

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

*Este exemplar corresponde a redação
final da Tese defendida por Marília Guilherme
e aprovada pela Comissão Julgadora*

12/Nov/87

[Assinatura]

"DETERMINAÇÃO DE Co, Cu, Mn, Mo, Na, Sn E Ti EM
NIÓBIO E TÂNTALO, POR ABSORÇÃO ATÔMICA (EMIÇÃO),
APÓS EXTRAÇÃO DA MATRIZ COM DIANTIPIRILMETANO".

MARÍLIA GUILHERME

Tese de Mestrado

Orientador: Prof.Dr. Nivaldo Baccan

1987

Dedico

a minha família

AGRADECIMENTOS

- Ao Centro de Materiais Refratários da Fundação de Tecnologia Industrial, Lorena, S.P., pela oportunidade de desenvolver este trabalho;
- À direção do CEMAR-FTI, nas pessoas do Dr. Daltro Garcia Pinatti, MSc. Carlos Alberto Baldan e M.Sc Rosa Ana Conti por propiciar todas as condições, inclusive materiais e de infra-estrutura, necessárias à execução do trabalho;
- Ao Prof.Dr. Nivaldo Baccan pela orientação, apoio e discussões;
- À direção do Instituto de Química da UNICAMP;
- Particularmente a Maria José Gigo Ayres pela valiosa ajuda prestada em todas as etapas do trabalho e pelo apoio;
- Aos técnicos do Controle de Qualidade do CEMAR-FTI pelo auxílio na realização da parte experimental, particularmente a Tânia M. F. Faria e Luiz R. Bizaio;
- À equipe do setor de projetos do CEMAR-FTI, pelas figuras;
- À equipe de secretárias do CEMAR-FTI, pela colaboração sempre que solicitada;
- À Fátima, Marisa, Eliene e Laurindo, pelo trabalho de datilografia e edição da tese;
- Ao CNPq pela bolsa concedida;
- À família, pelo apoio e estímulo, sempre;
- À todas as pessoas que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

ÍNDICE

	página
RESUMO.....	xxix
ABSTRACT.....	xxxi
CAPÍTULO - I	
OBJETIVOS.....	01
CAPÍTULO - II	
INTRODUÇÃO.....	03
II.1) Histórico.....	07
II.2) Ocorrência.....	07
II.3) Métodos de Obtenção.....	10
II.4) Aplicações.....	20
II.5) Critérios de Pureza-Especificações.....	29
CAPÍTULO - III	
CARACTERIZAÇÃO ANALÍTICA.....	39
III.1) Aspectos Gerais.....	39
III.1.1) Perda de Identidade Química.....	40
III.1.2) Estabilidade das Soluções de Nióbio e Tân- talo.....	42
III.1.3) Etapas que Caracterizaram o Desenvolvimen- to Analítico Envolvendo as Terras-Ácidas..	42
III.2) Solubilização das Amostras.....	44
III.2.1) Fusão.....	45
III.2.2) Ataque Ácido.....	49

III.3) Separação da Matriz e Impurezas Metálicas a Nível de Traços.....	51
III.3.1) Separação por Precipitação.....	53
III.3.2) Separação por Cromatografia de Troca Iônica.....	54
III.3.3) Separação por Extração Líquido-Líquido....	56
III.3.4) Outros Métodos de Separação.....	58
III.4) Determinação de Impurezas Metálicas em Nióbio e Tântalo.....	59
III.5) Definição da Metodologia.....	70
CAPÍTULO - IV	
PARTE EXPERIMENTAL.....	72
IV.1) Considerações Gerais.....	72
IV.1.1) Equipamentos Utilizados.....	74
IV.2) Preparação das Soluções.....	74
IV.2.1) Preparação dos Padrões de Al, Co, Cu, Mn, Mo, Na, Sn e Ti.....	74
IV.2.2) Preparação dos Padrões de W.....	74
IV.2.3) Preparação dos Padrões de Zr.....	75
IV.2.4) Preparação dos Padrões de Nb.....	75
IV.2.5) Preparação dos Padrões de Ta.....	76
IV.2.6) Preparação da Solução de Diantipirilmetano (DAM).....	76
IV.3) Efeito da Matriz de Nióbio ou Tântalo na Determinação das Impurezas Metálicas.....	77
IV.3.1) Efeito da Matriz na Determinação do Cobalto.	78
IV.3.1.1) Efeito da Matriz de Nióbio.....	78

IV.3.1.2) Efeito da Matriz de Tântalo.....	79
IV.3.2) Efeito da Matriz na Determinação do Cobre..	80
IV.3.2.1) Efeito da Matriz de Nióbio.....	80
IV.3.2.2) Efeito da Matriz de Tântalo.....	81
IV.3.3) Efeito da Matriz na Determinação do Mangâ- nês.....	81
IV.3.3.1) Efeito da Matriz de Nióbio.....	81
IV.3.3.2) Efeito da Matriz de Tântalo.....	81
IV.3.4) Efeito da Matriz na Determinação do Molibdê- nio.....	82
IV.3.4.1) Efeito da Matriz de Nióbio.....	82
IV.3.4.2) Efeito da Matriz de Tântalo.....	83
IV.3.5) Efeito da Matriz na Determinação do Sódio..	84
IV.3.5.1) Efeito da Matriz de Nióbio.....	84
IV.3.5.2) Efeito da Matriz de Tântalo.....	85
IV.3.6) Efeito da Matriz na Determinação do Estanho	85
IV.3.6.1) Efeito da Matriz de Nióbio.....	85
IV.3.6.2) Efeito da Matriz de Tântalo.....	85
IV.3.7) Efeito da Matriz na Determinação do Titânio	85
IV.3.7.1) Efeito da Matriz de Nióbio.....	85
IV.3.7.2) Efeito da Matriz de Tântalo.....	86
IV.4) Obtenção das Curvas de Extração.....	86
IV.4.1) Curvas de Extração para Nióbio.....	86
IV.4.1.1) Preparação das Soluções de Nióbio em Várias Concentrações de HF...	86
IV.4.1.2) Extração.....	88

IV.4.1.3)	Construção das Curvas de Calibração para Determinação por AAS- <u>Chama</u>	89
IV.4.1.4)	Curva de Extração de Nióbio em Função da Quantidade da Matriz...	90
IV.4.2)	Curvas de Extração para Tântalo.....	92
IV.4.2.1)	Preparação das Soluções de Tântalo em Várias Concentrações de HF.	92
IV.4.2.2)	Extração.....	93
IV.4.2.3)	Construção das Curvas de Calibração para Determinação por AAS- <u>Chama</u>	93
IV.4.2.4)	Curvas de Extração de Tântalo em Função da Quantidade da Matriz...	93
IV.4.3)	Curvas de Extração para Alumínio.....	95
IV.4.3.1)	Curva de Extração de Alumínio em Função da Concentração de HF.....	95
IV.4.3.2)	Extração do Alumínio na Presença da Matriz de Nióbio ou Tântalo...	96
IV.4.4)	Curvas de Extração para Cobalto.....	98
IV.4.4.1)	Curva de Extração do Cobalto em Função da Concentração de HF.....	98
IV.4.4.2)	Extração do Cobalto na Presença da Matriz de Nióbio ou Tântalo....	99
IV.4.5)	Curvas de Extração para Cobre.....	101
IV.4.5.1)	Curva de Extração do Cobre em Função da Concentração de HF.....	101

IV.4.5.2)	Extração do Cobre na Presença da Matriz de Nióbio ou Tântalo.....	102
IV.4.6)	Curvas de Extração para Manganês.....	102
IV.4.6.1)	Curva de Extração do Manganês em Função da Concentração de HF....	102
IV.4.6.2)	Extração do Manganês na Presença da Matriz de Nióbio ou Tântalo..	104
IV.4.7)	Curvas de Extração para Molibdênio.....	104
IV.4.7.1)	Curva de Extração do Molibdênio em Função da Concentração de HF.	104
IV.4.7.2)	Extração de Molibdênio na Presença da Matriz de Nióbio ou Tântalo.....	106
IV.4.8)	Curvas de Extração para Sódio.....	107
IV.4.8.1)	Curva de Extração do Sódio em Função da Concentração de HF....	107
IV.4.8.2)	Extração do Sódio na Presença da Matriz de Nióbio ou Tântalo.....	108
IV.4.9)	Curvas de Extração para Estanho.....	110
IV.4.9.1)	Curva de Extração do Estanho em Função da Concentração de HF....	110
IV.4.9.2)	Extração do Estanho na Presença da Matriz de Nióbio ou Tântalo..	111
IV.4.10)	Curvas de Extração para Titânio.....	113
IV.4.10.1)	Curva de Extração de Titânio em Função da Concentração de HF....	113
IV.4.10.2)	Extração de Titânio na Presença	

	página
da Matriz de Nióbio ou Tântalo...	114
IV.4.11) Curvas de Extração para Tungstênio.....	116
IV.4.11.1) Curva de Extração do Tungstênio	
em Função da Concentração de HF...	116
IV.4.12) Curvas de Extração para Zircônio.....	118
IV.4.12.1) Curva de Extração do Zircônio em	
Função da Concentração de HF.....	118
IV.4.12.2) Curva de Extração do Zircônio em	
Função da Concentração de HNO_3 ...	121
IV.5) Efeito do Íon Fluoreto na Determinação das Impure-	
zas Metálicas.....	122
IV.5.1) Efeito do Íon Fluoreto na Determinação do	
Cobalto.....	123
IV.5.2) Efeito do Íon Fluoreto na Determinação do	
Cobre.....	124
IV.5.3) Efeito do Íon Fluoreto na Determinação do	
Manganês.....	124
IV.5.4) Efeito do Íon Fluoreto na Determinação do	
Molibdênio.....	125
IV.5.5) Efeito do Íon Fluoreto na Determinação do	
Sódio.....	126
IV.5.6) Efeito do Íon Fluoreto na Determinação do	
Estanho.....	127
IV.5.7) Efeito do Íon Fluoreto na Determinação do	
Titânio.....	127
IV.6) Efeitos Interelementares na Determinação das Impure	
zas Metálicas.....	128

IV.6.1)	Efeitos Interelementares na Determinação do Cobalto.....	128
IV.6.2)	Efeitos Interelementares na Determinação do Cobre.....	130
IV.6.3)	Efeitos Interelementares na Determinação do Manganês.....	131
IV.6.4)	Efeitos Interelementares na Determinação do Molibdênio.....	132
IV.6.4.1)	Eliminação das Interferências Interelementares na Determinação do Molibdênio.....	133
IV.6.5)	Efeitos Interelementares na Determinação do Sódio.....	135
IV.6.6)	Efeitos Interelementares na Determinação do Estanho.....	136
IV.6.7)	Efeitos Interelementares na Determinação do Titânio.....	137
IV.7)	Determinação das Impurezas Metálicas em Amostras...	137
IV.7.1)	Coleta e Preparação das Amostras para Análise.....	137
IV.7.1.1)	Óxido de Nióbio e Óxido de Tântalo.....	137
IV.7.1.2)	Produto de Redução Aluminotérmica do Nióbio(Nb-ATR).....	138
IV.7.1.3)	Nióbio e Tântalo Metálicos.....	138
IV.7.2)	Dissolução e Preparação das Amostras para Extração.....	139

IV.7.2.1) Óxido de Nióbio e Óxido de Tânta- lo.....	139
IV.7.2.2) Produto de Redução Alumínotérmica do Nióbio(Nb-ATR).....	141
IV.7.2.3) Nióbio e Tântalo Metálicos.....	143
IV.7.3) Extração e Determinação de Impurezas.....	144
IV.7.3.1) Construção das Curvas de Calibra- ção.....	145
IV.8) Determinação das Impurezas Metálicas Via AAS-Chama ou Emissão.....	145
IV.8.1) Considerações Gerais.....	145
IV.8.2) Determinações por AAS-Chama.....	146
IV.8.3) Determinação de Sódio por Emissão.....	147
CAPÍTULO - V	
RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	149
V.1) Levantamento dos Efeitos das Matrizes de Nióbio e Tântalo nas Determinações das Impurezas Metálicas...	149
V.2) Extração.....	172
V.3) Efeito do Ácido Fluorídrico.....	193
V.4) Efeitos Interelementares nas Determinações das Impu- rezas.....	199
V.5) Análise das Amostras.....	228
CAPÍTULO - VI	
CONCLUSÕES.....	245

APÊNDICE

PROCESSOS DE INTERFERÊNCIA EM ABSORÇÃO (EMIÇÃO) ATÔMICA..	248
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	254

ÍNDICE DE FIGURAS

	página
Figura II.1) Fluxograma - Metais Refratários.....	05
Figura II.2) Princípio de Fusão e Refino por Feixe Eletro- nico.....	17
Figura II.3) Pressão de Vapor do Metais.....	17
Figura IV.1) Seringa de Polietileno de 20 mL com Capilar de PTFE para Extração em Meio Contendo HF...	73
Figura IV.2) Bomba de Dissolução.....	140
Figura IV.3) Dispositivo para Extração de Al_2O_3 dos Pro- dutos Aluminotérmicos de Soluções.....	142
Figura V.1) Diantipirilmetano (DAM).....	173
Figura V.2) Curvas de Extração com DAM em 1,2-dicloroe- tano.....	177
Figura V.3) % Nb Extraída = f(Rel.Molar).....	180
Figura V.4) Curvas de Extração com DAM em 1,2-dicloroe- tano para Tungstênio.....	186
Figura V.5) Curvas de Extração com DAM em 1,2-dicloroe- tano para Zircônio.....	190
Figura V.6) Curvas de Calibração para Cobre em Várias Concentrações de HF.....	200
Figura V.7) Efeito da Concentração do Alumínio na Sensi- bilidade do Mo.....	216

ÍNDICE DE TABELAS

	página
Tabela II.1) Metais Refratários - Pontos de Fusão.....	03
Tabela II.2) Nióbio e Tântalo - Propriedades.....	06
Tabela II.3) Composição dos Principais Minérios de Nióbio e Tântalo.....	09
Tabela II.4) Influência na Resistividade (ΔQ) e na Tempe- ratura de Transição (ΔT) para Diferentes Im- purezas no Nióbio.....	32
Tabela II.5) Composição Típica de Alguns Óxidos de Nióbio Comercialmente Disponíveis.....	35
Tabela II.6) Especificação do Óxido de Nióbio Utilizado como Matéria-Prima para Obtenção do Nióbio Metálico no CEMAR-FTI.....	36
Tabela II.7) Especificações para Lingotes de Nióbio Metá- lico.....	37
Tabela II.8) Especificações para Lingotes de Tântalo Metá- lico.....	38
Tabela IV.1) Preparação das Soluções de Co na Presença de Diferentes Concentrações da Matriz de Nióbio em HF 2M.....	78

Tabela IV.2) Preparação das Soluções de Co na Presença de Diferentes Concentrações da Matriz de Tântalo em HF 2M.....	79
Tabela IV.3) Preparação das Soluções de Cu na Presença de Diferentes Concentrações da Matriz de Nióbio em HF 2M.....	80
Tabela IV.4) Preparação das Soluções de Mo na Presença de Diferentes Concentrações da Matriz de Nióbio em HF 2M.....	82
Tabela IV.5) Preparação das Soluções de Mo na Presença de Diferentes Concentrações da Matriz de Tântalo em HF 2M.....	83
Tabela IV.6) Preparação das Soluções de Na na Presença de Diferentes Concentrações da Matriz de Nióbio em HF 2M.....	84
Tabela IV.7) Preparação das S.E. 8000µg Nb/ml em Diferentes Concentrações de HF.....	87
Tabela IV.8) Obtenção das Curvas de Extração em Função da Quantidade de Nióbio - Preparação das Fases Aquosas.....	91
Tabela IV.9) Preparação das S.E. 4076µg Ta/ml em Diferentes Concentrações de HF.....	92

Tabela IV.10)	Obtenção das Curvas de Extração em Função da Quantidade de Tântalo - Preparação das Fases Aquosas.....	94
Tabela IV.11)	Preparação das S.E. 40µg Al/ml em Diferen <u>tes</u> Concentrações de HF.....	95
Tabela IV.12)	Preparação das Soluções 40µg Al/ml na Pre <u>sença</u> da Matriz de Nióbio em Diferentes Concentrações de HF.....	97
Tabela IV.13)	Preparação das Soluções 40µg Al/ml na Pre <u>sença</u> da Matriz de Tântalo em Diferentes Concentrações de HF.....	97
Tabela IV.14)	Preparação das S.E. 10µg Co/ml em Diferen <u>tes</u> Concentrações de HF.....	98
Tabela IV.15)	Preparação das Soluções 10µg Co/ml na Pre <u>sença</u> da Matriz de Nióbio em Diferentes Concentrações de HF.....	100
Tabela IV.16)	Preparação das Soluções 10µg Co/ml na Pre <u>sença</u> da Matriz de Tântalo em Diferentes Concentrações de HF.....	100
Tabela IV.17)	Preparação das S.E. 10µg Cu/ml em Diferen <u>tes</u> Concentrações de HF.....	101
Tabela IV.18)	Preparação das S.E. 8µg Mn/ml em Diferen <u>tes</u> Concentrações de HF.....	103

Tabela IV.19) Preparação das S.E. 100µg Mo/ml em Diferen-	
tes Concentrações de HF.....	105
Tabela IV.20) Preparação das Soluções 100µg Mo/ml na	
Presença da Matriz de Nióbio em Diferen-	
tes Concentrações de HF.....	106
Tabela IV.21) Preparação das Soluções 100µg Mo/ml na	
Presença da matriz de Tântalo em Diferen	
tes Concentrações de HF.....	107
Tabela IV.22) Preparação das S.E. 8µg Na/ml em Diferen	
tes Concentrações de HF.....	108
Tabela IV.23) Preparação das Soluções 8µg Na/ml na Pre	
sença da Matriz de Nióbio em Diferentes	
Concentrações de HF.....	109
Tabela IV.24) Preparação das Soluções 8µg Na/ml na Pre	
sença da Matriz de Tântalo dem Diferentes	
Concentrações de HF.....	109
Tabela IV.25) Preparação das S.E. 100µg Sn/ml em Dife-	
rentes Concentrações de HF.....	111
Tabela IV.26) Preparação das Soluções 100µg Sn/ml na	
Presença da Matriz de Nióbio em Diferen-	
tes Concentrações de HF.....	112

Tabela IV.27)	Preparação das Soluções 100 µg Sn/ml na Pre sença da Matriz de Tântalo em Diferentes Con centrações de HF.....	112
Tabela IV.28)	Preparação das S.E. 100µg Ti/ml em Diferentes Concentrações de HF.....	114
Tabela IV.29)	Preparação das Soluções 100µg Ti/ml na Pre- sença da Matriz de Nióbio em Diferentes Con centrações de HF.....	115
Tabela IV.30)	Preparação das Soluções 100µg Ti/ml na Pre- sença da Matriz de Tântalo em Diferentes Concentrações de HF.....	115
Tabela IV.31)	Preparação das S.E. 100µg W/ml em Diferen- tes Concentrações de HF.....	117
Tabela IV.32)	Preparação das Soluções 789µg Zr/ml em Di- ferentes Concentrações de HF.....	119
Tabega IV.33)	Preparação das Soluções 1000µg Zr/ml em Di ferentes Concentrações de HF.....	120
Tabela IV.34)	Preparação das Soluções 19992µg Zr/ml em Diferentes Concentrações de HNO ₃ e 5,68 M em HF.....	121
Tabela IV.35)	Preparação das Soluções de Co em Diferen- tes Concentrações de HF.....	123

Tabela IV.36)	Preparação das Soluções de Mo em Diferen- tes Concentrações de HF.....	125
Tabela IV.37)	Preparação das Soluções de Na em Diferen- tes Concentrações de HF.....	126
Tabela IV.38)	Preparação das Soluções em Ti em Diferen- tes Concentrações de HF.....	127
Tabela IV.39)	Preparação das Soluções 0,40µg Co/ml na Presença de Cu.....	128
Tabela IV.40)	Preparação das Soluções 0,40µg Co/ml na Presença de W.....	129
Tabela IV.41)	Preparação das Soluções 0,40µg Cu/ml na Presença de Co.....	130
Tabela IV.42)	Preparação das Soluções 0,40µg Cu/ml na Presença de Mn.....	130
Tabela IV.43)	Preparação das Soluções 4,0µg Mo/ml na Pre sença de Co.....	132
Tabela IV.44)	Preparação das Soluções 4,0µg Mo/ml na Pre sença de Cu.....	132
Tabela IV.45)	Preparação das Soluções 4,0µg Mo/ml na Pre sença de W.....	133
Tabela IV.46)	Preparação das Soluções 4,0µg Mo/ml na Pre sença de Al.....	134

Tabela IV.47) Preparação das Soluções 4,0 μ g Mo/ml na Presença de Interferentes (Mn, Na ou Ti) e Al.	135
Tabela IV.48) Preparação das Soluções 0,20 μ g Na/ml na Presença de Co.....	135
Tabela IV.49) Preparação das Soluções 0,20 μ g Na/ml na Presença de W.....	136
Tabela IV.50) Condições Padrão do AA para as Determinações dos Diversos Elementos.....	147
Tabela IV.51) Condições Padrão para a Determinação do Sódio por Emissão.....	148
Tabela V.1) Efeito do Corretor de Fundo Sobre o Sinal da Matriz de Nióbio na Determinação do Co.....	151
Tabela V.2) Efeito da Matriz de Nióbio Sobre o Sinal de Absorbância do Co.....	122
Tabela V.3) Efeito do Corretor de Fundo Sobre o Sinal da Matriz de Tântalo na Determinação do Co.....	153
Tabela V.4) Efeito da Matriz de Tântalo Sobre o Sinal de Absorbância do Co.....	153
Tabela V.5) Efeito do Corretor de Fundo Sobre o Sinal da Matriz de Nióbio na Determinação do Cu.....	154
Tabela V.6) Efeito da Matriz de Nióbio Sobre o Sinal de Absorbância do Cu.....	155

Tabela V.7) Efeito do Corretor de Fundo Sobre o Sinal da Matriz de Tântalo na Determinação do Cu.....	156
Tabela V.8) Efeito da Matriz de Tântalo Sobre o Sinal de Absorbância do Cu.....	156
Tabela V.9) Efeito do Corretor de Fundo Sobre o Sinal da Matriz de Nióbio na Determinações do Mn.....	157
Tabela V.10) Efeito da Matriz de Nióbio Sobre o Sinal de Absorbância do Mn.....	158
Tabela V.11) Efeito do Corretor de Fundo Sobre o Sinal da Matriz de Tântalo na Determinações do Mn....	159
Tabela V.12) Efeito da Matriz de Tântalo Sobre o Sinal de Absorbância do Mn.....	159
Tabela V.13) Efeito do Corretor de Fundo Sobre o Sinal da Matriz de Nióbio na Determinação de Mo.....	160
Tabela V.14) Efeito da Matriz de Nióbio Sobre o Sinal de Absorbância do Mo.....	161
Tabela V.15) Efeito do Corretor de Fundo Sobre o Sinal da Matriz de Tântalo na Determinação do Mo.....	162
Tabela V.16) Efeito da Matriz de Tântalo Sobre o Sinal de Absorbância do Mo.....	162
Tabela V.17) Efeito do Corretor de Fundo Sobre o Sinal da Matriz de Nióbio na Determinação do Sn.....	163

Tabela V.18)	Efeito da Matriz de Nióbio Sobre o Sinal de Absorbância do Sn.....	163
Tabela V.19)	Efeito do Corretor de Fundo Sobre o Sinal da Matriz de Tântalo na Determinação do Sn.....	164
Tabela V.20)	Efeito da Matriz de Tântalo Sobre o Sinal de Absorbância do Sn.....	164
Tabela V.21)	Efeito do Corretor de Fundo Sobre o Sinal da Matriz de Nióbio na Determinação do Ti.....	165
Tabela V.22)	Efeito da Matriz de Nióbio Sobre o Sinal de Absorbância do Ti.....	165
Tabela V.23)	Efeito do Corretor de Fundo Sobre o Sinal da Matriz de Tântalo na Determinação do Ti.....	166
Tabela V.24)	Efeito da Matriz de Tântalo Sobre o Sinal de Absorbância do Ti.....	166
Tabela V.25)	Energias de Dissociação dos Monóxidos.....	168
Tabela V.26)	Emissão da Matriz de Nióbio na Determinação do Na.....	170
Tabela V.27)	Efeito da Matriz de Nióbio Sobre o Sinal de Emissão do Na.....	170
Tabela V.28)	Emissão da Matriz de Tântalo na Determinação do Na.....	171

Tabela V.29)	Efeito da Matriz de Tântalo Sobre o Sinal de Emissão do Na.....	171
Tabela V.30)	Extração do Nióbio em Função da Concentração de HF.....	178
Tabela V.31)	Extração do Nióbio em Função da Massa da Amostra - Relação Molar.....	179
Tabela V.32)	Extração do Tântalo em Função da Massa da Amostra - Relação Molar.....	181
Tabela V.33)	Extração das impurezas na Ausência de HF..	182
Tabela V.34)	Extração do Molibdênio em Função da <u>Concen</u> tração de HF.....	184
Tabela V.35)	Extração do Estanho em Função da <u>Concentra</u> ção de HF.....	185
Tabela V.36)	Extração do Tungstênio em Função da <u>Concen</u> tração de HF.....	187
Tabela V.37)	Extração do Zircônio em Função da <u>Concen</u> tração de HF.....	188
Tabela V.38)	Extração do Zircônio em Função da <u>Concen</u> tração de HF.....	189
Tabela V.39)	Extração do Zircônio em Meio HNO_3/HF	192
Tabela V.40)	Efeito do HF Sobre o Sinal de Absorbância do Co.....	194

Tabela V.41)	Efeito do HF Sobre o Sinal de Absorbância do Cu.....	195
Tabela V.42)	Efeito do HF Sobre o Sinal de Absorbância do Mn.....	196
Tabela V.43)	Efeito do HF Sobre o Sinal de Absorbância do Mo.....	197
Tabela V.44)	Efeito do HF Sobre o Sinal de Absorbância do Sn.....	197
Tabela V.45)	Efeito do HF Sobre o Sinal de Absorbância do Ti.....	198
Tabela V.46)	Efeito do HF Sobre o Sinal de Emissão do Na.....	198
Tabela V.47)	Efeitos do Cu, Mn e Na Sobre o Sinal de Absorbância do Co.....	202
Tabela V.48)	Efeitos do Mo, Sn e Ti Sobre o Sinal de Absorbância do Co.....	203
Tabela V.49)	Efeitos do W e Zr Sobre o Sinal de Absorbância do Co.....	203
Tabela V.50)	Efeito do Co Sobre o Sinal de Absorbância do Cu.....	204
Tabela V.51)	Efeitos do Mn, Mo, Na, Sn e Ti Sobre o Sinal de Absorbância do Cu.....	205

Tabela V.52) Efeitos do W e Zr Sobre o Sinal de Absorbância do Cu.....	206
Tabela V.53) Efeito do Co Sobre o Sinal de Absorbância do Mn.....	207
Tabela V.54) Efeitos do Cu, Mo, Na, Ti e Sn Sobre o Sinal de Absorbância do Mn.....	208
Tabela V.55) Efeitos do W e Zr Sobre o Sinal de Absorbância do Mn.....	209
Tabela V.56) Efeito do Co Sobre o Sinal de Absorbância do Mo.....	210
Tabela V.57) Efeitos do Cu, Mn, Na, Sn e Ti Sobre o Sinal de Absorbância do Mo.....	211
Tabela V.58) Efeitos do W e Zr Sobre o Sinal de Absorbância do Mo.....	212
Tabela V.59) Determinação do Mo na Presença de Na - Efeito de Al^{3+} , Li^+ , K^+ e NH_4^+	214
Tabela V.60) Variação na Sensibilidade do Mo em Função da Concentração de Al.....	215
Tabela V.61) Efeito do Al na Determinação do Mo em Presença de Na, Mn e Ti.....	217
Tabela V.62) Efeito do Co Sobre o Sinal de Absorbância do Sn.....	218

Tabela V.63) Efeitos do Cu, Mn, Mo, Na e Ti Sobre o Sinal de Absorbância do Sn.....	219
Tabela V.64) Efeitos do W e Zr Sobre o Sinal de Absorbância do Sn.....	220
Tabela V.65) Efeito do Co Sobre o Sinal de Absorbância do Ti.....	221
Tabela V.66) Efeitos do Cu, Mn, Mo, Na e Sn Sobre o Sinal de Absorbância do Ti.....	222
Tabela V.67) Efeitos do W e Zr Sobre o Sinal de Absorbância do Ti.....	223
Tabela V.68) Efeitos do Co, Cu e Mn Sobre o Sinal de Emissão do Na.....	225
Tabela V.69) Efeitos do Mo, Sn, Ti e Zr Sobre o Sinal de Emissão do Na.....	226
Tabela V.70) Efeito do W Sobre o Sinal de Emissão do Na	227
Tabela V.71) Determinação de Co em Nióbio Metálico.....	229
Tabela V.72) Determinação de Cu em Nióbio Metálico.....	231
Tabela V.73) Determinação de Mn em Nióbio Metálico.....	232
Tabela V.74) Determinação de Mo em Nióbio Metálico.....	233
Tabela V.75) Determinação de Sn em Nióbio Metálico.....	234
Tabela V. 76) Determinação de Ti em Nióbio Metálico....	235

Tabela V.77) Determinação de Na em Nióbio Metálico.....	236
Tabela V.78) Determinação do Limite de Detecção ($\mu\text{g/g}$) para Análise das Impurezas no Nióbio Metá- lico.....	237
Tabela V.79) Determinação do Teor de Na em Nióbio Metá- lico.....	238
Tabela V.80) Determinação de Impurezas no Tântalo Metá- lico.....	239
Tabela V.81) Determinação de Impurezas no Óxido de Nió- bio.....	240
Tabela V.82) Determinação de Impurezas no Óxido de Nió- bio - Resultados.....	240
Tabela V.83) Determinação de Impurezas no Óxido de Tân- talo.....	241
Tabela V.84) Determinação de Impurezas no Óxido de Tân- talo - Resultados.....	241
Tabela V.85) Determinação de Impurezas em Nb-ATR.....	243
Tabela V.86) Determinação de Impurezas em Nb-ATR - Re- sultados.....	244

ABREVIATURAS

- AAS -	- Espectrofotometria de Absorção Atômica
- Abs	- Refere-se ao Sinal de Absorbância
- ar-C ₂ H ₂	- Refere-se à Chama Ar-Acetileno
- C	- Concentração
- CEMAR-FTI	- Centro de Materiais Refratários da Fundação de Tecnologia Industrial
- com-AA-BG	- Refere-se às determinações de Absorbância realizadas com o emprego do Corretor de Fundo
- d	- Densidade
- DAM	- Diantipirilmetano
- DDTC	- Diamônio Dietil Ditiocarbamato
- dr	- Desvio Percentual entre o valor medido e o valor de referência
- EM	- Refere-se ao Sinal de Emissão
- M	- Concentração em Moles/Litros
- Me	- Refere-se a Metal
- n	- Número de Moles
- Nb-ATR	- Produto de Redução Aluminotérmica do Nióbio
- N ₂ O-C ₂ H ₂	- Refere-se à Chama Óxido Nitroso-Acetileno
- SE	- Solução Estoque
- Sem AA-BG	- Refere-se às determinações de Absorbância realizadas sem o emprego do Corretor de Fundo
- T	- Título
- TBP	- Tributil Fosfato

"DETERMINAÇÃO DE Co, Cu, Mn, Mo, Na, Sn E Ti EM NIÓBIO E TÂNTALO, POR ABSORÇÃO ATÔMICA (EMIÇÃO), APÓS EXTRAÇÃO DA MATRIZ COM DIANTIPIRILMETANO".

Candidata : Marília Guilherme

Orientador : Prof. Dr. Nivaldo Baccan

Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas

Caixa Postal 6154 - 13.081 - Campinas - SP - Brasil

Tese de Mestrado, 1987

A determinação das citadas impurezas metálicas por absorção atômica de chama (ou emissão para sódio), na presença das matrizes de nióbio e tântalo, não é possível devido aos efeitos interferentes causados por esses metais, sendo, portanto, imprescindível a separação matriz-impurezas.

O presente trabalho descreve o procedimento utilizado para esta separação: extração do nióbio ou tântalo para 1,2-dicloroetano através de seus complexos com diantipirilmetano, em meio fluorídrico, o que permite que a separação seja feita diretamente a partir da solução obtida na dissolução das amostras.

Através das curvas de extração em função da concentração de HF, foram definidas as faixas de concentração em que nióbio e tântalo são quantitativamente extraídos e as impurezas quantitativamente retidas na fase aquosa.

O processo de separação não foi eficiente para impurezas de alumínio, tungstênio e zircônio, mas

mostrou-se adequado para cobalto, cobre, manganês, molibdênio, sódio, estanho e titânio.

As determinações de Co, Cu, Mn, Mo, Sn e Ti foram feitas por absorção atômica de chama e as de Na por emissão. Para otimizar as condições foram estudados os efeitos do ácido fluorídrico, de tungstênio, do zircônio e das outras impurezas sobre cada elemento a ser determinado. Dessa forma, foram definidos os intervalos de concentração dos concomitantes que podem ser tolerados para cada elemento.

Devido à falta de padrões certificados as amostras reais foram analisadas sem e com adição de padrões e os resultados obtidos comprovaram a eficiência do método que pode ser aplicado a análise dos metais puros, óxidos e produtos de redução aluminotérmica, podendo ainda ser estendido a análise de ligas.

ABSTRACT

"DETERMINATION OF Co, Cu, Mn, Mo, Na, Sn AND Ti IN NIOBIUM AND TANTALUM, BY ATOMIC ABSORPTION (EMISSION), AFTER MATRIX EXTRACTION WITH DIANTIPYRYLMETHANE".

Author : Marília Guilherme

Supervisor : Dr. Nivaldo Baccan

Instituto de Química - C.P. 6154 - UNICAMP -
13.081 - Campinas - SP

Determination of metallic impurities in niobium and tantalum by flame atomic absorption spectrophotometry (or atomic emission), without matrix separation is not possible due to interferences.

This work describes the procedure to effect this separation: niobium or tantalum was extracted in 1,2-dichloroethane by means of their complexes with diantipyrylmethane in the presence of hydrofluoric acid. This allowed the separation be achieved directly in the solution obtained from sample dissolution.

Hydrofluoric acid concentrations for which niobium or tantalum was quantitatively extracted in organic layer and impurities were retained in aqueous phase, were determined by means of extraction curves.

The method was not efficient for aluminum, tungsten and zircon, but it was successful for separation of Co, Cu, Mn, Mo, Na, Sn and Ti from the matrix.

Determinations of Co, Cu, Mn, Mo, Sn and Ti were made by atomic absorption while Na was determined by

atomic emission.

To find optimum conditions, effects of hydrofluoric acid, tungsten, zircon and of the concomitants were studied for each element to be analyzed. By this way, maximum concentration of each concomitant allowed for the determination of each element was established.

Due to lack of certified standards, samples were analyzed with and without standard additions. The results showed that the method is suitable to analyse metallic impurities in pure metals, oxides and aluminothermic reduction products. It can be applied to analysis of alloys too.

CAPÍTULO I

I - OBJETIVOS

A determinação de impurezas metálicas a nível de traços, em presença de altas concentrações de matriz é um problema bastante sério em química analítica.

Especialmente no que se refere à análise de materiais especiais, a lacuna é muito grande. Geralmente o que se encontra disponível na literatura, são métodos que empregam reagentes de alta especificidade, muitas vezes não disponíveis comercialmente, ou que utilizam recursos instrumentais sofisticados.

Especificamente para a determinação de impurezas metálicas em nióbio e tântalo, já foi definido que os métodos de análise por ativação são os mais adequados. Contudo, empregá-los a nível de rotina analítica, para caracterizar produtos já obtidos em escala piloto, não é compatível com a realidade nacional: fatores como a infraestrutura necessária e o custo final de análise, muito elevado, nos levaram a procurar caminhos mais acessíveis.

O objetivo principal do nosso trabalho foi desenvolver uma metodologia analítica adequada à determinação de impurezas metálicas no nióbio e tântalo produzidos pelo Centro de Materiais Refratários da Fundação de Tecnologia Industrial, (CEMAR-FTI), Lorena, SP.

Era necessário que essa metodologia empregasse técnicas analíticas disponíveis nos laboratórios de controle de qualidade do CEMAR-FTI: absorção e emissão atômicas.

O trabalho foi dividido em etapas:

- 1º) Verificar a possibilidade de proceder às determinações das impurezas de interesse (Co, Cu, Mn, Mo, Na, Sn, Ti, W e Zr) diretamente na presença da matriz de nióbio ou tântalo.
- 2º) Não sendo possível efetuá-las diretamente, propor um método de separação matriz-impurezas que fosse o mais abrangente possível, isto é, que as condições de separação fossem adequadas para o grupo de impurezas de interesse.
- 3º) Efetuada a separação matriz-impurezas, otimizar as condições para análise de cada uma delas, levantando os efeitos dos concomitantes e estabelecendo faixas de concentração nas quais sua presença não interfere na determinação do elemento sob análise.
- 4º) A partir da definição do método de separação e das condições das determinações, analisar amostras reais a fim de comprovar a validade do procedimento.

Um ponto importante que consideramos foi que o método proposto deveria ser rápido e de fácil execução, de forma que pudesse ser estendido a análises de rotina.

Consideramos ainda que todo o trabalho experimental e resultados obtidos deveriam ser colocados de forma detalhada, acessível inclusive ao pessoal de nível técnico, compondo um manual que permitisse o entendimento e acompanhamento de cada etapa.

CAPÍTULO II

II - INTRODUÇÃO

Metal Refratário é a denominação genérica dos metais que apresentam elevado ponto de fusão. Na tabela periódica eles estão localizados nos grupos IVB, VB e VIB. A Tabela II.1 mostra os metais refratários e os respectivos pontos de fusão.

Tabela II.1 - Metais Refratários - Pontos de Fusão

Metal	Ponto de Fusão /1/ (°C)
Ti	1660
Zr	1852
Hf	2227
V	1890
Nb	2468
Ta	2996
Cr	1857
Mo	2617
W	3410

/1/ Weast, R.C. ed, "Handbook of Chemistry and Physics", 58th ed,
CRC Press, Cleveland, 1978.

Há uma tendência em alterar a denominação metais refratários para metais de alta temperatura.

As propriedades especiais apresenta

das por estes metais os tornam materiais úteis nos mais diversos campos de aplicação. O Centro de Materiais Refratários (CEMAR) da Fundação de Tecnologia Industrial (FTI), Lorena, SP, conduz um programa de desenvolvimento tecnológico para estes metais, abrangendo desde a obtenção dos óxidos até o metal refinado em alto grau de pureza, e também a obtenção dos produtos finais (tais como ligas, fios, supercondutores etc.). O fluxograma mostrado na Figura II.1 dá uma idéia global dos itens que o programa abrange.

Dentro deste programa existe um particular interesse em relação ao nióbio e ao tântalo devido à abundância das reservas brasileiras e ao vasto campo de aplicação destes dois metais. Para o nióbio o CEMAR mantém hoje uma produção piloto da ordem de 20 toneladas/ano do metal refinado. O programa inclui o tópico de desenvolvimento da química analítica necessário à caracterização da matéria-prima (óxido), dos produtos intermediários (produto de redução aluminotérmica) e dos produtos finais (metais e suas ligas) e é nesse tópico que se insere o nosso trabalho. A Tabela II.2 mostra algumas propriedades dos dois metais.

Tabela II.2 - Nióbio e Tântalo: Propriedades /1,2/

	Nióbio	Tântalo
Número atômico	41	73
Peso atômico	92,91	180,95
Densidade (g/cm ³)	8,57	16,6
Estrutura cristalina	ccc	ccc
Parâmetro da rede (nm)	0,3294	0,3294
Secção de choque de nêutrons térmicos (barns)	1,1	22
Ponto de fusão (°C)	2468	2996
Ponto de ebulição (°C)	4927	6100
Emissão de íons positivo (eV)	5,5	10,0
Temperatura de transição (°K)	9,25	4,38
Calor específico a 20° (KJ/kgK)	0,27	0,14
Potencial de ionização (V)	6,77	7,3
Função de trabalho termo-iônico (eV)	4,01	4,10
Raio atômico (Å)	1,43	1,43

/1/ Weast, R.C. ed, "Handbook of Chemistry and Physics", 58th ed, CRC Press, Cleveland, 1978.

/2/ Lynch, C.T. ed, "Handbook of Materials Science", Vol. II - Metals, Compounds and Refractory materials, CRC Press, USA, 1975.

II.1) Histórico /37, 50/

Em 1801 o químico inglês Hatchett detectou no minério columbita (proveniente do estado de Connecticut, EUA) um elemento previamente desconhecido que devido à sua origem, foi denominado colúmbio. Em 1802 o sueco Ekberg descobriu na tantalita um novo elemento ao qual chamou tântalo. Estudos posteriores de inúmeros químicos não confirmaram estas descobertas e por muito tempo foi crença geral que o colúmbio de Hatchett e o tântalo de Ekberg eram o mesmo elemento químico. Essa idéia prevaleceu até 1844 quando Rose demonstrou que a columbita continha dois elementos distintos, mas de propriedades muito similares, que foram denominados nióbio e tântalo. Em 1866 Marignac provou que o colúmbio detectado de Hatchett na columbita era o mesmo elemento denominado nióbio por Rose.

A controvérsia relativamente ao nome persistiu até o ano de 1951 quando a ACS (American Chemical Society) e IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) adotaram oficialmente o nome de nióbio.

II.2) Ocorrência

O nióbio constitui cerca de $1 \times 10^{-3}\%$ em peso na crosta terrestre e o tântalo, mais raro, cerca de $2 \times 10^{-4}\%$ /50/. São encontrados sempre associados e nunca na forma livre ou como sulfetos /37/. Os compostos mais frequentemente encontrados são os metaniobatos e os metatantalatos de ferro e manganês. Compostos complexos incluem, entre outros, silicatos, titanatos, zirconatos e cátions de cálcio, urânio, ferro e terras raras. Nos minérios, nióbio e tântalo podem substituir um ao outro em dife

tes proporções e são separados em duas classes genéricas principais: Tantalitas - em que o principal elemento é o tântalo e Columbitas onde o principal elemento é o nióbio.

São conhecidos mais de 130 (cento e trinta) minérios que contêm nióbio e tântalo, mas são poucos os economicamente interessantes para exploração. Na Tabela II.3 encontram-se os principais minérios de nióbio e tântalo.

Até o início da década de 60 a principal fonte para a obtenção do nióbio era a columbita proveniente do continente africano, contudo, com o aumento da demanda as reservas mostraram-se insuficientes para atender à produção /117/. Atualmente a principal fonte de nióbio é o pirocloro, um minério complexo cuja fórmula geral é $A_2B_2O_6(O,OH,F)$ onde $A = Na, Ca, K, Mg, Fe(II), Mn(II), Sb(III), Ce, La, Dy, Er, Y, Th, Zr$ ou U e $B = Nb, Ti$ ou $Fe(III)$ /62/. Cerca de 90% da produção mundial de nióbio é proveniente das minas de pirocloro /25/, principalmente de Araxá (MG) e Catalão (Go) e Saint-Honoré (Canadá). O Brasil é detentor da maior reserva mundial de pirocloro (superiores a 90% das reservas mundiais) /25/, e o minério nacional tem um teor de Nb_2O_5 da ordem de 2,5% /26/, bastante superior aos teores máximos encontrados fora do país (de 0,2 a 0,7%).

A composição do pirocloro brasileiro também não é usual: enquanto o minério canadense tem cálcio, sódio e flúor na sua composição, o brasileiro não contém estes elementos, mas tem cerca de 15% de óxido de bário e 2% de óxido de tório. Contém ainda quantidades apreciáveis de urânio e terras raras. O teor de tântalo é baixo /62/.

A reserva brasileira de nióbio é da ordem de 10 (dez) milhões de toneladas de metal contido. Além de Brasil e Canadá existem reservas também na União Soviética, Repúbli

Tabela II.3 - Composição dos principais minérios de nióbio e tântalo /1/

Minérios	Composição
Columbita	$(\text{Fe}, \text{Mn}) (\text{Nb}, \text{Ta})_2 \text{O}_6$
Tantalita	$(\text{Fe}, \text{Mn}) (\text{Ta}, \text{Nb})_2 \text{O}_6$
Manganocolumbita	$(\text{Mn}, \text{Fe}) (\text{Nb}, \text{Ta})_2 \text{O}_6$
Manganotantalita	$(\text{Mn}, \text{Fe}) (\text{Ta}, \text{Nb})_2 \text{O}_6$
Betafita	$(\text{V}, \text{Ca}) (\text{Nb}, \text{Ta}, \text{Ti})_3 \text{O}_9 \cdot n \text{H}_2\text{O}$
Stibiocolumbita	SbNbO_4
Stibiotantalita	SbTaO_4
Bismutotantalita	$\text{Bi} (\text{Ta}, \text{Nb}) \text{O}_4$
Simpsonita	$\text{Al}_2 \text{Ta}_2 \text{O}_8$
Pirocloro	$\text{Na Ca Nb}_2 \text{O}_6 \text{F}$
Microlita	$(\text{Na}, \text{Ca})_2 \text{Ta}_2 \text{O}_6 (\text{O}, \text{OH}, \text{F})$
Fergusonita	$(\text{Y}, \text{Er}, \text{Ce}, \text{Fe}) (\text{Nb}, \text{Ta}, \text{Ti}) \text{O}_4$
Ytriotantalita	$(\text{Fe}, \text{Y}, \text{U}, \text{Ca}, \text{Mn}, \text{Ce}, \text{Th}) (\text{Nb}, \text{Ta}, \text{Zr}, \text{Sm}) \text{O}_4$
Samarskita	$(\text{Y}, \text{Er}, \text{Ce}, \text{U}, \text{Ca}, \text{Fe}, \text{Pb}, \text{Th}) (\text{Nb}, \text{Ta}, \text{Ti}, \text{Sm})_2 \text{O}_6$
Eschynita	$(\text{Ce}, \text{Ca}, \text{Fe}, \text{Th}) (\text{Ti}, \text{Nb})_2 \text{O}_6$
Euxenita	$(\text{Y}, \text{Ca}, \text{Ce}, \text{U}, \text{Th}) (\text{Nb}, \text{Ta}, \text{Ti})_2 \text{O}_6$
Policrase	$(\text{Y}, \text{Ca}, \text{Ce}, \text{U}, \text{Th}) (\text{Ti}, \text{Nb}, \text{Ta})_2 \text{O}_6$
Tapiolita	$\text{Fe}, \text{Ta}_2 \text{O}_6$

/1/ Kallmann, S., "Niobium and Tantalum", in Kolthoff and Elving eds, "Treatise on Analytical Chemistry", part II, vol.6, Interscience Publishers, NY, 1964, p. 186.

ca Popular da China, Austrália e no continente africano /25/.

Os minérios de tântalo comercialmente importantes como fonte do metal são a tantalita, a columbita e a microlita, os demais têm pouca significação econômica. O Brasil possui cerca de 40% das reservas mundiais de tântalo

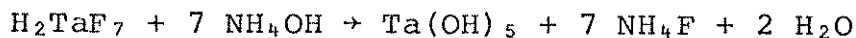
II.3) Métodos de obtenção

Até a década de 60 a principal fonte dos óxidos de nióbio e tântalo era à partir do processamento de tantalitas e columbitas, sendo o óxido de nióbio considerado como produto secundário da extração do óxido de tântalo /27/.

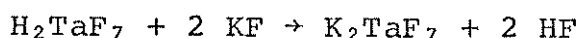
A separação de nióbio e tântalo é feita por extração líquido-líquido no sistema ácido fluorídrico/ácido sulfúrico/metil-isobutil-cetona, que é o único que permite, além da separação mútua dos dois metais, a remoção das impurezas provenientes do minério e é baseada nas diferentes solubilidades dos fluoretos de nióbio e tântalo em relação à acidez do meio: o fluoreto de tântalo é extraído na fase orgânica em baixa acidez e o do nióbio em acidez mais elevada, enquanto que os demais tendem a permanecer na fase aquosa /54, 113/.

Após a moagem o minério é digerido com ácido fluorídrico concentrado: o nióbio e o tântalo são solubilizados, enquanto a maior parte das impurezas permanecem insolúveis. A solução é separada mediante filtração e/ou decantação. A acidez do meio é ajustada com ácidos fluorídrico e sulfúrico e o tântalo é extraído em metil-isobutil-cetona, sendo em seguida reextraído em solução aquosa /54/. Esta solução contendo o tântalo (na maior parte na forma de ácido fluorotantálico - H_2TaF_7) é tratada com hidróxido de amônio para produzir o hidróxido de tântalo insolú

vel:



O precipitado é separado por filtração, lavado, seco e calcinado a óxido de tântalo. Através desta rota também pode-se obter o fluorotantalato de potássio. Este é produzido a partir da adição de fluoreto de potássio à solução aquosa do ácido fluorotantálico:



O sal é filtrado, lavado e seco.

O óxido de nióbio é obtido por uma rota semelhante: após a extração do tântalo a fase aquosa remanescente contendo nióbio e as impurezas tem sua acidez elevada para permitir que o nióbio seja extraído em metil-isobutil-cetona, os demais elementos permanecem na fase aquosa /54/. Em seguida o nióbio é reextraído em fase aquosa e precipitado na forma de hidróxido através da adição de hidróxido de amônio. O hidróxido de nióbio é filtrado, lavado, seco e calcinado a óxido.

A adição de fluoreto de potássio à solução de ácido nióbico produz o oxifluoroniobato de potássio, K_2NbOF_5 , que é solúvel em água.

Outra importante fonte para a produção do óxido de tântalo foi a partir das escórias da mineração do estanho.

A principal vantagem do processo de extração líquido-líquido para a obtenção dos óxidos de nióbio e tântalo é que ele pode ser diretamente aplicado ao processamento de vários tipos de minérios e concentrados e ainda no processamento das escórias. Desde que alguns parâmetros fundamentais como, por exem-

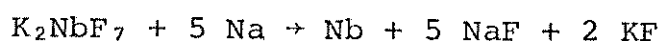
plo, a concentração de ácido e os volumes das fases nas extrações sejam adequadamente controlados, o processo apresenta boa reprodutibilidade e os produtos finais são obtidos com grau de pureza satisfatório, independentemente da relação Ta/Nb na matéria-prima /54/. Contudo esta rota não é adequada para o aproveitamento do pirocloro. Além das dificuldades devido às características próprias do minério, o teor de tântalo muito baixo não torna a extração líquido-líquido economicamente compensadora, pois neste processo o custo é prioritariamente coberto pelo óxido de tântalo.

A obtenção do óxido de nióbio através do pirocloro só foi viabilizada a partir da década de 70 pela CBMM (Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração) e desde então, este minério constitui a principal fonte deste produto /25/.

O pirocloro é concentrado até um teor de cerca de 60% de Nb_2O_5 e a partir deste concentrado é obtido o óxido com grau de pureza da ordem de 99%.

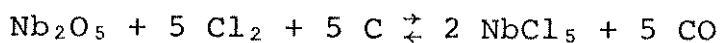
A partir do óxido de nióbio 99% são produzidos o óxido grau ótico de elevada pureza utilizado na fabricação de lentes e o óxido grau cristal utilizado na produção de monocristais de niobatos /25/.

O nióbio metálico, impuro, foi obtido pela primeira vez em 1866 por Blomstrand, através da redução do pentacloreto com hidrogênio a temperatura elevada /105/. Somente em 1905 o metal foi obtido com grau de pureza satisfatório por Van Bolton via redução com sódio do fluoroniobato /54/.



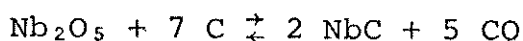
O metal também pode ser produzido a partir da redução do pentóxido ou de haletos e ainda através de eletrólise /117/.

O pentacloreto de nióbio é obtido a partir da cloração do óxido segundo a reação /104/:

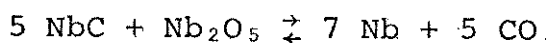


e pode ser purificado por destilação ($\text{PE}(\text{NbCl}_5) = 248^\circ\text{C}$ /121/). A redução com hidrogênio do NbCl_5 produz pó de nióbio com bom nível de pureza, mas o processo não é economicamente compensador. O pentacloreto pode ser reduzido através de metalotermia com sódio ou magnésio. O uso do sódio apresenta algumas vantagens em relação ao magnésio: devido ao menor ponto de fusão e maior pressão de vapor do sódio, a purificação do produto final é mais fácil /113/. Os custos de produção porém são elevados quando comparados com os custos da redução do óxido com alumínio /104/.

A redução carbotérmica do óxido é feita em duas etapas: inicialmente uma mistura do óxido e carvão é aquecida para produzir o carboneto de nióbio:



Em seguida, o carboneto reage com mais óxido de nióbio, a alta temperatura, sob vácuo produzindo o metal na forma de grânulos /75/:



O metal obtido apresenta teores de gases e carbono elevados. As impurezas metálicas que formam carbonetos estáveis devem ser eliminadas do óxido antes da redução /104/.

O nióbio resultante dos processos acima é obtido na forma de pó ou grânulos e necessita passar por processos de consolidação e purificação.

A compactação pode ser feita através de processos de sinterização durante os quais ocorre também redução do conteúdo das impurezas voláteis ou através de fusão a arco

ou em forno de feixe de elétrons /113/.

Quando o metal é consolidado através de fusão a arco o grau de purificação é menor do que o alcançado no processo de sinterização: embora o processo ocorra sob vácuo o metal permanece fundido por um período de tempo insuficiente para permitir a volatilização rápida das impurezas /85,46/. Se ao invés de fusão a arco for utilizado o sistema de fusão em forno de feixe de elétrons o grau de purificação é bastante elevado /46/.

Atualmente o método mais utilizado para a obtenção do nióbio metálico é através da redução de óxido com alumínio /104/. A reação produz calor suficiente para fundir o metal que pode então ser obtido na forma de barras, dispensando a etapa de consolidação.

A rota tecnológica desenvolvida pelo CEMAR-FTI consiste de duas etapas: redução aluminotérmica do óxido e refino através de fusão em forno de feixe de elétrons.

A redução pode se processar a "céu aberto" ou sob vácuo e neste caso os teores de intersticiais do produto (N, O) são mais baixos. O nióbio é obtido impuro com um teor de alumínio da ordem de 6%.

A purificação do produto de redução aluminotérmica é feita através de fusão em forno de feixe de elétrons que inicialmente era utilizado na etapa final de consolidação apenas para fundir o metal já purificado dando-lhes as características metalúrgicas adequadas. Além de combinar as etapas de consolidação e purificação num único processo, o refino por fusão em feixe de elétrons apresenta vantagens em relação ao tradicional refino por via química: como só são aplicados processos físicos, há uma diminuição no número de etapas que na via química pode ser muito grande. Não há necessidade de manipulação de reagentes agressivos, de-

correndo daí custo zero de reagentes e inexistência de poluição oriunda do processo. A energia elétrica representa 7% do custo do processamento e apenas 2,4% do custo do produto final. Por tudo isso, o custo deste processo é mais baixo /97/.

A fusão é conduzida em câmara de alto vácuo para permitir a existência do feixe e evitar a oxidação do metal. Na primeira fusão seis barras do produto de redução aluminotérmica (eletrodos) entram na câmara através de um sistema de alimentação horizontal. O feixe de um dos canhões é dirigido para o eletrodo e à medida que este vai sendo fundido o metal goteja em um cadinho de cobre com paredes refrigeradas a água contendo uma base do metal. O segundo feixe é dirigido para este cadinho e serve para manter uma piscina de metal líquido. À medida que a fusão se processa a porção já solidificada é retraída. O metal resultante da primeira fusão é obtido já na forma de lingote. Nas fusões posteriores (são necessárias três ou quatro fusões para que as especificações sejam atingidas), o sistema de alimentação é vertical: o lingote vai sendo lentamente abaixado na câmara. Os feixes o tocam em apenas um ponto cada, a fusão se processa ponto a ponto. Um esquema do processo é mostrado na Figura II.2, onde também estão indicadas as temperaturas das superfícies que estão sendo fundidas.

Durante a fusão as impurezas metálicas com pressões de vapor superiores à do nióbio são evaporadas e condensam-se nas paredes da câmara que são refrigeradas a água, enquanto aquelas com pressões de vapor inferiores à do nióbio não são refinadas. Através das curvas de pressão de vapor mostradas na Figura II.3 nota-se que no caso do refino de nióbio por feixe eletrônico apenas Ta e W não são eliminados.

A planta de feixe eletrônico instalada no CEMAR-FTI, nas condições atuais pode chegar a produzir

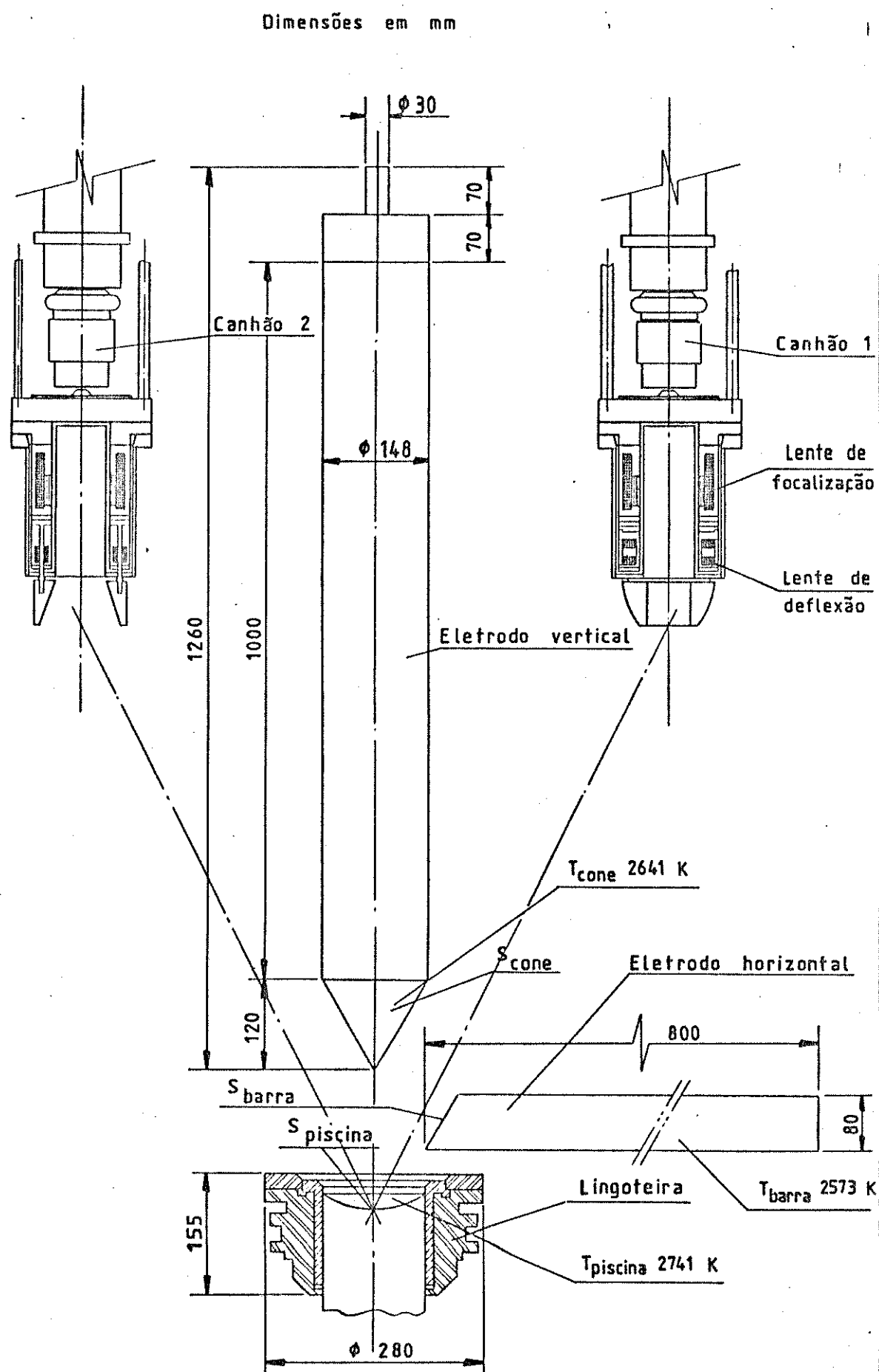


FIG. II.2 - PRINCÍPIO DE FUSÃO E REFINO POR FEIXE ELETRÔNICO

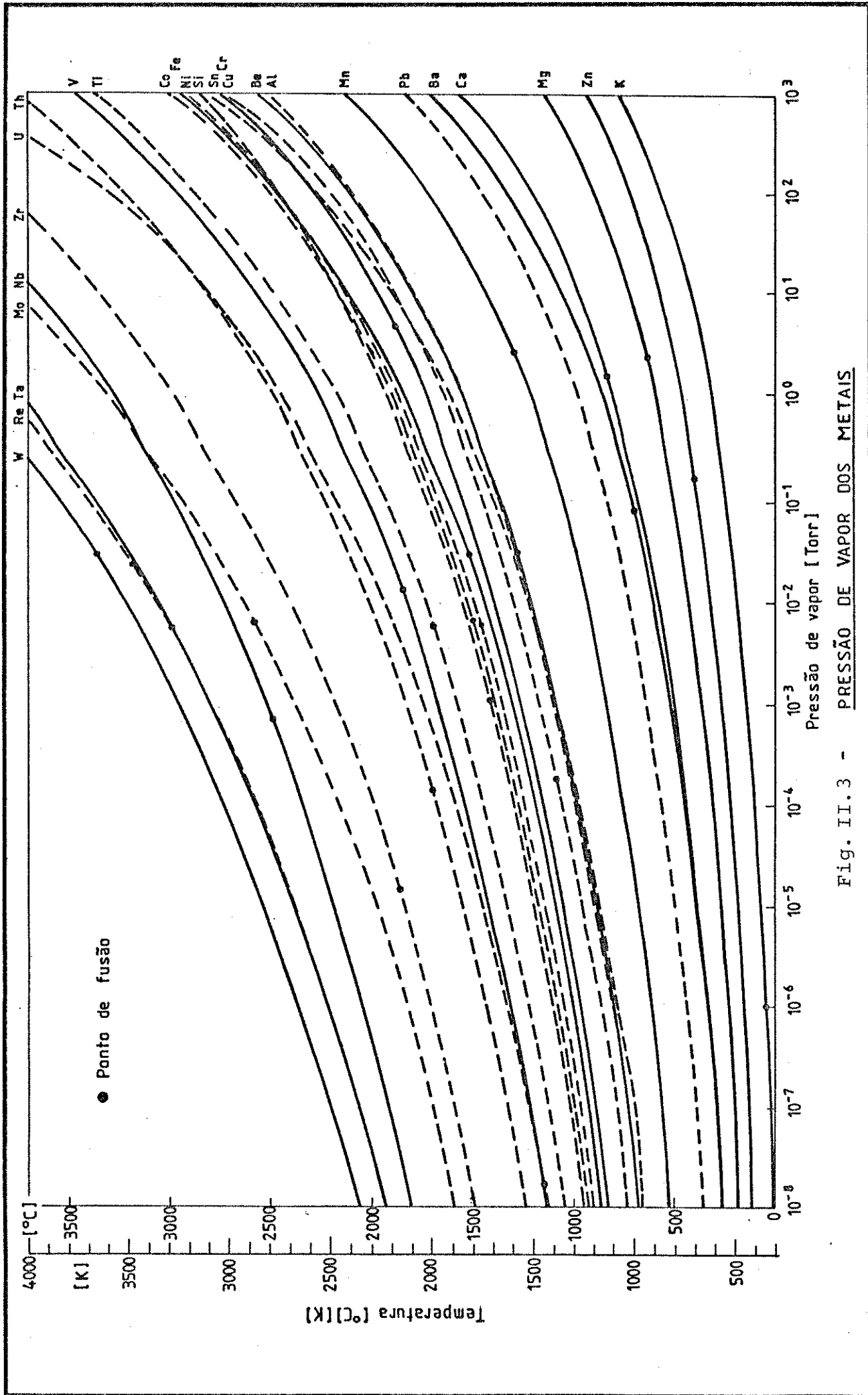


Fig. II.3 - PRESSÃO DE VAPOR DOS METAIS

40 toneladas/ano de metal refinado, a produção atual é da ordem de 20 toneladas/ano. Existe possibilidade de alteração de sua configuração e variação dos parâmetros do processo /29/.

O produto final da fusão por feixe eletrônico tem um grau de pureza da ordem de 99,8%: os teores típicos de tântalo e tungstênio são de 1700 $\mu\text{g/g}$ e 94 $\mu\text{g/g}$ respectivamente. Estes teores são compatíveis com a maior parte das aplicações do metal, mas não para aplicações nucleares devido ao alto valor da secção de choque de nêutrons térmicos do tântalo, 22 barns e do tungstênio, 19,2 barns, relativamente à do nióbio, 1,1 barns /106/. Para utilizar o nióbio nessa área os teores de tântalo e tungstênio devem ser reduzidos ao máximo, o que pode ser feito principalmente de duas maneiras: através de extração líquido-líquido ou por eletrólise em meio de sal fundido /107/.

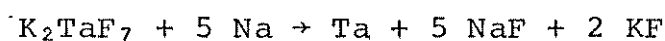
A eliminação do tântalo por extração líquido-líquido deve ser feita na etapa de beneficiamento do minério para obtenção do óxido. É viável utilizá-la quando o material de partida é a tantalita ou a columbita que possuem teores elevados de tântalo. Conforme já foi colocado, o baixo teor de tântalo do pirocloro torna esta técnica não economicamente interessante.

Neste caso o meio mais eficiente de reduzir os teores de tântalo e tungstênio é através da eletrólise em meio de sal fundido. Basicamente é aplicada uma diferença de potencial entre dois eletrodos mergulhados em uma solução eletrolítica contendo íons do metal que se quer obter. A diferença de potencial aplicada faz com que o sistema saia do equilíbrio eletroquímico que é restabelecido através das reações que ocorrem no anodo (oxidação do metal) e no catodo (redução dos íons metálicos).

A redução dos teores das impurezas depende principalmente dos potenciais de deposição relativos

das concentrações da matriz, das impurezas e das densidades parciais das correntes catódicas e anódicas. A presença de oxigênio e água, mesmo em quantidades muito pequenas reduz a eficiência da corrente e provoca um aumento da concentração de íons do metal no banho /83/. O refino por eletrólise também é eficiente para as demais impurezas podendo ocorrer um pequeno aumento dos teores de algumas delas (ferro e cromo, por exemplo) causado por contaminação dos materiais dos quais é feito o forno de eletrólise. A fusão do produto de eletrólise em forno de feixe de elétrons elimina estas impurezas. O meio mais utilizado para se proceder à eletrólise consiste de uma mistura de fluoroniobato de potássio (K_2NbF_7) e dos fluoretos de lítio, de sódio e de potássio (FLINAK). Após o refino por eletrólise os teores de tântalo e tungstênio são da ordem de $< 10 \mu g/g$ e $< 5 \mu g/g$ respectivamente /106/.

O tântalo metálico foi obtido pela primeira vez em 1903 por Van Bolton, através da redução do fluorotantalato com sódio metálico /76/:

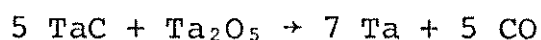


Este método é ainda hoje largamente utilizado na produção do metal que é obtido na forma de pó.

O processo de preparação do tântalo, a partir de carboneto e do óxido, foi desenvolvido por Balke em 1922 e é semelhante ao de produção do nióbio: uma mistura de óxido e carbono reage sob aquecimento produzindo o carboneto.



Em seguida o carboneto reage com mais óxido de tântalo produzindo o metal /54/.



O grau de pureza do produto depende da pureza do material de partida.

O tântalo pode ainda ser produzido através de eletrólise em sal fundido do fluorotantalato de potássio /54/.

O pó de tântalo obtido pode ser consolidado e/ou purificado pelos mesmos processos descritos para o nióbio.

A tecnologia de feixe eletrônico é a mais eficiente para o refino do metal, e apresenta as mesmas vantagens já discutidas em relação ao nióbio. No caso específico do tântalo o processo de refino só não é eficiente para o tungstênio.

II.4) Aplicações

Apesar de descoberto no início do século passado, somente a partir da preparação do nióbio e tântalo metálicos relativamente puros, por Van Bolton, no início deste século é que se iniciaram as pesquisas direcionadas para a utilização dos dois metais.

O primeiro ponto de interesse nesse sentido foi definir a viabilidade de substituição dos filamentos de carbono das lâmpadas incandescentes. O tântalo mostrou-se um material mais adequado para este fim, e foi utilizado na produção de lâmpadas até 1909 quando foi substituído pelo tungstênio /54/.

Até a década de 30 o nióbio quase não foi utilizado sendo considerado um subproduto indesejável do tântalo. Somente a partir dessa época, quando Balke, através de técnicas de metalurgia do pó, preparou as primeiras amostras de barras e chapas de nióbio é que um interesse real em aproveitar as

suas propriedades especiais transformou-o num material promissor para uso nos mais diversos campos de aplicação. Ainda assim, o fato de até a década de 60 o nióbio ser obtido como produto secundário do processamento de tantalitas-columbitas restringiu o seu uso a poucas aplicações siderúrgicas: adição em alguns aços e produção de algumas superligas. Somente em meados da década de 60, com a viabilização das extensas reservas de pirocloro para obtenção do óxido e do metal à partir deste é que toda a gama de potencialidades de nióbio pôde realmente começar a ser explorada e desenvolvida /25/.

O perfil atual do consumo mundial do nióbio e o seguinte: 87% na produção de aços, 10% na produção de superligas e 3% para aplicações especiais /25/.

Os 87% consumidos na indústria do aço, o são na forma de ferro-nióbio. Este é um ferro liga contendo 65% de nióbio utilizado para adição deste elemento em certos tipos de aços. O ferro-nióbio para esta aplicação é obtido por redução aluminotérmica direta do concentrado de pirocloro misturado ao concentrado de minério de ferro /25/.

Deste metal, 75% são utilizados na produção de aços microligados, um grupo de aços de alta resistência e baixa liga (ARBL), cujos teores de carbono e manganês estão na faixa de 1,5% e a concentração de nióbio varia de 0,01% a 0,10%. Mesmo em concentrações tão baixas, o nióbio confere a estes aços propriedades especiais no que se refere a resistência mecânica e tenacidade. O aumento de resistência mecânica é obtido pela combinação de refino de grão e endurecimento por precipitação /26/.

Os outros 12% são para obtenção de aços inoxidáveis e aços resistentes ao calor. O nióbio que possui alta afinidade pelo carbono, atua como estabilizador deste elemento em determinados tipos de aços inoxidáveis. A formação de carboneto

de nióbio previne a precipitação dos carbonetos de cromo nos contornos de grão e a formação de zonas empobrecidas em cromo, conferindo um significativo aumento da resistência a corrosão. Em alguns aços inoxidáveis o nióbio atua também como estabilizador do nitrogênio. Nos aços inoxidáveis os teores típicos são da ordem de até 1% de nióbio /26/.

As aplicações dos aços e aços inoxidáveis contendo nióbio são as mais variadas /26/.

- aços ao manganês-nióbio contendo cromo e teores restritos de enxofre são adequados para trabalhos em atmosferas de gás sulfuroso ,
- aços patináveis (aços com baixo teor de carbono contendo cobre, cromo e fósforo) altamente resistentes a corrosão atmosférica. A adição de nióbio como agente de refino de grão melhora a tenacidade,
- aços rápidos para uso em ferramentas de corte, especialmente naquelas para corte em alta velocidade,
- aços para produção de barras para concreto armado,
- aços para trilhos de ferrovias,
- aços para construção de oleodutos e gasodutos,
- aços para indústria automobilística,
- aços para construção de plataformas de exploração de petróleo etc.

As superligas, que são materiais desenvolvidos para uso em atmosferas corrosivas, altamente oxidantes e em temperaturas superiores a 650°C , são responsáveis por 10% do consumo de nióbio. Os principais constituintes das superligas são níquel, cobalto e ainda ferro e cromo. Geralmente, a adição do nióbio é feita através de ferro-nióbio de alta pureza ou quando o teor de ferro deve ser limitado, através de níquel-nióbio, mas pode também ser feita através do nióbio metálico /25, 26/.

Os critérios de pureza são mais rígidos em relação às superligas, por isso o ferro-niôbio e o níquel-niôbio utilizados não são obtidos por redução aluminotérmica direta do concentrado de pirocloro, mas por redução do óxido de niôbio grau técnico.

As superligas são usadas para aplicações especiais, como por exemplo, aeronaves e como componentes de turbinas para motores a jato.

Os 3% restantes são consumidos ou na forma de niôbio metálico ou na forma de óxidos especiais, ambos produzidos a partir do óxido grau técnico.

O niôbio metálico é utilizado no campo da supercondutividade, na fabricação de ligas de niôbio e uma pequena quantidade como metal duro (na forma de carboneto de niôbio) em ferramentas para cortes rápidos /26/.

Entre os elementos químicos, o niôbio é o que apresenta melhores propriedades supercondutoras ($T_C = 9,2$ K), mas algumas de suas ligas como NbTi 46% ($T_C = 9,8$ K) e compostos inter-metálicos como Nb₃Sn ($T_C = 18$ K), Nb₃Ge ($T_C = 24$ K) apresentam vantagens em relação ao metal puro porque mantêm suas propriedades supercondutoras na presença de campos magnéticos mais elevados. Fios multifilamentados de NbTi 46% encapsulados numa matriz de cobre (que possui efeito estabilizante) são adequados para trabalhos em campos magnéticos de média intensidade, enquanto compostos como Nb₃Ge e Nb₃Sn podem operar em campos magnéticos superiores a 10 T /46/.

Os supercondutores podem ser empregados em linhas de transmissão de corrente elétrica (praticamente sem perda de carga), na construção de magnetos usados em tomógrafos, em aceleradores lineares e pesquisas sobre geradores de potên-

cia a fusão nuclear. Também já foram testados protótipos de trens levitados em campo magnético gerado por supercondutores à base de nióbio /26/.

É previsto, nesta área, um significativo aumento da demanda nas próximas décadas.

Ligas de nióbio com tântalo, tungstênio, zircônio, titânio e vários outros elementos possuem alta resistência mecânica em temperaturas superiores a 1300°C e encontram aplicações em tecnologia de ponta, nos motores a jato de alto desempenho e foguetes /26/.

A baixa seção de choque de nêutrons térmicos, aliada à resistência à corrosão em metais líquidos (em sódio líquido, por exemplo, o nióbio não reage em temperaturas superiores a 800°C , enquanto na presença de lítio, estanho, mercúrio, chumbo ou bismuto fundidos não reage significativamente abaixo de 800°C) torna o nióbio importante na área da tecnologia nuclear. Entre outras, a liga NbZr 1% é utilizada como componente estrutural de reatores nucleares. Neste caso é preciso utilizar nióbio com teores reduzidos de tântalo e tungstênio /50/.

A resistência à corrosão contra sódio líquido ou em vapor e o coeficiente de dilatação similar ao da alumina permitem que nióbio e suas ligas sejam utilizadas na vedação do tubo de descarga das lâmpadas de sódio de alta pressão.

A partir do óxido de nióbio grau técnico são produzidos os óxidos grau ótico e grau cristal.

O óxido de nióbio grau ótico, de elevada pureza é utilizado na formulação de vidros especiais a base de fosfatos ou a base de borato de lantânio, úteis na fabricação de lentes e objetivas. A presença deste óxido causa um aumento do índice de refração sem que aumente significativamente a dispersão ótica.

ca e a densidade. Estas características permitem a confecção de lentes oftálmicas com menor peso e espessura do que as convencionais /26/.

O óxido de nióbio grau cristal, de qualidade eletrônica é utilizado na produção de monocristais de niobatos. Quando utilizado como cerâmica piezoelétrica o metaniobato de chumbo contendo óxido de neodímio melhora a estabilidade de características elétricas ao longo de uma larga faixa de temperatura. Monocristais de niobato de lítio são utilizados como filtros em televisores e em várias outras aplicações eletrônicas devido a sua elevada piezoeletricidade /26/.

Óxido de nióbio e alguns de seus compostos também encontram utilidade como catalisadores ou suportes para catalisadores em diversos tipos de reações, por exemplo, na polimerização do etileno /26/.

Em termos econômicos, quanto mais sofisticada a aplicação do metal, menor a quantidade consumida e maior o preço de mercado por kg do metal no produto final. Dessa forma, 87% consumidos em siderurgia, representam em torno de 50% em termos econômicos. Os 10% consumidos sob a forma de superligas economicamente são responsáveis por cerca de 35%. O nióbio para aplicações especiais, na forma de metal, metal ultra-puro para aplicações nucleares e óxidos especiais, embora representem apenas 3% do consumo, equivalem a cerca de 15% em termos econômicos.

O preço do nióbio metálico obtido por redução aluminotérmica e refinado por fusão em feixe de elétrons é da ordem de US\$ 70,00/kg. A demanda mundial de nióbio é da ordem de 13.000 toneladas/ano para uma capacidade de produção instalada em torno de 21.000 toneladas/ano /25/.

O interesse nas pesquisas das apli-

cações do tântalo surgiu na década de 20, quando o metal começou a ser comercialmente produzido nos Estados Unidos e se mantém crescente até os dias de hoje. Já naquela época eram conhecidas as excelentes propriedades dielétricas do filme de óxido de tântalo na retificação de corrente alternada. Atualmente, 60% da produção de tântalo metálico é consumido sob a forma de pó na fabricação de capacitores /54/.

O tântalo é um dos metais mais inertes no que se refere à corrosão: nas temperaturas inferiores a 150°C só é atacado pelo ácido fluorídrico, soluções contendo íons fluoreto, flúor e trióxido de enxofre. Aliadas à sua excelente resistência à corrosão outras propriedades tais como boa soldabilidade, alta ductibilidade, facilidade de usinagem, boa resistência a esforço mecânico e elevado coeficiente de transferência de calor, fazem do tântalo um material adequado na fabricação de equipamentos para plantas de processos químicos. Esta se constitui na segunda maior área de consumo do metal, na forma pura ou em ligas, representando 25% do total /84/. É utilizado na fabricação de trocadores de calor, serpentinas, sistemas de refrigeração, tubos, canos, válvulas, revestimento de reatores, concentradores e destiladores nas indústrias de produção dos ácidos clorídrico, sulfúrico e fosfórico, além de vários outros produtos químicos. Na produção de fármacos é muito útil porque evita a contaminação dos produtos. O alto ponto de fusão permite que seja utilizado como recipiente, na preparação e manipulação de ligas e metais fundidos e na fabricação de fornos de alta temperatura e alto vácuo para metalurgia do pó. Pode ser aplicado em implantes cirúrgicos, pois é um metal inerte e biocompatível /50, 53/.

Os demais 15% são consumidos na forma de óxido, principalmente para obtenção de metal duro (através da

formação de carboneto) para ferramentas de corte rápido. Pode ainda ser usado na fabricação de lentes especiais e encontra várias aplicações na área de catálise de reações químicas, por exemplo, uma mistura de óxido de tântalo e óxido de silício constitui excelente catalisador para a síntese de butadieno a partir do etanol / 54, 71/.

O tântalo também apresenta propriedades supercondutoras ($TC = 4,2\text{ K}$), mas o preço do metal, da ordem de US\$ 300,00/kg limita a sua aplicação nesta área.

Em termos do faturamento a produção de capacitores é responsável por 77%, o metal e suas ligas representam cerca de 19%, enquanto a utilização na forma de óxido equivale a 4% / 97/.

Exceto para determinadas aplicações nucleares em que a alta seção de choque de nêutrons térmicos não o recomenda, e na área da supercondutividade já que o nióbio apresenta maior temperatura crítica, todos os outros usos relacionados para o nióbio também se aplicam ao tântalo, portanto, o campo de utilização deste é bem mais extenso que o do nióbio.

Contudo, sendo o nióbio muito mais abundante e 4 a 5 vezes mais barato, sempre que possível é preferencialmente utilizado, sendo o tântalo reservado para aquelas aplicações para as quais o nióbio é menos eficiente.

Atualmente na produção de lentes é mais utilizado o óxido de nióbio. Parte do óxido de tântalo consumido para obtenção de metal duro também está sendo substituída pelo nióbio. Embora em termos de corrosão as propriedades do tântalo sejam bastante superiores às do nióbio, há casos em que é possível substituí-lo total ou parcialmente. Esta substituição, quando viável, é vantajosa não apenas em termos de preço, mas também na ob-

tenção de equipamentos mais leves, já que a densidade do nióbio é aproximadamente metade da densidade do tântalo /85/.

O maior obstáculo a utilização em larga escala do nióbio e tântalo é a pouca resistência a oxidação que apresentam mesmo em temperaturas relativamente baixas, da ordem de 300°C. Estes metais têm grande afinidade pelos intersticiais : nitrogênio, oxigênio e hidrogênio e sem dúvida estas são as impurezas mais críticas no que se refere a alterações desfavoráveis nas propriedades mecânicas destes materiais, propriedades que dependem do histórico do processamento (método de obtenção, tratamentos térmicos etc.) e da pureza / 46, 85/.

A presença de oxigênio pode provocar aumento da resistividade elétrica, dureza e módulo de elasticidade, e pode diminuir a elongação, redução por área e resistência à corrosão. O nitrogênio provoca efeitos semelhantes. Mesmo a resistência à corrosão em metais líquidos, como o sódio, é comprometida se houver traços de oxigênio dissolvido no metal fundido / 04/.

O hidrogênio provoca a fragilização do metal, e mesmo quando o ataque por um determinado ácido é lento, a quantidade de hidrogênio liberada pode ser suficiente para provocar este efeito /54/.

Portanto, para que certas utilidades do nióbio e tântalo possam ser exploradas é preciso trabalhar em atmosfera inerte, alto vácuo ou fazer uso de revestimentos compatíveis com o material e com o meio. O problema é particularmente crítico no que se refere a aplicações em alta temperatura: aviões, foguetes, fornos e determinados equipamentos industriais. De modo geral as ligas de nióbio e tântalo são bons substratos para deposição de revestimentos protetores / 54/.

II.5) Critérios de pureza - Especificações

Quando se propõe a utilização de um material para uma determinada aplicação é relevante a discussão das características que, para o caso em questão, o material deve possuir.

A presença de impurezas em teores muito altos pode alterar propriedades e comprometer o desempenho, enquanto a utilização de material de grau superior ao requerido, eleva desnecessariamente os custos. À medida que se passa do metal puro para metal de alta pureza e metal ultra-puro, há um substancial encarecimento do produto devido à necessidade de se recorrer a técnicas cada vez mais eficientes e sofisticadas para reduzir os teores de impurezas e evitar contaminação.

Portanto, a precisa definição dos limites máximos toleráveis de impurezas para nióbio e tântalo está condicionada ao prévio conhecimento dos efeitos de cada uma delas sobre as propriedades dos metais e de como estas propriedades influenciam seus comportamentos relativamente aos usos que se pretende.

Os efeitos dos intersticiais (hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e carbono) sobre o nióbio e o tântalo são conhecidos já há bastante tempo e sabe-se que sua presença, ainda que em teores de alguns $\mu\text{g/g}$, muitas vezes impedem a aplicação do material, pois as propriedades mecânicas são fortemente influenciadas / 29, 54, 85/.

Em relação aos traços metálicos, contudo, a lacuna a ser preenchida é ainda muito extensa. Na realidade, apenas com o recente desenvolvimento de aplicações que exigem nióbio e tântalo ultra-puros é que este tópico começou a ser pesqui-

sado mais profundamente /112/.

Por outro lado, os próprios significados dos termos "metal puro" e "metal de alta pureza" têm se modificado ao longo dos últimos anos à medida que são desenvolvidos processos de obtenção dos metais que rendem como produto final materiais com teores cada vez menores de impurezas e à medida que a nível de pesquisa fundamental e tecnologia de ponta são pesquisadas aplicações que demandam materiais cada vez mais puros.

Assim, o nióbio obtido via carbotermia que na década de 50 era denominado puro, hoje provavelmente não satisfaria sequer as especificações do nióbio grau comercial no que se refere aos teores de intersticiais e silício, por exemplo.

Conforme já foi discutido para as aplicações na área siderúrgica, adição em aços ARLB e aços inoxidáveis, os critérios de pureza que não são muito rigorosos já estão bem definidos. O mesmo se pode dizer em relação às superligas /07/.

Quando se trata da produção de ligas à base de nióbio ou tântalo para utilização em temperaturas elevadas, os critérios são um pouco mais rígidos. O metal obtido via refino em forno de feixe de elétrons atende plenamente às exigências quanto a esse aspecto, já que as impurezas metálicas presentes em maior quantidade, tungstênio e tântalo (no caso do nióbio), podem ser toleradas nos níveis em que se encontram. O mesmo se aplica às ligas resistentes à corrosão (ou aos metais) utilizadas na construção de equipamentos para plantas de processamento químico. Deve-se frisar porém, a inexistência de um estudo sistemático a respeito do efeito das impurezas metálicas no comportamento destes metais em relação à corrosão. Sabe-se, por exemplo, que a presença de ferro em teores da ordem de 70 $\mu\text{g/g}$ altera o comportamento do nióbio em meio ácido clorídrico, mas de modo geral existe pouca in-

formação na literatura a esse respeito /04/.

Também para aplicações nucleares os critérios estão bem estabelecidos /07/.

A maior dificuldade reside nas aplicações especiais destes metais e óxidos e no campo das pesquisas fundamentais.

Em relação às propriedades supercondutoras do nióbio, a presença de impurezas pode provocar um aumento ou decréscimo na temperatura de transição (TC) /17/. A Tabela II.4 mostra a influência de alguns elementos na condução de elétrons (aumento na resistividade residual, ΔQ e da temperatura de transição, ΔT).

Impurezas de natureza ferromagnética não podem ser toleradas em níveis elevados porque provocam a destruição dos pares de elétrons (pares de Cooper) responsáveis pelo fenômeno da supercondutividade /17/. Alterações no campo magnético também podem ocorrer. Este tipo de efeito aparece quando há um alinhamento dos spins das impurezas, ou devido à interações entre elas, ou causado por campo magnético externo /47/.

Os efeitos, porém, não podem ser generalizados, já que não dependem apenas da impureza e da sua concentração. Para supercondutores com alta densidade eletrônica os efeitos são menores do que os detectados nos metais de transição, e portanto, para supercondutores deste tipo (Nb_3Sn e Nb_3Al , por exemplo) pode ser utilizado um metal com teores de impurezas um pouco mais elevados que o metal necessário para supercondutores com menor densidade eletrônica. É adequado o nióbio com teor máximo de tântalo de 1500 $\mu g/g$ e com total de outras impurezas inferior a 1000 $\mu g/g$ /129/.

Na produção de capacitores eletrolí

Tabela II.4 - Influência na resistividade (ΔQ) e na temperatura de transição (ΔT) para diferentes impurezas no nióbio /1/

Elemento	ΔQ ($\mu\Omega\text{cm/at } \%$)	ΔT (K/at %)
Al	-	- 0,42
Cr	1,1	- 0,15
Ti	1,2	+ 0,06
Zr	1,0	+ 0,20
Hf	1,5	+ 0,07
V	1,1	- 0,31
Ta	0,2	- 0,10
Mo	2,6	- 0,25
W	0,9	- 0,31

/1/ Beske, H.E.; Welter, J.M.; Frerichs, G. and
 Melchers, F.G.; Fresenius Z. Anal.Chem., 309
 (1981) 269-273.

ticos, quanto mais puro o tântalo utilizado melhor a qualidade do filme de óxido: as perdas de corrente são minimizadas e os capacitores têm melhor estabilidade. Por outro lado, a presença de alguns elementos pode melhorar algumas das propriedades, então o conhecimento das características de corrente-voltagem e das perdas de corrente das estruturas de Ta-Ta₂O₅ com as diversas impurezas possibilita que através da dopagem do metal puro sejam obtidos produtos de melhor qualidade / 28, 14/.

Os óxidos utilizados na fabricação de vidros ópticos devem obedecer as critérios rigorosos: a presença de elementos que afetem significativamente as propriedades ópticas impedem a sua utilização. Também os teores dos elementos que causam coloração têm que ser minimizados. Os níveis máximos permitidos dependem da formulação de cada vidro e para cada um devem ser experimentalmente determinados, mas de modo geral são mantidos em valores extremamente baixos, assim como os níveis daqueles elementos que afetam a estabilidade do vidro relativamente a devitrificação / 58/.

Existem ainda aplicações especiais em que é necessário metal ultra-puro, isto é, com teores da ordem de pelo menos 99,99%. As quantidades envolvidas costumam ser reduzidas, pois metal desta qualidade tem sido utilizado apenas para pesquisas fundamentais, no campo da eletrônica ou da física do estado sólido / 111, 112/.

Embora de obtenção trabalhosa e difícil caracterização analítica, as exigências destas novas frentes de pesquisa é que têm impulsionado não só um desenvolvimento analítico mais refinado, mas também um aprofundamento no estudo dos efeitos dos traços metálicos nas propriedades dos metais refratários.

Não existem especificações ASTM fixando os limites máximos de impurezas toleráveis para os óxidos de nióbio e tântalo para as diversas aplicações. A Tabela II.5 mostra as composições de alguns óxidos de nióbio comercialmente disponíveis e na Tabela II.6 encontra-se a especificação do óxido utilizado como matéria-prima para a obtenção de nióbio metálico no CEMAR-FTI.

A Tabela II.7 mostra as especificações ASTM para os lingotes de nióbio metálico e a adotada para o produto final da planta de refino do CEMAR-FTI.

As especificações ASTM para lingotes de tântalo fundidos em feixe eletrônico estão na Tabela II.8.

Tabela II.5 - Composição típica de alguns óxidos de nióbio comercialmente disponíveis /1,2/

Fornecedores Elementos	Teledyne Wah-Chang Albany	Fansteel Metals.	Kennametal Metallurg. Products	Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração				Mitsui Mining & Smelting Co. Ltda		
				grau téc- nico	grau quí- mico	grau óp- tico	graus pecial.	grau de al- ta pureza	grau óp- tico	grau ordi- nário
Nb ₂ O ₅ (%)	balanço	> 99,99	99,5	98,64	99,6	99,8	99,9	> 99,0	> 99,5	> 99,0
Ta ₂ O ₅	500	<1000	700	5000	1000	200	30	< 500	<3000	<10000
Fe ₂ O ₃	500	<1000	700	5000	1000	4,5	1,5	< 20	< 20	< 100
SiO ₂	200	< 500	1000	500	500	500	22	< 50	< 500	< 500
Al ₂ O ₃								< 10	< 10	< 10
TiO ₂	200	< 100	100	400	400	400	< 10	< 10	< 10	< 10
NiO		200						< 10	< 10	< 10
SnO ₂			1000	400	400	400	< 10	< 10	< 10	< 10
Cr ₂ O ₃								< 10	< 10	< 10
MnO	100			300	300	300	300	< 10	< 10	< 10
P	200			200	200	200	< 10	< 10	< 10	< 10
PbO	100									
WO ₃	100	< 500	500	400	400	400	< 10	< 10	< 10	< 10
S				400	400	400	< 10	< 10	< 10	< 10
ZrO ₂		< 200		500	500	500	< 10	< 10	< 10	< 10
C										
CaO				500	500	500	500			
Álcali /3/										
Perda ao fogo (%)	0,5	< 1	0,05					< 0,3	< 0,3	< 0,3
Tamnépart. (μ)		1-3	2					< 1	< 1	< 1

/1/ Especificações de produto das companhias citadas

/2/ exceto quando indicada outra unidade os teores estão expressivos em μg/g

/3/ álcali refere-se aos niobatos de sódio (Na₂NbO₂ e NaNb₃O₃)

Tabela II.6 - Especificação do óxido de nióbio utilizado como matéria-prima para obtenção de nióbio metálico no CEMAR-FTI /1,2/

Elemento	Especificação	Composição típica
Nb ₂ O ₅ (%)	> 98,0	99,0
Ta	< 2500	-
Fe	< 1500	800
Si	< 1500	800
S	< 100	50
P	< 100	30
Ti	< 1000	500
C	< 500	300
Perda ao fogo (%)	< 0,5	0,1

/1/ Especificação do produto fornecido pela CBMM (Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração).

/2/ Exceto quando indicada outra unidade os teores estão expressos em µg/g.

Tabela II.7 - Especificações para lingotes de nióbio metálico /1,2/

Elemento	Nb Tipo 1 (grau reator) ($\mu\text{g/g}$)	Nb Tipo 2 (grau comercial) ($\mu\text{g/g}$)	Especificações adotadas no CEMAR-FTI ($\mu\text{g/g}$) /3/
C	100	100	50
N	100	100	50
O	150	250	150
H	10	10	10
Zr	200	200	100
Ta	1000	2000	-
Fe	50	100	30
Si	50	50	50
W	300	500	300
Ni	50	50	60
Mo	50	50	10
Hf	200	200	-
quando especificado			
B	2	-	-
Al	20	50	20
Be	50	-	-
Cr	20	-	20
Co	20	-	20
Cu			30
Mg			10
Mn			10
Pb			20
Sn			20
Ti			150

/1/ ASTM - B 391-78 a

Standard Specification for Columbium and Columbium Alloy Ingots

/2/ Teores máximos permitidos

/3/ American Society for Metals, "Metals Handbook", vol. 3, 9^a ed, 1980.

Tabela II.8 - Especificações para lingotes de tântalo metálico /1/

Elemento	Teor máximo permitido ($\mu\text{g/g}$)
C	100
O	150
N	100
H	10
Nb	500
Fe	100
Ti	100
W	300
Mo	100
Si	50
Ni	100
Ta	balanço

/1/ ASTM - B 364-77

Standard Specification for
Tantalum and Tantalum Alloy
Ingots.

CAPÍTULO III

III - CARACTERIZAÇÃO ANALÍTICA

III.1) Aspectos Gerais

Nióbio e Tântalo são encontrados sempre associados e devido ao caráter levemente ácido de seus óxidos são denominados terras-ácidas / 87 /.

O nióbio é mais reativo do que o tântalo e essa reatividade é consequência da estrutura eletrônica. O nióbio pertence à segunda linha de transição e sua configuração eletrônica é de $4d^4 5s^1$. As energias de ligação dos elétrons $4d$ e $5s$ são aproximadamente iguais, da ordem de 7 eV. Portanto, os elétrons $4d^4$ e $5s^1$ são energeticamente equivalentes e o nióbio possui 5 elétrons que podem participar de reações químicas. O tântalo pertence à terceira linha de transição e sua configuração eletrônica é $5d^3 6s^2$ e assim como o nióbio possui 5 elétrons energeticamente equivalentes. O comportamento mais inerte do tântalo é explicado pelo fato de que nas reações, um elétron passa para o orbital p ou d, e nessa passagem há perda de energia / 50 /.

Devido à contração lantanídica os raios atômicos e iônicos de nióbio e tântalo são praticamente iguais e por isso apresentam propriedades químicas muito semelhantes /75/.

Raios atômicos : $Nb = 1,45 \text{ \AA}$

$Ta = 1,47 \text{ \AA}$

Raios iônicos : $Nb^{5+} = Ta^{5+} = 0,69 \text{ \AA}$

$Nb^{4+} = 0,65 \text{ \AA}$

$Nb^{3+} = Ta^{3+} = 0,62 \text{ \AA}$

O desenvolvimento da química analítica de nióbio e tântalo ocorreu muito lentamente, e para isso dois fatores foram preponderantes / 87/: 1º) a perda de identidade química e 2º) a dificuldade em se obter soluções estáveis.

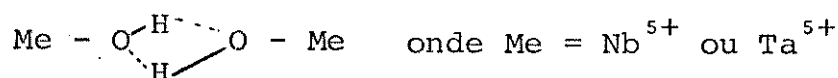
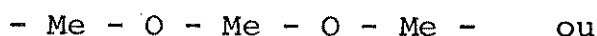
Estes fatores foram determinantes inclusive no estabelecimento definitivo da natureza elementar dos dois.

III.1.1) Perda de identidade química

Apesar de quimicamente muito similares, quando isolados o nióbio e o tântalo apresentam comportamento diferente relativamente à algumas reações / 75/. Contudo, em presença um do outro ou de íons tetra, penta e hexavalentes de metais de transição, apresentam comportamento atípico e não diferenciado. A isto chama-se perda de identidade química.

A razão é a acentuada tendência destes metais à hidrólise, com formação de partículas coloidais. Nestas ocorrem reações superficiais com formação de compostos de adsorção que provocam a coagulação ou estabilização dos colóides, acompanhada pela co-precipitação de elementos estranhos ao passo que determinadas espécies de nióbio e tântalo permanecem em solução.

Principalmente durante o processo de hidrólise ocorre formação de compostos poliméricos. Os íons individuais destas espécies são ligados ou através de pontes de hidrogênio ou coordenadamente através de uma hidroxila /50/.



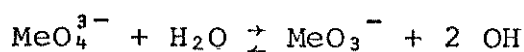
Nestas associações poliméricas os íons estranhos com valência +4, +5 e +6 podem substituir o Nb^{5+} ou Ta^{5+} , formando cadeias heteronucleares. Os átomos de oxigênio podem ser substituídos por radicais oxalatos, tartarato, citrato e outros oxiácidos. A reversão destes processos de polimerização hidrolítica é muito difícil.

A formação destes niobatos e tantalatos complexos contendo, entre outros, titânio, tungstênio e zircônio, além da perda de identidade química de nióbio e tântalo, leva à perda de identidade dos outros elementos, porque suas moléculas estão fortemente associadas às de outros constituintes de diferentes reatividades químicas / 75 /. Assim, uma mistura de nióbio e tântalo reage predominantemente como ácido nióbico ou tantálico, dependendo daquele que estiver presente em maior proporção. A presença de titânio mascara a maioria das reações de nióbio e tântalo em diferentes graus. O zircônio modifica o comportamento do titânio e consequentemente altera o efeito deste sobre os ácidos nióbico e tantálico. Estes, por sua vez, afetam os comportamentos de estanho, molibdênio e tungstênio / 08 /.

Em consequência os processos de separação de nióbio e tântalo entre si e a separação deles dos outros elementos, especialmente os de transição, são dificultados.

III.1.2) Estabilidade das soluções de nióbio e tântalo

Diferentemente da maior parte dos metais, o nióbio e o tântalo não formam compostos simples solúveis em água. Em soluções ácidas ocorre hidrólise com formação de sistemas hidrofílicos-coloidais / 50/. O precipitado tem a composição $(\text{Me}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O})_n$, (Me = Nb ou Ta). Em meio fortemente ácido é possível a existência de espécies catiônicas como MeO_2^+ e MeO_3^+ . Estas espécies também formam polímeros tais como $\text{Me}_2\text{O}_4^{2+}$, $\text{Me}(\text{OH})_4^+$ e $\text{MeO}(\text{OH})_2^+$. Em soluções neutras ou alcalinas, além destas partículas também formam-se ânions de composição $(\text{Me}_m\text{O}_n)^{(2n-5m)-}$ e MeO_3^- , estes provenientes da hidrólise de niobatos e tantalatos alcalinos.



Também pode ocorrer a formação de ânions mais complexos, tais como Me_3O_2^- , $\text{Me}_4\text{O}_{11}^{2-}$, $\text{Me}_6\text{O}_{17}^{4-}$.

Em soluções aquosas nióbio e tântalo só são estáveis na presença de elevadas concentrações de ácido fluorídrico ou de ligantes capazes de complexá-los como os íons tartrato, oxalato, citrato ou peróxido /75/.

III.1.3) Etapas que caracterizaram o desenvolvimento analítico envolvendo as terras-ácidas

O desenvolvimento da química analítica do nióbio e tântalo pode ser dividido em quatro etapas básicas.

A primeira delas foi dedicada a estabelecer de modo definitivo a natureza elementar dos dois metais. Vários químicos, entre os quais Rose e Berzelius, dirigiram sua atenção para este problema e levou mais de meio século até que Ma-

rignac, em 1866, estabeleceu as composições dos seus fluoretos complexos, K_2TaF_7 e K_2NbOF_5 /87, 08/.

A diferença de solubilidade destes fluoretos permitiu que fosse proposto o primeiro esquema de separação de nióbio e tântalo. Através de sucessivas recristalizações, foi possível separar o K_2TaF_7 , menos solúvel, e assim analisar as primeiras amostras de minérios. Uma séria desvantagem é que o método não permite a separação do titânio /08/.

Novamente foi preciso mais de meio século e o esforço de vários químicos até que Schöeller /08/, em 1937, após dezessete anos de pesquisa, propôs um esquema de separação mais adequado ainda que excessivamente trabalhoso e demorado. Este baseia-se na separação através de precipitação fracionada com tanino em meio oxalato ou tartarato, fracamente ácido ou neutro. São necessários vários ciclos sucessivos de fusão com pirossulfato de potássio, solubilização da massa fundida com oxalato ou tartarato, precipitação com tanino, filtração e calcinação /87/.

Encerrada esta segunda etapa, os esforços analíticos foram dedicados principalmente ao desenvolvimento de métodos de separação de nióbio e tântalo mais rápidos e confiáveis, e de métodos para a determinação quantitativa. Neste período, durante o qual o nióbio e o tântalo começaram a ser produzidos comercialmente, ainda que em pequena escala, é que foram dados os primeiros passos importantes para o desenvolvimento da metodologia visando a determinação de impurezas nos óxidos e metais.

A última etapa deste processo é a que teve início por volta de 1950. A partir daí, com a crescente importância industrial destes metais, o desenvolvimento analítico tomou ritmo acelerado objetivando processos de separação e determinação mais rápidos, confiáveis e precisos, tanto através de métodos

mais tradicionais quanto instrumentais.

Além deste fato, também contribuiu para este impulso o estabelecimento de processos de produção de nióbio e tântalo com teores de impurezas cada vez menores e o desenvolvimento de aplicações especiais que exigem materiais analiticamente melhor caracterizados.

III.2) Solubilização das amostras

A qualidade um resultado de análise química não depende apenas do método de determinação utilizado, mas também do processo de dissolução. Um procedimento ideal deve satisfazer as seguintes condições /123/:

- deve ser quantitativo e não deve ocorrer nenhum tipo de perda do componente;
- não deve consumir tempo excessivo;
- não deve ocorrer ataque no recipiente a fim de prevenir contaminação;
- o consumo de reagentes deve ser minimizado a fim de evitar a introdução de grandes quantidades de substâncias, principalmente quando a amostra é destinada à determinação de traços ou componentes minoritários. Caso seja necessário o uso de grandes quantidades de reagentes, estes devem ser facilmente removíveis ou não provocar interferências na determinação posterior do componente.

Os processos de solubilização para as amostras de nióbio e tântalo podem basicamente ser divididos em: solubilização via fusão e solubilização com ácidos.

III.2.1) Fusão

Os processos de fusão são bastante enérgicos e empregados para materiais de difícil solubilização. A decomposição de sólidos através de fusão envolve mudanças na estrutura da substância. Durante o processo são formadas fases sólidas vítreas de composições diferentes da original e ocorrem reações heterogêneas entre os sólidos e a massa fundida. Como a etapa de resfriamento ocorre rapidamente não há tempo para que sejam formadas fases cristalinas. A massa vítrea solidificada é solubilizada com muito mais facilidade /115/.

A fusão é o método mais tradicional de abertura de amostras de Nb_2O_5 e Ta_2O_5 , e ainda hoje bastante utilizado. Para as amostras metálicas, contudo, são hoje raramente empregados, pois para isso o metal deve ser previamente oxidado. Amostras metálicas na forma de pó podem ser diretamente aquecidas a 800°C para produzir Nb_2O_5 e Ta_2O_5 . Amostras maiores devem ser reduzidas a pedaços menores e então hidrogenadas para que se tornem quebradiças. São então trituradas e o pó obtido é submetido à oxidação /34/.

Os processos de fusão são classificados em alcalinos e ácidos, de acordo com a natureza do fundente utilizado /115/.

Fusões alcalinas são as que utilizam como fluxo, carbonatos, hidróxidos ou peróxidos. Um dos mais antigos agentes de fusão é o Na_2CO_3 (PF - 850°C). O dióxido de carbono é deslocado produzindo ortoníobato ou ortotantalato de sódio (Na_3MeO_4 , Me = Nb ou Ta), que hidrolisam quando tratados com água. A reação do Ta_2O_5 é mais lenta. A fusão com K_2CO_3 ocorre em temperatura ligeiramente mais elevada (980°C) /121/, e os produtos forma-

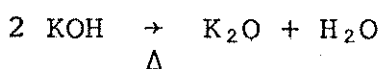
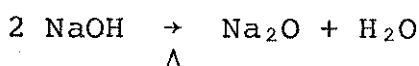
dos hexaniobato ou hexatantalato de potássio ($K_8Me_6O_{19} \cdot 16H_2O$, $Me = Nb$ ou Ta) e metaniobato de potássio ($KMeO_3$, $Me = Nb$ ou Ta), são solúveis em água /75/.

A mistura equimolar de Na_2CO_3 e K_2CO_3 (PF - $500^\circ C$) não é um fundente adequado, pois produz uma mistura de espécies solúveis e insolúveis em água.

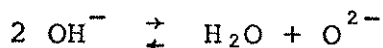
Essas fusões são normalmente conduzidas em cadinho de platina, que no entanto é atacado pelo óxido de sódio produzido pela decomposição térmica do Na_2CO_3 /115/.

A fusão com carbonato é uma fusão alcalina de natureza oxidante, especialmente quando ocorre em presença de oxigênio /115/. Para acelerar a fusão do Ta_2O_5 pode-se utilizar uma mistura equimolar de K_2CO_3 e KNO_3 , que tem maior poder de oxidação. A fusão deve ser conduzida a uma temperatura de $750^\circ C$, e o tratamento da massa fundida com ácido sulfúrico concentrado e solução 20% (p/v) de ácido tartárico produz uma solução límpida. Se a temperatura de fusão ultrapassar a estabelecida ou se durante o tratamento com os ácidos sulfúrico e tartárico o aquecimento for muito prolongado, ocorre hidrólise /100/.

Os hidróxidos alcalinos ($NaOH$, PF - $328^\circ C$ e KOH , PF - $360^\circ C$) são agentes de fusão mais eficientes para Nb_2O_5 e Ta_2O_5 , e os produtos formados são os mesmos das fusões com carbonato. O fluxo deve ser previamente fundido para evitar que, durante a fusão das amostras, o material espirre devido à perda de água.



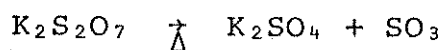
A prévia desidratação dos hidróxidos não é completa devido ao equilíbrio /115/.



Exceto para fusões conduzidas em atmosfera de nitrogênio, a platina não é o material mais adequado para fusões com hidróxidos. É mais conveniente utilizar zircônio, ouro, prata ou ainda níquel /123/.

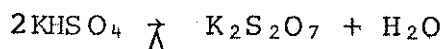
O mais enérgico agente de fusão alcalina é o peróxido de sódio (PF - 495°C) devido ao grande poder de oxidação quando fundido. É menos utilizado para Nb_2O_5 e Ta_2O_5 /123/.

O método de fusão mais adequado para Nb_2O_5 e Ta_2O_5 é a decomposição com pirossulfato de potássio, um agente de fusão ácido, oxidante /50/. Durante a fusão o pirossulfato libera SO_3 que é o componente ativo da mistura. O pirossulfato é convertido ao sulfato alcalino inativo /115/.



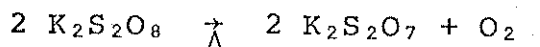
A temperatura de fusão não deve ser elevada além do necessário, e o cadinho deve ser coberto para evitar a perda do SO_3 /123/.

O bissulfato de potássio, KHSO_4 , também pode ser utilizado como fluxo porque sob aquecimento produz o pirossulfato /123/.



Devido à formação de água a massa fundida espirra, podendo ocorrer perda do material. Além disso, durante a fusão do KHSO_4 há formação de espuma. Por esses motivos, é aconselhável fazer uma fusão prévia do fluxo, até que não haja mais a formação de espuma. O $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ obtido deve ser triturado e normalmente utilizado. Outra maneira de produzir o $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ é através do perssulfato de potás-

sio /123/.

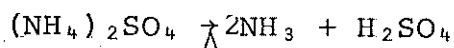
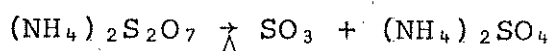


Nesta reação não ocorre formação de espuma.

O sal de sódio não é muito utilizado por dois motivos: perde o SO_3 com muita facilidade e como possui menor ponto de fusão, nem sempre a decomposição da amostra é completa /115/.

Para fusões com pirossulfato os recipientes de quartzo são os mais adequados.

Embora menos efetivo o pirossulfato de amônio também pode ser utilizado para o Nb_2O_5 , com a vantagem adicional de que, efetuada a fusão, o subproduto; $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, é decomposto por aquecimento /115/.



O ácido sulfúrico nascente, produzido pela decomposição térmica do sal é altamente reativo.

A abertura das amostras via fusão apresenta alguns inconvenientes. O principal é a necessidade de usar um grande excesso de fluxo relativamente à amostra. A maior parte dos compostos utilizados deixa como produtos uma grande quantidade de sais neutros que podem interferir nas determinações posteriores. As impurezas introduzidas não permitem que, na maioria das vezes, sejam determinados traços e componentes minoritários. Geralmente ocorre ataque do recipiente contaminado a amostra /115, 123/.

Para as amostras metálicas o maior número de etapas de manipulação aumenta as probabilidades de contaminação.

Para evitar a hidrólise e obter so-

luções estáveis a massa de fusão deve ser tratada com solução de determinados ácidos carboxílicos ou seus sais de amônio. O ácido tartárico e o tartarato de amônio são excelentes agentes solubilizantes para compostos do tipo $(Me_2O_5 \cdot xH_2O)$, $(Me = Nb \text{ ou } Ta)$ e massas de fusão obtidas com pirossulfato como fluxo. A solubilização ocorre com a formação de complexos com o íon tartarato, $[MeO(C_4H_4O_6)_5]^-$ e $[MeO(C_4H_4O_6)_3]^{3-}$.

O tratamento da massa de fusão do óxido com ácido oxálico ou oxalato de amônio produz oxalatos complexos do tipo $[MeO(C_2O_4)_2]^-$ e $[MeO_2(C_2O)_4]^-$ /50/.

III.2.2) Ataque ácido

A decomposição com HF foi introduzida por Smith em 1883 para atacar amostras de minérios /115/.

O HF é um ácido fraco, e sua ação como solvente destes metais depende das suas propriedades complexantes, já que os fluoretos complexos de nióbio e tântalo são os compostos mais estáveis destes metais em solução /50/.

Como o ataque pelo HF isoladamente é muito lento, ele é utilizado em conjunção com um agente oxidante, HNO_3 , $HClO_4$, H_2SO_4 ou H_2O_2 . A mistura HF/ HNO_3 é a mais eficiente.

A dissolução neste meio produz ácidos fluorídricos complexos cujas composições dependem da concentração de HF. Quando este está em excesso forma-se o ácido fluoronióbico, H_2NbF_7 , ou fluorotantálico, H_2TaF_7 , que se converte no íon MeF_6^{2-} ($Me = Nb \text{ ou } Ta$) à medida que o excesso de HF diminui. Em concentrações muito baixas de ácido, ocorre hidrólise de fluoretos, produzindo oxifluoretos de composição $MeOF_5^{2-}$, $MeOF_4^-$, $MeOF_6^{3-}$ e $MeO_2F_5^{4-}$ / 75, 50/.

Os óxidos, Nb_2O_5 e Ta_2O_5 , também são solúveis na mistura HF/HNO_3 . O Nb_2O_5 dissolve rapidamente, mas a dissolução do Ta_2O_5 é bastante lenta. Para solubilizá-los mais eficientemente a abertura da amostra pode ser feita sob pressão, em sistema fechado, utilizando-se uma cápsula de PTFE (que resiste ao ataque pelo ácido fluorídrico) envolta numa camisa metálica eletricamente aquecida.

Os outros ácidos não são eficientes em promover a dissolução das amostras.

Existem alguns procedimentos recomendados para contornar o uso do ácido fluorídrico na abertura ou para eliminar os íons fluoreto das soluções das amostras.

A eliminação do íon fluoreto pode ser feita pela adição de ácido sulfúrico à amostra e aquecimento até o desprendimento de fumos de SO_3 , mas ocorre hidrólise do metal base. Para evitar a hidrólise quando a amostra é levada a fumos com ácido sulfúrico, recomenda-se a digestão do resíduo com solução de oxalato de amônio para complexar o metal na forma de $[\text{MeO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^-$ (Me = Nb ou Ta), que é solúvel, porém este procedimento não é eficiente em reverter o processo de hidrólise /87/.

A abertura das amostras, sob a forma de óxidos, pode ser feita aquecendo-os, finamente pulverizados, com uma mistura de ácido sulfúrico concentrado e sulfato de amônio em partes iguais. Nessas condições são formados sulfatos complexos do tipo $[\text{MeO}(\text{SO}_4)_2]^-$ e $[\text{MeO}(\text{SO}_4)_3]^{3-}$ /3,50/. O processo é bastante lento e nem sempre se consegue soluções límpidas, sem sinais de hidrólise.

Outro procedimento recomendado é a abertura da amostra com HF/HNO_3 seguida pela digestão lenta da amostra com ácido fosfórico, até a obtenção de uma pasta branca que de-

ve ser levada a fumos. Após o resfriamento a solubilização é feita com solução 1 M de ácido tartárico que é utilizado para complexar o metal base e mantê-lo em solução. Contudo, este procedimento também não previne a hidrólise.

O procedimento que se mostra mais eficiente na prevenção da hidrólise é o uso de uma mistura de ácido sulfúrico concentrado e sulfato de amônio. A amostra é solubilizada em HF/HNO_3 e levada a fumos com H_2SO_4 . Quando o precipitado branco resultante da hidrólise começa a se formar é adicionado o sulfato de amônio e a amostra é digerida até a obtenção de uma solução límpida /62/. Também neste caso as soluções obtidas não são muito estáveis.

Portanto, tanto para as amostras metálicas quanto para os óxidos, a dissolução em meio HF/HNO_3 é o procedimento mais recomendado /50/.

III.3) Separação da matriz e impurezas metálicas a nível de traços

Quando se trata da análise de impurezas em um metal, é preciso ter em mente o nível de concentração em que estas se encontram: a alta concentração da matriz relativamente aos traços pode provocar efeitos que variam em função da metodologia utilizada. Um deles, comum a quase todas as técnicas analíticas é o aumento do limite de detecção.

A preparação de padrões contendo os elementos da matriz não é uma prática possível quando o objetivo é caracterizar amostras puras, porque não são disponíveis materiais que possam ser empregados para equiparar a matriz, ou não o são em quantidades suficientes. Assim, para se determinar os teores de

impurezas metálicas em metais de grau de pureza elevado, raramente pode ser contornada a etapa de separação da matriz.

Eliminada a matriz os procedimentos para calibração tornam-se muito mais fáceis, porque podem ser feitos através de soluções padrão dos traços. Outro ponto importante é que a eliminação da matriz permite um maior número de opções no que se refere à metodologia que pode ser aplicada na determinação dos traços /116/.

Quando as impurezas estão em níveis de traços, geralmente não são observadas reações de precipitação, pois as concentrações não são suficientes para que sejam alcançados os produtos de solubilidade, mas podem exibir um comportamento diferente do que apresentam quando em concentrações mais elevadas. Processos de adsorção dos traços pelas espécies presentes em quantidades maiores ou pelas paredes dos recipientes podem causar erros significativos na quantificação, ou mesmo impossibilitar a detecção. Reações de hidrólise ou formação de espécies coloidais também devem ser prevenidas. Comportamentos químicos diferenciados dos traços também podem ser causados pelo simples efeito da concentração nas velocidades de reação e condições de equilíbrio /119,86/.

O nióbio e o tântalo são matrizes de trabalho particularmente difíceis no que se refere à separação de impurezas metálicas a nível de traços. As próprias características de instabilidade de suas soluções e a insolubilidade da maior parte de suas espécies contribuem para isto, pois são aspectos que restringem os meios que podem ser empregados.

Um processo de separação, idealmente, deve satisfazer as seguintes condições /116/:

- apresentar um valor elevado de coeficiente de distribuição,
- o equilíbrio deve ser rapidamente atingido,

- interface bem definida na qual não devem ocorrer reações secundárias e
- o valor do branco deve ser baixo.

III.3.1) Separação por precipitação

A precipitação da matriz é um método muito pouco utilizado para separá-la dos traços, porque geralmente ocorre co-precipitação, ao menos parcial /116/.

Particularmente para soluções contendo quantidades apreciáveis de nióbio e tântalo, a co-precipitação e a formação de espécies coloidais com acentuadas propriedades de adsorção é um fator limitante, conforme já foi discutido nos itens III.1.1 e III.1.2.

Embora os procedimentos descritos para separação da matriz de nióbio e tântalo por precipitação sejam geralmente empregados não para separação dos traços, mas de impurezas em níveis de concentração mais elevados, e especialmente para a análise de minérios e concentrados, existem alguns métodos para a determinação de traços nos quais a eliminação da matriz é efetuada por essa rota.

A determinação de sódio, por exemplo, pode ser feita por fotometria de chama no filtrado obtido da hidrólise da amostra com H_2SO_4 e SO_2 /62/.

Impurezas de Cd, Bi, Sb, Sn e Pb podem ser separadas da matriz de nióbio e tântalo por precipitação com H_2S na presença de ácido tartárico /49,50/.

Traços de zircônio podem ser separados da matriz de nióbio por precipitação com KOH utilizando $Fe(OH)_3$ como coletor /49/.

Contudo, pelas razões discutidas, os procedimentos de separação da matriz e traços via precipitação da matriz não são recomendados.

III.3.2) Separação por cromatografia de troca iônica

Esses processos são empregados tanto na separação matriz-traços, quanto no fracionamento de misturas de traços. Quando se trata da separação da matriz podem ser subdivididos em: processos baseados na retenção da matriz e processos em que os traços são retidos.

São extremamente vantajosos quando o objetivo é a retenção dos traços, porque nesse caso pode-se empregar uma coluna pequena e com baixa capacidade de retenção para um volume de amostra proporcionalmente grande. A posterior eluição dos elementos retidos com um pequeno volume de solução eluente permite a concentração dos traços. Quanto à eficiência da separação, nesse caso é preciso considerar que, para um dado traço, o coeficiente de distribuição entre a solução e a resina, pode diminuir sensivelmente na presença de grandes quantidades de outros elementos.

Embora a separação via retenção da matriz seja bastante empregada, apresenta algumas desvantagens, pois são necessárias colunas maiores e de grande capacidade. A posterior eluição dos traços em volumes maiores dificulta a detecção, de forma que é preciso uma etapa adicional de concentração /116/. Geralmente isto é feito por evaporação ou extração líquido-líquido, mas o maior número de etapas de manipulação aumenta as probabilidades de contaminação.

Os processos mais tradicionais de separação do nióbio e tântalo por cromatografia de troca iônica são

baseados no fato destes metais, em solução, existirem na forma de complexos com coeficientes de distribuição e fatores de estabilidade distintos. Emprega-se, às vezes, meio clorídrico, e com maior frequência meio fluorídrico ou fluorídrico-clorídrico /22,09,40,23/.

Em meio clorídrico aquoso, os cloro-complexos de nióbio e tântalo hidrolisam de forma diferente, em função da concentração do ácido. Para altas concentrações de ácido clorídrico, os cloro-complexos são fortemente retidos; para concentrações intermediárias essa retenção diminui, e volta a aumentar com a redução da concentração do ácido, quando são retidos como espécies hidrolisadas.

Devido à baixa solubilidade dos cloro-complexos, a separação em meio clorídrico só é adequada para pequenas quantidades de nióbio e tântalo, não servindo portanto para isolar matriz e traços /62, 65/.

Em meio fluorídrico puro, nióbio e tântalo são fortemente adsorvidos, juntamente com titânio, tungstênio, molibdênio e zircônio; enquanto ferro, cobalto, cobre, manganês, níquel e cromo são adsorvidos fracamente ou não o são. A separação neste meio é empregada para análises de ligas e aços ao nióbio /45, 62, 40/.

Para separar elementos com tendência à polimerização e à hidrólise, o meio fluorídrico-clorídrico é bastante adequado. Como o ácido fluorídrico é um ácido fraco, a concentração de fluoreto é controlada pela concentração de H^+ , e a retenção dos complexos é função da concentração de cloreto.

A separação de nióbio e tântalo dos demais elementos é eficiente para aqueles cujos clorofluorocomplexos possuem diferentes características de adsorção /62/

Existem variações, como o método que emprega o meio ácido fluorídrico/ácido bórico. A adição de ácido bórico às soluções de ácido fluorídrico reduz a concentração do íon fluoreto permitindo controlar a formação dos fluoretos com plexos dos metais, de modo a favorecer a separação /02/.

Existem ainda processos que combinam troca iônica e extração com solventes: uma coluna de troca iônica, antes da eluição, é saturada com o agente de extração. A eluição permite a separação de determinados traços /116/.

Uma coluna com resina Amberlite XAD-2 impregnada com TBP e eluída com uma solução 10M em H_2SO_4 e 2M em HF permite separar vários traços da matriz de nióbio e tântalo: Cr, Co, Cu, Fe, Hf, Ir, K, Mn, Mo, Na, Zn, Zr /24/.

Cerca de 24 impurezas podem ser separadas da matriz através de eluição com HF 20M em uma coluna de Amberlite XAD-2 saturada com solução de diantipirilmetano em 1,2 - dicloroetano: Ag, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hf, Ir, K, La, Mn, Mo, Na, Ni, Sc, Se, Sn, Pa, V, W, Y, Zn e Zr /21/.

III.3.3) Separação por extração líquido-líquido

Os procedimentos de extração líquido-líquido são baseados na distribuição de uma substância dissolvida entre duas fases líquidas, imiscíveis /59/.

É uma metodologia extremamente versátil e adequada tanto para efetuar a remoção da matriz quanto para remover um determinado traço ou grupo de traços.

É possível extrair os traços quando a matriz não reage com o agente de extração, mas se o objetivo é a análise de vários traços, a extração da matriz pode ser mais

conveniente, e neste caso, o agente de extração deve ser suficientemente seletivo para que os traços permaneçam quantitativamente retidos na fase aquosa.

Na extração dos traços o sistema mais utilizado é o de quelatos, mas para extração da matriz a solubilidade moderada dos quelatos na fase orgânica é uma limitação. A extração da matriz geralmente é efetivada através da formação de compostos moleculares ou compostos de associação iônica /126/.

Extração líquido-líquido é um método largamente utilizado na separação de nióbio e tântalo das impurezas.

Várias delas podem ser separadas pela extração, em clorofórmio, de seus dietilditioicarbamatos. A extração em pH 6 a 6,5 permite a separação de Ag, Au, Bi, Cd, Co, Cu, Fe, In, Mn, Ni, Pb, Sb, Tl e Zn. Em pH 3, Mo pode ser extraído. A dissolução da amostra de nióbio ou tântalo em HF/HNO₃ e a complexação com ácido tartárico, permite que o pH seja elevado a 9 e que sejam extraídos, com dietilditioicarbamato, Cd, Ni, Pb e Zn. Nas mesmas condições, In pode ser separado da matriz de nióbio/49,50,52/.

A extração com ditizona permite a separação de Cd, In e Pb em pH 9, em meio de ácido tartárico /52/.

Vários métodos espectrofotométricos para determinação de impurezas em nióbio e tântalo utilizam extração líquido-líquido para separar e/ou concentrar a espécie colorida. Esses métodos são discutidos no item III.4.

A extração da matriz de nióbio pode ser feita em meio de ácido clorídrico 11M, empregando como solvente acetato de amila. As impurezas de Al, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, In, Mn, P, Pb, Se, Sr, Th, V e Zn ficam retidas na fase aquosa/50/

A extração com TBP em benzeno, em meio ácido sulfúrico 10M é eficiente para separar o nióbio das seguintes impurezas: Al, Ba, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Sb e Ti / 49, 125/.

A extração do tântalo em ciclohexanona em meio 0,4M KF e 1,2M H₂SO₄ permite a separação quantitativa de um grupo de 25 elementos: Al, As, Ba, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, In, Mn, Nb, Ni, Pb, Sb, Se, Sr, Th, Ti, TL, V, W e Zr/50/.

Tântalo também pode ser extraído (cerca de 94%) em metil-isobutil cetona (MIBK) em meio HF 0,2M e H₂SO₄ 3M, ou numa mistura MIBK-TBP (% extraída > 98%), e assim ser separado de Al, Mn, Ti e Sn /50, 49/.

O diantipirilmetano (DAM) e seus derivados substituídos são excelentes agentes de extração para nióbio e tântalo, em meio de ácido fluorídrico /94/. O solvente pode ser clorofórmio ou 1,2-dicloroetano. A extração com DAM em meio HF 20M permite a separação da matriz de Ag, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hf, Ir, K, La, Mn, Mo, Na, Ni, Sc, Se, Sn, Pa, V, W, Y, Zn e Zr / 21/.

III.3.4) Outros métodos de separação

Existem alguns métodos de separação da matriz específicos para determinados elementos.

Traços de cobalto podem ser separados da matriz de nióbio ou tântalo (acima de 90%), através de eletrodeposição num catodo de mercúrio, e recuperados por destilação a vácuo do mercúrio. A matriz permanece quantitativamente em solução /116/.

A diferença na volatilidade dos

fluoretos metálicos também possibilita a separação da matriz. Impurezas de Al, Ca, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb e Sn podem ser separadas de nióbio ou tântalo através da destilação de seus fluoretos, que são mais voláteis (NbF_5 , PE = 229°C ; TaF_5 , PE = 229.5°C / 59).

III.4) Determinação de impurezas metálicas em nióbio e tântalo

Uma técnica analítica ideal para a determinação de impurezas a nível de traços deve, entre outros, combinar os seguintes fatores /89/.

- ser multielementar;
- possuir altas sensibilidade, precisão e exatidão;
- ser sujeita ao mínimo de interferências e
- possuir custo acessível.

Não existe, porém, uma técnica ideal que conjugue todos os fatores: todas elas apresentam vantagens e desvantagens que devem ser consideradas individualmente na hora da escolha.

Os métodos mais tradicionais de determinação de impurezas metálicas em nióbio e tântalo são os espectrofotométricos e espectrográficos /49,50 /.

Vários são os reagentes que podem ser empregados na determinação espectrofotométrica do cobre em nióbio e tântalo.

No método proposto por Hastings e colaboradores a amostra foi solubilizada em HF/HNO_3 . O excesso de fluoreto foi eliminado através da complexação com ácido bórico, e ácido tartárico foi adicionado para manter o metal base em solução.

O cobre foi complexado com DDTC e extraído em clorofórmio ou tetracloreto de carbono em pH 9. Permiteu determinar teores da ordem de 1600 $\mu\text{g/g}$ /55/.

O método proposto por Penner permitiu determinar teores bem inferiores, da ordem de 5 $\mu\text{g/g}$. O reagente empregado foi β -cuproin (2,9-dimetil 4,7-difenil 1,10-fenantro-lina). Em soluções contendo os ácidos tartárico e ascórbico, em pH 5.5, o complexo de cobre foi extraído em álcool n-amílico /93/.

A determinação também foi feita através do complexo de cobre com tiocianato e piridina, extraído em clorofórmio. Para manter nióbio e tântalo em solução nos valores de pH necessários, foram empregados ácido cítrico ou tartárico. Foi possível determinar concentrações da ordem de 30 $\mu\text{g/g}$ em amostras de 0,1g /50/.

A determinação espectrofotométrica do manganês em nióbio e tântalo foi feita através da oxidação do Mn(II) a permanganato. A solubilização da amostra foi feita em HF, e o excesso de ácido removido por evaporação. O agente de oxidação foi o persulfato de amônio na presença de nitrato de prata. Permiteu determinar teores da ordem de 20 $\mu\text{g/g}$ /49/.

Em outro procedimento o Mn foi complexado com DDTC e extraído com clorofórmio. A oxidação a permanganato para a determinação espectrofotométrica foi feita com período de potássio em meio nítrico /50/.

A determinação do titânio em matriz de tântalo foi feita através do ácido pertitânico, formado pela reação entre este elemento e peróxido de hidrogênio em meio sulfúrico. As amostras metálicas foram oxidadas e então fundidas com pirossulfato de potássio. A massa de fusão foi solubilizada com

oxalato de amônio e diluída, sendo então adicionado peróxido de hidrogênio 30% e ácido sulfúrico. A curva de calibração foi construída na presença da matriz /55/.

Hidroquinona também permitiu a determinação de titânio em nióbio. O meio empregado foi o sulfúrico /49/.

Em meio de ácido oxálico, na presença de ácido ascórbico, o complexo de titânio com ácido cromotrópico também foi útil para a determinação deste elemento em nióbio /49/.

O diantipirilmetano também foi um reagente adequado à determinação espectrofotométrica do titânio nas matrizes de nióbio e tântalo, em meio ácido clorídrico /124,98,60/.

A determinação de molibdênio e tungstênio foi feita com tiocianato de potássio. A redução do Mo (VI) foi feita com tiouréia e o complexo foi extraído em n-butanol ou isobutanol. O efeito da matriz de nióbio e tântalo foi eliminado através da adição de fluoreto de amônio /50/.

A determinação de tungstênio foi feita de forma semelhante, mas para reduzir o W(VI) foi utilizado $TiCl_3$ /50/.

O ditiol (tolueno 3,4-ditiol) também foi empregado na determinação de molibdênio e tungstênio. O complexo de molibdênio, reduzido através da adição de cloridrato de hidroxilamina foi extraído em tetracloreto de carbono ou acetato de amila. O tungstênio retido na fase aquosa foi reduzido pelo $Ti_2(SO_4)_3$ e então complexado com ditiol. O complexo foi extraído em tetracloreto de carbono / 51, 57, 61/.

O ditiol foi o reagente empregado

para as determinações dos dois elementos no método definido pela ASTM /06 /.

Após a separação da matriz através da extração do complexo do molibdênio com DDTC, em pH3, a determinação deste elemento pode ser feita através do complexo com o nitrofenilfluorona /50/.

Nas determinações espectrofotométricas efetivadas na presença da matriz, ocorre um maior número de interferências, pois na sua maioria os agentes complexantes não são suficientemente seletivos. A presença do íon fluoreto muitas vezes é impeditiva da análise, devido à estabilidade dos complexos deste íon com vários metais.

A separação da matriz não apenas permite eliminar interferências e obter limites de detecção inferiores, mas também amplia as possibilidades que podem ser empregadas, já que, isolado o elemento, um maior número de reagentes pode ser empregado.

Os métodos espectrográficos apresentam como vantagem a capacidade de determinar vários elementos simultaneamente. Muitas vezes, a determinação pode ser feita diretamente na amostra após um tratamento preliminar, o que reduz significativamente o tempo dispendido na análise.

Como desvantagem temos o fato de que os padrões devem ser preparados a partir de materiais altamente puros, nem sempre disponíveis ou existentes. Além disso, para alguns elementos, a sensibilidade é baixa na presença da matriz de nióbio e tântalo, pois estes possuem espectros complicados que dificultam a detecção das impurezas cujas linhas de emissão são fracas. Para contornar este problema 2 métodos podem ser empregados:

a destilação fracionada das impurezas e do metal base e a evaporação das impurezas. Outra forma de eliminar o problema é proceder à separação das impurezas e do metal base /50/.

Brooks determinou várias impurezas em matriz de nióbio, entre elas Mo, Ti, W e Zr. A amostra foi fundida com $K_2S_2O_7$ e a pastilha triturada. Os padrões foram preparados de forma semelhante através da adição de óxidos puros dos elementos a óxido de nióbio de alta pureza. Para impurezas de Mo, Ti e W a determinação cobriu faixas de concentração a partir de $100\mu\text{g/g}$. Zircônio foi determinado na faixa de 40 a $100\mu\text{g/g}$ / 19 /.

Fornwalt e Healy determinaram Co, Mo, Sn, Ti e Zr em matriz de nióbio para teores a partir de $50\mu\text{g/g}$. Manganês foi determinado a partir de $10\mu\text{g/g}$ / 48 /.

Balenko e Lifshits obtiveram limites de detecção inferiores, da ordem de $1\mu\text{g/g}$ para Co, $10\mu\text{g/g}$ para Mn e Ti e $5\mu\text{g/g}$ para Sn / 11/.

Titânio também foi determinado por Baskin e colaboradores em concentrações a partir de $30\mu\text{g/g}$ / 15/.

Kuznetsova e Krauz, através de métodos químico-espectrográficos conseguiram determinar Cu e Mn na faixa de décimos de $\mu\text{g/g}$. Cobalto e Ti foram determinados em faixas de concentração a partir de $20\mu\text{g/g}$ / 49/.

Existem alguns procedimentos para a determinação de alguns traços através de métodos polarográficos.

Bismuto, Cd, Cu, Pb e Sn foram separados da matriz através de precipitação com H_2S . Após a separação dos demais, Cu foi determinado polarograficamente, assim como o estanho. Os limites de detecção alcançados ficaram em torno de $100\mu\text{g/g}$ / 49/.

Titânio também foi determinado por esta técnica, em matriz de nióbio e tântalo, sem separação do metal base /63/.

A voltametria de varredura anódica de pulso diferencial também foi empregada para a determinação de cobre. O limite de detecção foi 10ng/g. A determinação foi conduzida em meio ácido oxálico e não foi observada interferência da matriz de nióbio, mas alguns elementos, entre os quais Mo e Ti provocaram efeitos interferentes /56/.

Atualmente, a espectrofotometria de absorção atômica é a técnica mais utilizada na análise de traços. É uma técnica adequada à determinação de mais de 50 elementos com níveis de precisão de 5 a 10% para teores a partir de 10µg/g. A sensibilidade varia muito, de acordo com o elemento sob análise, mas pode ser melhorada através de pré-concentração ou do emprego de outras técnicas, como geração de hidreto ou absorção atômica com atomização eletrotérmica, quando aplicáveis. A qualidade do resultado depende não apenas dos padrões utilizados, mas também do analista em manter os valores de branco em níveis suficientemente baixos.

É sujeita a poucas interferências espectrais, mas sofre uma série de outros efeitos: interferências químicas, de ionização, de matriz e absorção de fundo/ 99, 78 /.

No caso de metais refratários, não é aconselhável a determinação na presença da matriz, pois esta causa severas interferências que, na maior parte, são eliminadas ou reduzidas mediante a separação.

Cobre foi determinado em nióbio , por absorção atômica de chama, após dissolução eletrolítica. Não

foi detectada interferência de matriz e foi atingido um limite de detecção de $2,5\mu\text{g/g}$ /79/.

Em nióbio e tântalo o teor de Cu foi determinado após a extração do complexo de Cu com 8-hidroxiquinolina, a partir de meio fluorídrico, em acetato de etila, em pH 4.5. Para determinar Cu em nióbio na faixa de 1 a $10\mu\text{g/g}$ foram utilizados 10g de amostra /67/.

Molibdênio também foi determinado por absorção atômica de chama, na faixa de 60 a $600\mu\text{g/g}$. O complexo de Mo com 8-hidroxiqui nolina foi extraído a partir de um meio contendo fluoreto e EDTA, em pH 4.5. O solvente empregado foi n-butanol / 68/.

Cobalto foi determinado numa faixa de 5 a $500\mu\text{g/g}$. O Co foi extraído juntamente com o zinco através de um complexo com tiocianato e diantipirilmetano em clorofórmio, em pH 3.25. O Co e o Zn complexados são re-extraídos para a fase aquosá com amônia. Após uma etapa de tratamento químico a determinação é conduzida nas condições padrão para cada elemento / 33/.

Nas análises por absorção atômica empregando forno de grafite, a sensibilidade é superior, mas a presença da matriz não pode ser tolerada pois ocorre formação de carboneto do metal quando este reage com o grafite do tubo. Desde que a matriz seja separada, esta técnica é adequada e pode ser empregada para caracterizar analiticamente nióbio e tântalo.

Embora a espectrometria de fluores cência de raio-x seja mais empregada para determinar constituintes majoritários e minoritários, é uma técnica útil também na determinação de traços. Apresenta como vantagem a capacidade multielementar.

Para matrizes refratárias a separação prévia é necessária, e os limites de detecção geralmente, ficam em torno de $10\mu\text{g/g}$ / 91/.

A determinação de Zr em matriz de tântalo foi feita por esta técnica após a extração da matriz em metil isobutil cetona e pré-concentração do zircônio. Foi alcançado o limite de detecção de $2\mu\text{g/g}$ / 69/.

Zircônio, Mo, W e Hf foram determinados nas matrizes de nióbio e tântalo após extração do metal base pelo DAM em 1,2-dicloroetano. Os elementos foram coletados em papel de troca aniônica e determinados. Os limites de detecção ficaram em torno de décimos de $\mu\text{g/g}$ para os 4 elementos. Os resultados mostraram boa concordância com os obtidos por técnicas de ativação / 69/.

A espectrometria de massa com fonte de faísca é uma técnica adequada à análise de quase todos os elementos a níveis de ppb, semi-quantitativamente, mas os resultados são muito dependentes da disponibilidade de padrões adequados. As interferências espectrais são raras, mas quando ocorrem muito severas / 101, 17/.

Já foram conduzidos estudos que comprovaram que esta é uma técnica extremamente útil na caracterização de nióbio de alta pureza / 17/.

A espectrometria de massa com emissão de íon secundário, em alguns casos permite que sejam atingidos limites de detecção inferiores aos obtidos com espectrometria de massa com fonte de faísca / 64/.

A técnica já foi aplicada na determinação de 40 elementos em tântalo. Existem problemas para efeti-

var a calibração pois não existem padrões apropriados. Mesmo assim já foi estabelecido que esta é uma rota conveniente para caracterizar amostras de tântalo de alta pureza /90/.

Também para a matriz de nióbio a técnica é adequada, mas o nióbio, devido à baixa secção de choque de neutrons térmicos, constitui uma matriz ideal para análise por ativação /90/.

As técnicas de ativação são justamente as mais recomendadas para determinação de traços em metais refratários. Dentre elas, a mais comum e importante é a ativação de neutrons que possui as seguintes características desejáveis: alta sensibilidade, é multielementar, exatidão e precisão favorecidas pela possibilidade de irradiar simultaneamente as amostras e padrões. A principal vantagem sobre as outras técnicas é que ela é livre de branco, mesmo quando são envolvidos processos radioquímicos de separação. Uma vez que os valores de branco afetam o limite de detecção, e neste caso são eliminados, as técnicas de ativação oferecem a possibilidade de obtenção de resultados exatos e precisos mesmo para teores extremamente baixos. As principais desvantagens que as tornam proibitivas para uso rotineiro são: necessidade de manipulação de material radioativo, condições de irradiação não disponíveis e consequente custo de análise muito elevado /72/.

A análise por ativação pode ser feita instrumentalmente, quando a contagem é feita diretamente na amostra após a irradiação; ou radioquimicamente, quando antes da contagem os elementos são separados em grupos ou individualmente.

O nióbio é uma matriz conveniente para a ativação de neutrons. A determinação instrumental é reco-

mendada para Ta e W, que são fortemente ativados e geralmente são as impurezas presentes em maior concentração. Para determinar as outras impurezas é preciso separar a matriz /90,22/.

Faix e colaboradores desenvolveram um esquema de separação da matriz baseado em cromatografia de troca iônica em resina Dowex 1, em meio fluorídrico, e que permitiu a determinação de Co, Cr e Fe com limites de detecção extremamente baixos (4pg/g para Co) /38,39/.

Outros esquemas de separação foram desenvolvidos, através de cromatografia nos meios nítrico-fluorídrico-metanol ou a extração da matriz em meio fluorídrico com DAM /40,21/.

Estes esquemas tornaram-se básicos para a separação da matriz para determinação das impurezas por ativação.

Um esquema de separação em 2 etapas permitiu para Na, Mn e Cu obter limites de detecção menores que 1ng/g /42/.

Alumínio, Co, Cu, Mg, Mo, Rb, Se, Ti e V foram determinados após a separação do nióbio em meio HF/HNO₃ (resina Dowex 1), com limites de detecção inferiores a 60ng/g /41/.

Também por ativação de neutrons com separação radioquímica foram determinados 26 elementos em nióbio (Ag, Au, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Hf, Ir, K, Mn, Mo, Na, Ni, Pd, Pt, Rb, Sc, Se, Ta, Th, Sn, W, Zn e Zr). A separação foi feita por cromatografia de troca iônica em meio fluorídrico, e por extração com DAM em 1,2-dicloroetano também em meio fluorídrico /22/.

Caletka e Krivan separaram 32 elementos de nióbio (Te, W, Sb, Mg, Au, Hf, Zr, Th, Mo, Re, Sn, Se, ,

Cr, V, Ga, Na, R, Rb, Cs, Eu, Ag, Cd, Co, Cu, La, Mn, Ni, Zn e Y) aplicando processos de cromatografia em resinas aniônica e catiônica, em meio fluorídrico. As impurezas foram separadas em 5 grupos e então submetidas à contagem /23/.

Vinte e quatro elementos (Ag, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hf, Ir, K, La, Mo, Na, Ni, Se, Sc, Sn, Pa, V, W, Y, Zn e Zr) foram determinados em nióbio, após a remoção da matriz através de extração líquido-líquido com diantipirilmetano em 1,2 - dicloroetano em meio fluorídrico /21/.

A análise por ativação instrumental não é adequada para determinar impurezas em tântalo devido a alta atividade da matriz. Os processos de separação radioquímica também tornam-se mais complicados pois exigem precauções especiais.

Para a análise de tântalo, a análise por ativação de prótons é mais conveniente pois vários elementos podem ser determinados instrumentalmente com alta sensibilidade /72/.

A determinação de impurezas como Mo, Ti e Zr foi feita através desta técnica e foram obtidos limites de detecção da ordem de décimos de $\mu\text{g/g}$ /73/.

Konstantinov e colaboradores determinaram traços de Ca, Cr, Cu, Fe, Mo, Nb, Ti, V e W em tântalo, através de ativação de prótons empregando para separar a matriz, cromatografia de troca iônica em meio fluorídrico /70/.

O emprego desta técnica para determinar impurezas em nióbio não é muito recomendado, pois a matriz também é ativada pela irradiação com prótons /72/.

Mesmo assim, a técnica já foi empregada com sucesso, e exceto para Ta e W os limites de detecção fo

ram da ordem de décimos de $\mu\text{g/g}$ /74,13/.

Com a aplicação de técnicas de separação, um maior número de elementos pode ser determinado com limites de detecção inferiores.

Faix e Krivan determinaram Cd, Cr, Cu, Ni e Zn em nióbio. O processo de separação da matriz foi cromatografia de troca iônica em meio fluorídrico /43/.

Outras técnicas de ativação são empregadas esporadicamente.

Titânio já foi determinado nos óxidos de nióbio e tântalo através de ativação de fótons. O limite de detecção em Ta_2O_5 foi de $30\mu\text{g/g}$ e em Nb_2O_5 foi de $130\mu\text{g/g}$. Este limite foi maior para a determinação em nióbio devido ao fundo causado pela atividade dos nuclídeos da matriz /01/.

III.5) Definição da metodologia

O nosso objetivo foi definir uma rota para caracterizar nióbio e tântalo metálicos, que pudesse ser aplicada a nível de rotina, utilizando as técnicas disponíveis nos laboratórios do CEMAR-FTI: absorção e emissão atômicas.

Embora esteja estabelecido que estas técnicas não permitem a determinação das impurezas diretamente, na presença da matriz, não há um estudo sistemático que mostre esses efeitos.

Por isso, a primeira etapa do nosso trabalho consistiu em fazer esse levantamento.

Dos estudos de efeitos das matri-
zes, ficou clara a necessidade da separação.

Os poucos métodos que empregam ab

sorção atômica de chama para determinar elementos nessas matrizes são muito específicos, isto é, no final do processo analítico permitem que apenas 1 ou 2 elementos sejam quantificados, o que também não era conveniente.

Optamos então, por definir um caminho mais abrangente, de modo que o processo de separação permitisse que um grupo de elementos fosse determinado.

A separação da matriz por extração líquido-líquido com diantipirilmetano, segundo o proposto por Caletka e Krivan /21/, apresentava várias vantagens:

- permitia que mais de 20 elementos fossem separados da matriz concomitantemente;
- as impurezas eram retidas na fase aquosa, que poderia ser analisada por absorção e emissão atômicas diretamente;
- permitia que a separação fosse efetivada diretamente a partir da solução obtida da dissolução da amostra;
- todo o processo era conduzido em meio ácido fluorídrico, que é o meio mais conveniente para trabalhar com estes metais.

Levantamos então as curvas de extração das matrizes e das impurezas em função da concentração de ácido fluorídrico.

Verificada a eficiência do método, foram definidas as condições de determinação das impurezas pelas técnicas propostas.

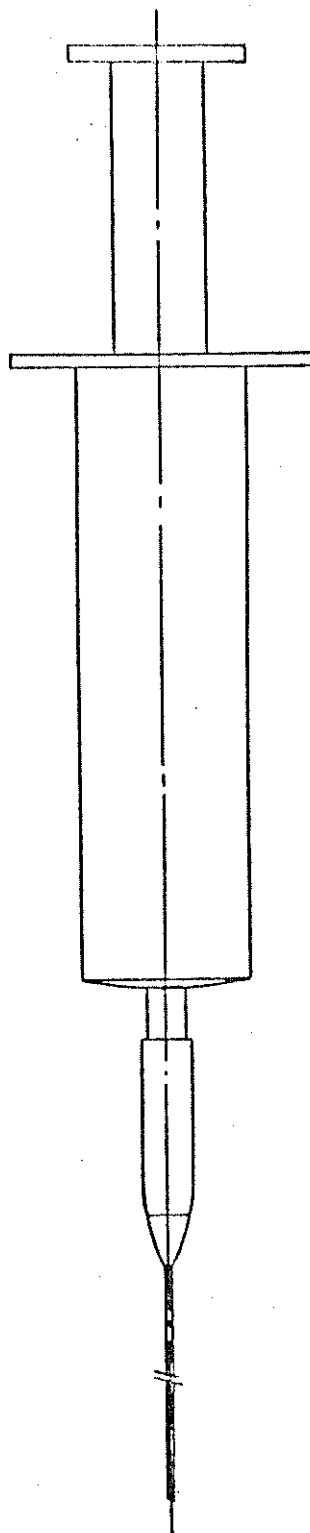
A última etapa consistiu em analisar amostras reais a fim de testar a aplicabilidade do método.

CAPÍTULO IV

IV - PARTE EXPERIMENTAL

IV.1) Considerações Gerais

Para as etapas do trabalho que envolvam o uso de HF foi utilizado material de polietileno, teflon ou platina. Para limpeza das amostras foram utilizados ácidos e solventes P.A. sem nenhum tratamento prévio, assim como o HF, HNO_3 e HCO_2H utilizados na dissolução das amostras e na preparação das soluções. Em todas as etapas foi utilizada água destilada e deionizada. O solvente 1,2-dicloroetano empregado foi previamente destilado. As extrações foram realizadas em seringas de polietileno com 20 ml de capacidade, acopladas a ponteiros descartáveis de micropipetas, conforme mostrado na Figura V.1 (Eppendorf). Após o uso, além dos procedimentos usuais de lavagem, os conjuntos de extração (seringas mais ponteiros) foram lavados com solução de HF para assegurar a completa remoção de quaisquer resíduos que pudessem contaminar as extrações seguintes.



FIGIV.1 - SERINGA DE POLIETILENO DE 20 ml COM
CAPILAR DE PTFE PARA EXTRAÇÃO EM
MEIO CONTENDO HF

IV.1.1) Equipamentos utilizados

- Balança Mettler HK 60 (10^{-5} g);
- Deionizador de água Permution;
- Destilador automático de água FANEM - modelo 724;
- Aparelho de ultra som para limpeza Thornton-Inpec Eletrônica, modelo GA-240;
- Estufa de secagem FANEM - modelo 320-SE;
- Banho-maria Quimis
- Secador de cabelos Walita 1000
- Micropipetas Eppendorf capacidades 10 μ l, 20 μ l e 50 μ l;
- Micropipeta regulável Eppendorf - modelo 4710 (cap. 100 a 1000 μ l);
- Espectrofotômetro de absorção atômica Perkin-Elmer - modelo 4000, duplo feixe, equipado com corretor de fundo de lâmpada de deutério.

IV.2) Preparações das soluções

IV.2.1) Preparação dos padrões de Al, Co, Cu, Mn, Mo, Na, Sn e Ti

Os padrões nas concentrações desejadas foram diluídos a partir de soluções 1000 μ g/ml dos elementos.

Estas soluções foram preparadas a partir de ampolas Merck, segundo as instruções do fabricante e estocadas em frascos de polietileno.

IV.2.2) Preparação dos padrões de W

Os padrões foram diluídos a partir

de uma solução 10000 $\mu\text{gW/ml}$ preparado a partir de WO_3 P.A. (Merck).

O WO_3 foi solubilizado em cadinho de platina, com NH_4OH purificado por destilação isotérmica.

IV.2.3) Preparação dos padrões de Zr

Os padrões foram diluídos a partir de uma solução 10000 $\mu\text{gZr/ml}$ preparada a partir de ZrO_2 (99,5%).

O ZrO_2 foi solubilizado com HF em cadinho de platina. Após resfriada e diluída foi calculada a concentração da solução em HF.

IV.2.4) Preparação dos padrões de Nb

As soluções foram preparadas a partir de nióbio altamente puro (99,9%), obtido via eletrólise em sal fundido (Instituto Max-Planck-Alemanha).

O nióbio foi cortado em pedaços e estes foram submetidos a uma limpeza para eliminação das contaminações superficiais. Essa limpeza consistiu em submeter os pedaços de metal a lavagens sucessivas, com o auxílio de cuba de ultra som na seguinte sequência: água, acetona, metil-isobutil-cetona, acetona, mistura ácida, 3 (três) vezes água e 2 (duas) vezes acetona. Para Nb a mistura ácida foi $\text{HF}:\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}$ na proporção de 2:2:1. Após a limpeza as amostras foram secas em corrente de ar quente e estocadas em frascos de vidro fechados até o momento da dissolução /96/.

A dissolução do nióbio metálico foi feita em cadinho de platina, em chapa de aquecimento, com H_2O , HF e HNO_3 . A adição de HNO_3 foi feita aos poucos e uma nova porção só era adicionada após cessar a reação provocada pela adição da porção anterior, para que o volume de HNO_3 consumido fosse o mínimo possí-

vel.

Após a dissolução do metal foi adicionado ácido fórmico aos poucos. Após cada adição a solução foi aquecida até que fossem eliminados os produtos de decomposição do HNO_3 , o que foi comprovado pela liberação vigorosa de NO_2 da solução. O ácido fórmico foi adicionado até que após uma nova adição não ocorreu mais liberação de NO_2 .

A adição de um volume total de ácido fórmico igual ao volume de HNO_3 gasto na dissolução é eficiente em eliminar todos os resíduos de HNO_3 /21/.

A solução foi evaporada até a obtenção de um precipitado branco, resultado da hidrólise do nióbio. Este precipitado foi solubilizado com uma quantidade medida e suficiente de HF 48%. A solução foi resfriada e diluída com água.

A partir da quantidade de HF empregada na dissolução do Nb hidrolizado a concentração de HF na solução foi calculada.

IV.2.5) Preparação dos padrões de Ta

O tântalo (Leybold Heraeus) para a preparação dos padrões foi submetido ao mesmo tratamento que o nióbio, mas na limpeza da amostra a mistura ácida foi substituída por $\text{HF}:\text{H}_2\text{SO}_4:\text{HNO}_3$ (2:5:2) /96/.

A solução foi preparada de maneira análoga à solução de nióbio.

IV.2.6) Preparação da solução de Diantipirilmetano (DAM)

Foi utilizado DAM marca Aldrich previamente recristalizado em 1,2-dicloroetano-éter. O rendimento da

recristalização foi cerca de 90%.

A solução 0,2 M de DAM foi preparada pela dissolução, sob aquecimento de 8,12 g do reagente em 1,2-dicloroetano. Após resfriada a solução foi diluída com o solvente a 100 ml. Soluções de DAM mais concentradas tendem a cristalizar.

Existem referências de que o DAM sofre um lento processo de decomposição quando exposto à luz, recomendando que seja adicionado ácido ascórbico à solução como estabilizante /60/.

Para evitar o efeito de decomposição e também o emprego de estabilizantes, a solução do reagente foi preparada imediatamente antes do uso e o frasco vedado à exposição da luz. Dessa forma não foram observadas alterações na solução de DAM.

IV.3) Efeito da matriz de nióbio ou tântalo na determinação das impurezas metálicas

Foram preparadas soluções dos elementos na presença de diferentes concentrações da matriz de nióbio ou tântalo. Em todos os casos a concentração de HF foi mantida constante em 2 M.

Os efeitos das matrizes foram determinados através das medidas de absorbância (para Co, Cu, Mn, Mo, Sn e Ti) ou emissão (para Na) em relação ao sinal obtido para a mesma concentração do elemento em HF 2M e na ausência de matriz.

IV.3.1) Efeito da matriz na determinação de cobaltoIV.3.1.1) Efeito da matriz de nióbio

Tabela IV.1 - Preparação das soluções de Co na presença de diferentes concentrações da matriz de nióbio em HF 2 M

Vol. SE Co (ml)	C Co ($\mu\text{g/ml}$)	Vol. SE Nb (ml)	C Nb ($\mu\text{g/ml}$)	Vol. HF adic. (ml)	M _{HF}
0	0	0	0	1,80	2,00
		0,30	960	1,80	2,06
		0,90	2881	1,60	1,97
		1,60	5122	1,50	2,02
1,00	0,20	0	0	1,80	2,00
		0,30	960	1,80	2,06
		0,90	2881	1,60	1,97
		1,60	5122	1,50	2,02
2,00	0,40	0	0	1,80	2,00
		0,30	960	1,80	2,06
		0,90	2881	1,60	1,97
		1,60	5122	1,50	2,02
3,00	0,60	0	0	1,80	2,00
		0,30	960	1,80	2,06
		0,90	2881	1,60	1,97
		1,60	5122	1,50	2,02
4,00	0,80	0	0	1,80	2,00
		0,30	960	1,80	2,06
		0,90	2881	1,60	1,97
		1,60	5122	1,50	2,02

SE Co: 5 $\mu\text{g/ml}$ SE Nb: 80039 $\mu\text{g/ml}$; 5,57 M em HF

HF: d- 1,155 g/ml; T: 0,48

Volume das soluções: 25 ml

IV.3.1.2) Efeito da matriz de tântalo

Tabela IV.2 - Preparação das soluções de Co na presença de diferentes concentrações da matriz de tântalo em HF 2 M.

Vol. SE Co (ml)	C Co ($\mu\text{g/ml}$)	Vol. SE Ta (ml)	C Ta ($\mu\text{g/ml}$)	Vol. HF adic (ml)	M _{HF}
0	0	0	0	2,20	1,99
		0,60	1027	2,10	2,01
		1,80	3080	1,90	2,04
		2,90	4963	1,60	1,97
1,00	0,40	0	0	2,20	1,99
		0,60	1027	2,10	2,01
		1,80	3080	1,90	2,04
		2,90	4963	1,60	1,97
2,00	0,80	0	0	2,20	1,99
		0,60	1027	2,10	2,01
		1,80	3080	1,90	2,04
		2,90	4963	1,60	1,97

SE Co: 10 $\mu\text{g/ml}$

HF: d-1,13 g/ml; T: 0,40

SE Ta: 42784 $\mu\text{g/ml}$; 4,52 M em HF

Volume das soluções: 25 ml

IV.3.2) Efeito da matriz na determinação do cobreIV.3.2.1) Efeito da matriz de nióbio

Tabela IV.3 - Preparação das soluções de cobre na presença de diferentes concentrações da matriz de nióbio em HF 2 M.

Vol. SE Cu (ml)	C Cu ($\mu\text{g/ml}$)	Vol. SE Nb (ml)	C Nb ($\mu\text{g/ml}$)	Vol. HF adic. (ml)	M _{HF}
0	0	0	0	1,80	2,00
		0,30	966	1,70	1,98
		0,90	2898	1,60	2,02
		1,60	5153	1,40	2,00
1,00	0,20	0	0	1,80	2,00
		0,30	966	1,70	1,98
		0,90	2898	1,60	2,02
		1,60	5153	1,40	2,00
2,00	0,40	0	0	1,80	2,00
		0,30	966	1,70	1,98
		0,90	2898	1,60	2,02
		1,60	5153	1,40	2,00
3,00	0,60	0	0	1,80	2,00
		0,30	966	1,70	1,98
		0,90	2898	1,60	2,02
		1,60	5153	1,40	2,00
4,00	0,80	0	0	1,80	2,00
		0,30	966	1,70	1,98
		0,90	2898	1,60	2,02
		1,60	5153	1,40	2,00

SE Cu : 5 $\mu\text{g/ml}$ HF : d-1,155 g/ml ; T : 0,48SE Nb : 80511 $\mu\text{g/ml}$; 6,96 M em HF Volume das soluções : 25 ml

IV.3.2.2) Efeito da matriz de tântalo

As soluções de cobre na presença de diferentes concentrações da matriz de tântalo foram preparadas de forma semelhante às soluções de cobalto em matriz de tântalo, conforme a Tabela IV.2. Ao invés da SE 10 $\mu\text{gCo/ml}$ foi empregada uma solução 10 $\mu\text{gCu/ml}$.

IV.3.3) Efeito da matriz na determinação do manganês

IV.3.3.1) Efeito da matriz de nióbio

Soluções de manganês na presença de diferentes concentrações da matriz de nióbio foram preparadas da mesma forma que as soluções de cobre em matriz de nióbio da Tabela IV.3, exceto que não foi preparada a série de soluções com concentração 0,80 $\mu\text{gMn/ml}$. A solução estoque 5 $\mu\text{gCu/ml}$ foi substituída pela solução 5 $\mu\text{gMn/ml}$.

IV.3.3.2) Efeito da matriz de tântalo

As soluções de manganês na presença de diferentes concentrações da matriz de tântalo foram preparadas segundo a Tabela IV.2. Ao invés da SE 10 $\mu\text{gCo/ml}$ foi empregada uma solução 10 $\mu\text{gMn/ml}$.

IV.3.4) Efeito da matriz na determinação de molibdênioIV.3.4.1) Efeito da matriz de nióbio

Tabela IV.4 - Preparação das soluções de Mo na presença de diferentes concentrações da matriz de nióbio em HF 2 M.

Vol. SE Mo (ml)	C Mo ($\mu\text{g/ml}$)	Vol. SE Nb (ml)	C Nb ($\mu\text{g/ml}$)	Vol. HF adic. (ml)	M HF
0	0	0	0	1,80	2,00
		0,30	960	1,80	2,06
		0,90	2881	1,60	1,97
		1,60	5122	1,50	2,02
1,00	4,00	0	0	1,80	2,00
		0,30	960	1,80	2,06
		0,90	2881	1,60	1,97
		1,60	5122	1,50	2,02
2,00	8,00	0	0	1,80	2,00
		0,30	960	1,80	2,06
		0,90	2881	1,60	1,97
		1,60	5122	1,50	2,02
3,00	12,00	0	0	1,80	2,00
		0,30	960	1,80	2,06
		0,90	2881	1,60	1,97
		1,60	5122	1,50	2,02
4,00	16,00	0	0	1,80	2,00
		0,30	960	1,80	2,06
		0,90	2881	1,60	1,97
		1,60	5122	1,50	2,02

SE Mo : 100 $\mu\text{g/ml}$ HF : d-1,155 g/ml; T: 0,48SE Nb : 80039 $\mu\text{g/ml}$; 5,57 M em HF Vol. das soluções : 25 ml

IV.3.4.2) Efeito da matriz de tântalo

Tabela IV.5 - Preparação das soluções de Mo na presença de diferentes concentrações da matriz de tântalo em HF 2 M

Vol. SE Mo (ml)	C Mo ($\mu\text{g/ml}$)	Vol. SE Ta (ml)	C Ta ($\mu\text{g/ml}$)	Vol. HF adic (ml)	M_{HF}
0	0	0	0	2,20	1,99
		0,60	1027	2,10	2,01
		1,80	3080	1,90	2,04
		2,90	4963	1,60	1,97
1,00	4,00	0	0	2,20	1,99
		0,60	1027	2,10	2,01
		1,80	3080	1,90	2,04
		2,90	4963	1,60	1,97
2,00	8,00	0	0	2,20	1,99
		0,60	1027	2,10	2,01
		1,80	3080	1,90	2,04
		2,90	4963	1,60	1,97

SE Mo: 100 $\mu\text{g/ml}$

HF: d-1,13 g/ml; T: 0,40

SE Ta: 42784 $\mu\text{g/ml}$; 4,52 M em HF

Volume das soluções: 25 ml

IV.3.5) Efeito da matriz na determinação do sódioIV.3.5.1) Efeito da matriz de nióbio

Tabela IV.6 - Preparação das soluções de Na na presença de diferentes concentrações da matriz de nióbio em HF 2 M.

Vol. SE Na (ml)	C Na ($\mu\text{g/ml}$)	Vol. SE Nb (ml)	C Nb ($\mu\text{g/ml}$)	Vol. HF adic. (ml)	M _{HF}
0	0	0	0	2,20	1,99
		0,30	939	2,10	1,97
		1,00	3131	1,90	1,97
		1,60	5010	1,80	2,04
1,00	0,20	0	0	2,20	1,99
		0,30	939	2,10	1,97
		1,00	3131	1,90	1,97
		1,60	5010	1,80	2,04
2,00	0,40	0	0	2,20	1,99
		0,30	939	2,10	1,97
		1,00	3131	1,90	1,97
		1,60	5010	1,80	2,04
3,00	0,60	0	0	2,20	1,99
		0,30	939	2,10	1,97
		1,00	3131	1,90	1,97
		1,60	5010	1,80	2,04
4,00	0,80	0	0	2,20	1,99
		0,30	939	2,10	1,97
		1,00	3131	1,90	1,97
		1,60	5010	1,80	2,04

SE Na : 5 $\mu\text{g/ml}$ HF: d- 1,13 g/ml; T: 0,40SE Nb : 78285 $\mu\text{g/ml}$; 6,43 M em HF Volume das soluções : 25 ml

IV.3.5.2) Efeito da matriz de tântalo

As soluções de sódio na presença de diferentes concentrações da matriz de tântalo foram preparadas segundo a Tabela IV.2. Ao invés da SE 10 $\mu\text{gCo/ml}$ foi empregada uma solução 10 $\mu\text{gNa/ml}$.

IV.3.6) Efeito da matriz na determinação do estanho

IV.3.6.1) Efeito da matriz de nióbio

Soluções de estanho na presença de diferentes concentrações da matriz de nióbio foram preparadas da mesma forma que as soluções de molibdênio em matriz de nióbio da Tabela IV.4. A SE 100 $\mu\text{gMo/ml}$ foi substituída pela SE 100 $\mu\text{gSn/ml}$.

IV.3.6.2) Efeito da matriz de tântalo

As soluções de estanho na presença de diferentes concentrações da matriz de tântalo foram preparadas segundo a Tabela IV.5. A SE 100 $\mu\text{gMo/ml}$ foi substituída pela SE 100 $\mu\text{gSn/ml}$.

IV.3.7) Efeito da matriz na determinação de titânio

IV.3.7.1) Efeito da matriz de nióbio

Soluções de titânio na presença de diferentes concentrações da matriz de nióbio foram preparadas de forma semelhante às soluções de molibdênio da Tabela IV.4. A SE 100 $\mu\text{gMo/ml}$ foi substituída pela SE 100 $\mu\text{gTi/ml}$.

IV.3.7.2) Efeito da matriz de tântalo

As soluções de titânio na presença de diferentes concentrações da matriz de tântalo foram preparadas da mesma forma que as soluções de molibdênio da Tabela IV.5. A SE 100 $\mu\text{gMo/ml}$ foi substituída pela SE 100 $\mu\text{gTi/ml}$.

IV.4) Obtenção das curvas de extração

IV.4.1) Curvas de extração para nióbio

IV.4.1.1) Preparação das soluções de nióbio em várias concentrações de HF

Amostras da ordem de 0,2 g foram solubilizadas em banho-maria pela adição de 1 ml de HF 48% e 4 x 100 μl de HNO_3 . O excesso de HNO_3 , bem como seus produtos de redução foram eliminados pela adição de 4 x 100 μl de ácido fórmico.

As amostras foram evaporadas até o aparecimento de sinais de hidrólise e o precipitado foi solubilizado em 1 ml de HF.

Após o resfriamento as soluções foram transferidas para balões volumétricos de 25 ml. A cada um deles foi adicionada a quantidade de HF suficiente para que, depois de diluídas as soluções tivessem as concentrações desejadas, segundo a Tabela IV.8.

Assim foi obtida uma bateria de soluções de Nb com concentração do metal ao redor de 8000 $\mu\text{g/ml}$ e concentração de HF variando de 1,11 M até 25,49 M. Estas soluções foram utilizadas para a obtenção das curvas de extração para nióbio.

Tabela IV.7 - Preparação das soluções estoque 8000 $\mu\text{gNb/ml}$ em diferentes concentrações de HF.

Sol. n°	Vol. HF adic. (ml)	n° de moles de HF	M_{HF} (mol/l)	Sol. n°	Vol. HF adic. (ml)	n° de moles de HF	M_{HF} (mol/l)
1	1,00	$2,77 \times 10^{-2}$	1,11	18	9,50	$2,63 \times 10^{-1}$	10,53
2	1,50	$4,16 \times 10^{-2}$	1,66	19	10,00	$2,77 \times 10^{-1}$	11,08
3	2,00	$5,54 \times 10^{-2}$	2,22	20	10,50	$2,91 \times 10^{-1}$	11,64
4	2,50	$6,93 \times 10^{-2}$	2,77	21	11,00	$3,05 \times 10^{-1}$	12,19
5	3,00	$8,31 \times 10^{-2}$	3,33	22	11,50	$3,19 \times 10^{-1}$	12,75
6	3,50	$9,70 \times 10^{-2}$	3,88	23	12,00	$3,33 \times 10^{-1}$	13,30
7	4,00	$1,11 \times 10^{-1}$	4,43	24	13,00	$3,60 \times 10^{-1}$	14,41
8	4,50	$1,25 \times 10^{-1}$	4,99	25	14,00	$3,88 \times 10^{-1}$	15,52
9	5,00	$1,39 \times 10^{-1}$	5,54	26	15,00	$4,16 \times 10^{-1}$	16,63
10	5,50	$1,52 \times 10^{-1}$	6,10	27	16,00	$4,43 \times 10^{-1}$	17,73
11	6,00	$1,66 \times 10^{-1}$	6,65	28	17,00	$4,71 \times 10^{-1}$	18,84
12	6,50	$1,80 \times 10^{-1}$	7,20	29	18,00	$4,99 \times 10^{-1}$	19,95
13	7,00	$1,94 \times 10^{-1}$	7,76	30	19,00	$5,26 \times 10^{-1}$	21,06
14	7,50	$2,08 \times 10^{-1}$	8,31	31	20,00	$5,54 \times 10^{-1}$	22,17
15	8,00	$2,22 \times 10^{-1}$	8,87	32	21,00	$5,82 \times 10^{-1}$	23,28
16	8,50	$2,36 \times 10^{-1}$	9,42	33	22,00	$6,10 \times 10^{-1}$	24,39
17	9,00	$2,49 \times 10^{-1}$	9,98	34	23,00	$6,37 \times 10^{-1}$	25,49

* 1 ml HF gasto na dissolução do Nb hidrolizado mais o volume de HF adicionado na diluição da solução.

Volume das soluções : 25 ml

HF : $d = 1,155 \text{ g/ml}$; $T = 0,48$

IV.4.1.2) Extração

Para cada solução de nióbio prepara da segundo o item anterior, procedeu-se à extração da seguinte maneira: foi transferida para a seringa uma alíquota de 3 ml de solução de nióbio (num total de $\sim 24000 \mu\text{g}$ de Nb) e uma alíquota de 5 ml da solução 0,2 M do DAM.

Após um período de 2 minutos de agitação e 2 minutos de repouso para separação das fases a camada orgânica foi separada e transferida para um bēquer.

A fase aquosa remanescente foi lavada com 5 ml de 1,2-dicloroetano para eliminação do excesso de reagente (2 minutos de agitação e 2 minutos de repouso para separação das fases) /10/.

O solvente extraído foi reunido à fase orgânica anteriormente reservada e a fase aquosa foi transferida para um outro bēquer. A seringa foi lavada com pequenas porções de água, e as águas de lavagem reunidas à fase aquosa.

A fase aquosa foi evaporada até um volume reduzido, diluída com HF e H_2O e analisada por espectrofotometria de absorção atômica de chama (AAS-chama) através de uma curva de calibração.

A fase orgânica foi diluída com 1,2-dicloroetano a 10 ml. Para a análise por AAS-chama uma alíquota de 1 ml desta solução foi transferida para um balão de 25 ml ao qual foi adicionado 1 ml de água. A solução foi avolumada com acetona (nestas proporções não ocorreu formação de duas fases). Esta solução foi analisada por AAS-chama através de uma curva de calibração.

IV.4.1.3) Construção das curvas de calibração para determinação por AAS-chama

As curvas de calibração foram construídas a partir das fases aquosa e orgânica de extrações em branco, isto é, extrações efetuadas sem a presença do metal.

Alíquotas de 3 ml de solução de HF (foi escolhida uma concentração de HF intermediária entre os pontos da curva de extração do metal) foram transferidas para as seringas e submetidas aos processos de extração e lavagem.

As fases aquosas dopadas com quantidades crescentes de solução padrão do metal foram diluídas com HF-H₂O sendo mantida a mesma concentração de HF da diluição das amostras.

Para construção da curva de calibração para análise dos extratos orgânicos, as fases orgânicas das extrações em branco foram diluídas a 10 ml com 1,2-dicloroetano. A uma alíquota de 1 ml das soluções foram adicionadas quantidades crescentes de padrão aquoso do metal e água, de tal modo que o volume de solução padrão mais o volume de água adicionado foi igual a 1 ml. As soluções foram diluídas a 25 ml com acetona e analisadas por AAS-chama.

Para as curvas de calibração de nióbio foi utilizado um padrão da ordem de 80000 µgNb/ml.

IV.4.1.4) Curva de extração de nióbio em função da quantidade da matriz

As curvas foram obtidas mantendo a quantidade de reagente (5 ml solução 0,2 M de DAM) e fixando a concentração de HF da fase aquosa.

Para cada concentração de HF a quantidade de Nb foi variada tomando diferentes alíquotas de uma solução estoque 80000 $\mu\text{gNb/ml}$. Estas alíquotas variaram de 0,5 ml a 2,5 ml. O volume de 3 ml de fase aquosa foi completado com H_2O e HF calculados para obter a desejada concentração final de ácido, segundo a Tabela IV.8. As extrações e as curvas de calibração foram feitas de acordo com o descrito nos itens IV.4.1.2 e IV.4.1.3.

Tabela IV.8 - Obtenção das curvas de extração em função da quantidade de nióbio. Preparação das fases aquosas.

Alíquota SE Nb (ml)	Quant. Nb contida (μg)	n HF con- tido na alíquota SE Nb $\times 10^3$	Curva I n HF adic. $\times 10^3$	Curva II n HF adic. $\times 10^3$	Curva III n HF adic. $\times 10^3$	Curva IV n HF adic. $\times 10^3$	Curva V n HF adic. $\times 10^3$
2,50	200270	10,40	0	3,47	13,60	- *	- *
2,25	180243	9,36	1,04	4,51	14,64	- *	- *
2,00	160216	8,32	2,08	5,55	15,68	- *	- *
1,75	140189	7,28	3,12	6,59	16,72	- *	- *
1,50	120162	6,24	4,16	7,63	17,76	39,06	- *
1,25	100135	5,20	5,20	8,67	18,80	40,10	- *
1,00	80108	4,16	6,24	9,71	19,24	41,14	55,51
0,75	60081	3,12	7,28	10,75	20,88	42,18	56,55
0,50	40054	2,08	8,32	11,79	21,92	43,22	57,59

SE Nb: 80108 $\mu\text{g/ml}$; 4,16 M em HF

HF: d-1,155 g/ml ; T: 0,48

Volume da fase aquosa: 3 ml

Curva I : n HF total : $10,40 \times 10^{-3}$ C_{HF} : 3,47 M

Curva II : n HF total : $13,87 \times 10^{-3}$ C_{HF} : 4,62 M

Curva III : n HF total : $24,00 \times 10^{-3}$ C_{HF} : 8,00 M

Curva IV : n HF total : $45,30 \times 10^{-3}$ C_{HF} : 15,10 M

Curva V : n HF total : $59,67 \times 10^{-3}$ C_{HF} : 19,89 M

* Os pontos marcados com "-" não foram preparados, pois os volumes das alíquotas mais os volumes de HF que seriam necessários para obter as concentrações desejadas de HF eram superiores ao volume de 3 ml fixado para a fase aquosa.

IV.4.2) Curvas de extração para tântaloIV.4.2.1) Preparação das soluções de tântalo em várias concentrações de HF

Foi preparada uma solução estoque de tântalo, segundo o descrito no item IV.2.5 contendo 101902 $\mu\text{gTa/ml}$ e 3,33 M em HF. As soluções estoque 4076 $\mu\text{gTa/ml}$ em diferentes concentrações de HF foram preparadas a partir da diluição a 25 ml, com HF e H_2O , de alíquotas de 1 ml da solução estoque 101902 $\mu\text{gTa/ml}$, segundo a Tabela IV.9.

Tabela IV.9 - Preparação das soluções estoque 4076 $\mu\text{gTa/ml}$ em diferentes concentrações de HF.

Sol. nº	Vol. HF adic (ml)	nº de moles de HF *	M_{HF} (m/l)	Sol. nº	Vol. HF adic (ml)	nº de moles de HF *	M_{HF} (m/l)
1	1,00	$3,10 \times 10^{-2}$	1,24	12	12,00	$3,36 \times 10^{-1}$	13,43
2	2,00	$5,88 \times 10^{-2}$	2,35	13	13,00	$3,64 \times 10^{-1}$	14,54
3	3,00	$8,64 \times 10^{-2}$	3,46	14	14,00	$3,91 \times 10^{-1}$	15,65
4	4,00	$1,14 \times 10^{-1}$	4,57	15	15,00	$4,19 \times 10^{-1}$	16,76
5	5,00	$1,42 \times 10^{-1}$	5,68	16	16,00	$4,47 \times 10^{-1}$	17,87
6	6,00	$1,70 \times 10^{-1}$	6,78	17	17,00	$4,74 \times 10^{-1}$	18,98
7	7,00	$1,97 \times 10^{-1}$	7,89	18	18,00	$5,02 \times 10^{-1}$	20,08
8	8,00	$2,25 \times 10^{-1}$	9,00	19	19,00	$5,30 \times 10^{-1}$	21,19
9	9,00	$2,53 \times 10^{-1}$	10,11	20	20,00	$5,58 \times 10^{-1}$	20,30
10	10,00	$2,80 \times 10^{-1}$	11,22	21	21,00	$5,85 \times 10^{-1}$	23,41
11	11,00	$3,08 \times 10^{-1}$	12,33	22	22,00	$6,13 \times 10^{-1}$	24,52

SE Ta : 101902 $\mu\text{g/ml}$; 3,33 M em HF

HF : d - 1,155 g/ml; T: 0,48

Volume final das soluções : 25 ml

Alíquota SE Ta : 1 ml n HF contido - $3,33 \times 10^{-3}$ moles

* nº de moles de HF = nº de moles de HF contido na alíquota de SE de Ta + nº de moles de HF adicionado na diluição.

IV.4.2.2) Extração

Para cada solução de tântalo preparada segundo o item anterior, foi transferida uma alíquota de 3 ml (num total de 12228 µg de Ta) para a seringa, e a extração foi realizada segundo o descrito no item IV.4.1.2.

IV.4.2.3) Construção das curvas de calibração para determinação por AAS-chama

As curvas de calibração para a determinação por AAS-chama foram construídas de maneira análoga as curvas de calibração para nióbio, descritas no item IV.4.1.3.

A solução 101902 µgTa/ml foi utilizada para dopar os pontos das curvas de calibração.

IV.4.2.4) Curvas de extração de tântalo em função da quantidade da matriz

As curvas foram obtidas mantendo a quantidade de reagente (5 ml de solução 0,2 M de DAM) e fixando a concentração de HF das fases aquosas.

Para cada concentração de HF a quantidade de tântalo foi variada tomando diferentes alíquotas de uma solução estoque 80000 µgTa/ml. As alíquotas variaram de 0,25 ml a 2 ml. O volume de 3 ml de fase aquosa foi completado com H₂O e HF calculados para obter a desejada concentração final de ácido, segundo a Tabela IV.10.

As extrações e as curvas de calibração foram feitas de acordo com o descrito nos itens IV.4.1.2 e IV.4.1.3.

Tabela IV.10 - Obtenção das curvas de extração em função da quantidade de tântalo. Preparação das fases aquosas.

Alíquota SE Ta (ml)	Quant. Ta contido (μg)	n HF conti- do na alíquo- ta SE Ta	Curva I n HF adic.	Curva II n HF adic.	Curva III n HF adic
2,00	161850	$1,24 \times 10^{-2}$	0	$18,23 \times 10^{-3}$	- *
1,75	141624	$1,09 \times 10^{-2}$	$1,50 \times 10^{-3}$	$19,73 \times 10^{-3}$	- *
1,50	121392	$9,30 \times 10^{-3}$	$3,10 \times 10^{-3}$	$21,33 \times 10^{-3}$	$3,72 \times 10^{-2}$
1,25	101160	$7,75 \times 10^{-3}$	$4,65 \times 10^{-3}$	$22,88 \times 10^{-3}$	$3,88 \times 10^{-2}$
1,00	80928	$6,20 \times 10^{-3}$	$6,20 \times 10^{-3}$	$24,43 \times 10^{-3}$	$4,03 \times 10^{-2}$
0,75	60696	$4,65 \times 10^{-3}$	$7,75 \times 10^{-3}$	$25,98 \times 10^{-3}$	$4,19 \times 10^{-2}$
0,50	40464	$3,10 \times 10^{-3}$	$9,30 \times 10^{-3}$	$27,53 \times 10^{-3}$	$4,34 \times 10^{-2}$
0,25	20232	$1,55 \times 10^{-3}$	$10,85 \times 10^{-3}$	$29,08 \times 10^{-3}$	$4,50 \times 10^{-2}$

SE Ta : 80928 $\mu\text{g/ml}$; 6,20 M em HF

HF: d - 1,155 g/ml; T: 0,48

Volume de fase aquosa: 3 ml

Curva I : n HF total : $1,24 \times 10^{-2}$ C_{HF} : 4,13 M

Curva II : n HF total : $30,63 \times 10^{-3}$ C_{HF} : 10,21 M

Curva III : n HF total : $46,50 \times 10^{-3}$ C_{HF} : 15,50 M

* Os pontos marcados com "-" não foram preparados, pois os volumes das alíquotas mais os volumes de HF que seriam necessários para obter as concentrações desejadas de HF eram superiores ao volume de 3 ml fixado para a fase aquosa.

IV.4.3) Curvas de extração para alumínioIV.4.3.1) Curva de extração de alumínio em função da concentração de HF

Foi preparada uma série de soluções contendo 1 ml da solução estoque 1000 $\mu\text{gAl/ml}$ e quantidades de HF variáveis, segundo a Tabela IV.11.

Tabela IV.11 - Preparação das soluções estoque 40 $\mu\text{gAl/ml}$ em diferentes concentrações de HF

Sol nº	Vol. HF adic. (ml)	n HF adic. $\times 10^2$	M_{HF}	Sol nº	Vol. HF adic. (ml)	n HF adic. $\times 10^2$	M_{HF}
1	1,00	2,26	0,90	13	13,00	2,94	11,75
2	2,00	4,52	1,81	14	14,00	3,16	12,65
3	3,00	6,78	2,71	15	15,00	3,39	13,56
4	4,00	9,04	3,61	16	16,00	3,61	14,46
5	5,00	1,13	4,52	17	17,00	3,84	15,36
6	6,00	1,36	5,42	18	18,00	4,07	16,27
7	7,00	1,58	6,33	19	19,00	4,29	17,17
8	8,00	1,81	7,23	20	20,00	4,52	18,07
9	9,00	2,03	8,13	21	21,00	4,74	18,98
10	10,00	2,26	9,04	22	22,00	4,97	19,88
11	11,00	2,49	9,94	23	23,00	5,20	20,78
12	12,00	2,71	10,84				

SE Al : 1000 $\mu\text{g/ml}$

Alíquota SE Al : 1 ml

Volume final das soluções : 25 ml

HF : d - 1,13 g/ml, T : 0,40

Alíquotas de 3 ml das soluções foram transferidas para as seringas, e as extrações foram feitas segundo o descrito no item IV.4.1.2. As fases orgânica e aquosa foram analisadas por AAS-chama. As curvas de calibração foram preparadas segundo o procedimento do item IV.4.1.3. Para dopar os pontos das curvas foi utilizado o padrão 1000 µgAl/ml.

IV.4.3.2) Curvas de extração do Al na presença da matriz de Nb ou Ta

As soluções de Al em presença de nióbio ou tântalo em várias concentrações de HF foram preparadas segundo as Tabelas IV.12 e IV.13.

Para as extrações na presença de nióbio foram tomadas alíquotas de 3 ml das soluções da Tabela IV.12 (num total de 38452 µg de Nb). Para as extrações na presença de tântalo foram tomadas alíquotas de 3 ml das soluções da Tabela IV.13 (num total de 57260 µg de Ta).

As extrações foram feitas segundo o descrito no item IV.4.1.2.

As fases aquosas foram analisadas por AAS-chama através de curvas de calibração construídas segundo o descrito no item IV.4.1.3. As fases orgânicas não foram analisadas devido à presença da matriz de nióbio ou tântalo.

Tabela IV.12 - Preparação das soluções 40 $\mu\text{gAl/ml}$ na presença da matriz de nióbio em diferentes concentrações de HF

Solução nº	Vol. HF adic. (ml)	n HF total $\times 10^2$	M_{HF}
1	0	1,66	0,66
2	5,00	12,96	5,18
3	9,00	22,00	8,80
4	14,00	33,29	13,32
5	18,00	42,33	16,93

SE Al : 1000 $\mu\text{g/ml}$; Alíquota SE Al : 1 ml

HF : d - 1,13 g/ml; T : 0,40

SE Nb : 80108 $\mu\text{g/ml}$; 4,16 M em HF; Alíquota SE Nb : 4 ml

Volume final das soluções : 25 ml

Tabela IV.13 - Preparação das soluções 40 $\mu\text{gAl/ml}$ na presença da matriz de tântalo em diferentes concentrações de HF

Solução nº	Vol. HF adic. (ml)	n HF total $\times 10^2$	M_{HF}
1	0	6,65	2,66
2	4,00	15,68	6,27
3	8,00	24,72	9,89
4	12,00	33,76	13,50
5	16,00	42,80	17,12

SE Al : 1000 $\mu\text{g/ml}$; Alíquota SE Al : 1 ml

HF : d - 1,13 g/ml; T : 0,40

SE Ta : 79528 $\mu\text{g/ml}$; 11,08 M em HF; Alíquota SE Ta : 6 ml

Volume final das soluções : 25 ml

IV.4.4) Curvas de extração para cobaltoIV.4.4.1) Curva de extração do cobalto em
função da concentração de HF

Foi preparada uma série de soluções contendo uma alíquota de 0,10 ml da solução estoque 1000 $\mu\text{gCo/ml}$ e quantidades de HF e H_2O variáveis segundo a Tabela IV.14.

Tabela IV.14 - Preparação das soluções estoque 10 $\mu\text{gCo/ml}$ em diferentes concentrações de HF

Solução nº	Vol. HF adic. (ml)	n HF adic. $\times 10^2$	M_{HF}
1	0	0	0
2	1,00	2,77	2,77
3	2,00	5,54	5,54
4	3,00	8,31	8,31
5	4,00	11,08	11,08
6	5,00	13,86	13,86
7	6,00	16,63	16,63
8	7,00	19,40	19,40
9	8,00	22,17	22,17

SE Co : 1000 $\mu\text{g/ml}$; Alíquota SE Co : 0,10 ml

HF : d - 1,155 g/ml; T : 0,48

Volume das soluções : 10 ml

Alíquotas de 3 ml das soluções foram transferidas para as seringas e as extrações foram feitas segundo o descrito no item IV.4.1.2. As fases orgânica e aquosa foram analisadas por AAS-chama. As curvas de calibração foram preparadas segundo o procedimento do item IV.4.1.3. Para dopar os pontos das curvas foi utilizado o padrão 1000 $\mu\text{gCo/ml}$.

IV.4.4.2) Extração do cobalto na presença da matriz de nióbio ou tântalo

As soluções de Co na presença de nióbio ou tântalo em várias concentrações de HF foram preparadas segundo as Tabelas IV.15 e IV.16.

Para as extrações na presença de nióbio foram tomadas alíquotas de 3 ml das soluções da Tabela IV.15 (num total de 24032 μg de Nb). Para as extrações na presença de tântalo foram tomadas alíquotas de 3 ml das soluções da Tabela IV.16 (num total de 23858 μg de Ta).

As extrações foram feitas segundo o descrito no item IV.4.1.2.

As fases aquosas foram analisadas por AAS-chama através de curvas de calibração construídas segundo o descrito no item IV.4.1.3. As fases orgânicas não foram analisadas devido à presença da matriz de nióbio ou tântalo.

Tabela IV.15 - Preparação das soluções 10 $\mu\text{gCo/ml}$ na presença da matriz de nióbio em diferentes concentrações de HF

Solução nº	Vol. HF adic. (ml)	n HF adic. $\times 10^2$	M_{HF}
1	2,00	5,96	5,96
2	4,00	11,50	11,50
3	8,00	22,58	22,58

SE Co : 1000 $\mu\text{g/ml}$

Alíquota SE Co : 0,10 ml

HF : d - 1,155; T : 0,48

Se Nb : 80108 $\mu\text{g/ml}$; 4,16 M em HF

Alíquota SE Nb : 1 ml

Volume final das soluções : 10 ml

Tabela IV.16 - Preparação das soluções 10 $\mu\text{gCo/ml}$ na presença da matriz de tântalo em diferentes concentrações de HF

Solução nº	Vol. HF adic. (ml)	n HF total $\times 10^2$	M_{HF}
1	2,00	6,65	6,65
2	4,00	12,19	12,19
3	8,00	23,28	23,28

SE Co : 1000 $\mu\text{g/ml}$

Alíquota SE Co : 0,10 ml

HF : d - 1,155; T : 0,48

SE Ta : 79528 $\mu\text{g/ml}$; 11,08 M em HF

Alíquota SE Ta : 1 ml

Volume final das soluções : 10 ml

IV.4.5) Curvas de extração para cobreIV.4.5.1) Curva de extração do cobre em função da concentração de HF

Foi preparada uma série de soluções contendo uma alíquota de 0,10 ml da solução estoque 1000 $\mu\text{gCu/ml}$ e quantidades de HF e H_2O variáveis segundo a Tabela IV.17.

Tabela IV.17 - Preparação das soluções estoque 10 $\mu\text{gCu/ml}$ em diferentes concentrações de HF

Solução nº	Vol. HF adic. (ml)	n HF adic. $\times 10^2$	M_{HF}
1	0	0	0
2	0,50	1,13	1,13
3	1,00	2,26	2,26
4	1,50	3,39	3,39
5	2,00	4,52	4,52
6	2,50	5,65	5,65
7	3,00	6,78	6,78
8	3,50	7,91	7,91
9	4,00	9,04	9,04
10	4,50	10,17	10,17
11	5,00	11,30	11,30
12	5,50	12,43	12,43
13	6,00	13,56	13,56
14	6,50	14,68	14,68
15	7,00	15,81	15,81
16	7,50	16,94	16,94
17	8,00	18,07	18,07

SE Cu : 1000 $\mu\text{g/ml}$; Alíquota SE Cu : 0,10 ml

HF : d - 1,13 g/ml; T : 0,40

Volume das soluções : 10 ml

Alíquotas de 3 ml das soluções foram transferidas para as seringas e as extrações foram feitas segundo o descrito no item IV.4.1.2 (as fases aquosas neste caso foram diluídas a 10 ml). As análises foram feitas por AAS-chama e as curvas de calibração preparadas segundo o item IV.4.1.3. Para dopar os pontos das curvas foi utilizado o padrão 1000 $\mu\text{gCu/ml}$.

IV.4.5.2) Extração do cobre na presença da matriz de nióbio ou tântalo

As soluções de cobre na presença de nióbio ou tântalo em várias concentrações de HF foram preparadas de forma semelhante às soluções de cobalto descritas nas Tabelas IV.15 e IV.16, apenas a solução 1000 $\mu\text{gCo/ml}$ foi substituída pela solução 1000 $\mu\text{gCu/ml}$.

As extrações e as curvas de calibração para análise por AAS-chama foram feitas segundo os itens IV.4.1.2 e IV.4.1.3. As fases orgânicas não foram analisadas devido à presença da matriz de nióbio ou tântalo.

IV.4.6) Curvas de extração para manganês

IV.4.6.1) Curva de extração do manganês em função da concentração de HF

Foi preparada uma série de soluções contendo uma alíquota de 0,20 ml da solução estoque 1000 $\mu\text{gMn/ml}$ e quantidades de HF e H_2O variáveis segundo a Tabela IV.18.

Alíquotas de 3 ml foram transferidas para as seringas. As extrações foram feitas segundo o item

V.4.1.2. As análises foram feitas por AAS-chama e as curvas de calibração foram construídas de acordo com o item IV.4.1.2. Para dopar os pontos das curvas foi utilizado uma solução padrão 50 $\mu\text{gMn/ml}$.

Tabela IV.18 - Preparação das soluções estoque 8 $\mu\text{gMn/ml}$ em diferentes concentrações de HF

Sol nº	Vol.HF adic. (ml)	n HF adic. $\times 10^2$	M_{HF}	Sol. nº	Vol.HF adic. (ml)	n HF adic. $\times 10^2$	M_{HF}
1	1,00	2,26	0,90	13	13,00	29,37	11,75
2	2,00	4,52	1,81	14	14,00	31,63	12,65
3	3,00	6,78	2,71	15	15,00	33,89	13,56
4	4,00	9,04	3,61	16	16,00	36,15	14,46
5	5,00	11,30	4,52	17	17,00	38,41	15,36
6	6,00	13,56	5,42	18	18,00	40,67	16,27
7	7,00	15,81	6,33	19	19,00	42,92	17,17
8	8,00	18,07	7,23	20	20,00	45,18	18,07
9	9,00	20,33	8,13	21	21,00	47,44	18,98
10	10,00	22,59	9,04	22	22,00	49,70	19,88
11	11,00	24,85	9,94	23	23,00	51,96	20,78
12	12,00	27,11	10,84				

SE Mn : 1000 $\mu\text{g/ml}$

Alíquota SE Mn : 0,20 ml

HF : d - 1,13 g/ml; T : 0,40

Volume das soluções : 25 ml

IV.4.6.2) Extração do manganês na presença da matriz de nióbio ou tântalo

As soluções de manganês na presença de nióbio ou tântalo em várias concentrações de HF foram preparadas de forma semelhante às soluções de cobalto descritas nas Tabelas IV.15 e IV.16, apenas a solução 1000 $\mu\text{gCo/ml}$ foi substituída pela solução 1000 $\mu\text{gMn/ml}$.

As extrações e as curvas de calibração para análise por AAS-chama foram feitas segundo os itens IV.4.1.2 e IV.4.1.3. As fases orgânicas não foram analisadas devido à presença da matriz de nióbio ou tântalo.

IV.4.7) Curvas de extração para molibdênio

IV.4.7.1) Curva de extração do molibdênio em função da concentração de HF

Foi preparada uma série de soluções contendo uma alíquota de 1 ml da solução estoque 1000 $\mu\text{gMo/ml}$ e quantidades de HF e H_2O variáveis segundo a Tabela IV.19.

As alíquotas de 3 ml foram transferidas para as seringas extraídas e analisadas (as fases aquosas foram diluídas a 10 ml) segundo os itens IV.4.1.2 e IV.4.1.3.

Tabela IV.19 - Preparação das soluções estoque 100 $\mu\text{gMo/ml}$ em diferentes concentrações de HF

Sol nº	Vol.HF adic. (ml)	n HF adic. $\times 10^2$	M_{HF}	Sol. nº	Vol.HF adic. (ml)	n HF adic. $\times 10^2$	M_{HF}
1	0	0	0	18	3,50	9,70	9,70
2	0,10	0,28	0,28	19	3,75	10,39	10,39
3	0,25	0,69	0,69	20	4,00	11,08	11,08
4	0,40	1,11	1,11	21	4,25	11,78	11,78
5	0,60	1,66	1,66	22	4,50	12,47	12,47
6	0,80	2,22	2,22	23	4,75	13,16	13,16
7	1,00	2,77	2,77	24	5,00	13,86	13,86
8	1,20	3,33	3,33	25	5,25	14,55	14,55
9	1,40	3,88	3,88	26	5,50	15,24	15,24
10	1,60	4,43	4,43	27	5,75	15,93	15,93
11	1,80	4,99	4,99	28	6,00	16,63	16,63
12	2,00	5,54	5,54	29	6,25	17,32	17,32
13	2,25	6,23	6,23	30	6,50	18,01	18,01
14	2,50	6,93	6,93	31	7,00	19,40	19,40
15	2,75	7,62	7,62	32	7,50	20,78	20,78
16	3,00	8,31	8,31	33	8,00	22,17	22,17
17	3,25	9,01	9,01				

SE Mo : 1000 $\mu\text{g/ml}$; Aliquota SE Mo : 1 ml

HF : d - 1,155 g/ml; T : 0,48

Volume das soluções : 10 ml

IV.4.7.2) Extração do molibdênio na presença da matriz de nióbio e tântalo

As soluções de molibdênio na presença de nióbio e tântalo em várias concentrações de HF foram preparadas segundo as Tabelas IV.20 e IV.21.

Para as extrações na presença de nióbio foram tomadas alíquotas de 3 ml das soluções da Tabela IV.20 (num total de 24032 μg de Nb). Para as extrações na presença de tântalo foram tomadas alíquotas de 3 ml das soluções da Tabela IV.21 (num total de 23858 μg de Ta).

As extrações foram feitas de acordo com o item IV.4.1.2 e as fases aquosas analisadas por AAS-chama. A curva de calibração foi construída segundo o item IV.4.1.3 empregando um padrão 1000 $\mu\text{gMo/ml}$ para dopar os pontos da curva. As fases orgânicas não foram analisadas devido à presença de matriz de nióbio ou tântalo.

Tabela IV.20 - Preparação das soluções 100 $\mu\text{gMo/ml}$ na presença da matriz de nióbio em diferentes concentrações de HF

Solução nº	Vol. HF adic. (ml)	n HF adic. $\times 10^2$	M_{HF}
1	5,00	14,27	14,27
2	6,00	17,04	17,04
3	7,00	19,81	19,81

SE Mo : 1000 $\mu\text{g/ml}$; Alíquota SE Mo : 1 ml

HF : d - 1,155 g/ml; T : 0,48

SE Nb : 80108 $\mu\text{g/ml}$; 4,16 M em HF; Alíquota SE Nb : 1 ml

Volume final das soluções : 10 ml

Tabela IV.21 - Preparação das soluções 100 $\mu\text{gMo/ml}$ na presença da matriz de tântalo em diferentes concentrações de HF

Solução nº	Vol. HF adic. (ml)	n HF adic. $\times 10^2$	M_{HF}
1	6,00	17,73	17,73
2	7,00	20,51	20,51
3	8,00	23,28	23,28

SE Mo : 1000 $\mu\text{g/ml}$; Aliquota SE Mo : 1 ml

HF : d - 1,155 g/ml; T : 0,48

SE Ta : 79528 $\mu\text{g/ml}$; 11,08 M em HF; Aliquota SE Ta : 1 ml

Volume final das soluções : 10 ml

IV.4.8) Curvas de extração para sódio

IV.4.8.1) Curva de extração do sódio em função da concentração de HF

Foi preparada uma série de soluções contendo uma alíquota de 0,20 ml da solução estoque 1000 $\mu\text{gNa/ml}$ e quantidades de HF e H_2O variáveis segundo a Tabela IV.22.

As alíquotas de 3 ml foram transferidas para as seringas e extraídas de acordo com o item IV.4.1.2. As fases aquosas e orgânicas foram analisadas por AAS-chama. As fases aquosas e orgânicas da curva de extração do sódio foram analisadas por absorção atômica, ao invés de emissão devido à alta intensidade de emissão de chama quando é aspirada a fase orgânica. As curvas de calibração foram feitas segundo o descrito no item IV.4.1.3. Para as curvas de calibração foi empregado um padrão 100 $\mu\text{gNa/ml}$.

Tabela IV.22 - Preparação das soluções estoque 8 $\mu\text{gNa/ml}$ em diferentes concentrações de HF

Sol. nº	Vol.HF adic (ml)	n HF adic. $\times 10^2$	M_{HF}	Sol. nº	Vol.HF adic (ml)	n HF adic. $\times 10^2$	M_{HF}
1	1,00	2,26	0,90	13	12,00	27,11	10,84
2	1,50	3,39	1,36	14	13,00	29,37	11,75
3	2,00	4,52	1,81	15	14,00	31,63	12,65
4	3,00	6,78	2,71	16	15,00	33,89	13,56
5	4,00	9,04	3,61	17	16,00	36,15	14,46
6	5,00	11,30	4,52	18	17,00	38,41	15,36
7	6,00	13,56	5,42	19	18,00	40,67	16,27
8	7,00	15,81	6,33	20	19,00	42,92	17,17
9	8,00	18,07	7,23	21	20,00	45,18	18,07
10	9,00	20,33	8,13	22	21,00	47,44	18,98
11	10,00	22,59	9,04	23	22,00	49,70	19,88
12	11,00	24,85	9,94	24	23,00	51,96	20,78

SE Na : 1000 $\mu\text{g/ml}$; Aliquota SE Na : 0,20 ml

HF : d - 1,13 g/ml; T : 0,40

Volume das soluções : 25 ml

IV.4.8.2) Extração do sódio na presença da matriz de nióbio ou tântalo

As soluções de sódio na presença de nióbio ou tântalo em várias concentrações de HF foram preparadas segundo as Tabelas IV.23 e IV.24.

Tabela IV.23 - Preparação das soluções 8 $\mu\text{gNa/ml}$ na presença da matriz de nióbio em diferentes concentrações de HF

Solução nº	Vol.HF adic. (ml)	n HF adic. $\times 10^2$	M_{HF}
1	5,00	12,46	4,98
2	10,00	23,76	9,50
3	15,00	35,05	14,02
4	20,00	46,35	18,54

SE Na : 1000 $\mu\text{g/ml}$; Aliquota SE Na : 0,2 ml

HF : d - 1,13 g/ml; T : 0,40

SE Nb : 78953 $\mu\text{g/ml}$; 5,82 M em HF; Aliquota SE Nb : 2 ml

Volume final das soluções : 25 ml

Tabela IV.24 - Preparação das soluções 8 $\mu\text{gNa/ml}$ na presença da matriz de tântalo em diferentes concentrações de HF

Solução nº	Vol. HF adic. (ml)	n HF adic. $\times 10^2$	M_{HF}
1	5,00	13,12	5,25
2	10,00	24,42	9,77
3	15,00	35,72	14,29
4	20,00	47,01	18,80

SE Na : 1000 $\mu\text{g/ml}$; Aliquota SE Na : 0,2 ml

HF : d - 1,13 g/ml; T : 0,40

SE Ta - 82138 $\mu\text{g/ml}$; 9,14 M em HF; Aliquota SE Ta : 2 ml

Volume final das soluções : 25 ml

Para as extrações na presença de nióbio foram tomadas alíquotas de 3 ml das soluções da Tabela IV.23 (num total de 18949 μg de Nb). Para as extrações na presença de tântalo foram tomadas alíquotas de 3 ml das soluções da Tabela IV.24 (num total de 19713 μg de Ta).

As extrações foram feitas de acordo com o item IV.4.1.2 e a análise das fases aquosas feitas por emissão. A curva de calibração foi feita de acordo com o item IV.4.1.3.

IV.4.9) Curvas de extração para estanho

IV.4.9.1) Curva de extração do estanho em função da concentração de HF

Foi preparada uma série de soluções contendo uma alíquota de 1 ml da solução estoque 1000 $\mu\text{gSn/ml}$ e quantidades de HF e H_2O variáveis de acordo com a Tabela IV.25.

As extrações das alíquotas de 3 ml foram feitas segundo o item IV.4.1.2. As fases aquosas (diluídas a 10 ml) e as fases orgânicas foram analisadas por AAS-chama, através de curvas de calibração preparadas segundo o item IV.4.1.3. Para dopar as curvas foi utilizado o padrão 1000 $\mu\text{gSn/ml}$.

Tabela IV.25 - Preparação das soluções estoque 100 $\mu\text{gSn/ml}$ em diferentes concentrações de HF

Sol. nº	Vol.HF adic. (ml)	n HF adic. $\times 10^2$	M_{HF}	Sol. nº	Vol.HF adic. (ml)	n HF adic. $\times 10^2$	M_{HF}
1	0	0	0	10	4,50	10,17	10,17
2	0,50	1,13	1,13	11	5,00	11,30	11,30
3	1,00	2,26	2,26	12	5,50	12,43	12,43
4	1,50	3,39	3,39	13	6,00	13,56	13,56
5	2,00	4,52	4,52	14	6,50	14,68	14,68
6	2,50	5,65	5,65	15	7,00	15,81	15,81
7	3,00	6,78	6,78	16	7,50	16,94	16,94
8	3,50	7,91	7,91	17	8,00	18,07	18,07
9	4,00	9,04	9,04				

SE Sn : 1000 $\mu\text{g/ml}$; Aliquota SE Sn : 1 ml

HF : d - 1,13 g/ml; T : 0,40

Volume das soluções : 10 ml

IV.4.9.2) Extração do estanho na presença da matriz de nióbio ou tântalo

As soluções de estanho na presença de nióbio ou tântalo em várias concentrações de HF foram preparadas segundo as Tabelas IV.26 e IV.27.

Para as extrações na presença de nióbio foram tomadas alíquotas de 3 ml das soluções da Tabela IV.27 (num total de 23686 μg de Nb). Para as extrações na presença de tântalo foram tomadas alíquotas de 3 ml das soluções da Tabela IV.28 (num total de 24641 μg de tântalo).

Tabela IV.26 - Preparação das soluções 100 $\mu\text{gSn/ml}$ na presença da matriz de nióbio em diferentes concentrações de HF

Solução nº	Vol. HF adic. (ml)	n HF adic. $\times 10^2$	M_{HF}
1	5,50	13,01	13,01
2	6,50	15,27	15,27
3	7,50	16,94	16,94

SE Sn : 1000 $\mu\text{g/ml}$; Aliquota SE Sn : 1 ml

HF : d - 1,13 g/ml; T : 0,40

SE Nb : 78953 $\mu\text{g/ml}$; 5,82 M em HF; Aliquota SE Nb : 1 ml

Volume final das soluções : 10 ml

Tabela IV.27 - Preparação das soluções 100 $\mu\text{gSn/ml}$ na presença da matriz de tântalo em diferentes concentrações de HF

Solução nº	Vol. HF adic. (ml)	n HF adic. $\times 10^2$	M_{HF}
1	5,50	13,34	13,34
2	6,50	15,60	15,60
3	7,50	17,86	17,86

SE Sn : 1000 $\mu\text{g/ml}$; Aliquota SE Sn : 1 ml

HF : d - 1,13 g/ml; T : 0,40

SE Ta : 82138 $\mu\text{g/ml}$; 9,14 M em HF; Aliquota SE Ta : 1 ml

Volume final das soluções : 10 ml

As extrações foram efetuadas segundo o item IV.4.1.2 e a análise das fases aquosas feita por AAS-chama através de curva de calibração construída segundo o item IV.4.1.3. As fases orgânicas não foram analisadas devido a presença da matriz.

IV.4.10) Curvas de extração para titânio

IV.4.10.1) Curva de extração de titânio em função da concentração de HF

Foi preparada uma série de soluções contendo uma alíquota de 1 ml da solução estoque 1000 $\mu\text{gTi/ml}$ e quantidades de HF e H_2O variáveis segundo a Tabela IV.28.

As extrações das alíquotas de 3 ml foram feitas de acordo com o item IV.4.1.2. As fases aquosas (diluídas a 10 ml) e as fases orgânicas foram analisadas por AAS-chama. As curvas de calibração foram feitas segundo o item IV.4.1.3. Para dopar os pontos das curvas foi utilizado padrão 1000 $\mu\text{gTi/ml}$.

Tabela IV.28 - Preparação das soluções estoque 100 $\mu\text{gTi/ml}$ em diferentes concentrações de HF

Sol. nº	Vol. HF adic. (ml)	n HF adic. $\times 10^2$	M_{HF}	Sol. nº	Vol. HF adic. (ml)	n HF adic. $\times 10^2$	M_{HF}
1	0	0	0	16	3,00	8,31	8,31
2	0,10	0,28	0,28	17	3,25	9,01	9,01
3	0,25	0,69	0,69	18	3,50	9,70	9,70
4	0,40	1,11	1,11	19	3,75	10,39	10,39
5	0,60	1,66	1,66	20	4,00	11,08	11,08
6	0,80	2,22	2,22	21	4,25	11,78	11,78
7	1,00	2,77	2,77	22	4,50	12,47	12,47
8	1,20	3,33	3,33	23	4,75	13,16	13,16
9	1,40	3,88	3,88	24	5,00	13,86	13,86
10	1,60	4,43	4,43	25	5,25	14,55	14,55
11	1,80	4,99	4,99	26	5,50	15,24	15,24
12	2,00	5,54	5,54	27	5,75	15,93	15,93
13	2,25	6,23	6,23	28	6,00	16,63	16,63
14	2,50	6,93	6,93	29	7,00	19,40	19,40
15	2,75	7,62	7,62	30	8,00	22,17	22,17

SE Ti : 1000 $\mu\text{g/ml}$; Aliquota SE Ti : 1 ml

HF : d - 1,155 g/ml; T : 0,48

Volume das soluções : 10 ml

IV.4.10.2) Extração de titânio na presença da matriz de nióbio ou tântalo

As soluções de titânio na presença de nióbio ou tântalo em várias concentrações de HF foram preparadas

segundo as Tabelas IV.29 e IV.30.

Tabela IV.29 - Preparação das soluções 100 $\mu\text{gTi/ml}$ na presença da matriz de nióbio em diferentes concentrações de HF

Solução nº	Vol. HF adic. (ml)	n HF adic. $\times 10^2$	M_{HF}
1	2,50	7,51	7,51
2	4,50	13,05	13,05
3	6,50	18,59	18,59

SE Ti : 1000 $\mu\text{g/ml}$; Aliquota SE Ti : 1 ml

HF : d - 1,155 g/ml; T : 0,48

SE Nb : 78953 $\mu\text{g/ml}$; 5,82 M em HF; Aliquota SE Nb : 1 ml

Volume final das soluções : 10 ml

Tabela IV.30 - Preparação das soluções 100 $\mu\text{gTi/ml}$ na presença da matriz de tântalo em diferentes concentrações de HF

Solução nº	Vol. HF adic. (ml)	n HF adic. $\times 10^2$	M_{HF}
1	2,50	7,84	7,84
2	4,50	13,38	13,38
3	6,50	18,01	18,01

SE Ti : 1000 $\mu\text{g/ml}$; Aliquota SE Ti : 1 ml

HF : d - 1,155 g/ml; T : 0,48

SE Ta : 82138 $\mu\text{g/ml}$; 9,14 M em HF; Aliquota SE Ta : 1 ml

Volume final das soluções : 10 ml

Para as extrações na presença de nióbio foram tomadas alíquotas de 3 ml das soluções da Tabela IV.29 (num total de 23686 μg de Nb) e para as extrações na presença de tântalo foram tomadas alíquotas de 3 ml das soluções da Tabela IV.30 (num total de 24641 μg de Ta).

As extrações e as curvas de calibração para análise das fases aquosas por AAS-chama foram feitas segundo os itens IV.4.1.2 e IV.4.1.3. As fases orgânicas não foram analisadas devido à presença da matriz.

IV.4.11) Curvas de extração para tungstênio

IV.4.11.1) Curva de extração do tungstênio em função da concentração de HF

Foi preparada uma série de soluções contendo uma alíquota de 1 ml da solução estoque 1000 $\mu\text{gW/ml}$ e quantidades de HF e H_2O variáveis segundo a Tabela IV.31.

As extrações das alíquotas de 3 ml foram feitas segundo o descrito no item IV.4.1.2. As curvas de calibração para análise por AAS-chama das fases aquosa e orgânica foram preparadas segundo o procedimento do item IV.4.1.3.

Tabela IV.31 - Preparação das soluções estoque 100 µgW/ml em diferentes concentrações de HF

Sol. nº	Vol. HF adic. (ml)	n HF adic. $\times 10^2$	M _{HF}	Sol. nº	Vol. HF adic. (ml)	n HF adic. $\times 10^2$	M _{HF}
1	0	0	0	18	3,50	7,91	7,91
2	0,10	0,23	0,23	19	3,75	8,47	8,47
3	0,25	0,56	0,56	20	4,00	9,04	9,04
4	0,40	0,90	0,90	21	4,25	9,60	9,60
5	0,60	1,36	1,36	22	4,50	10,17	10,17
6	0,80	1,81	1,81	23	4,75	10,73	10,73
7	1,00	2,26	2,26	24	5,00	11,30	11,30
8	1,20	2,71	2,71	25	5,25	11,86	11,86
9	1,40	3,16	3,16	26	5,50	12,43	12,43
10	1,60	3,61	3,61	27	5,75	12,99	12,99
11	1,80	4,07	4,07	28	6,00	13,56	13,56
12	2,00	4,52	4,52	29	6,25	14,12	14,12
13	2,25	5,08	5,08	30	6,50	14,68	14,68
14	2,50	5,65	5,65	31	6,75	15,25	15,25
15	2,75	6,21	6,21	32	7,00	15,81	15,81
16	3,00	6,78	6,78	33	7,50	16,94	16,94
17	3,25	7,34	7,34	34	8,00	18,07	18,07

SE W : 1000 µg/ml

Alíquota SE W : 1 ml

HF : d - 1,13 g/ml; T : 0,40

Volume das soluções : 10 ml

IV.4.12) Curvas de extração para zircônio

IV.4.12.1) Curva de extração do zircônio em função da concentração de HF

Foi preparada uma série de soluções contendo uma alíquota de 2 ml de uma solução estoque 9864 $\mu\text{gZr/ml}$ -13,85M em HF e quantidades variáveis de HF e H_2O segundo a Tabela IV.32. Uma segunda série de soluções contendo uma alíquota de 0,50 ml de uma solução estoque 19990 $\mu\text{gZr/ml}$ - 11,64 M em HF foi preparada segundo a Tabela IV.33.

As extrações foram efetuadas de acordo com o item IV.4.1.2. As fases aquosas (diluídas a 10 ml) e as fases orgânicas foram analisadas por AAS-chama, através de curvas de calibração feitas de acordo com o item IV.4.1.3.

Tabela IV.32 - Preparação das soluções 789 $\mu\text{gZr/ml}$ em diferentes concentrações de HF

Sol.	Vol.HF adic.	n HF adic.	M_{HF}	Sol.	Vol.HF adic.	n HF adic.	M_{HF}
nº	(ml)	$\times 10^2$		nº	(ml)	$\times 10^2$	
1	0	2,77	1,11	12	11,00	33,25	13,30
2	1,00	5,54	2,22	13	12,00	36,02	14,41
3	2,00	8,31	3,32	14	13,00	38,79	15,52
4	3,00	11,08	4,43	15	14,00	41,56	16,63
5	4,00	13,85	5,54	16	15,00	44,34	17,73
6	5,00	16,63	6,65	17	16,00	47,11	18,84
7	6,00	19,40	7,76	18	17,00	49,88	19,95
8	7,00	22,17	8,87	19	18,00	52,65	21,06
9	8,00	24,94	9,98	20	19,00	55,42	22,17
10	9,00	24,71	11,08	21	20,00	58,19	23,28
11	10,00	30,48	12,19	22	21,00	60,96	24,38

SE Zr : 9864 $\mu\text{g/ml}$; 13,85 M em HF; Aliquota SE Zr : 2 ml

HF : d - 1,155 g/ml; T : 0,48

Volume final das soluções : 25 ml

* Refere-se ao número de moles total de HF = número de moles de HF contido na alíquota de SE de Zr mais o número de moles de HF adicionado na diluição.

Tabela IV.33 - Preparação das soluções 1000 $\mu\text{gZr/ml}$ em diferentes concentrações de HF

Sol. nº	Vol.HF adic. (ml)	n HF adic. $\times 10^2$	M_{HF}	Sol. nº	Vol.HF adic. (ml)	n HF adic. $\times 10^2$	M_{HF}
1	0	0,58	0,58	15	2,75	8,20	8,20
2	0,15	1,00	1,00	16	3,00	8,90	8,90
3	0,25	1,27	1,27	17	3,25	9,59	9,59
4	0,40	1,69	1,69	18	3,50	10,28	10,28
5	0,50	1,97	1,97	19	3,75	10,97	10,97
6	0,70	2,52	2,52	20	4,00	11,67	11,67
7	0,85	2,94	2,94	21	4,25	12,36	12,36
8	1,00	3,25	3,25	22	4,50	13,05	13,05
9	1,25	4,05	4,05	23	4,75	13,74	13,74
10	1,50	4,74	4,74	24	5,00	14,44	14,44
11	1,75	5,43	5,43	25	5,25	15,13	15,13
12	2,00	6,12	6,12	26	5,50	15,82	15,82
13	2,25	6,82	6,82	27	5,75	16,52	16,52
14	2,50	7,51	7,51	28	6,00	17,21	17,21

SE Zr : 19992 $\mu\text{g/ml}$; 11,64 M em HF, Aliquota SE Zr : 0,50 ml

HF : d - 1,155 g/ml; T : 0,48

Volume final das soluções : 10 ml

IV.4.12.2) Curva de extração do zircônio em
função da concentração de HNO_3

Para obter a curva de extração do zircônio em meio nítrico foi preparada uma série de soluções contendo uma alíquota de 1 ml da solução estoque 19992 $\mu\text{gZr/ml}$ - 11,64 M em HF, mantendo fixa a concentração de HF e variando a concentração de HNO_3 , conforme a Tabela IV.34.

Tabela IV.34 - Preparação das soluções 19992 $\mu\text{gZr/ml}$ em diferentes concentrações de HNO_3 e 5,68 M em HF

Solução nº	Vol. HNO_3 adic. (ml)	n HNO_3 adic. $\times 10^2$	M_{HNO_3}
1	3,50	5,05	5,05
2	3,80	5,49	5,49
3	4,20	6,07	6,07
4	4,50	6,50	6,50
5	4,90	7,08	7,08
6	5,20	7,51	7,51
7	5,50	7,94	7,94
8	5,90	8,52	8,52
9	6,20	8,95	8,95

SE Zr : 19992 $\mu\text{g/ml}$; 11,64 M em HF; Alíquota SE Zr : 1 ml

HF : d - 1,13 g/ml; T : 0,40

Vol. HF adicionado : 2 ml

Volume final das soluções : 10 ml

Alíquotas de 3 ml foram transferidas para as seringas e extraídas segundo o procedimento descrito no

item IV.4.1.2.

As curvas de calibração foram preparadas a partir das fases aquosas e orgânicas de extrações de alíquotas de 3 ml de uma solução 5,68 M em HF e 4,91 M em HNO₃, dopadas com quantidades crescentes de solução padrão 19992 µgZr/ml. As análises foram feitas por AAS-chama.

IV.5) Efeito do íon fluoreto na determinação das impurezas metálicas

Foram preparadas soluções dos elementos na presença de diferentes concentrações de ácido fluorídrico.

O efeito do íon fluoreto foi determinado através das medidas de absorbância (para Co, Cu, Mn, Mo, Sn e Ti) ou emissão (para Na) em relação ao sinal obtido para a mesma concentração do elemento na ausência do ácido fluorídrico.

IV.5.1) Efeito do íon fluoreto na determinação do cobalto

Tabela IV.35 - Preparação das soluções de Co em diferentes concentrações de HF

Vol. de HF (ml)	n HF $\times 10^2$	M_{HF}	Vol. SE Co (ml)	C Co ($\mu\text{g/ml}$)
0	0	0	0,08	0,08
			0,50	0,50
			1,00	1,00
0,25	0,69	0,69	0,08	0,08
			0,50	0,50
			1,00	1,00
0,50	1,39	1,39	0,08	0,08
			0,50	0,50
			1,00	1,00
1,00	2,77	2,77	0,08	0,08
			0,50	0,50
			1,00	1,00
2,00	5,54	5,54	0,08	0,08
			0,50	0,50
			1,00	1,00
3,00	8,31	8,31	0,08	0,08
			0,50	0,50
			1,00	1,00
4,00	11,08	11,08	0,08	0,08
			0,50	0,50
			1,00	1,00
5,00	13,86	13,86	0,08	0,08
			0,50	0,50
			1,00	1,00
6,00	16,63	16,63	0,08	0,08
			0,50	0,50
			1,00	1,00
7,00	19,40	19,40	0,08	0,08
			0,50	0,50
			1,00	1,00
8,00	22,17	22,17	0,08	0,08
			0,50	0,50
			1,00	1,00

SE Co : 10 $\mu\text{g/ml}$; HF: d - 1,15 g/ml ; T : 0,48

Volume das soluções : 10 ml

IV.5.2) Efeito do íon fluoreto na determinação do co-
bre

As soluções de cobre em diferentes concentrações de HF foram preparadas de forma semelhante às soluções de cobalto em HF descritas na Tabela IV.35. A SE 10 $\mu\text{gCo/ml}$ foi substituída pela SE 10 $\mu\text{gCu/ml}$.

IV.5.3) Efeito do íon fluoreto na determinação do
manganês

As soluções de manganês em diferentes concentrações de HF foram preparadas da mesma forma que as soluções de cobalto em HF, conforme a Tabela IV.35. A SE 10 $\mu\text{gCo/ml}$ foi substituída pela SE 10 $\mu\text{gMn/ml}$.

IV.5.4) Efeito do íon fluoreto na determinação do molib-
dênio

Tabela IV.36 - Preparação das soluções de Mo em diferentes concen -
trações de HF

Vol. de HF (ml)	n HF $\times 10^2$	M HF	Vol. SE Mo (ml)	C Mo ($\mu\text{g/ml}$)
0	0	0	0,10	10,0
			0,20	20,0
			0,30	30,0
			0,40	40,0
0,30	0,83	0,83	0,10	10,0
			0,20	20,0
			0,30	30,0
			0,40	40,0
0,80	2,22	2,22	0,10	10,0
			0,20	20,0
			0,30	30,0
			0,40	40,0
1,50	4,16	4,16	0,10	10,0
			0,20	20,0
			0,30	30,0
			0,40	40,0
3,50	9,70	9,70	0,10	10,0
			0,20	20,0
			0,30	30,0
			0,40	40,0
5,00	13,86	13,86	0,10	10,0
			0,20	20,0
			0,30	30,0
			0,40	40,0
6,50	18,01	18,01	0,10	10,0
			0,20	20,0
			0,30	30,0
			0,40	40,0
8,00	22,17	22,17	0,10	10,0
			0,20	20,0
			0,30	30,0
			0,40	40,0

SE Mo : 1000 $\mu\text{g/ml}$; HF: d - 1,155 g/ml ; T : 0,48

Volume das soluções : 10 ml

IV.5.5) Efeito do íon fluoreto na determinação do sódio

Tabela IV.37 - Preparação das soluções de sódio em diferentes concentrações de HF

Vol. de HF (ml)	n HF $\times 10^2$	M _{HF}	Vol. SE Na (ml)	C Na ($\mu\text{g/ml}$)
0	0	0	1,00	0,20
			2,00	0,40
			3,00	0,60
			4,00	0,80
2,00	4,52	1,81	1,00	0,20
			2,00	0,40
			3,00	0,60
			4,00	0,80
4,00	9,04	3,61	1,00	0,20
			2,00	0,40
			3,00	0,60
			4,00	0,80
6,00	13,56	5,42	1,00	0,20
			2,00	0,40
			3,00	0,60
			4,00	0,80
8,00	18,07	7,23	1,00	0,20
			2,00	0,40
			3,00	0,60
			4,00	0,80
10,00	22,59	9,04	1,00	0,20
			2,00	0,40
			3,00	0,60
			4,00	0,80
14,00	31,63	12,65	1,00	0,20
			2,00	0,40
			3,00	0,60
			4,00	0,80
20,00	45,18	18,07	1,00	0,20
			2,00	0,40
			3,00	0,60
			4,00	0,80

SE Na : 5 $\mu\text{g/ml}$ HF: d - 1,13 g/ml; T : 0,40

Volume das soluções : 25 ml

IV.5.6) Efeito do íon fluoreto na determinação do estanho

As soluções de estanho em diferentes concentrações de HF foram preparadas de forma semelhante às soluções de molibdênio em HF, descritas na Tabela IV.36. Ao invés da SE 1000 $\mu\text{gMo/ml}$ foi empregada a solução 1000 $\mu\text{gSn/ml}$.

IV.5.7) Efeito do íon fluoreto na determinação do titânio

Tabela IV.38 - Preparação das soluções de titânio em diferentes concentrações de HF

Vol. de HF (ml)	n HF $\times 10^2$	M _{HF}	Vol. SE Ti (ml)	C Ti ($\mu\text{g/ml}$)
0	0	0	0,10 0,30 0,50 1,00	1,00 3,00 5,00 10,00
0,30	0,83	0,83	0,10 0,30 0,50 1,00	1,00 3,00 5,00 10,00
0,80	2,22	2,22	0,10 0,30 0,50 1,00	1,00 3,00 5,00 10,00
1,50	4,16	4,16	0,10 0,30 0,50 1,00	1,00 3,00 5,00 10,00
3,50	9,70	9,70	0,10 0,30 0,50 1,00	1,00 3,00 5,00 10,00
5,00	13,86	13,86	0,10 0,30 0,50 1,00	1,00 3,00 5,00 10,00
6,50	18,01	18,01	0,10 0,30 0,50 1,00	1,00 3,00 5,00 10,00
8,00	22,17	22,17	0,10 0,30 0,50 1,00	1,00 3,00 5,00 10,00

SE Ti : 100 $\mu\text{g/ml}$

HF: d - 1,155 g/ml; T : 0,48

Volume das soluções . 10 ml

IV.6) Efeitos interelementares na determinação das impurezas metálicas

Para cada um dos elementos: Co, Cu, Mn, Mo, Na, Sn e Ti foram preparadas séries de soluções mantendo fixa a concentração do elemento a determinar e variando as concentrações demais um a um. Também foram verificados os efeitos de W e Zr na determinação de cada elemento.

Os efeitos dos íons metálicos foram determinados através das medidas de absorvância (para Co, Cu, Mn, Mo, Na, Sn e Ti) ou emissão (para Na) em relação ao sinal obtido para a mesma concentração do elemento na ausência de outros íons.

Em todos os casos a concentração de HF foi mantida em 2 M.

IV.6.1) Efeitos interelementares na determinação do Co

Tabela IV.39 - Preparação das soluções de 0,40 $\mu\text{gCo/ml}$ na presença de cobre

Vol. SE Cu (ml)	C Cu ($\mu\text{g/ml}$)	C Cu/C Co	Vol. SE Cu (ml)	C Cu ($\mu\text{g/ml}$)	C Cu/C Co
0	0	0	1,00	4,00	10
0,05	0,20	0,5	2,00	8,00	20
0,10	0,40	1	3,00	12,00	30
0,30	1,20	3	5,00	20,00	50
0,50	2,00	5			

SE Co : 10 $\mu\text{g/ml}$; Alíquota SE Co : 1 ml

HF : d - 1,155 g/ml; T : 0,48; Alíquota HF : 1,80 ml

SE Cu : 100 $\mu\text{g/ml}$

Volume das soluções : 25 ml

As soluções 0,40 $\mu\text{gCo/ml}$ na presença de Mn, Mo, Na, Sn e Ti foram preparadas da forma descrita para o Cu na Tabela IV.39, apenas a SE 100 $\mu\text{gCu/ml}$ foi substituída por SE 100 $\mu\text{g/ml}$ do elemento a ter seu efeito sobre o Co determinado.

Tabela IV.40 - Preparação das soluções 0,40 $\mu\text{gCo/ml}$ na presença de tungstênio

Vol. SE W (ml)	C W ($\mu\text{g/ml}$)	C W/C Co	Vol. SE W (ml)	C W ($\mu\text{g/ml}$)	C W/C Co
0	0	0	0,50	20,00	50
0,01	0,40	1	1,00	40,00	100
0,05	2,00	5	2,00	80,00	200
0,10	4,00	10	3,00	120,00	300
0,30	12,00	30	5,00	200,00	500

SE Co : 10 $\mu\text{g/ml}$; Aliquota SE Co : 1 ml

HF : d - 1,155 g/ml; T : 0,48; Aliquota HF : 1,80 ml

SE W : 1000 $\mu\text{g/ml}$

Volume das soluções : 25 ml

Para determinar o efeito do Zr as soluções foram preparadas conforme a Tabela IV.40. A SE 1000 $\mu\text{gW/ml}$ foi substituída por uma SE 1003 $\mu\text{gZr/ml}$ - 3,16 M em HF. Para manter a concentração de HF em 2 M, o volume de HF adicionado foi corrigido para compensar o HF contido nas alíquotas da SE Zr.

IV.6.2) Efeitos interelementares na determinação do cobre

Tabela IV.41 - Preparação das soluções 0,40 µgCu/ml na presença de cobalto

Vol. SE Co (ml)	C Co (µg/ml)	C Co/C Cu	Vol. SE Co (ml)	C Co (µg/ml)	C Co/C Cu
0	0	0	0,50	2,00	5
0,05	0,20	0,5	1,00	4,00	10
0,10	0,40	1	1,50	6,00	15
0,30	1,20	3	2,00	8,00	20

SE Cu : 10 µg/ml Aliquota SE Cu : 1 ml

HF: d : 1,155 g/ml; T : 0,48; Aliquota HF : 1,80 ml

SE Co : 100 µg/ml

Volume das soluções : 25 ml

Tabela IV.42 - Preparação das soluções 0,40 µgCu/ml na presença de manganês

Vol. SE Mn (ml)	C Mn (µg/ml)	C Mn /C Cu	Vol. SE Mn (ml)	C Mn (µg/ml)	C Mn /C Cu
0	0	0	0,20	0,80	2
0,01	0,04	0,1	0,30	1,20	3
0,02	0,08	0,2	0,40	1,60	4
0,05	0,20	0,5	0,50	2,00	5
0,10	0,40	1	0,75	3,00	7,5
0,15	0,60	1,5	1,00	4,00	10

SE Cu : 10 µg/ml Aliquota SE Cu : 1 ml

HF: d : 1,155 g/ml; T : 0,48; Aliquota HF : 1,80 ml

SE Mn : 100 µg/ml

Volume das soluções : 25 ml

As soluções 0,40 $\mu\text{gCu/ml}$ na presença de Mo, Na, Sn e Ti também foram preparadas segundo a Tabela IV.42. A SE 100 $\mu\text{gMn/ml}$ foi substituída por SE 100 $\mu\text{g/ml}$ do elemento a ter seu efeito determinado. Os efeitos de W e Zr foram determinados através de soluções preparadas de forma semelhante às soluções de Co na presença de W ou Zr descritas na Tabela IV.40.

IV.6.3) Efeitos interelementares na determinação do manganês

As soluções 0,40 $\mu\text{gMn/ml}$ na presença de cobalto foram preparadas segundo a Tabela IV.41. Foram empregadas uma SE 10 $\mu\text{gMn/ml}$ e uma SE 100 $\mu\text{gCo/ml}$. As soluções de Mn na presença de Cu, Mo, Na, Sn e Ti foram preparadas de acordo com a Tabela IV.42, empregando SE 100 $\mu\text{g/ml}$ das impurezas interferentes. As soluções de Mn na presença de W e Zr foram preparadas de acordo com a Tabela IV.40.

IV.6.4) Efeitos interelementares na determinação do
molibdênio

Tabela IV.43 - Preparação das soluções 4,0 $\mu\text{gMo/ml}$ na presença de cobalto

Vol. SE Co (ml)	C Co ($\mu\text{g/ml}$)	C Co/C Mo	Vol. SE Co (ml)	C Co ($\mu\text{g/ml}$)	C Co/C Mo
0	0	0	0,50	20,00	5
0,05	2,00	0,5	1,00	40,00	10
0,10	4,00	1	1,50	60,00	15
0,30	12,00	3	2,00	80,00	20

SE Mo : 100 $\mu\text{g/ml}$; Aliquota SE Mo : 1 ml

HF : d - 1,155 g/ml; T : 0,48; Aliquota HF : 1,80 ml

SE Co : 1000 $\mu\text{g/ml}$

Volume das soluções : 25 ml

Tabela IV.44 - Preparação das soluções 4,0 $\mu\text{gMo/ml}$ na presença de cobre

Vol. SE Cu (ml)	C Cu ($\mu\text{g/ml}$)	C Cu/C Mo	Vol. SE Cu (ml)	C Cu ($\mu\text{g/ml}$)	C Cu/C Mo
0	0	0	0,10	4,00	1
0,01	0,40	0,1	0,50	20,00	5
0,05	2,00	0,5	1,00	40,00	10

SE Mo : 100 $\mu\text{g/ml}$; Aliquota SE Mo : 1 ml

HF : d - 1,155 g/ml; T : 0,48; Aliquota HF : 1,80 ml

SE Cu : 1000 $\mu\text{g/ml}$

Volume das soluções : 25 ml

As soluções de Mo na presença de Mn, Na, Sn e Ti foram preparadas segundo a Tabela IV.44, empregando SE 1000 $\mu\text{g/ml}$ da impureza a ter seu efeito determinado.

Tabela IV.45 - Preparação das soluções 4,0 $\mu\text{gMo/ml}$ na presença de tungstênio

Vol. SE W (ml)	C W ($\mu\text{g/ml}$)	C W/C Mo	Vol. SE W (ml)	C W ($\mu\text{g/ml}$)	C W/C Mo
0	0	0	0,50	200,00	50
0,01	4,00	1	1,00	400,00	100
0,05	20,00	5	2,00	800,00	200
0,10	40,00	10	3,00	1200,00	300
0,30	120,00	30	5,00	2000,00	500

SE Mo : 100 $\mu\text{g/ml}$; Alíquota SE Mo : 1 ml

HF : d - 1,155 g/ml; T : 0,48; Alíquota HF : 1,80 ml

SE W : 10000 $\mu\text{g/ml}$

Volume das soluções : 25 ml

Para determinar o efeito de Zr as soluções foram preparadas conforme a Tabela IV.45. A SE 10000 $\mu\text{gW/ml}$ foi substituída por uma SE 10009 $\mu\text{gZr/ml}$ - 4,52 M em HF. Para manter a concentração de HF em 2 M, o volume de HF adicionado foi corrigido para compensar o HF contido nas alíquotas de SE Zr.

IV.6.4.1) Eliminação de interferências inter-elementares na determinação do Mo

Foram preparadas 4 (quatro) séries de soluções de Mo na presença de Na, segundo a Tabela IV.44. Em cada uma delas foi mantida uma concentração de 1000 $\mu\text{g/ml}$ de uma subs

tância adicionada com a finalidade de eliminação de interferência do sódio.

- Série I - 1000 $\mu\text{gAl}^{3+}/\text{ml}$
- Série II - 1000 $\mu\text{gLi}^{+}/\text{ml}$
- Série III - 1000 $\mu\text{gK}^{+}/\text{ml}$
- Série IV - 1000 $\mu\text{gNH}_4^{+}/\text{ml}$

A otimização da concentração de Al^{3+} foi feita através da determinação do sinal de soluções de Mo na presença de quantidades variáveis de Al^{3+} em HF 2 M (p. 215-216).

Tabela IV.46 - Preparação das soluções 4,0 $\mu\text{gMo}/\text{ml}$ na presença de alumínio

Solução nº	Vol. SE Al (ml)	C Al ($\mu\text{g}/\text{ml}$)	Solução nº	Vol. SE Al (ml)	C Al ($\mu\text{g}/\text{ml}$)
1	0	0	7	3,00	1200
2	0,20	80	8	4,00	1600
3	0,50	200	9	5,00	2000
4	0,80	320	10	6,00	2400
5	1,00	400	11	8,00	3200
6	2,00	800	12	10,00	4000

SE Mo : 100 $\mu\text{g}/\text{ml}$; Aliquota SE Mo : 1 ml

HF : d - 1,155 g/ml; T : 0,48; Aliquota HF : 1,80 ml

SE Al : 10000 $\mu\text{g}/\text{ml}$

Volume das soluções : 25 ml

Otimizada a concentração de Al foram preparadas soluções de Mo na presença dos interferentes Mn, Na ou Ti e Al em HF 2 M para verificar se também os efeitos do Mn e Ti são eliminados.

Tabela IV.47 - Preparação das soluções 4,0 $\mu\text{gMo/ml}$ na presença de interferentes (Mn, Na ou Ti) e Al

Vol. SE interferente (ml)	C interferente ($\mu\text{g/ml}$)	C interferente/C Mo
0	0	0
0,50	20,00	5
1,00	40,00	10

SE Mo : 100 $\mu\text{g/ml}$; Aliquota SE Mo : 1 ml

SE Al : 10000 $\mu\text{g/ml}$; Aliquota SE Al : 2,50 ml

HF : d - 1,155 g/ml, T : 0,48; Aliquota HF : 1,80 ml

Interferentes : Mn, Na e Ti; SE : 1000 $\mu\text{g/ml}$

Volume das soluções : 25 ml

IV.6.5) Efeitos interelementares na determinação do sódio

Tabela IV.48 - Preparação das soluções 0,20 $\mu\text{gNa/ml}$ na presença de cobalto

Vol. SE Co (ml)	C Co ($\mu\text{g/ml}$)	C Co/C Na	Vol. SE Co (ml)	C Co ($\mu\text{g/ml}$)	C Co/C Na
0	0	0	0,30	12,00	60
0,01	0,40	2	0,50	20,00	100
0,02	0,80	4	1,00	40,00	200
0,05	2,00	10	3,00	120,00	600
0,10	4,00	20	5,00	200,00	1000

SE Na : 5 $\mu\text{g/ml}$; Aliquota SE Na : 1 ml

HF : d - 1,155 g/ml; T : 0,48; Aliquota HF : 1,80 ml

SE Co : 1000 $\mu\text{g/ml}$

Volume das soluções : 25 ml

Para determinar os efeitos de Cu, Mn, Mo, Sn, Ti e Zr as soluções foram preparadas conforme a Tabela IV.48 utilizando SE 1000 $\mu\text{g/ml}$ do interferente. Para Zr foi empregada a SE 1003 $\mu\text{g/ml}$ - 3,16 M em HF. O volume de HF adicionado sofreu a correção necessária relativa à alíquota de SE Zr para manter a concentração de HF constante em 2 M.

Para determinar o efeito de W, as soluções foram feitas segundo a Tabela IV.49.

Tabela IV.49 - Preparação das soluções 0,20 $\mu\text{gNa/ml}$ na presença de tungstênio

Vol. SE W (ml)	C W ($\mu\text{g/ml}$)	C W/C Na	Vol. SE W (ml)	C W ($\mu\text{g/ml}$)	C W/C Na
0	0	0	1,00	26,36	131,8
0,05	1,32	6,6	2,00	52,72	263,6
0,10	2,64	13,2	3,00	79,08	395,4
0,30	7,91	39,5	5,00	131,80	659,0
0,70	18,45	92,3			

SE Na : 5 $\mu\text{g/ml}$; Alíquota SE Na : 1 ml

HF : d - 1,155 g/ml; T : 0,48; Alíquota HF : 1,80 ml

SE W : 659 $\mu\text{g/ml}$

Volume das soluções : 25 ml

IV.6.6) Efeitos interelementares na determinação do estanho

As soluções 4,0 $\mu\text{gSn/ml}$ na presença de cobalto foram preparadas de forma análoga às soluções de Mo na

presença de cobalto, conforme a Tabela IV.43. As soluções de Sn na presença de Cu, Mn, Mo, Na e Ti foram preparadas segundo a Tabela IV.44, empregando sempre SE 1000 µg/ml do interferente. As soluções de Sn na presença de W e Zr foram feitas de acordo com a Tabela IV.45.

V.6.7) Efeitos interelementares na determinação do titânio

As soluções 4,0 µgTi/ml na presença de cobalto foram preparadas conforme a Tabela IV.43. As soluções de Ti na presença de Cu, Mn, Mo, Na e Sn foram preparadas de acordo com a Tabela IV.44, empregando SE 1000 µg/ml do interferente. As soluções na presença de W e Zr foram preparadas segundo o descrito na Tabela IV.45.

IV.7) Determinação das impurezas metálicas em amostras

Obtidas as soluções das amostras em HF, as etapas de extração e determinação das impurezas são independentes da natureza das mesmas. Contudo, as etapas de preparação e dissolução das amostras, para que possam ser submetidas ao processo de extração, são características para cada uma delas.

IV.7.1) Coleta e preparação das amostras para análise

IV.7.1.1) Óxido de nióbio e óxido de tântalo

As amostras de Nb₂O₅ e Ta₂O₅ após a coleta por quarteamento foram trituradas em almofariz de PTFE (para

evitar contaminação) e peneiradas em peneira de 120 mesh.

As amostras foram secas em estufa a 120°C e após o resfriamento em dessecador, estocadas em frascos de vidro previamente limpos e secos.

IV.7.1.2) Produto de redução aluminotérmica do óxido de nióbio (Nb-ATR)

Após a limpeza para eliminação da escória, as amostras foram coletadas na superfícies das pontas dos eletrodos de Nb-ATR. As amostras foram cortadas manualmente em pedaços pequenos e submetidas a um processo de limpeza para eliminação das contaminações de superfície. A limpeza das amostras de Nb-ATR foi feita da mesma forma que a limpeza do nióbio metálico utilizado para a preparação das SE de nióbio. O procedimento de limpeza está descrito no item IV.2.4.

IV.7.1.3) Nióbio e tântalo metálicos

As amostras dos lingotes de nióbio foram coletadas em torno refrigerado com óleo solúvel, na forma de cavacos finos. Foi feita uma limpeza prévia para eliminação do óleo proveniente do torneamento. Esta limpeza consistiu de duas lavagens com água, uma lavagem com acetona, uma lavagem com metil-isobutil-cetona e mais duas lavagens com acetona. Em seguida as amostras foram secas em corrente de ar quente.

Os cavacos foram então cortados e separados em pequenas porções que antes da dissolução foram submetidas ao processo de limpeza para nióbio metálico descrito no item IV.2.4.

As amostras de tântalo metálico originalmente na forma de pedaços de tamanho regular foram cortadas em pedaços menores e antes da dissolução, limpas conforme o procedimento descrito no item IV.2.5.

IV.7.2) Dissolução e preparação das amostras para extração

IV.7.2.1) Óxido de nióbio e óxido de tântalo

Para o Nb_2O_5 foi tomada uma amostra da ordem de 0,28 g que foi solubilizada em bomba de dissolução a 120°C por 12 horas com 5 ml de HF 48% e 2 ml de HNO_3 . A Figura IV.2 mostra o equipamento empregado na dissolução.

A solução da amostra foi transferida para bēquer e tratada com 2 ml de ácido fórmico, adicionados em pequenas porções, sob aquecimento para eliminação do excesso de HNO_3 e/ou de seus produtos de decomposição. Após o resfriamento a amostra foi diluída a 25 ml, com água, obtendo-se assim solução com concentração de nióbio da ordem de 7830 $\mu\text{g/ml}$.

Alíquotas de 5 ml desta solução (cerca de 39000 μg de Nb) foram transferidas para cadinhos de platina e evaporadas até quase a secura, cuidadosamente, para evitar perda do material.

Os resíduos de evaporação foram solubilizados com 1 ml de HF 48% e transferidos para as seringas de extração. Os cadinhos foram lavados uma vez com 1 ml de HF e uma vez com 1 ml de H_2O , que também foram transferidos para as seringas. (C_{HF} na fase aquosa $\approx 18,5 \text{ M}$).

Para cada alíquota analisada foi

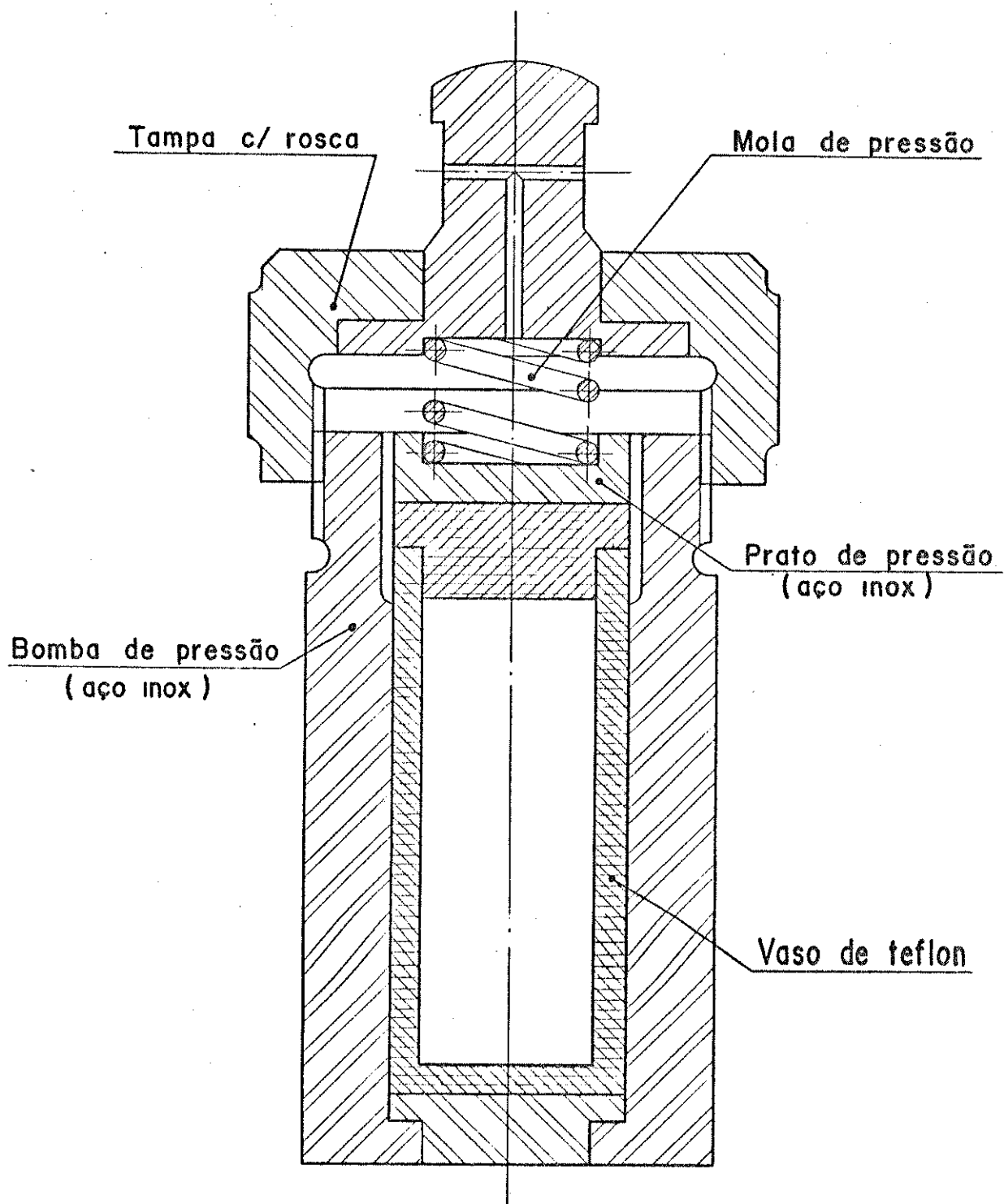


FIG.IV.2- BOMBA DE DISSOLUÇÃO

feita em paralelo uma segunda alíquota dopada com padrão do elemento a ser determinado. Neste caso, o volume de 1 ml de H_2O foi substituído pelo volume de solução padrão do elemento mais o volume de água necessário para completar 1 ml.

Para o óxido de tântalo foi seguido o mesmo procedimento, mas a amostra foi da ordem de 0,35 g, produzindo quando diluída a 25 ml, uma solução com concentração de tântalo da ordem de 11460 $\mu g/ml$. Desta solução foram retiradas alíquotas de 10 ml (contendo cerca de 114660 $\mu g/Ta$) que foram evaporadas e transferidas para as seringas da mesma forma que as alíquotas da amostra de Nb_2O_5 .

Também para cada alíquota de Ta_2O_5 foi feita uma alíquota dopada.

IV.7.2.2) Produto de redução aluminotérmica do nióbio (Nb-ATR)

Amostras da ordem de 1 g foram solubilizadas, sob aquecimento com cerca de 3 ml de H_2O , 7 ml de HF e 2 ml de HNO_3 estes adicionados em pequenas porções. O excesso de HNO_3 e/ou seus produtos de decomposição foram destruídos mediante a adição de 2 ml de ácido fórmico, em pequenas porções, sob aquecimento.

O Nb-ATR contém cerca de 6% de alumínio total, a maior parte sob forma solúvel, mas cerca de 0,5% sob a forma de Al_2O_3 , insolúvel nas condições de solubilização empregadas. Para eliminar o Al_2O_3 as amostras foram filtradas sob vácuo em filtro de membrana de PTFE (Sartorius - SM 118, diâmetro do poro 0,2 μm) no dispositivo mostrado na Figura IV.3. Os filtrados e águas de lavagem após evaporados a um pequeno volume em chapa de

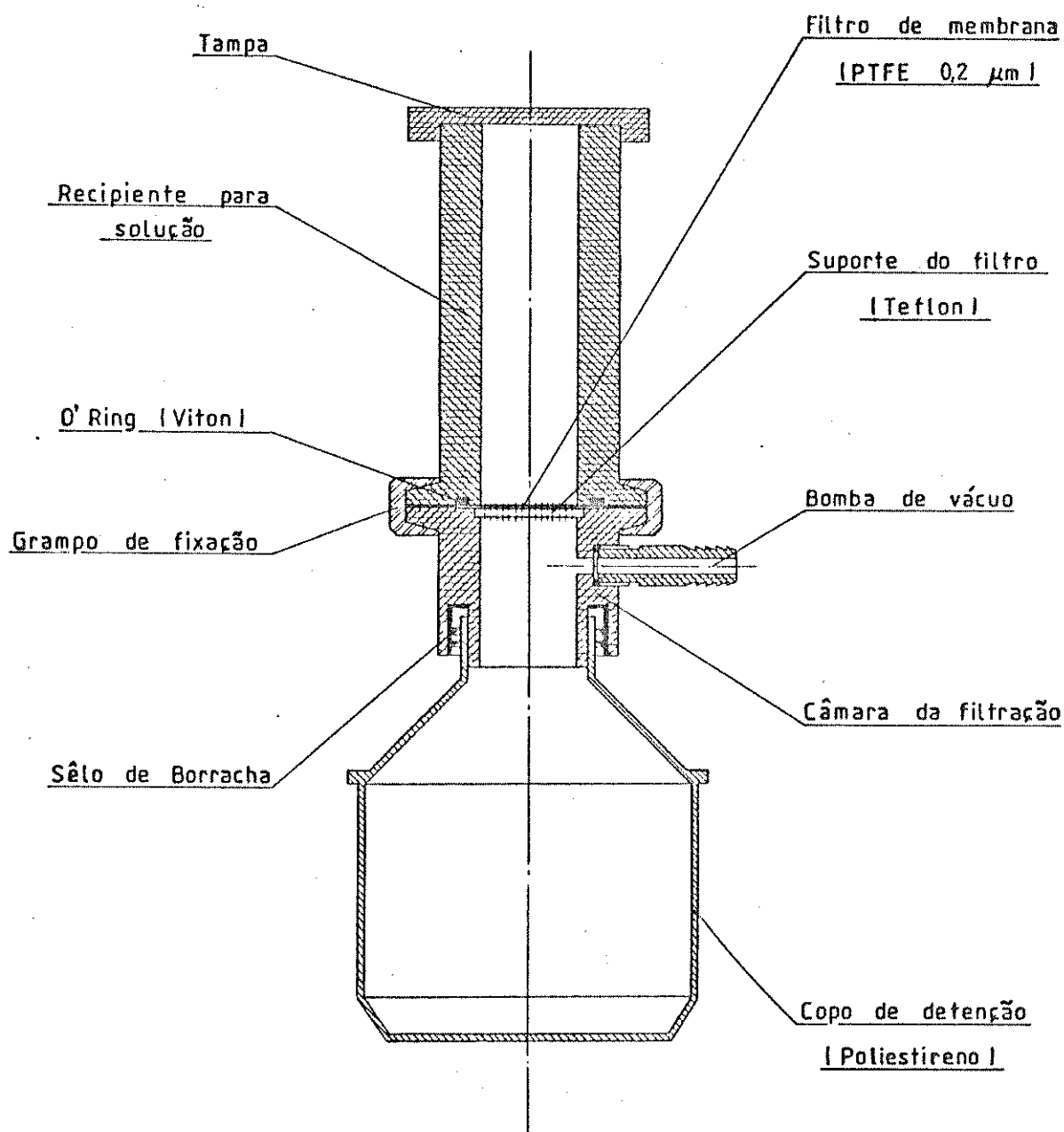


Fig.IV.3- DISPOSITIVO PARA EXTRAÇÃO DE Al_2O_3 DOS
PRODUTOS ALUMINOTÉRMICOS DE SOLUÇÕES

aquecimento foram diluídas a 25 ml com HF 48% (no mínimo devem ser adicionados 20 ml de HF 48%).

Alíquotas de 1 ml das soluções (contendo cerca de 37600 μg de Nb e 2400 μg de Al) foram transferidas para as seringas de extração. Em seguida foram transferidos mais de 1 ml de HF 48% e 1 ml de H_2O . (A concentração de HF na base aquosa foi sempre superior a 16,6 M.)

Para cada amostra foi feita em paralelo uma alíquota dopada com padrão do elemento a ser determinado. Neste caso, o volume de 1 ml de H_2O foi substituído pelo volume de solução do padrão mais o volume de água necessário para completar 1 ml.

IV.7.2.3) Niôbio e tântalo metálicos

As amostras de niôbio da ordem de 1 g foram dissolvidas, sob aquecimento em 3 ml de H_2O , 7 ml de HF e 2 ml de HNO_3 , estes adicionados em pequenas porções. O excesso de HNO_3 e/ou seus produtos de decomposição foram eliminados mediante a adição de 2 ml de ácido fórmico, em pequenas porções, sob aquecimento. As amostras foram evaporadas a um volume reduzido e após resfriadas diluídas a 25 ml com HF 48% (com pelo menos 20 ml de HF).

Alíquotas de 1 ml destas soluções (contendo cerca de 40000 μg de Nb) foram transferidas para as seringas com mais 1 ml de HF 48% e 1 ml de H_2O . (A concentração de HF na fase aquosa foi sempre superior a 16,6 M.)

Para a amostra de tântalo metálico foi seguido o mesmo procedimento das amostras de niôbio metálico. Apenas a massa da amostra foi da ordem de 2,5 g, já que com a mesma quantidade de matriz é possível extrair uma maior quantidade de ma-

triz de tântalo (1 ml da solução da amostra de tântalo continha cerca de 100000 µg).

Para cada amostra de nióbio ou tântalo foi feita, em paralelo, uma alíquota dopada com padrão do elemento sob análise. Neste caso da mesma forma que para o óxido ou o Nb-ATR a alíquota de 1 ml de H₂O foi substituída pelo volume de solução do padrão mais o volume de água necessário para completar 1 ml.

IV.7.3) Extração e determinação de impurezas

Para as seringas contendo as fases aquosas (3 ml de solução com concentração de HF igual ou superior a 16,6 M) foram transferidos 5 ml de solução 0,2 M de DAM em 1,2-dicloroetano. Após um período de agitação de 2 (dois) minutos e 2 (dois) minutos de repouso para separação das fases / 10 / as camadas orgânicas foram extraídas e descartadas. As fases aquosas foram submetidas a uma lavagem com 5 ml de 1,2-dicloroetano, mantendo-se o tempo de 2 (dois) minutos de agitação e 2 (dois) minutos para a separação das fases. As camadas orgânicas foram extraídas e descartadas. As fases aquosas foram transferidas para bêqueres de 25 ml juntamente com as águas de lavagem das seringas e evaporadas. Foram então diluídas a 10 ml com H₂O e HF para uma concentração final do ácido da ordem de 2 M e analisadas por AAS-chama (para Co, Cu, Mn, Sn e Ti) ou emissão (para Na) através de curvas de calibração.

Para a determinação do Mo foi seguido o mesmo procedimento de extração. Após a evaporação das fases aquosas já extraídas foram adicionadas em cada amostra uma alíquota de 2 ml de SE de Al 5000 µg/ml para obter uma concentração final de

1000 $\mu\text{gAl/ml}$. S3o ent3o as fases aquosas foram dilu3idas a 10 ml com H_2O e HF e analisadas por AAS-chama atrav3s de uma curva de calibra33o.

IV.7.3.1) Constru33o das curvas de calibra33o

As curvas de calibra33o para as an3lises das fases aquosas foram constru3idas dopando as fases aquosas de extra33es em branco com o elemento a determinar, conforme o descrito no 3tem IV.4.1.3 e diluindo as solu33es tamb3m a 10 ml.

Para a constru33o da curva de calibra33o do molibd3nio, antes de diluir as solu33es, em cada uma delas foi adicionada uma al3iquota de 2 ml de SE 5000 $\mu\text{gAl/ml}$, da mesma forma que para as amostras.

IV.8) Determina33o das impurezas met3licas via AAS-chama ou emiss3o

IV.8.1) Considera33es Gerais

Uma vez que todas as determina33es foram conduzidas em meio fluor3drico foi utilizado "spoiler" de polietileno e para as solu33es aquosas nebulizador com agulha de PTFE, que apesar de provocar uma queda na sensibilidade 3 mais resistente 3 corros3o. Para as leituras das fases org3nicas das curvas de extra33o foram empregadas agulhas convencionais de a3o inoxid3vel.

Para determinar os elementos em chama ar-acetileno foi empregado queimador de 10 cm de comprimento e fenda 3nica, enquanto que para as determina33es em chama 3xido-nitroso-acetileno foi empregado queimador de 5 cm de comprimento. A

altura do queimador foi medida relativamente ao ponto em que este começou a interferir com o feixe de radiação monocromática. Parâmetros tais como posições lateral e frontal do queimador e fluxo dos gases combustíveis e comburentes foram ajustados de modo a obter, para cada elemento, a sensibilidade máxima.

Para os elementos determinados por AAS-chama a fonte de radiação foi a lâmpada de catodo oco correspondente.

IV.8.2) Determinação por AAS-chama

Por AAS-chama foram obtidos os dados relativos às curvas de extração dos 12 (doze) elementos testados. Foram feitas também as determinações dos efeitos das matrizes de nióbio e tântalo, do efeito do íon fluoreto e das interferências interelementares. Nas análises das amostras foram determinados, por esta técnica: Co, Cu, Mn, Mo, Sn e Ti.

As condições padrão do equipamento para as determinações estão descritas na Tabela IV.50.

Tabela IV.50 - Condições padrão do AA para as determinações dos diversos elementos (1)

Elemento	λ (nm)	Fenda (nm)	Corrente (mA)	Chama	Faixa de concentração ($\mu\text{g/ml}$)
Al	309,3	0,7	25	$\text{N}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_2$	0 a 50
Co	240,7	0,2	30	$\text{ar}-\text{C}_2\text{H}_2$	0 a 5
Cu	324,8	0,7	15	$\text{ar}-\text{C}_2\text{H}_2$	0 a 5
Mn	279,5	0,2	20	$\text{ar}-\text{C}_2\text{H}_2$	0 a 3
Mo	313,3	0,7	30	$\text{N}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_2$	0 a 40
Na	589,0	0,2	8	$\text{ar}-\text{C}_2\text{H}_2$	0 a 1
Nb	334,4	0,2	40	$\text{N}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_2$	100 a 1200
Sn	286,3	0,7	30	$\text{N}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_2$	0 a 20
Ta	271,5	0,2	40	$\text{N}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_2$	100 a 1200
Ti	365,3	0,2	40	$\text{N}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_2$	0 a 50
W	255,1	0,2	40	$\text{N}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_2$	0 a 500
Zr	360,1	0,2	40	$\text{N}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_2$	100 a 1000

- Chama ar-acetileno ($\text{ar}-\text{C}_2\text{H}_2$)

- Chama óxido-nitroso-acetileno ($\text{N}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_2$)

(1) "Analytical Methods for Atomic Absorption Spectroscopy
Standard Conditions for Determination of Elements",
Perkin-Elmer, 1982, USA

IV.8.3) Determinação de Na por emissão

As determinações de sódio nas fases aquosa e orgânica da curva de extração foram feitas por AAS-chama, porque a mistura de solventes (acetona - 1,2-dicloroetano - água); que constitui as soluções das fases orgânicas para análise, provoca

uma emissão muito intensa da chama que não é adequada às determinações. As demais determinações do sódio (efeitos das matrizes de nióbio e tântalo, efeito do íon fluoreto, interferências interelementares e análises das amostras) foram feitas por emissão.

As condições padrão do equipamento para a determinação de sódio por emissão estão na Tabela IV.51.

Tabela IV.51 - Condições padrão para a determinação do sódio por emissão (1)

λ (nm)	589,0
fenda (nm)	0,2
chama	ar-C ₂ H ₂
Faixa de concentração ($\mu\text{g/ml}$)	0 a 1

(1) "Analytical Methods for Atomic Absorption Spectroscopy"
Standard Conditions for Determination of Elements",
Perkin-Elmer, 1982, USA

Nas determinações por emissão o ajuste do ganho foi feito através de um padrão do elemento (Na) de concentração igual à concentração mais elevada da faixa coberta pelas determinações.

CAPÍTULO V

V - RESULTADOS E DISCUSSÕES

A seguir são descritos e discutidos os resultados obtidos para as diversas etapas do trabalho e que expressam as médias de, no mínimo, três determinações.

V.1) Levantamento dos efeitos das matrizes de nióbio e tântalo nas determinações das impurezas metálicas

Inicialmente foram levantados os efeitos das matrizes de nióbio e tântalo nas determinações dos elementos, com o objetivo de verificar se na análise destes materiais pelas técnicas analíticas disponíveis, a extração de matriz poderia ser prescindível. Para isso seria necessário que as determinações na presença de matriz não sofressem nenhum efeito de natureza física ou química, ou ainda que os efeitos detectados pudessem ser eliminados de maneira eficiente com o auxílio do corretor de fundo ou com o emprego de uma chama de temperatura mais elevada como a chama $N_2O-C_2H_2$ (neste caso apenas para os elementos que normalmente são determinados em chama $ar-C_2H_2$).

Como se tratava de análise de amostras de metal puro, outro ponto relevante foi considerar a impossibilidade de, para amostras reais, ter o valor do branco para que pudesse ser descontado. Isso decorrente basicamente de dois motivos: 1º) Não disponibilidade de metal com grau de pureza tal que pudesse ser utilizado como referência, e 2º) As técnicas de absorção atômi-

ca de chama e emissão, na realidade, não possuem sensibilidade suficiente para diferenciar os sinais relativos as matrizes entre uma amostra de nióbio com 4 (quatro) fusões e uma amostra de nióbio eletroliticamente refinado.

Portanto, mesmo na ausência de efeitos outros de natureza física ou química, um valor de branco diferente de zero já foi suficiente para que a etapa de extração não pudesse ser contornada.

Os efeitos das matrizes foram determinados através das medidas de absorbância (para Co, Cu, Mn, Mo, Sn e Ti) e emissão (para Na) na presença de diferentes concentrações de nióbio ou tântalo. Os valores obtidos foram comparados com aqueles determinados na ausência de matriz. As medidas foram sempre feitas em HF 2 M.

Os valores de absorbância e emissão foram corrigidos e tabelados após descontar os sinais das respectivas matrizes, que na realidade equivaliam aos valores dos brancos acrescidos das possíveis contribuições causadas pela presença das impurezas sob estudo e pela absorção de fundo, sendo que esta pôde ser confirmada através das determinações dos sinais das matrizes sem e com o auxílio do corretor de fundo.

Portanto, nas tabelas seguintes, nos valores corrigidos o efeito do branco já está excluído e os desvios colocados foram causados por outros efeitos de natureza física ou química (interferências de matrizes e interferências químicas, principalmente). Os valores não corrigidos exprimem o desvio total com relação ao valor de referência.

Através dos dados da Tabela V.1 ficou caracterizado que os sinais relativos às matrizes na determinação do cobalto foram causados por absorção de fundo, pois o empre-

go do corretor foi suficiente para eliminá-los, o que não aconteceria se fossem relativos às impurezas de cobalto presentes no metal base.

Tabela V.1 - Efeito do corretor de fundo sobre o sinal da matriz de nióbio na determinação de cobalto

C Nb ($\mu\text{g/ml}$)	ar-C ₂ H ₂	
	Sem AA - BG Abs x 10	Com AA - BG Abs x 10
960	0,006	0
2881	0,016	0
5122	0,023	0

Contudo, o efeito de fundo não foi a única interferência positiva, como pode ser visto através da Tabela V.2, onde os valores de absorbância corrigidos são comparados com os valores de referência (na ausência da matriz), ou ainda quando se observa que as medidas feitas com corretor de fundo apresentaram desvios positivos. Tivemos, portanto, uma somatória de efeitos interferentes positivos: um causado por características físicas e químicas da matriz de nióbio e cuja magnitude corresponde aos desvios percentuais dos valores corrigidos e um causado por absorção de fundo.

Para uma dada concentração de cobalto, existiu uma relação de proporcionalidade entre a somatória dos efeitos e a concentração de nióbio, isto é, o desvio aumentou à medida que aumentou a concentração do metal base, mas esta relação não se verificou quando o efeito de fundo foi descontado.

Tabela V.2 - Efeito da matriz de nióbio sobre o sinal de absorbância do cobalto

			ar-C ₂ H ₂					
			Sem AA-BG				Com AA-BG	
C Co (µg/ml)	C Nb (µg/ml)	$\frac{C\ Nb}{C\ Co}$	Abs x 10	dr (%)	Abs x 10 corrig.	dr (%)	Abs x 10	dr (%)
0,20	0	0	0,056	-	0,056	-	0,054	-
	960	4800	0,066	+17,9	0,060	+ 7,1	0,061	+13,0
	2881	14405	0,078	+39,3	0,062	+10,7	0,066	+22,2
	5122	25610	0,090	+60,7	0,067	+19,6	0,063	+16,7
0,40	0	0	0,118	-	0,118	-	0,107	-
	960	2400	0,128	+ 8,5	0,122	+ 3,4	0,126	+17,8
	2881	7202,5	0,137	+16,1	0,121	+ 2,5	0,124	+15,9
	5122	12805	0,147	+24,6	0,124	+ 5,1	0,121	+13,1
0,60	0	0	0,171	-	0,171	-	0,173	-
	960	1600	0,190	+11,1	0,184	+ 7,6	0,189	+ 9,2
	2881	4801,7	0,200	+17,0	0,184	+ 7,6	0,187	+ 8,1
	5122	8536,7	0,207	+21,1	0,184	+ 7,6	0,184	+ 6,4
0,80	0	0	0,238	-	0,238	-	0,236	-
	960	1200	0,253	+ 6,3	0,247	+ 3,8	0,246	+ 4,2
	2881	3601,3	0,257	+ 8,0	0,241	+ 1,3	0,249	+ 5,5
	5122	6402,5	0,265	+11,3	0,242	+ 1,7	0,246	+ 4,2

O mesmo padrão de interferência foi detectado para o cobalto na presença da matriz de tântalo, os dados estão nas Tabelas V.3 e V.4.

Tabela V.3 - Efeito do corretor de fundo sobre o sinal da matriz de tântalo na determinação do cobalto

C Ta (µg/ml)	ar-C ₂ H ₂	
	Sem AA - BG Abs x 10	Com AA - BG Abs x 10
1027	0,002	0
3080	0,012	0
4963	0,023	0

Tabela V.4 - Efeito da matriz de tântalo sobre o sinal de absorbância do cobalto

			ar-C ₂ H ₂			
			Sem AA-BG			
C Co (µg/ml)	C Ta (µg/ml)	$\frac{C Ta}{C Co}$	Abs x 10	dr (%)	Abs x 10 corrig.	dr (%)
0,40	0	0	0,071	-	0,071	-
	1027	2567,5	0,081	+14,1	0,079	+11,3
	3080	7700	0,089	+25,4	0,077	+ 8,5
	4963	12407,5	0,098	+38,0	0,075	+ 5,6
0,80	0	0	0,142	-	0,142	-
	1027	1283,5	0,149	+ 4,9	0,147	+ 3,5
	3080	3850	0,159	+12,0	0,147	+ 3,5
	4963	6203,8	0,168	+18,3	0,145	+ 2,1

O emprego da chama N₂O-C₂H₂ na determinação do cobalto não foi conveniente, pois ocorreu uma acentuada redução no sinal de absorbância.

Observando as Tabelas V.5 e V.6 vemos que para o cobre, da mesma forma que para o cobalto, na presença de

nióbio houve uma somatória de efeitos interferentes positivos, que para uma dada concentração de cobre, aumentaram a medida que aumentou a concentração do metal base.

Tabela V.5 - Efeito do corretor de fundo sobre o sinal da matriz de nióbio na determinação do cobre

C Nb ($\mu\text{g/ml}$)	ar-C ₂ H ₂		N ₂ O-C ₂ H ₂
	Sem AA - BG Abs x 10	Com AA - BG Abs x 10	Sem AA - BG Abs x 10
966	0,003	0	0
2898	0,008	0	0
5153	0,015	0	0

Em chama N₂O-C₂H₂ o efeito de fundo da matriz foi eliminado, mas os outros efeitos causadores do incremento do sinal aumentaram drasticamente, tornando essa condição completamente inadequada para qualquer tentativa de análise.

Além disso, comparando as medidas nas chamas ar-C₂H₂ e N₂O-C₂H₂, observou-se que nesta última houve uma acentuada queda de sensibilidade, provavelmente devida à ionização do cobre, que é favorecida quando temperaturas mais elevadas são atingidas /16/.

Na presença da matriz de tântalo, contudo, os efeitos interferentes foram significativamente reduzidos: quando o fundo foi descontado, os resultados oscilaram em torno do valor de referência com desvios razoáveis (inferiores a 3%).

Tabela V.6 - Efeito da matriz de nióbio sobre o sinal de absorbância do cobre

			ar-C ₂ H ₂				N ₂ O-C ₂ H ₂	
			Sem AA-BG				Sem AA-BG	
C Cu (µg/ml)	C Nb (µg/ml)	$\frac{\text{C Nb}}{\text{C Cu}}$	Abs x 10	dr (%)	Abs x 10 corrig.	dr (%)	Abs x 10	dr (%)
0,20	0	0	0,071	-	0,071	-	0,009	-
	966	4830	0,080	+12,7	0,077	+ 8,5	0,015	+ 66,7
	2898	14490	0,082	+15,5	0,074	+ 4,2	0,019	+111,1
	5153	25765	0,088	+23,9	0,073	+ 2,8	0,020	+122,2
0,40	0	0	0,122	-	0,122	-	0,021	-
	966	2415	0,154	+26,2	0,151	+23,8	0,032	+ 52,4
	2898	7245	0,155	+27,0	0,147	+20,5	0,031	+ 47,6
	5153	12882,5	0,160	+31,1	0,145	+18,9	0,031	+ 47,6
0,60	0	0	0,185	-	0,185	-	0,032	-
	966	1610	0,229	+23,8	0,226	+22,2	0,046	+ 43,8
	2898	4830	0,229	+23,8	0,221	+19,5	0,043	+ 34,4
	5153	8588,3	0,233	+25,9	0,218	+17,8	0,047	+ 46,9
0,80	0	0	0,263	-	0,263	-	0,046	-
	966	1207,5	0,295	+12,2	0,292	+11,0	0,059	+ 28,3
	2898	3622,5	0,301	+14,4	0,293	+11,4	0,062	+ 34,8
	5153	6441,3	0,310	+17,9	0,295	+12,0	0,062	+ 34,8

Tabela V.7 - Efeito do corretor de fundo sobre o sinal da matriz de tântalo na determinação do cobre

C Ta ($\mu\text{g/ml}$)	ar-C ₂ H ₂	
	Sem AA-BG Abs x 10	Com AA-BG Abs x 10
1027	0,004	0
3080	0,007	0
4963	0,009	0

Tabela V.8 - Efeito da matriz de tântalo sobre o sinal de absorbância do cobre

			ar-C ₂ H ₂			
			Sem AA-BG			
C Cu ($\mu\text{g/ml}$)	C Ta ($\mu\text{g/ml}$)	$\frac{\text{C Ta}}{\text{C Cu}}$	Abs x 10	dr (%)	Abs x 10 corrig.	dr (%)
0,40	0	0	0,103	-	0,103	-
	1027	2567,5	0,108	+ 4,9	0,104	+ 1,0
	3080	7700	0,113	+ 9,7	0,106	+ 2,9
	4963	12407,5	0,113	+ 9,7	0,104	+ 1,0
0,80	0	0	0,244	-	0,244	-
	1027	1283,8	0,244	0	0,240	- 1,6
	3080	3850	0,248	+ 1,6	0,241	- 1,2
	4963	6203,8	0,248	+ 1,6	0,239	- 2,0

Para o manganês o padrão de interferência foi diferente do encontrado para o cobalto e o cobre. Conforme a Tabela V.9, verificou-se que também ocorreu um efeito de absorção de fundo, que foi eliminado pelo corretor. Este efeito se

manteve, embora ligeiramente menos pronunciado, mesmo na chama $\text{N}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_2$. Entretanto, através dos dados da Tabela V.10, notou-se um severo efeito de supressão da absorbância do manganês na presença de nióbio em chama $\text{ar}-\text{C}_2\text{H}_2$. Tivemos, portanto, dois efeitos opostos. A absorção de fundo (positiva) compensou parcialmente o efeito negativo, cuja magnitude real foi determinada quando os valores de absorbância sofreram as correções relativas aos valores de fundo das matrizes.

O emprego de chama $\text{N}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_2$ reduziu a sensibilidade do manganês em cerca de 71% e o efeito do absorção de fundo foi relativamente muito maior, de forma que a somatória das interferências passou a ter um valor positivo. Quando o sinal de fundo foi descontado verificou-se que o efeito supressor, em temperatura mais elevada, tendeu a ser eliminado e pudemos, portanto, atribuí-lo à formação de alguma espécie estável que não se dissociou na temperatura da chama $\text{ar}-\text{C}_2\text{H}_2$ /99/.

Tabela V.9 - Efeito do corretor de fundo sobre o sinal da matriz de nióbio na determinação do manganês

C Nb ($\mu\text{g}/\text{ml}$)	$\text{ar}-\text{C}_2\text{H}_2$		$\text{N}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_2$	
	Sem AA - BG Abs x 10	Com AA - BG Abs x 10	Sem AA - BG Abs x 10	Com AA - BG Abs x 10
966	0,007	0	0,005	0
2898	0,015	0	0,011	0
5153	0,024	0	0,020	0

Tabela V.10 - Efeito da matriz de nióbio sobre o sinal de absorbância do manganês

ar-C ₂ H ₂					N ₂ O-C ₂ H ₂				
Sem AA-BG					Sem AA-BG				
C Mn (µg/ml)	C Nb (µg/ml)	$\frac{C\ Nb}{C\ Mn}$	Absx10	dr (%)	Absx10 corrig.	dr (%)	Absx10	dr (%)	dr (%)
0,20	0	0	0,104	-	0,104	-	0,030	-	-
	966	4830	0,071	-31,7	0,064	-38,5	0,032	+ 6,7	-10,0
	2898	14490	0,068	-34,6	0,053	-49,0	0,041	+ 36,7	0
	5153	25765	0,073	-29,8	0,049	-52,9	0,051	+ 70,0	0
0,40	0	0	0,207	-	0,207	-	0,058	-	-
	966	2415	0,136	-34,3	0,129	-37,7	0,063	+ 8,6	0
	2898	7245	0,129	-37,7	0,144	-44,9	0,070	+ 20,7	+ 1,7
	5153	12882,5	0,126	-39,1	0,102	-50,7	0,080	+ 37,9	+ 3,4
0,60	0	0	0,308	-	0,308	-	0,088	-	-
	966	1610	0,206	-33,1	0,199	-35,4	0,090	+ 2,3	- 3,4
	2898	4830	0,184	-40,3	0,169	-45,1	0,106	+ 20,5	- 8,0
	5153	8588,3	0,174	-43,5	0,150	-51,3	0,114	+ 29,5	- 6,8

Para a determinação do manganês na presença da matriz de tântalo, o padrão dos efeitos foi o mesmo, mas os desvios foram menores.

Tabela V.11 - Efeito do corretor de fundo sobre o sinal da matriz de tântalo na determinação do manganês

C Ta (µg/ml)	ar-C ₂ H ₂		N ₂ O-C ₂ H ₂
	Sem AA-BG	Com AA-BG	Sem AA-BG
	Abs x 10	Abs x 10	Abs x 10
1027	0,005	0	0
3080	0,008	0	0
4963	0,010	0	0

Tabela V.12 - Efeito da matriz de tântalo sobre o sinal de absorbância do manganês

C Mn (µg/ml)	C Ta (µg/ml)	C Ta C Mn	ar-C ₂ H ₂				N ₂ O-C ₂ H ₂	
			Sem AA-BG				Com AA-BG	
			Abs x10	dr (%)	Abs x10 corrig.	dr (%)	Abs x10	dr (%)
0,40	0	0	0,206	-	0,206	-	0,056	-
	1027	2567,5	0,190	- 7,8	0,185	-10,2	0,058	+ 3,6
	3080	7700	0,188	- 8,7	0,180	-12,6	0,061	+ 8,9
	4963	12407,5	0,191	- 7,3	0,181	-12,1	0,066	+17,9
0,80	0	0	0,408	-	0,408	-	0,113	-
	1027	1283,5	0,377	- 7,6	0,372	- 8,8	0,111	- 1,8
	3080	3850	0,366	-10,3	0,358	-12,3	0,121	+ 7,1
	4963	6203,8	0,362	-11,3	0,352	-13,7	0,118	+ 4,4

Para os elementos molibdênio, estanho e titânio, que são normalmente determinados em chama $N_2O-C_2H_2$ foi observado o seguinte: um efeito de absorção de fundo da matriz que foi eliminado via corretor, mais um efeito interferente positivo bastante pronunciado para molibdênio e titânio. Para estanho este efeito foi menos severo.

Os valores da absorção de fundo para os elementos determinados em chama $N_2O-C_2H_2$ foram menores do que os encontrados para os elementos determinados em chama $ar-C_2H_2$, o que reforçou a hipótese de que estes sinais de absorbância foram causados por partículas não dissociadas na chama de menor temperatura (ou por espelhamento ou por absorções não atômicas e não específicas dessas partículas).

Os dados para molibdênio, estanho e titânio encontram-se nas Tabelas V.13 a V.24.

Tabela V.13 - Efeito do corretor de fundo sobre o sinal da matriz de nióbio na determinação do molibdênio

C Nb ($\mu g/ml$)	$N_2O-C_2H_2$	
	Sem AA - BG Abs x 10	Com AA-BG Abs x 10
960	0,002	0
2881	0,004	0
5122	0,005	0

Tabela V.14 - Efeito da matriz de nióbio sobre o sinal de absorbância do molibdênio

			N ₂ O-C ₂ H ₂			
			Sem AA-BG			
C Mo (µg/ml)	C Nb (µg/ml)	$\frac{\text{C Nb}}{\text{C Mo}}$	Abs x 10	dr (%)	Abs x 10 corrig.	dr (%)
4,0	0	0	0,192	-	0,192	-
	960	240	0,231	+20,3	0,229	+19,3
	2881	720,3	0,250	+30,2	0,246	+28,1
	5122	1280,5	0,261	+35,9	0,256	+33,3
8,0	0	0	0,361	-	0,361	-
	960	120	0,434	+20,2	0,432	+19,7
	2881	360,1	0,455	+26,0	0,451	+24,9
	5122	640,3	0,502	+39,1	0,497	+37,7
12,0	0	0	0,533	-	0,533	-
	960	80	0,685	+28,5	0,683	+28,1
	2881	240,1	0,732	+37,3	0,728	+36,6
	5122	426,8	0,753	+41,3	0,748	+40,3
16,0	0	0	0,708	-	0,708	-
	960	60	0,935	+32,1	0,933	+31,8
	2881	180,1	0,095	+37,7	0,071	+37,1
	5122	320,1	0,997	+40,8	0,992	+40,1

Tabela V.15 - Efeito do corretor de fundo sobre o sinal da matriz de tântalo na determinação do molibdênio

C Ta ($\mu\text{g/ml}$)	N ₂ O-C ₂ H ₂	
	Sem AA-BG Abs x 10	Com AA-BG Abs x 10
1027	0,002	0
3080	0,004	0
4963	0,006	0

Tabela V.16 - Efeito da matriz de tântalo sobre o sinal de absorbância do molibdênio

C Mo ($\mu\text{g/ml}$)	C Ta ($\mu\text{g/ml}$)	C Ta C Mo	N ₂ O-C ₂ H ₂			
			Sem AA-BG			
			Abs x 10	dr (%)	Abs x 10 corrig.	dr (%)
4,0	0	0	0,168	-	0,168	-
	1027	256,8	0,224	+ 33,3	0,222	+ 32,1
	3080	770	0,252	+ 50,0	0,248	+ 47,6
	4963	1240,8	0,241	+ 43,5	0,235	+ 39,9
8,0	0	0	0,323	-	0,323	-
	1027	128,4	0,429	+ 32,8	0,427	+ 32,2
	3080	385	0,481	+ 48,9	0,477	+ 47,7
	4963	620,4	0,469	+ 45,2	0,463	+ 43,3

Tabela V.17 - Efeito do corretor de fundo sobre o sinal da matriz de nióbio na determinação do estanho

C Nb ($\mu\text{g/ml}$)	N ₂ O-C ₂ H ₂	
	Sem AA-BG Abs x 10	Com AA-BG Abs x 10
960	0,003	0
2881	0,003	0
5122	0,005	0

Tabela V.18 - Efeito da matriz de nióbio sobre o sinal de absorbância do estanho

			N ₂ O-C ₂ H ₂			
			Sem AA-BG			
C Sn ($\mu\text{g/ml}$)	C Nb ($\mu\text{g/ml}$)	$\frac{\text{C Nb}}{\text{C Sn}}$	Abs x 10	dr (%)	Abs x 10 corrig.	dr (%)
4,0	0	0	0,028	-	0,028	-
	960	240	0,036	+ 28,6	0,033	+ 17,9
	2881	720,3	0,036	+ 28,6	0,033	+ 17,9
	5122	1280,5	0,034	+ 21,4	0,029	+ 3,6
8,0	0	0	0,053	-	0,053	-
	960	120	0,067	+ 26,4	0,064	+ 20,8
	2881	360,1	0,064	+ 20,8	0,061	+ 15,1
	5122	640,3	0,070	+ 32,1	0,065	+ 22,6
12,0	0	0	0,092	-	0,092	-
	960	80	0,092	0	0,089	- 3,3
	2881	240,1	0,104	+ 13,0	0,101	+ 9,8
	5122	426,8	0,101	+ 9,8	0,096	+ 4,3
16,0	0	0	0,119	-	0,119	-
	960	60	0,119	-	0,116	- 2,5
	2881	180,1	0,129	+ 8,4	0,126	+ 5,9
	5122	320,1	0,133	+ 11,8	0,128	+ 7,6

Tabela IV.19 - Efeito do corretor de fundo sobre o sinal da matriz de tântalo na determinação do estanho

C Ta ($\mu\text{g/ml}$)	N ₂ O-C ₂ H ₂	
	Sem AA-BG Abs. x 10	Com AA-BG Abs. x 10
1027	0,002	0
3080	0,002	0
4963	0,002	0

Tabela V.20 - Efeito da matriz de tântalo sobre o sinal de absorbância do estanho

			N ₂ O-C ₂ H ₂			
			Sem AA-BG			
C Sn ($\mu\text{g/ml}$)	C Ta ($\mu\text{g/ml}$)	$\frac{\text{C Ta}}{\text{C Sn}}$	Abs x 10	dr (%)	Abs x 10 corrig.	dr (%)
4,0	0	0	0,029	-	0,029	-
	1027	256,8	0,031	+ 6,9	0,029	0
	3080	770	0,030	+ 3,4	0,028	- 3,4
	4963	1240,8	0,033	+13,8	0,031	+ 6,9
8,0	0	0	0,059	-	0,057	-
	1027	128,4	0,054	- 5,3	0,052	- 8,8
	3080	385	0,060	+ 5,3	0,058	+ 1,8
	4963	620,4	0,059	+ 3,5	0,057	0

Tabela V.21 - Efeito do corretor de fundo sobre o sinal da matriz de nióbio na determinação do titânio

C Nb ($\mu\text{g/ml}$)	N ₂ O-C ₂ H ₂	
	Sem AA-BG Abs. x 10	Com AA-BG Abs. x 10
960	0,001	0
2881	0,003	0
5122	0,003	0

Tabela V.22 - Efeito da matriz de nióbio sobre o sinal de absorbância do titânio

			N ₂ O-C ₂ H ₂			
			Sem AA-BG			
C Ti ($\mu\text{g/ml}$)	C Nb ($\mu\text{g/ml}$)	$\frac{\text{C Nb}}{\text{C Ti}}$	Abs x 10	dr (%)	Abs x 10 corrig.	dr (%)
4,0	0	0	0,067	-	0,067	-
	960	240	0,088	+ 31,3	0,087	+ 29,9
	2881	720,3	0,089	+ 32,8	0,086	+ 28,4
	5122	1280,5	0,099	+ 47,8	0,096	+ 43,3
8,0	0	0	0,116	-	0,116	-
	960	120	0,175	+ 50,9	0,174	+ 50,0
	2881	360,1	0,176	+ 51,7	0,173	+ 49,1
	5122	640,3	0,186	+ 60,3	0,183	+ 57,8
12,0	0	0	0,167	-	0,167	-
	960	80	0,261	+ 56,3	0,260	+ 55,7
	2881	240,1	0,261	+ 56,3	0,258	+ 54,5
	5122	426,8	0,275	+ 64,7	0,272	+ 62,9
16,0	0	0	0,216	-	0,216	-
	960	60	0,347	+ 60,6	0,346	+ 60,2
	2881	180,1	0,354	+ 63,9	0,351	+ 62,5
	5122	320,1	0,363	+ 68,1	0,360	+ 66,7

Tabela V.23 - Efeito do corretor de fundo sobre o sinal da matriz de tântalo na determinação do titânio

C Ta (µg/ml)	N ₂ O-C ₂ H ₂	
	Sem AA-BG	Com AA-BG
	Abs. x 10	Abs. x 10
1027	0,004	0
3080	0,005	0
4963	0,007	0

Tabela V.24 - Efeito da matriz de tântalo sobre o sinal de absorbância do titânio

			N ₂ O-C ₂ H ₂			
			Sem AA-BG			
C Ti (µg/ml)	C Ta (µg/ml)	$\frac{C Ta}{C Ti}$	Abs x 10	dr (%)	Abs x 10 corrig.	dr (%)
4,0	0	0	0,066	-	0,066	-
	1027	256,8	0,090	+ 36,4	0,086	+ 30,3
	3080	770	0,088	+ 33,3	0,083	+ 25,8
	4963	1240,8	0,088	+ 33,3	0,081	+ 22,7
8,0	0	0	0,115	-	0,115	-
	1027	128,4	0,166	+ 44,3	0,162	+ 40,9
	3080	385	0,171	+ 48,7	0,166	+ 44,3
	4963	620,4	0,170	+ 47,8	0,0163	+ 41,7

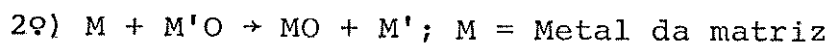
Através dos dados de absorbância vemos que para todos os elementos estudados existiram efeitos interferentes dos quais só foi possível isolar a absorção de fundo, os demais foram causados por características físicas e químicas das amostras.

Para a maior parte dos elementos estudados ficou caracterizada a presença de um efeito interferente positivo, além do efeito de fundo. A precisa definição do fator determinante no surgimento deste efeito requer estudos mais detalhados, mas algumas considerações podem ser feitas.

Alguns elementos, quando na presença de outros que formam óxidos refratários na chama, sofrem um aumento de sinal. Uma das explicações propostas para esse fato é a competição pelo oxigênio disponível na chama /81/. Se a formação de óxido do elemento da matriz é mais favorecida que a formação de óxido do elemento sob análise, este tem seu sinal aumentado devido a redução na quantidade de oxigênio que encontra disponível na chama. Este processo pode ocorrer de duas formas:



Neste caso, a formação do óxido do elemento da matriz reduz a quantidade de oxigênio na chama até um valor suficientemente baixo para desfavorecer a oxidação do elemento sob análise.



$M' = \text{Metal sob análise}$

Neste caso a matriz reduz o elemento sob análise favorecendo a atomização /81/.

De acordo com esse critério, os elementos que possuem menor energia de dissociação para a ligação M-O do que a energia necessária para dissociar NbO ou TaO, na presença

destes, deveriam sofrer um aumento de sinal. Na Tabela V.25 estão os valores das energias de dissociação dos monóxidos dos elementos estudados, e através destes valores deveríamos esperar um aumento do sinal para todos eles.

Tabela V.25 - Energias de dissociação dos monóxidos/1/.

Monóxido	Do (kcal mol ⁻¹)
CoO	88 ± 5
CuO	82 ± 15
MnO	96 ± 8
MoO	145,1 ± 8
SnO	131 ± 5
TiO	158,2 ± 3,7
NbO	180 ± 3
TaO	192,4 ± 3

/1/ Weast, R.C. ed, "Handbook of Chemistry and Physics", 58th ed, CRC Press, Cleveland, 1978.

O aumento do sinal realmente foi verificado para Co, Cu, Mo, Sn e Ti, mas para manganês o efeito detectado foi oposto.

No caso específico do manganês não podemos concluir que a redução no sinal é produto de oclusão deste elemento nas partículas de óxidos refratários formados pela matriz, na chama, pois não há razão para que o efeito não existisse para os outros elementos.

A redução no sinal, como já foi di

to, provavelmente foi produto da formação de alguma espécie estável /99/.

Esta pode ser, por exemplo, um óxido composto ou um complexo, ou ainda uma estrutura do tipo $-M-O-M'-O-M-O$, onde M é a matriz e M' o elemento sob análise. Este tipo de estrutura, que pode se formar em solução quando o elemento M' está cercado pela matriz (matriz na forma de um oxi-sal ou oxi-complexo), se mantém após a etapa de desidratação. Se as ligações metal-oxigênio do arranjo são fortes, poucos átomos serão liberados para atomização em chamas de baixa temperatura, provocando uma redução do sinal. O aumento da temperatura da chama então corrigiria o efeito, conforme foi observado /107/.

Para cobalto e cobre, cujos valores de energia de dissociação da ligação M-O são inferiores ao da ligação Mn-O, a chama ar-C₂H₂ é eficiente. Os elementos molibdênio, estanho e titânio, que necessitam de mais energia para romper a ligação M-O são normalmente determinados em chama N₂O-C₂H₂.

Pelos resultados obtidos, verificou-se que as determinações dos teores destas impurezas na presença das matrizes de nióbio e tântalo, por absorção atômica de chama, não podem ser feitas diretamente, e a separação da matriz seria imprescindível.

A determinação do sódio foi feita por emissão, e não foi possível definir se os sinais relativos às matrizes foram causados por emissão de fundo ou por impurezas de sódio, já que não há como utilizar o corretor para determinação de sinal de emissão.

Tabela V.26 - Emissão da matriz de nióbio na determinação do sódio

	ar-C ₂ H ₂
C Nb (µg/ml)	EM
939	0,034
3131	0,130
5010	0,230

Tabela V.27 - Efeito da matriz de nióbio sobre o sinal de emissão do sódio

C Na (µg/ml)	C Nb (µg/ml)	C Nb C Na	ar-C ₂ H ₂			
			EM	dr (%)	EM corrig.	dr (%)
0,20	0	0	0,273	-	0,273	-
	939	4695	0,301	+ 10,3	0,267	- 2,2
	3131	15655	0,386	+ 41,4	0,256	- 6,2
	5010	25050	0,466	+ 70,7	0,236	-13,6
0,40	0	0	0,532	-	0,532	-
	939	2347,5	0,564	+ 6,0	0,530	-
	3131	7827,5	0,655	+ 23,1	0,525	- 1,3
	5010	12525	0,733	+ 37,8	0,503	- 5,5
0,60	0	0	0,786	-	0,786	-
	939	1565	0,831	+ 5,7	0,797	+ 1,4
	3131	5218,3	0,906	+ 15,3	0,776	- 1,3
	5010	8350	0,987	+ 25,6	0,757	- 3,7
0,80	0	0	1,025	-	1,025	-
	939	1173,8	1,080	+ 5,4	1,046	+ 2,0
	3131	3913,8	1,154	+ 12,6	1,024	-
	5010	6262,5	1,250	+ 22,0	1,020	-

Tabela V.28 - Emissão da matriz de tântalo na determinação do sódio

	ar-C ₂ H ₂
C Ta (µg/ml)	EM
1027	0,024
3080	0,058
4963	0,090

Tabela V.29 - Efeito da matriz de tântalo sobre o sinal de emissão do sódio

C Na (µg/ml)	C Ta (µg/ml)	C Ta C Na	ar-C ₂ H ₂			
			EM	dr (%)	EM corrig.	dr (%)
0,40	0	0	0,611	-	0,611	-
	1027	2567,5	0,626	+ 2,5	0,602	- 1,5
	3080	7700	0,664	+ 8,7	0,606	- 0,8
	4963	12407,5	0,686	+ 12,3	0,596	- 2,5
0,80	0	0	1,196	-	1,196	-
	1027	1283,8	1,201	-	1,177	- 1,6
	3080	3850	1,217	+ 1,8	1,159	- 3,1
	4963	6203,8	1,239	+ 3,6	1,149	- 3,9

De modo geral, à medida que foi aumentado o quociente entre as concentrações da matriz e do sódio, houve um aumento do desvio total. Descontando os valores de emissão das matrizes observou-se um efeito supressor de pequena magnitude.

Portanto, também para o sódio, pelos motivos já expostos anteriormente, a extração da matriz foi necessária.

V.2) Extração

A utilização de reagentes orgânicos na análise inorgânica é atualmente um recurso de muita valia. Várias classes de compostos têm sido empregadas com sucesso, e entre elas o grupo da pirazolona e seus derivados (por exemplo, as antipirinas) pode ser citado com destaque. Dentre estes derivados o dian^{ti}pirilmetano (DAM), que é obtido pela condensação da antipirina com o aldeído fórmico, e seus derivados substituídos já possuem várias aplicações bem estabelecidas / 94/.

O DAM é uma base fraca com dois grupamentos básicos. Em meio ácido ocorre protonação dos dois grupos carbonila, sendo que os prótons ligam-se simultaneamente ao oxigênio carbonílico do segundo anel de antipirina via ponte de hidrogênio. O cátion formado é estabilizado não na forma de um íon oxônio, mas de um íon amônio, conforme pode ser visto na Figura V.1. O reagente protonado forma associados iônicos, com ânions de carga unitária, do tipo (DAM H)X. A partir de soluções de ácidos halogênídricos são formados sais do tipo (DAM H₂)₂.

Como possui dois centros reativos (os grupos carbonila), o DAM é um ligante bidentado. Os cátions metálicos podem, da mesma forma que o próton, interagir com a molécula

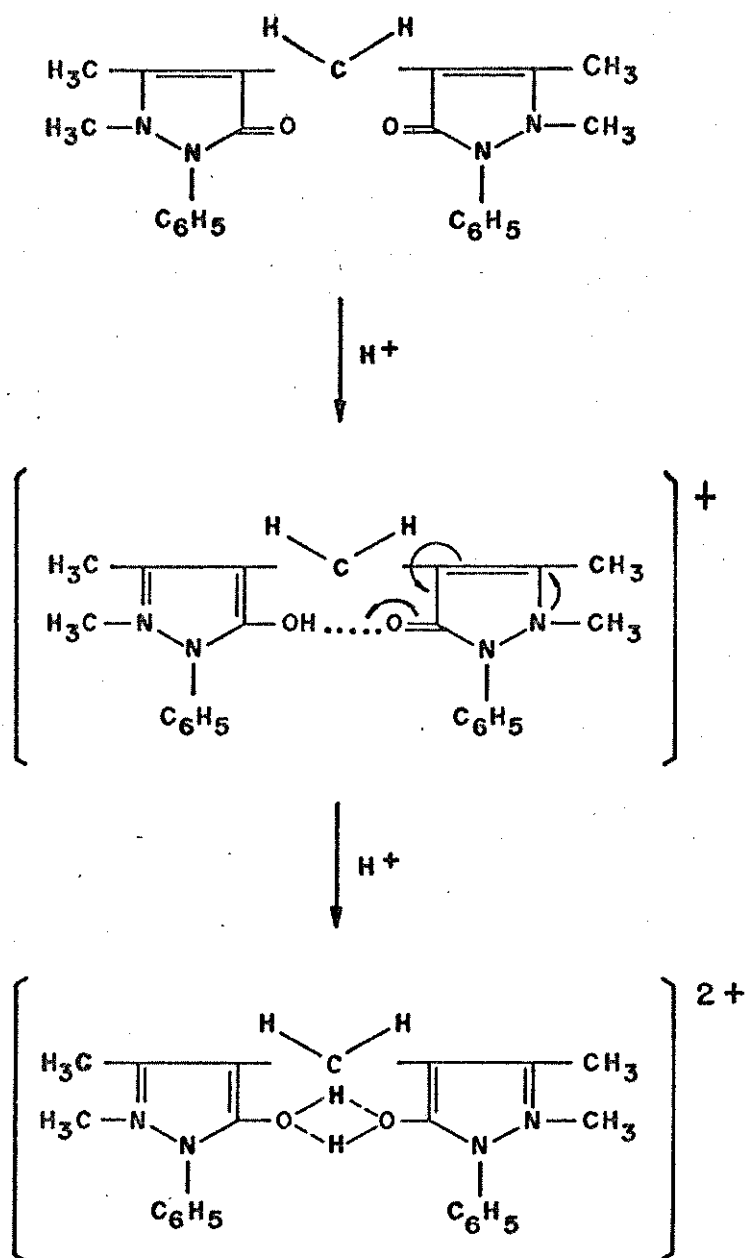


FIG.V.I - DIANTIPIRILMETANO (DAM)

la do DAM, produzindo um complexo com estrutura cíclica de oito membros, alguns bastante estáveis / 94/, como $[\text{Zr}(\text{DAM})_3]^{4+}$ e $[\text{Ti}(\text{DAM})_3]^{4+}$, este último bastante empregado na determinação espectrofotométrica do titânio /124, 60, 98/.

Como agente de extração o DAM pode ser empregado nos mais variados meios, como fluorídrico, clorídrico, bromídrico, nítrico, sulfúrico, iodeto, tiocianato, perclorato, etc. A escolha adequada do meio permite que determinados grupos de metais sejam seletivamente extraídos para um solvente orgânico.

Quanto aos solventes que podem ser empregados, geralmente utiliza-se clorofórmio ou 1,2 - dicloroetano devido aos baixos coeficientes de solubilidade do reagente nos demais solventes comumente empregados para extração / 94 /.

Em meio fluorídrico o DAM forma a espécie $\text{DAM} \cdot \text{H}_2\text{F}_2$, que é extraída pelo solvente (1,2-dicloroetano). Embora nesta espécie a proporção HF:DAM seja de 2:1, para cada mol do reagente são extraídos até 5 moles de HF. A extração hiperestequiométrica do ácido é devida à formação de associações do tipo $\text{DAM} \cdot \text{H}^+ \text{F}^- (\text{HF})_n$ / 95/.

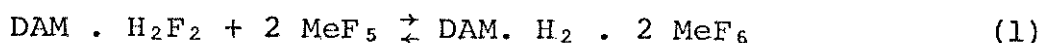
Fluoretos complexos de diferentes composições também são extraídos, e esta propriedade é que torna o DAM um reagente de grande interesse na extração do nióbio e tântalo, pois permite que se trabalhe diretamente com a solução obtida à partir da dissolução da amostra.

A extração seletiva do nióbio e tântalo pelo DAM já é conhecida, e já foi estudada em função da concentração do HF, do solvente (clorofórmio ou 1,2-dicloroetano), assim como o efeito de outros ácidos e da adição de fluoretos alcalinos e de amônio. Derivados substituídos do DAM, especialmente o hexil-derivado também já foram empregados na extração destes me-

tais / 20, 21/.

Sabe-se ainda que a presença de HNO_3 no meio reduz drasticamente a extração, ou até mesmo a suprime, devido a competição pelo reagente. Para eliminá-lo, pode-se empregar uréia ou ácido fórmico. Este é mais eficiente, pois decompõe todos os subprodutos do HNO_3 que impedem a extração (íons nitrato, nitrito e óxidos de nitrogênio / 21 /).

A extração do nióbio e do tântalo só ocorre quando estes elementos estão em solução na forma de fluorocomplexos, e a relação entre as concentrações dos elementos nas fases orgânica e aquosa aumenta com a concentração do HF , devido à conversão dos oxifluorocomplexos em fluorocomplexos. O processo pode ser descrito através da formação de um aduto entre o sal do DAM e o fluoreto neutro:



e/ou



Para baixas concentrações de HF a reação (1) é favorecida, enquanto concentrações mais elevadas favorecem a reação (2) / 20 /.

Uma vez que a concentração de HF necessária para promover a completa conversão dos oxifluoretos de tântalo em fluoretos complexos é inferior à necessária para promover a correspondente conversão dos complexos de nióbio, a extração do tântalo deve ocorrer de forma quantitativa a partir de concentrações do ácido inferiores às necessárias para extrair o nióbio.

Segundo trabalhos já publicados até 20 M de HF , a extração é mais eficiente para o tântalo que para o nióbio, sendo que para este a faixa ideal seria de 3 a 9 M. À par-

tir de 20 M de HF, praticamente não há diferenças entre os comportamentos dos dois elementos /20 ,21 /.

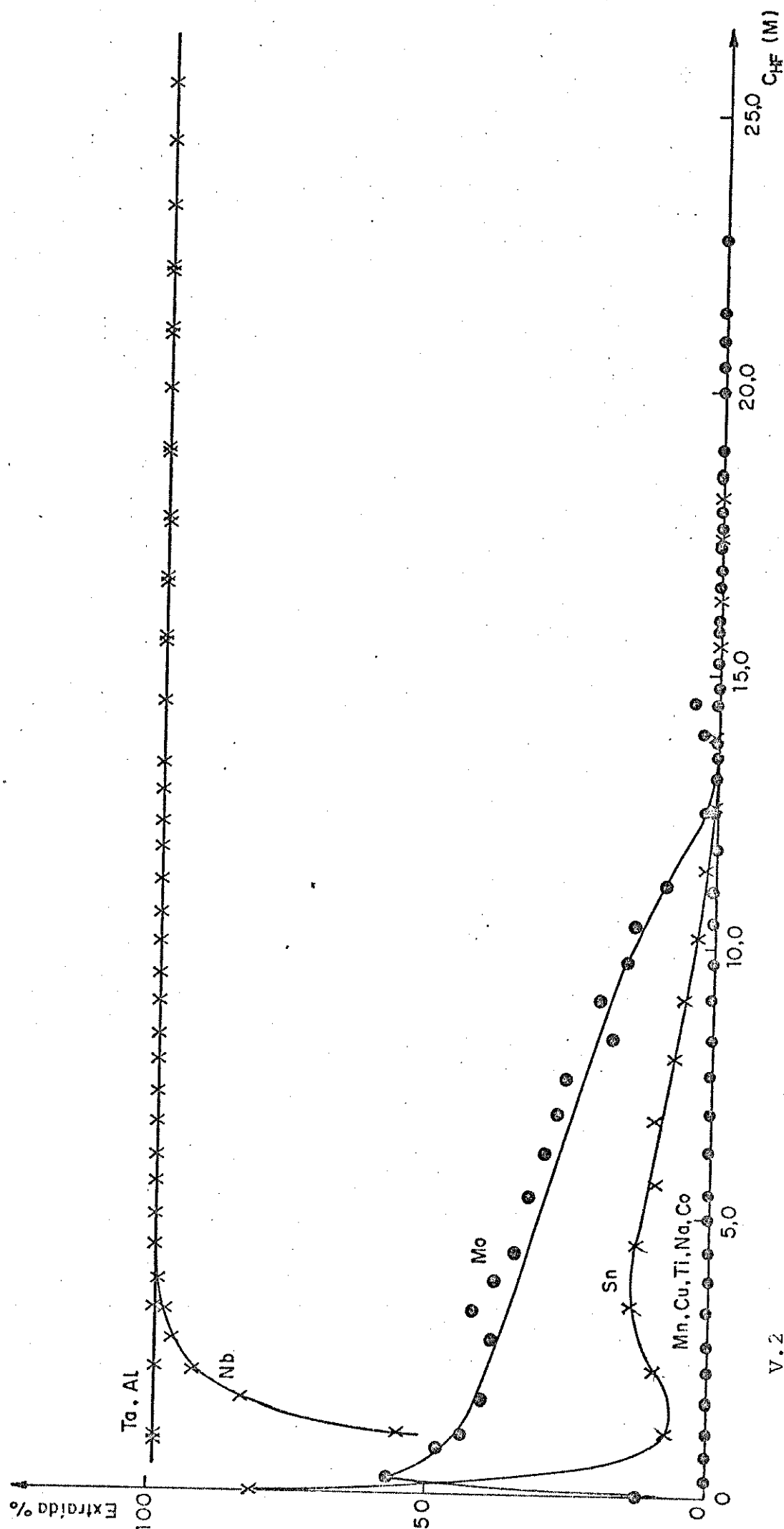
No nosso trabalho, as curvas de extração com DAM para os diversos elementos foram obtidas sempre em função da concentração de HF, conforme o descrito na parte experimental. As demais variáveis, tais como solvente, volumes das fases aquosa e orgânica, tempos de agitação e repouso, e concentração da solução de reagente foram mantidas constantes.

Para o nióbio, as análises das fases aquosa e orgânica mostraram que a extração do metal para a fase orgânica foi quantitativa à partir de aproximadamente 3,4 M de HF, mantendo-se constante até 25,49 M. A Tabela V.30 mostra as porcentagens extraídas para as várias concentrações de HF.

A Figura V.2 mostra a curva de extração em função da concentração de HF para os diversos elementos.

Determinada a faixa de concentração de ácido fluorídrico adequada à extração do nióbio, a etapa seguinte foi determinar qual a máxima quantidade deste metal que poderia ser extraída com a quantidade de reagente pré-fixada (5 ml de solução 0,2 M de DAM), já que quanto maior a massa extraída, menor o limite de detecção em ppm-peso. Aumentar o volume de reagente era inviável devido ao volume da seringa (20 ml), enquanto que aumentar a concentração do reagente levava à cristalização do mesmo.

Se em baixas concentrações de HF é favorecida a formação do complexo com dois moles de nióbio para um do reagente, em concentrações mais baixas deveria ser possível extrair uma maior quantidade do metal. Na Tabela V.31 estão os dados obtidos para estas curvas de extração, e verifica-se que a quantidade de nióbio que foi possível extrair não variou, independentemente da concentração de HF, ao contrário do que era esperado.



V.2

FIG. - CURVAS DE EXTRAÇÃO COM DAM EM 1,2 - DICLORO ETANO

Tabela V.30 - Extração do nióbio em função da concentração de HF

C _{HF} (M)	% retida fase aquosa	% extraída fase orgân.	C _{HF} (M)	% retida fase aquosa	% extraída fase orgân.
1,11	43,1	56,9	10,53	< 1	> 99
1,66	15,9	84,0	11,08	< 1	> 99
2,22	6,5	93,5	11,64	< 1	> 99
2,77	8,3	91,6	12,19	< 1	> 99
3,33	2,8	97,2	12,75	< 1	> 99
3,88	1,0	98,9	13,30	< 1	> 99
4,43	< 1	> 99	14,41	< 1	> 99
4,99	< 1	> 99	15,52	< 1	> 99
5,54	< 1	> 99	16,63	< 1	> 99
6,10	< 1	> 99	17,73	< 1	> 99
6,65	< 1	> 99	18,84	< 1	> 99
7,20	< 1	> 99	19,95	< 1	> 99
7,76	< 1	> 99	21,06	< 1	> 99
8,31	< 1	> 99	22,17	< 1	> 99
8,87	< 1	> 99	23,28	< 1	> 99
9,42	< 1	> 99	24,39	< 1	> 99
9,98	< 1	> 99	25,49	< 1	> 99

Tabela V.31 - Extração do nióbio em função da massa da amostra
Relação Molar

massa de nióbio (μg)	M_{HF}	3,47	4,62	8,00	15,10	19,89
	$\frac{n \text{ DAM}}{n \text{ Nb}}$	% extr. fase org.	% extr. fase org.	% extr. fase org.	% extr. fase org.	% extr. fase org.
200270	0,464	54,7	55,5	55,2	-	-
180243	0,515	56,3	56,1	55,9	-	-
160216	0,580	57,0	57,3	56,8	-	-
140189	0,663	64,0	64,7	64,9	-	-
120162	0,773	73,3	73,5	73,3	73,0	-
100135	0,928	82,0	82,6	82,6	82,1	-
80108	1,160	95,6	95,0	95,3	94,9	95,0
60081	1,546	97,5	97,8	97,6	97,5	97,2
40054	2,320	> 99	> 99	> 99	>99	>99

$$n \text{ DAM} = 1 \times 10^{-3}$$

A Figura V.3 mostra a curva de % extraída de nióbio em função da relação molar: verifica-se que para cada mol de nióbio foram necessários 2,3 moles, então com 5 ml do reagente foi possível extrair até 40 mg de metal

Conforme o esperado, a extração do tântalo foi quantitativa a partir de concentrações de HF inferiores que para o nióbio. Ao longo de toda a faixa estudada, desde 1,24 M até 24,52 M de HF, este elemento foi quantitativamente extraído (> 99% na fase orgânica). A curva de extração pode ser vista na Figura V.2.

Da mesma forma que para o nióbio, foi determinada a máxima quantidade de metal que pode ser extraída

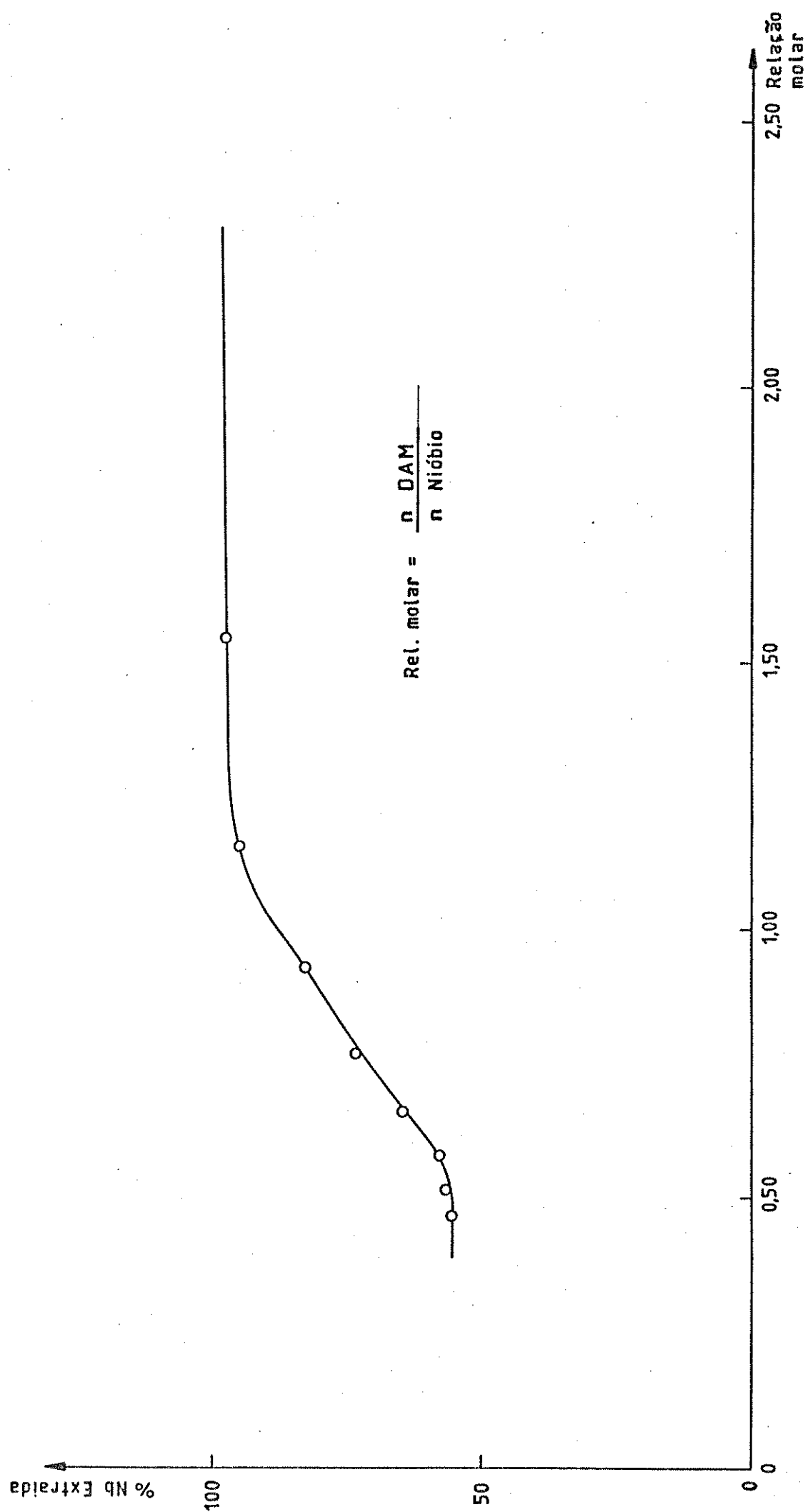


FIG. V.3 - % Nb EXTRAÍDA = f (REL. MOLAR)

com a quantidade pré-fixada do reagente. Os dados estão na Tabela V.32. Novamente, observa-se que não houve alteração da quantidade extraída em função da concentração de HF.

Tabela V.32 - Extração do tântalo em função da massa da amostra
Relação Molar

Massa de nióbio (μg)	M_{HF}	4,13	10,21	15,50
	$\frac{n_{\text{DAM}}}{n_{\text{Ta}}}$	% extraída fase orgânica	% extraída fase orgânica	% extraída fase orgânica
161850	1,118	96,1	96,4	-
141624	1,278	97,5	97,2	-
121392	1,491	98,3	98,5	98,8
101160	1,789	> 99	> 99	> 99
80928	2,236	> 99	> 99	> 99
60696	2,981	> 99	> 99	> 99
40464	4,472	> 99	> 99	> 99
20232	8,944	> 99	> 99	> 99

$$n_{\text{DAM}} = 1 \times 10^{-3}$$

Para o tântalo foi possível extrair até 120 mg de metal, e foram necessários cerca de 1,5 moles de reagente para cada mol do metal.

Segundo os dados disponíveis para o alumínio na faixa estudada de 0,5 a 4 M de HF /94 /, este elemento não é extraído pelo reagente, mas de acordo com os dados obtidos, a extração para a fase orgânica foi quantitativa ao longo de toda a faixa pesquisada, de 0,90 a 20,78 M de HF (> 99,5% de Al extraído). Na presença das matrizes de nióbio e tântalo, não houve diferenças na extração do alumínio relativamente à curva obtida na au-

sência das matrizes. A curva de extração do alumínio é mostrada na Figura V.2.

Na Figura V.2 também estão as curvas de extração para os elementos cobalto, cobre, manganês, sódio e titânio. Todos eles foram quantitativamente retidos nas fases aquosas ao longo das faixas de concentração estudadas para cada um deles:

- Cobalto : 2,77 a 22,17 M
- Cobre : 1,13 a 18,07 M
- Manganês : 0,90 a 20,78 M
- Sódio : 0,90 a 20,78 M
- Titânio : 0,28 a 22,17 M

Mesmo nas presenças de nióbio ou tântalo a retenção destes metais na fase aquosa foi quantitativa.

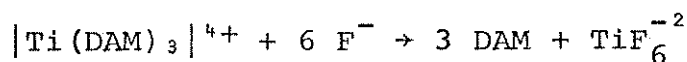
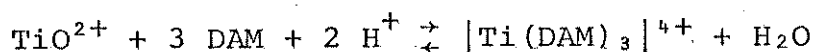
Na ausência de HF, uma pequena fração de alguns deles foi extraída, conforme a Tabela V.33.

Tabela V.33 - Extração das impurezas na ausência de HF

Elemento	% extraída na Fase orgânica
Co	9,2
Cu	15,3
Mn	1,7
Na	0
Ti	0

Para os elementos Co, Cu, Mn e Na , os dados obtidos estão em concordância com os disponíveis na literatura, isto é, a separação destes elementos da matriz foi quantitativa / 21/.

Também para o titânio, a não extração foi coerente com o fato de que a presença de íons fluoreto "quebra" o complexo deste elemento com o DAM. Na ausência de HF, o titânio forma um complexo laranja /98 / que não é extraído devido a sua natureza iônica. A adição de HF ao meio provoca a descoloração da solução.



Conforme os dados disponíveis, os elementos Mo, Sn e Zr são extraídos em pequena extensão, e para concentrações de HF à partir de 10 M, o índice de retenção na fase aquosa é elevado. Para 20 M de HF, os índices de retenção disponíveis são os seguintes: 97,3% para molibdênio, 97,1% para estanho e 98,6% para o zircônio. O tungstênio nesta concentração apresenta retenção de 93,0%, mas este índice é superior em 12 M de HF, onde deve ocorrer o mínimo de extração para este elemento / 21/.

A Tabela V.34 mostra os dados obtidos para a extração do molibdênio, cuja curva também pode ser vista na Figura V.2. A retenção deste elemento na fase aquosa ocorreu de forma quantitativa à partir de 15,3 M de HF, tanto na ausência quanto na presença das matrizes.

Tabela V.34 - Extração do molibdênio em função da concentração de HF

C _{HF} (M)	% retida fase aquosa	% extraída fase orgân.	C _{HF} (M)	% retida fase aquosa	% extraída fase orgân.
0	87,9	12,0	9,70	84,7	15,2
0,28	43,2	56,8	10,39	85,5	14,4
0,69	51,6	48,3	11,08	91,2	8,8
1,11	55,6	44,3	11,78	95,0	5,2
1,66	59,5	40,4	12,47	98,0	1,9
2,22	58,4	41,3	13,16	> 99	< 1
2,77	61,0	39,0	13,86	97,6	2,4
3,33	57,3	42,6	14,55	98,7	1,3
3,88	62,2	37,9	15,24	> 99	< 1
4,43	64,7	35,2	15,93	> 99	< 1
4,99	63,5	36,4	16,63	> 99	< 1
5,54	67,8	32,2	17,32	> 99	< 1
6,23	71,0	28,9	18,01	> 99	< 1
6,93	72,9	27,1	19,40	> 99	< 1
7,62	73,6	26,4	20,78	> 99	< 1
8,31	82,1	17,8	22,17	> 99	< 1
9,01	79,8	20,3			

O procedimento de extração também se mostrou eficiente para o estanho. Este foi quantitativamente retido na fase aquosa em concentrações de HF superiores a 12,5 M.

A Figura V.2 mostra a curva de extração referente aos dados da Tabela V.35.

Tabela V.35 - Extração do estanho em função da concentração de HF

C _{HF} (M)	% retida fase aquosa	% extraída fase orgân.	C _{HF} (M)	% retida fase aquosa	% extraída fase orgân.
0	19,2	80,7	10,17	97,8	2,1
1,13	93,3	6,6	11,30	97,9	2,1
2,26	91,5	8,5	12,43	> 99	< 1
3,39	86,5	13,4	13,56	> 99	< 1
4,52	87,1	12,8	14,68	> 99	< 1
5,65	90,8	9,5	15,81	> 99	< 1
6,78	90,5	9,5	16,94	> 99	< 1
7,91	93,5	6,5	18,07	> 99	< 1
9,04	93,0	6,9			

Também para o estanho a presença de nióbio ou tântalo não alterou o padrão de extração.

O comportamento do tungstênio foi estudado desde 0 até 18,07 M de HF. A extração deste elemento para a fase orgânica ocorreu de forma parcial e não reprodutível. A Tabela V.36 mostra os dados relativos as duas curvas de extração do tungstênio, que podem ser vistas na Figura V.4.

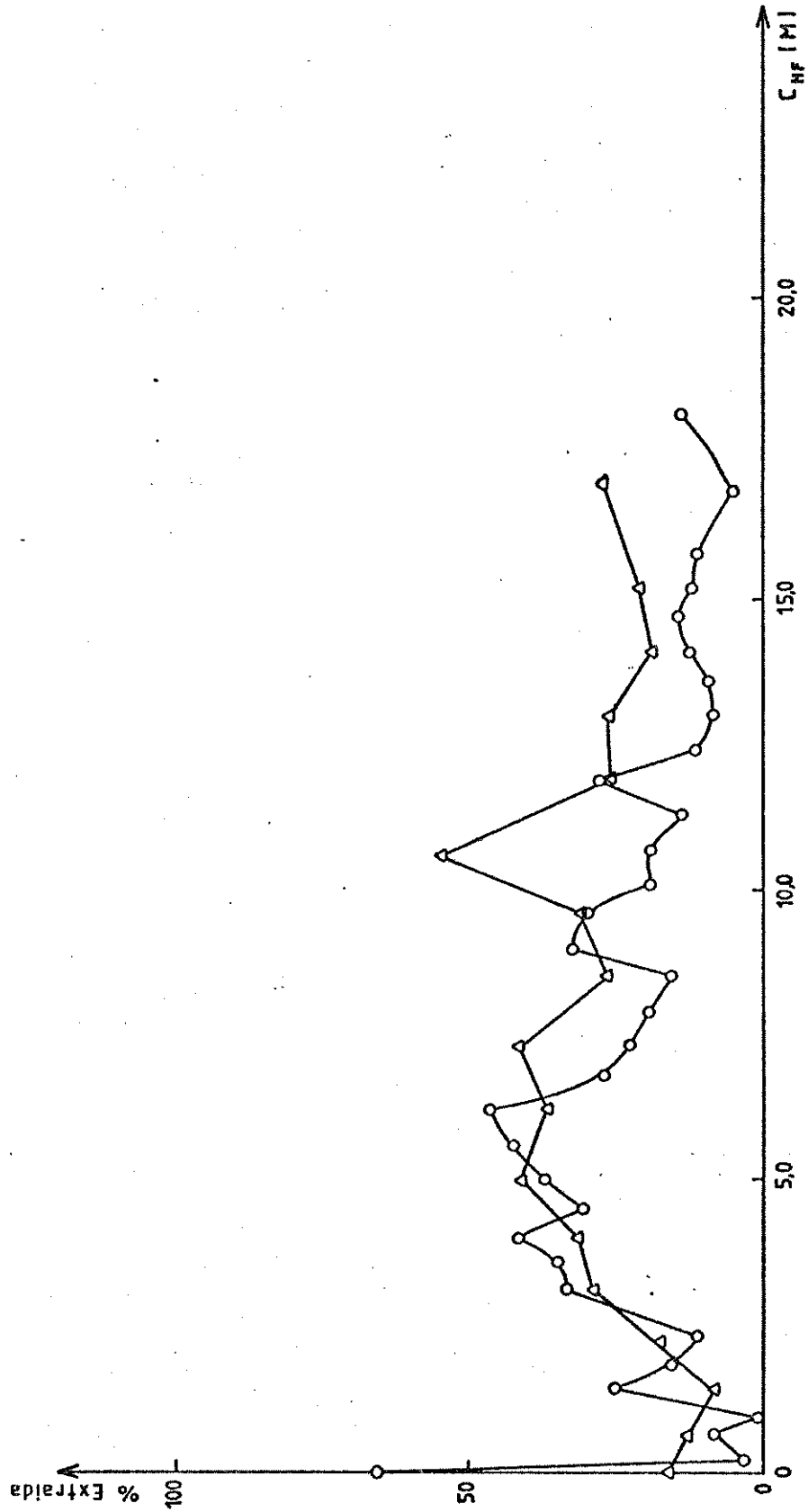


FIG. V.4- CURVAS DE EXTRAÇÃO COM DAM EM 1.2 - DICLORO ETANO PARA TUNGSTÊNIO

Tabela V.36 - Extração do tungstênio em função da concentração de HF

	Curva I	Curva II		Curva I	Curva II
C_{HF} (M)	% retida fase aquosa	% retida fase aquosa	C_{HF} (M)	% retida fase aquosa	% retida fase aquosa
0	34,4	84,4	7,91	80,8	-
0,23	96,6	-	8,47	84,4	73,4
0,56	91,6	87,1	9,04	67,5	-
0,90	> 99	-	9,60	80,1	68,6
1,36	75,1	91,7	10,17	80,8	-
1,81	84,6	-	10,73	80,8	45,6
2,26	89,0	82,6	11,30	86,2	-
2,71	77,6	-	11,86	71,6	74,2
3,16	66,2	70,8	12,43	88,6	-
3,61	64,9	-	12,99	91,6	73,4
4,07	58,0	69,0	13,56	90,4	-
4,52	69,3	-	14,12	87,4	81,1
5,08	63,0	59,1	14,68	85,6	-
5,65	57,3	-	15,25	88,0	78,8
6,21	63,6	63,6	15,81	88,6	-
6,78	73,1	-	16,94	95,2	72,6
7,34	77,6	58,7	18,07	85,6	-

O zircônio apresentou comportamento semelhante ao do tungstênio: extração parcial e não reprodutível, como pode ser visto através dos dados das Tabelas V.37 e V.38. As curvas de extração correspondentes estão na Figura V.5.

Tabela V.37 - Extração do zircônio em função da concentração de HF

C_{HF} (M)	% retida fase aquosa	% extraída fase orgân.	C_{HF} (M)	% retida fase aquosa	% extraída fase orgân.
1,11	83,1	17,0	13,30	87,4	12,6
2,22	79,4	20,1	14,41	91,5	8,5
3,32	75,6	24,2	15,52	90,9	9,0
4,43	76,1	23,7	16,63	67,2	32,5
5,54	85,3	14,7	17,73	87,1	12,8
6,65	78,7	21,1	18,84	83,2	16,5
7,76	82,0	17,7	19,95	83,5	16,5
8,87	82,9	16,8	21,06	86,7	13,0
9,98	83,3	16,7	22,17	78,5	21,8
11,08	83,6	16,6	23,28	80,5	19,2
12,19	82,0	18,0	24,38	80,6	19,2

Tabela V.38 - Extração do zircônio em função da concentração de HF

C_{HF} (M)	% retida fase aquosa	% extraída fase orgân.	C_{HF} (M)	% retida fase aquosa	% extraída fase orgân.
0,58	87,3	12,6	8,20	79,5	20,4
1,00	84,3	15,7	8,90	80,3	19,7
1,27	86,6	13,3	9,59	82,0	17,2
1,69	90,6	9,4	10,28	82,3	17,0
1,97	84,3	15,4	10,97	83,1	16,8
2,52	82,7	17,7	11,67	81,5	18,4
2,94	85,7	14,2	12,36	86,3	13,7
3,35	81,2	18,7	13,05	76,5	23,0
4,05	79,2	20,2	13,74	69,9	30,1
4,74	79,7	20,2	14,44	82,1	17,6
5,43	77,1	22,5	15,13	79,4	20,5
6,12	80,5	19,4	15,82	81,3	18,3
6,82	78,0	21,9	16,52	78,3	21,6
7,51	75,8	24,2	17,21	79,4	20,5

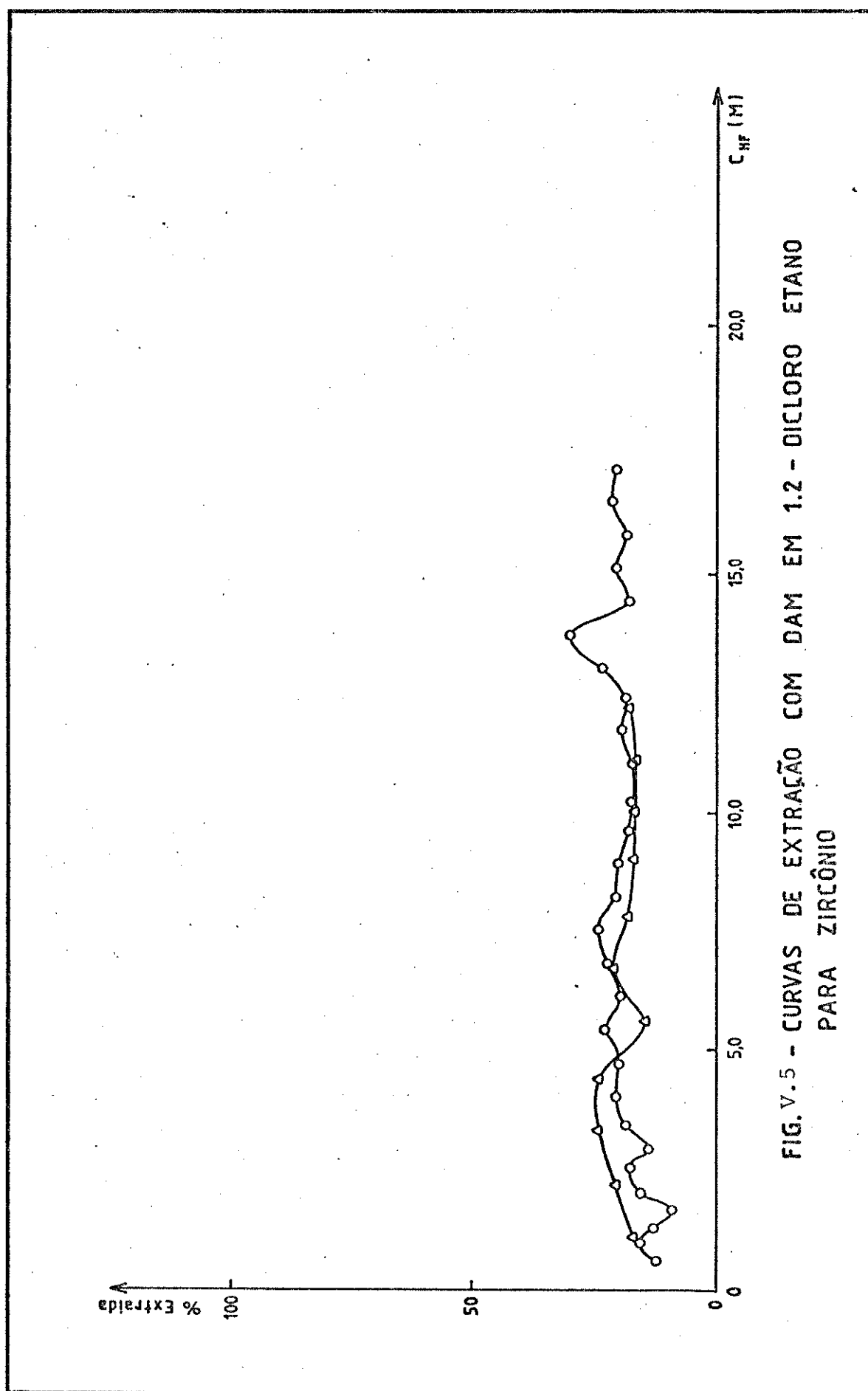
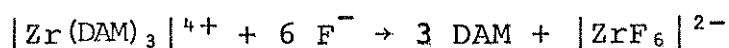


FIG. V.5 - CURVAS DE EXTRAÇÃO COM DAM EM 1,2 - DICLORO ETANO
PARA ZIRCÔNIO

O zircônio e o DAM formam um complexo bastante estável, mas que é destruído mediante a adição de ácido fluorídrico / 94 /.



Portanto, em altas concentrações de HF, não era esperada extração do zircônio para a fase orgânica.

Segundo Petrov / 94 /, o zircônio seria completamente extraído para a fase orgânica em meio nítrico, através do complexo $(\text{DAM H})_2[\text{Zr}(\text{NO}_3)_6]$. A faixa ótima de concentração seria entre 6 e 8 M.

Como o ácido nítrico impede a extração do nióbio e tântalo, deveria ser possível separá-los do zircônio extraíndo este último na camada orgânica. Foi feita uma tentativa de extrair o zircônio em meio nítrico numa faixa de 5 até 9 M, e mantendo uma concentração de HF, fixa, de 5,68 M.

Este meio, contudo, não se mostrou adequado, pois a separação das fases foi extremamente lenta, com interface mal definida, sendo que a partir de 8 M de HNO_3 não foi possível, sequer proceder à separação das fases.

Para os pontos em que as fases foram separadas, embora precariamente, foram analisados os extratos aquosos, e os resultados estão na Tabela V.39. Novamente, podemos creditar a não eficiência à presença do íon fluoreto, que através da formação de um complexo bastante estável com o zircônio, impediu a formação do complexo com DAM.

Tabela V.39 - Extração do zircônio em meio HNO_3/HF

C_{HNO_3} (M)	% retida fase aquosa	C_{HNO_3} (M)	% retida fase aquosa
5,05	90,5	7,51	79,3
5,49	> 99	7,94	69,7
6,07	95,3	8,52	(1)
6,50	> 99	8,95	(1)
7,08	97,4		

$$C_{\text{HF}} = 5,68 \text{ M}$$

(1) Não foi possível, mesmo precariamente, separar as fases para analisar a aquosa.

Portanto, nas condições testadas, não foi possível efetuar as separações do nióbio ou tântalo de tungstênio e zircônio. Outros fatores de influência, como tempo, por exemplo, não foram estudados.

Através dos resultados obtidos verificou-se que a separação de Co, Cu, Mn, Mo, Na, Sn e Ti das matrizes de nióbio e tântalo pode ser efetuada através do procedimento proposto. O fato do alumínio ser também quantitativamente extraído permitiu que o método fosse estendido à separação das impurezas na análise dos produtos de redução aluminotérmica do nióbio e tântalo.

Extraída a matriz, temos na fase aquosa remanescente, além dos elementos quantitativamente retidos, a presença do ácido fluorídrico e ainda do tungstênio e zircônio, que se presentes na amostra ficariam em grande parte nesta fase.

Os efeitos de cada um desses concomitantes foram levantados para cada elemento a ser analisado, a fim

de otimizar as condições das determinações.

V.3) Efeito do ácido fluorídrico

Já é conhecido que a adição de ácido fluorídrico às soluções de determinados elementos provoca um aumento do sinal de absorbância / 5 ,18 , 92 ,107/

De acordo com os critérios estabelecidos, isto ocorre para os elementos que em meio não complexante, existem na forma de oxo ou hidroxos-complexos (que geralmente formam espécies agregadas ou poliméricas) / 30 / e que na chama formam óxidos refratários com alto ponto de fusão, e ainda que formam complexos fortes com o íon fluoreto.

O fluoreto formado deve ser mais volátil que o óxido correspondente e ter menor ponto de fusão / 18 /.

Este efeito é de natureza química, pois o ácido fluorídrico atua como um agente liberador pré-chama, impedindo a formação de ligações metal-oxigênio através da complexação com o elemento sob análise / 99 /.

Para estudar o comportamento do ácido fluorídrico foram preparadas soluções dos elementos em diferentes concentrações de ácido, conforme o descrito na parte experimental. O efeito foi determinado através dos desvios entre os valores de absorbância (ou emissão) na ausência e presença do ácido.

As condições padrão listadas na Tabela IV.51 foram empregadas na obtenção dos dados.

Nas Tabelas V.40 a V.46 estão os resultados para os diversos elementos. Em todos os casos foram preparadas soluções de ácido fluorídrico, nas concentrações indicadas nas Tabelas V.40 a V.46, e sem adição do metal estudado, a fim de veri-

ficar a existência de sinal de branco. Foi constatado que, em todas as concentrações, nos comprimentos de onda e condições empregados para cada elemento, não houve sinal de branco a ser descontado.

Tabela V.40 - Efeito do ácido fluorídrico sobre o sinal de absorbância do cobalto

C _{Co} ug/ml	0,08		0,50		1,00	
	Abs x 10	dr (%)	Abs x 10	dr (%)	Abs x 10	dr (%)
C _{HF} (M)						
0	0,015	-	0,085	-	0,170	-
0,69	0,015	-	0,084	- 1,2	0,172	+ 1,2
1,39	0,016	+ 6,7	0,086	+ 1,2	0,173	+ 1,8
2,77	0,017	+ 13,3	0,087	+ 2,4	0,173	+ 1,8
5,54	0,017	+ 13,3	0,089	+ 4,7	0,175	+ 2,9
8,31	0,016	+ 6,7	0,090	+ 5,9	0,177	+ 4,1
11,08	0,018	+ 20,0	0,091	+ 7,1	0,177	+ 4,1
13,86	0,019	+ 26,7	0,090	+ 5,9	0,179	+ 5,3
16,63	0,021	+ 40,0	0,092	+ 8,2	0,180	+ 5,9
19,40	0,022	+ 46,7	0,093	+ 9,4	0,183	+ 7,6
22,17	0,023	+ 53,3	0,094	+10,6	0,184	+ 8,2

Tabela V.41 - Efeito do ácido fluorídrico sobre o sinal de absorbância do cobre

C Cu μg/ml	0,08		0,50		1,00	
	Abs x 10	dr (%)	Abs x 10	dr (%)	Abs x 10	dr (%)
0	0,020	-	0,140	-	0,286	-
0,69	0,025	+ 25,0	0,146	+ 4,3	0,299	+ 4,5
1,39	0,025	+ 25,0	0,148	+ 5,7	0,302	+ 5,6
2,77	0,025	+ 25,0	0,152	+ 8,6	0,308	+ 7,7
5,54	0,025	+ 25,0	0,156	+ 11,4	0,312	+ 9,1
8,31	0,027	+ 35,0	0,161	+ 15,6	0,322	+ 12,6
11,08	0,027	+ 35,0	0,164	+ 17,1	0,323	+ 12,9
13,86	0,029	+ 45,0	0,166	+ 18,6	0,333	+ 16,4
16,63	0,030	+ 50,0	0,169	+ 20,7	0,339	+ 18,5
19,40	0,028	+ 40,0	0,175	+ 25,0	0,348	+ 21,7
22,17	0,030	+ 50,0	0,181	+ 29,3	0,352	+ 23,1

Para o cobalto e o cobre, ocorreu um aumento do sinal bastante pronunciado à medida que aumentou a concentração do ácido, para uma dada concentração do metal. Este efeito não pôde ser caracterizado como absorção de fundo, pois o branco era zero e portanto, o emprego do corretor não o eliminou.

Particularmente para estes dois elementos, fixando a concentração do ácido fluorídrico, o efeito foi relativamente mais pronunciado para as concentrações mais baixas do metal.

Pelos nossos resultados, podemos observar que o ácido fluorídrico exerceu um efeito acentuado sobre o sinal de todos os elementos estudados, exceto o titânio, sendo que este elemento, segundo os critérios estabelecidos, deveria sofrer um aumento de sinal mais significativo. Podemos então supor que o modo de ação do ácido fluorídrico não seja tão simples quanto o proposto.

De qualquer modo, é importante que nas determinações, a concentração do ácido nas amostras e padrões seja rigorosamente equiparada, pois os desvios podem ser bastante altos.

Para o cobre, por exemplo, uma concentração de ácidos de 22,26 M, provocou um aumento de 22% na sensibilidade, relativamente à curva construída na ausência do ácido fluorídrico.

A Figura V.6 mostra curvas de calibração para o cobre, obtidas em várias concentrações de HF. Um conjunto de curvas semelhantes foi obtido para os demais elementos.

V.4) Efeitos interelementares nas determinações das impurezas

Separada a matriz, a maior parte dos efeitos de interferência é eliminada ou significativamente reduzida.

A diminuição no mínimo de partículas melhora as características de nebulização e desfavorece a formação de compostos e/ou estruturas poliméricas em solução. Na chama, um menor número de partículas se traduz na minimização de efeitos

Tabela V.54 - Efeitos do cobre, molibdênio, sódio, titânio e estanho sobre o sinal de absorbância do manganês

Interferente		Cobre		Molibdênio		Sódio		Titânio		Estanho	
C _{interf.} (µg/ml)	$\frac{C_{interf.}}{C_{Mn}}$	Abs x 10	dr (%)	Abs x 10	dr (%)	Abs x 10	dr (%)	Abs x 10	dr (%)	Abs x 10	dr (%)
0	0	0,205	-	0,202	-	0,199	-	0,205	-	0,208	-
0,04	0,1	0,202	-1,5	0,206	+2,0	0,202	+1,5	0,207	+1,0	0,203	-2,4
0,08	0,2	0,206	+0,5	0,209	+3,5	0,204	+2,5	0,206	+0,5	0,209	+0,5
0,20	0,5	0,204	-0,5	0,207	+2,5	0,203	+2,0	0,208	+1,5	0,206	-1,0
0,40	1	0,205	-	0,207	+2,5	0,202	+1,5	0,204	-0,5	0,210	+1,0
0,60	1,5	0,202	-1,5	0,208	+3,0	0,203	+2,0	0,206	+0,5	0,208	-
0,80	2	0,203	-1,0	0,211	+4,5	0,202	+1,5	0,208	+1,5	0,210	+1,0
1,20	3	0,203	-1,0	0,209	+3,5	0,209	+5,0	0,208	+1,5	0,206	-1,0
1,60	4	0,202	-1,5	0,206	+2,0	0,206	+3,5	0,208	+1,5	0,211	+1,4
2,00	5	0,202	-1,5	0,210	+4,0	0,205	+3,0	0,208	+1,5	0,208	-
3,00	7,5	0,201	-2,0	0,209	+3,5	0,203	+2,0	0,212	+3,4	0,214	+2,9
4,00	10	0,201	-2,0	0,207	+2,5	0,207	+4,0	0,212	+3,4	0,214	+2,9

C Mn = 0,40 µg/ml

Tabela V.55 - Efeitos do tungstênio e zircônio sobre o sinal de absorbância do manganês

Interferente		Tungstênio		Zircônio	
$C_{\text{interf.}}$ ($\mu\text{g/ml}$)	$\frac{C_{\text{interf.}}}{C_{\text{Mn}}}$	Abs x 10	dr (%)	Abs x 10	dr (%)
0	0	0,176	-	0,146	-
0,40	1	0,179	+ 1,7	0,146	-
2,00	5	0,180	+ 2,3	0,146	-
4,00	10	0,180	+ 2,3	0,143	- 2,1
12,00	30	0,181	+ 2,8	0,144	- 1,4
20,00	50	0,180	+ 2,3	0,145	- 0,7
40,00	100	0,181	+ 2,8	0,142	- 2,7
80,00	200	0,181	+ 2,8	0,140	- 4,1
120,00	300	0,180	+ 2,3	0,140	- 4,1
200,00	500	0,179	+ 1,7	0,143	- 2,1

$C_{\text{Mn}} = 0,40 \mu\text{g/ml}$

As mesmas observações feitas para cobalto e cobre são válidas para o manganês. Nenhum dos concomitantes estudados provocou níveis de interferência significativos na determinação deste elemento.

Tabela V.56 - Efeito do cobalto sobre o sinal de absorbância do molibdênio

C Co ($\mu\text{g/ml}$)	$\frac{C_{\text{Co}}}{C_{\text{Mo}}}$	Abs x 10	dr (%)
0	0	0,168	-
2,00	0,5	0,161	- 4,2
4,00	1	0,164	- 2,4
12,00	3	0,160	- 4,8
20,00	5	0,157	- 6,5
40,00	10	0,156	- 7,1
60,00	15	0,155	- 7,7
80,00	20	0,156	- 7,1

C Mo = 4,00 $\mu\text{g/ml}$

Tabela V.57 - Efeitos do cobre, manganês, sódio, estanho e titânio sobre o sinal de absorbância do molibdênio

Interferente		Cobre		Manganês		Sódio		Estanho		Titânio	
C _{interf.} (µg/ml)	C _{interf.} C _{Mo}	Abs x 10	dr (%)	Abs x 10	dr (%)	Abs x 10	dr (%)	Abs x 10	dr (%)	Abs x 10	dr (%)
0	0	0,167	-	0,165	-	0,165	-	0,165	-	0,165	-
0,40	0,1	0,163	-2,4	0,154	-6,7	0,159	-3,6	0,165	-	0,156	-5,5
2,00	0,5	0,156	-6,6	0,143	-13,3	0,135	-18,2	0,168	+1,8	0,156	-5,5
4,00	1	0,154	-7,8	0,138	-16,4	0,126	-23,6	0,169	+2,4	0,157	-4,8
20,00	5	0,160	-4,2	0,138	-16,4	0,113	-31,5	0,180	+9,1	0,151	-8,5
40,00	10	0,171	+2,4	0,140	-15,2	0,104	-37,0	0,186	+12,7	0,159	-3,6

C Mo = 4,00 µg/ml

Tabela V.58 - Efeitos do tungstênio e zircônio sobre o sinal de absorbância do molibdênio

Interferente		Tungstênio		Zircônio	
$C_{\text{interf.}}$ ($\mu\text{g/ml}$)	$\frac{C_{\text{interf.}}}{C_{\text{Mo}}}$	Abs x 10	dr (%)	Abs x 10	dr (%)
0	0	0,152	-	0,175	-
4,00	1	0,130	- 14,5	0,170	- 2,9
20,00	5	0,129	- 15,1	0,162	- 7,4
40,00	10	0,129	- 15,1	0,162	- 7,4
120,00	30	0,125	- 17,8	0,172	- 1,7
200,00	50	0,118	- 22,4	0,178	+ 1,7
400,00	100	0,108	- 28,9	0,191	+ 9,1
800,00	200	0,096	- 36,8	0,208	+ 18,9
1200,00	300	0,090	- 40,8	0,209	+ 19,4
2000,00	500	0,079	- 48,0	0,222	+ 26,9

$C_{\text{Mo}} = 4,00 \mu\text{g/ml}$

Através dos dados das Tabelas V.56, V.57 e V.58, observamos que a determinação do molibdênio foi bastante afetada pela presença dos outros elementos.

A presença de cobalto, cobre ou titânio produziu um efeito de redução do sinal, mas não muito acentuado. Efeitos supressores bastante severos foram provocados pela presença de manganês, sódio e tungstênio. A magnitude destes efeitos aumentou com a concentração do concomitante, e portanto, a causa provável foi uma interferência de natureza química, provocada pela formação de espécies estáveis com o molibdênio.

O estanho provocou um efeito de au-

mento no sinal de absorbância, que não foi devido à absorção de fundo ou ao branco. O zircônio, em baixas concentrações, reduziu a absorbância do molibdênio, mas para razões Zr:Mo a partir de 1:50, ocorreu um aumento substancial no sinal.

A susceptibilidade do molibdênio à presença de outros cátions já foi bastante estudada. As primeiras determinações deste elemento foram conduzidas em chama ar-C₂H₂, e para suprimir as interferências detectadas vários agentes foram sugeridos: AlCl₃ + HNO₃, NH₄Cl e AlCl₃ + NH₄Cl /31, 32, 88/.

Com a introdução da chama N₂O-C₂H₂ foi estabelecido que a determinação do molibdênio poderia ser feita com maior sensibilidade e que não haveria necessidade do emprego de supressores, pois a maior temperatura da chama seria eficiente em eliminar os efeitos / 5 /.

Porém, estudos posteriores comprovaram que só a aplicação de uma chama de maior temperatura não era suficiente, e que a necessidade do emprego de um supressor se mantinha. O alumínio que era empregado para contornar os efeitos em chama ar-C₂H₂, mostrou-se adequado também na chama N₂O-C₂H₂ /103/.

Para contornar os efeitos supressores causados pelo sódio na determinação do molibdênio, testamos inicialmente o efeito de quatro agentes: alumínio, lítio, potássio e o íon amônio, em meio de ácido fluorídrico 2 M.

Fixamos as concentrações desses agentes em 1000 µg/ml, e preparamos soluções de molibdênio na presença de diferentes quantidades de sódio. Os resultados estão na Tabela V.59.

Tabela V.59 - Determinação de molibdênio na presença de sódio
Efeito do Al^{3+} , Li^{+} , K^{+} e NH_4^{+}

Elemento adic.	-	Al^{3+}	K^{+}	Li^{+}	NH_4^{+}
C Na ($\mu\text{g/ml}$)	Abs x 10	Abs x 10	Abs x 10	Abs x 10	Abs x 10
0	0,174	0,268	0,070	0,054	0,160
0,40	0,166	0,266	0,068	0,054	0,161
2,00	0,149	0,270	0,066	0,057	0,152
4,00	0,135	0,267	0,064	0,055	0,150
20,00	0,118	0,266	0,060	0,052	0,151
40,00	0,110	0,263	0,058	0,051	0,156

C Mo = 4,00 $\mu\text{g/ml}$

Obs.: Os valores de absorvância tabelados sofreram correção para o branco quando necessário.

Através dos dados da Tabela V.59 ficaram comprovados os efeitos de eliminação de interferências do amônio e do alumínio, enquanto o lítio e o potássio foram totalmente inadequados para esse fim.

O alumínio ofereceu uma vantagem adicional sobre o amônio, pois proporcionou um aumento de sensibilidade superior a 50%. Definido o emprego do alumínio, o próximo passo foi determinar em qual concentração seu efeito sobre a sensibilidade do molibdênio seria máximo. Preparamos, então, soluções de molibdênio na presença de diferentes quantidades de alumínio. O efeito foi determinado em chama $\text{N}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_2$ e também na chama $\text{ar}-\text{C}_2\text{H}_2$. Os dados estão na Tabela V.60.

Tabela V.60 - Variação na sensibilidade do molibdênio em função da concentração de alumínio

C Al ($\mu\text{g/ml}$)	ar-C ₂ H ₂		N ₂ O-C ₂ H ₂	
	Abs x 10	Variação no sinal (%)	Abs x 10	Variação no sinal (%)
0	0,125	-	0,156	-
80	0,142	+ 13,6	0,187	+ 19,9
200	0,138	+ 10,4	0,212	+ 35,9
320	0,141	+ 12,8	0,189	+ 21,2
400	0,145	+ 16,0	0,221	+ 41,7
800	0,141	+ 12,8	0,231	+ 48,1
1200	0,149	+ 19,2	0,264	+ 69,2
1600	0,148	+ 18,4	0,268	+ 71,8
2000	0,154	+ 23,2	0,269	+ 72,4
2400	0,147	+ 17,6	0,271	+ 73,7
3200	0,146	+ 16,8	0,271	+ 73,7
4000	0,155	+ 24,0	0,271	+ 73,7

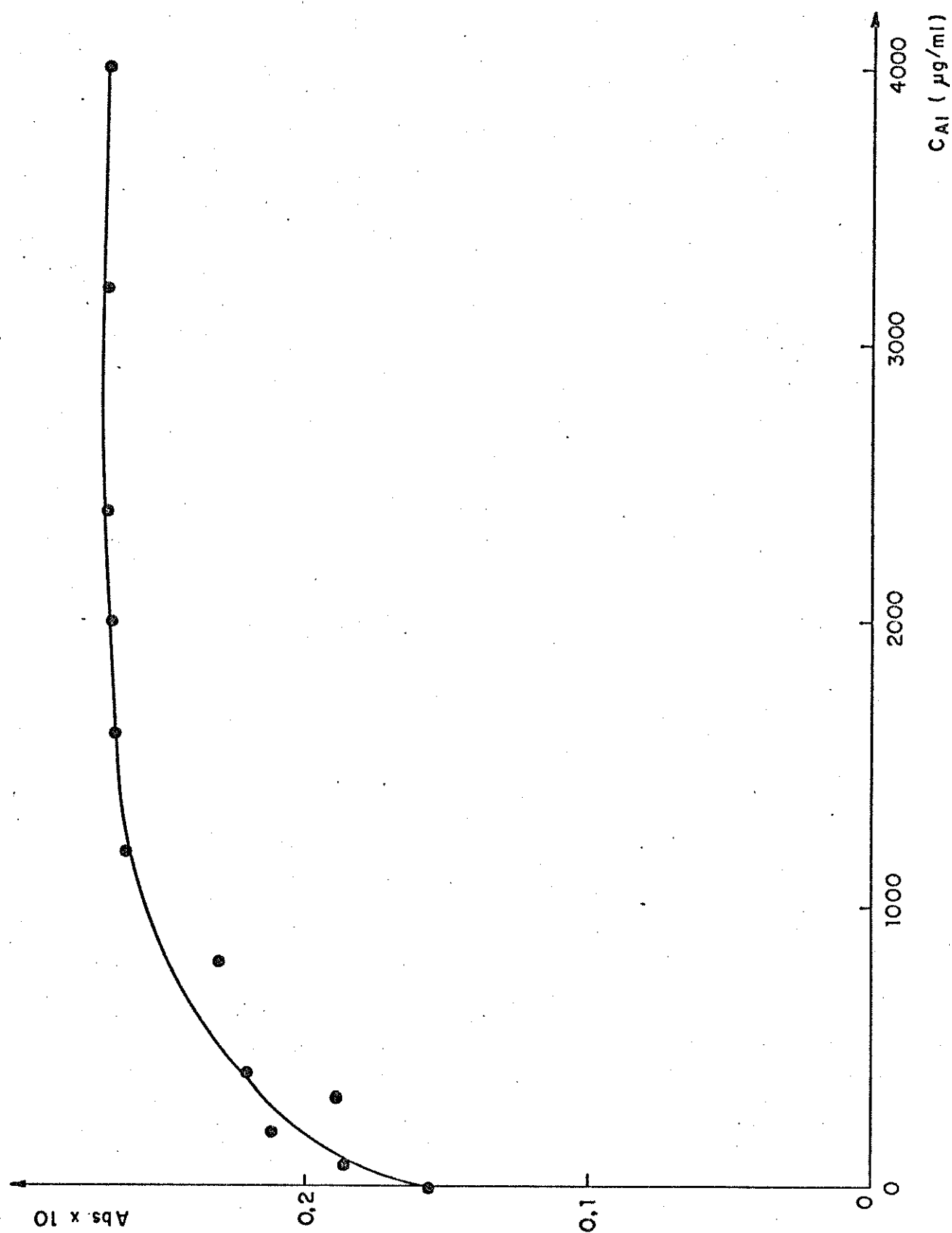
C Mo = 4,00 $\mu\text{g/ml}$

C HF = 2 M

Os dados da Tabela V.60 mostram que na chama N₂O-C₂H₂ a sensibilidade do molibdênio aumentou em função da concentração de alumínio em até 73%.

A Figura V.7 mostra a curva de aumento percentual da absorbância do molibdênio em função da concentração de alumínio para chama N₂O-C₂H₂.

Foi fixada uma concentração de 1000 $\mu\text{g Al/ml}$ para efetuar as determinações do molibdênio. Esta



FIGV. 7EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DO ALUMÍNIO NA SENSIBILIDADE DO MOLIBDÊNIO

condição estabelecida também mostrou-se adequada em eliminar os efeitos supressores do manganês e titânio em chama ar-C₂H₂ ou N₂O-C₂H₂. Para os efeitos de cobalto e cobre não houve correção.

Tabela V.61 - Efeito do alumínio na determinação do molibdênio em presença de sódio, manganês e titânio

Interferente	C _{interf.} (µg/ml)	ar-C ₂ H ₂		N ₂ O-C ₂ H ₂	
		Sem Al	Com Al	Sem Al	Com Al
		Abs x 10	Abs x 10	Abs x 10	Abs x 10
Na	0	0,127	0,147	0,175	0,288
	20	0,114	0,138	0,130	0,294
	40	0,110	0,140	0,105	0,291
Mn	0	0,127	0,147	0,175	0,288
	20	0,082	0,146	0,142	0,292
	40	0,079	0,142	0,144	0,293
Ti	0	0,127	0,147	0,175	0,288
	20	0,120	0,137	0,165	0,291
	40	0,115	0,140	0,156	0,292

C Mo = 4,00 µg/ml

C_{HF} = 2 M

C Al = 1000 µg/ml

As Tabelas V.62 a V.64 mostram os dados obtidos para a determinação do estanho.

Tabela V.62 - Efeito do cobalto sobre o sinal de absorbância do estanho

C Co ($\mu\text{g/ml}$)	$\frac{C_{\text{Co}}}{C_{\text{Sn}}}$	Abs x 10	dr (%)
0	0	0,022	-
2,00	0,5	0,023	+ 4,5
4,00	1	0,021	- 4,5
12,00	3	0,022	-
20,00	5	0,023	+ 4,5
40,00	10	0,019	-13,6
60,00	15	0,021	- 4,5
80,00	20	0,023	+ 4,5

C Sn = 4,00 $\mu\text{g/ml}$

Tabela V.63 - Efeitos do cobre, manganês, molibdênio, sódio e titânio sobre o sinal de absorbância do estanho

Interferente		Cobre		Manganês		Molibdênio		Sódio		Titânio	
C_{interf} ($\mu\text{g/ml}$)	$\frac{C_{interf}}{C_{Sn}}$	Abs x 10	dr (%)	Abs x 10	dr (%)	Abs x 10	dr (%)	Abs x 10	dr (%)	Abs x 10	dr (%)
0	0	0,023	-	0,023	-	0,023	-	0,024	-	0,023	-
0,40	0,1	0,023	-	0,023	-	0,023	-	0,022	-8,3	0,024	+4,3
2,00	0,5	0,023	-	0,023	-	0,023	-	0,025	+4,2	0,022	-4,3
4,00	1	0,023	-	0,023	-	0,024	+4,3	0,024	-	0,024	+4,3
20,00	5	0,022	-4,3	0,023	-	0,023	-	0,021	-12,5	0,025	+8,7
40,00	10	0,022	-4,3	0,023	-	0,024	+4,3	0,023	-4,2	0,022	-4,3

C Sn = 4,00 $\mu\text{g/ml}$

Tabela V.64 - Efeitos do tungstênio e zircônio sobre o sinal de absorbância do estanho

Interferente		Tungstênio		Zircônio	
C _{interf} (µg/ml)	C _{interf.}	Abs x 10	dr (%)	Abs x 10	dr (%)
	C _{Sn}				
0	0	0,025	-	0,030	-
4,00	1	0,024	- 4,0	0,031	+ 3,3
20,00	5	0,026	+ 4,0	0,029	- 3,3
40,00	10	0,028	+ 12,0	0,029	- 3,3
120,00	30	0,028	+ 12,0	0,029	- 3,3
200,00	50	0,028	+ 12,0	0,030	-
400,00	100	0,028	+ 12,0	0,028	- 6,7
800,00	200	0,029	+ 16,0	0,031	+ 3,3
1200,00	300	0,027	+ 8,0	0,031	+ 3,3
2000,00	500	0,029	+ 16,0	0,032	+ 6,7

C_{Sn} = 4,00 µg/ml

Também para este elemento não ocorreram interferências que inviabilizaram sua determinação na presença dos concomitantes. O efeito mais acentuado foi o do tungstênio, que para determinações mais rigorosas deve ser separado.

O titânio apresentou alguns efeitos mais significativos.

Tabela V.65 - Efeito do cobalto sobre o sinal de absor**ção**
bância do titânio.

C Co ($\mu\text{g/ml}$)	$\frac{C_{\text{Co}}}{C_{\text{Ti}}}$	Abs x 10	dr (%)
0	0	0,037	-
2,00	0,5	0,038	+ 2,7
4,00	1	0,039	+ 5,4
12,00	3	0,040	+ 8,1
20,00	5	0,041	+ 10,8
40,00	10	0,040	+ 8,1
60,00	15	0,038	+ 2,7
80,00	20	0,039	+ 5,4

C Ti = 4,00 $\mu\text{g/ml}$

Tabela V.66 - Efeitos do cobre, manganês, molibdênio, sódio e estanho sobre o sinal de absor-
bância do titânio.

Interferentes		Cobre		Manganês		Molibdênio		Sódio		Estanho	
C_{interf} ($\mu\text{g/ml}$)	$\frac{C_{\text{interf}}}{C_{\text{Ti}}}$	Absx10	dr (%)	Absx10	dr (%)	Absx10	dr (%)	Absx10	dr (%)	Absx10	dr (%)
0	0	0,045	-	0,050	-	0,046	-	0,047	-	0,046	-
0,40	0,1	0,047	+ 4,4	0,048	- 4,0	0,047	+ 2,2	0,047	-	0,048	+ 4,3
2,00	0,5	0,047	+ 4,4	0,050	-	0,045	- 2,2	0,046	- 2,1	0,048	+ 4,3
4,00	1	0,046	+ 2,2	0,054	+ 8,0	0,043	- 6,5	0,050	+ 6,4	0,048	+ 4,3
20,00	5	0,047	+ 4,4	0,054	+ 8,0	0,040	-13,0	0,052	+ 10,6	0,050	+ 8,7
40,00	10	0,049	+ 8,9	0,056	+12,0	0,035	-23,9	0,057	+ 21,3	0,054	+17,4

$$C_{\text{Ti}} = 4,00\mu\text{g/ml}$$

Tabela V.67- Efeitos do tungstênio e zircônio sobre o sinal de absorbância do titânio.

Interferente		Tungstênio		Zircônio	
C _{interf} (µg/ml)	C _{interf}	Abs x 10	dr (%)	Abs x 10	dr (%)
	C _{Ti}				
0	0	0,050	-	0,056	-
4,00	1	0,045	- 10,0	0,053	- 5,4
20,00	5	0,038	- 24,0	0,052	- 7,1
40,00	10	0,040	- 20,0	0,054	- 3,6
120,00	30	0,041	- 18,0	0,061	+ 8,9
200,00	50	0,044	- 12,0	0,068	+ 21,4
400,00	100	0,051	+ 2,0	0,073	+ 30,4
800,00	200	0,057	+ 14,0	0,078	+ 39,3
1200,00	300	0,057	+ 14,0	0,081	+ 44,6
2000,00	500	0,058	+ 16,0	0,085	+ 51,8

A presença de sódio ou estanho causou um efeito positivo que aumentou com a concentração, caracterizando uma interferência, enquanto cobalto, cobre e manganês, também provocaram pequenos efeitos mas que não apresentaram, para as concentrações estudadas, um comportamento definido.

O molibdênio mesmo em proporções baixas (Mo:Ti = 0,5:1), causou redução no sinal do titânio. Este efeito aumentou com a concentração do molibdênio caracterizando um efeito de interferência química, que a presença do alumínio não corrigiu.

Portanto, nas condições de análise estabelecidas, a determinação do titânio não deve ser conduzida em

presença de molibdênio.

O zircônio em baixas concentrações produziu redução do sinal do titânio, mas para proporções Zr:Mo superiores a 10:1, ocorreu um substancial aumento da absorbância, de tal forma que a separação zircônio-titânio deve ser feita para que este elemento possa ser convenientemente determinado.

O tungstênio apresentou o seguinte comportamento: causou depressão acentuada na absorbância do titânio, mas a partir da proporção W:Ti. 100:1, ocorreu aumento do sinal.

Um comportamento semelhante já foi descrito na literatura, mas foi atribuído ao efeito das diferentes quantidades de ácido fluorídrico nas soluções provenientes das diferentes alíquotas de solução / 92 /.

Porém, podemos concluir que não é essa a causa do citado efeito, porque no nosso trabalho, em todos os casos, foi mantida uma concentração constante de ácido fluorídrico.

Portanto, a separação tungstênio-titânio também é necessária para que este elemento possa ser determinado.

Tabela V.68 - Efeitos do cobalto, cobre e manganês sobre o sinal de emissão do sódio.

Interferente		Cobalto		Cobre		Manganês	
C_{interf} ($\mu\text{g/ml}$)	$\frac{C_{\text{interf}}}{C_{\text{Na}}}$	EM	dr (%)	EM	dr (%)	EM	dr (%)
0	0	0,616	-	0,625	-	0,613	-
0,40	2	0,619	+ 0,5	0,625	-	0,625	+ 2,0
0,80	4	0,626	+ 1,6	0,635	+ 1,6	0,624	+ 1,8
2,00	10	0,679	+10,2	0,625	-	0,622	+ 1,5
4,00	20	0,629	+ 2,1	0,631	+ 1,0	0,657	+ 7,2
12,00	60	0,641	+ 4,1	0,632	+ 1,1	0,637	+ 3,9
40,00	200	0,696	+13,0	0,634	+ 1,4	0,667	+ 8,8
120,00	600	0,709	+15,1	0,651	+ 4,2	0,731	+19,2
200,00	1000	0,720	+16,9	0,661	+ 5,8	0,790	+28,9

$C_{\text{Na}} = 0,20\mu\text{g/ml}$

Tabela V.69 - Efeitos do molibdênio, estanho, titânio e zircônio sobre o sinal de emissão do sódio.

C _{interf} μg/ml	C _{interf} C Na	Molibdênio		Estanho		Titânio		Zircônio	
		EM	dr (%)	EM	dr (%)	EM	dr (%)	EM	dr (%)
0	0	0,420	-	0,382	-	0,397	-	0,436	-
0,40	2	0,413	- 0,7	0,411	+ 7,6	0,405	+ 2,0	0,426	- 2,3
0,80	4	0,404	- 3,8	0,419	+ 9,7	0,400	+ 0,8	0,429	- 1,6
2,00	10	0,405	- 3,6	0,432	+13,1	0,404	+ 1,8	0,432	- 0,9
4,00	20	0,402	- 4,3	0,420	+ 9,9	0,420	+ 5,8	0,428	- 1,8
12,00	60	0,409	- 2,6	0,418	+ 9,4	0,398	+ 0,3	0,428	- 1,8
20,00	100	0,417	- 0,7	0,410	+ 7,3	0,414	+ 4,3	0,426	- 2,3
40,00	200	0,405	- 3,6	0,444	+16,2	0,415	+ 4,5	0,436	-
120,00	600	0,401	- 4,5	0,487	+27,5	0,399	+ 0,5	0,448	+ 2,8
200,00	1000	0,351	-16,4	0,513	+34,3	0,359	- 9,6	0,440	+ 0,9

C Na = 0,20 μg/ml

Tabela V.70 - Efeito do tungstênio sobre o sinal de emissão do sódio.

C_W ($\mu\text{g/ml}$)	$\frac{C_W}{C_{Na}}$	EM	dr (%)
0	0	0,304	-
1,32	6,6	0,306	+ 0,7
2,64	13,2	0,291	- 4,3
7,91	39,5	0,295	- 3,0
18,45	92,3	0,290	- 4,6
26,36	131,8	0,293	- 3,6
52,72	263,6	0,291	- 4,3
79,08	395,4	0,284	- 6,6
131,80	659,0	0,270	- 11,2

$$C_{Na} = 0,20\mu\text{g/ml}$$

A presença de cobre, titânio ou zircônio não provocou efeitos muito significativos, mas cobalto, manganês e estanho, apresentaram comportamento bem definidos: causaram efeitos interferentes positivos que aumentaram com a concentração (foi verificado que não se tratava de efeito de branco).

Molibdênio e tungstênio provocaram efeitos de redução no sinal de emissão do sódio.

Portanto, também para proceder à determinação do sódio nas condições estabelecidas, é mais conveniente separá-lo dos outros elementos.

V.5) Análise das amostras

Definidas as condições de extração e das determinações das impurezas, procedemos à análise de amostras com o intuito de verificar a validade do método proposto.

As amostras foram todas analisadas sem e com adição de padrão, segundo os procedimentos de preparação e extração e as condições de análise descritas na parte experimental.

Inicialmente analisamos amostras de nióbio metálico refinado 4 vezes em forno de fusão por feixe de elétrons.

Para cada elemento determinado, as amostras foram dopadas, antes da extração, com quantidades mensuráveis da impureza.

Para as amostras de nióbio metálico sem dopagem, não foram detectados sinais de absorbância para Co, Cu, Mn, Mo, Sn e Ti; então as comparações foram feitas diretamente entre os valores de absorbância obtidos para as amostras dopadas, e os valores de absorbância relativos a uma amostra em branco, dopada após a extração, com a mesma quantidade de padrão.

Na análise de cobalto, a quantidade, a quantidade de padrão foi calculada para que, após a extração e diluição da fase aquosa, a concentração final adicionada de cobalto fosse de $0,20\mu\text{g/ml}$.

Os resultados estão na tabela V.71

Tabela V.71 - Determinação de cobalto em nióbio metálico

Amostras	C Co adic ($\mu\text{g/ml}$)	abs x 10
Solução Referência	0,20	(0,026 $\pm$ 0,002) [0,024-0,028]
L059/86 B	0	0
L059/86 B	0,20	0,029
L059/86 M	0	0
L059/86 M	0,20	0,025
L059/86 P	0	0
L059/86 P	0,20	0,022
L060/86 B	0	0
L060/86 B	0,20	0,029
L060/86 M	0	0
L060/86 M	0,20	0,026
L060/86 P	0	0
L060/86 P	0,20	0,025
L061/86 B	0	0
L061/86 B	0,20	0,025
L061/86 M	0	0
L061/86 M	0,20	0,025
L061/86 P	0	0
L061/86 P	0,20	0,027

Das 9 amostras analisadas, dopadas, o valor de absorbância caiu fora da faixa apenas para 3 delas, e mesmo assim os valores foram bastante próximos e aceitáveis. O resultado inferior pode representar uma perda, enquanto os resulta-

dos superiores podem ser causados por pequenas quantidades de cobalto das amostras, cujos sinais de absorbância, muito próximos da linha base não são detectados.

Para determinar cobre, foi adicionada às amostras, a quantidade de padrão para obter, na solução final, $0,05\mu\text{gCu/ml}$. Os resultados das amostras estão na Tabela V.72.

Tabela V.72 - Determinação de cobre em nióbio metálico

Amostra	C Cu adic ($\mu\text{g/ml}$)	Abs x 10
Solução Referência	0,05	(0,019 $\pm$ 0,001) [0,018-0,020]
L059/86 B	0	0
L059/86 B	0,05	0,020
L059/86 M	0	0
L059/86 M	0,05	0,021
L059/86 P	0	0
L059/86 P	0,05	0,019
L060/86 B	0	0
L060/86 B	0,05	0,018
L060/86 M	0	0
L060/86 M	0,05	0,019
L060/86 P	0	0
L060/86 P	0,05	0,018
L061/86 B	0	0
L061/86 B	0,05	0,020
L061/86 M	0	0
L061/86 M	0,05	0,018
L061/86 P	0	0
L061/86 P	0,05	0,018

Também para o cobre, os resultados comprovaram a eficiência do método.

Os resultados para o manganês estão na Tabela V.73.

Tabela V.73 - Determinação de manganês em nióbio metálico

Amostra	C ^{Mn} adic (µg/ml)	Abs x 10
Solução Referência	0,20	(0,085±0,004) [0,081-0,089]
L059/86 B	0	0
L059/86 B	0,20	0,087
L059/86 M	0	0
L059/86 M	0,20	0,085
L060/86 B	0	0
L060/86 B	0,20	0,077
L060/86 P	0	0
L060/86 P	0,20	0,082
L061/86 B	0	0
L061/86 B	0,20	0,087
L061/86 M	0	0
L061/86 M	0,20	0,088
L061/86 P	0	0
L061/86 P	0,20	0,087

Então, também para o manganês os resultados obtidos foram satisfatórios.

Na determinação do molibdênio, antes da diluição final, foi adicionada às amostras, uma quantidade de padrão de alumínio para que, após a diluição, fosse mantida uma concentração de 1000µgAl/ml. O mesmo foi feito para a solução referência. Os resultados estão na tabela V.74.

Tabela V.74 - Determinação de molibdênio em nióbio metálico

Amostra	C Mo adic ($\mu\text{g/ml}$)	Abs x 10
Solução Referência	5,00	(0,318 $\pm$ 0,020) [0,298-0,338]
L059/86 M	0	0
L059/86 M	5,00	0,317
L059/86 P	0	0
L059/86 P	5,00	0,319
L061/86 B	0	0
L061/86 B	5,00	0,345
L061/86 M	0	0
L061/86 M	5,00	0,305
L061/86 P	0	0
L061/86 P	5,00	0,333
L063/86 B	0	0
L063/86 B	5,00	0,323
L063/86 M	0	0
L063/86 M	5,00	0,332
L063/86 P	0	0
L063/86 P	5,00	0,329

Através dos dados foi comprovado a eficiência do método na determinação do molibdênio.

Nas tabelas V.75 e V.76 estão os resultados obtidos para estanho e titânio.

Tabela V.75 - Determinação de estanho em nióbio metálico

Amostra	C Sn adic ($\mu\text{g/ml}$)	Abs x 10
Solução Referência	6,00	(0,047 $\pm$ 0,002) [0,045-0,049]
L059/86 M	0	0
L059/86 M	6,00	0,045
L060/86 P	0	0
L060/86 P	6,00	0,047
L061/86 B	0	0
L061/86 B	6,00	0,047
L061/86 M	0	0
L061/86 M	6,00	0,049
L061/86 P	0	0
L061/86 P	6,00	0,045
L062/86 B	0	0
L062/86 B	6,00	0,047
L062/86 M	0	0
L062/86 M	6,00	0,045
L062/86 P	0	0
L062/86 P	6,00	0,045

Tabela V.76 - Determinação de titânio no nióbio metálico

Amostra	C Ti adic ($\mu\text{g/ml}$)	Abs x 10
Solução Referência	2,00	(0,034 $\pm$ 0,002) [0,032-0,036]
L059/86 B	0	0
L059/86 B	2,00	0,033
L059/86 M	0	0
L059/86 M	2,00	0,032
L059/86 P	0	0
L059/86 P	2,00	0,033
L060/86 B	0	0
L060/86 B	2,00	0,032
L060/86 M	0	0
L060/86 M	2,00	0,035
L060/86 P	0	0
L060/86 P	2,00	0,035
L061/86 B	0	0
L061/86 B	2,00	0,033
L061/86 P	0	0
L061/86 P	2,00	0,032

Portanto, também para titânio e estanho o método proposto foi eficiente.

Para a determinação do sódio essa eficiência se manteve, como pode ser comprovado pelos dados da Tabela V.77.

Tabela V.77 - Determinação de sódio em nióbio metálico

Amostra	C Na adic ($\mu\text{g/ml}$)	EM	EM corrig [*]
Solução Referência	0,06	(0,208 $\pm$ 0,011) [0,197-0,219]	(0,208 $\pm$ 0,011) [0,197-0,219]
L059/86 P	0	0,109	0
L059/86 P	0,06	0,311	0,202
L062/86 B	0	0,163	0
L062/86 B	0,06	0,364	0,201
L062/86 M	0	0,156	0
L062/86 M	0,06	0,358	0,202
L062/86 P	0	0,133	0
L062/86 P	0,06	0,334	0,201
L063/86 B	0	0,146	0
L063/86 B	0,06	0,348	0,202
L063/86 M	0	0,138	0
L063/86 M	0,06	0,338	0,200

EM corrigido^{*} = EM da amostra dopada

EM da amostra não dopada

Exceto para o sódio, os demais elementos estão presentes em concentrações abaixo do limite de detecção. Determinamos então esses limites, em solução. A conversão para $\mu\text{g/g}$ foi feita através do seguinte cálculo:

$$C L D = \frac{cLD \times V.f}{m}$$

onde

CLD = Concentração do limite de detecção em $\mu\text{g/g}$

cLD = Concentração do limite de detecção em $\mu\text{g/ml}$

V = Volume da solução de amostra em ml

m = Massa da amostra em gramas

f = Fator de diluição (quociente entre o volume da amostra e o volume da alíquota).

Os limites de detecção, em $\mu\text{g/g}$, para os elementos analisados estão na Tabela V.78.

Tabela V.78 - Determinação do limite de detecção ($\mu\text{g/g}$) para análise das impurezas no nióbio metálico.

Elemento	cLD ($\mu\text{g/ml}$)	CLD ($\mu\text{g/g}$)
Co	0,05	12,5
Cu	0,02	5
Mn	0,02	5
Mo*	0,20	50
Sn	1,00	250
Ti	0,50	125

V = 25ml

m = 1g

f = 10

* = determinado na presença de $1000\mu\text{g Al/ml}$

Na Tabela V.79 estão os resultados das determinações de sódio em nióbio.

Tabela V.79 - Determinação do teor de sódio em nióbio metálico.

Amostra	Massa (g)	Conc. ($\mu\text{g/ml}$)	Conc. ($\mu\text{g/g}$)
L059/86 P	1,01567	0,009	2
L062/86 B	1,02803	0,025	6
L062/86 M	1,07569	0,023	5
L062/86 P	1,03590	0,016	4
L063/86 B	1,03942	0,020	5
L063/86 M	1,06643	0,017	4

$$V = 25\text{ml}$$

$$f = 10$$

Para o tântalo metálico, o método proposto também se mostrou eficiente, como pode ser visto pelos dados da Tabela V.80. Os resultados foram inferiores aos limites de detecção.

Tabela V.80 - Determinação de impurezas no tântalo metálico.

Elemento	Con.adic. ($\mu\text{g/ml}$)	Abs x 10 Solução Referência	Abs x 10 Amostra	Abs x 10 Amostra dopada	CLD $\mu\text{g/ml}$	CLD* $\mu\text{g/g}$
Co	0,20	(0,031 $\pm$ 0,001)	0	0,030	0,05	5
Cu	0,05	(0,019 $\pm$ 0,001)	0	0,020	0,02	2
Mn	0,20	(0,086 $\pm$ 0,002)	0	0,089	0,02	2
Mo	1,00	(0,068 $\pm$ 0,003)	0	0,077	0,20	20
Sn	6,00	(0,036 $\pm$ 0,001)	0	0,034	1,00	98
Ti	3,00	(0,034 $\pm$ 0,002)	0	0,031	0,50	50

* Para o cálculo da concentração do limite de detecção em $\mu\text{g/g}$: $m = 2,55636\text{g}$, $V = 50\text{ml}$, $f = 5$

As Tabelas V.31 a V.84 mostram os resultados obtidos para a análise de óxido de nióbio e óxido de tântalo.

Tabela V.81 - Determinação de impurezas no óxido de nióbio

Elemento	C adic. ($\mu\text{g/ml}$)	Abs x 10 Sol.Referênc.	Abs x 10 Amostra	Abs x 10 Am. dopada	Abs x 10 Corrigida
Co	0,20	(0,031 $\pm$ 0,001)	0	0,029	0,029
Cu	0,05	(0,019 $\pm$ 0,001)	0	0,020	0,020
Mn	0,20	(0,086 $\pm$ 0,002)	0	0,085	0,085
Mo	1,00	(0,068 $\pm$ 0,003)	0	0,068	0,068
Sn	6,00	(0,036 $\pm$ 0,001)	0	0,037	0,037
Ti	3,00	(0,034 $\pm$ 0,002)	0,017	0,050	0,033

Elemento	C adic. ($\mu\text{g/ml}$)	EM Sol.Referênc.	EM Amostra	EM Am. dopada	EM Corrigida
Na	2,00	(1,266 $\pm$ 0,0051)	1,825	3,081	1,256

Tabela V.82 - Determinação de impurezas no óxido de nióbio - Resultados.

Elemento	Conc. ($\mu\text{g/ml}$)	Conc. ($\mu\text{g/g}$)
Co	0	< 9
Cu	0	< 4
Mn	0	< 4
Mo	0	< 36
Na	2,90	523
Sn	0	< 180
Ti	1,50	271

$$m = 0,27712\text{g}, \quad V = 25\text{ml}, \quad f = 2$$

Tabela V.83 - Determinação de impurezas no óxido de tântalo

Elemento	C adic. ($\mu\text{g/ml}$)	Abs x 10 Sol.Referênc.	Abs x 10 Amostra	Abs x 10 Am.dopada	Abs x 10 Corrigida
Co	0,20	(0,031 $\pm$ 0,001)	0	0,030	0,030
Cu	0,05	(0,019 $\pm$ 0,001)	0,008	0,028	0,020
Mn	0,20	(0,086 $\pm$ 0,002)	0	0,086	0,086
Mo	1,00	(0,068 $\pm$ 0,003)	0	0,067	0,067
Sn	6,00	(0,036 $\pm$ 0,001)	0,007	0,045	0,038
Ti	3,00	(0,034 $\pm$ 0,002)	0,023	0,056	0,033

Elemento	C adic. ($\mu\text{g/ml}$)	EM Sol.Referênc.	EM Amostra	EM Am.dopada	EM Corrigida
Na	2,00	(1,266 $\pm$ 0,051)	1,502	2,772	1,270

Tabela V.84 - Determinação de impurezas no óxido de tântalo - Resultados.

Elemento	Conc. ($\mu\text{g/ml}$)	Conc. ($\mu\text{g/g}$)
Co	0	< 7
Cu	0,02	3
Mn	0	< 3
Mo	0	< 30
Na	2,38	349
Sn	1,17	171
Ti	2,02	296

$$m = 0,34128\text{g}, \quad V = 25\text{ml}, \quad f = 2$$

Quando construímos as curvas de extração para os diversos elementos, verificamos que o alumínio, juntamente com o nióbio e tântalo era extraído para a fase orgânica , o que permitiu que o método de análise fosse estendido à determinação das impurezas no produto de redução aluminotérmica do nióbio.

Essas amostras foram analisadas sem e com adição de padrão e pelos resultados das Tabelas V.85 e V.86 comprovamos que, também para o Nb-ATR, o método é eficiente.

Tabela V.85 - Determinação de impurezas em Nb-ATR:

Elemento	C adic. ($\mu\text{g/ml}$)	Abs x 10 Sol.Referênc.	Abs x 10 Amostra	Abs x 10 Am.dopada	Abs x 10 Corrigida
Nb-ATR 47					
Co	0,20	(0,031 $\pm$ 0,001)	0,011	0,045	0,033
Cu	2,50	(0,820 $\pm$ 0,020)	1,834	2,668	0,834
Mn	0,20	(0,086 $\pm$ 0,002)	0,046	0,129	0,083
Mo	1,00	(0,068 $\pm$ 0,003)	0,009	0,081	0,072
Sn	6,00	(0,036 $\pm$ 0,001)	0	0,033	0,033
Ti	3,00	(0,034 $\pm$ 0,002)	0,016	0,049	0,033
Nb-ATR 51					
Co	0,20	(0,031 $\pm$ 0,001)	0,008	0,040	0,030
Cu	2,50	(0,820 $\pm$ 0,020)	1,635	2,478	0,843
Mn	0,20	(0,086 $\pm$ 0,002)	0,039	0,027	0,088
Mo	1,00	(0,068 $\pm$ 0,003)	0,007	0,072	0,065
Sn	6,00	(0,036 $\pm$ 0,001)	0,003	0,039	0,036
Ti	3,00	(0,034 $\pm$ 0,002)	0,013	0,049	0,036
Nb-ATR 66					
Co	0,20	(0,031 $\pm$ 0,001)	0,009	0,038	0,029
Cu	2,50	(0,820 $\pm$ 0,020)	0,629	1,500	0,871
Mn	0,20	(0,086 $\pm$ 0,002)	0,028	0,119	0,091
Mo	1,00	(0,068 $\pm$ 0,003)	0,006	0,075	0,069
Sn	6,00	(0,036 $\pm$ 0,001)	0	0,035	0,035
Ti	3,00	(0,034 $\pm$ 0,002)	0,015	0,050	0,035

Os resultados em $\mu\text{g/g}$ estão na Tabe

la V.86.

Tabela V.86 - Determinação de impurezas em Nb-ATR-Resultados

Elemento	Conc. ($\mu\text{g/ml}$)	Conc. ($\mu\text{g/g}$)
Nb-ATR 47		
Co	0,07	18
Cu	5,59	1426
Mn	0,11	28
Mo	< 0,20	< 51
Sn	< 1,00	< 255
Ti	1,41	360
Nb-ATR 51		
Co	0,05	13
Cu	4,98	1271
Mn	0,09	23
Mo	< 0,20	< 51
Sn	< 1,00	< 255
Ti	1,15	294
Nb-ATR 66		
Co	0,06	15
Cu	1,92	487
Mn	0,07	18
Mo	< 0,20	< 51
Sn	< 1	< 254
Ti	1,32	335

Nb-ATR 47 m= 0,98028g, Nb-ATR 51 m=0,97921g,

Nb-ATR 66 m= 0,98468 , V = 50ml, f = 5

CAPÍTULO VI

VI - CONCLUSÃO

Os métodos até então propostos para determinar impurezas metálicas em nióbio e tântalo apresentam problemas a ponto de que as técnicas que permitem a determinação de vários elementos numa mesma amostra não são disponíveis para aplicação em rotina, enquanto os métodos que empregam técnicas analíticas mais acessíveis são muito específicos, e ao final da marcha analítica permitem que somente um ou dois elementos sejam determinados, o que inviabiliza a implantação a nível de rotina.

Os métodos já desenvolvidos para determinar impurezas em nióbio e tântalo por absorção atômica se enquadram neste critério, pois são específicos para cada elemento.

O nosso objetivo de viabilizar o emprego de absorção atômica (emissão) para caracterizar rotineiramente nióbio e tântalo foi alcançado através da aplicação de um esquema de separação matriz-impurezas mais abrangente, e que permitiu isolar não um elemento, mas um grupo deles, que pôde então ser diretamente determinado através das técnicas disponíveis.

Os resultados obtidos nas análises das amostras, comprovam a eficiência do método não apenas para os metais, mas também para a análise da matéria-prima e produto intermediário.

Embora entre alguns elementos, dependendo dos níveis de concentração, possa ocorrer interferência interelementar, isto não se verificou nas análises das amostras.

É possível sem modificações, esten-

der o método à análise de ligas e compostos, tais como NbTi 46% e Nb₃Sn.

A retenção parcial e não reprodutível do tungstênio e zircônio na fase aquosa, não permite a determinação destes dois elementos. Porém, a determinação de alguns traços em ligas TaW 10% NbZr 1% poderia ser efetuada. Cobalto, Cu e Mn, que não sofrem efeitos significativos na presença de W ou Zr, poderiam ser determinados diretamente após a remoção do nióbio ou tântalo.

Outra possibilidade seria, após a extração com DAM, acoplar a seringa a uma pequena coluna de troca iônica e separar o W ou Zr através de cromatografia de troca iônica em meio fluorídrico.

No sentido de verificar se o metal analisado atende às especificações, os limites de detecção obtidos para a análise do tântalo são satisfatórios para aquelas impurezas que têm o teor máximo permitido fixado pela norma ASTM (Ti = 100 µg/g e Mo = 100 µg/g).

Para a análise de nióbio, os limites de detecção fixados pela norma ASTM são atendidos, mas os limites adotados pelo CEMAR para o Mo (10 µg/g) e Sn (20 µg/g) são inferiores aos atingidos (Mo = 50 µg/g e Sn = 250 µg/g).

Estes limites podem ser melhorados através da extração de uma maior quantidade da matriz (aumentando o número de etapas de extração), ou através do emprego de técnicas mais sensíveis para estes elementos.

Outro ponto relevante, é que a remoção da matriz permitirá que os traços sejam determinados através de absorção atômica com atomização eletrotérmica. Esta técnica é mais sensível do que a técnica convencional de chama, e permitirá obter

limites de detecção inferiores. Dessa forma, amostras de metal puro serão melhor caracterizadas analiticamente.

Através dos dados disponíveis na literatura /21/ espera-se que além daqueles elementos estudados, vários outros sejam quantitativamente retidos na fase aquosa, o que possibilitará estender o método à determinação de um maior número de impurezas, além daquelas para as quais a viabilidade da determinação foi comprovada: Co, Cu, Mn, Mo, Na, Sn e Ti.

APÊNDICE

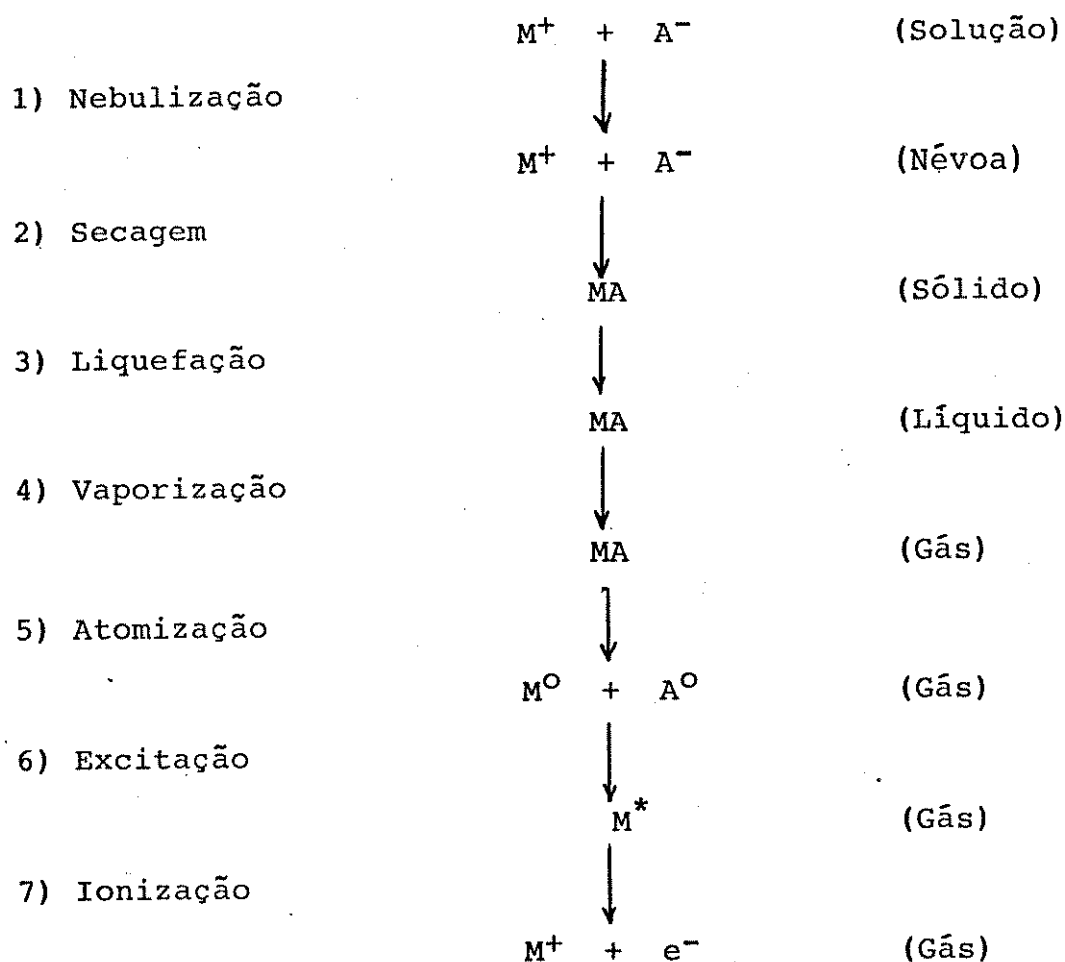
PROCESSOS DE INTERFERÊNCIA EM ABSORÇÃO (EMIÇÃO) ATÔMICA

Quando uma solução contendo uma determinada espécie metálica é aspirada numa chama, a energia fornecida pode ser suficiente para que o composto se dissocie produzindo átomos livres.

A maior parte destes átomos fica no estado fundamental, e se neles incidir uma radiação de comprimento de onda adequado, parte da radiação é absorvida e os átomos passam para um estado de energia superior. A quantidade de luz absorvida é proporcional à população de átomos no estado fundamental na chama. A absorção atômica baseia-se justamente na medida da atenuação da radiação incidente quando esta passa através da chama contendo os átomos do elemento sob análise.

No processo de atomização, alguns átomos podem ser levados a estados de energia mais elevados. Ao voltar para o estado fundamental, estes átomos emitem radiação de comprimento de onda característico, e esta emissão é proporcional à população de átomos. Este é o princípio em que se baseia a análise por emissão atômica.

O processo de queima e atomização, pode ser descrito através do esquema a seguir:



Idealmente, para um elemento sob análise, o processo deve ocorrer de forma idêntica para amostras e padrões. Qualquer efeito de natureza física ou química, causado pelas características tanto da amostra quando da chama, que altere uma ou mais etapas do processo constitui um efeito interferente.

As técnicas de absorção e emissão atômicas são sujeitas a vários tipos de interferências. As principais são: interferência espectral, interferência de ionização, absorção de fundo, interferência de matriz e interferências químicas.

A interferência espectral ocorre quando dois elementos absorvem (ou emitem) radiação no mesmo comprimento de onda. É rara em absorção atômica, mas relativamente frequente em emissão e como resultado há um aumento de sinal. Para contorná-la deve ser escolhido um comprimento de onda alternativo

ou se proceder à separação dos elementos.

A interferência de ionização ocorre quando a energia fornecida pela chama é suficiente para formar um íon do elemento. Como resultado da formação de espécies iônicas, a proporção de átomos capazes de absorver ou emitir diminui com consequente redução do sinal.

Para contornar este efeito é preciso adicionar à solução uma alta concentração de uma espécie com baixo potencial de ionização, geralmente um sal de metal alcalino (Na ou K). O aumento do sinal que então se verifica é devido à eliminação do efeito supressor.

Absorção de fundo é a denominação genérica empregada para caracterizar vários efeitos que como resultado provocam aumento do sinal de absorbância. As causas mais comuns são as seguintes:

- espalhamento de parte da radiação incidente provocado por alta concentração de sólidos na chama, devido à vaporização incompleta dos sólidos dissolvidos na amostra ou pela formação de partículas de carbono originadas na própria chama. A magnitude do espalhamento varia com o diâmetro das partículas e também com o comprimento de onda.
- absorção causada por espécies moleculares não dissociáveis na temperatura da chama. O emprego de temperaturas mais elevadas pode ser eficiente em corrigir este efeito, mas pode provocar ionização.

Geralmente o corretor de fundo é empregado para eliminar estes efeitos, mas para determinar elementos em concentrações próximas do limite de detecção, em que o si-

nal de fundo pode ser da mesma ordem de grandeza ou ainda maior que o sinal da amostra, é mais recomendável empregar procedimentos para separar os elementos sob análise.

Nas determinações por emissão há o correspondente efeito de emissão de fundo causado, por exemplo, por emissão da própria chama em determinados comprimentos de onda.

A interferência de matriz, que pode causar aumento ou atenuação do sinal, decorre das diferenças entre as propriedades físicas das soluções de amostras e padrões. A viscosidade afeta a velocidade de tomada de amostra e portanto a quantidade de solução que chega a chama por unidade de tempo e por área; a tensão superficial afeta o tamanho das gotículas e consequentemente a eficiência de nebulização, enquanto a pressão de vapor do solvente influencia o tamanho das gotículas não apenas no estágio de nebulização, mas também no estágio de transporte destas até a chama.

Como consequência dessas diferenças, as calibrações não são válidas e resultados incorretos são obtidos. Para evitar a interferência de matriz é preciso equiparar as amostras e padrões tanto quanto possível, mas é muito difícil o emprego deste recurso quando se deseja analisar baixos teores em materiais puros. Outra técnica utilizada é a de adição padrão, mas esta deve ser avaliada criteriosamente para cada caso, pois só deve ser empregada quando a relação Absorbância versus Concentração adicionada é linear e a presença da matriz pode alterar o padrão de linearidade para um dado elemento.

Na verdade quando se procede a equiparação da matriz para eliminar esta interferência específica é preciso ter em mente que os outros efeitos não são eliminados, mas

também equiparados e por esse motivo é mais adequado efetuar a separação.

A interferência química é responsável por grande parte dos efeitos depressivos e é causada pela formação de compostos estáveis não dissociáveis na temperatura da chama. A formação destes compostos pode ocorrer antes da entrada na chama ou durante o processo de atomização. O emprego de uma chama de maior temperatura pode fornecer energia suficiente para dissociá-lo, ou ainda o emprego de um agente liberador que age através da formação de um outro composto mais estável com o interferente, deixando o elemento sob análise livre para atomização. Através da formação de um composto que se dissocie mais facilmente a interferência química pode aumentar o sinal. (As chamas mais empregadas, atualmente, são: chama ar- C_2H_2 cuja faixa de temperatura é 2125 a 2400°C e chama $N_2O.C_2H_2$, 2600 a 2800°C).

Na maior parte dos casos de interferências inter-metálicas ocorre um aumento do sinal que é explicado em termos de um aumento na volatilidade do metal sob análise na presença de outros elementos metálicos da matriz. Na verdade este argumento deve ser analisado com cuidado na medida em que não se pode considerar a volatilidade da matriz apenas em termos do ponto de ebulição e calor de vaporização. Um fator importante é a proporção de vaporização das pequenas partículas na chama, e esta é uma função complexa do tamanho das gotículas (cuja distribuição depende da eficiência de nebulização) e do coeficiente de difusão das espécies, entre outros fatores.

Nem sempre a distinção entre um efeito físico e um efeito químico pode ser feita claramente.

Enquanto os efeitos de natureza química dependem da natureza do elemento sob análise e também da natureza dos concomitantes, os efeitos de natureza puramente física deveriam afetar todos os elementos na mesma proporção, mas uma vez que as interferências não ocorrem de forma dissociada e cada uma delas afeta as demais, isso nem sempre ocorre.

Por exemplo, equiparar os padrões às amostras para evitar a interferência de matriz pode provocar um aumento do número de partículas na chama e conseqüente aumento da absorção de fundo por espalhamento, e ainda efeitos químicos de supressão ou atenuação do sinal devido a formação de espécies moleculares não dissociadas. O emprego de chama com temperatura mais elevada pode corrigir os efeitos de supressão e, ao mesmo tempo, favorecer a ionização. A alta concentração de agente para eliminar este último efeito pode novamente, provocar absorção de fundo.

Conclui-se daí que é extremamente difícil a precisa definição de qual é o efeito determinante quando se verifica uma interferência, inclusive porque efeitos de supressão e aumento do sinal podem ocorrer concomitantemente, com compensação parcial ou total, o que mascara o quadro real dos fatores que afetam a determinação /78, 66, 35, 16, 99/.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- /1/ Abe, S. and Takano, T.; "Destructive and Non-destructive Determination of Ti in Yttrium, Niobium and Tantalum Oxides by Photon Activation", J. Radioanal. Chem., 46(1978) 229-237.
- /2/ Adachi, T.; "Anion Exchange Separation of hard Acid Metals Using $\text{HF-H}_3\text{BO}_3$ Media", Bull. Soc. Chim. Jpn., 55(1982) 1824-1830.
- /3/ Alimarin, I.P.; Petrukhin, O.M. and Chieh, Y.H.; "Separation of Niobium and Tantalum by Extraction of the Niobium Complex of N-Benzoylphenylhydroxylamine", Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 136(1961) 1073-1074.
- /4/ Alonso, N. e Takano, C.; "Resistência à Corrosão do Nióbio e suas Ligas" em ACIESP, XI Simpósio Anual, São Paulo, Nov. 1986. Resumos, Vol. I, p. 210-233.
- /5/ Amos, M.D. and Willis, J.B.; "Use of High-temperature Premixed Flames in Atomic Absorption Spectroscopy", Spectrochim. Acta, 22(1966) 1325-1343, 2128.
- /6/ ASTM, Part 32, E 195-68, "Chemical Analysis of Reactor and Commercial Columbium", American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1969.
- /7/ ASTM, Part 6, B 391-78a, "Standard Specification for Columbium and Columbium Alloy Ingots", American Society for Testing and

Materials, Philadelphia, 1978.

- /8/ Atkinson, R.H.; Steigman, J. and Hiskey, C.F.; "Analytical Chemistry of Niobium and Tantalum-Critical Analysis of Existing Methods", Anal. Chem., 24(1952) 477-488
- /9/ Auboin, G.; Dugain, F. et Laverlochère, J.; "Dosage d' Impuretés Dans Le Tantale et Le Niobium par Radioactivation Neutronique", Bull. Soc. Chim. Fr., 2(1965) 547-551.
- /10/ Ayres, M.J.G.; Relatório de Estágio realizado no Max-Planck Institute, Alemanha, 1984.
- /11/ Balenko, E.P. and Lifshits, E.W.; "Analysis of Niobium with a Medium Spectrograph", Zav. Lab., 31(1965) 690-692, de Anal. Abstr., 13(1966) Abstract n° 5507.
- /12/ Barnett, W.B.; "Acid Interferences in Atomic Absorption Spectrometry", Anal. Chem., 44(1972) 695-698.
- /13/ Barrandon, J.N.; Benaken, P.; Debrun, J.L. et Valladon, M.; "Contrôle de la Pureté d'Echantillons de Niobium et de Tantale par Spectrométrie Gamme Directe Après Irradiation au Moyan de Protons de 10 MeV", Anal. Chim. Acta, 73(1974) 39-48.
- /14/ Barto, M.F.G.; Maggio, M.J. and Hitch, B.F.; "Tantalum Powder Composition", United States Patente n° 4441927, Apr 10, 1984.

- /15/ Baskin, A.A.; Zakharov, E.I.; Petrov, K.I. and Rzhhekina, E.I.;
"Spectrographic Determination of Impurities in Niobium", Zh. Anal. Kim., 16(1961) 627-630. de Anal. Abstr., 9(1962) Abstract n° 2725.
- /16/ Beauty, R.D.; "Concepts, Instrumentation and Techniques in Atomic Absorption Spectrophotometry", Perkin Elmer Corp, USA, 1978.
- /17/ Beske, H.E.; Welter, J.M.; Frerichs, G. and Melcher, F.G.;
"Purity Control of Metals and of their Alloys Used in Solid State Physics by Spark Source Mass Spectrometry", Fresenius Z. Anal. Chem., 309(1981) 269-273.
- /18/ Bond, A.M.; "Use of Ammonium Fluoride in Determination of Zirconium and Other Elements by Atomic Absorption Spectrophotometry in the Nitrous Oxide-Acetylene Flame", Anal. Chem., 42(1970) 932-935.
- /19/ Brooks, L.S.; "Determination of Common Impurities in Niobium Metal by the Fusion dc Arc Technique", Spectrochim. Acta, 21(1965) 1029-1031.
- /20/ Caletka, R.; "Extraction of Niobium and Tantalum from Hydrofluoric Acid Solutions with Diantipyrilmethans", J. Inorg. Nucl. Chem., 43(1981) 1619-1624.
- /21/ Caletka, R. and Krivan, V.; "Dissolution of Niobium and Tantalum Matrix and their Separation from Trace Elements by means of

Extraction with Diantipyrilmethans", Fresenius Z. Anal. Chem., 313(1982) 125-131.

- /22/ Caletka, R.; Faix, W.G. and Krivan, V.; "Radiochemical Multi-element Neutron Activation Analysis of Niobium via Medium- and Long-Lived Radionuclides", J. Radioanal. Chem., 72(1982) 109-130.
- /23/ Caletka, R. and Krivan, V.; "A Group Separation Based on Anion- and Cation-Exchange from Hydrofluoric Acid Medium-Application to Multi element Neutron Activation Analysis of Niobium", Talanta, 30(1983) 465-470.
- /24/ Caletka, R.; Fabian, W. and Krivan, V.; "Trennungen Mit TBP aus Sauren Lösungen Unter Besonderer Berücksichtigung des Niobs als Matrix", Fresenius Z. Anal. Chem., 310(1982) 39-44.
- /25/ CBMM; "O Mercado do Nióbio", Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração, p. 1-24.
- /26/ CBMM; "Nióbio- Características, Aplicações, Consumo", Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração, p. 1-23.
- /27/ CBMM; "Programa de Desenvolvimento do Uso do Nióbio - Do Potencial à Realização do Possível", Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração, p. 1-20.
- /28/ Cenerazzo, J.A. and Belz, L.H.; "The Role of Tantalum Powder in Capacitor Use"; KBI - Kaweckí Berylco Industries, Inc.

- /29/ Conti, R.A.; "Interação Metal-Gás no Refino de Nióbio", Tese de Mestrado, IFGW, UNICAMP; 1984.
- /30/ Cotton, F.A. and Wilkinson, G.; "Advanced Inorganic Chemistry", 2nd ed, Interscience Publishing, New York, 1966.
- /31/ David, D.J.; "The Determination of Molybdenum by Atomic Absorption Spectrophotometry", Analyst, 86(1961) 730-740.
- /32/ David, D.J.; "The Supression of Some Interferences in the Determination of Molybdenum by Atomic Absorption Spectrophotometry in an Air-C₂H₂ Flame", Analyst, 93(1968) 79-82.
- /33/ Donaldson, E.M.; Charette, D.J. and Rolko, V.H.E.; "Determination of Cobalt and Zinc in High-purity Niobium, Tantalum, Molybdenum and Tungsten Metals by Atomic Absorption Spectrophotometry after Separation by Extraction", Talanta, 16(1969) 1305-1310.
- /34/ Elwell, W.T. and Wood, D.F.; "The Analytical Chemistry of Niobium and Tantalum", Anal. Chim. Acta, 26(1962) 1-31.
- /35/ Elwell, W.T. and Gidley, J.A.F.; "Atomic Absorption Spectrophotometry", Pergamon Press, England, 1966.
- /36/ Emara, M.M.; Farid, N.A.; Ali, M.M. and Gharib, A.A.; "Investigation on Possible Acid and Cation Interference in the Determination of Copper by Atomic Absorption Spectroscopy in an Air-Acetylene Flame", J. Indian Chem. Soc., 55(1978) 992-995.

- /37/ Fairbrother, H.; "The Chemistry of Niobium and Tantalum", Elsevier Publ. Co., 1967.
- /38/ Faix, W.G. and Krivan, V.; "Determination of Chromium, Iron and Cobalt in High-purity Niobium by Radiochemical Neutron Activation Analysis", Fresenius Z. Anal. Chem., 302(1980) 269-274.
- /39/ Faix, W.G.; Krivan, V. and Schulze, K.; "Ultra-trace Analysis: Determination of Cr, Fe and Co in the ppb and ppt Range for Checking the Preparation of High-purity Niobium", Angew Chem. Int. Ed. Engl., 19(1980) 197-198.
- /40/ Faix, W.G.; Caletka, R. and Krivan, V.; "Element Distribution Coefficients for Hydrofluoric Acid/Nitric Acid Solutions and the Anion Exchange Resin Dowex IX-8", Anal.Chem., 53(1981) 1719-1721.
- /41/ Faix, W.G.; Caletka, R. and Krivan, V.; "Radiochemical Multi-element Neutron Activation Analysis of High-purity Niobium with short Lived Indicacator Radionuclides", Anal.Chem., 53(1981) 1594-1598.
- /42/ Faix, W.G.; Caletka, R. and Krivan, V.; "Bestimmung Extrem Kleiner Gehalt von Na, K, Mn, Ni, und Cu in Niob Durch Radiochemische Neutronen- Aktivierungsanalyse", Z. Anal. Chem., 307(1981) 409-410.

- /43/ Faix, W.G. and Krivan, V.; "Determination of Cr, Ni, Cu, Zn and Cd in Niobium by Radiochemical Proton - Activation Analysis", Talanta, 29(1982) 285-290.
- /44/ Faix, W.G.; Mitchel, J.W. and Krivan, V.; "Determination of Chromium, Iron and Copper in Niobium by Radiochemical Proton Activation Analysis", J. Radioanal. Chem., 53(1979) 97-106.
- /45/ Faris, J.P.; "Adsorption of the Elements from Hydrofluoric Acid by Anion - Exchange", Anal. Chem., 32(1960) 520-522.
- /46/ Fearon, J.H. et alii; "Niobium" in "Chemical Technology: an Encyclopedic Treatment", Vol. 3, Metals and Ores, Barnes & Noble Inc., New York, 1970, Ch 4, p-321-327.
- /47/ Fisher, Ø.H.; "Properties of High Field Superconductors Containing Localized Magnetic Moments", Helv. Phys. Acta, 45(1972) 331-397.
- /48/ Fornwalt, D.E. and Healy, M.K.; "A Method for the Spectrographic Determination of Trace Impurities in Niobium", Appl. Spectrosc., 13(1959) 38-40.
- /49/ Gibalo, I.M.; "Determination of Impurities in High-purity Tantalum and Niobium", J. Anal. Chem. USSR, 21(1966) 637-645.
- /50/ Gibalo, I.M.; "Analytical Chemistry of Niobium and Tantalum", Ann. Arbor Humphrey Science Publishing, London, 1970.

- /51/ Greenberg, P.; "Spectrophotometric Determination of Tungsten in Ta, Ti and Zr Using Dithiol", Anal. Chem., 29(1957) 896-898.
- /52/ Grekova, I.M. and Nazarenko, W.A.; "Extractive Group Concentration of Trace Impurities During the Analysis of High Purity Niobium and Tantalum", Ind. Lab., 35(1969) 537-539.
- /53/ Gypen, L.A. and Deruyttere, A.; "New Tantalum Base Alloys for Chemical Industry Applications", Metal Progress, 2(1985) 27-34.
- /54/" Hampel, C.A.; "Tantalum" in Hampel ed, "Rare Metals Handbook", 2nd ed, Robert E. Kriger Publishing Co Inc., New York, 1971, p. 469-518.
- /55/ Hastings, J.; McClarity, T.A. and Broderick, E.J.; "Direct Photometric Determination of Iron, Titanium and Copper in Tantalum and its Oxide", Anal. Chem., 26(1954) 379-381.
- /56/ Heckner, H.N.; "Determination of Copper in Niobium in the Sub-ppm Range by Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry", Fresenius Z. Anal. Chem., 293(1978) 100-114.
- /57/ Hobart, E.W. and Hurley, E.P.; "Spectrophotometric Determination of Molybdenum and Tungsten in Niobium Using Dithiol", Anal. Chim. Acta, 24(1962) 144-152.

- /58/ Ichimura, T.; "Niobium Oxide as a Raw Material", in Niobium International Symposium, San Francisco, nov. 1981, Proceedings, Harry Stuart ed, 1984, p. 603-614.
- /59/ Jackwerth, E.; Mizuike, A.; Zolotov, Yu.A.; Berndt, H.; Hohn, R. and Kuzmin, N.M.; "Separation and Pre-Concentration of Trace Substances, I - Pre-Concentration for Inorganic Trace Analysis", Pure Appl. Chem., 51(1979) 1195-1211
- /60/ Jeffery, P.O. and Gregory, G.R.E.C.; "Photometric Determination of Titanium in Ores, Rocks and Minerals with Diantipyril methane", Analyst., 90(1965) 177-179.
- /61/ Kallmann, S.; Hobart, E.W. and Oberthin, H.K.; "Improvement of the Sensitivity of Molybdenum and Tungsten Determination in Niobium and Tantalum", Talanta, 15(1968) 982-985.
- /62/ Kallmann, S.; "Niobium and Tantalum", in Kolthoff and Elving eds, "Treatise on Analytical Chemistry", Part II, Vol. 6, Interscience Publishing, New York, 1964, p. 177-406.
- /63/ Kaplan, B. Ya.; Sorokovskaya, I.A. and Shiryaeva, O.A.; "A Pulse Polarographic Method for Analysing Solutions at Elevated Temperatures", J. Anal. Chem. USSR, 20(1966) 998-1002.
- /64/ Karpov, Yu. A. and Alimarin, I.P.; "New Stage in the Analytical Chemistry of High-purity Materials", J. Anal. Chem. USSR, 34(1979) 1085-1091.

- /65/ Kim, J.I.; Lagally, H. and Born, H.J.; "Ion Exchange in Aqueous and in Aqueous Organic Solvents. Part I - Anion Exchange behavior of Zr, Nb, Ta and Pd in Aqueous HCl-HF and in HCl-HF-Organic Solvent", Anal. Chim. Acta, 64(1973) 29-43.
- /66/ Kirkbright, G.F. and Sargent, M.; "Atomic Absorption and Fluorescence Spectroscopy", Academic Press, London, 1974.
- /67/ Kirkbright, G.F.; Peters, M.K. and West, T.C.; "Determination of Trace Amounts of Copper in Niobium and Tantalum by Atomic Absorption Spectroscopy", Analyst., 91(1966) 411-417.
- /68/ Kirkbright, G.F.; Peters, M.K. and West, T.C.; "Determination of Small Amounts of Molybdenum in Niobium and Tantalum by Atomic Absorption Spectroscopy in a Nitrous Oxide-Acetylene Flame", Analyst., 91(1966) 705-708.
- /69/ Knote, H. and Krivan, V.; "Determination of Zirconium, Molybdenum, Hafnium and Tungsten in Niobium and Tantalum by X-Ray Fluorescence Spectrometry After Separation from Matrix and Preconcentration", Anal. Chem., 54(1982) 1858-1862.
- /70/ Konstantinov, I.O.; Zatolokin, B.V.; Krasnov, N.N.; Sevast'yanov, Yu. G. and Volkova, L.S.; "Determination of Metal Traces in Tantalum by Proton Activation Analysis", J. Radioanal. Chem., 31(1976) 487-493.

- /71/ Korinek, G.Y.; "Tantalum Developments in Europe Products and Processes", Paper presented to the First International Technical Symposium on Tantalum", May, 1978, Nuremberg, F.R.G.
- /72/ Krivan, V.; "Trace Characterization of Refractory Metals by Activation Techniques", Pure Appl. Chem., 54(1982) 787-806.
- /73/ Krivan, V.; "Non-Destructive Determination of Some Trace Elements in Tantalum by Proton Activation Analysis", Anal. Chem., 46(1974) 1626-1629.
- /74/ Krivan, V.; "Instrumental Multi Element Proton Activation Analysis of High Purity Niobium Using Both, γ -Ray and X-Ray Spectrometry", Anal. Chem., 47(1975) 469-478.
- /75/ Lowenheim, F.A.; "Niobium Metal, Alloys and Compounds", in Snell and Ettre eds., Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis", Vol. 16, Interscience Publishing, USA, 1972, p.348-395.
- /76/ Lowenheim, F.A.; "Tantalum" in Snell and Ettre eds., "Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis", vol. 18, Interscience Publishing, USA, 1973, p. 440-454.
- /77/ Luke, C.L.; "Spectrophotometric Determination of Mo in Steel, Tantalum, Niobium or Tungsten", Anal. Chim. Acta, 34(1966) 302-307.

- /78/ L'Vov, B.V.; "Atomic Absorption Spectrochemical Analysis", American Elsevier Publishing Co. Inc., New York, 1970.
- /79/ Mantel, M.; Aladjem. A. and Nothmann, R.; "Determination of Cu and Fe in Niobium by Electrolytic Dissolution and Atomic Absorption Spectroscopy", Anal. Lett., 9(1976) 671-676.
- /80/ Markov, V.L. and Shvangiradze, R.P.; "X-Ray Spectrographic Determination of Impurities in Mo and Nb", J. Anal. Chem. USSR, 33(1978) 81-83.
- /81/ Marks, J.Y. and Welcher, G.G.; "Interelement Interferences in Atomic Absorption Analysis with the Nitrous Oxide-Acetylene Flame", Anal. Chem., 42(1970) 1033-1040.
- /82/ Maruta, T., Suzuki, M. and Takeuchi, T.; "Interferences of Acids in Atomic Absorption Spectrophotometry", Anal. Chim. Acta, 51(1970) 381-385.
- /83/ Mellors, G.W. and Senderoff, S.; "Electrodeposition of Coherent Deposits of Refractory Metals. I- Niobium", J. Electrochem. Soc., 112(1955) 266-272.
- /84/ Metallwerk Plansee; "Aplicações Industriais dos Metais Refratários".
- /85/ Miller, G.L.; "Columbium and its Uses", Materials and Methods, 45(1957) 131-135.

- /86/ Minczewski, J.; Chwastowska, J. and Dybczynski, R.; "Separation and Pre-concentration Methods in Inorganic Trace Analysis", Ellis Horwood Ltd, England, 1982, Cap. I.
- /87/ Moshier, R.W.; "Analytical Chemistry of Niobium and Tantalum", in Belcher and Gordon eds, "International Series of Monographs on Analytical Chemistry", Vol. 16, Pergamon Press, London, 1964, Cap. I.
- /88/ Mostyn, R.A. and Cunningham, A.F.; "Determination of Molybdenum in Ferrous Alloys by Atomic Absorption Spectrometry", Anal. Chem., 38(1966) 121-123.
- /89/ Murugaiyan, P.; "Spark Source Mass Spectrometry and Atomic Absorption Spectrometry in the Analysis of High Purity Materials", Pure Appl. Chem., 54(1982) 835-840.
- /90/ Ortner, H. and Wilhartitz, P.; "Ultrapure Refractory Metals-Facts and Fiction", TIC - Tantalum Niobium International Study Center, 49(1987) 5-7.
- /91/ Ortner, H.M. and Scherer, V.; "A Critical Comparison Between X-ray Fluorescence Analysis and Atomic Absorption for Trace Analysis in Refractory Metals", Paper Number Ia - 29, 1983.
- /92/ Panday, V.K.; "Interferences in the Determination of Ti, Zr and Hf by Atomic Absorption Spectrophotometry", Anal. Chim. Acta, 57(1971) 31-43.

- /93/ Penner, E.M. and Inman, W.R.; "Determination of Copper in high Purity Niobium, Tantalum, Molybdenum and Tungsten Metals with Bathocuproine", Talanta, 10(1963) 407-412.
- /94/ Petrov, B.I.; "Diantipyrilmethanes as Extraction Reagents", J. Anal. Chem. USSR, 38(1983) 1582-1607.
- /95/ Petrov, B.I.; Degtev, M.I. and Zhivopistsev; "Extraction of Elements from Fluoride Solution with Diantipyrilmethanes", J. Anal. Chem. USSR, 31(1976) 878-882.
- /96/ Pinatti, D.G.; Conti, R.A. e Ayres, M.J.G.; "Controle de Qualidade na Produção de Nióbio Metálico", Nota Técnica NT-EMQN, 82/01, CEMAR-FTI, Lorena, 1983.
- /97/ Pinatti, D.G.; Comunicação pessoal.
- /98/ Podchainova, V.N. and Dolgorev, A.V.; "The Use of Antipyrine Derivatives in Analytical Chemistry. Communication I - The Extraction Photometric Determination of Titanium by Means of Diantipyrilmethane and Stannous Chloride", J. Anal. Chem. USSR, 20(1965) 1117-1120.
- /99/ Price, W.J.; "Analytical Atomic Absorption Spectrometry", Heyden & Son Ltd, London, ch. 4.
- /100/ Qureshi, M.; Rathore, H.S. and Thakeur, J.S., "A Simple Method for Dissolution of Tantalum Pentoxide", Talanta, 25(1978) 232.

- /101/ Radermacher, L. and Beske, H.E.; "Progress of Element Analysis without Standards in Spark- Source Mass Spectrometry Featuring Low-Voltage Vacuum Arc Discharge and Automatic Photoplate Evaluation", Spectrochim. Acta, Part B, 34(1979) 105-116.
- /102/ Ramakrishna, T.V.; Robinson, J.W. and West, P.W.; "Determination of Cu, Cd and Zn by Atomic Absorption Spectrometry", Anal. Chim. Acta, 37(1967) 20-26.
- /103/ Ramakrishna, T.V.; West, P.W. and Robinson, J.W.; "The Determination of Molybdenum by Atomic Absorption Spectrophotometry", Anal. Chim. Acta, 44(1969) 437-439.
- /104/ Rockenbauer, W.; in Niobium International Symposium, San Francisco, nov. 1981, Proceedings, Harry Stuart ed, 1984, p. 133-152.
- /105/ Rohmar, R. et Foex, M.; "Niobium et Tantale". en Pascal P. ed, "Nouveau Traité de Chimie Minérale", Tome XII, Masson et Cie Éditeurs, Paris, 1958, p. 319.
- /106/ Sartori, A.F.; "Eletrodeposição de Níobio em Meio de Fluoretos Fundidos", Tese de Doutorado, IQ-USP, 1987.
- /107/ Sastri, V.S.; Chakrabarti, C.L. and Willis, D.E.; "Some Aspects of Chemical Interferences in Atomic Absorption Spectroscopy", Talanta, 16(1969) 1093-1098.

- /108/ Sastri, V.S.; Chakrabarti, C.L. and Willis, D.E.; "Effect of Metal-Oxygen Bond on the Sensitivity of Atomic Absorption Spectroscopic Technique", Can. J. Chem., 47(1969) 587-596.
- /109/ Sastri, C.S.; Petri, H. and Erdtmann, G.; "Trace Analysis of Heavy Metals in high- purity Materials by Helium-3 Activation Analysis", J. Radioanal. Chem., 38(1977) 157-164.
- /110/ Schulze, K.; Back, O.; Lupton, D. and Schereiber, F. in Niobium International Symposin, San Francisco, nov. 1981, Proceedings, Harry Stuart ed, 1984, p. 163-223.
- /111/ Schulze, K.; "Preparation and Characterization of Ultra High-purity Niobium", J. Metals, 33(1981) 33-41.
- /112/ Schulze, K.; "Production, Characterization and Application of Ultra Pure Niobium", TIC-Tantalum - Niobium International Study Center, 49(1987) 4-5.
- /113/ Sherwood, E.M.; "Columbium ", in Hampel, C.A. ed, "Rare Metals Handbook", 2nd ed, Robert, E. Krieger Publishing Co., New York, 1971, p. 149-177.
- /114/ Stupar, J.; "The Application of an Absorption Cell for Determining of Some Metals by Atomic Absorption", Mikrochim. Acta, (1966) 722-736.
- /115/ Sulcek, Z.; Povondra, P. and Dolezal, J.; "Decomposition Procedures in Inorganic Analysis", CRC-Crit. Rev. Anal. Chem, 16

(1977) 255-323.

- /116/ Tolg, G.; "Extreme Trace Analysis of the Elements. I - Methods and Problems of Sample Treatment, Separation and Enrichment", Talanta, 19(1972) 1489-1521.
- /117/ Toromanoff, I. and Habashi, F.; "Hydrometallurgical Production of Technical Niobium Oxide from Pyrochlore Concentrates", 1982.
- /118/ Turulina, O.P. and Zakhariya, N.F.; "Spectrographic Determination of Tungsten in Pure Metals of the Titanium Sub Group and Niobium and Tantalum", J. Anal. Chem. USSR, 28(1973) 1561-1564.
- /119/ Valkovic, V.; "Trace Element Analysis", Taylor & Francis Ltd, London, 1975, ch. 5.
- /120/ Vanlaer, M. et Durand, R.; "Considérations sur la Qualité du Métal en Fonction de son Utilization", Rev. Phys. Appl., 5 (1970) 487-494.
- /121/ Weast, R.C. ed, "Handbook of Chemistry and Physics", 58th ed, CRC Press, Cleveland, 1978.
- /122/ Wilkins, D.H.; "The Separation and Determination of Ni, Cr, Co, Fe, Ti, W, Mo, Nb and Ta in a high Temperature Alloy by Anion Exchange", Talanta, 2(1959) 355-360.
- /123/ Willard, H.H. and Rulfs, C.L.; "Decomposition and Dissolution of Samples: Inorganic", in Kolthoff and Elving eds, "Treatise

on Analytical Chemistry", Part I, Vol. 2, Interscience Publishing, New York, 1968, p. 1027-1050.

/124/ Wood, D.F. and Jones, J.T.; "Spectrophotometric Determination of Small Amounts of Ti in Zr, Zr-Alloys, Hf, Nb and Other Metals, with DAM", Anal. Chim. Acta, 47(1969) 215-224.

/125/ Zil'Berstein, ed, "Spectrochemical Analysis of Pure Substances". Adan Hilger Ltd, Bristol, 1977, Part II, ch.10.

/126/ Zolotov, Yu. A.; "Pre-concentration in Inorganic Trace Analysis", Pure Appl. Chem, 50(1978) 129-148.