMOSTRA DE MICROLITE F12.

Para a verificação dos factores acima citados, escolheu-se a amostra F12 em vez de materiais de referência que são difíceis de encontrar, isto é, são caros.

A amostra F12 foi atacada e solubilizada do seguinte modo:

Pesou-se cerca de 50 mg da amostra para um cadinho de platina, em seguida adicionou-se cerca de 30 vezes em peso KHSO_4 , levou-se à fusão primeiramente no bico de Bunsen por 2 minutos e depois para o Bico de Mecker por 13 minutos.

Arrefeceu-se o cadinho, adicionou-se 10 ml da solução de ácido l(+)-tartárico 20% m/v e com uma vareta agitou-se a solução. Transferiu-se para um copo de vidro, lavou-se o cadinho e a tampa com água, levou-se o copo para uma placa eléctrica de aquecimento e aqueceu-se por 10 minutos. Obteve-se uma solução turva e mesmo prolongando o tempo de aquecimento, não se notou nenhuma variação na solução, isto é a solução continuou turva.

Então filtrou-se a solução com papel de filtro Whatman nº 42 para um balão volumétrico de 100 ml e perpez-se o volume com água.

Tomou-se uma alíquota para um balão volumétrico de 50 ml, adicionou-se 25 ml da solução de oxalato de amónio 1.5% e 10 ml da solução de pirogalol 20% m/v {dissolveu-se 20 g de pirogalol em cerca de 30 ml de água e 3.5 ml de H_2SO_4 (1:1) para um volume final de 100 ml com água} e perpez-se o volume com água.

Repousou-se a solução por 30 minutos, fez-se leituras contra o branco preparado da mesma maneira mas livre de tântalo.

Para esta amostra, as leituras foram feitas a três comprimentos de onda, a 399 nm, o comprimento de onda mostrado pela absorção máxima na curva de absorção tirada do

Tabela 26. Teores de Ta em % (p/p) obtidos na amostra de microlite F12 usando meio ácido l(+)-tartárico e pirogalol como agente complexante e variando os factores (Tempo de repouso, SBW e λ)

Tempo de repouso (minutos), $\lambda = 399$ nm	% Ta
30	19.9
40	39.1
57	46.2
111	49.6
SBW, $\lambda = 350$ nm, 30 minutos	
1.5	19.9
2.0	19.9
λ, 30 minutos	
350 nm	19.9
399 nm	45.8

Os teores na tabela 26 foram obtidos usando as fórmulas (6), (7) e (8).

Por exemplo: o teor 46.2%

$$C_1 = 33.2 \text{ ppm}$$

$$C = C_1 \times \frac{50}{7} = 237.14 \text{ ppm}$$

O volume da solução amostra foi de 100 ml

$$m = 237.14 \times 0.1 = 23.714 \text{ mg}$$

$$\% \text{Ta} = \frac{23.714 \text{ mg}}{51.30 \text{ mg}} = 46.22\% \sim 46.2\%$$

A seguir estão apresentados três gráficos, Figuras 10, 11 e 12 que mostram o efeito dos factores (tempo de repouso, SBW e λ) sobre os resultados.

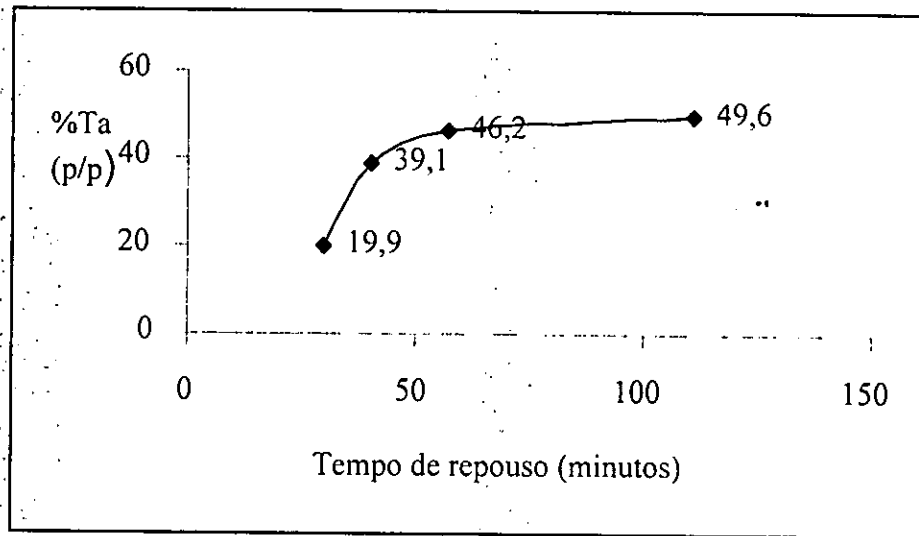


Figura 10. Efeito da mudança do tempo de repouso sobre o teor de tântalo, $\lambda = 399$ nm, SBW = 2.

Notou-se um aumento no teor de tântalo no intervalo de 30 a 57 minutos, mantendo-se praticamente constante 111 minutos.

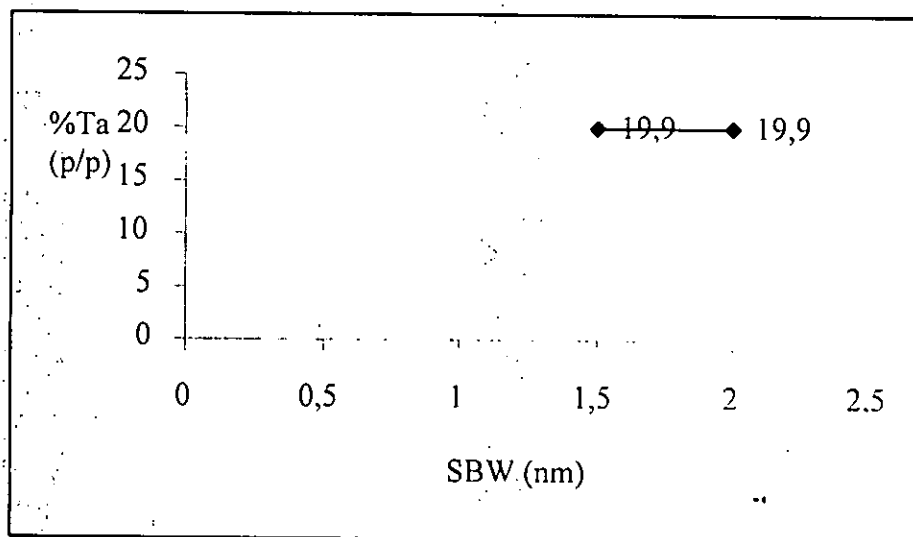


Figura 11. Efeito da mudança do SBW de (1.5 para 2 nm), $\lambda=350$ nm. O SBW não teve nenhuma influência sobre os resultados de tântalo.

11. CONCLUSÕES

De todos os ensaios efectuados no presente trabalho, a dissolução da amostra foi a tarefa mais difícil e delicada. A razão disto foi de que era necessário encontrar uma boa proporção entre o fundente e a amostra aplicável quer aos materiais de referência, quer às amostras. Concluiu-se que a quantidade do fundente devia ser fixada em cerca de 1.00g e a da amostra podia variar de 2 a 50 mg, usando um cadinho de sílica ao invés de platina para evitar a contaminação da solução com esse metal [15].

A determinação do nióbio e do tântalo é um pouco complexa uma vez que estes elementos possuem uma grande semelhança nas suas propriedades químicas.

A determinação do Nb em niobites e tantalites por EAM pode ser feita usando os dois métodos espectrofotométricos encontrados durante a pesquisa bibliográfica tendo em vista a disponibilidade dos reagentes, o método do 4-(2-piridilazo) resorcinol (PAR) e o do tiocianato (SCN⁻).

A determinação do Ta em niobites e tantalites por EAM pode ser feita usando como reagente complexante o pirogalol, com boa exactidão quer em meio ácido l(+)-tartárico, quer em meio oxalato de amónio.

No respeitante à exactidão do método para a determinação do tântalo, os erros relativos foram de 0.2% e 0.6% respectivamente para o meio oxalato e ácido l(+)-tartárico em IGS 34 e de 6.6% e 3.6% em IGS 33. Para a determinação do Nb foram de 0.05% pelo método do PAR e 7.0% pelo método do SCN⁻ em IGS 34. Em IGS 33 foram de 0.3% pelo método do SCN⁻ e 0.8% pelo método do PAR.

Para a preparação das soluções de análise é indiferente o uso tanto da água destilada como da desionizada, para o que se fez um teste preparando uma série de soluções padrão com água destilada e outra com água desionizada. Fez-se o registo das curvas de absorção contra o branco (preparado da mesma maneira mas livre do anólito) e notou-se não haver diferença nas absorções máximas, isto é, todos os padrões absorviam praticamente no mesmo comprimento de onda. ($\lambda \pm 1$ nm).

A mudança do SBW (de 1.5 para 2 nm) não teve nenhuma influência sobre os resultados de tântalo obtidos na microlite F12. No intervalo de 30 para 57 minutos notou-se um aumento significativo no teor de Ta, mantendo-se constante até 111 minutos o que significa que o tempo de repouso exerce uma certa influência sobre os resultados.

12. RECOMENDAÇÕES

Para o ataque e dissolução da amostra

Na literatura encontram-se procedimentos ou técnicas referindo-se ao uso de cadinhos de Pt para o ataque e dissolução de minérios. No entanto, no presente trabalho não se conseguiu solubilizar os minérios de nióbio e tântalo; nomeadamente microlites, niobites e tantalites usando cadinhos de Pt. Portanto recomendo o uso de cadinhos de sílica pois quando a amostra fôr atacada em cadinhos de platina, a solução resultante é turva.

Para a preparação de reagentes

No que se refere a preparação de reagentes, recomendo que se tenha em atenção o que vem descrito num determinado procedimento sobre o uso de soluções de preparação recente, tais como:

- Solução de 4- (2-piridilazo) -resorcinol (PAR)
- Solução de Ácido N-fenil – N- benzohidroxâmico (NBPHA)
- Solução de tiocianato de potássio
- Solução de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

13. BIBLIOGRAFIA:

- [1] AFONSO, R. e MARQUES, J. M., *Recursos Minerais da República de Moçambique*, Contribuição para o seu conhecimento, Instituto de Investigação Científica Tropical, Lisboa e Direcção Nacional de Geologia, Maputo, Centro de Documentação e Informação do IICT, Lisboa, 1993, pp. 47 – 48.
- [2] AGRAWAL, Y. K. and JOHN, K. T., Extraction - Photometric Determination of Microgram Amounts of Niobium(V), *The Analyst*, Vol. 109, 1984, 1509 - 1510.
- [3] ALEXÉEV, V., *Análise Química Quantitativa*, Livraria Lopes da Silva – Editora, Porto, 3ª Ed., 1983, pp. 43 – 44.
- [4] ANIL, K. DE., *Separation of Heavy Metals*, Pergamon Press Ltd., London, 1961, pp. 82 – 83; 276 – 294.
- [5] AZNARÉZ, J., FRANCISCO, J. F. P. and VIDAL, J.C., Extraction-Spectrophotometric Determination of Niobium with N-phenylbenzohydroxamic Acid and 4 – (2- Pyridylazo) Resorcinol in Non-Aqueous Media, *The Analyst*, Vol. 110, 1985, 193 – 195.
- [6] BANWELL, C. N., *Fundamentals of Molecular Spectroscopy*, McGraw-Hill Publishing Company Limited, London, 1966, pp. 1 – 21.
- [7] BROWN, D., *Comprehensive Inorganic Chemistry*, The Chemistry of Niobium and Tantalum, Compendium Publishers, New York, Vol. 3, 1973, pp. 553 – 662.
- [8] CAULCUTT, R. and BODY, R., *Statistics for Analytical Chemists*, Statistics for Industry Ltd, Chapman and Hall, London, 1ª Ed., 1983, pp. 19 ; 34 – 35 ; 60 – 62 ; 72 – 73.
- [9] CHARLOT, G., *Les Méthodes de la Chimie Analytique*, Analyse Quantitative Minérale, Niobium et Tantale, Paris, 4ª Ed. 1961, pp. 809 – 817.

- [10] DIMANDE, C. L., *Guião de aula laboratorial-1*, Espectroscopia-1, Faculdade de Ciências, Departamento de Química, U.E.M., Maputo, 2003, 12pp.
- [11] DINNIN, J. I., Ultraviolet Spectrophotometric Determination of Tantalum with Pyrogallol, *Analytical Chemistry*, Vol. 30, Nº 12, 1953, 1803 – 1809.
- [12] FAIRBROTHER, F., *The Chemistry of Niobium and Tantalum*, Elsevier Publishing Company, New York, 1967, pp. 16 -18.
- [13] FRANCISCO, J., Determinação de Nióbio e Tântalo em Niobites e Tantalites por Espectrofotometria de Absorção Molecular, Faculdade de Ciências, Departamento de Química, UEM, Maputo, *Trabalho de Licenciatura*, Agosto de 2003, pp. 6; 8 – 9; 11; 16; 24; 28.
- [14] FREUND, H. and LEVITT, A. E., Colorimetric Determination of Niobium with Thiocyanate, *Analytical Chemistry*, Vol. 23, 1951, 1812 – 1817.
- [15] FURMAN, N. H., *Standards Methods of Chemical Analysis*, New York, 6^a Ed, Vol. 1, 1962, pp. 714 - 735.
- [16] GONÇALVES, M. L. S. S., *Métodos Instrumentais para Análise de Soluções*, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 3^a Ed., 1996, pp. 13 – 39; 114 – 129; 162.
- [17] GREENLAND, P. L. and CAMPBELL, E. Y., Spectrophotometric Determination of Niobium in Rocks, *Jour. Research U. S. Geol. Survey*, Vol. 2, Nº. 3, 1974, pp. 353 – 355.
- [18] GREENWOOD, N. N. and EARNSHAW, A., *Chemistry of the Elements*, Pergamon Press plc., Oxford, 2^a Ed., 1998, pp. 977 – 994.
- [19] GRIMALDI, F. S., Determination of Niobium in Parts per Million Range in Rocks, *Analytical Chemistry*, Vol. 32, Nº1, 1960, 118 – 121.

[20] HENDERSON, P., *Inorganic Geochemistry*, Pergamon Press Ltd., London, 1982, pp. 25 – 26; 66 – 67; 74; 92 – 93.

[21] HUNT, E. C. and WELLS, R. A., The Absorptiometric Determinations of Niobium and Tantalum with Pyrogallol, *The Analyst*, Vol. 79, 1954, 345 – 350.

[22] INTERNET EXPLORER:

a) <http://www.cprm.gov.br/bens/remi0504.html>.bk (Janeiro de 2000).

b) <http://www.cprm.gov.br/bens/remi0502.html>. (Janeiro de 2000).

c) <http://www.cprm.gov.br/bens/remi0503.html>. (Janeiro de 2000).

d) http://www.chemkeys.com/bra/md/ede_5/edl_14/aandru_2/aandru_2.htm. (Fevereiro de 2002).

e) <http://web2.donzampano.com/min.php?lang=en&name=Columbite&SID=a333663ebd1a82757-0af99916a7b7076&lang=en>. [Clark, 1993].

f) [http://www.fis.uc.pt/st2.5/scenes-p/elemem/e04100.html\(1/2/99\)](http://www.fis.uc.pt/st2.5/scenes-p/elemem/e04100.html(1/2/99)).

g) http://www.geocities.com/paulac_onofre/page4.htm.

h) <http://www.ufpa.br/ccen/fisica/didatico/espectroscopia.pdf> (Março de 2002).

i) <http://www.moztourism.gov.mz/potencial/zambezia.htm>

j) <http://www.geocities.com/TheTropics/2086/zambezia.html>

[23] JEFFERY, P. G., *Chemical Methods of Rocks Analysis*, Pergamon Press, Oxford, 1^a Ed., 1970, pp. 345–358,

[24] JEFFERY, P. G. and HUSTCHISON, D., *Chemical Methods of Rocks Analysis*, Pergamon Press, Toronto, 3^a Ed., 1981, pp. 260 – 264.

[25] KABATA-PENDIAS, A. and PENDIAS, H., *Trace elements in soils and plants*, CRC Press, Inc., Florida, 1984, pp. 182 – 183.

[26] KIN, F. D., Contribuição para o estudo geoquímico do pegmatito de Nb-Ta de Muiane e caracterização geoquímica de granitos da província tectónica de Moçambique, Academia de Minas de Freiberg, RDA, *Tese de Doutorado*, 1987, pp. 1 – 2; 8; 10; 11 – 15; 19.

- [27] KIN, F. D., *Manual de Estatística Aplicada à Química Analítica*, Departamento de Química, Faculdade de Ciências, UEM, 1996, pp. 5 – 6.
- [28] KOLTHOFF, I. M. and ELVING, P. J., *Treatise on Analytical Chemistry*, John Wiley & Sons, London, Part – II, Analytical Chemistry of elements, Vol. 6, 1964, pp. 186 – 406.
- [29] LEMKIM, W., *Visualized Chemistry*, Oxford Book Company, New York , 8ª Ed., 1939, 277pp.
- [30] MASON, B., *Princípios de Geoquímica*, Editora Polígono, São Paulo, 1971, 370pp.
- [31] MAXWELL, A. J., *Rock and Mineral Analysis*, Interscience Publishers, John Wiley & Sons, London, Vol.27, 1968, pp. 292- 293.
- [32] NORWITZ, G., CODELL, M. and MIKULA J. J., Colorimetric Determination of Tantalum in Titanium Alloys, *Analytica Chimica Acta*, Vol. 11, 1954, 137-181.
- [33] OHLWEILER, O. A., *Química Analítica Quantitativa*, Livros Técnicos e Científicos (LTC), Rio de Janeiro, 3ª Ed., 1982, pp. 195 – 201.
- [34] POOLE, R. K. and KALNENIEKS, U., Introduction to light and absorption: Visible and Ultraviolet Spectra, in *Spectrophotometry & Spectrofluorimetry*, Edited by Michael G. Gore, Oxford, 1999, pp. 1 – 32.
- [35] REEDMAN, J. H., *Techniques in Mineral Explorations*, Applied Science Publishers, London, 1979, pp. 43; 45 – 46; 116 – 117; 135.
- [36] SANDELL, E. B., *Colorimetric Determination of Traces of Metals*, Interscience Publishers, London, 3ª Ed., 1959, pp. 682 – 698.

- [37] SCHOELLER, W. R. and POWELL, A. R., *Analysis of Minerals and Ores of the Rarer Elements*, Niobium and Tantalum, Charles Griffin & Company Limited, London, 3^a Ed., 1955, pp. 199 - 227.
- [38] SISCO, F. T. and EPREMIAN, E., *Columbium and Tantalum*, John Wiley & Sons, Inc., London, 1963, pp. ix - xi, 2 - 12, 560 - 598.
- [39] SKOOG, D. A. HOLLER, F. J. NIEMAN, T. A. and WEST, D. M., *Principles of Instrumental Analysis*, Saunders College Philadelphia, Chicago, 2^a Ed., 1980, pp. 301 - 452.
- [40] SKOOG, D. A. HOLLER, F. J. and NIEMAN, T. A., *Principles of Instrumental Analysis*, Saunders College Publishing Philadelphia, Chicago, 5^a Ed., 1997, pp. 299-329,
- [41] SOARES DE ANDRADE, A., ARAUJO, R. J., SERRANO PINTO, M. e MARQUES, J. M., LACHELT, S., FERRARA, M., OBERREUTER, P. E BRANCO, M. F., *Notícia explicativa da carta de jazigos e ocorrência de minerais em Moçambique*, Maputo, 1995, pp. 32 - 64.
- [42] SONGINA, O. A. *Rare Metals*, Israel Program For Scientific Translations, Jerusalem, 3^a Ed., 1970, pp. 95 -122.
- [43] THEODORE, M. L. Determination of Tantalum in Niobium, *Analytical Chemistry*, Vol. 30, 1958, 465 - 467.
- [44] THOMAS, M. J. K., *Ultraviolet and Visible Spectroscopy*, Analytical Chemistry by Open Learning, John Wiley & Sons, Toronto, 2^a Ed., 1996, pp. 1; 6 - 8; 16 - 21; 36 - 37.
- [45] VINOGRADOV, A. P. and RYABCHIKOV, D. I., *Detection and Analysis of Rare Elements*, Israel Program for Scientific Translations, Jerusalem, 1962, pp. 542, 569 - 571.
- [46] VLASOV, K. A., *Geochemistry and Mineralogy of Rare Elements and Genetic Types of Their Deposits*, Israel Program for Scientific Translations, Jerusalem, Vol. 2, 1966, pp. 452 - 453; 455 - 465.

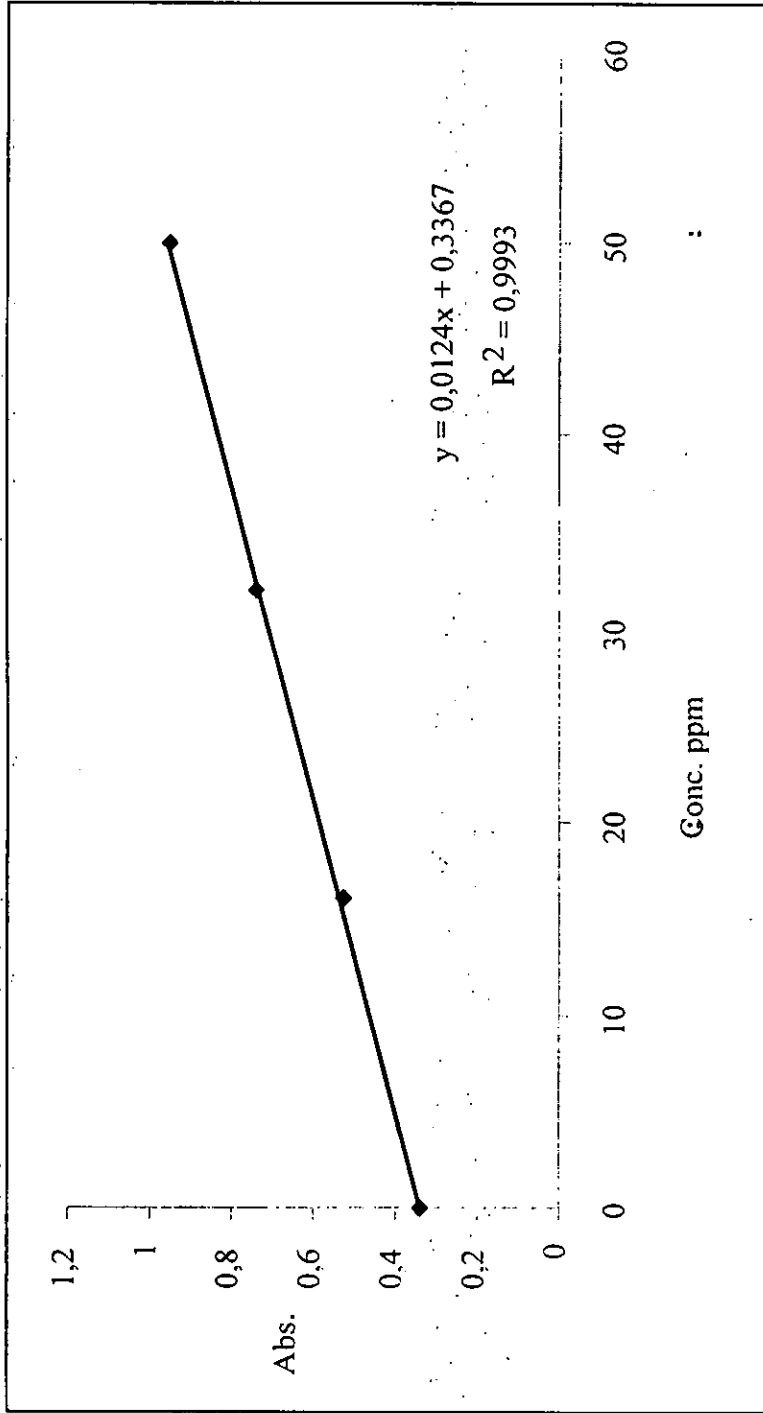
- [47] VOGEL, A., *Análise Química Quantitativa*, Edições Guanabara, São Paulo, 5ª Ed., 1992, 358pp.
- [48] WARD, F. N. and MARRANZINO, A. P., Field Determination of Microgram Quantities of Niobium in Rocks, *Analytical Chemistry*, Vol. 27, 1955, 1325 - 1331.
- [49] WEAST, R. C. and SELBY, M. S., *Handbook of Chemistry and Physics*, 46ª Ed., 1966, pp. B148-B204; C75-C601.
- [50] WILHELM, E., *Silicate Science*, Institute for silicate research, Academic Press Inc., London, Vol. 8, 1976, pp. 205 - 206.
- [51] WILLARD, H. H. and FURMAN, N. H., *Elementary Quantitative Analysis*, Theory and Practice, D. Van Nostrand Company, Inc., New York, 3ª Ed., 1940, 432pp.
- [52] WILSON, C. L. and WILSON, D. W., *Comprehensive Analytical Chemistry*, Elsevier Publishing Company, New York, Vol. IC, 1962, pp. 551 - 559.
- [53] WOOD, D. F. and SHOLES, I. R., Determination of Niobium and Tantalum in Binary Alloys and Zirconium Alloys, *Analytica Chimica Acta*, Vol. 21, 1959, 121-135.

14. ANEXOS

Os anexos que a seguir se apresentam são referentes às curvas de calibração para a determinação do nióbio e do tântalo.

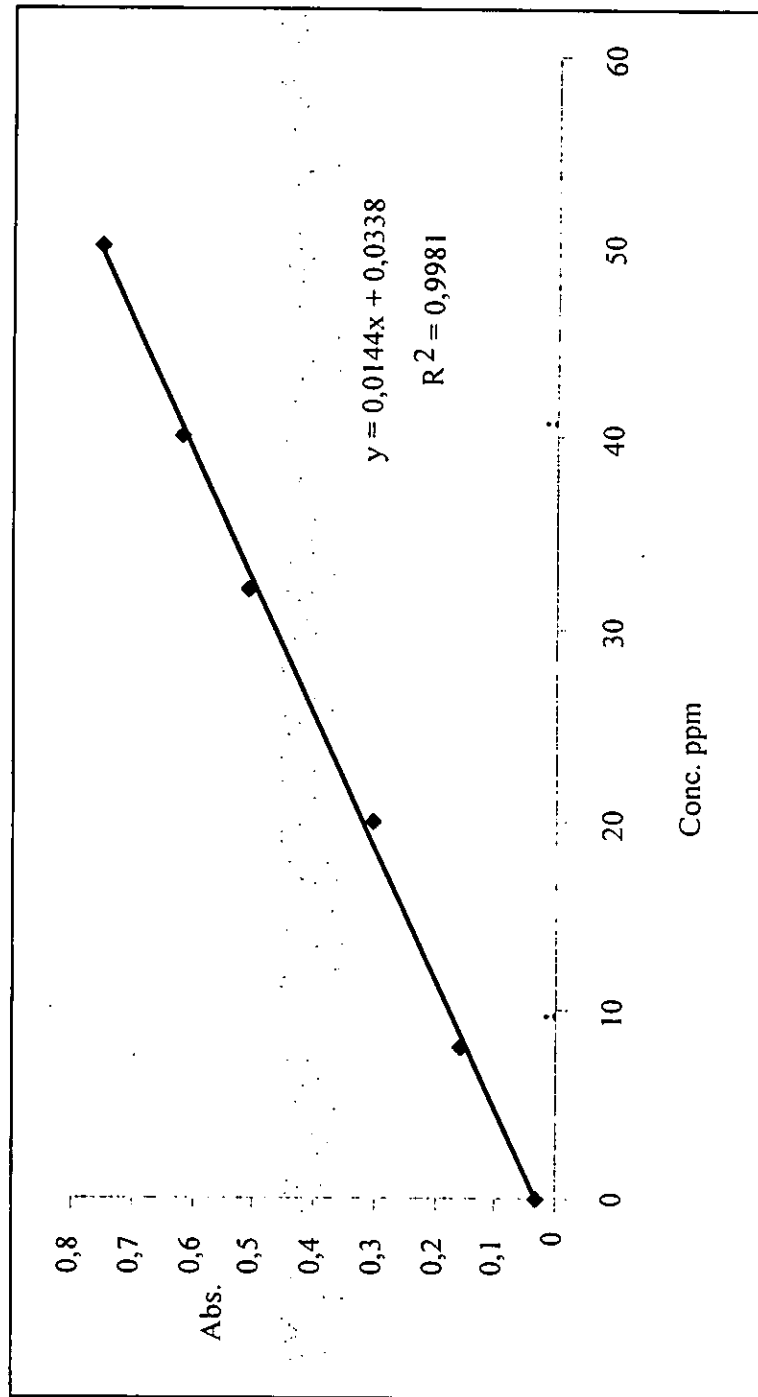
ANEXO 1

Curva de Calibração para a determinação de Ta pelo método do pirogalol, solução final em meio ácido l(+)-tartárico, construída 30 minutos após a preparação da solução amostra (solução para leitura), $\lambda = 350 \text{ nm}$, SBW = 2.



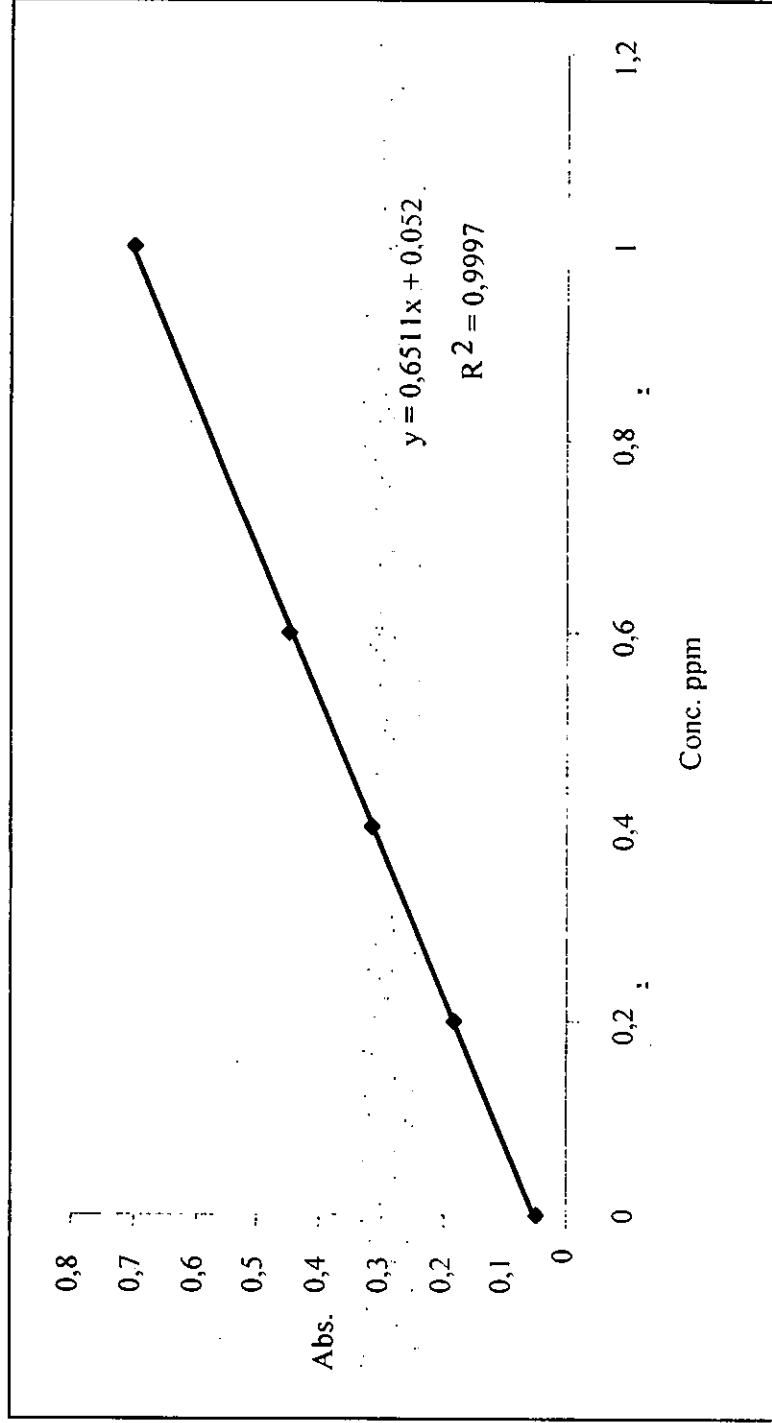
ANEXO 2

Curva de Calibração para a determinação de Ta pelo método do pirogalol; solução final em meio oxalato de amônio, construída 15 minutos após a preparação da solução amostra (solução para leitura), $\lambda = 400 \text{ nm}$, $\text{SBW} = 2$.



ANEXO 3

Curva de Calibração para a determinação do Nb pelo método do tiocianato, solução final em meio ácido l(+)-tartárico, solução final em meio ácido l(+)-tartárico, construída 30 minutos após a preparação da solução amostra (solução para leitura), $\lambda = 385 \text{ nm}$, SBW = 2.



ANEXO 4

Curva de Calibração para a determinação do Nb pelo método do PAR, solução final em meio ácido l(+)-tartárico, construída 2 horas após a preparação da solução amostra (solução para leitura), $\lambda = 547 \text{ nm}$, SBW = 2.

