



**ANÁLISE ESPECTROGRÁFICA QUANTITATIVA
DE IMPUREZAS EM ANTIMÔNIO**

João de Brito e Reginaldo Pereira Gomes

**PUBLICAÇÃO IEA 500
CEQ-APE 7**

JANEIRO/1978

PUBL. IEA 500

CEQ-APE 7

JANEIRO/1978

**ANÁLISE ESPECTROGRÁFICA QUANTITATIVA
DE IMPUREZAS EM ANTIMÔNIO**

João de Brito e Reginaldo Pereira Gomes

CENTRO DE ENGENHARIA QUÍMICA
Área de Processos Especiais

INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA
SÃO PAULO - BRASIL

APROVADO PARA PUBLICAÇÃO EM DEZEMBRO/1977

ANÁLISE ESPECTROGRÁFICA QUANTITATIVA DE IMPUREZAS EM ANTIMÔNIO

João de Brito e Reginaldo Pereira Gomes

RESUMO

Apresenta-se um método analítico para a determinação de Ag, Ga, Cu, As, Pb, Bi, Ni, Al, Ba, Cd, Zn, Cr, Sn, e Si em antimônio de elevado grau de pureza. A amostra na forma metálica foi dissolvida com ácido nítrico (1:1) e transformada em óxido de antimônio, após calcinação a 900°C. O óxido obtido foi misturado com grafita, empregada como tampão espectrográfico, e excitado por meio de um arco de corrente contínua. Estudaram-se os diversos parâmetros e estabeleceram-se as melhores condições para a análise espectroquímica das impurezas mencionadas. Utilizaram-se as linhas mais sensíveis dos elementos no espectro de segunda ordem. Os resultados foram satisfatórios, analisando-se as impurezas no intervalo de concentração de 1 a 0,01%, dentro de uma precisão de aproximadamente 10%.

INTRODUÇÃO

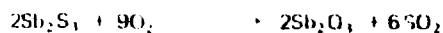
A ocorrência natural do antimônio é relativamente rara constituindo aproximadamente cerca de uma parte por milhão da crosta terrestre⁽²⁾. Encontra-se principalmente na forma de estibina (Sb_2S_3), valentina (Sb_2O_3), senarmantita (Sb_2O_3) e kermasita ($Sb_2O_3 \cdot 2Sb_2S_3$). Existem quatro tipos de antimônio comercial:

- 1 - **Antimônio Amarelo** - Possui aspecto transparente e é solúvel em dissulfeto de carbono. Apresentam ligações covalentes.
- 2 - **Antimônio Preto** - Obtém-se por meio da reação de oxigênio com estibina em baixas temperaturas ou resfriamento rápido de vapores de antimônio.
- 3 - **Antimônio Metálico Comum** - Trata-se do antimônio metálico propriamente dito. Apresenta pontos de fusão e ebulição de 630°C e 1640°C, respectivamente.
- 4 - **Antimônio Explosivo** - Preparado pela eletrólise de $SbCl_3$, $SbBr_3$ e SbI_3 , utilizando-se uma corrente elétrica elevada.

Os minerais mais importantes do antimônio são os sulfatos e os óxidos de antimônio. Existem três processos principais de extração do metal:

- a) **Ustulação do Sulfeto de antimônio e sua redução.**
- b) **Redução e precipitação do Sulfeto de antimônio com ferro metálico pulverizado.**
- c) **Processo por via úmida.**

O primeiro processo é industrialmente o mais importante, consistindo na ustulação parcial do sulfeto restante, ou de uma ustulação total e redução por meio de carbono. Obtém-se, assim, um antimônio metálico puro (95 a 96,6%). As reações que representam este processo são descritas:



No segundo método o sulfeto de antimônio é reduzido pelo ferro metálico, mas o sulfeto de ferro formado não se separa facilmente do antimônio, sendo preciso adicionar sulfato de sódio e carbono. A mistura de sulfato de sódio e sulfeto de ferro forma uma massa fundente como sobrenadante. O metal reduzido por este método apresenta pureza de 92 a 93%.



O terceiro processo, distingue-se dos demais por ser puramente químico, empregando-se método eletroquímico. Este processo é utilizado para minerais pobres de antimônio, necessitando de aquecimento e grandes quantidades de materiais para um rendimento relativamente baixo.

Nos laboratórios analíticos encontram-se frequentemente os sais de antimônio nos estados tri e pentavalente. O antimônio metálico oxida-se facilmente a Sb (III) e a Sb (IV), quando tratado com ácido nítrico⁽⁴⁾.

Conhecem-se três tipos de óxidos de antimônio: Sb_2O_3 , Sb_2O_4 e Sb_2O_5 . O óxido de antimônio (III) forma-se por meio de combustão do metal no ar. Aquecendo-se o trióxido ao ar, numa temperatura ao redor de 350°C , forma-se o Sb_2O_4 . O óxido de antimônio tem caráter anfótero, dissolvendo-se em ácidos concentrados e cristalizando-se na forma de sais básicos. O tetraóxido de antimônio possui propriedades ácidas e se dissolve apenas em meios básicos. O óxido de antimônio trivalente também se solubiliza em álcalis, resultando em sais de ácido antimonioso tais como o NaSbO_2 . O óxido pentavalente pode ser preparado por tratamento do Sb_2O_4 com ácido nítrico.

O antimônio é largamente utilizado na preparação de ligas metálicas, quando misturado ao estanho, chumbo e ao alumínio, conferindo às ligas formadas maior dureza e resistência a ácidos. O antimônio também é considerado um material de interesse nuclear, pois é adicionado ao chumbo metálico (material de blindagem) na proporção de 3%.

Existem diversos métodos analíticos utilizados para o controle de pureza em antimônio metálico mas sem dúvida, é a técnica de espectrografia de emissão que reúne as melhores condições para este tipo de controle, tanto no que se refere a rapidez da análise, quanto aos níveis de sensibilidade alcançados. O metal (Sb) pode ser analisado diretamente utilizando-se como fonte de excitação tanto a centelha condensada de alta tensão, como o arco de corrente alternada; em ambos os casos, os eletrodos são fabricados do próprio metal.

DUNN e colaboradores⁽¹⁾ analisam Pb, Bi, As, Sn, Cr, Fe, Ni e Ag diretamente no antimônio, em um intervalo de concentração de 0,001 a 0,6%, empregando-se a técnica "ponto-a-plano" (excitação por centelha). WILEY e colaboradores⁽³⁾ utilizam esta mesma técnica para analisar impurezas em ligas de antimônio-chumbo.

Quando o laboratório não dispõe de padrões metálicos, o método espectrográfico pode ser desenvolvido, a partir de um composto, de preferência refratário, preparado do próprio metal. A matriz, neste caso, constitui em um pó, não condutor de corrente elétrica o qual é colocado na cratera de um eletrodo de grafita de elevado grau de pureza, fazendo-se a excitação do material por meio de um arco elétrico de corrente contínua. Geralmente, mistura-se ao material a ser analisado, uma substância denominada de tampão espectrográfico, cujo desempenho, apesar de ser teoricamente muito complexo, é praticamente satisfatório.

OBJETIVO

O presente trabalho tem como objetivo, o desenvolvimento de um método analítico, relativamente rápido, capaz de controlar a pureza do antimônio metálico, num intervalo de concentração de 0,01 a 1%, bem como, estudar o comportamento de evaporação dos elementos impurezas, frente a vários tampões espectrográficos.

DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL

1 – Preparação dos Padrões Sintéticos

Para se estabelecer um método espectrográfico quantitativo, ou mesmo semiquantitativo é importante a utilização de padrões sintéticos ou padrões de referência. Durante a preparação dos padrões devem ser considerados alguns fatores, tais como a composição química, estrutura e estado físico da amostra a ser analisada. É muito importante que a matriz espectrográfica possua composição química e características metalúrgicas semelhantes a amostra a ser analisada. Utilizaram-se para a preparação dos padrões PbO , As_2O_3 , CuO , $AgCl$, SiO_2 , SnO_2 , Cr_2O_3 , Ga_2O_3 , NiO , CdO , Bi_2O_3 , Al_2O_3 , ZnO_2 e Sb_2O_4 ; todas estas substâncias são de procedência da Johnson Matthey Chemicals Ltd. Preparou-se inicialmente um padrão concentrado, contendo 1% das impurezas sobre a matriz (Sb_2O_3).

2 – Tampões Espectrográficos Esrudados

Ensaiou-se, inicialmente, a excitação direta dos padrões sintéticos. As queimas foram irregulares, tendo ocorrido diversas vezes, projeção de uma parte da amostra do eletrodo. Optou-se então para o uso de uma substância estabilizante, denominada comumente de "tampão espectrográfico". O tampão, quando convenientemente misturado as amostras, ou padrões, permite uma excitação estável e reprodutível dos elementos impurezas. Na literatura encontramos descritas várias substâncias que são empregadas como tampão, dentre elas, estudou-se o Ga_2O_3 , GeO_2 , ZrO_2 , In_2O_3 e grafita. Prepararam-se misturas contendo 10, 20, 30 e 50% do tampão sobre a matriz (Sb_2O_3), fazendo-se uso do padrão 0,1% de impurezas/ Sb_2O_3 . O estudo comparativo dos tampões, em relação a cada elemento analisado, foi realizado empregando-se a técnica de "placa móvel". Nesta técnica, as misturas padrão sintético e tampão, são excitadas durante um tempo total de sessenta segundos, movimentando-se a placa fotográfica e registrando-se o espectro de 5 em 5 segundos. Com os resultados obtidos construíram-se as curvas de volatilização de cada elemento para cada tampão, nas várias concentrações propostas. A análise dessas curvas indicou a melhor substância tampão para os elementos analisados e também o melhor intervalo de tempo, no qual ocorreu maior volatilização dos elementos.

3 – Estudo das Condições de Excitação

Ao desenvolver este trabalho analítico vários testes foram realizados a fim de ajustar certos parâmetros e determinadas condições experimentais. Utilizaram-se eletrodos de grafita, de pureza espectrográfica, confeccionada no nosso laboratório, apresentando as seguintes dimensões: Altura 11,9 mm; Profundidade da cratera 3,7 mm; Diâmetro da cratera 3,9 mm e diâmetro externo 6,1 mm. Tal eletrodo comporta até 40 mg de amostra, aproximadamente. Experimentaram-se algumas intensidades de correntes elétrica aplicada ao arco, optando-se finalmente pela excitação dos elementos usando-se uma corrente de dez ampères. A fixação dos tempos de pré-exposição e exposição em 5 e 35 segundos, respectivamente, foi baseada nas curvas de volatilização obtidas para todos elementos.

4 – Equipamento e Condições Experimentais

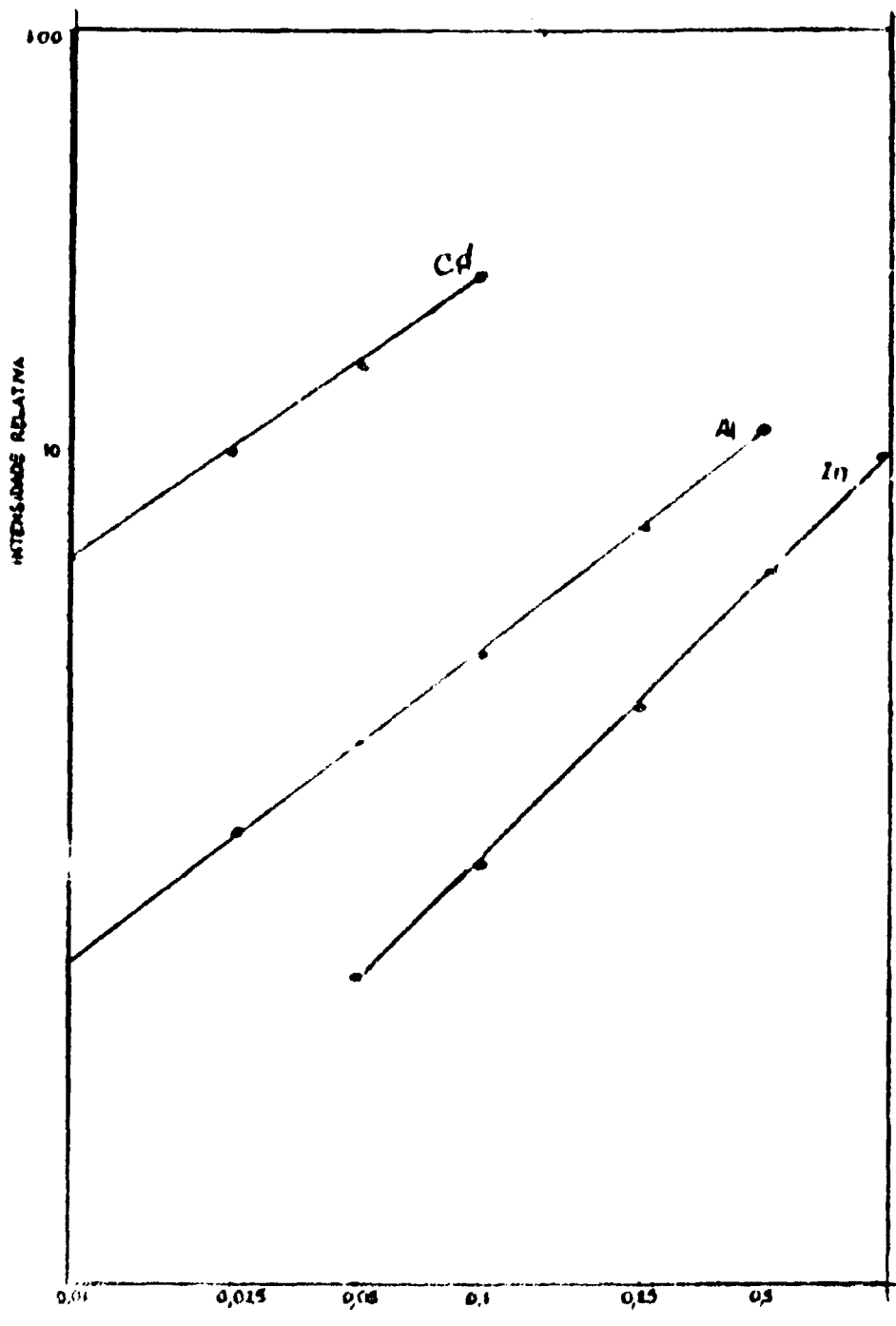
- a) **Espectrógrafo** – Montagem tipo "Ebert" de 3,4 m – série 70-300 (Mark-IV), da Jarrel-Ash Co.; fonte de alta tensão estabilizada para 230 volts.
- b) **Retículo de difração** – Com 15.000 linhas/polegada e com máscara de 3 cm de abertura sobre a rede.
- c) **Microfotômetro** – Modelo JACO, tipo comparador, 21.000; largura e altura da fenda 5 e 0,7 mm, respectivamente.
- d) **Fotoprocessador** – Modelo JACO, com termostato.
- e) **Fenda do Espectrógrafo** – com 25 de largura e 3 mm de altura.
- f) **Intensidade de corrente** – 10 ampères para o arco de corrente contínua.
- g) **Massa do Ânodo** – 40 mg da amostra (50% Sb_2O_3 + 50% Grafita).
- h) **Tempo de pré-exposição e exposição** – cinco e trinta e cinco segundos, respectivamente.
- i) **Intervalo entre o anodo e o contra-eletrodo** – 4 mm.
- j) **Placas Fotográficas** – R-52 da Ilford.

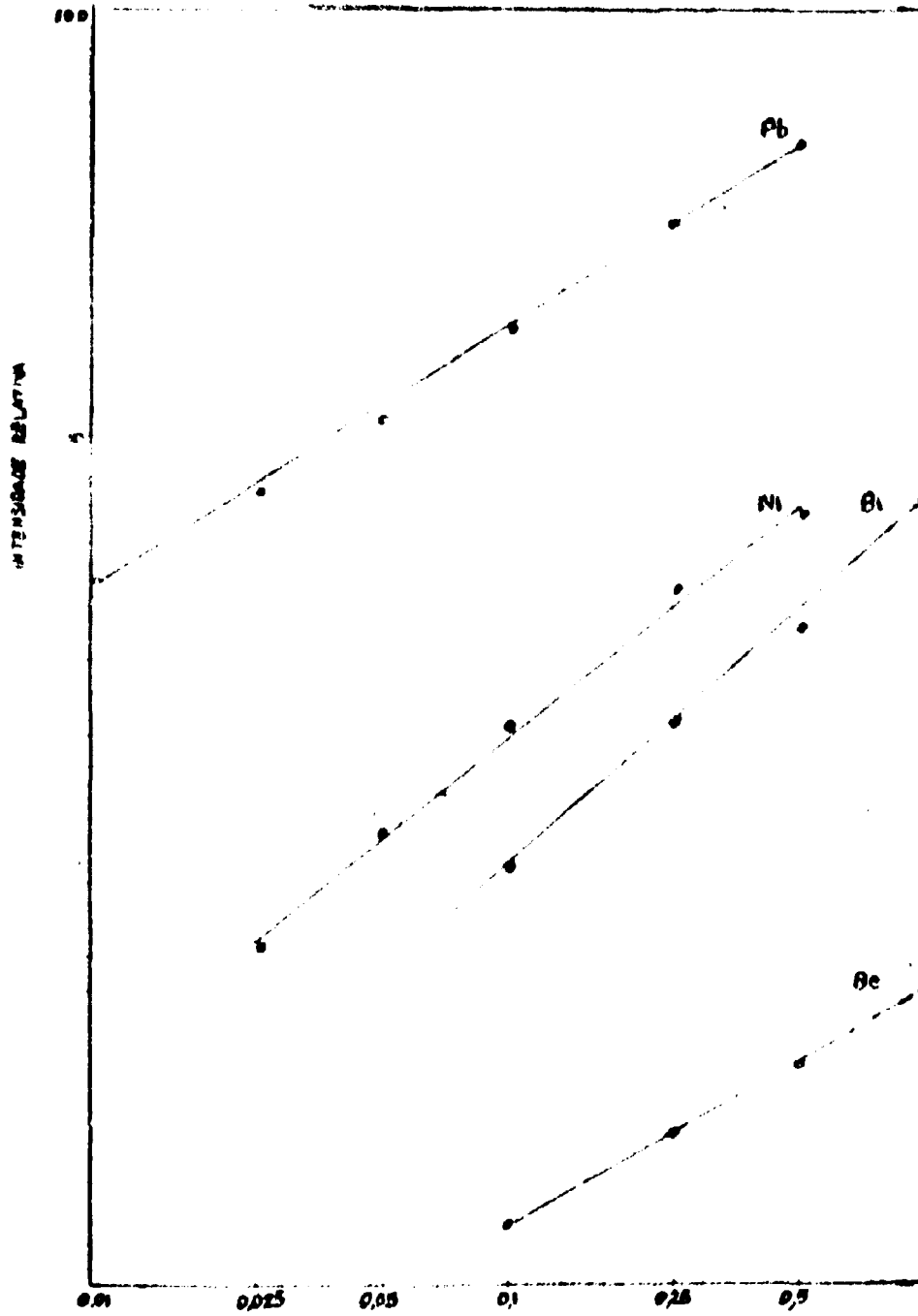
Curvas de Calibração e Curvas Analíticas

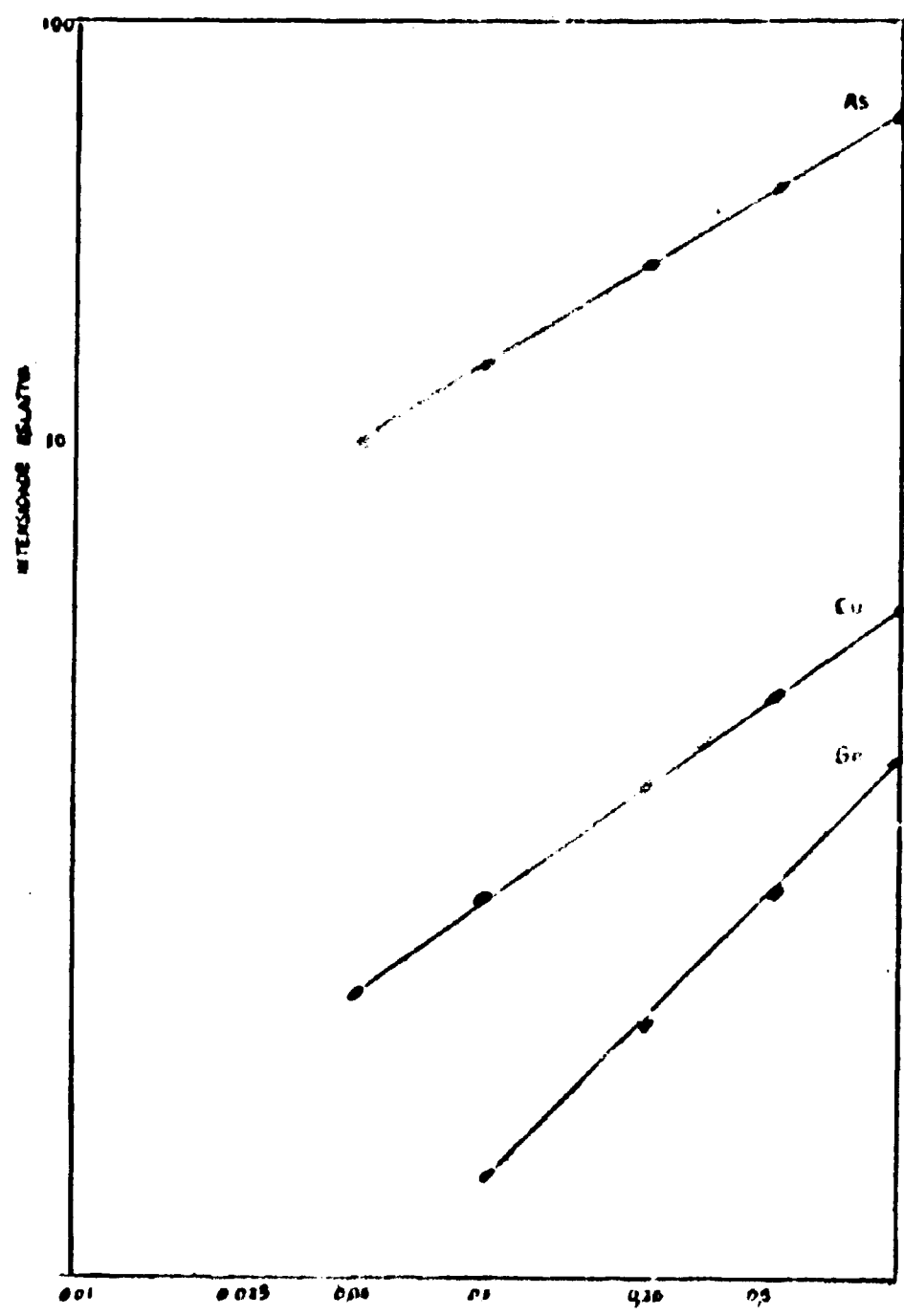
Fêz-se a calibração da emulsão em três regiões espectrais 2500 Å (para os elementos Cu, As e Pb) e 3000 Å (para os elementos Ni, Al e Cd). As curvas analíticas para os elementos impurezas estão desenhadas nas figuras 1, 2, 3 e 4. Elas foram obtidas como resultados da excitação de seis séries completas de padrões, já contendo a grafita como tampão. A seguir, relacionaram-se na Tabela I, as linhas analíticas utilizadas.

Tabela I
Linhas Analíticas Utilizadas

Elementos	Comprimento de Onda (Å)
Ag	3.280,69
Ga	2.943,64
Si	2.519,21
Cu	3.243,96
As	2.780,22
Pb	2.833,06
Sn	2.839,99
Cr	2.843,25
Bi	3.067,00
Ni	3.050,82
Al	3.082,16
Cd	3.446,20
Zn	3.345,02
Be	3.130,41







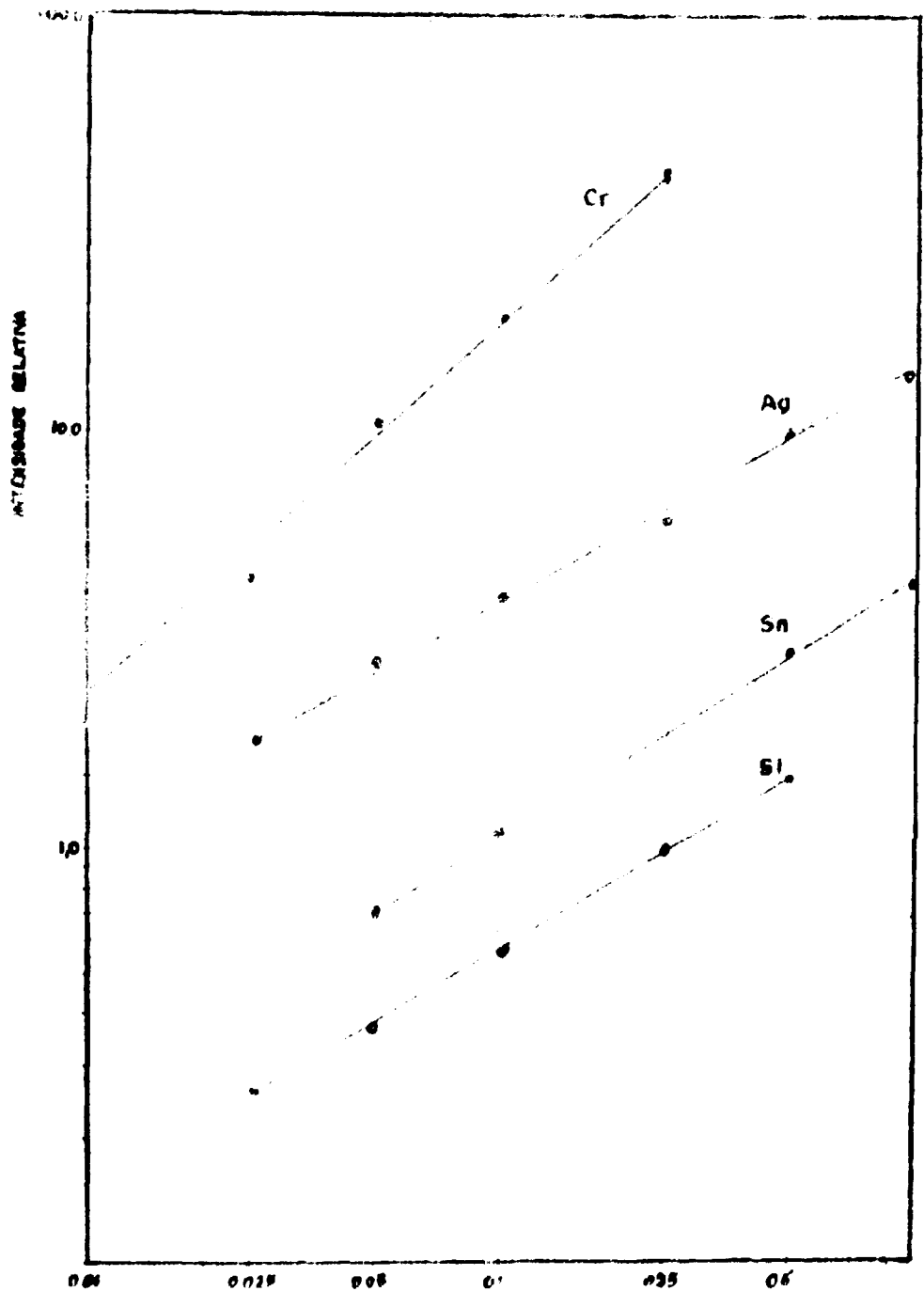


Tabela II
Elementos Analisados em: Antimônio. Escala Útil de Concentração

Elementos	Comprimento de Onda (\AA)	Concentração (%)	
Ag	3.280,69	0,025	1,0
Ga	2.943,64	0,1	1,0
Si	2.519,21	0,025	0,5
Cu	3.243,96	0,05	1,0
As	2.780,22	0,05	1,0
Pb	2.833,06	0,01	0,05
Sn	2.839,99	0,05	1,0
Cr	2.843,25	0,01	0,25
Bi	3.067,00	0,05	1,0
Ni	3.050,82	0,025	0,5
Al	3.082,16	0,01	0,1
Cd	3.466,20	0,01	0,1
Be	3.130,42	0,1	1,0
Cd	3.466,30	0,01	0,1

Para avaliar a precisão do método, calcularam-se o desvio padrão relativo para cada elemento impureza, utilizando-se dezoito determinações de um mesmo padrão sintético. Os resultados obtidos estão relacionados na Tabela III

Tabela III
Reprodutibilidade do Método Espectrográfico em Função do
Desvio Padrão Relativo (Coeficiente de Variação)

Elemento	Desvio Padrão Relativo
Cr	10,3 %
Ag	11,8 %
Ga	1,68 %
Cu	10,21 %
As	9,3 %
Pb	8,18 %
Bi	12,31 %
Ni	12,43 %
Al	7,38 %
Be	14,81 %
Cr	13,91 %
Zn	9,07 %
Sm	10,4 %
Si	9,8 %

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O objetivo deste trabalho, além da sua aplicabilidade em química analítica, é exibir um tipo de análise em ligas metálicas que pode ser empregada quando o analista não dispõe de padrões metálicos. É importante de princípio, experimentar a solubilidade da liga em diferentes ácidos e bases, e a seguir, conduzi-lo, convenientemente, na forma de óxido de composição definida. Obtido o óxido, a amostra pode ser analisada tanto pela técnica espectroquímica da destilação fracionada com carreador ou mesmo a técnica de queima total. Neste método aplicou-se a técnica de destilação fracionada com "tampão", ou melhor um tipo de combustão parcial. O emprego do tampão foi decisivo no desenvolvimento analítico, permitindo a obtenção de resultados reprodutíveis. Seu comportamento durante a excitação da amostra é ainda muito discutível, não sendo possível uma explicação tão simples do fenômeno, mas na realidade, o seu efeito prático é altamente positivo.

Utilizando-se as curvas de volatilização seletiva de impurezas, selecionaram-se para este método, algumas substâncias tampões, tais como: ZrO_2 , GeO_2 , In_2O_3 , Ga_2O_3 e grafita, e entre elas escolher a melhor. A partir deste estudo obteve-se as seguintes observações:

- a) Alguns tampões, tais como ZrO_2 e Ga_2O_3 , atuam favoravelmente na destilação fracionada, apenas para os elementos Cu, Pb, As e Al.
- b) Os tampões, In_2O_3 e GeO_2 , causam uma volatilização muito rápida dos elementos nos primeiros segundos de exposição.
- c) O emprego da grafita, misturada a amostra, em uma proporção de 50%, permitiu uma destilação reprodutível da maioria dos elementos impurezas em apenas quarenta segundos de excitação.

Estas observações nos levaram a escolher a grafita como substância estabilizante, a qual é adicionada a amostra na proporção de 50%. Na Tabela II estão relacionados os elementos analisados e os limites de concentração obtidas.

AGRADECIMENTO

Os autores expressam seus sinceros agradecimentos ao Doutor Claudio Rodrigues, Responsável pela Área de Processos Especiais, pelo seu interesse neste trabalho, bem como ao Senhor Antonio Roberto Lordello pelas valiosas sugestões.

ABSTRACT

An emission spectrographic method is described for the determination of Ag, Al, As, Be, Bi, Cd, Cr, Cu, Ga, Ni, Pb, Sn, Si and Zn in high purity antimony metal. The metal sample is dissolved in nitric acid (1:1) and converted to oxide by calcination at 900°C for one hour. The oxide so obtained is mixed with graphite, which is used as a spectroscopic buffer, and excited by a direct current arc. Many parameters were varied and optimum conditions were selected for the determination of the impurities mentioned. The spectrum is photographed in the second order of a 15,000 lines per inch grating and the most sensitive lines for the elements were selected. The impurities are determined in the concentration range of 1 - 0,001% with a precision of $\pm 10\%$.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. DUNN JR., E. J et alii. Suggested method for spectrochemical analysis of antimony by the point-to-plane spark technique. In: AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS, Philadelphia. *Methods for emission spectrochemical analysis*. 3.ed. Philadelphia, Pa., 1960. p.252.5.

2. JOLLY, W. L. *A química dos não metais*. S. Paulo, Edgard Blücher, 1966. p.122-9.
3. WILEY, S. R. et alii. Suggested method for spectrochemical analysis of antimonial lead alloys by the point-to-plane spark technique. In: AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS, Philadelphia. *Methods for emission spectrochemical analysis*. 3.ed. Philadelphia, Pa., 1960. p.214-7.
- 4 WILLIAM, J. M. *The radiochemistry of antimony*. Washington, D. C., National Academy of Science, 1961. p.10. (NAS-NS-3033).

