

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**

JULIANA MENDES DE OLIVEIRA

**ESTUDO DE ROTA HIDROMETALÚRGICA PARA EXTRAÇÃO DE NIÓBIO E
TÂNTALO CONTIDOS NA ESCÓRIA DE ESTANHO**

São Paulo

2022

JULIANA MENDES DE OLIVEIRA

**ESTUDO DE ROTA HIDROMETALÚRGICA PARA EXTRAÇÃO DE NIÓBIO E
TÂNTALO CONTIDOS NA ESCÓRIA DE ESTANHO**

VERSÃO REVISADA

**Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São Paulo
para obtenção do título de Mestre em
ciência.**

Área de concentração: Engenharia Química

**Orientador: Prof. Dr. Jorge Alberto Soares
Tenório**

Coorientador: Prof. Dr. Jorge Luís Coleti

São Paulo

2022

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, 17 de agosto de 2022

Assinatura do autor: Juliana Mendes

Assinatura do orientador: [Assinatura]

Catálogo-na-publicação

Oliveira, Juliana

ESTUDO DE ROTA HIDROMETALÚRGICA PARA EXTRAÇÃO DE NIÓBIO E TÂNTALO CONTIDOS NA ESCÓRIA DE ESTANHO / J. Oliveira -- versão corr. -- São Paulo, 2022.

131 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.

1. Escória de estanho 2. Extração de Nb e de Ta 3. Fusão alcalina 4. Hidrometalurgia I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II. t.

Agradecimentos

A Deus pelo dom da vida.

À minha família, que sempre me impulsiona e me faz acreditar que posso ser sempre melhor do que fui ontem. Especialmente meus pais João de Oliveira e Tereza Mendes de Oliveira, que em sua simplicidade de vida me ensinaram a dar valor a cada conquista e as pessoas à minha volta.

Aos meus irmãos, que contribuem com cada passo da minha jornada, seja com amor, carinho ou trabalho árduo, e nunca mediram esforços para que nada me faltasse.

Ao Prof. Dr. Jorge Alberto Soares Tenório, por ser um exemplo de luta e conhecimento.

Ao Dr. Jorge Luis Coleti, por estar sempre disposto a ajudar e contribuir com meu crescimento.

Aos meus amigos Nayara Gomes, Thamires Auxiliadora Martins, Jonathan Vinhal, Franco Garjulli, José Helber Vinco e Rafael Giuga Borba de Melo, pela amizade e companheirismo que me ajudaram a enfrentar os dias difíceis, e que riram e comemoraram comigo as vitórias.

Aos meus colegas do LAREX, em especial: Amilton Botelho Junior, Isabela Falconi, Rafael Piumatti, Iara Anes e Vilson Conrado da Luiz, que contribuíram com meu desenvolvimento intelectual e me ajudaram a viver dias bons.

À Ana Carolina Fadel, por todo o suporte técnico e amizade ao longo de toda a pesquisa.

Aos meus amigos Amanda Natália, Caio Godoy, Isabela Rosa e Angélica Daurício, por tantos anos de história e por sempre acreditarem em meu potencial e me motivarem.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, à Empresa Brasileira de Pesquisa e Inovação Industrial (EMBRAPPI) e à empresa Taboca, pela oportunidade de construir um trabalho que me desenvolveu não só como pesquisadora, mas também como ser humano.

À Equipe de Pesquisa e ao Laboratório LAREX, por fornecer a estrutura necessária para o desenvolvimento deste projeto.

Aos corajosos e inconsoláveis que nos ensinam a levantar depois da queda. A sua coragem é contagiante.

(Brené Brown)

RESUMO

A produção de estanho metálico gera uma escória contendo espécies que, quando recuperadas, podem gerar valor agregado ao processo de produção do estanho (Sn) — como é o caso do nióbio (Nb) e tântalo (Ta). Quando utilizados na incorporação de materiais, Nb e Ta fornecem resistência à corrosão e capacidade super condutiva, e por isso são de difícil substituição. Os principais países produtores de Nb são Brasil, Canadá e Austrália e do Ta é a África. Os métodos alcalino e ácido, a cloração, e a halogenação, seja de forma direta ou por sua combinação, são alguns dos métodos já estudados para promover a recuperação ou concentração do Nb e Ta a partir da escória. A composição da escória pode variar dependendo da origem do minério do qual é gerada. A escória estudada apresentou uma composição de Nb e Ta de 3,7% e 0,5%, respectivamente, e que os óxidos de cálcio (Ca), de silício (Si) e de zircônio (Zr) juntos compõem mais de 71% da massa da escória. Observou-se durante a caracterização que a escória é composta por uma matriz de CaSiO_3 e por uma fase dendrítica, onde são localizados o Zr, o Nb, o Ta, o tório (Th) e o urânio (U). Foram estudadas, duas Rotas hidrometalúrgicas. A Rota I consistiu na calcinação em mufla na presença de reagente seguida de lixiviação. Foram empregados como reagentes o cloreto de cálcio (CaCl_2) e o ácido sulfúrico (H_2SO_4). A melhor condição para a Rota I foi a calcinação contendo H_2SO_4 na razão mássica 1:1, a 200°C e durante 2h, seguida de lixiviação com H_2SO_4 2M na relação S/L 1:20, a 90°C , por 2h. Nesta etapa, foram extraídos 40% de Nb, 35% de Ta e a solubilização atingida foi de 23%. A Rota II foi composta de três etapas: fusão alcalina, lavagem e lixiviação ácida. Na Rota II, foi obtida a melhor condição para extração de Nb, foi ela fusão a 700°C , por 3h, com relação mássica NaOH/escória 1:1, lavagem a 60°C por 30min e lixiviação com H_2SO_4 10M, relação S/L 1:30, a 90°C , por 2h. Tal condição promoveu a extração de 93% de Nb e 64,5% de solubilização total da escória. O Ta permaneceu concentrado na fase sólida. A composição do resíduo sólido foi de 1,4% Ta, Si, Ca e Zr. Testou-se a extração do Ta do resíduo sólido por fusão com KOH, pelo qual foram extraídos 16% do Ta. Além disso, duas novas resinas de troca iônica foram testadas para recuperação de Nb do licor da lixiviação com H_2SO_4 10M, com a qual foi retido de 30 a 40% do Nb.

PALAVRAS-CHAVE: Escória de Sn, Nióbio, Tântalo, Fusão alcalina, Hidrometalurgia

ABSTRACT

Tin slag is a by-product of tin metal production. That material still has compounds that while recovered, may increase the value of tin metal production, niobium (Nb) and tantalum (Ta) are some of these compounds. Nb and Ta are usually added in alloys, delivering strength characteristics, and by this cannot be replaced. Brazil, Canada, and Australia are the main Nb producers. And Ta is mainly produced in Africa. A sequence of alkaline and acid methods or halogenation treatments are already studied methods to recover Nb and Ta from the tin slag. The tin slag composition could vary according to the ore origin. The tin slag studied has 3,7% of Nb and 0,5% of Ta, besides, calcium (Ca), silicon (Si), and zirconium (Zr) oxides contribute to 71% of the slag total mass. In the characterization process, it was found that the slag is compounded by a matrix of CaSiO_3 and a dendritic phase where Zr, Nb, Ta, Th (thorium) e U (uranium) are found. Then, it was investigated two hydrometallurgical routes. The Route I used roasting with reactants (CaCl_2 and H_2SO_4) followed by leaching. The best condition found for Route I was H_2SO_4 mass ratio 1:1, at 200°C , for 2h and leaching by H_2SO_4 2M, S/L relation 1:20, at 90°C , for 2h, this process delivered 40% of Nb extraction, followed by 35% of Ta, and mass solubilization of 23%. The Route II was done in three steps: alkaline roasting, washing, and acid leaching. The best condition reached on this study was roasting at 700°C , for 3h, mass ratio NaOH/slag 1:1, washing at 60°C for 30min and acid leaching promoted by H_2SO_4 10M, S/L ratio 1:30, at 90°C and for 2h. That condition extracted 93% of the Nb and the total mass solubilization reached 64.5%. Ta was kept in the solid residue as well as part of Si, Ca and Zr. The final residue had about 1.4% Ta, so a test was done with KOH fusion to recover the Ta content, where 16% of Ta was extracted. Moreover, two new resins were tested to recover Nb from H_2SO_4 10M leaching liquor, and it kept 30% to 40% of Nb.

KEYWORDS: Tin slag, Niobium, Tantalum, Alkaline fusion, Hydrometallurgy

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
2	REVISÃO DA LITERATURA	18
2.1	Escória.....	18
2.2	Origem dos metais.....	20
2.3	Metalurgia extrativa	20
2.3.1	Processamento mineral.....	21
2.4	Estanho.....	23
2.4.1	O mercado mundial do estanho	23
2.4.2	Cassiterita, columbita e tantalita	24
2.4.3	O processo produção do estanho metálico	25
2.4.4	Escória estanífera	27
2.4.5	Presença de Th e U na escória.....	29
2.4.6	Enriquecimento e recuperação de metais	29
2.4.7	Enriquecimento via processos alcalino e ácido.....	30
2.4.8	Dissolução com HF e dissolução com HCl+NaOH.....	34
2.4.9	Cloração e carbocloração	34
2.5	Nióbio e tântalo.....	35
2.5.1	Nióbio e tântalo no mundo	37
2.5.2	Nióbio e tântalo no Brasil.	38
2.5.3	Usos do nióbio e do tântalo.....	39
2.5.4	Obtenção do nióbio e tântalo	39
2.5.5	Métodos de dissolução de Nb e Ta.....	42
2.5.6	Extração líquido-líquido de Nb e Ta	45
3	OBJETIVO.....	47
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	48
4.1	Fluxograma de trabalho	48

4.2	Recebimento das amostras	49
4.3	Caracterização física e química.....	50
4.3.1	Homogeneização	50
4.3.2	Cominuição	51
4.3.3	Fluorescência de raios-X (EDXRF)	51
4.3.4	Análise química – Digestão com sal metaborato de lítio (ICP-OES e AAS)	51
4.3.5	Análise granulométrica.....	53
4.3.6	Difratometria de raios-X (DRX)	53
4.3.7	Microscópio Eletrônica de Varredura (MEV) acoplado com Espectrômetro de Energia Dispersiva (EDS)	54
4.4	Métodos para extração de Nb e Ta	54
4.4.1	Rota I: Calcinação em forno mufla na presença de reagente seguido de lixiviação.....	55
4.4.2	Rota II: Fusão alcalina seguida de lavagem e lixiviação ácida.....	63
4.4.3	Extração do tântalo	72
4.4.4	Resina de troca iônica.....	73
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	75
5.1	Caracterização física e química.....	75
5.1.1	Fluorescência de raios-X (EDXRF)	75
5.1.2	Análise química – Digestão com sal metaborato de lítio (ICP-OES e AAS)	75
5.1.3	Microscópio Eletrônica de Varredura (MEV) acoplado com Espectrômetro de Energia Dispersiva (EDS)	78
5.1.4	Difratometria de Raios-X.....	86
5.1.5	Análise granulométrica da escória	87
5.2	Métodos para concentração de Nb e de Ta.....	87

5.2.1	Rota I: Calcinação em forno mufla na presença de reagente seguida de lixiviação.....	87
5.2.2	Rota II: Fusão alcalina seguida de lixiviação ácida	100
5.2.3	Comparação de Rotas	121
5.2.4	Lixiviação do tântalo.....	122
5.2.5	Resina de troca iônica.....	123
5.2.6	Rota proposta.....	124
6	CONCLUSÃO.....	126

LISTA DE TABELAS

Tabela 2-1:	Composição de escórias de produção de estanho metálico a partir de cassiterita. Os elementos K, Mg, Mn e Na estão apresentados em uma única coluna, pois em algumas metodologias são quantificados juntos e denominados metais de baixa concentração.....	28
Tabela 2-2:	Comparação de métodos alcalinos e ácido para a remoção de impureza da escória estanífera. São indicadas as condições dos processos e as quantidades de Al e Si (adaptado de Subramanian & Suri (1998)).	31
Tabela 2-3:	Concentração do produto enriquecido obtido após a combinação ácido-base e base-ácido para o tratamento de recuperação de metais da escória de estanho.....	33
Tabela 4-1:	Ensaio e respectivos parâmetros. Ensaio realizado a razão de 1:1 kg de CaCl_2 / kg de escória, tempo de calcinação de 2h, etapa de lixiviação aquosa com relação 1:20 kg de escória / L de solução de agente lixiviante, temperatura de 25°C e tempo de lixiviação 2h.	57
Tabela 4-2:	Explicação da nomenclatura dos ensaios de calcinação com H_2SO_4 seguido de lixiviação aquosa a 25°C.....	60
Tabela 4-3:	Nomenclatura de ensaio de calcinação com H_2SO_4 seguido de lixiviação aquosa a 90°C.	61
Tabela 4-4:	Nomenclatura dos ensaios de calcinação com H_2SO_4 seguida de lixiviação com H_2SO_4	63
Tabela 4-5:	Nomenclatura de ensaios de fusão alcalina seguido de lixiviação ácida.....	70

Tabela 5-1: Distribuição de óxidos metálicos na escória de estanho, porcentagem em massa.....	76
Tabela 5-2: Análise granulométrica da escória. Seguem as concentrações mássica total e teores de Nb e Ta nas frações 10mesh, 18mesh, 35mesh, 60mesh, 120mesh, 200mesh e 400 mesh e menor que 400 mesh.....	77
Tabela 5-3: Porcentagem de extração de impurezas da escória em função da relação S/L na lixiviação a 90°C da amostra calcinada com H ₂ SO ₄ a 200°C. Ensaio SR1T200_H ₂ OL10T90 e SR1T200_H ₂ OL20T90.....	97
Tabela 5-4: Porcentagem de recuperação e concentração dos metais Al, Fe, K, Mg, Mn, Sn, Th, Ti, U, Y, Zn e Zr no licor de lixiviação do ensaio FaR1_C10RI30T2.	120
Tabela 5-5: Porcentagem solubilizada e extração de Nb e Ta nas duas Rotas I e II.	121

LISTA DE FIGURAS

Figura 2-1: Variação de preços do estanho ao longo de 30 anos, a imagem fornece um apanhado dos dados divulgados pela LME de 1989 a 2019 (adaptado de INFOMINE, 2019).....	24
Figura 2-2: Fluxograma simplificado do processo de extração do estanho metálico, são produtos deste processo estanho metálico, resíduo ferro-estanho e escória rejeito.	26
Figura 2-3: Mapa da distribuição das reservas de Ta no mundo observa-se que a maior parte é localizada na América do Sul e na Austrália. A fração da África passa por processo de maior acompanhamento para redução da subnotificação principalmente na África Central onde existem regiões de conflito (T.I.C. Boletim, 2020).	36
Figura 4-1: Fluxograma geral de trabalho desenvolvido durante este estudo.	49
Figura 4-2: Pilhas cônicas utilizadas para homogeneização e quarteamento da amostra de escória.	50
Figura 4-3: Preparo de amostra para caracterização química, física e ensaio de extração. Homogeneização em pilha cônica e quarteamento em quarteador do tipo Jones.	50

Figura 4-4: Esquema de digestão da escória com sal LiBO_2 . Adaptado de Ogwuegbu et al. (2010). Razões 1:6 de g escória / g sal LiBO_2 na fusão e 1:500 de g escória / mL HCl 10% para a solubilização.	53
Figura 4-5: Fluxograma de processo de calcinação na presença de reagente, CaCl_2 ou H_2SO_4 seguido de lixiviação.....	55
Figura 4-6: Parâmetros estudados na Rota I. Os quadrados em cinza apresentam os parâmetros mantidos constantes durante o ensaio, os brancos apresentam os parâmetros variados. Foram estudadas, na etapa de calcinação (quadrado azul), a variação da temperatura e a razão mássica de kg de H_2SO_4 / kg de escória. Para a etapa de lixiviação (quadrado laranja) foram estudadas a relação S/L na lixiviação aquosa e a concentração do ácido na lixiviação ácida.	56
Figura 4-7: Significado da sigla que compõe a nomenclatura dos ensaios da Rota I, etapa de calcinação com CaCl_2	57
Figura 4-8: Explicação da nomenclatura dos ensaios de calcinação com H_2SO_4 seguido de lixiviação aquosa a 25°C	60
Figura 4-9: Explicação da nomenclatura dos ensaios de calcinação com H_2SO_4 e lixiviação aquosa a 90°C	61
Figura 4-10: Aparato para processo de lixiviação da escória a 90°C , o sistema foi utilizado para a lixiviação nas Rota I e II.....	61
Figura 4-11: Explicação da sigla utilizada na nomenclatura dos ensaios de calcinação com H_2SO_4 seguida de lixiviação ácida.....	63
Figura 4-12: Fluxograma de processo da Rota II, composta pela fusão alcalina, lavagem, lixiviação ácida e estudo exploratório de fusão com KOH.	67
Figura 4-13: Rota II, fusão alcalina seguida de lavagem e lixiviação ácida. O material alcalino lavado e seco foi o material de entrada da etapa de lixiviação ácida. Para a lixiviação ácida foram variadas as concentrações do agente lixiviante, a relação S/L e o tempo, mantendo-se fixa a temperatura de lixiviação em 90°C	68
Figura 4-14: Os retângulos cinzas apresentam os parâmetros mantidos constantes durante os ensaios para estudo da Rota II e nos retângulos brancos são apresentados os parâmetros que sofreram variação. Durante a etapa de fusão alcalina (retângulo azul) foram variados a razão kg de NaOH / kg de escória. A etapa de lavagem foi mantida constante em relação S/L em 1:50, tempo de agitação 30min e temperatura de lavagem de aproximadamente 60°C . Na etapa de lixiviação ácida foram variados a relação S/L, o tempo e a concentração de agente lixiviante.....	69

Figura 4-15: Descrição da sigla utilizada na nomenclatura dos ensaios da Rota II.	69
Figura 4-16: Desenho esquemático do processo de fusão alcalina por KOH, metodologia adaptada de Zhou et al. (2005b), foram utilizados: temperatura de fusão de aproximadamente 300°C, relação 7:1 kg de KOH/kg de resíduo, relação 142 L H ₂ O/kg de torta.....	73
Figura 5-1: Digestão da escória utilizando o método do sal metaborato de lítio e solubilização de HCl 10%, fusão a 1000°C por 30min e solubilização em temperatura ambiente, sob agitação por 15 min.	75
Figura 5-2: Caracterização elementar via ICP-OES e AAS da amostra de escória fundida com sal metaborato de lítio na proporção 1:6 e solubilização em HCl 10% a 25°C.	76
Figura 5-3: Pastilha de escória homogeneizada e quarteada, embutida em baquelite vermelho utilizada para obtenção de análise elementar via MEV acoplado com EDS.	78
Figura 5-4: À esquerda imagem de microscopia eletrônica da escória embutida e à direita Espectro de EDS da área, indicando como elementos mais concentrados o Ca e Si.....	79
Figura 5-5: À esquerda, micrografia de partícula de estanho metálico arrastado pela escória. À direita, análise de EDS indicando a elevada presença de átomos de estanho no ponto 1, o que é um indicativo da presença de estanho metálico na escória.	80
Figura 5-6: À esquerda, micrografia de visão geral da escória embutida à direita e análise de EDS de região, os elementos de maior concentração mássica são o Si, Zr e Ca na forma de óxidos.	80
Figura 5-7: Micrografia das partículas de escória demonstram que em todas as partículas existe a deposição do material de coloração mais esbranquiçada que tende a ser material de peso molecular mais elevado.	81
Figura 5-8: : Micrografia para observação de deposições arredondadas e deposições de forma mais irregulares. A análise de EDS referente ao ponto 3, indica a presença de óxido de zircônio, enquanto a do ponto 2, indica a presença de Nb, Th e U.....	82

Figura 5-9: À esquerda a micrografia de formas desenhada, e não arredondadas, à direita o espectro de EDS indica a presença de metais de alto peso molecular com Nb, Th e U no ponto 4.	83
Figura 5-10: À esquerda a micrografia da fase dendrítica, à direita, a análise elementar por EDS indica a presença do Nb e Ta, assim como dos elementos radioativos Th e U.	83
Figura 5-11: Micrografia e identificação de dendritas alongadas, o EDS identifica maior concentração de Zr juntamente com Nb e Ti nessas formações.	84
Figura 5-12: Micrografia da escória após o processo de cominuição até D90<75 µm.	85
Figura 5-13: Partícula contendo aproximadamente 25% em massa de Nb, à esquerda é dada a micrografia da região onde o ponto 7 foi indicado, à direita é dada a análise em fração molar e mássica do ponto 7.	85
Figura 5-14: Difratoograma da escória inicial, foram identificadas as fases compostas por silicato de cálcio e óxido de zircônio.	86
Figura 5-15: Curva granulométrica da amostra de escória como recebida.	87
Figura 5-16: Licor de lixiviação aquosa da escória pré-tratada por calcinação a 400°C. À esquerda calcinação com CaCl ₂ e à direita calcinação com H ₂ SO ₄	89
Figura 5-17: Análise via MEV/EDS do precipitado formado na lixiviação aquosa da escória previamente calcinada com H ₂ SO ₄ . Observa-se que o material precipitado é formado de sulfato de cálcio.	90
Figura 5-18: Difratoograma do precipitado de coloração branca, vide A, identificado no licor dos ensaios utilizando H ₂ SO ₄ . O material foi identificado como Gipsita de fórmula CaSO ₄ .2(H ₂ O).	90
Figura 5-19: Porcentagem de Nb e Ta transferidos para o licor de lixiviação aquosa a 25°C e 1h. Ensaios MS200_H ₂ OT25, MS400_H ₂ OT25 e MS600_H ₂ OT25.	92
Figura 5-20: À esquerda o resíduo sólido do ensaio MS200_H ₂ OT25 (lixiviação aquosa a 25°C, razão S/L 1:20 por 1h da escória pré-calcinada com H ₂ SO ₄ a 200°C na razão 1:1 por 2h. À direita, a análise de EDS da área pontilhada.	94
Figura 5-21: Identificação da presença de Nb e Th no resíduo sólido da lixiviação aquosa a 25°C razão S/L 1:20 por 1h da escória pré-calcinada com H ₂ SO ₄ a 200°C na razão 1:1 por 2h.	94

Figura 5-22: Porcentagem de recuperação do Nb e Ta no licor de lixiviação aquosa a 90°C da escória pré-tratada com H ₂ SO ₄ P.A. Ensaio SR1T200_H ₂ OL20T90, SR1T400_H ₂ OL20T90 e SR1T600_H ₂ OL20T90.....	95
Figura 5-23: Interferência da razão kg de ácido/ kg de escória na calcinação a 200°C, na análise de porcentagem de extração de Nb e de Ta, no licor lixiviado. Ensaio SR1T200_H ₂ OL20T90, SR2T00_H ₂ OL20T90 e SR3T200_H ₂ OL20T90.	96
Figura 5-24: Porcentagem de recuperação de Nb e Ta no licor de lixiviação ácido. Condição de lixiviação H ₂ SO ₄ 2M, 90°C, 2h razão S/L 1:20 da escória pré-calcinada com H ₂ SO ₄ P.A. razão mássica 1:1. Ensaio SR1T200_C2L20T90, SR1T400_C2L20T90 e SR1T600_C2L20T90.....	98
Figura 5-25: Influência da concentração de agente lixiviante na extração dos metais de interesse Nb e Ta.....	100
Figura 5-26: Comparação da porcentagem de recuperação dos metais contidos na escória pela análise do licor de lixiviação, concentração de ácido 3M, 90°C e 3h. Os ácidos empregados foram H ₃ PO ₄ , H ₂ SO ₄ e HCl.	101
Figura 5-27: Variação das massas em função da temperatura de fusão alcalina com razão NaOH/escória 1:1 feita no <i>software Factsage 8.0</i> , base de dados <i>FACTPS</i> (para elementos puros) e <i>FACTOXID</i> (para óxidos).....	103
Figura 5-28: Cadinho contendo escória após a fusão alcalina temperatura e tempo de fusão 700°C e 3h, respectivamente. A) razão NaOH/escória 1:1 e b) razão NaOH/escória 2:1.....	104
Figura 5-29: Licor de lavagem da escória calcinada com NaOH a 700°C por 3h. Após algumas horas em repouso, a coloração verde desaparece e ocorre a precipitação de um sólido marrom muito fino.	105
Figura 5-30: Precipitado formado no licor de lavagem da escória calcinada com NaOH.	106
Figura 5-31: Influência do pré-tratamento de fusão alcalina com NaOH na % recuperação do Nb e Ta, contidos na escória de Sn. O processo de Fusão alcalina foi realizado a 700°C por 3h e a lixiviação ácida com H ₂ SO ₄ 3M, 90°C, 18h, relação S/L 1:50.	108
Figura 5-32: Análise visual comparativa e difratogramas de raios-X dos resíduos sólidos da lixiviação ácida dos ensaios FaR0,5_C3RI50T1, FaR1_C3RI50T18 e FaR2_C3RI50T18. Fusão alcalina variando a razão mássica	

NaOH/ escória a 700°C por 3h, seguida de lixiviação ácida com H ₂ SO ₄ 3M 18h e 90°C.	109
Figura 5-33: Porcentagem de recuperação do Nb e Ta em função da razão volume de ácido por massa de escória na lixiviação ácida com as escória pré-tratada por fusão alcalina, ensaios FaR1_C3RI10T18, FaR1_C3RI30T18 e FaR1_C3RI50T18.	110
Figura 5-34: Estudo da influência da concentração de ácido na extração de Nb e Ta nos ensaios FaR1_C3RI50T18, FaR1_C6RI50T18, FaR1_C10RI50T180 e FaR1_C18RI50T18.	111
Figura 5-35: Resíduo sólido da lixiviação ácida pelo ensaio FaR1_C3RI50T18. À esquerda é dada micrografia de região e à direita o espectro análise por EDS. .	113
Figura 5-36: À esquerda, micrografia e à direita, a análise de EDS do resíduo sólido do ensaio FaR1_C3RI50T18.....	113
Figura 5-37: Resíduo sólido do ensaio FaR1_C10RI50T18. A análise de EDS da área indica presença dos metais Si, Ca, S e Zr.	114
Figura 5-38: Identificação de partícula de Nb e Th contidas no resíduo de lixiviação no ensaio FaR1_C10RI50T18.....	115
Figura 5-39: Comparação de fases observadas nas três etapas de tratamento durante o ensaio FaR1_C10RI50T18. De cima para baixo são apresentados os difratogramas de DRX da amostra inicial D90<75µm, escória reagida com NaOH (Fa_NaOH), resíduo sólido após lavagem (Fa_NaOH_H ₂ O) e resíduo da lixiviação ácida (FaR1_C10RI50T18).....	116
Figura 5-40: Extração de Nb e Ta em relação ao tempo de lixiviação ácida da escória calcinada com NaOH. Parâmetros de lixiviação: H ₂ SO ₄ 10M, S/L 1:50, temperatura 90°C.....	118
Figura 5-41: Extração de Nb e de Ta em função da razão de volume de agente lixiviante (L) H ₂ SO ₄ 10M e a massa de escória que entra no processo alcalino (kg).	119
Figura 5-42: Licor de ácido antes de depois do processo de resina de troca iônica.....	123
Figura 5-43: Balanço de massa da rota proposta.	125

1 INTRODUÇÃO

A escória trata-se de um subproduto gerado da obtenção de materiais metálicos a partir de minérios. A redução da cassiterita gera dois subprodutos, a liga Ferro-estanho (FeSn) e a escória. Em 2008, o beneficiamento de 18.000ton de concentrado de cassiterita por uma empresa brasileira gerou cerca de 7.000ton de Sn metálico (Garcia, 2009). A porcentagem de escória gerada na redução da cassiterita é 10% da massa alimentada no processo (Sulaiman, 1993), então estima-se que 1.800ton de escória foram geradas por essa empresa brasileira em 2008. Além disso, o sumário mineral de 2018 reportou que a produção de estanho brasileira atingiu 15.182ton em 2016 e 17.081ton em 2017 (Pontes, 2018b). Desta forma, calcula-se que a produção de escória em 2016 atingiu 3.900ton e 4.400ton em 2017. A produção de estanho mundial aumento 1,4% de 2016 a 2017, atingindo 281.751ton em 2017 (Pontes, 2018b). Segundo Garcia (2009), a quantidade de escória estocada por uma empresa brasileira produtora de Sn, foi estimada em 600.000ton. O aumento da produção de estanho, corrobora com a necessidade de buscar métodos de tratamento de seus subprodutos.

Sabe-se que a columbita/tantalita $(\text{FeMn})(\text{Nb,Ta})_2\text{O}_6$ está naturalmente associada a depósitos de cassiterita. Pelo processo de redução do concentrado de cassiterita, para obtenção do estanho metálico, os pentóxidos de Nb e Ta contidos na columbita/tantalita associada, são concentrados na escória de estanho (Subramanian and Suri, 1998; Odo et al, 2014). O tratamento desta escória tem por objetivo extrair os metais ali contidos, gerando valor agregado à mineração do Sn. Os metais recuperados podem ser reincorporados no processo, e, até mesmo, serem utilizados como matéria-prima para outros processos, categorizando a escória como fonte secundária destes metais (Akli et al., 2019).

O método mais comum empregado na solubilização de materiais contendo $(\text{Nb,Ta})_2\text{O}_5$ implica no uso de ácido fluorídrico (HF) ou na mistura de HF e H_2SO_4 (Gaballah and Allain, 1994; Subramanian and Suri, 1998). Ainda, o HF pode solubilizar mais de 90% do material contido, contudo, isso exige elevado consumo de reagente devido às espécies comumente encontradas na matriz, como é o caso do Si, Ca e Zr. Há outros métodos já testados como a cloração, a carbocloração, a combinação de métodos alcalino e ácido, e, até o emprego de H_3PO_4 como agente lixiviante ácido

(Gaballah and Allain, 1994; Gaballah et al, 1997; Brocchi & Moura, 2008; Nete et al, 2017).

A espécie ácida comumente utilizada nos processos de lixiviação para remoção das impurezas contidas em minérios é o sulfúrico. Um estudo feito com vanádio, contendo Fe, Si, Ca, Al, Mg e Ti demonstrou que a 90°C, H₂SO₄ 3M e razão sólido/líquido 1:30, pode-se extrair 96% do Fe, bem como transferir para o licor Al, Ca, K, Mg e Si componentes similares aos encontrados na escória estanífera (Chen et al, 2020). Outro estudo, feito pelo tratamento de eudialita (“*eudialyte*”) com H₂SO₄, demonstrou a necessidade de aumento de concentração de ácido, temperatura e densidade de polpa para evitar a formação de sílica gel, material que atrapalha os processos de filtração, retendo material, o que pode dificultar os processos de extração dos metais no meio líquido (Voßenkaul et al, 2017).

Assim, percebe-se que a escolha do método utilizado para tratamento de escórias está diretamente relacionada com os metais que se deseja recuperar, bem como a fase em que eles são concentrados ao fim do processo.

Neste trabalho foi realizada a caracterização da escória e o estudo de rota hidrometalúrgica para concentração do Nb e do Ta contidos na escória de estanho.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Escória

A escória é um subproduto de processos metalúrgicos e pode ser categorizada como escória ferrosa e escória não ferrosa. Sendo a escória de estanho caracterizada como escória não ferrosa. Sua composição depende do mineral do qual é formada, bem como dos elementos adicionados no beneficiamento. Na maioria das escórias são encontrados elementos como Si (silício), Al (alumínio), Fe (ferro), Ca (cálcio), Na (sódio) e K (potássio) (Gaballah & Allain, 1994). Além disso, a presença de elementos como Nb (nióbio), Ta (tântalo), Mn (manganês), Fe, Al, Ti (titânio) e seus respectivos óxidos, faz com que a escória seja considerada fonte secundária para a extração de metais (Shen & Forssberg, 2003; Odo et al, 2014).

Os métodos de recuperação da escória visam a extração dos metais ali contidos, o reaproveitamento da matriz como matéria-prima para um novo processo ou a reincorporação dos materiais no processo de extração de metais. Podem ser apresentados como respectivos exemplos, a recuperação do Nb e do Ta da escória estanífera (Permana et al., 2016; Akli et al., 2019); a utilização da escória de aço e ferro, para produção de fertilizantes fosfatados, cimento e pavimentação; e a recuperação de CaO (óxido de cálcio) e MgO (óxido de magnésio), para ser utilizado como fluxante na produção de ferro (Shen & Forssberg, 2003; Guo et al., 2018).

Tem-se que a recuperação destes materiais pode ser realizada pela aplicação de tecnologias de processamento mineral, tais como britagem, moagem, processos de separação gravítica e extração por agentes ácido, básico ou processo de cloração em forno (Shen & Forssberg, 2003).

Ainda, é a partir da formação mineral e dos componentes adicionados no processo que se determina as características da escória, tais como composição, dureza, densidade e tamanho de partícula. Após a etapa de caracterização são escolhidos os métodos de recuperação. A escória de aço, por exemplo, deve passar por moagens múltiplas e separação magnética a fim de obter o Fe contido. A recuperação de cromo (Cr) da escória pode ser feita por separação gravítica, podendo ser obtido um concentrado de 57,1% de Cr_2O_3 (óxido de cromo) com rendimento de 1,5%. Para remoções de metais da escória de cobre são apresentados na literatura métodos de lixiviação com HCl (ácido clorídrico) ou NH_3 (amônia) combinada com

H₂O₂ (peróxido de hidrogênio). Outro método é a adição do agente oxidante, H₂O₂, que promove maior rendimento de extração de metal quando comparado ao ácido puro pelo aumento do potencial de dissolução do metal de interesse (Shen & Forssberg, 2003; Ramunno, 2015).

A literatura apresenta algumas metodologias que permitem o enriquecimento do Nb e Ta da escória estanífera. A ideia central destes procedimentos é a remoção de impureza, tais como Ca, Fe, Mn e Al. Em seu estudo Gaballah et al (1997) promoveu a remoção de impureza por lixiviação, e concentrou a escória em Nb e Ta por cloração e carbocloração, sendo necessária temperatura de 1000°C e reação por 24h para recuperação de 95% de Nb e Ta. Outros autores realizaram reação a temperaturas acima de 250°C, na presença de NaOH (Subramanian & Suri, 1998), para remover Si e Al. Também foram estudadas combinações de lixiviação com HCl, seguida de fusão alcalina (Odo et al, 2014, Permana et al., 2018; Akli et al., 2019) para remoção das impurezas, e, por fim, a solubilização e extração dos metais de interesse Nb e Ta foram realizados por HF.

Ademais, o não tratamento das escórias gera dois pontos preocupantes. O represamento de capital, pois material valioso é descartado, e o acúmulo do material em pilhas. O acúmulo em pilhas tem a desvantagem de demandar muita área de solo para armazenamento, além dos potenciais problemas ambientais, como poluição do solo e da água. Outro ponto a ser observado é a presença de materiais das séries radioativa do Th e do U; o armazenamento destes materiais necessitará de um controle especial e o posterior uso desta escória exige sua prévia descontaminação destes elementos (Prasetyo et al., 2020). A norma brasileira que rege o manejo dos minerais na indústria que apresentam a presença de radionuclídeos é a NN 4.01 da CNEN (2016), na qual são tratados desde o mineral bruto até os subprodutos e resíduos sólidos, líquidos e gasosos.

Tomando a perspectiva do problema ambiental, a indevida disposição da escória pode resultar na contaminação do solo e de corpos d'água, bem como a ocorrência de material particulado em suspensão, prejudicial ao ambiente e ao ser humano (Shen & Forssberg, 2003; Garcia, 2009).

Portanto, a recuperação da escória promove a valorização do processo e propõe uma solução para o passivo ambiental gerado pela destinação incorreta do material.

2.2 Origem dos metais

Na natureza, a associação entre minerais e outros elementos tais como O (oxigênio), Si (silício) e S (enxofre) é denominada fonte primária dos metais. Nestas associações, os metais são, em sua grande maioria, encontrados na forma de óxidos ou sulfetos.

Por vezes, a obtenção do metal diretamente do seu minério de formação não é economicamente viável, devido a fatores como quantidade e valor de mercado. Contudo o cálculo da abundância relativa deste mesmo metal, ou seja, a quantificação de um elemento em relação ao elemento principal do minério, pode demonstrar que este se torna economicamente viável se extraído como subproduto. O cálculo da viabilidade econômica do minério é feito a partir da fração do metal no minério, da fração de impureza, facilidade de acesso a jazida, custo de beneficiamento e preço de mercado do metal e dos seus subprodutos (Gupta, 2003).

Dependendo do mecanismo de formação do solo os metais também são encontrados em associações, um exemplo disso são as de Ta/Sn na região da Tailândia e de Nb/Sn na Nigéria (Wright, 1982).

Considerando a redução do tempo da vida útil das minas naturais e o acúmulo de resíduos contendo metais valiosos, passou-se a estudar métodos de extração dos metais a partir das denominadas fontes secundárias. Uma das primeiras fontes secundárias utilizadas foram os resíduos do processo, tal como da escória, métodos que ainda são estudados visando a otimização e recuperação no processo como um todo. Atualmente existem processos que promovem a obtenção dos metais contidos em resíduos eletroeletrônicos, tais como a produção de nanopartículas de cobre recuperado e placas de circuito impresso (Jha et al, 2012; Martins et al., 2021).

2.3 Metalurgia extrativa

O processo produtivo mineral objetiva liberar e separar o minério da ganga. A extração de metais inicia-se na lavra do minério que pode ser superficial, ou em minas subterrâneas. Desta forma, os minerais são submetidos a processamentos minerais, tais como, britagem, moagem e técnicas de separação que dependerão das propriedades físicas, químicas e mecânicas do material. A dureza e coesividade do material são grandezas observáveis para se decidir o tipo de cominuição empregada. Essas grandezas variam devido às forças que ligam os átomos dentro da estrutura

cristalina (força de *Van de Walls* ou ligações covalentes). As separações densitárias, largamente empregadas na maioria dos processos, consistem em realizar a separação dos metais devido a diferença de densidade (Gupta, 2003).

É importante ressaltar que antes do processamento do minério, é necessário que seja realizada uma caracterização do material a fim de identificar a forma e tamanho das partículas; sua área superficial; a distribuição dos materiais na matriz e a exposição do mineral, possibilitando, assim, a escolha das etapas do processo que viabilizem a concentração com melhor custo-benefício. As técnicas que corroboram para tal caracterização são a difração de raios-X e as microscopias óptica e eletrônica (Gupta, 2003).

O processamento mineral pode ser dividido em duas etapas:

- Seleção preliminar (*Front end*) na qual são realizadas a cominuição, para reduzir o tamanho das partículas e promover a liberação dos materiais, e a separação mecânica que pode ser por peneiramento ou classificação (Gupta, 2003). Um exemplo desta etapa é a remoção da columbita/tantalita associada ao mineral cassiterita.
- Beneficiamento (*Back end*) onde são realizadas as demais etapas de separação mecânica e de concentração, promovendo a separação do metal rentável da ganga ou demais resíduos, sólidos e líquidos do processo (Gupta, 2003), o refinamento do concentrado de cassiterita para obtenção do estanho metálico é exemplo desta etapa, assim como a geração da escória rejeito.

É importante ressaltar a necessidade de um conjunto de técnicas mecânicas e algumas vezes químicas para se obter o produto desejado devido a diferentes tamanhos de partículas e, até mesmo, a proximidade das propriedades e afinidades apresentadas pelas espécies presentes no material inicial. Um exemplo disso é a dificuldade de separar o óxido de zircônio (ZrO_2) do óxido de estanho (SnO_2) na escória, por método gravítico, devido à proximidade no valor de suas densidades, $5,68g/cm^3$ e $6,50g/cm^3$, respectivamente, assim também é a separação entre Nb e Ta.

2.3.1 Processamento mineral

2.3.1.1 Cominuição

Os processos de cominuição, britagem e moagem, tem por objetivo a liberação do metal contido, a redução do tamanho de partícula e aumento da área superficial, o que facilita os processos reativos, tais como a calcinação e a lixiviação (Gupta, 2003).

Entende-se que a liberação do metal está diretamente relacionada à redução do tamanho da partícula e a eficiência do método e equipamento de cominuição empregados. Como exemplo de equipamentos utilizados na etapa de britagem, podemos citar o de mandíbulas, o de impacto e o de rolo. No processo de britagem é comum ser empregado pela associação de britadores. A etapa de moagem é muito importante no rendimento do metal obtido e no gasto energético do processo, portanto, deve ser minuciosamente estudado para que não ocorra sob ou sobre moagem do material. Os exemplos de equipamentos mais comumente encontrados na extração de minérios são moinhos cilíndricos, de barra e de bolas, moinhos de martelo e moinhos de discos (Luz et al, 2010).

2.3.1.2 Separação mecânica

Os métodos de separação mecânica utilizam características físicas como tamanho, forma e densidade das partículas para promover a separação. Em seguida, é possível separar fases presentes nos minérios em sólido-sólido, sólido-gás, sólido-líquido, líquido-líquido e gotícula-gás. O principal objetivo desta técnica é concentrar o metal de interesse em uma única saída do processo e enviar as demais impurezas para a ganga. A ganga, por sua vez, pode ainda conter minérios de alto valor agregado sendo então enviada para o reprocessamento (Gupta, 2003).

Os métodos de separação mecânica mais comuns empregados são: classificação e peneiramento, separação gravítica, separação magnética e flotação.

A eficiência do método de separação é avaliada pelo balanço de massa, pela recuperação do metal no concentrado, como dano na Equação 1, e pela taxa de concentração do metal, apresentado na Equação 2 (Gupta, 2003).

$$R_{\%} = \frac{c(a-r)}{a(c-r)} * 100 \quad \text{Equação 1}$$

Onde:

$R_{\%}$: recuperação do metal (%) c : fração de metal no concentrado
 a : fração de metal na alimentação r : fração de metal no rejeito

$$\frac{m_a}{m_c} = \frac{c-r}{a-r} \quad \text{Equação 2}$$

Onde:

m_a : massa total alimentada

m_c : massa de concentrado

Em alguns casos especiais deve ser feito um pré-tratamento, em fornos ou com reações químicas, antes de levar a amostra para o separador, aumentando, portanto, a eficiência de separação do método (Gupta, 2013).

2.4 Estanho

O estanho (Sn) é um metal não ferroso, que possui ponto de fusão baixo quando comparado a outros metais, 232°C, ponto de ebulição de 2625°C e baixa pressão de vapor. Quando exposto a temperatura abaixo de 13°C, ocorre a denominada “peste do estanho”, o material se transforma em estanho α (cinza), que apresenta densidade próxima a 5,8g.cm⁻¹. Em temperaturas acima de 13°C o estanho está em sua forma metálica, estanho β e possui estrutura tetragonal e densidade de 7,3g.cm⁻¹ (Wright, 1982). Dentre as propriedades deste metal podemos citar sua dureza que está entre 6,0 - 7,0, e massa atômica de 118,71u.

A obtenção do estanho metálico é dada por processamento pirometalúrgicos do mineral cassiterita (SnO₂), por redução em fornos na presença de carbono ou coque, em temperaturas acima de 1250°C e com posterior separação densitária (Souza, 2011; Su et al., 2017). O estanho é um metal muito maleável e facilmente forma ligas com outros metais quando em estado líquido (Wright, 1982).

2.4.1 O mercado mundial do estanho

Por ser uma *commodity* os valores do estanho tendem a variar de acordo com as mudanças na economia e, por isso, se torna indispensável que os cálculos dos índices técnicos (mão de obra, matéria prima, transporte) estejam sempre atualizados. A Figura 2-1 extraída do site *Infomine* faz um apanhado dos dados divulgados pela *London Metal Exchange (LME)* e apresenta a variação de valor do estanho ao longo de 30 anos, de 1989 a 2019.

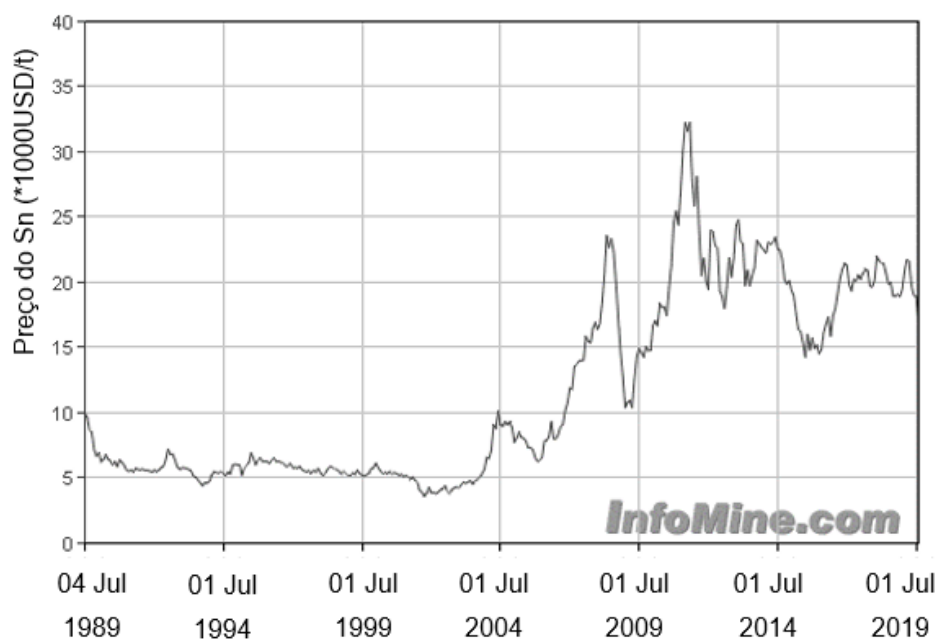


Figura 2-1: Variação de preços do estanho ao longo de 30 anos, a imagem fornece um apanhado dos dados divulgados pela LME de 1989 a 2019 (adaptado de INFOMINE, 2019).

O estanho é considerado um “*Green Metal*” haja vista não apresenta toxicidade e por isso tem grande empregabilidade em soldas, eletroeletrônicos e principalmente nas embalagens de alimentos, tais como latas (Wright, 1982; Su et al., 2017). É também usado em destiladores para a produção de água ultrapura, uma vez que a água e o estanho não reagem (Wright, 1982).

No Brasil, as minas de cassiterita estão localizadas na região Norte do país, mais precisamente em Amazonas e Rondônia (T.I.C. Boletim, 2020). A Cassiterita extraída por processos aluvionares ou em rocha passa por processos de concentração para a obtenção do estanho metálico e os subprodutos do processo, que passam por processos para produção de ligas contendo Nb e Ta.

2.4.2 Cassiterita, columbita e tantalita

A cassiterita é a ocorrência mineral do estanho e o único mineral natural do qual é extraído estanho metálico. Pode ser denominada óxido e dióxido de estanho e tem por fórmula química a estrutura SnO_2 , conhecida por ser o principal óxido estável formado pelo estanho (Wright, 1982).

A solubilidade do mineral, cassiterita, em água é praticamente nula, ele apresenta densidade específica entre $6,5\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ e $7,0\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ e funde a 1625°C . O SnO_2 pode reagir com diferentes espécies, como halogênios, sulfetos e com o próprio

estanho líquido em temperaturas acima de 1080°C. Sendo que, na presença de carbono sólido é reduzido a estanho metálico (Wright, 1982).

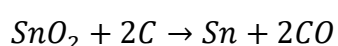
Além do óxido de estanho, o mineral cassiterita contém minérios associados como a columbita (Nb₂O₅), a columbita/tantalita (Coltan) [(Fe,Mn)(Ta,Nb)₂O₆] e a zirconita (ZrSiO₄). Ou seja, o mineral que entra no processo apresenta uma composição que contém também óxidos metálicos de elevado valor agregado, como, óxido de zircônio (ZrO₂), óxido de nióbio (Nb₂O₅) e óxido de tântalo (Ta₂O₅). Desta maneira, paralelamente a produção de estanho, empresas brasileiras também produzem óxidos de nióbio e tântalo e ligas ferro-nióbio (Akli et al, 2019). Ainda, são encontrados, no concentrado de cassiterita, porém, em menor quantidade elementos como Mg, Mn ETR (elementos terra rara), Fe e Ti. Sendo que o Fe e o Ti podem ser encontrados nas fases minerais hematita (Fe₂O₃) e ilmenita (FeTiO₃) (Odo et al 2014; Garcia, 2009).

2.4.3 O processo produção do estanho metálico

O mineral cassiterita e seus minerais agregados são retirados da lavra e enviados para o beneficiamento através de operações de cominuição, em moinho de mandíbula e de bolas, e, então, é realizada uma separação preliminar para obter o concentrado de cassiterita. Por consequência, é obtido uma ganga contendo columbita e tantalita, material que segue para a produção de FeNb e ligas de Nb e Ta. São também subprodutos desta etapa a ilmenita, o zircão, a monazita, dependendo da formação do minério de origem.

Após, o concentrado de cassiterita é enviado para o processo de preparação para a etapa metalúrgica. Primeiramente, com o intuito de agregar o minério aos componentes necessários para sua redução em forno, o concentrado de cassiterita é sinterizado com carvão sólido (coque) e poeiras recicladas do processo (Wright, 1982).

O material sinterizado é carregado em um forno elétrico e o minério passa por um processo de redução a mais de 1250°C. O ponto redução da cassiterita na presença de carbono inicia na temperatura de 750°C e é completado a 1150°C. A reação de redução da cassiterita é dada como na Reação 3 (Suri; Subramanian; Gupta, 1992)



Reação 3

Os produtos desse processo são estanho líquido e escória rica em estanho. A fração estanho líquido é encaminhada para o refino, onde são removidas as impurezas e obtém-se estanho metálico com praticamente 99,9% de pureza. A escória rica é submetida a um segundo processo de fusão para recuperação de uma mistura ferro-estanho e a escória pobre em estanho (Wright, 1982; Garcia, 2009).

A escória pobre em estanho é submetida a nova cominuição e separação densitária em mesa vibratória, jigge e espiral concentradora, recuperando-se o estanho remanescente que é reincorporado no processo e a escória rejeito, que passa a ser armazenada e pode ser reprocessada para recuperação dos metais valiosos contidos (Garcia, 2009), tais como Nb e Ta.

A Figura 2-2 apresenta o fluxograma simplificado para o processo de extração de estanho metálico a partir do concentrado de cassiterita. Observa-se como produto desse processo o estanho metálico, a liga ferro-estanho e a escória rejeito.

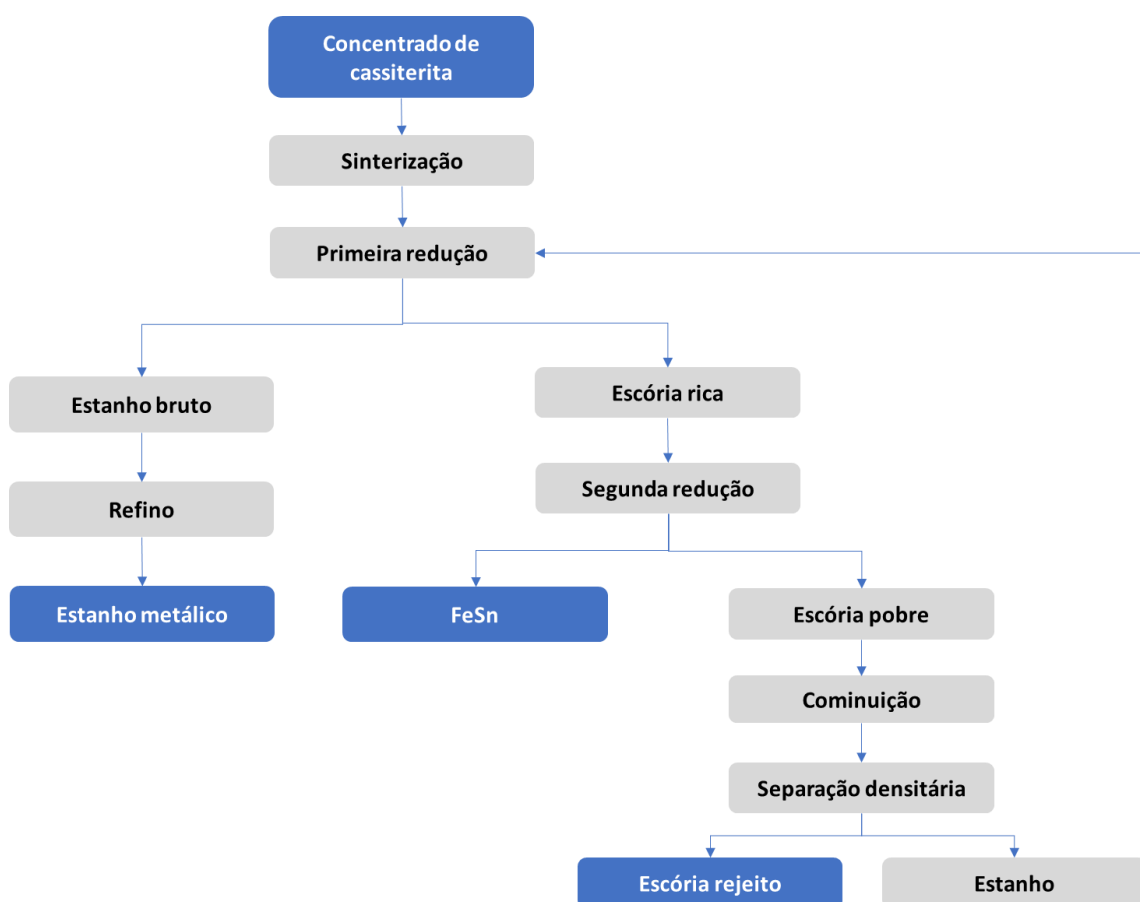


Figura 2-2: Fluxograma simplificado do processo de extração do estanho metálico, são produtos deste processo estanho metálico, resíduo ferro-estanho e escória rejeito.

Registros mostram que no Brasil, em 2009, o beneficiamento de 18.000ton de um concentrado de cassiterita gerou cerca de 7.000ton de Sn (Garcia, 2009). E um estudo apresentado por Sulaiman (1993), indica que cerca de 10% da massa alimentada no processo é convertida em escória.

2.4.4 Escória estanífera

A escória rejeito do estanho é gerada após o processo pirometalúrgico de redução do concentrado de cassiterita em forno elétrico. Ao entrar no forno, o concentrado de cassiterita possui aproximadamente 60% de estanho. Após o refinamento, o produto final possui concentração de mais de 99% Sn. Pequena parcela do estanho inicialmente contido no minério, cerca de 2-3%, são contidos na escória rejeito nas formas de metal e óxido.

Segundo Permana et al (2016) a produção de escória produzida em Bangka na Indonésia variava entre 3500ton e 5000ton por ano, tendo-se uma ideia de disponibilidade deste material para realização de mineração urbana.

Mesmo após a remoção de grande parte da columbita/tantalita na seleção primária, o concentrado de cassiterita é um agregado mineral de composição química mista, composto por Ta, Nb, Si, Ca e Zr, no caso do minério brasileiro, que ao passarem pelo processo de redução tendem a concentrar como óxidos estáveis na escória, de modo que no caso do Ta e Nb é a forma pentóxido (Wright, 1982), podendo ser uma fonte secundária para obtenção destes metais (Akli et al., 2019). As escórias de estanho, podem ser categorizada em três grupos de acordo com sua concentração de Nb e Ta: alta concentração se Nb+Ta for maior 8%, baixa concentração se Nb+Ta estiver entre 8% e 5% e muito baixa concentração se Nb+Ta estiver abaixo de 5% (Sulaiman, 1993)

São apresentados na Tabela 2-1 composições de escória de diferentes regiões. É possível identificar a influência da localização geográfica na composição final do minério e de sua ganga.

Tabela 2-1: Composição de escórias de produção de estanho metálico a partir de cassiterita. Os elementos K, Mg, Mn e Na estão apresentados em uma única coluna, pois em algumas metodologias são quantificados juntos e denominados metais de baixa concentração.

	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	SnO ₂	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe*	CaO	TiO ₂	ZrO ₂	
Zaire (Congo) Gaballah & Allain, 1994	7,8	9,8	-	38,4	9,9	FeO 7,0	11,6	1,6	-	MnO 3,9
- Gaballah et al, 1997	5,2	7,5	0,7	41,9	11,2	FeO 3,3	11,6	1,3	-	MnO 3,7 K ₂ O 1,4
Malásia Subramanian & Suri (1998)	3,43	3,05	1,33	23,07	10,42	Fe ₂ O ₃ 22,8	13,12	7,97	-	-
Nigéria Odo et al, 2014	14,1	20,8	0,37	-	5,1	FeO 14,0	2,8	-	-	MgO 1,2 Na ₂ O 3,5 K ₂ O 0,86 MnO ₂ 1,7
Indonésia (Bangka) Permana et al, 2016	0,64	0,33	2-3*	34,26	11,7	Fe ₂ O ₃ 8,8	15,44	11,92	4,78	12,06
Indonésia (Bangka) Permana at al, 2018 Akli et al, 2019	0,47*	0,23*	1,78*	6,56	0,52	Fe ₂ O ₃ 2,36	1,22	2,38	1,33 *	83,15

*quantificação do elemento puro

Nos anos 80, iniciou-se a investigação quanto a recuperação dos metais refratários da escória, todavia, a obtenção do Ta contido na escória, que eram de 3% a 4%, foi apontada como inviável economicamente devido a necessidade de solubilização completa da escória por HF. Então, passou-se a investigar a aluminotermia, que na época não foi bem-sucedida devido à baixa densidade do produto obtido. Tal fato deu abertura para o desenvolvimento da técnica de obtenção de carbonetos. Os carbonetos continham Ta, Nb e Fe reagidos com nitrato de sódio, e apresentavam impurezas, tais como TiO₂ e Al₂O₃ removidos por lixiviação aquosa e Fe removido via lixiviação ácida, elevando a fração na mistura (Ta+Nb) de 8% para 40-50% (Wright, 1982).

O desenvolvimento da tecnologia atingiu a recuperação do Nb e Ta pela solubilização em HF ou pela combinação de HF e H₂SO₄, e por fusão em forno elétrico seguida de solubilização. Entretanto, estes processos ainda demandam alto consumo de reagente, principalmente quando possuem elevada fração de Si, Fe, Al (Gaballah & Allain, 1994).

Visando entender os mecanismos recorrentes na solubilização e lixiviação, com o intuito de otimizar o processo, Gaballah & Allain (1994) fizeram o reconhecimento das possíveis estruturas para identificar os metais associados pela técnica microprobe (mapeamento de elementos vizinhos). Neste contexto, caso o Nb seja um vizinho associado do Ca, durante a lixiviação do Ca parte do Nb pode ser lixiviada também. Por essa identificação tornou-se mais certa a escolha do método de remoção de impurezas a fim de enriquecer o Nb e Ta da escória.

2.4.5 Presença de Th e U na escória

A presença das espécies radioativas, Th e U, na escória é um fator que eleva a atenção quanto ao armazenamento e reutilização deste material. Th e U estão presentes na escória devido à presença de minerais como a monazita e a xenotima que ocorrem juntamente com o minério de estanho, cassiterita (Prasetyo et al., 2020).

Garcia (2009) estudou o impacto ambiental gerado pela produção de Sn a partir da cassiterita. Isso porque a mineração pode ser enquadrada como atividade que tende promover o aumento da exposição de um indivíduo à dose de radiação natural (*Technologically Enhanced Natural Occurring Radioactive Material – TENORM*), devido a presença de radionuclídeos naturais na sua matéria prima. Segundo CNEN NN3.01 (2014), a dose máxima que um indivíduo pode ser exposto no ambiente ocupacional é uma dose efetiva de 20mSv por ano, enquanto para um indivíduo público esse valor cai para 1mSv por ano.

2.4.6 Enriquecimento e recuperação de metais

O método escolhido para recuperação de metais contidos depende da estrutura e composição da escória. A solubilização por HF, continua sendo uma técnica muito utilizada industrialmente para recuperação de Nb e Ta por ser eficaz na solubilização dos metais e da matriz. Em contrapartida, estudos demonstraram que a recuperação dos metais (Ta+Nb) com teor menor que 10% é mais difícil pelo método tradicional com HF (Subramanian & Suri, 1998), demonstrando a necessidade do desenvolvimento de novas técnicas.

A baixa reatividade e solubilidade do Nb e Ta com ácidos orgânicos, HCl e solução alcalina, NaOH, é utilizada como facilitador do processo de enriquecimento via lixiviação pela remoção de impurezas. Basicamente, os demais óxidos caracterizados como impurezas, Fe, Mn, Ca, Si são lixiviados, fazendo com que os

metais de interesse tenham sua fração acrescida na fase sólida (Odo et al., 2014, Akli et al., 2019). O que se observou ainda mais eficaz na remoção das impurezas é a combinação em série de duas ou três lixiviações, iniciando-se pela alcalina.

2.4.7 Enriquecimento via processos alcalino e ácido

Pelo método de combinação de lixiviação ácida com HCl (LH) e lixiviação alcalina com NaOH (LOH), a escória foi enriquecida de 7,8% Nb₂O₅ para 15,0% e de 9,8% Ta₂O₅ para 19,9%, o que corresponde a recuperação de 75% e 79%, respectivamente. Por outro lado, pela combinação LOH (NaOH) e LH (HCl) obteve-se 17,4% de Nb₂O₅ e 23,5% Ta₂O₅, com recuperação de 78% e 85%, respectivamente. Ainda, foi apresentado uma otimização de processo por uma terceira lixiviação com HF 1,4M, o que promoveu a lixiviação da matriz mantendo as estruturas dendríticas nas quais se encontram os metais refratários, contendo 60% de Ta e Nb com 85% de recuperação, demonstrando que a lixiviação do Nb e Ta a partir de HF também é dependente da concentração de ácido empregada. As lixiviações foram realizadas a 70°C e 1h de duração com razão de sólido-líquido de 50g/L (20 L de agente lixiviante / kg de escória) e concentrações de NaOH e HCl 2M (Gaballah & Allain, 1994; Allain et al, 2019)

Partindo dos resultados indicados por Gaballah & Allain (1994), Subramanian & Suri (1998) compararam três métodos alcalinos (NaOH) e uma lixiviação com HCl para remoção de impurezas da escória. A escória estanífera da Malásia estudada continha, inicialmente, fração mássica de 3,43% de Nb₂O₅ e 3,05% de Ta₂O₅:

A metodologia utilizada apresenta as seguintes características.

- (1) Lixiviação alcalina (LOH): a solução de NaOH foi colocada em contato com a escória e mantida sobre agitação e temperatura constante, foi utilizado um banho termostatizado para controle de temperatura.
- (2) Pasta alcalina (POH): NaOH peletizado, a amostra e mínima quantidade de água foram misturados para formar uma pasta. Realizou-se o processo em reator de aço e seguiu-se uma lixiviação com H₂O a 60°C por 60min.
- (3) Fusão alcalina (FOH): NaOH juntamente com a amostra foram levados ao forno. Após o tempo de reação o material fundido foi resfriado e, em seguida, lixiviado com H₂O para remoção dos sais solúveis.
- (4) Lixiviação ácida (LH): solução de HCl foi colocada em contato com a escória e o potencial de solubilização dos óxidos foi observado para diferentes

temperaturas e tempos de reação, bem como pela concentração de agente lixiviante.

As melhores condições, para apenas um processo de lixiviação e a quantidade de impurezas solubilizadas, no estudo de Subramanian & Suri (1998) estão apresentados na Tabela 2-2. É possível observar que o método que fornece maior remoção do Al e do Si é a fusão alcalina seguida de solubilização em H₂O.

Tabela 2-2: Comparação de métodos alcalinos e ácido para a remoção de impureza da escória estanífera. São indicadas as condições dos processos e as quantidades de Al e Si (adaptado de Subramanian & Suri (1998)).

Método	Concentração	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Metal solubilizado
Lixiviação básica (LOH)	Sólido-líquido 1:10 Escória/NaOH (5M)	80	4	8,2% Al; 18,4% Si
Pasta Alcalina (POH)	Escória/NaOH 1:2	250	4	19,3% Al; 35,2% Si
Fusão Alcalina (FOH)	Escória/NaOH 1:1	650	4	43,3% Al; 37% Si
Lixiviação ácida (LH)	Concentração HCl 4M	50	0,5	40% Al, 28% Fe; 28% Ca; 13% Ti; 1,44% Nb; <1% Ta

Além disso, foram investigadas o enriquecimento após a combinação da lixiviação ácida com os métodos alcalinos. A LH seguida de POH obteve um concentrado de 6,6% Nb₂O₅ e 7,7% de Ta₂O₅. A combinação da LH com LOH a 70°C, 6h resultou numa fase enriquecida com 7,7% Nb₂O₅ e 7,9 % de Ta₂O₅ e recuperação na ordem de 82% do Nb e 95% do Ta, e 57,5% da Si foi solubilizada nesta segunda etapa (Subramanian & Suri, 1998).

Por fim, a melhor recuperação foi atingida ao iniciar a combinação com processo alcalino, que promoveu o ataque da matriz da escória, seguido da lixiviação ácida, em condições menos severas HCl 3M, 50°C e 15 min. Combinando os processos POH e a LH, foi obtido um produto com 10,6% Nb₂O₅ e 10,4% Ta₂O₅ e recuperação de 86,5% e 95,9%, respectivamente. É importante destacar que o aumento do tempo de LH aumenta as perdas de Nb por solubilização (Subramanian & Suri, 1998), uma vez que o objetivo do estudo era concentrar Nb e Ta na fase sólida.

Um outro estudo foi realizado por Odo et al (2014), os autores aplicam a LH (HCl) seguida de LOH (NaOH), neste caso a escória continha 20,8% de Ta₂O₅ e 14,1% de Nb₂O₅. Logo eles observaram a influência da granulometria no processo de lixiviação. A fração de escória com diâmetro menor de 0,15mm (150nm) apresentou

melhor resultado na remoção das impurezas, uma vez que os óxidos estão mais desagregados e o agente lixiviante pode agir diretamente neles sem interferência da interação entre os componentes que podem dificultar o processo de solubilização.

As concentrações de Ta_2O_5 e Nb_2O_5 obtidas após a segunda lixiviação foi de 59,1% e 28,4%, respectivamente. Os óxidos dissolvidos na LH foram Ca, Mg e Pb, após a LOH observou-se a remoção de grande parte do Al, Sn, Fe, Mg, K, Ca, Mn. Após o processo de extração, o Nb metálico obtido apresentou 95,33% de pureza (Odo et al., 2014).

Dois estudos mais recentes trataram a escória combinando LOH (NaOH) e LH, trocando o agente lixiviante ácido. Ambos estudaram a escória do processo de extração de estanho da mina de Bangka-Belitung, localizado na Indonésia. No estudo de Permana et al (2018) foram utilizados como agentes lixiviantes, o ácido perclórico ($HClO_4$) e ácido sulfúrico (H_2SO_4) misturado com ácido perclórico ($HClO_4$). E no estudo Akli et al. (2019) observou-se a LH realizada por ácido fosfórico (H_3PO_4).

Inicialmente, a escória passou pelo pré-tratamento em forno a $900^\circ C$, a uma atmosfera por 2h, e foi rapidamente resfriada. Este processo permite que ocorram fraturas nas partículas de óxido, aumentando a área onde o ataque do agente lixiviante ocorre. Escolheu-se a parcela menor que 200mesh a maior que 250mesh (0,075-0,063 mm), pois houve a diminuição da fração de impurezas de 83% para 67%, e as frações de Nb e Ta resultantes foram de 0,75% e 0,17%, respectivamente (Permana et al., 2018; Akli et al., 2019).

Na LOH de concentração 8M, na razão sólido-líquido 1:10, a $25^\circ C$, por 2h, Permana et al. (2018) observaram o enriquecimento do Nb, Si, Ti, Fe, Ca e Al e redução dos OBC (óxidos de baixa concentração). Por outro lado, Akli et al. (2019) verificou um aumento na fração mássica do Ta, Nb, Ca, Zr e diminuição da fração de Si, Ti, Fe, Al e outros minerais de baixa concentração no sólido quando comparado as composições da fração compreendida na parcela -200msh a +250mesh. A não-solubilização do Nb e Ta pode ser explicada pela formação de produtos insolúveis $NaTaO_3$ e $NaNbO_3$ (Akli et al., 2019), embora, o Nb também possa gerar o íon NbO^{3-} resultando em produto solúvel $Na_8Nb_6O_{19}$, o que pode ser a cause de arraste de Nb na lavagem de sólidos da fusão alcalina. A partir do resíduo sólido foram realizadas as lixiviações ácidas.

Observa-se que Ta e Nb são enriquecidos pelo aumento da concentração de $HClO_4$, por conta da maior solubilização do Si, do Ti, do Fe, do Zr, do Ca e do Al,

porém, o oposto ocorre pela adição de H_2SO_4 . De um modo geral o enriquecimento de (Ta+Nb) pela lixiviação com NaOH, seguida da lixiviação com $HClO_4$, misturado com H_2SO_4 0,8M foi de 0,7% para 2,51% e os metais de menor concentração reduziram de 83,15% para 53,38% (Permana et al, 2018). Portanto, percebe-se que a adição de H_2SO_4 até 0,8M favorece a solubilização das impurezas.

A lixiviação realizada com H_3PO_4 1M utilizou a razão sólido-líquido 1:10 e foi processada por 2h. As concentrações de Nb e Ta na fase sólida foram de 0,47% para 1,45% e 0,23% para 0,79%, respectivamente. Além disso, o aumento da concentração de H_3PO_4 promoveu a solubilização do Ca e Al, porém, não do Fe, elevando a concentração deste na fase sólida de 4,17% para 5,57% (Akli et al., 2019).

A Tabela 2-3 resume os melhores resultados para as combinações ácido-base e base-ácido presente na literatura.

Tabela 2-3: Concentração do produto enriquecido obtido após a combinação ácido-base e base-ácido para o tratamento de recuperação de metais da escória de estanho.

Combinação			Concentração do produto enriquecido	Rendimento	Referência
1) LNaOH 2M, 70°C, 50g/L	2) LHCl 2M, 70°C, 50g/L	3) LHF 1,4M; 70°C, 50g/L	60% (Nb+Ta)	85%	Gaballah & Allain (1994)
1) LHCl 4M, 50°C, 15min	2) LNaOH 70°C, 6h, 5M, 1:10		7,7% Nb ₂ O ₅ ; 7,9% Ta ₂ O ₅	82,2% Nb, 95% Ta	Subramanian & Suri, 1998
1) PNaOH 250°C, 4h, 1:2	2) LHCl 3,5M, 50°C, 15min		10,6% Nb ₂ O ₅ ; 10,4% Ta ₂ O ₅	86,5% Nb, 95,9% Ta	Subramanian & Suri, 1998
1) LHCl P.A, 25g/50mL	2) LNaOH 50mL, 48h		28,4% Nb ₂ O ₅ , 59,1% Ta ₂ O ₅	-	Odo et al, 2014
1) LNaOH 8M, 25°C, 2h	2) LHClO ₄ + H ₂ SO ₄ 8M+0,8M, 1:10		2,51%(Ta+Nb)	-	Permana et al, 2018
1) LNaOH 8M, 25°C, 2h 1:10	2) LH ₃ PO ₄ 1M, 25°C, 1:10		0,79% Ta 1,45% Nb	-	Akli et al, 2019

Os produtos enriquecidos apresentaram solubilidade em solução fluorada.

2.4.8 Dissolução com HF e dissolução com HCl+NaOH

O estudo de Permana et al. (2016) objetivou reduzir o percentual de metais presentes na escória, fazendo com que a concentração de Ta e de Nb aumentasse no resíduo sólido. Foi realizado o pré-tratamento da escória a 900°C, seguido de resfriamento rápido em água, com o intuito de diminuir o tamanho das partículas, mas que provocou a diminuição da concentração de metais denominados por ele como metais de baixa concentração. Após esse pré-tratamento, Permana et al. (2016) comparou a dissolução via HF e por HCl combinado com NaOH.

A solubilização da escória com HF 8M obteve um aumento de concentração de 0,33% para 0,66% de Ta₂O₅ e de 0,64% para 1,34% de Nb₂O₅. A solução foi efetiva na solubilização do Fe e pouco para o Ti, porém, não foi efetiva na solubilização de Ca, Al, Zr, Na, Mg, Mn, Sn, Th e U (Permana et al., 2016).

Entretanto, a sequência de solubilização HCl 6M e NaOH 10M foi eficaz na solubilização de Na, Mg, Mn, Sn, Th e U, porém, pouco eficaz para Si, Fe, Ti, Ca, Al e Zr. As concentrações finais de Ta₂O₅ e Nb₂O₅ foram, respectivamente, 0,53% e 1,18%.

2.4.9 Cloração e carbocloração

Nos processos de cloração (Cl) e carbocloração (Cl+CO), utilizados para a recuperação do Ta e Nb a porcentagem de recuperação é função direta do aumento da temperatura e quanto mais enriquecido em Ta e Nb, menos impurezas estarão presentes no condensado final, por isso a necessidade de lixiviação prévia (Gaballah & Allain, 1994).

Gaballah & Allain (1994) demonstrou a possibilidade de enriquecimento da escória através de cloração direta, sob redução a 800°C, na presença de cloro e carbono. Sendo provado que a prévia remoção de impurezas como Fe e Ca, por meio de lixiviação ácida, corrobora com o aumento do rendimento na etapa de cloração.

Durante a carbocloração com carvão vegetal a 800°C estudada por Brocchi & Moura (2008) foi observada uma sequência para transformação dos metais em suas formas cloradas, $Ca \rightarrow Fe \rightarrow Nb \equiv Ta \equiv Ti \rightarrow Si$ em um experimento, e $Ca \rightarrow Nb \equiv Ta \equiv Ti \rightarrow Zr$ em outro, ou seja, Zr e Si são as espécies de mais difícil remoção por esse método.

O processo de cloração pode ser prejudicado pela presença de Fe, Mn e Ca, devido a formação de compostos halogenados com estes elementos. A máxima

extração observada por este processo foi de aproximadamente 85% para o Nb e 65% para o Ta, a temperatura de 100°C que pode ser aumentado pela carbocloração atingindo praticamente 100% a 300°C para o Nb, e 500°C para o Ta. O Si e o Ti são parcialmente carboclorados, no entanto, não condensam, favorecendo a purificação dos metais de interesse (Gaballah & Allain, 1994).

No estudo realizado por Brocchi & Moura (2008) foi realizada a cloração direta por lixiviação com HCl que permitiu a dissolução de 57% da escória, sendo solubilizado 93,5% do Fe contido. Desta maneira observou-se o aumento de concentração do Ta de 3,3% para 7,2% e do Nb de 4,1% para 8,4%, do Ti e do Si pela formação de produtos insolúveis. São outros exemplos de processo de cloração direta a lixiviação com HCl, a queima em fornos na presença de Cl₂ a 800°C ou CCl₄ a 510-650°C e pressão de 0,2-0,6 atm (Brocchi & Moura, 2008).

2.5 Nióbio e tântalo

Devido à proximidade química, o Nb é encontrado em associação com o Ta, por isso a separação destes materiais se apresenta como desafio para a indústria de extração de metais. O pentóxido é a forma mais comum apresentada para estes elementos, sendo estes denominados óxido de nióbio Nb₂O₅ e óxido de tântalo Ta₂O₅ (Odo et al, 2014).

O pirocloro, de fórmula NaCaNb₂O₆F, é o mineral mais comum utilizado na indústria para obtenção do Nb, sua composição corresponde a 40% a 65% de Nb₂O₅ e 2% de Ta₂O₅. O segundo mineral indicado para a obtenção do Nb é a columbita/tantalita (Fe,Mn)(Nb,Ta)₂O₆ de composição que pode variar de 40% a 75% de Nb₂O₅ e de 1% a 40 % de Ta₂O₅ (Gupta, 2003, Odo et al, 2014). A produção de Ta a partir de sua fonte natural é feita pelo minério denominado Columbita/tantalita (Coltan) (Shikika et al., 2020).

Os maiores depósitos de columbita encontrados estão localizados no Brasil, Austrália, Nigéria (Bose & Gupta, 2002) e de Coltan na República Dominicana do Congo (Shikika et al., 2020). Estima-se que a abundância do Nb e Ta na crosta terrestre esteja em torno de 24ppm e 2ppm, respectivamente, sendo interessante sua obtenção a partir de fontes secundárias, como a escória de estanho (Shikika et al., 2020), devido ao aumento da demanda nos últimos anos.

O Ta por sua vez pode ser extraído dos minerais microlita, wodgnita e struvenita, mas o principal mineral é a columbita/tantalita. Em 2010 a reserva mundial

de Ta_2O_5 foi estimada em 318.000ton. O mapa de distribuição das reservas de Ta no mundo é dado na Figura 2-3 (T.I.C. Boletim, 2020).

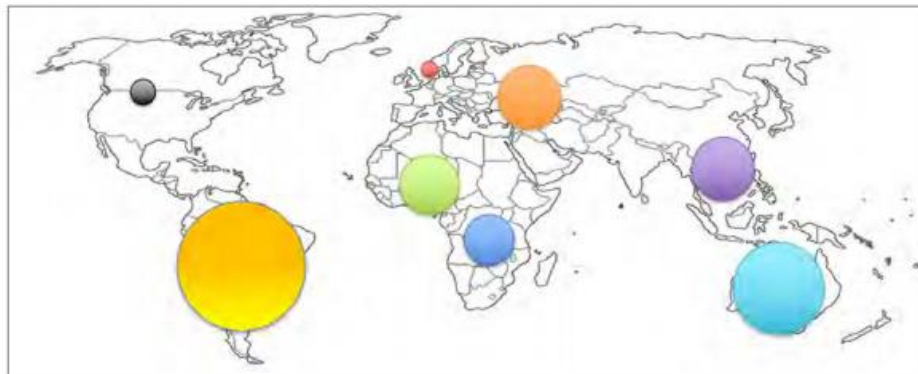


Figura 2-3: Mapa da distribuição das reservas de Ta no mundo observa-se que a maior parte é localizada na América do Sul e na Austrália. A fração da África passa por processo de maior acompanhamento para redução da subnotificação principalmente na África Central onde existem regiões de conflito (T.I.C. Boletim, 2020).

Observa-se que a maior parte é localizada na América do Sul e na Austrália. A fração da África passa por processo de maior acompanhamento para redução da subnotificação principalmente na África Central onde existem regiões de conflito.

A característica que permite diferenciar os óxidos do Nb e do Ta é o ponto de fusão que é $2468^{\circ}C$ e $2966^{\circ}C$, respectivamente. Todavia, ambos os metais apresentam boa resistência mecânica e ductilidade. A solubilização da sua forma óxido é inviável para a maioria dos ácidos orgânicos, processando-se em temperaturas inferiores a $150^{\circ}C$, mas podendo ser atingida pelo uso de H_2SO_4 . Devido a sua alta resistência à degradação, ligas metálicas contendo Nb e Ta, são empregadas na indústria de químicos (Bose & Gupta, 2002; Odo et al., 2014).

É importante mencionar que a columbita/tantalita ocorre em associação com a cassiterita, minério do qual é extraído o estanho metálico. Após a lavra de cassiterita, é realizado uma separação preliminar na qual grande parte da columbita e tantalita são retiradas e encaminhadas para beneficiamento próprio, para obtenção de produtos contendo Nb e Ta, porém uma parcela segue associada ao concentrado de cassiterita, e, após o processo de beneficiamento para a retirada do estanho, o Nb_2O_5 e a Ta_2O_5 são concentrados na escória podendo variar sua composição entre 1% e 25% (Gupta, 2003, Allain et al., 2019).

Em 2022 o preço do ingot de Nb foi de \$53 por kg e do Nb em formas especiais foi de \$222 por kg (El-Hussaine & Mahdy, 2002).

2.5.1 Nióbio e tântalo no mundo

Nb e Ta são metais raros e de difícil substituição em determinadas aplicações. Sua aplicação específica se dá por suas características de resistência à corrosão, supercondutividade e capacidade elétrica (Shikika et al., 2020). O monopólio de produção contribui para seu alto valor no mercado de *commodities*, e em lugares como a União Europeia chega a ser caracterizado como metal crítico (Omondi, 2017; Allain et al., 2019). Não existe um preço oficial para o Ta e Nb, pois não são negociados em bolsas de metais como a *LME (London Metal Exchange)*.

A produção de Nb mundial atingiu o patamar de aproximadamente 45.000t em 2017. Dentro deste cenário, em 2017, o Brasil era o maior produtor de Nb, contribuindo com 40.000t por ano, seguido por Canadá com 4.200t por ano e Austrália com 200t por ano (Omondi, 2017). Em 2018, a produção de matérias-primas contendo Nb chegou a 100.000t (Deblond et al., 2019; T.I.C. Boletim, 2020). A atualização dos dados da produção mundial de Nb, publicada em abril de 2022, apresentou que o Brasil continua sendo o maior produtor do metal, contribuindo com 66.000t, seguido pelo Canadá com 7.400t e uma pequena parcela de 1.000t produzida por outros países (Garside, Niobium, 2022, Magdalena et al., 2021). A produção histórica de Nb passou de praticamente 60.000t para 80.000t (Magdalena et al., 2021)

Os produtos de Nb mais comercializados atualmente são os produtos químicos de Nb, Nb grau vácuo, Nb metálico, ligas de Nb e FeNb grau HSLA (“High-Strength Low -Alloy”) (I). Razão pela qual há um aumento da demanda mundial deste material para utilização como metal estratégico na produção de aço e superligas (T.I.C. Boletim, 2020). Não obstante, de 2019 para 2020 houve uma pequena queda na demanda, o que pode ser um reflexo na Pandemia da COVID-19. Em 2020, nos Estados Unidos 81% do Nb foi utilizado pela indústria de aço e 19% para a produção de superligas, com o consumo total chegando em torno de 6.900t (U.S. Geological Survey, 2021).

Outro ponto de destaque é que até 2008 praticamente metade da produção de concentrado de Ta era proveniente da Austrália quando a empresa *Sons of Gwalia* encerrou sua produção e impactou no mercado mundial. Esta mudança drástica abriu oportunidade de mercado para o Brasil e para pequenas minas artesanais da África Central. Para os próximos anos é esperado o aumento da capacidade de produção brasileira da liga Nb-Fe-Ta da mina de Pitinga (AM) pela Mineração Taboca, e o aumento da produção de Ta como subproduto na produção de lítio no Brasil pela

Mineração AMG e em empresas australianas (T.I.C. Boletim, 2020, Pontes, 2018). O maior salto de produção de Ta foi observado entre os anos 2017 e 2018 quando a produção mundial atingiu em torno de 1.900t, tendo como maiores produtores a África, Brasil, China e Malásia. Em 2020, houve uma pequena queda na produção, sendo essa em torno de 1.700t (Magdalena et al., 2021).

A reserva mundial de tântalo de 2017 foi estimada em 117Mt (Pontes, 2018).

Em 2018, a produção mundial de matérias-primas contendo Ta₂O₅ chegou a 760t quando o preço do metal era \$214 americanos por quilograma, das quais aproximadamente 120t é proveniente da escória de estanho (>2% Ta₂O₅), sendo registrado como maior exportador a África e o maior importador a Ásia. O preço do Ta baixou aproximadamente \$100 americanos por quilograma do metal de 2013 para 2020. O preço publicado em fevereiro de 2020 foi de \$158 americanos por quilograma (Garside; Tantalum, 2021)

Os produtos de Ta processados estão disponíveis no mercado nas formas de produtos químicos de Ta, pó de Ta para capacitores, produtos de Ta conformados, pó de Ta em grau metalúrgico, lingotes de Ta e, em menores quantidades, o carbetto de Ta (T.I.C. Boletim, 2020; Garside; Tantalum, 2021).

2.5.2 Nióbio e tântalo no Brasil.

No cenário atual, o Brasil é o maior produtor de Nb do mundo e está em processo de ser um dos maiores fornecedores de Ta, visto que já se encontra entre os cinco maiores. Os maiores produtores de Nb no Brasil são a Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM) e a Niobras. Já de Ta são a Mineração Taboca e a *Advanced Metallurgical Group N.V.* (AMG) (T.I.C. Boletim, 2020).

No Brasil a mina de maior concentração de Nb está localizada na cidade de Araxá em Minas Gerais e a exploração desta mina é feita pela CBMM (Omondi, 2017). A mina de Pitinga localizada em presidente Figueiredo, no Amazonas, possui um depósito polimetálico de Sn, Nb, Ta, Zr, Y (ítrio), U (urânio), Th (tório), ETR (elementos terra rara), Li (lítio) e Rb (rubídio), além disso, é a maior reserva brasileira de Ta. A mina de Pitinga é explorada pela Mineração Taboca, maior produtora brasileira de Sn (T.I.C. Boletim, 2020).

A maior parte do Nb produzido no Brasil está na forma de ferro-nióbio (FeNb), uma liga utilizada como aditivo na produção de aço (Allain et al., 2019; Pesquisa

Fapesp, 2020). Com a utilização deste aditivo é possível obter placas mais finas, leves sem perder resistência (Pesquisa Fapesp, 2020).

Em 2017, a reserva brasileira de tântalo contido foi estimada em 39Mt. A maior reserva é a de Presidente Figueiredo no Amazonas, da qual é extraída a Columbita/Tantalita, a qual é utilizada na produção de ligas Fe-Nb-Ta. No cenário mundial, em 2017, o Brasil era o terceiro maior produtor de Ta, contribuindo com 18% da produção, mas ficando atrás da Ruanda e do Congo (Pontes, 2018).

Apesar do Brasil ser um dos maiores produtores de Ta, a demanda de produtos industrializados, como capacitores e concentrados utilizados na produção de ligas, é suprida pela importação de países que detêm a tecnologia de transformação do metal. Acredita-se que o fornecimento de Ta a partir do Coltan aumentará, uma vez que a Mineração Taboca (grupo peruano Mansur) está investindo em estudos para duplicar sua produção do metal (Pontes, 2018).

2.5.3 Usos do nióbio e do tântalo

Nb e Ta são metais muito empregados em produtos que necessitam de grande resistência a condições severas, tais como calor ou corrosão, um exemplo é a produção de ácidos e de espaçonaves. Sendo que o Nb é matéria-prima para a produção de superligas metálicas a base de aço, níquel e cobalto (Omondi, 2017).

Na sociedade moderna esses metais passaram a ser mais conhecidos e sua utilização pode ser explorada por diferentes áreas, como na tecnologia de eletroeletrônicos, na automobilística, na produção de baterias de carros elétricos, na engenharia de aeronaves e foguetes, e na fabricação de implantes ortopédicos (Pesquisa Fapesp. 2020; Nete et al, 2010).

Em 2008, o Brasil e a Austrália, contabilizaram 60% da produção de Ta mundial. Suas utilizações principais foram na produção de capacitores, carbonetos de tântalo e químicos de tântalo, bem como na produção aeroespacial e militar (Allain et al., 2019).

2.5.4 Obtenção do nióbio e tântalo

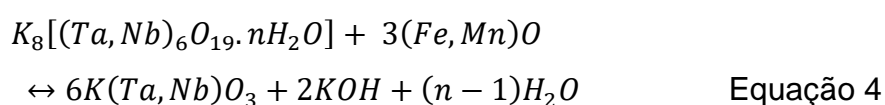
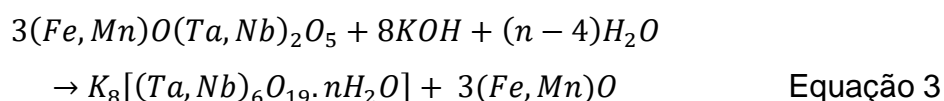
A extração e separação do Nb e Ta são um desafio para a indústria. Tem-se que, obtenção do Nb a partir do pirocloro é comumente realizada por processos pirometalúrgicos de carbotermia e aluminotermia. Entretanto, a extração do Nb e Ta contidos na columbita/tantalita é obtida por processo de lixiviação, principalmente na

presença de agente fluorado (Shikika et al., 2020). O método de purificação mais utilizado é extração com MIBK (metil isobutil cetona) e o produto a ser obtido após precipitação e calcinação são os óxidos puros (Shikika et al., 2020).

A obtenção do Nb e do Ta a partir de seus minerais é um processo que demanda muita energia e reagentes agressivos como HF e H₂SO₄. O processo de extração inicia-se na formação de intermediários via direta solubilização com HF (70% a 80%) ou pela pré-remoção de impurezas pela solubilização com H₂SO₄ (9%) a 300-400°C, seguida da hidrólise com excesso de água e, finalmente, solubilização em HF (Odo et al, 2014). Assim, o Nb e o Ta extraídos estão na sua forma 5+ em que apresentam elevada solubilidade em HF. Em meio fluorídrico pode ocorrer a formação de dois íons para cada metal TaF₇²⁻/TaF₆⁻ e NbOF₅²⁻/NbF₆⁻ (Shikika et al., 2020; Rodriguez et al., 2020)

Outros exemplos de obtenção do Nb e Ta metálico são a redução não metálica, também conhecida como redução carbotérmica; a redução metálica como é o caso da aluminotermia; e as reduções por haletos metálicos e não metálicos (Sibert & Kolk, 2007; Gupta, 2003).

Sabe-se também que a obtenção do Nb e Ta a partir de minério exige uma sequência de procedimentos (Zhou et al., 2005b). Foi reportado que a decomposição do Ta em matérias com baixa concentração do metal, columbita-tantalita (~29% de Nb₂O₅ e ~28% de Ta₂O₅), é melhor em lixiviação com KOH concentrado do que a partir da lixiviação com HF (Zhou et al., 2005b). A reação do minério contendo Nb e Ta em solução concentrada de KOH é apresentada pelas Equações 3 e 4. O produto da Equação 3, K₈[(Ta, Nb)₆O₁₉.nH₂O], é solúvel e o produto da Equação 4, 6K(Ta, Nb)O₃, é insolúvel (Zhou et al., 2005b).



Os primeiros processos de obtenção do Nb e Ta a partir da escória eram limitados à dissolução por componentes fluorados, método esse que não se

apresentava tão eficaz devido às altas quantidades de sílica presentes no material, ou a formação de carbonetos pela redução carbono em forno elétrico. (Odo et al., 2014). A outra proposta é realizar uma primeira limpeza das impurezas por métodos de lixiviação, e a partir do sólido concentrado com Nb e Ta se torna possível sua extração para o meio líquido através de adaptações dos processos empregados para os minérios de Nb e Ta.

Em pesquisas mais recentes realizadas nos óxidos diretamente, Yang et al. (2014) reportou que é possível lixiviar 98% do Nb contido em um minério de concentração inicial 14,23% de Nb através do uso de H_2SO_4 10M, a 200°C por 2h, o que, devido a temperatura de trabalho, utilizou-se um vaso pressurizador.

Ou seja, a obtenção do Nb e Ta a partir do minério é realizada pela solubilização dos metais podendo ser realizada tanto por método ácido ou básico.

O processo de purificação e separação do Nb e Ta do licor concentrado é geralmente feito por extração por solvente ou por cristalização fracionado com se tratando de processos em larga escala (Bose & Gupta, 2002).

A recuperação do Nb e Ta continua sendo estudada e métodos menos agressivos, como a solubilização dos óxidos em meio alcalino seguido de extração líquido-líquido foi reportado por Deblonde et al. (2019), mas para tanto é preciso que se atinja a solubilização completa do material.

2.5.4.1 Obtenção de Nb e Ta a partir de fontes secundárias

O processo carbotérmico da cassiterita realizado no minério de Penouta, foi utilizado para extrair o Sn e a escória gerada de concentração aproximada 25% de Ta e 21% de Nb (Dutta et al., 2021).

Após isso, a escória foi enviada ao processo de lixiviação por $\text{HF-H}_2\text{SO}_4$, seguida de extração líquido-líquido. Foram utilizados Solvesso (solvente) e Cyanex 923 (extratante) no processo de extração, NH_3 (amônia) e NH_4F (fluoreto de amônio) na separação e precipitação do Nb, e KF (fluoreto de potássio) na precipitação do Ta. Os produtos obtidos após calcinação apresentaram concentração de 99% Nb e 78% Ta (Dutta et al., 2021).

2.5.4.2 Fusão de Nb e Ta por reagentes fluorados

O mais comum método empregado é a dissolução em ácido fluorídrico (HF), para minérios com alta concentração de Nb_2O_5 e Ta_2O_5 , ou a combinação do HF com

HNO₃ ou H₂SO₄, no caso de minerais que contenham os óxidos na concentração traço (Nete et al., 2010; Zhou et al., 2005a).

Os reagentes fluorados como NH₄F, NaF (fluoreto de sódio) e KF podem ser uma alternativa para a dissolução de compostos contendo Nb e Ta, (Nete et al., 2010). Apesar de produzirem uma eficiência na ordem de 90% a 95% na solubilização de materiais, contendo Nb e Ta.

Foi reportado a calcinação a 200°C e 400°C de coltan com bifluoreto de amônio (NH₄HF₂), seguido de lixiviação aquosa. Os produtos formados nesse processo foram (NH₄)₂TaF₇ e (NH₄)₃NbOF₆ (Shikika et al., 2020, Nete et al., 2016).

Os compostos fluorados apresentam como desvantagens a produção de resíduos tóxicos que necessitam de maior controle. Acredita-se que de 6% a 7% do material é perdido para atmosfera devido à alta volatilidade do ácido, causando danos ao meio ambiente, às pessoas e aos equipamentos. Por isso, fazem-se necessárias instalações resistentes ao potencial corrosivo do HF, tanto na produção quanto para a caracterização e controle de qualidade dos produtos e tratamento dos resíduos. Tudo isso contribui com o aumento de custo de obtenção do metal. (Nete et al., 2010; Zhou et al., 2005a; Wang et al., 2010).

2.5.5 Métodos de dissolução de Nb e Ta

A etapa de solubilização de materiais contendo Nb₂O₅ e Ta₂O₅ é um desafio que antecede a caracterização, a obtenção do metal e a remoção de impurezas (Nete et al., 2010). Estudos demonstram que a temperatura é um fator influente na conversão dos óxidos em espécies solúveis (Zhou et al., 2005a), assim como a relação de concentração dos óxidos na mistura (Wang et al., 2010).

O método mais tradicional é a dissolução através de reagentes fluorados, porém desde os anos 90 vêm sendo estudados métodos que utilizam reagentes não fluorados, como é o caso da solubilização por reagentes alcalinos. Podem ser encontrados na literatura trabalhos que realizam fusão, solubilização ou lixiviação pela utilização de KOH e NaOH (Wang et al., 2010; Zhou et al., 2005a). Observa-se também que o processo alcalino é mais eficaz que o por reagentes fluorados, quando se trata de um material com baixo teor de Nb₂O₅ e Ta₂O₅, com concentração menor que 15%, como é o caso da escória estanífera.

2.5.5.1 Fusão do Nb e Ta por adição de fluxantes

O método de fusão com NaOH é uma das etapas do processo de cristalização fracionada para obtenção de Nb e Ta. Durante este processo são realizadas a fusão alcalina; duas etapas de lixiviação, em H₂O e em HCl, que permitem a remoção do Fe, Mn, Si, Sn e Ti; a solubilização em HF e, por último, a cristalização com KOH (hidróxido de potássio). Os óxidos de Ta e Nb são solubilizados em HF e reagidos com KOH para formação dos intermediários K₂TaF₇ e K₂NbOF₅ que podem ser separados devido sua diferença de solubilidade, cristalizando o Ta primeiro (Bose & Gupta, 2002).

A adição de fluxante favorece trocas termodinâmicas do material de interesse facilitando o processo fusão. O fluxante que apresenta melhor desempenho para o Nb₂O₅ e Ta₂O₅ é o tetraborato de lítio (Li₂B₄O₇) na razão 20:1. Pela adição de fluxante, a fusão pode ser realizada a 1100°C, por 30 min. Após a fusão, se faz necessário imediato resfriamento em banho com água fria, e, então, adição de 100mL de H₂SO₄ ou HNO₃ e 300 mL de metanol CH₃OH, para cada g Nb₂O₅. A agitação e temperatura (40°C) devem ser mantidos constantes ao longo do período de 90 min. A adição do metanol consome a precipitação de excesso de H₃BO₃ e promove formação de produto volátil (BOMe)₃. Neste caso, o H₂SO₄ ou HNO₃ foram utilizados como substitutos ao HF. Este processo apresentou 98,8% de recuperação de Nb₂O₅ (Nete et al., 2010).

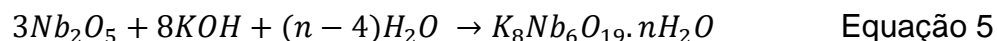
Outra técnica, estudada por Prasetyo et al. (2020), defende a descontaminação da série radioativa presente na escória, pela quebra da fase refratária e pela calcinação em forno mufla na presença de KHSO₄ combinada com posterior lixiviação ácida. As melhores condições obtidas por ele foram reação em forno a 400°C, pelo período de 2h e razão mássica de bissulfato/escória de 5:1, seguida de lixiviação ácida com solução de H₂SO₄ 2M e densidade de polpa de 15mL/g.

2.5.5.2 Dissolução de Nb e Ta por reagente alcalino

Como apresentado por Wang et al. (2010) a reação entre óxido de nióbio e potássio pode gerar dois produtos K₃NbO₄ e KNbO₃. O K₃NbO₄ é formado quando a fração molar K₂O e Nb₂O₅ é maior ou igual a 4:3 e, após hidrolisado, forma a espécie solúvel K₈Nb₆O₁₉. Caso a fração molar seja menor ou igual 1:1 é observada a formação do produto insolúvel KNbO₃, isto demonstra a influência da quantidade de

KOH na formação do produto solúvel. As etapas de hidrólise e formação do precipitado são indicadas nas Equações 5 e 6.

Foi descrito na literatura (Zhou et al., 2005a; Wang et al., 2010) que o aumento da temperatura promoverá o deslocamento da reação 6 para a direita fazendo com que mais produto insolúvel se forme, o que pode ser justificado pela vaporização da água do meio.



Nos estudos com KOH foi utilizado um reator de aço inox equipado com sistema de condensador de refluxo. Sendo que os experimentos em batelada foram realizados sob pressão atmosférica e as temperaturas foram mantidas constantes através de um banho térmico (Zhou et al., 2005a, Wang et al, 2010).

No estudo de Zhou et al. (2005a), uma solução de KOH foi pré-aquecida e então colocada em contato com a amostra de uma mistura de Nb_2O_5 e Ta_2O_5 , o sistema foi mantido sob agitação constante de 1100 rpm. Na presença de KOH (em excesso) e H_2O , o Nb_2O_5 tende a hidrolisar, formando um composto solúvel que dependendo das condições do meio, poderá ter seu equilíbrio deslocado para a direita, precipitando niobato de potássio ($KNbO_3$). O excesso de água e KOH são favoráveis à solubilização, assim como o aumento da temperatura até a temperatura de ebulição da solução de KOH (aproximadamente 130°C segundo (CETESB SP, 2020)). Acima da temperatura de ebulição foi identificada a necessidade de adição de solução de KOH com concentrações acima de 85% (Zhou et al., 2005a).

Outro estudo realizado por Wang et al., em 2010, observou o comportamento da mistura de óxido de Ta e de Nb em KOH fundido, seguido de lixiviação com H_2O . Neste, após o tempo de reação, o material foi resfriado com corrente de ar frio. Com o estudo dos óxidos separadamente foi verificado que, após uma hora de reação e uma relação KOH/ Ta_2O_5 de 5:1, o ponto máximo de dissolução para o Ta é de aproximadamente 90%, quando em temperaturas acima de 540°C, sendo formados $KTaO_3$, insolúvel, e K_3TaO_4 , solúvel. O Nb_2O_5 puro, nestas mesmas condições, é 99% convertido na espécie solúvel K_3NbO_4 . Quando a dissolução da mistura dos óxidos foi observada, entendeu-se que o aumento da fração de tântalo na mistura diminui a solubilidade do Nb e que o aumento do Nb aumenta a solubilidade do Ta, devido ao

posicionamento dos íons Ta^{+5} e Nb^{+5} na solução sólida com as fases formadas (Wang et al., 2010).

Portanto, observa-se que a 350°C pode ser atingido, praticamente, 100% de dissolução de Nb e 90% de Ta quando a composição em fração molar do material é 0,8 de Nb_2O_5 e 0,2 de Ta_2O_5 . A 400°C quase 100% de solubilização de ambos pode ser obtida se a concentração for 0,8 de Nb_2O_5 e 0,2 de Ta_2O_5 (Wang et al., 2010).

2.5.6 Extração líquido-líquido de Nb e Ta

A extração desenvolvida nos anos 60 utiliza dois solventes orgânicos, (MIBK) e tributil fosfato (TBP) em contato com uma solução aquosa de Nb e Ta em HF- H_2SO_4 (Bose & Gupta, 2002). Um estudo, publicado em 2018 por Turgis et al., apresenta a utilização de uma nova família de líquidos iônicos como potencial substituto do MIBK para extração de Ta em meio sulfúrico.

O método que utiliza MIBK consiste na coextração dos complexos fluorados de Nb e Ta (H_2NbF_7 e H_2TaF_7) na fase orgânica I, que é colocada em contato com o HF- H_2SO_4 diluído que arrasta o Nb para a fase aquosa e deixa a fase orgânica II rica em Ta. A fase orgânica II, então, é colocada em contato com HF- H_2SO_4 diluído, passando o Ta para a fase aquosa (Bose & Gupta, 2002). Processos posteriores apresentam a possibilidade de substituição do HF por NH_4 e do H_2SO_4 ou HCl (Deblonde et al., 2019).

Recentemente foi apresentado (Deblonde et al., 2019) um método de extração livre de fluoretos para a recuperação e separação do Nb e Ta. Para tanto, os metais de interesse devem ser complexados em solução alcalina e a recuperação é feita em meio oxálico e nítrico.

O processo de extração ocorre em três etapas, similar ao processo descrito anteriormente, porém variando os agentes extratantes. A coextração do Nb e Ta é realizada por sal amônio quaternário; a recuperação do Nb contido na fase orgânica I é realizada por solução de ácido oxálico e nitratos; e a recuperação do Ta é feita em meio nítrico (Deblonde et al., 2019).

Inicialmente, preparou-se uma solução alcalina formando os intermediários hexaniobato ($Na_2HNb_6O_{19}.15H_2O$) e hexatantalato ($Na_8Ta_6O_{19}.24H_2O$). Durante o processo de extração é comum encontrar espécies hexaniobato e hexatantalato puros, o que melhora a recuperação dos dois metais. Contudo é importante observar que em processos industriais estas espécies permanecem em contato por longos

períodos e comumente sobre aquecimento, o que favorece a formação de substituições intermetálicas, diminuindo a seletividade da extração (Deblonde et al., 2019).

A solução aquosa de hexaniobato e hexatantalato foi preparada com Ta_2O_5 e Nb_2O_5 na concentração 1,8mM e NaOH na concentração 10mM em pH 12. A fase orgânica foi preparada com Aliquat 336 (sal amônio quaternário) na composição 8,9mM e isotridecanol 42mM diluídos com Elixore (diluyente orgânico) 205. Na etapa de coextração as fases aquosa e orgânica foram colocados em contato por 30min a 25°C e resultaram em 86,7% de extração do Ta e 96,1% de extração no Nb quando a proporção volumétrica entre fase orgânica e fase aquosa ($V_{orgânica}/V_{aquosa}$) foi igual a três unidades (Deblonde et al, 2019).

Destaca-se que o Nb é altamente solúvel em ácido oxálico ($H_2C_2O_4$) devido a formação de complexos, porém, no processo de remoção da espécie da fase orgânica deve ser adicionado um ácido para fornecer íon e permitir que o Nb seja retirado do extratante. O HNO_3 quando comparado ao HCl e H_2SO_4 oferece boa remoção dos metais de interesse e é o melhor em questão de seletividade Nb/Ta, o aumento da concentração de $H_2C_2O_4$ também reduz a quantidade de Ta retirada, juntamente com o Nb na segunda etapa. A concentração ótima estabelecida para remoção do Nb e reextração do Ta foi 0,5M de $H_2C_2O_4$, 0,3M de HNO_3 e 0,15M de NH_4NO_3 ou $NaNO_3$ (Deblonde et al, 2019).

A retirada do Ta da fase orgânica II obteve melhor resultado por uma solução 1M de HNO_3 ou pela mistura 0,5M HNO_3 e 0,5M de NH_4NO_3 .

Após a recuperação do Nb e do Ta foram realizados processos de neutralização e precipitação, obtendo produtos metálicos de Nb e Ta na forma de óxidos, oxalatos e nitratos. Por fim, o processo contínuo obteve um produto com 99,5% em peso de Nb_2O_5 e um outro com 20% em peso de Ta_2O_5 .

É proposto na literatura um método de separação de múltiplos estágios contracorrente, contanto que o Nb e o Ta estejam em uma solução fluorada. O líquido extratante utilizado foi o *trioctyl amine*. Observou-se que quanto mais baixa a concentração de HF (10M HF) mais favorável é a extração de Ta e que a alta concentração do mesmo favorece a extração do Nb (em torno de 16M HF) (Dutta et al., 2022).

3 OBJETIVO

O presente trabalho tem por objetivo caracterizar a escória proveniente do processo produtivo de estanho e estudar duas rotas hidrometalúrgicas para extração de Nb e Ta.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Fluxograma de trabalho

O material utilizado neste trabalho foi fornecido por uma empresa brasileira produtora de estanho metálico.

O estudo iniciou-se pela homogeneização, quarteamento e caracterização da amostra de escória.

Após a caracterização foram realizadas duas rotas hidrometalúrgicas para extração de Nb e de Ta. Todos os ensaios de extração foram realizados com a escória moída na granulometria de $D_{90} < 75 \mu m$ (Prasetyo et al., 2020; Yang et al., 2014; El-Hussaine & Mahdy, 2002). A Rota I consistiu na calcinação da escória com reagente seguida de lixiviação, principalmente para remoção de impurezas. A Rota II foi feita em três etapas consecutivas: fusão alcalina, lavagem para liberação da matriz e lixiviação ácida para extração do Nb. Como complemento foram realizadas uma fusão alcalina com KOH para extração do Ta. Também foram testadas duas resinas de troca iônica no licor ácido para captura do Nb.

O fluxograma geral de trabalho segue apresentado na Figura 4-1.

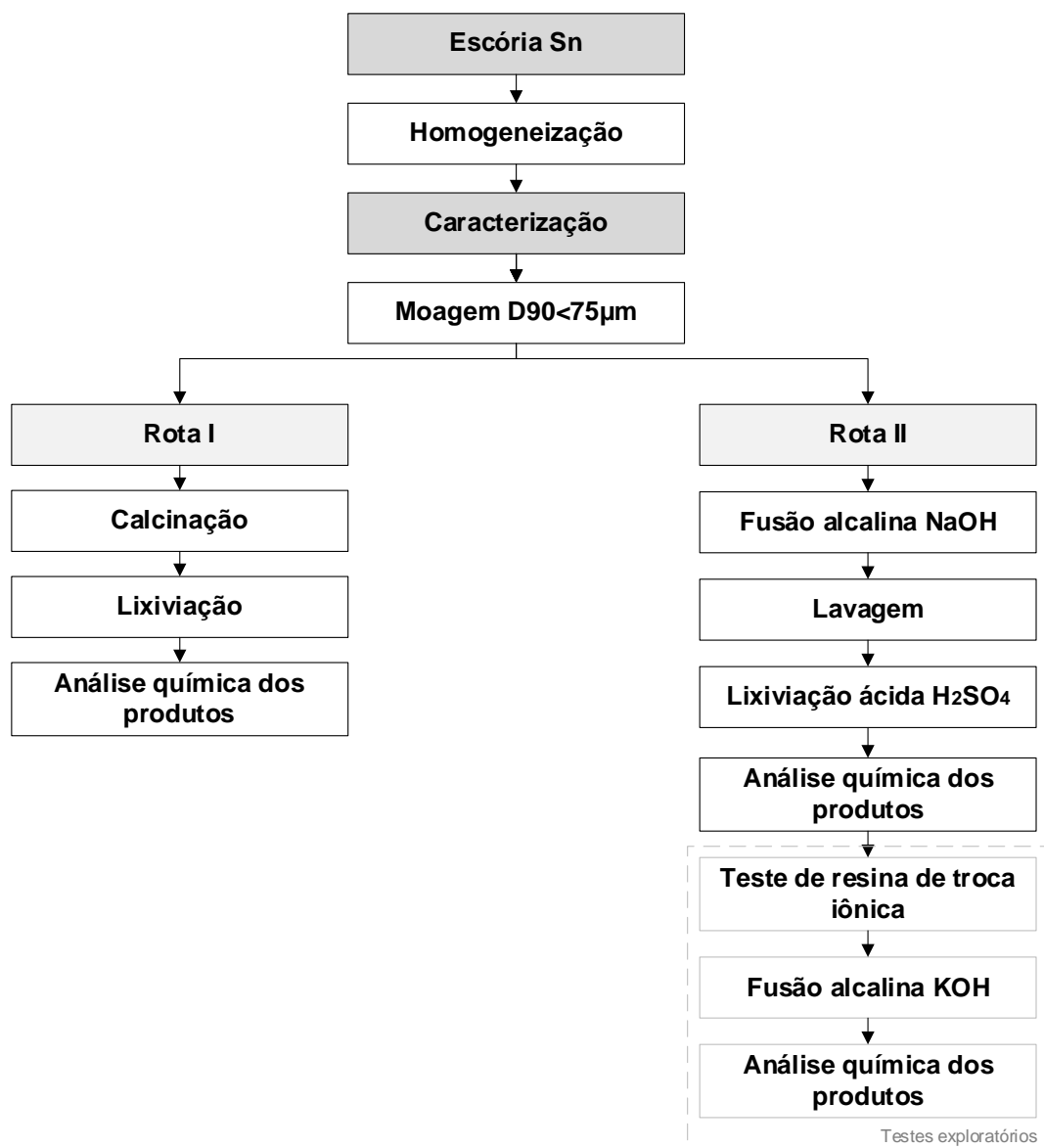


Figura 4-1: Fluxograma geral de trabalho desenvolvido durante este estudo.

4.2 Recebimento das amostras

A escória recebida é o resíduo final do processo de beneficiamento do concentrado de cassiterita. A qual foi coletada do processo e de uma pilha de rejeito estocada na planta da mineradora.

Foram retiradas alíquotas de pontos diferentes da pilha de escória, nas profundidades de dois metros e de quatro metros, da lateral da pilha e uma amostra na saída do processo. Estas foram homogeneizadas para obtenção de uma única alíquota para as etapas de caracterização e extração dos metais de interesse. Desta forma, a rota desenvolvida pode ser utilizada para o tratamento de qualquer escória gerada no processo produtivo de redução da cassiterita.

4.3 Caracterização física e química

4.3.1 Homogeneização

O material recebido foi homogeneizado em pilha alongada, quarteado em pilha cônica, como visto na Figura 4-2, e por quarteador tipo Jones, visto na Figura 4-3, obtendo-se frações de aproximadamente 300g de escória utilizadas nos ensaios de caracterização e extração de Nb e Ta.



Figura 4-2: Pilhas cônicas utilizadas para homogeneização e quarteamento da amostra de escória.



Figura 4-3: Preparo de amostra para caracterização química, física e ensaio de extração. Homogeneização em pilha cônica e quarteamento em quarteador do tipo Jones.

As amostras quarteadas foram secas em estufa a 100°C por aproximadamente 24h para remoção da umidade.

4.3.2 Cominuição

Com base nos experimentos de Prasetyo et al. (2020), de Yang et al. (2014) e El-Hussaine & Mahdy (2002), optou-se por moer a escória até que 90% das partículas apresentassem granulometria menor que $75\mu m$ – 200mesh ($D_{90} < 75\mu m$).

A diminuição do tamanho do grão comumente é melhor para a extração dos metais, devido ao aumento da área superficial e a liberação dos metais agregados, favorecendo a lixiviação.

Neste projeto, a moagem foi realizada em moinho de ágata mecânico a uma rotação de 45rpm por 10min, em seguida, realizou-se o peneiramento manual em peneira de malha $75\mu m$ para garantir a granulometria desejada.

Após as etapas de moagem e peneiramento a amostra foi novamente homogeneizada e o material total foi utilizado nas etapas de extração.

4.3.3 Fluorescência de raios-X (EDXRF)

Realizou-se a análise por fluorescência de raios-X da escória pela metodologia Omnian, para caracterização qualitativa e semiquantitativa. O método é utilizado para determinar as espécies que estão presentes no material, assim como ter uma ideia das suas ordens de grandeza. A partir desta caracterização semiquantitativa foram construídas as curvas utilizadas nas análises químicas, tanto para a caracterização quanto para as etapas de extração.

A escória, como recebida, foi colocada em um porta-amostra próprio para o equipamento de fluorescência e foi mantido em análise por cerca de 30min.

4.3.4 Análise química – Digestão com sal metaborato de lítio (ICP-OES e AAS)

Testes realizados para a solubilização da escória, pela combinação de ácidos em forno micro-ondas, demonstraram a dificuldade em promover a completa solubilização devido a elevada presença de silicatos e pela precipitação de algumas espécies durante a solubilização utilizando ácidos, tais como o sulfúrico e fluorídrico, que tendem precipitar o Ca e o Th.

Desta forma, a amostra de escória e os resíduos sólidos do processo de foram digeridos pelo método de fusão com sal metaborato de lítio ($LiBO_2$) seguido da solubilização em meio ácido. O $LiBO_2$ é um bom fundente para materiais ricos em

SiO₂, pois possui caráter básico que tende a atacar rapidamente uma grande gama de espécies (Ingamells, 1970).

Theron et al. (2021) demonstrou que a fusão do Ta₂O₅ por sal LiBO₂ é melhor do que por ácidos em forno micro-ondas, e para o Nb₂O₅ também foi reportada completa solubilização utilizando o sal fundente. São apresentados na literatura a utilização do H₃PO₄ para o Ta e do H₂SO₄ para o Nb, quando da etapa de solubilização do material fundido (Theron et al. ,2021).

O principal propósito da fusão com sal LiBO₂ é atacar os silicatos, formando uma fase vítrea, todavia, os outros metais presentes também são fundidos e se incorporam na fase, atingindo facilmente a solubilização (Ingamells, 1970; Hall, 1980; Hu & Qi, 2014). Para melhor solubilização dos sais vítreos e completa solubilização de todos os metais contidos, optou-se, neste estudo, pela solubilização com HCl 10% (Ingamells, 1970).

O procedimento de digestão da escória por fusão com sal LiBO₂ foi adaptado do método de Ogwuegbu et al. (2010) utilizado para solubilizar cassiterita.

Visto isto, em um cadinho de grafite, pesou-se 0,8g de escória e 4,8g de sal metaborato de lítio (LiBO₂), seguindo-se a proporção 1:6 (g escória/g sal LiBO₂) e misturou-se os materiais com um bastão de vidro. O cadinho com o material foi levado ao forno mufla, inicialmente a temperatura ambiente. O processo de fusão ocorreu no patamar de 1000°C pelo período de 30min. O processo foi realizado em atmosfera de argônio (1,5mL/min) para evitar a queima dos cadinhos de grafite. Ao término do processo, o material fundido foi vazado em 400mL de HCl 10% (relação 1:500 g escória por mL de solução HCl 10%) e mantido sob agitação por 15min em temperatura ambiente. O esquema do processo de fusão com sal metaborato de lítio é apresentado na Figura 4-4.

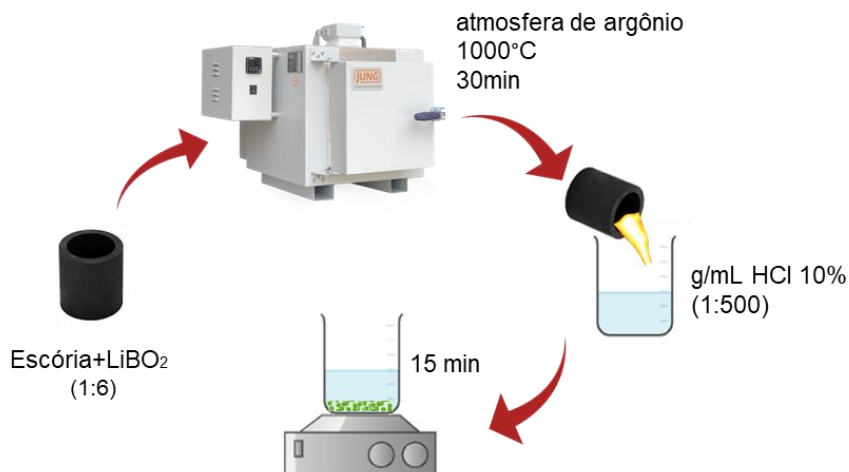


Figura 4-4: Esquema de digestão da escória com sal LiBO₂. Adaptado de Ogwuegbu et al. (2010). Razões 1:6 de g escória / g sal LiBO₂ na fusão e 1:500 de g escória / mL HCl 10% para a solubilização.

A análise química do licor foi realizada via Espectrometria de emissão atômica por indução de plasma (ICP-OES da marca Agilent modelo 710 series) para os elementos Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Nb, Sn, Ta, Th, Ti, U, Y, Zn e Zr. A quantificação de Si da escória inicial foi realizada via Espectrometria de absorção atômica (AAS da marca Shimadzu, modelo AA-7000), utilizando uma combinação de gases Acetileno (C₂H₂) e Óxido Nitroso (N₂O) e leitura no comprimento de onda de 251,75nm.

4.3.5 Análise granulométrica

Para a análise de distribuição granulométrica utilizou-se alíquota de escória sob agitação de 15min em agitador mecânico e um conjunto de peneiras nas malhas 2mm, 1mm, 500 μ m, 250 μ m, 125 μ m, 75 μ m e 38 μ m (10mesh, 18mesh, 35mesh, 60mesh, 120mesh, 200mesh e 400mesh, respectivamente) e, a partir das diferenças de massa das peneiras, antes e depois do peneiramento, quantificou-se as frações retidas nas malhas.

Realizou-se a análise química (fusão com sal metaborato de lítio) de todas as frações obtidas na análise granulométrica, análise denominada granuloquímica, para identificação de possível concentração do Nb e do Ta em alguma das frações através de método de concentração mecânico.

4.3.6 Difratometria de raios-X (DRX)

A difratometria de raios-X foi utilizada para determinação qualitativa das fases presentes na escória; nos resíduos sólidos provenientes da lixiviação ácida da Rota II

com H₂SO₄ 3M e dos precipitados formados na lavagem alcalina; e na refiltração do licor ácido.

O equipamento utilizado foi o modelo Miniflex-300, Marca Rigaku. O aparelho utiliza radiação de cobre K α ($\lambda=1,5418\text{\AA}$) para realizar a varredura com 30kV de potência e 10mA de amperagem. Os parâmetros utilizados para a varredura foram:

- Ângulo de varredura: 20° - 60°
- Passo: 0,02°
- Velocidade de varredura: 1,5°/min

4.3.7 Microscópio Eletrônica de Varredura (MEV) acoplado com Espectrômetro de Energia Dispersiva (EDS)

A análise por Microscópio Eletrônico de Varredura foi empregada para determinação qualitativa da presença de compostos na escória, nos resíduos sólidos das etapas de concentração de metais nas Rotas I e II e precipitados formados na lavagem alcalina e na refiltração do licor ácido.

O equipamento utilizado foi o microscópio Phenon, modelo pró-X.

A análise via MEV da escória sem moagem foi realizada com o material embutido em baquelite. Tal análise com D90<75 μm foi realizada para identificar a liberação dos metais através da etapa de cominuição, neste caso a amostra foi analisada como pó solto depositado sobre fita de carbono. As amostras de resíduo e precipitado também foram analisadas em porta amostra “*stub*” pela deposição do material sobre fita de carbono.

Todos os materiais analisados via MEV foram lavados com álcool etílico P.A. colocados em banho ultrassônico e secos para garantir a remoção de partículas que pudessem se desprender e danificar o equipamento.

4.4 Métodos para extração de Nb e Ta

Foram estudados dois métodos para extração dos metais Nb e Ta contidos na escória de estanho.

As Rotas I e II combinaram técnicas de reação em forno mufla e lixiviação sendo avaliadas as influências da razão reagente/escória, temperatura de calcinação, relação sólido-líquido e tempo de lixiviação.

A hidrometalurgia do Nb e Ta é um processo realizado em várias etapas, tais como a lixiviação, a purificação e a precipitação, geralmente obtendo os óxidos

metálicos puros isso quando a extração é realizada a partir do minério. Sabe-se que a hidrometalurgia é a técnica mais utilizada para obtenção de Nb e Ta a partir da columbita/tantalita, e por isso foi a escolhida para o presente projeto (Shikika et al. 2020).

4.4.1 Rota I: Calcinação em forno mufla na presença de reagente seguido de lixiviação

Nesta etapa do estudo o objetivo foi a remoção de metais através da formação de sais metálicos solúveis de cloreto e sulfeto.

Foram investigados dois reagentes, o CaCl_2 e o H_2SO_4 .

Os ensaios com CaCl_2 e com H_2SO_4 seguiram a mesma metodologia. O fluxograma do processo de calcinação na presença de CaCl_2 ou H_2SO_4 é apresentado na Figura 4-5.

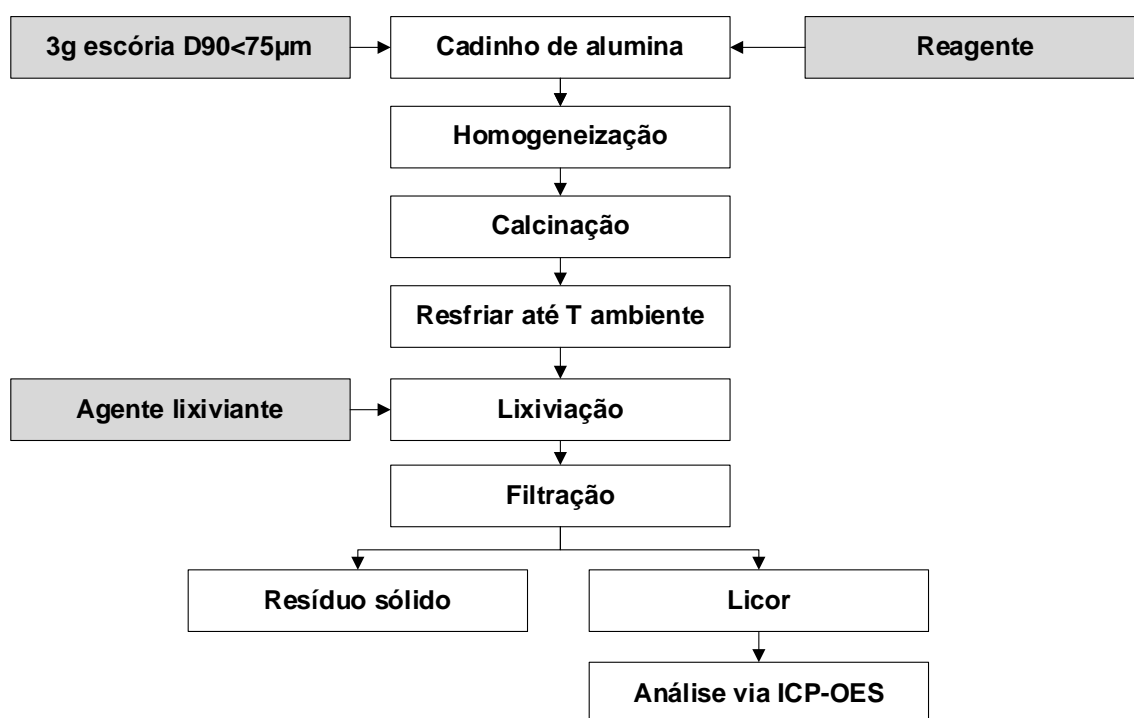


Figura 4-5: Fluxograma de processo de calcinação na presença de reagente, CaCl_2 ou H_2SO_4 seguido de lixiviação.

Os parâmetros estudados na Rota I de calcinação seguida de lixiviação seguem apresentados na Figura 4-6.

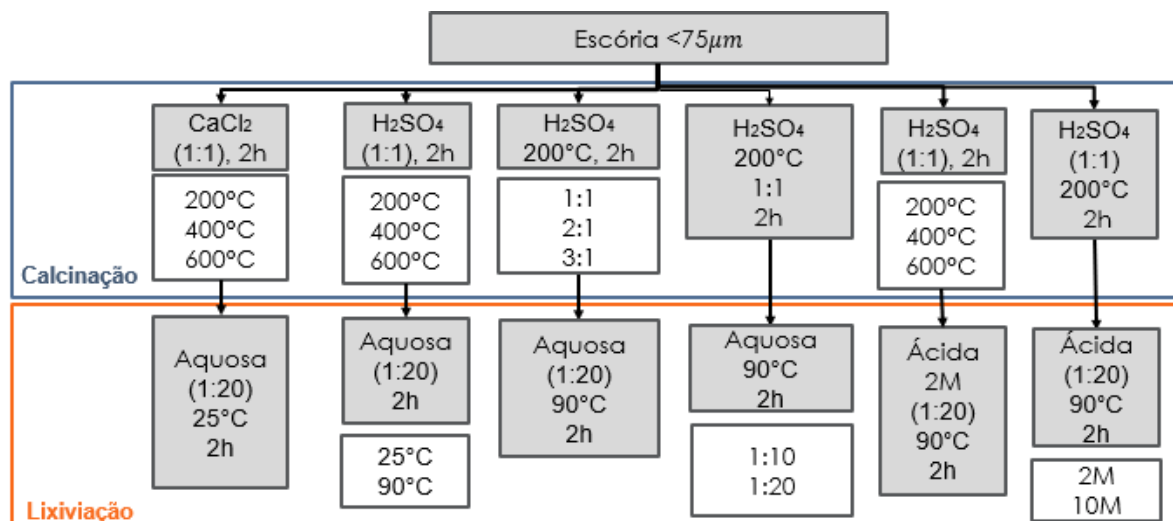


Figura 4-6: Parâmetros estudados na Rota I. Os quadrados em cinza apresentam os parâmetros mantidos constantes durante o ensaio, os brancos apresentam os parâmetros variados. Foram estudadas, na etapa de calcinação (quadrado azul), a variação da temperatura e a razão mássica de kg de H₂SO₄ / kg de escória. Para a etapa de lixiviação (quadrado laranja) foram estudadas a relação S/L na lixiviação aquosa e a concentração do ácido na lixiviação ácida.

4.4.1.1 Calcinação com CaCl₂ e lixiviação aquosa

Segundo Gaballah et al. (1997), do ponto de vista termodinâmico existe uma sequência de facilidade de cloração quando a escória é tratada com Cl a CaO>MnO>FeO>Nb₂O₅>Ta₂O₅>SnO₂>TiO₂<SiO₂≅Al₂O₃. Desta forma, com o intuito de observar este comportamento, foram realizados três ensaios variando-se a temperatura de calcinação na presença do reagente CaCl₂.

Inicialmente, pesou-se um cadinho de alumina e adicionou-se 3g de CaCl₂ e 3g de escória, proporção 1:1 (kg de reagente / kg de escória) e homogeneizou-se a mistura utilizando um bastão de vidro. Então o material foi levado para o forno mufla e mantido no patamar de temperatura de ensaio por 2h. Ao término da calcinação, o material foi resfriado até temperatura ambiente e a massa final do sistema (cadinho mais amostra) foi registrada.

Com uma espátula o material foi retirado do cadinho e colocado em um béquer e 60mL de água ultrapura foram adicionados (relação 1:20 kg escória / L de água). O material foi mantido sob agitação por 2h à temperatura ambiente e em seguida foi filtrado a vácuo. Mediu-se com uma proveta o volume de licor e este foi analisado via ICP-OES. O material sólido foi levado à estufa pelo período de 24h para secagem, armazenamento e utilização no cálculo de balanço de massa. Os parâmetros destes ensaios foram definidos pela equipe de pesquisa.

Os parâmetros estudados foram 200°C, 400°C e 600°C, mantendo-se constante a relação mássica CaCl_2 /escória em 1:1 e tempo de 2h para a etapa de calcinação em forno mufla.

Na etapa de lixiviação aquosa, a relação 1:20 kg de escória / L de água, a temperatura de lixiviação foi de aproximadamente 25°C e o tempo de reação 2h.

A sigla de nomenclatura dos ensaios da Rota I com CaCl_2 segue explicada na Figura 4-7.

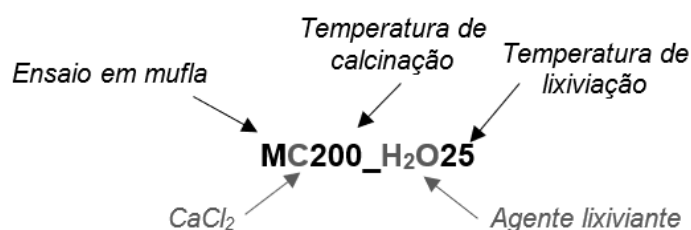


Figura 4-7: Significado da sigla que compõe a nomenclatura dos ensaios da Rota I, etapa de calcinação com CaCl_2 .

Na Tabela 4-1 estão listados os principais parâmetros e as nomenclaturas de cada ensaio de calcinação com CaCl_2 e lixiviação aquosa.

Tabela 4-1: Ensaios e respectivos parâmetros. Ensaios realizados a razão de 1:1 kg de CaCl_2 / kg de escória, tempo de calcinação de 2h, etapa de lixiviação aquosa com relação 1:20 kg de escória / L de solução de agente lixivante, temperatura de 25°C e tempo de lixiviação 2h.

Ensaios	Reagente	Calcinação			Lixiviação			
		kg reagente/ kg escória	T (°C)	Tempo (h)	Agente Lixivante	kg escória / L lixivante	T (°C)	Tempo (h)
MC200_H2O25			200					
MC400_H2O25	CaCl_2	(1:1)	400	2	H_2O	(1:20)	25	2
MC600_H2O25			600					

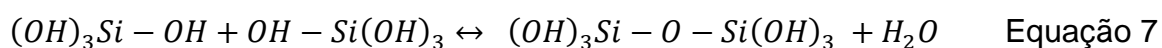
4.4.1.2 Calcinação com H_2SO_4 e lixiviação aquosa

Eudialyte é um grupo mineral rico em silicatos e que contém em sua estrutura elementos muito similares aos encontrados na escória, tais como, Na, Ca, K, Mn, ETR, Fe, Al e Nb (Ma et al., 2018; Balinski et al., 2019). A caracterização da escória se assemelha a da *eudialyte*, em termos de quantificação de Si, Ca e Zr (Davris et al, 2017; Demol et al., 2019).

Davris et al. (2017) demonstrou que é possível remover Zr, Hf e Nb da *eudialyte* utilizando a calcinação na presença de H_2SO_4 a 110°C pelo período de 4h, seguido de lixiviação aquosa em temperatura ambiente. A *eudialyte* é um minério de fácil

solubilização e baixo ponto de fusão (Balinski et al, 2019). A escória por outro lado é de difícil solubilização em ácidos, portanto, optou-se por fazer algumas adaptações para o processo, tais como a temperatura e o tempo de calcinação, e testar este método para a escória.

Foi apontado por Balinski et al. (2019) que o tratamento hidrometalúrgico de materiais contendo sílica, como é o caso da escória, é um desafio devido a formação de sílica ácida ou sílica gel que tende a dificultar o processo, além de formar uma camada sobre as partículas reduzindo a cinética de reação e a extração dos metais que pode dificultar os processos subsequentes, tal como entupimento de poros ou formação de camada que impede os processos de separação dos metais. A formação da sílica gel se dá pelo processo de polimerização apresentado na Equação 7 (Balinski et al., 2019).



A calcinação ácida seguida de lixiviação aquosa é um dos métodos já estudados para evitar a formação de sílica gel (Balinski et al., 2019). Objetiva-se quebrar as moléculas do polímero transformando-o em quartzo. A calcinação com H_2SO_4 é favorável quando comparada a lixiviação direta, pois demanda menor quantidade de reagente e reduz a dissolução do Si em razão da temperatura de trabalho e menor quantidade de água, evitando a formação de sílica gel $Si(OH)_4$ (aq) (Ma et al., 2018; Demol et al., 2019).

A calcinação com H_2SO_4 é uma técnica largamente utilizada, especialmente em indústrias na China e Austrália, para obtenção de terras raras (Demol et al., 2019). Basicamente, essa técnica permite a formação de sulfatos solúveis em solução aquosa (Ma et al. 2018; Demol et al., 2019). Pela sulfatação da escória de Sn acredita-se que serão formados $CaSO_4$, $FeSO_4$, Na_2SO_4 , $Nb_2O_3(SO_4)_2$, $Zr(SO_4)_2$ e $Si(OH)_4$.

Durante o processo de lixiviação (Ma et al. ,2018) apontou-se que o aumento da relação S/L é favorável a remoção do Zr, utilizando a relação 3:1 (mL/g) para o resíduo de *eudialyte*, sendo que o tempo e a temperatura de lixiviação não são parâmetros que interferem na lixiviação do Zr e Nb (Ma et al., 2018). Entretanto, não se sabe o comportamento para a escória e por isso optou-se por testar duas temperaturas de lixiviação 25°C e 90°C.

Foi indicada completa solubilização de ETR e Th pela calcinação da *eudialyte* a 200°C (Demol et al., 2019). Foi apresentado que a 330°C, o H₂SO₄ passa ao estado gasoso e que acima de 350°C ele se dissocia em SO_{3(g)} e H₂O_(g) aumentando a perda de ácido para a fase gasosa. Baixas temperaturas de calcinação somente são empregadas se desejar que impurezas sejam arrastadas para o licor. No caso da concentração de Nb e Ta na fase sólida deseja-se a maior remoção de impureza possível, sendo assim, vantajoso o uso de temperatura de calcinação <500°C (Demol et al., 2019).

Assim, neste estudo a sulfatação da escória por meio de calcinação na presença de H₂SO₄ foi usada para concentração do Nb e Ta na fase sólida, a partir da remoção dos metais que tendem a formar sulfatos solúveis, principalmente o radionuclídeo Th e o Zr. Os parâmetros foram escolhidos com base no estudo feito por Prasetyo et al. (2020), Ma et al. (2018) e Demol et al., (2019), como fonte de sulfato o H₂SO₄.

Desta forma, em um cadinho de alumina foram pesados 3g de escória de D90<75µm e adicionou-se uma massa de H₂SO₄, o material foi homogeneizado, levado a mufla à temperatura ambiente e iniciou-se a rampa de aquecimento (Demol et al., 2019). Após o tempo de reação, o cadinho com a amostra foi resfriado até temperatura ambiente e a massa final foi registrada. O material reagido foi então retirado do cadinho com a ajuda de uma espátula, desagregado e submetido à lixiviação aquosa na temperatura T (25°C ou 90°C) (Ma et al., 2018; Demol et al., 2019).

Nos três ensaios com lixiviação a 25°C, foi variada a temperatura de calcinação de 200°C, 400°C e 600°C, mantendo-se a relação de 1:1 kg de H₂SO₄/ kg escória e o tempo de calcinação de 2h, na lixiviação manteve-se a relação S/L em 1:20. O tempo de lixiviação foi de 2h. As nomenclaturas dos três ensaios realizados nestas condições seguem explicadas na Figura 4-8.

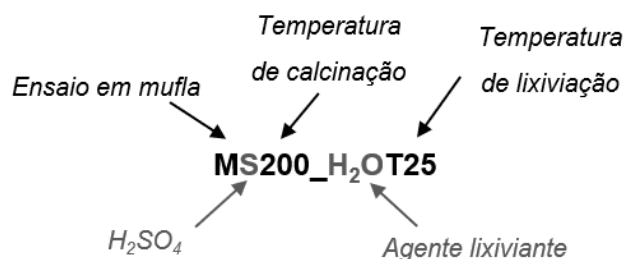


Figura 4-8: Explicação da nomenclatura dos ensaios de calcinação com H_2SO_4 seguido de lixiviação aquosa a $25^\circ C$.

Nomenclaturas e respectivos parâmetros para cada ensaio de calcinação com H_2SO_4 e lixiviação aquosa seguem apresentados na Tabela 4-2.

Tabela 4-2: Explicação da nomenclatura dos ensaios de calcinação com H_2SO_4 seguido de lixiviação aquosa a $25^\circ C$.

Ensaio	Calcinação				Lixiviação			
	Reagente	kg reagente/ kg escória	T ($^\circ C$)	Tempo (h)	Agente lixivante	kg escória L lixivante	T ($^\circ C$)	Tempo (h)
MS200_H2OT25			200					
MS400_H2OT25	H_2SO_4	(1:1)	400	2	H_2O	(1:20)	25	2
MS600_H2OT25			600					

Foram feitos seis ensaios com temperatura de lixiviação a $90^\circ C$ e tempo de lixiviação de 2h. A temperatura variou, na etapa de calcinação, de $200^\circ C$, $400^\circ C$ e $600^\circ C$, fixando-se a relação mássica H_2SO_4 /escória (1:1) na calcinação, tempo de calcinação em 2h e a relação 1:20 de kg escória / L agente lixivante. A partir desses testes, fixou-se a temperatura de calcinação em $200^\circ C$ e estudou-se a influência da razão kg de H_2SO_4 / kg de escória (2:1 e 3:1) e da relação kg de escória / L de agente lixivante (1:10).

A Figura 4-9 traz a explicação da nomenclatura dos ensaios de calcinação com H_2SO_4 seguida de lixiviação aquosa a $90^\circ C$.

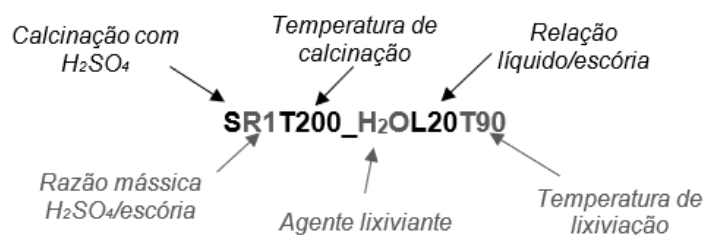


Figura 4-9: Explicação da nomenclatura dos ensaios de calcinação com H_2SO_4 e lixiviação aquosa a $90^\circ C$.

A Tabela 4-3 apresenta a nomenclatura dos sete ensaios de lixiviação aquosa a $90^\circ C$ e seus respectivos parâmetros.

Tabela 4-3: Nomenclatura de ensaio de calcinação com H_2SO_4 seguido de lixiviação aquosa a $90^\circ C$.

Ensaio	Calcinação					Lixiviação		
	Reagente	kg reagente/ kg escória	T ($^\circ C$)	Tempo (h)	Agente Lixiviante	kg escória / L lixiviante	T ($^\circ C$)	tempo (h)
SR1T200_H2OL20T90			200					
SR1T400_H2OL20T90		(1:1)	400					
SR1T600_H2OL20T90	H_2SO_4		600	2	H_2O	(1:20)	90	2
SR2T200_H2OL20T90		(2:1)						
SR3T200_H2OL20T90		(3:1)	200					
SR1T200_H2OL10T90		(1:1)						

Nos ensaios com temperatura de lixiviação de $90^\circ C$ usou-se o aparato de lixiviação apresentado na Figura 4-10. A estrutura é composta de chapa aquecedora, agitador magnético, banho termostático, condensador de refluxo, termômetro de mercúrio, balão de fundo chato de três bocas e rolhas.

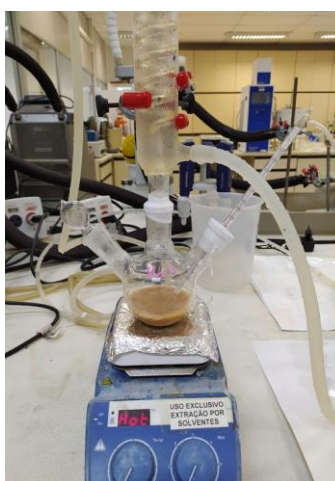


Figura 4-10: Aparato para processo de lixiviação da escória a $90^\circ C$, o sistema foi utilizado para a lixiviação nas Rota I e II.

Foram mantidos constantes o tempo de calcinação igual a 2h, e o tempo de lixiviação aquosa também igual a 2h.

4.4.1.3 Calcinação com H₂SO₄ e lixiviação ácida

Os primeiros parâmetros deste ensaio foram escolhidos a partir dos melhores resultados do processo de calcinação da escória com H₂SO₄ e lixiviação aquosa a 90°C.

Da literatura, sabe-se que a calcinação com KHSO₄ (bissulfato de potássio) razão 5:1, a 400°C e lixiviação com H₂SO₄ 2M e densidade de polpa de 15mL/g pode atingir 80% de extração de Th (Prasetyo et al., 2020), e 35% de Nb contido no minério pode ser extraído quando lixiviado a 100°C a uma concentração de H₂SO₄ 10M, sendo que a redução da concentração do agente lixiviante pode diminuir a extração do Nb (Yang et al., 2014).

Visando a concentração da fase sólida em Nb e a descontaminação do material pela remoção do Th e outras impurezas como Al e Fe, realizou-se novo ensaio de calcinação com H₂SO₄ e lixiviação com H₂SO₄ 2M. A etapa de lixiviação utilizou o aparato descrito na Figura 4-10.

Em um cadinho de alumina foram colocados 3g de escória D90<75 μ m e o H₂SO₄ na proporção 1:1 (kg H₂SO₄ / kg de escória). A mistura foi calcinada pelo período de 3h, a temperatura de calcinação foi variada em 200°C, 400°C e 600°C. decorrido o tempo de calcinação o material foi mantido na mufla até atingir 200°C e, então, colocados em dessecador até atingir temperatura ambiente. Após o resfriamento, o material foi desagregado e lixiviado em H₂SO₄ 2M (Prasetyo et al., 2020) por 2 h, em temperatura de 90°C, razão 1:20 kg de escória / L de H₂SO₄ 2M.

Sabendo-se que o aumento da concentração de agente lixiviante é um fator que corrobora para o aumento de extração do metal (Nb), optou-se por aumentar a concentração de agente lixiviante para 10M, fixando os parâmetros de calcinação em 200°C, 1:1 e 3h e da lixiviação em 1:20, 90°C e 2h.

A Figura 4-11 traz a descrição da sigla utilizada na nomenclatura dos ensaios de calcinação com H₂SO₄ seguida de lixiviação ácida.

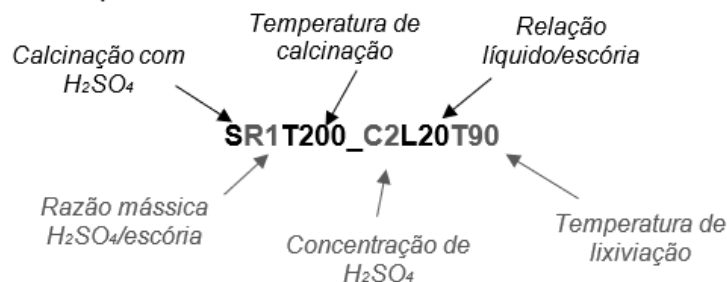


Figura 4-11: Explicação da sigla utilizada na nomenclatura dos ensaios de calcinação com H_2SO_4 seguida de lixiviação ácida.

Nesta etapa do projeto foram realizados 4 ensaios. Os parâmetros variados e suas respectivas nomenclaturas estão listados na Tabela 4-4.

Tabela 4-4: Nomenclatura dos ensaios de calcinação com H_2SO_4 seguida de lixiviação com H_2SO_4 .

Ensaio	Calcinação				Lixiviação		
	Reagente	kg reagente/ kg escória	T (°C)	Tempo (h)	Agente lixivante	kg escória / L lixivante	T (°C)
SR1T200_C2L20T90			200				
SR1T400_C2L20T90	H_2SO_4	(1:1)	400	3	H_2SO_4 2M	(1:20)	90
SR1T600_C2L20T90			600				
SR1T200_C10L20T90			200		H_2SO_4 10M		

Após decorrido o tempo de lixiviação, realizou-se filtração a vácuo com o material ainda quente, aproximadamente a 70°C. Para os ensaios com H_2SO_4 10M utilizou-se filtro de fibra de vidro de 0,7 μ m. Utilizou-se uma proveta para registrar o volume de licor e este foi armazenado para análise. A torta foi lavada com água deionizada para diminuir o ácido remanescente, seca em estufa por 24h e o resíduo sólido foi pesado para quantificação da massa lixiviada.

O resíduo gerado na melhor condição foi analisado via MEV e DRX.

4.4.2 Rota II: Fusão alcalina seguida de lavagem e lixiviação ácida

Na literatura são relatados diversos ácidos para a extração de Nb e Ta de suas fontes primária e secundária (Shikika et al., 2020, El-Hussaine & Mahdy, 2002, Balinski et al., 2019, Chen et al., 2020; Theron et al., 2021). Portanto, antes mesmo de realizar o pré-tratamento de calcinação alcalina, a escória de estanho foi lixiviada com três ácidos diferentes para compreender como seria o comportamento de

lixiviação dos elementos ali contidos. Para saber qual carregaria para o licor a maior proporção de impurezas, foi realizado então o estudo preliminar dos ácidos.

4.4.2.1 Estudo preliminar

Estudos que tratam da recuperação de Nb e Ta da escória apresentam que os métodos mais comuns de concentração deles são promovidos pelas remoções de impurezas da fase sólida. Desta maneira, durante o estudo do processo de lixiviação neste trabalho, também acompanhou-se a lixiviação de outros metais contidos, sendo eles o Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, Si, Th, Ti, U, Y, Zn e Zr, o que permitiu identificar as impurezas presentes no licor e a partir de então escolher o melhor método de purificação e obtenção dos produtos de Nb e Ta.

A escória é composta de 17 elementos e cada um deles apresenta um comportamento distinto perante a diferentes ácidos, por exemplo, o Sn lixiviara facilmente em HCl, entretanto, o Th é mais extraído por H₂SO₄, assim como sua resposta de lixiviação pode mudar quando na presença de outros componentes, principalmente devido a competição entre metais e ganga. Assim, foram escolhidos três ácidos para os testes preliminares, o ácido sulfúrico (H₂SO₄), ácido fosfórico (H₃PO₄) e o clorídrico (HCl), para identificar qual poderia promover maior remoção das impurezas e qual seria a resposta de extração de Nb e de Ta da escória.

A escolha dos ácidos foi feita com base no estudo de Theron et al. (2021), no qual a digestão em micro-ondas demonstrou que H₂SO₄ é o ácido que apresenta maior dissolução do Ta₂O₅ (10%), sendo o H₃PO₄ (8%) o segundo que melhor remove este metal, também foi apresentado que a dissolução do Nb₂O₅ foi praticamente completa pela digestão em micro-ondas utilizando H₂SO₄. O HCl surgiu como terceira alternativa uma vez que foi utilizado como agente para remoção de impurezas da escória nas etapas de pré-tratamento (Odo et al, 2014, Permana et al., 2018; Akli et al., 2019).

Outro ponto de partida foi a lixiviação direta da *eudialyte*, apresentada por Balinski et al. (2019) esta foi realizada com H₂SO₄ 1 mol/L, agitação de 300rpm, 20°C, densidade de polpa 25kg/m³ (40L/kg), nesta condição 80% de extração de Nb foi atingida após 100min e aproximadamente 60% de Zr. Ficou demonstrado que a máxima extração de terras raras é atingida próximo a 90°C e como seu comportamento foi similar ao do Nb optou-se por realizar a lixiviação da escória a esta temperatura (Balinski et al., 2019).

Sabe-se que a maior adição de ácido diminui a concentração de Si e aumenta a filtrabilidade da torta (Balinski et al., 2019) devido à menor formação de sílica gel e, por isso, optou-se por iniciar os testes de lixiviação por uma relação S/L de 1:50 (kg de escória / L de agente lixiviante).

As condições utilizadas nos três ensaios de lixiviação direta foram: concentração de ácido 3M, temperatura 90°C, 3h de reação e razão S/L 1:50 (kg de escória / L de ácido) e foram mantidos sob agitação constante em um sistema de lixiviação igual ao apresentado na Figura 4-10. As condições foram adaptadas dos métodos utilizados por El- Hussaine & Mahdy (2002), Balinski et al. (2019), Chen et al. (2020); Theron et al. (2021).

Após decorrido o tempo de lixiviação as amostras foram filtradas a vácuo, com papel de filtro qualitativo de 2micras, e os licores encaminhados para análise no ICP-OES.

4.4.2.2 Fusão alcalina seguida de lixiviação ácida

Segundo a literatura, o método mais eficaz para se evitar a formação de sílica gel e aumentar o rendimento de extração dos metais é a combinação de métodos alcalinos e ácidos. O método em forno é melhor que a lixiviação alcalina direta (Subramanian & Suri, 1998) devido a temperatura de trabalho e a menor quantidade de água que desfavorecem a formação do polímero de cadeia longa.

O processo de fusão com NaOH é conhecido por decompor silicatos minerais (Hu & Qi, 2014), assim pretendeu-se atacar a matriz da escória, liberando os metais contidos, aumentando a probabilidade de lixiviação quando comparados com o processo de lixiviação ácida direta, ou seja, sem tratamento prévio apresentado nos estudos preliminares, sessão 4.4.2.1.

No estudo de Subramanian & Suri (1998) foram utilizados como parâmetros para a etapa de fusão alcalina, 650°C e 4h de reação, seguida de lixiviação aquosa a 60°C por 1h.

Em contrapartida nos processos de lixiviação de Nb e de Ta por lixiviação ácida com HF, a temperatura empregada foi de 80°C a 100°C (Shikika et al., 2020), e com H₂SO₄ normalmente são executados a temperaturas acima de 200°C ou sob pressão (Yang et al., 2014).

Neste estudo, a escória, utilizada no processo, possuía uma granulometria de $D_{90} < 75 \mu m$. A Rota II consistiu em basicamente 3 etapas de pré-tratamento, remoção de impurezas e solubilização dos metais de interesse:

1 – A primeira foi a fusão alcalina com NaOH. Inicialmente, em um cadinho de alumina foram colocados a escória e o NaOH em pastilhas, o material foi homogeneizado com um bastão de vidro, pesado e levado à mufla. Após o tempo de reação o material foi resfriado e enviado para a etapa de lavagem.

2 – Na segunda o resíduo foi desagregado e colocado para lavagem em água deionizada sob agitação e temperatura de aproximadamente $60^{\circ}C$ para remoção de produtos solúveis, já promovendo uma primeira remoção de impurezas da escória. O material foi, então, filtrado e seco em estufa a $100^{\circ}C$ por 24h.

3 – Por último, o resíduo sólido seco foi lixiviado com solução de H_2SO_4 a $90^{\circ}C$. O resíduo sólido ácido foi lavado e seco para quantificação da massa lixiviada e o licor foi enviado para quantificação química via ICP-OES.

Como complemento da Rota II, o resíduo do ensaio de melhor extração de Nb passou por um processo alcalino para solubilização do Ta remanescente, no qual o licor também foi analisado via ICP-OES e a massa de sólido foi registrada. O fluxograma do processo da Rota II é apresentado na Figura 4-12.

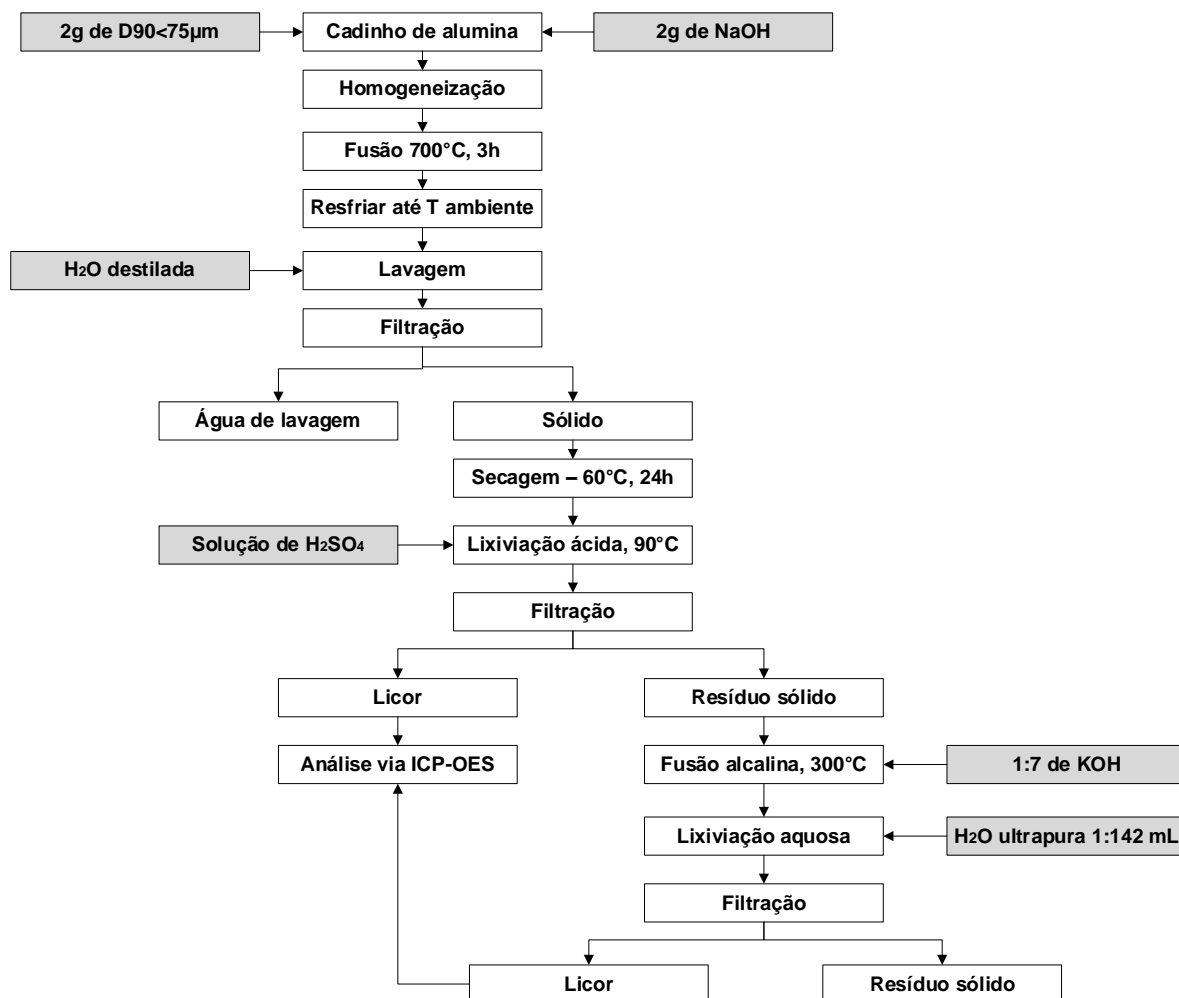


Figura 4-12: Fluxograma de processo da Rota II, composta pela fusão alcalina, lavagem, lixiviação ácida e estudo exploratório de fusão com KOH.

O diagrama esquemático da Rota II: lixiviação alcalina (quadro azul), lavagem (quadro verde) e lixiviação ácida (quadro laranja) para extração de Nb e Ta, segue apresentado na Figura 4-13.

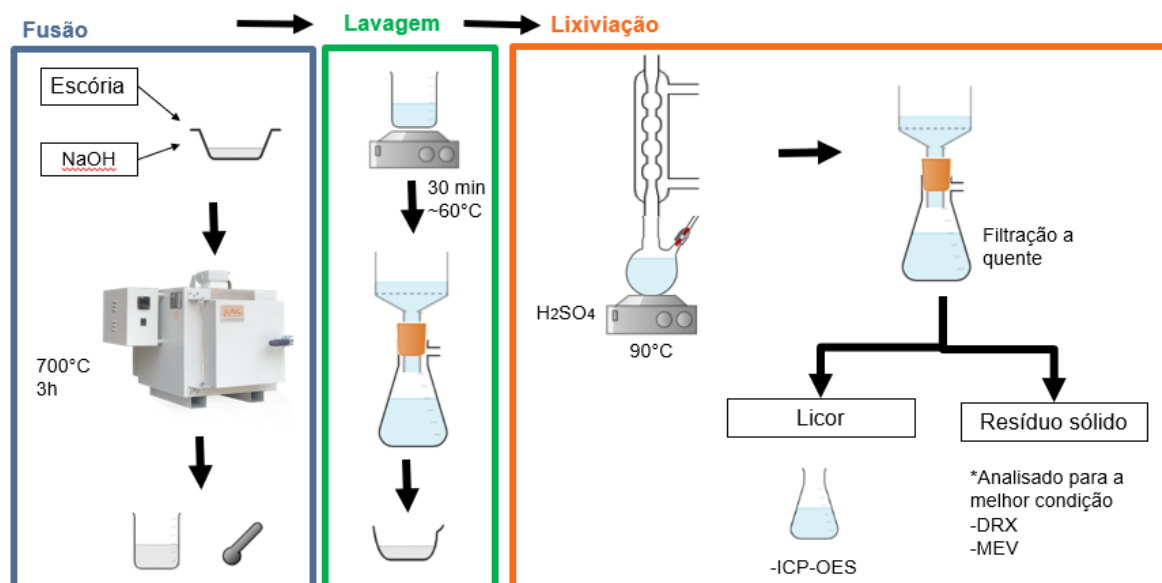


Figura 4-13: Rota II, fusão alcalina seguida de lavagem e lixiviação ácida. O material alcalino lavado e seco foi o material de entrada da etapa de lixiviação ácida. Para a lixiviação ácida foram variadas as concentrações do agente lixiviante, a relação S/L e o tempo, mantendo-se fixa a temperatura de lixiviação em 90°C.

Com a Rota II objetivou-se a recuperação de Nb e Ta no licor de lixiviação. A etapa alcalina com NaOH foi utilizada para ataque da matriz da escória, visando promover uma maior exposição das partículas contendo o Nb e o Ta, aumentando assim, sua recuperação.

Para a etapa de fusão alcalina fixou-se a temperatura e o tempo, em 700°C e 3h (adaptado de Subramanian & Suri, 1998), variando a razão mássica NaOH/escória. Para a etapa de lixiviação ácida, manteve-se a temperatura em 90°C fixa, variando a concentração do agente lixiviante, a relação S/L e o tempo de reação (Adaptado de Shikika et al., 2020; Yang et al., 2014). Para efeito de comparação foi estudada a lixiviação da escória sem a realização da fusão alcalina, ou seja, por lixiviação direta, uma vez que é apresentado que a extração de Nb e de Ta pode ser feita através de métodos de lixiviação direta, objetivando concentrar Nb e Ta no licor de lixiviação.

É importante ressaltar que o estudo da relação S/L e do tempo de extração foi realizado com duas concentrações de agente lixiviante, de 3M e de 10M, sendo possível observar a influência da quantidade de ácido no meio em relação a extração dos metais e na filtrabilidade do licor lixiviado.

A Figura 4-14 apresenta os parâmetros de variação utilizados durante os ensaios da Rota II.

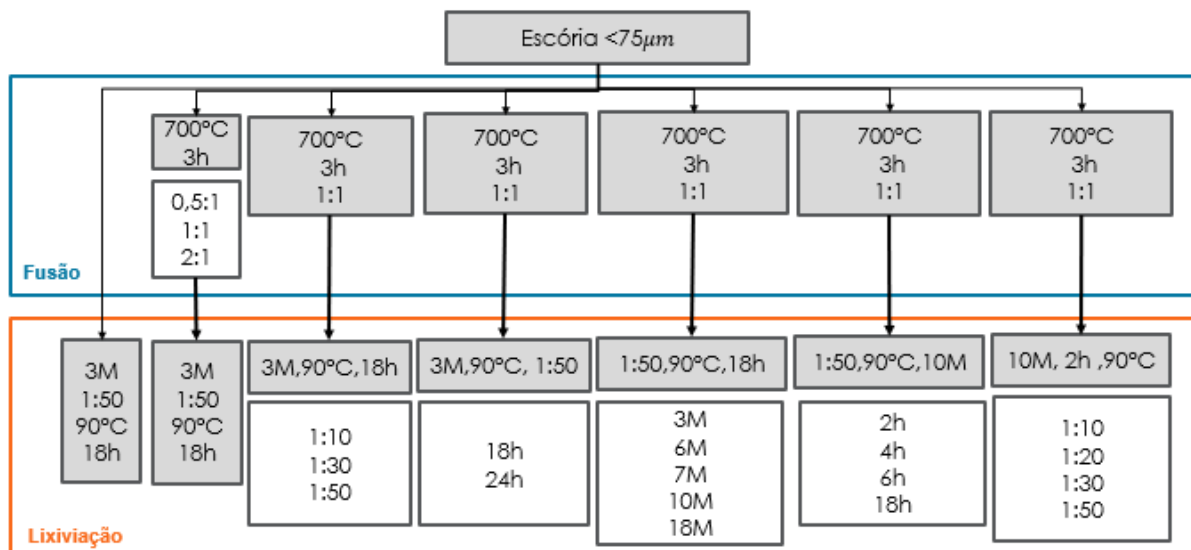


Figura 4-14: Os retângulos cinzas apresentam os parâmetros mantidos constantes durante os ensaios para estudo da Rota II e nos retângulos brancos são apresentados os parâmetros que sofreram variação. Durante a etapa de fusão alcalina (retângulo azul) foram variados a razão kg de NaOH / kg de escória. A etapa de lavagem foi mantida constante em relação S/L em 1:50, tempo de agitação 30min e temperatura de lavagem de aproximadamente 60°C. Na etapa de lixiviação ácida foram variados a relação S/L, o tempo e a concentração de agente lixiviante.

A Figura 4-15 apresenta a descrição da sigla utilizada na nomenclatura dos 17 ensaios da Rota II de fusão alcalina, seguido de lavagem e lixiviação ácida.

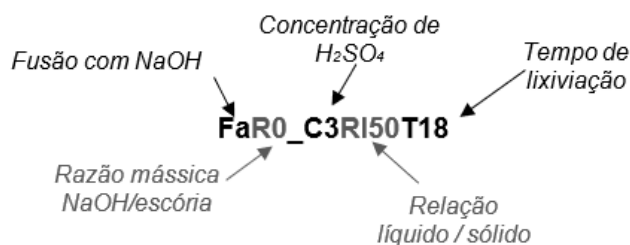


Figura 4-15: Descrição da sigla utilizada na nomenclatura dos ensaios da Rota II.

As nomenclaturas dos ensaios desta rota e seus respectivos parâmetros estão listados na Tabela 4-5.

Tabela 4-5: Nomenclatura de ensaios de fusão alcalina seguido de lixiviação ácida.

Ensaio	Fusão alcalina			Lixiviação			
	kg NaOH/ kg escória	T (°C)	tempo (h)	Agente Lixivante H ₂ SO ₄	kg escória / L lixivante	T (°C)	tempo (h)
FaR0_C3RI50T18	-	-	-				
FaR0,5_C3RI50T18	(0,5:1)				(1:50)		
FaR1_C3RI50T18	(1:1)			3M			
FaR2_C3RI50T18	(2:1)						
FaR1_C3RI10T18					(1:10)		
FaR1_C3RI30T18					(1:30)		18h
FaR1_C6RI50T18				6M			
FaR1_C7RI50T18				7M			
FaR1_C10RI50T18		700°C	3h	10M		90°C	
FaR1_C18RI50T18				18M			
FaR1_C3RI50T24	(1:1)			3M	(1:50)		24h
FaR1_C10RI50T2							2h
FaR1_C10RI50T4							4h
FaR1_C10RI50T6							6h
FaR1_C10RI10T2				10M	(1:10)		
FaR1_C10RI20T2					(1:20)		2h
FaR1_C10RI30T2					(1:30)		

○ Fusão alcalina

Em um cadinho de alumina foram colocados 2g de escória de estanho D90<75 μ m e 2g NaOH em pastilha, e promoveu-se a homogeneização com um bastão de vidro. A massa total do sistema cadinho mais amostra foi pesada para controle da variação de massa durante o processo de fusão. A amostra foi levada ao forno mufla à temperatura ambiente e iniciou-se a rampa de aquecimento, com uma taxa de 10°/min. A fusão foi mantida por 3h no patamar de 700°C. Ao término da reação, a amostra foi mantida dentro da mufla até a temperatura atingir 200°C e depois foi colocada no dessecador. O sistema (cadinho mais amostra) foi pesado e a massa final registrada.

○ Lavagem

O resíduo alcalino após resfriamento foi retirado do cadinho com o auxílio de uma espátula, desagregado e submetido à lavagem. O sólido foi colocado em um béquer com 100 mL de água deionizada (relação 1:50 kg de escória / L de H₂O) e mantida sob agitação a aproximadamente 60°C, pelo período de 30 min. Em seguida,

o material foi filtrado a vácuo e lavado abundantemente com água para remover o hidróxido residual, uma vez que a presença do hidróxido pode desfavorecer a lixiviação ácida por conta do processo de neutralização ácido-base e, então, foi seco em estufa por 24h. A massa de sólido antes e depois da lavagem foi registrada para verificar a quantidade de material solubilizado na lavagem.

○ **Lixiviação ácida**

O resíduo sólido da fusão alcalina após a lavagem foi o material de entrada para a lixiviação ácida.

A solução de H_2SO_4 foi adicionada ao sistema de lixiviação apresentada na Figura 4-10. Quando o sistema atingiu $90^\circ C$, o resíduo lavado foi adicionado e este foi registrado como o tempo zero da lixiviação. O material foi mantido sob agitação, utilizando-se chapa aquecedora e agitador magnético. Após decorrido o tempo de reação notou-se a necessidade de realizar a filtração ainda a quente para evitar que o sulfato de cálcio ($CaSO_4$) precipitasse, prejudicando a filtrabilidade do material bem como a remoção do cálcio do sólido remanescente.

As filtrações a vácuo utilizaram papel de filtro de 2micras, com exceção dos ensaios com H_2SO_4 10M e 18M nos quais foram utilizados filtro analítico AP40 em microfibra de vidro, isento de resina, de retenção média $0,7\mu m$.

Por fim, o licor filtrado foi mantido em repouso por 24h para precipitação do sulfato de cálcio e, então, filtrado para análise elementar via ICP-OES para quantificar o Nb e Ta solubilizados.

Os parâmetros variados nesta etapa foram, razão S/L (L solução ácida / kg escória que entra na fusão alcalina), a concentração de agente lixiviante e tempo de reação.

Em relação a temperatura de lixiviação, segundo Yang et al. (2014), o aumento da temperatura de $100^\circ C$ para $200^\circ C$ pode aumentar a extração de Nb de 34% para 98%, se lixiviado por 2h, o que foi justificado pelas mudanças nas constantes cinéticas. Entretanto como este estudo foi realizado a pressão atmosférica, trabalhar a temperaturas acima de $90^\circ C$ - $100^\circ C$, tornou-se um ponto limitante. Assim, a fim de buscar máxima extração de Nb optou-se por aumentar o tempo de reação inicialmente para 18h, o que também favoreceu a aglomeração do precipitado de $CaSO_4$.

O resíduo sólido da condição que promoveu maior extração de Nb pela lixiviação com H_2SO_4 3M foi analisado via EDXRF e MEV para verificação da composição residual.

O ensaio de maior extração de Nb com H_2SO_4 10M teve a torta digerida e analisada para construção do balanço de massa, e o resíduo final foi submetido ao processo de fusão alcalina com KOH para extração de Nb e de Ta remanescentes. O licor de lixiviação do H_2SO_4 10M foi submetido ao processo de resina de troca iônica para uma primeira avaliação da purificação de Nb, a partir desta técnica ainda nova para este material.

4.4.3 Extração do tântalo

Mesmo o Ta apresentando características químicas parecidas com as do Nb, sua resposta a lixiviação se apresentou menor ou nenhuma quando a solução de H_2SO_4 de concentração maior que 3M foi utilizada como agente lixiviante.

Por isso, buscou-se uma alternativa para a recuperação do Ta ainda contido no resíduo sólido da lixiviação ácida.

Segundo Zhou et al. (2005b) é possível remover praticamente todo o Ta contido em um material com concentração de 27,3%-30,1% de Nb_2O_5 e de 27,2%-30,2% de Ta_2O_5 por meio da lixiviação com KOH. A fusão do Ta_2O_5 com KOH, seguido de solubilização aquosa realizada por Theron et al. (2011), promoveu recuperação de 68% do Ta_2O_5 , pela adaptação das duas rotas chegou-se a condição estudada.

Como a Rota II promoveu a concentração do Ta na fase sólida, optou-se por realizar uma fusão alcalina da torta ácida com KOH a 300°C seguida de lixiviação aquosa a temperatura ambiente. Optou-se por utilizar a temperatura de aproximadamente 300°C , pois no estudo de Zhou et al. (2005b) observou-se extração de 95,6% do Ta. Além disso, em temperaturas acima de 340°C foi indicado que os metais podem começar a precipitar na forma $6K(\text{Ta}, \text{Nb})\text{O}_3$ (Zhou et al., 2005b).

Em um cadinho de inox foram adicionados 7g de KOH para cada grama de torta de lixiviação (razão 7:1). O KOH utilizado estava na forma de lentilhas e possuía concentração 84% em massa. Como desejava-se manter a mistura sob agitação, optou-se por utilizar uma chapa aquecedora e agitação magnética. O KOH foi aquecido na chapa e logo que a temperatura atingiu aproximadamente 300°C , a torta foi adicionada. A mistura foi mantida sob agitação pelo período de 1h. Após o tempo de reação o material fundido foi vertido em água ultra pura em temperatura ambiente

(Zhou et al., 2005b), no caso deste ensaio foram utilizados 142 mL (aproximadamente) a cada grama de resíduo que reage com KOH. O material foi agitado por alguns minutos, até homogeneidade da solução, e então filtrado e enviado para análise no ICP-OES.

Em relação ao tempo de lixiviação, Zhou et al. (2005b) demonstrou que o aumento do tempo de lixiviação aumenta a extração de Nb e de Ta e diminui a lixiviação das impurezas, tais como Al e Si o que se espera que ocorra com a escória. A Figura 4-16 traz um esquema do processo de fusão com KOH.

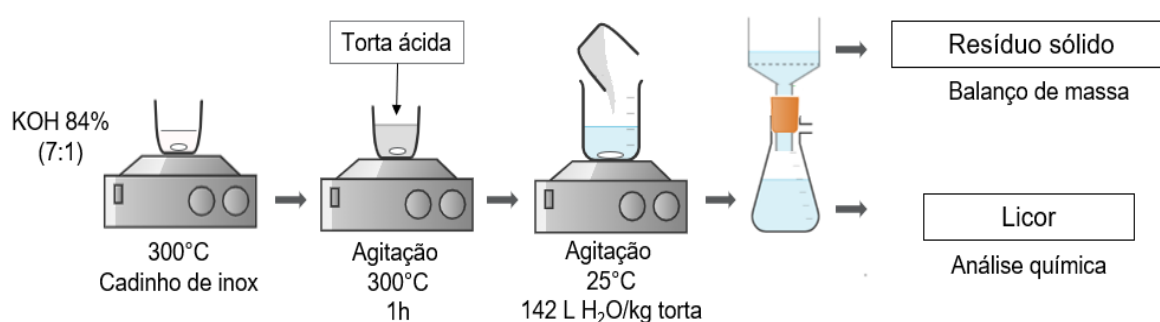


Figura 4-16: Desenho esquemático do processo de fusão alcalina por KOH, metodologia adaptada de Zhou et al. (2005b), foram utilizados: temperatura de fusão de aproximadamente 300°C, relação 7:1 kg de KOH/kg de resíduo, relação 142 L H₂O/kg de torta.

4.4.4 Resina de troca iônica

Foram realizados ensaios exploratórios para compreender a interação do licor ácido de lixiviação (H₂SO₄ 10M) com duas resinas de troca iônica. As duas resinas testadas foram a Splite LSC_S1 e a Splite LSC_S2.

Esses ensaios em batelada buscaram entender a viabilidade de utilização de resinas de troca iônica para tratar soluções ácidas de baixo pH (próximo a -2) que contenham Nb na ordem de grandeza de ppm.

O método mais comumente utilizado para purificação de licores contendo Nb e Ta é a extração por solvente (Turgis et al., 2018; Deblonde et al, 2019) que, normalmente, utiliza a solução na ordem de grandeza de g/L. Pouco se sabe sobre a utilização de resina de troca iônica para purificação de licores contendo Nb e Ta, sendo necessário um estudo mais completo e aprofundado para sua real aplicação em processos produtivos, entretanto, este estudo pretendeu observar sua viabilidade e o comportamento das espécies presentes no licor em relação às duas resinas disponíveis.

A etapa de lavagem e os ensaios em batelada foram realizados com base na metodologia apresentada por Vinco et al. (2022).

Foram realizadas duas lavagens da resina, a primeira com HCl 4M e a segunda com NaOH 4M. Essas lavagens são necessárias para carregar os sítios ativos da resina com cargas OH^- ou H^+ , bem como promover a remoção de resíduos que porventura foram carregados do processo produtivo das resinas.

Após a lavagem, a resina foi filtrada e lavada para remoção do hidróxido e levada para secagem a 100°C durante 24h (Vinco et al., 2022).

Então, foram pesados 2g de resina em Erlenmeyer e adicionou-se 20mL de licor ácido de lixiviação (melhor condição de extração de Nb). O sistema foi mantido sob agitação em agitador orbital (*shaker*) a 25°C , durante 2h e rotação de 200rpm (Vinco et al., 2022). Após decorrido o período, o licor foi filtrado para obtenção da solução remanescente. O licor remanescente foi enviado para análise em ICP-OES e a resina foi lavada.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização física e química

5.1.1 Fluorescência de raios-X (EDXRF)

Os elementos identificados na escória foram Al, Ca, Fe, Hf, K, Mg, Mn, Nb, Si, Sn, Ta, Th, Ti, U, Y, Zn e Zr.

A análise semiquantitativa realizada no *software*, indicou que os elementos de maior ordem de grandeza na escória são 21% de Zr, 17% de Ca, 8% de Nb, 7% de Fe, 5% de Si e 5% de Sn. A partir destes valores foram calculadas as diluições necessárias para realização das análises químicas.

5.1.2 Análise química – Digestão com sal metaborato de lítio (ICP-OES e AAS)

A mistura de sal com amostra de escória fundida vertida no ácido clorídrico resultou em cristais de coloração verde claro que precipitaram na solução, devido ao rápido resfriamento, como é apresentado na Figura 5-1.

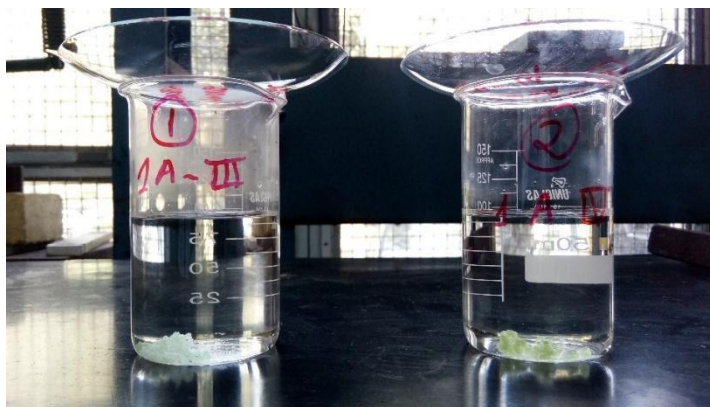


Figura 5-1: Digestão da escória utilizando o método do sal metaborato de lítio e solubilização de HCl 10%, fusão a 1000°C por 30min e solubilização em temperatura ambiente, sob agitação por 15 min.

A caracterização elementar via ICP-OES e AAS é apresentada na Figura 5-2. A escória possui alta concentração de Zr, Si e Ca. Nesta etapa do processo foram caracterizados 17 elementos, tais como, Nb, Ta, Th e U, que correspondem a 3,7%, 0,5%, 1,7% e 0,4%, respectivamente. Valores são próximos aos obtidos nos estudos

de Permana et al., 2016, Permana et al., 2018; Akli et al., 2019, entretanto, destaca-se a quantidade de Si, Ca e Zr que são maiores na escória estudada neste trabalho.

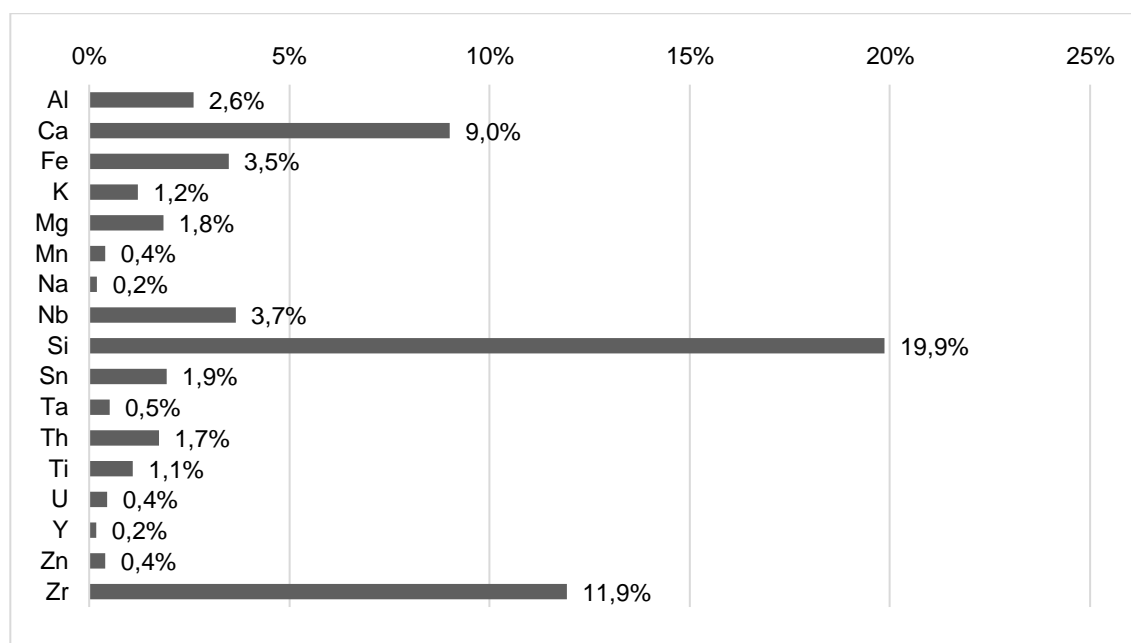


Figura 5-2: Caracterização elemental via ICP-OES e AAS da amostra de escória fundida com sal metaborato de lítio na proporção 1:6 e solubilização em HCl 10% a 25°C.

Alguns elementos que podem também ser encontrados em escórias de Sn são o Hf e os elementos terras raras (ETR). Segundo Garcia (2009) as concentrações de HfO₂ e ETR correspondiam a 2,13% e 1,9% da massa total de uma escória de estanho brasileira produzida em 2008.

A partir da quantificação elemental obtida via ICP-OES e AAS foi possível calcular as frações de óxidos mais estáveis contidos na escória. As porcentagens em massa dos óxidos estão indicadas na Tabela 5-1.

Tabela 5-1: Distribuição de óxidos metálicos na escória de estanho, porcentagem em massa.

Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	MnO ₂	Na ₂ O	Nb ₂ O ₅	SiO ₂
4,9%	12,5%	5,0%	1,5%	3,1%	0,6%	0,3%	5,2%	42,5%
SnO ₂	Ta ₂ O ₅	ThO ₂	TiO ₂	UO ₂	Y ₂ O ₃	ZnO	ZrO ₂	
2,5%	0,6%	2,0%	1,8%	0,5%	0,2%	0,5%	16,1%	

É possível observar que os óxidos de Si, Zr e Ca correspondem a aproximadamente 71% da massa de escória. Sendo assim, é necessário promover a separação de Nb e de Ta da matriz para que se possa atingir a concentração dos metais de interesse.

A caracterização encontrada se assemelha a do material tratado por Gaballah et al. (1997) quanto a fração de Nb_2O_5 e CaO . Por outro lado, a escória deste trabalho tem baixo teor de Ta_2O_5 , assim como a escória da Indonésia tratada por Permana et al (2016), porém alto teor de ZrO_2 quando comparada às descritas na literatura (Gaballah & Allain, 1994; Subramanian & Suri, 1998; Permana et al., 2016 e Akli et al., 2019). Gaballah et al. (1997) tratou sua escória com cloração e carbocloração. Permana et al. (2016), por sua vez utilizou uma sequência de lixiviação ácida (HF e HCl) e lixiviação básica (NaOH).

5.1.2.1 Análise granuloquímica

Realizou-se a análise química elementar das frações obtidas no peneiramento, com intuito de identificar a possibilidade da concentração do Nb e Ta através de um pré-tratamento físico. Observou-se, porém, que não existe uma distinção de composições entre as frações, o que justifica apenas a necessidade de uma moagem para atingir a granulometria escolhida para os ensaios de extração de $D_{90} < 0,75 \mu\text{m}$. Os resultados de distribuição em total e teor mássico de Nb e de Ta em cada fração seguem apresentados na Tabela 5-2.

Tabela 5-2: Análise granuloquímica da escória. Seguem as concentrações mássica total e teores de Nb e Ta nas frações 10mesh, 18mesh, 35mesh, 60mesh, 120mesh, 200mesh e 400 mesh e menor que 400 mesh.

Fração (mm)	Mesh	Teores (% em massa)		
		total	Nb	Ta
2	10	0,6	3,9	0,6
1	18	1,2	3,6	0,6
0,5	35	20,2	3,6	0,6
0,25	60	29,3	3,6	0,6
0,125	120	23,6	3,5	0,6
0,075	200	10,8	3,6	0,6
0,038	400	9,7	3,6	0,6
< 0,038	<400	4,6	3,9	0,6

Observa-se que independentemente da faixa granulométrica, as concentrações elementares de Nb e de Ta possuem pequena variação. O Sn apresentou concentração duas vezes maior para as partículas acima de 2mm e abaixo de 0,038mm. Contudo, a sua porcentagem em massa corresponde a menos de 5% da massa total de escória, o que não pode caracterizar a moagem como um processo de concentração deste metal.

5.1.3 Microscópio Eletrônica de Varredura (MEV) acoplado com Espectrômetro de Energia Dispersiva (EDS)

5.1.3.1 Escória embutida

Com o objetivo de melhor observação das partículas, evitando as interferências por morfologia e maior precisão na análise elementar, realizou-se o embutimento da escória, utilizando como material base a baquelite. A pastilha de escória embutida pode ser vista na Figura 5-3.



Figura 5-3: Pastilha de escória homogeneizada e quarteada, embutida em baquelite vermelho utilizada para obtenção de análise elementar via MEV acoplado com EDS.

Na Figura 5-4 pode ser visto a heterogeneidade das partículas de escória, pois não é observado um padrão nas formas e tamanhos das partículas. É possível observar a deposição de material que aparece em coloração mais esbranquiçada, o que, por MEV, é um indicativo da presença de material de maior peso molecular, tal como o Zr. De um modo geral, são identificados a matriz da escória, material acinzentado claro e material depositado sobre a matriz, partículas brancas identificadas como dendritas e cinza escuro, a baquelite. O espectro apresentado à direita é correspondente a análise total da área da região mostrada na esquerda na Figura 5-4.

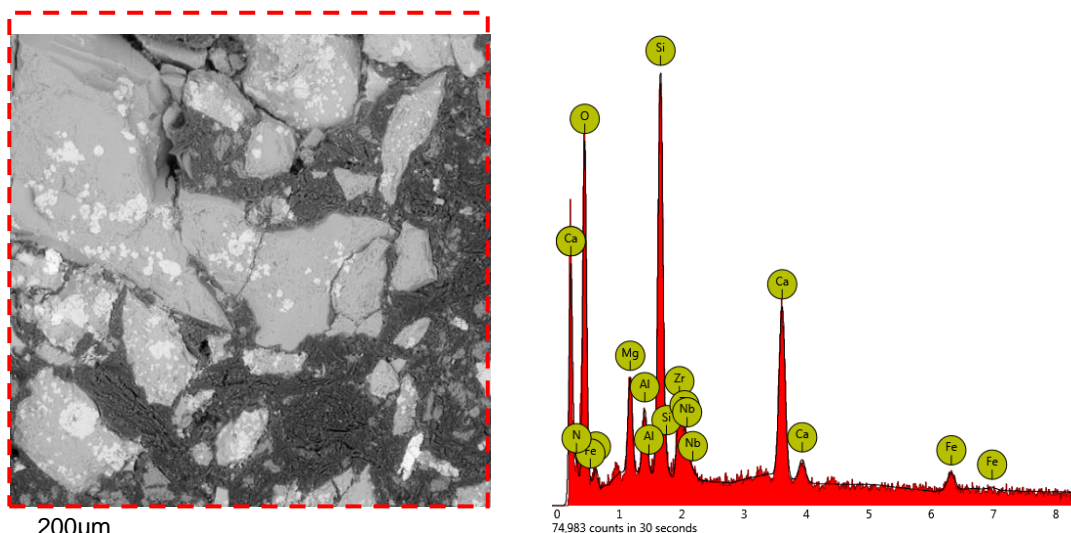


Figura 5-4: À esquerda imagem de microscopia eletrônica da escória embutida e à direita Espectro de EDS da área, indicando como elementos mais concentrados o Ca e Si.

Os elementos identificados em maior quantidade na análise de região são o Si (12%), Ca (10%) e Zr (8%), sendo estas suas porcentagens em massa obtidas pela análise semiquantitativa, caracterização que se assemelha à apresentada na análise química. Também foi comprovada a elevada formação dos óxidos, devido à alta concentração de oxigênio na análise elemental, que na área pontilhada corresponde a aproximadamente 47% em peso na Figura 5-4. Como possíveis fases de formação da escória são apontados o silicato de cálcio e o óxido de zircônio. São identificadas, também, a presença de Mg, Fe e Al, nas concentrações 3,7%, 3,4% e 2,2%, respectivamente, que provavelmente estão presentes na forma de silicatos.

O ponto 1 observado na Figura 5-5, mostra que a partícula possui elevada concentração de estanho, o que é um indicativo da presença de estanho metálico remanescente do reprocessamento de redução do concentrado de cassiterita. Os outros elementos, indicados pelo EDS, podem indicar a presença de silicatos de cálcio e magnésio e silicatos de cálcio e ferro, nas fases $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ (diopside) e $\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{Si}_2\text{O}_{12}$ (andradite) pelo cálculo atômico.

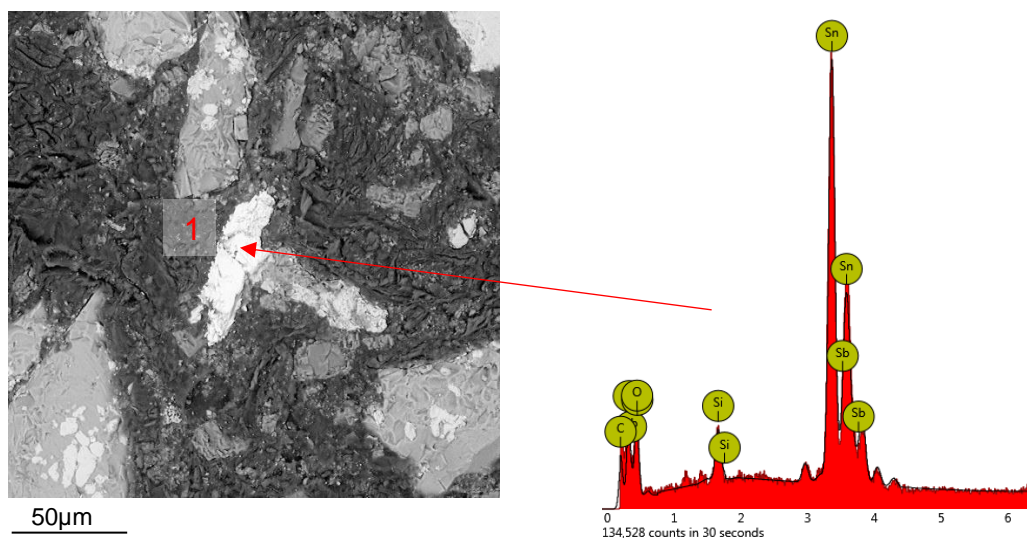


Figura 5-5: À esquerda, micrografia de partícula de estanho metálico arrastado pela escória. À direita, análise de EDS indicando a elevada presença de átomos de estanho no ponto 1, o que é um indicativo da presença de estanho metálico na escória.

Como apresentado na literatura por Gaballah et al. (1997), na escória podem ser observadas duas fases, a matriz e as dendritas. A fase matriz é identificada por possuir uma coloração mais escura e representa a maior parte da matéria, ela é composta basicamente por óxidos de Si e Ca. As manchas esbranquiçadas observadas sobre a matriz, denominadas de dendritas, serão mais bem classificadas nas figuras item 5.1.3. A Figura 5-6 apresenta uma visão geral da morfologia da escória.

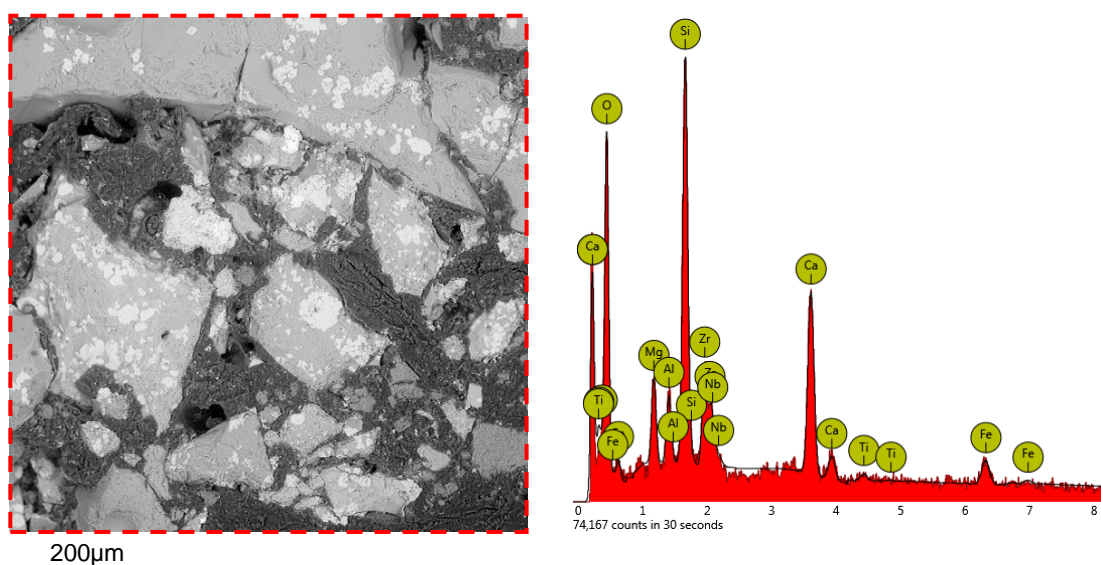


Figura 5-6: À esquerda, micrografia de visão geral da escória embutida à direita e análise de EDS de região, os elementos de maior concentração mássica são o Si, Zr e Ca na forma de óxidos.

Na Figura 5-7 são destacados os posicionamentos das dendritas sobre a matriz de cálcio e silício. Foi verificada a presença dessas fases esbranquiçadas em todas as partículas da escória.

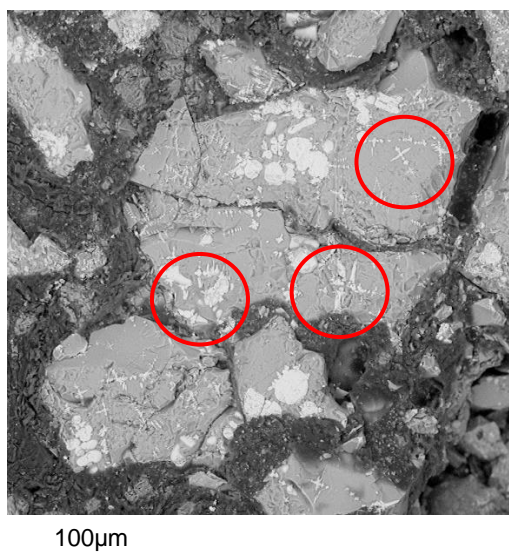


Figura 5-7: Micrografia das partículas de escória demonstram que em todas as partículas existe a deposição do material de coloração mais esbranquiçada que tende a ser material de peso molecular mais elevado.

A Figura 5 8 apresenta o estudo mais criterioso das manchas depositadas sobre a matriz. É possível diferenciar tipos de marcas, as mais arredondadas de diâmetro entre 10µm-20µm, indicado no ponto 3, identificou-se presença de elevado teor de óxido de zircônio. No ponto 2 por outro lado, são formas mais irregulares de aproximadamente 2µm-5µm e seu espectro de EDS indica a presença de Nb, Th e U. Estas observações vão de encontro com o apresentado no estudo de Allain et al. (2019) que identificou por MEV/EDS uma matriz rica em Ca e composição de Nb e de Ta nas dendritas em escória da República Democrática do Congo.

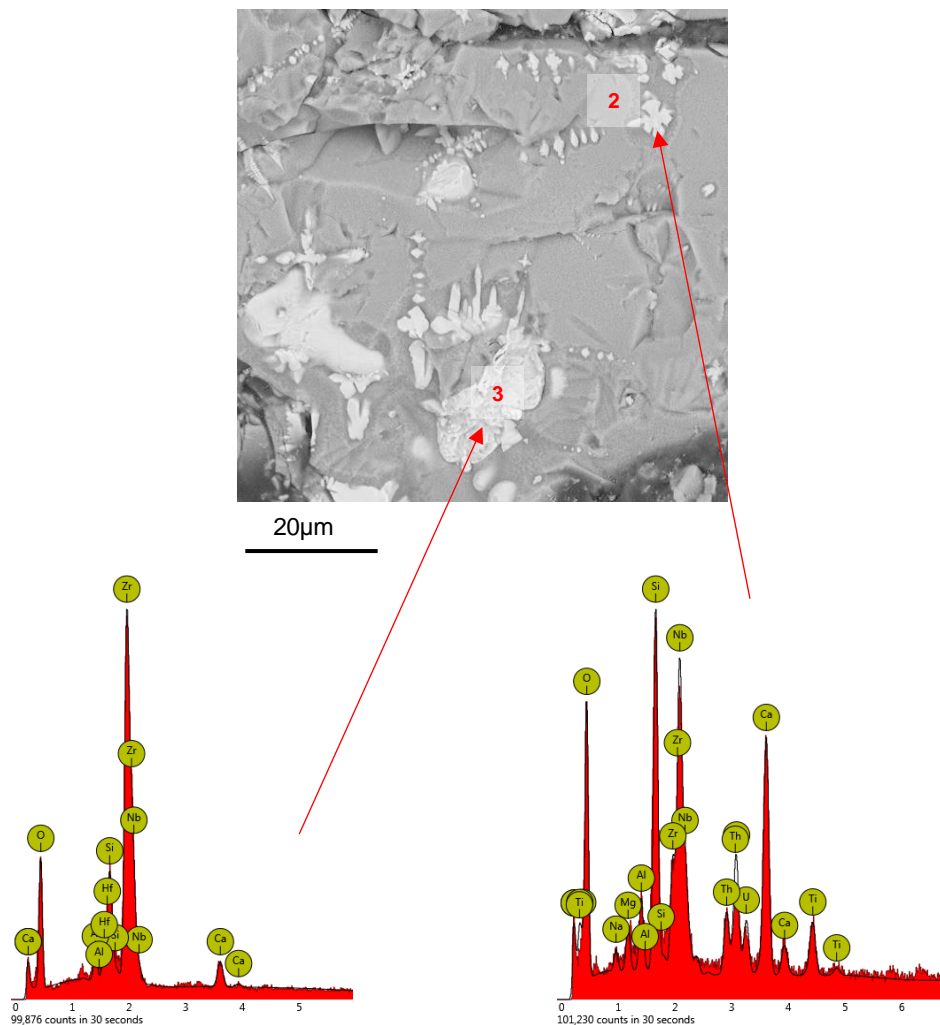


Figura 5-8: : Micrografia para observação de deposições arredondadas e deposições de forma mais irregulares. A análise de EDS referente ao ponto 3, indica a presença de óxido de zircônio, enquanto a do ponto 2, indica a presença de Nb, Th e U.

As Figura 5-8 e Figura 5-9 trazem a análise pontual de duas formas mais desenhadas, depositadas sobre a matriz, em ambos os casos são identificadas as presenças de Nb, de Th e de U. A elevada quantidade de Ca e de Si pode ser justificada pelo método de leitura do equipamento uma vez que esse material está depositado sobre uma matriz composta por CaO.SiO_2 . Fazendo a associação dos óxidos metálicos acredita-se que o rearranjo das fases sejam $(\text{CaO})(\text{UO}_3)$, Nb_2O_5 e $(\text{Y}_2\text{O}_3)(\text{ZrO}_2)_2$.

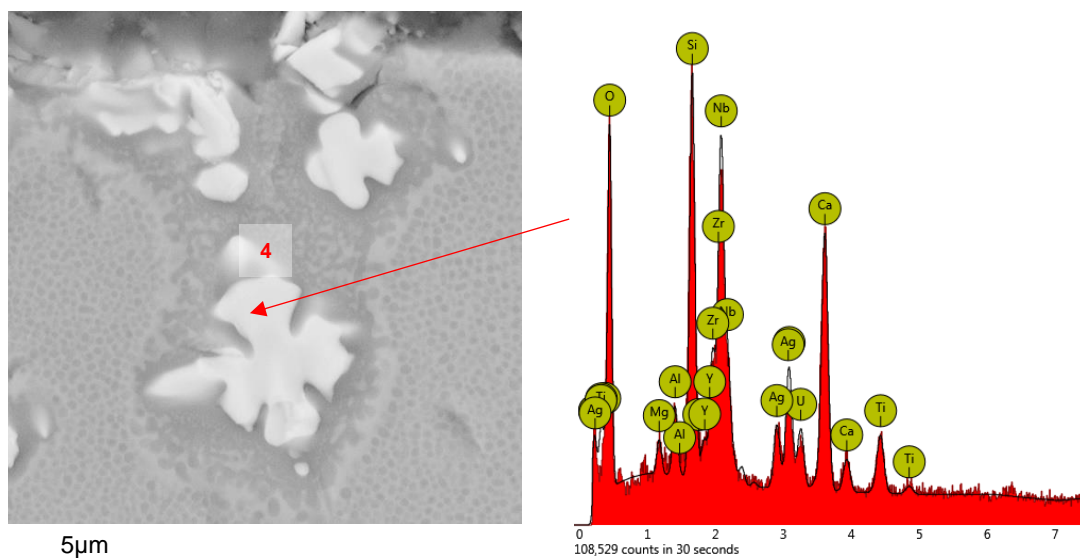


Figura 5-9: À esquerda a micrografia de formas desenhada, e não arredondadas, à direita o espectro de EDS indica a presença de metais de alto peso molecular com Nb, Th e U no ponto 4.

No ponto 5 na Figura 5-10 foi identificada a presença de Ta que naturalmente ocorre em associação com o Nb nas fases $(Y,U,Th)(Nb,Ta,Ti)O_5$, Nb_2O_5 e Ta_2O_5 .

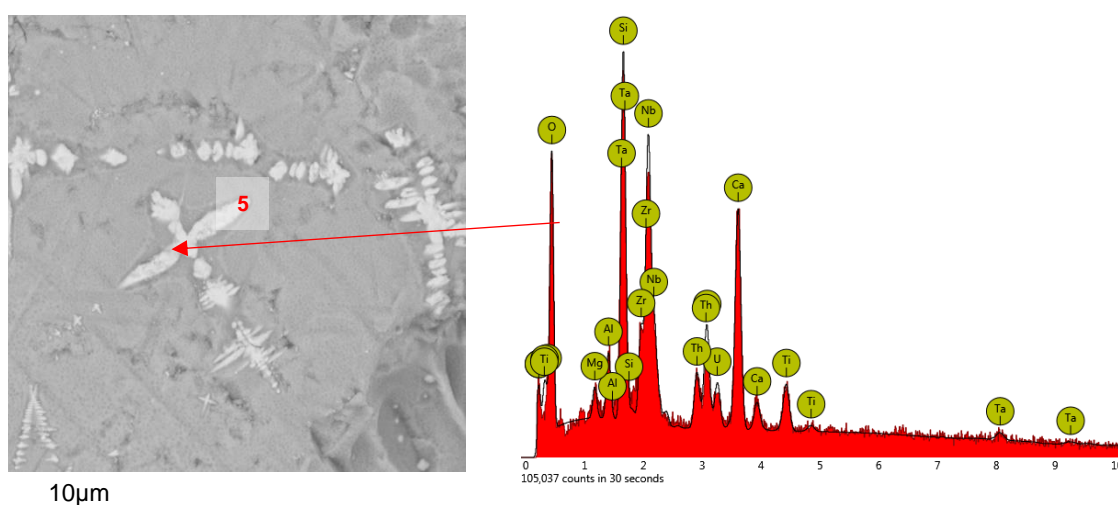


Figura 5-10: À esquerda a micrografia da fase dendrítica, à direita, a análise elementar por EDS indica a presença do Nb e Ta, assim como dos elementos radioativos Th e U.

A Figura 5-11, apresenta a micrografia e os respectivos espectros de EDS de análise pontual que indicam maior presença de Zr, ponto 6, na dendritas identificadas como mais alongadas quando comparadas com as de formatos mais irregulares, que, como exposto nas figuras anteriores, correspondem ao posicionamento das partículas de Nb e de Ta, bem como dos elementos com características radioativas Th e U.

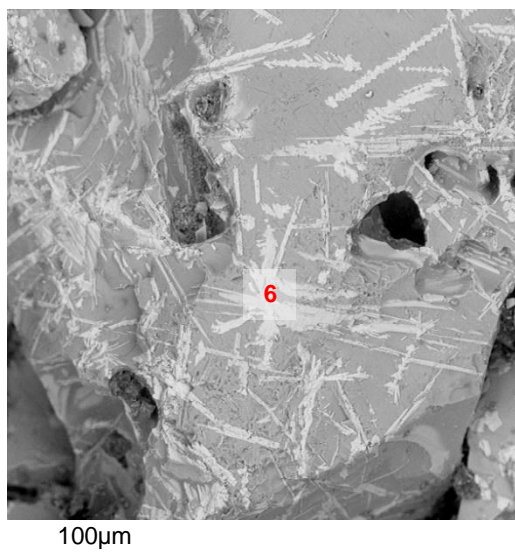


Figura 5-11: Micrografia e identificação de dendritas alongadas, o EDS identifica maior concentração de Zr juntamente com Nb e Ti nessas formações.

- **Escória moída até $D_{90} < 75 \mu\text{m}$**

Após a cominuição foi realizada, via MEV, a análise do material finamente particulado ($D_{90} < 75 \mu\text{m}$) para observar a desagregação das fases e realizar a análise semiquantitativa em condições similares ao que será analisado, o resíduo dos processos de extração dos metais de interesse.

A Figura 5-12 traz a distribuição morfológica da escória após a moagem. A composição elementar semiquantitativa obtida por EDS de região é 43% de O, 14% de Si, 11% de Ca, 9% de Zr, 5% de Th, 4% de Fe, 4% de Nb, 3% de Sn, 3% de Al, 2% de Mg, 2% de U e 1% de Ti. Da qual a partir da conversão tem-se aproximadamente 34% de SiO_2 , 18% de CaO , 14% de ZrO_2 e 5% de Nb_2O_5 composição similar à identificada pela análise química.

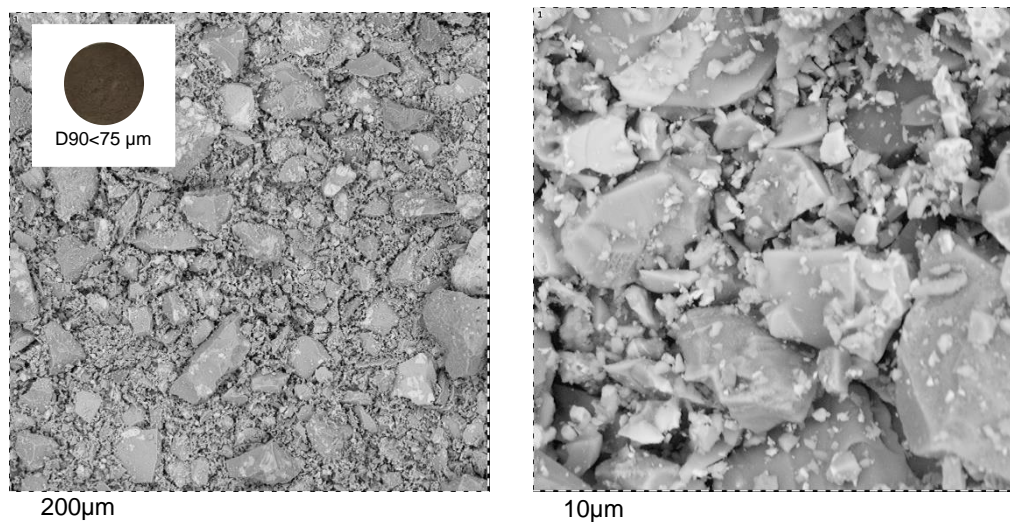


Figura 5-12: Micrografia da escória após o processo de cominuição até D90<75 µm.

A Figura 5-13 confirma a presença de Nb_2O_5 no material. O ponto 7 apresenta uma região com 25% de Nb. Observou-se a presença desta fase como uma deposição na matriz de cálcio e silício que possui dimensões de aproximadamente $5\mu\text{m}$ - $10\mu\text{m}$. Assim, demonstrando que tal etapa de moagem não é suficiente para a sua total liberação. Tornando-se necessário um tratamento que ataque a matriz, como indicado por Allain et al. (2019), promovendo a concentração de Nb e de Ta na fase sólida ou até mesmo sua lixiviação com melhores taxas de extração.

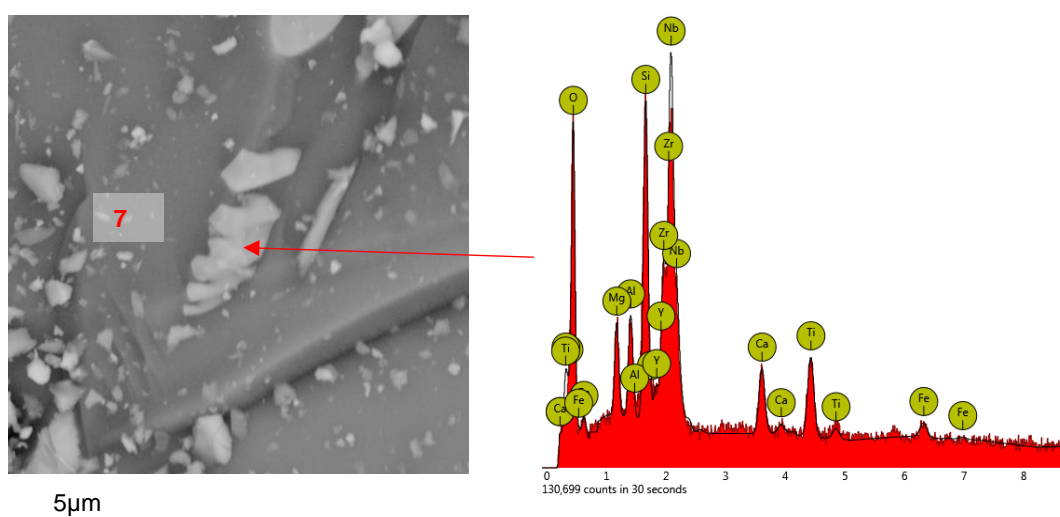


Figura 5-13: Partícula contendo aproximadamente 25% em massa de Nb, à esquerda é dada a micrografia da região onde o ponto 7 foi indicado, à direita é dada a análise em fração molar e mássica do ponto 7.

5.1.4 Difratomia de Raios-X

Segundo Garcia (2009) algumas das fases que podem ser encontradas na escória de Sn são a hematita (Fe_2O_3) e a ilmenita (FeTiO_3), o Nb e o Ta, por sua vez, podem estar associados na forma de pirocloro $(\text{Na,Ca})_2\text{Nb}_2\text{O}_6(\text{OH,F})$ ou columbita $[(\text{Fe,Mn})(\text{Nb,Ta})_7\text{O}_6]$.

Uma análise preliminar foi realizada no *software Factsage* para prever as possíveis fases encontradas na escória de Sn. Foram utilizados como dados de entrada no *software*, a fração mássica elementar determinada através da análise via ICP, sendo adicionado oxigênio para balanço de massa. As espécies formadas com concentração em massa acima de 5% foram $\text{Ca}_2\text{ZrSi}_4\text{O}_{12}$, $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ (diopside) $\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ (Andradite), ZrSiO_4 , KAlSi_3O_8 , $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ e Nb_2O_5 .

Pela análise do difratograma de raios-X da escória, identificou-se a presença de CaSiO_3 e ZrO_2 como apresentado na Figura 5-14. Não foram identificados pela técnica, as fases contendo Fe, Al e Nb.

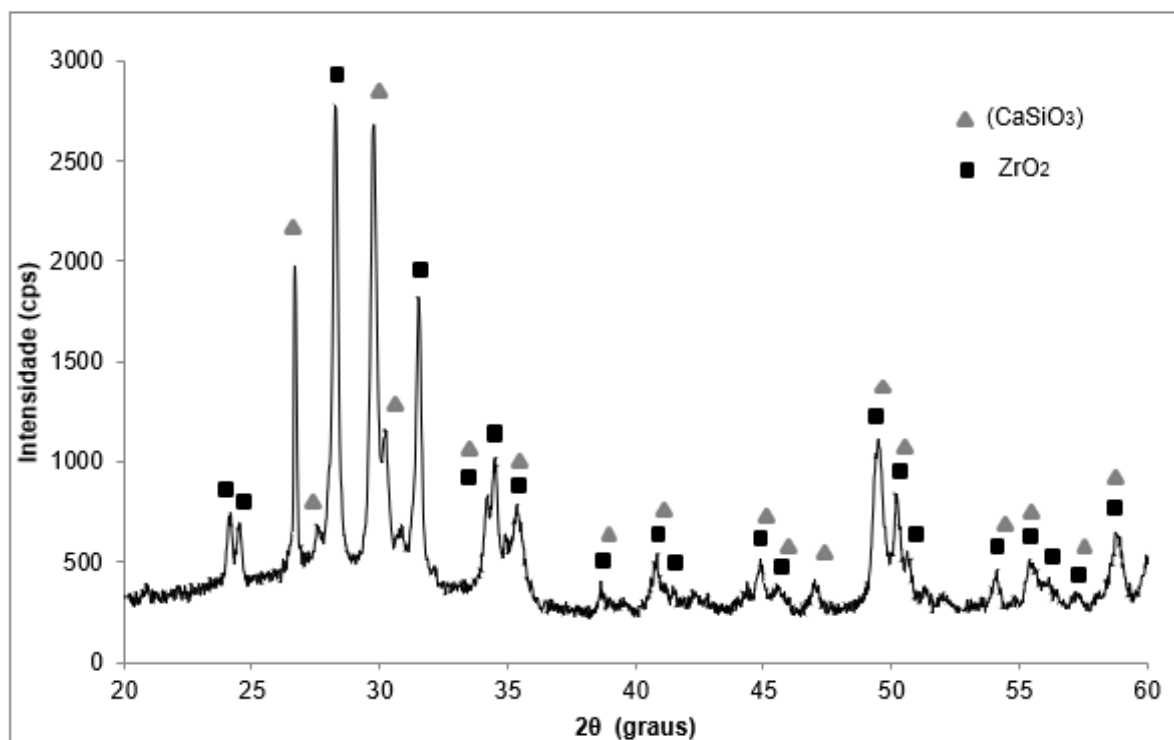


Figura 5-14: Difratograma da escória inicial, foram identificadas as fases compostas por silicato de cálcio e óxido de zircônio.

A fase óxido de zircônio, ZrO_2 , foi identificada pelo código 080050(ICSD) com pico principal em 28,22°. Em 30,13° foi identificado o pico principal do silicato de cálcio, CaSiO_3 , referente ao código 020589(ICSD), apesar de não ter sido observado

esta fase separadamente, nas análises de MEV ela é a fase principal na qual os demais óxidos presentes na matriz da escória agregam.

5.1.5 Análise granulométrica da escória

A curva de distribuição granulométrica da amostra segue apresentada na Figura 5-15.

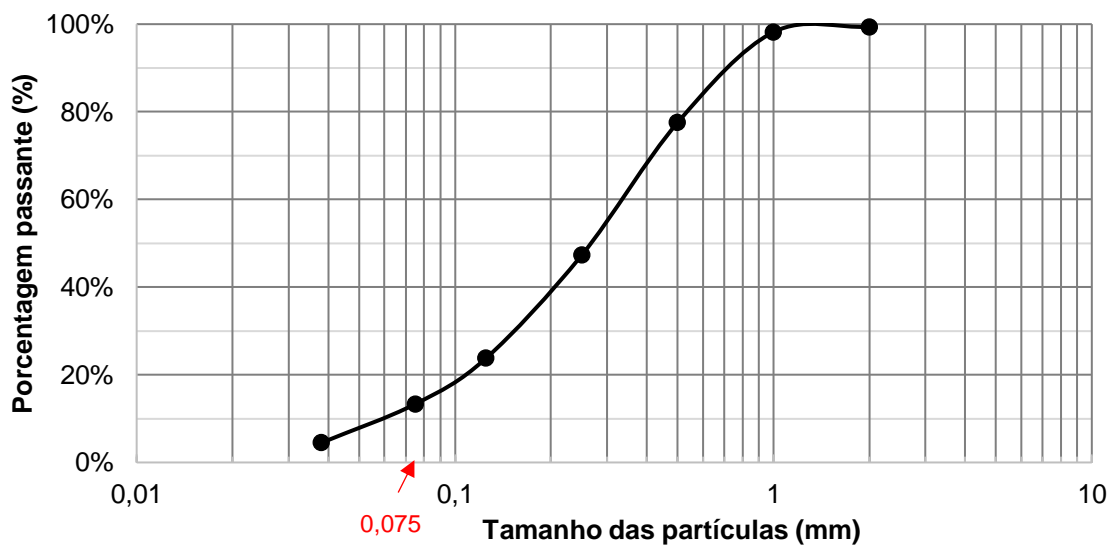


Figura 5-15: Curva granulométrica da amostra de escória como recebida.

Através da distribuição de passante por tamanho de partícula, é possível concluir que na amostra inicial o D90 é 0,70mm, o D50 é 0,27mm e o D10 é 0,06mm. Logo, para a utilização neste trabalho foi necessária a cominuição até atingir um D90 menor que 75 μ m. O procedimento para esta etapa do processo foi realizado em moinho de ágata mecânico, tendo o processo de moagem durado 10min.

5.2 Métodos para concentração de Nb e de Ta

5.2.1 Rota I: Calcinação em forno mufla na presença de reagente seguida de lixiviação

O material gerado durante a calcinação com CaCl_2 era de difícil desagregação. Por outro lado, o material gerado durante a calcinação com H_2SO_4 absorvia umidade com facilidade, tinha aspecto poroso e de fácil desagregação, o que pode ser um reflexo da liberação de gases durante a calcinação.

5.2.1.1 Calcinação com CaCl_2 e lixiviação aquosa a 25°C

Pela análise do licor dos ensaios MC200_H₂O25, MC400_H₂O25 e MC600_H₂O25 observou-se que não ocorreu extração dos metais de interesse Nb e Ta. A partir disso, investigou-se a remoção das impurezas. Entretanto foi observado que a concentração dos metais de interesse, na fase sólida, só ocorreu pelo ensaio em 200°C , pois foi o único a apresentar redução da massa total.

A solubilização obtida no ensaio MC200_H₂O25 foi de 3,54% e no ensaio MC400_H₂O25 foi de 0,25%. O ensaio MC600_H₂O25 teve retenção de mais de 80% do material no cadinho impossibilitando a quantidade e solubilização nesta temperatura.

Identificou-se que os únicos elementos extraídos foram o K, Mg e Na, porém em proporções inferiores a 30%.

A temperatura de 200°C , o ensaio MC200_H₂O25, teve máxima solubilização de Mg que foi de aproximadamente de 18%. Nesta condição as concentrações de Nb e de Ta no resíduo sólido foram de 3,8% e 0,5%.

Por análise termodinâmica realizada no *software FactSage*, observou-se que o Nb₂O₅ e Ta₂O₅, formam cloretos a partir de 1600°C , NbOCl₃ e TaOCl₃, o que pode explicar a não solubilização destes elementos nos ensaios com CaCl₂. Além disso, pelo *software* foi dado que a formação de cloretos com as impurezas é observada a partir de 1000°C . Não foi observada a formação de cloreto de Th, não sendo possível a descontaminação da escória.

Portanto, o método de cloração em forno mufla pelo agente CaCl₂ não foi considerado eficaz para a recuperação dos metais da escória ou ainda seu enriquecimento na fase sólida.

5.2.1.2 Calcinação com H_2SO_4 e lixiviação aquosa a 25°C

Os licores da lixiviação aquosa da escória calcinada com CaCl₂ e H₂SO₄, são apresentados na Figura 5-16. Balão à esquerda calcinação com CaCl₂ e à direita calcinação com H₂SO₄ no qual observa-se a formação de sólidos em suspensão.

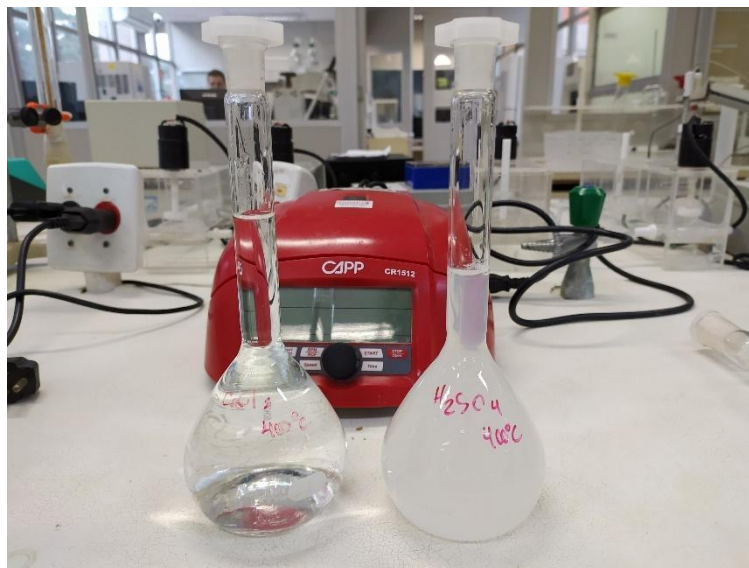


Figura 5-16: Licor de lixiviação aquosa da escória pré-tratada por calcinação a 400°C. À esquerda calcinação com CaCl_2 e à direita calcinação com H_2SO_4 .

Observou-se que no licor de lixiviação aquosa, dos ensaios de calcinação com H_2SO_4 , ocorreu a imediata formação de precipitado branco.

Após a filtração do licor e análise do sólido precipitado, identificou-se a formação de Gipsita, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (sulfato de cálcio dihidratado), como verificado na análise via MEV e EDXRF.

São apresentados na Figura 5-17, a micrografia do precipitado, bem como o espectro de análise elementar via EDS da região. A forma visualizada no MEV se assemelha ao sulfato de cálcio α -hemidratado, apresentada por Singh & Middendorf (2007), estrutura de cristais que tem bordas finas e formato de agulha. O sulfato de cálcio di-hidratada é formado a partir de hemi-hidratada e precipita com muito mais facilidade por ser menos solúvel. É indicado, na literatura, que a solubilidade do α -hemidratada a 20°C é 0,67g/100g de solução (Singh & Middendorf, 2007). A presença de um ácido orgânico forte funciona como um acelerador para a formação dos sulfatos de cálcio, devido as forças iônicas e aumento da sementeira (Singh & Middendorf, 2007). É mencionado por Singh & Middendorf (2007) que ocorre o aumento da resistência após 100min, devido a precipitação do sulfato de cálcio e supersaturação do meio.

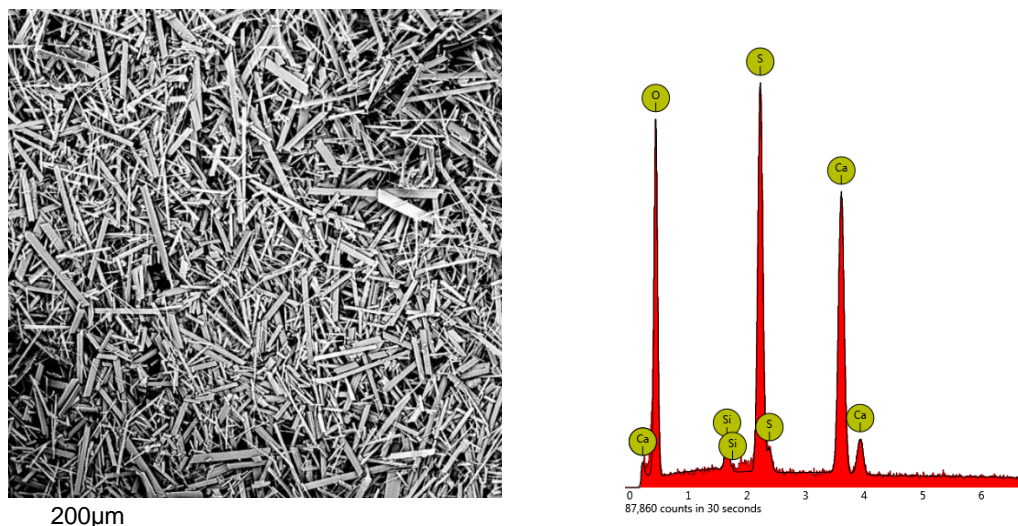


Figura 5-17: Análise via MEV/EDS do precipitado formado na lixiviação aquosa da escória previamente calcinada com H_2SO_4 . Observa-se que o material precipitado é formado de sulfato de cálcio.

O precipitado pode ser visto na Figura 5-18 (A) acompanhado de seu respectivo difratograma, o material apresentou coloração branca e foi identificado como Gipsita de fórmula $\text{CaSO}_4 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ como indicado por Caillahua & Moura (2018). Tanto pelo difratograma quanto pelas análises de EDS, observa-se que não houve precipitação de impurezas com o sulfato de cálcio, assim uma rota posterior pode ser desenvolvida para uso deste como um subproduto do processo de recuperação da escória

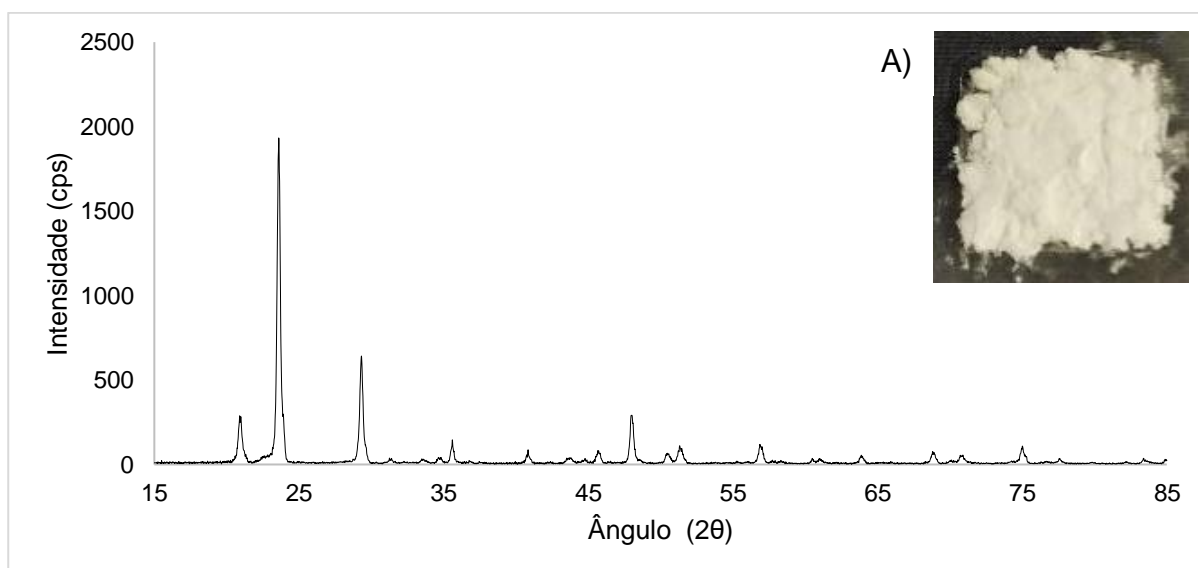


Figura 5-18: Difratograma do precipitado de coloração branca, vide A, identificado no licor dos ensaios utilizando H_2SO_4 . O material foi identificado como Gipsita de fórmula $\text{CaSO}_4 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$.

A presença de sulfato di-hidratado $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, foi confirmada pela análise do precipitado via DRX. A fim de promover maior remoção do cálcio do licor de lixiviação, ele foi filtrado a quente, aproximadamente 70°C , e deixado decantar por 24h em temperatura ambiente e, então, o licor foi refiltrado para análise.

Os ensaios realizados na mufla em diferentes condições indicaram que uma maior variedade de elementos pode ser retirada da escória através de calcinação com H_2SO_4 quando comparado com a calcinação com CaCl_2 .

O ensaio MS200_H₂OT25 apresentou a maior redução de massa, 10,4%, quando comparado com os ensaios MS400_H₂OT25 e MS600_H₂OT25, o que vai de encontro ao apresentado por Demol et al. (2019), que menores temperaturas de calcinação podem promover maior solubilização das impurezas.

Observou-se que a maior porcentagem de extração de Nb e Ta foram 1,4% e 2,6%, dadas a 400°C , ensaio MS400_H₂OT25. A menor extração de Nb, foi de 0,2% quando o processo foi realizado a 600°C , no ensaio MS600_H₂OT25, condição na qual não se observou extração de Ta e a massa solubilizada foi de 7,1%, a baixa extração a 600°C pode ser justificada pela perda de H_2SO_4 por vaporização, diminuindo a disponibilidade de ácido para a reação (Demol et al., 2019).

O ensaio que apresentou maior solubilização, MS200_H₂OT25, as extrações de Nb e de Ta foram de 0,6% e 1,5%, respectivamente. A partir disso, estudou-se a possibilidade de remoção dos outros metais contidos na escória, visando o enriquecimento dos metais de interesse (Nb e Ta) na fase sólida.

As frações de Nb e de Ta transferidos para o licor de lixiviação aquosa, pela calcinação da escória, durante 2h na presença de H_2SO_4 P.A, seguida da lixiviação com H_2O a 25°C podem ser observadas na Figura 5-19.

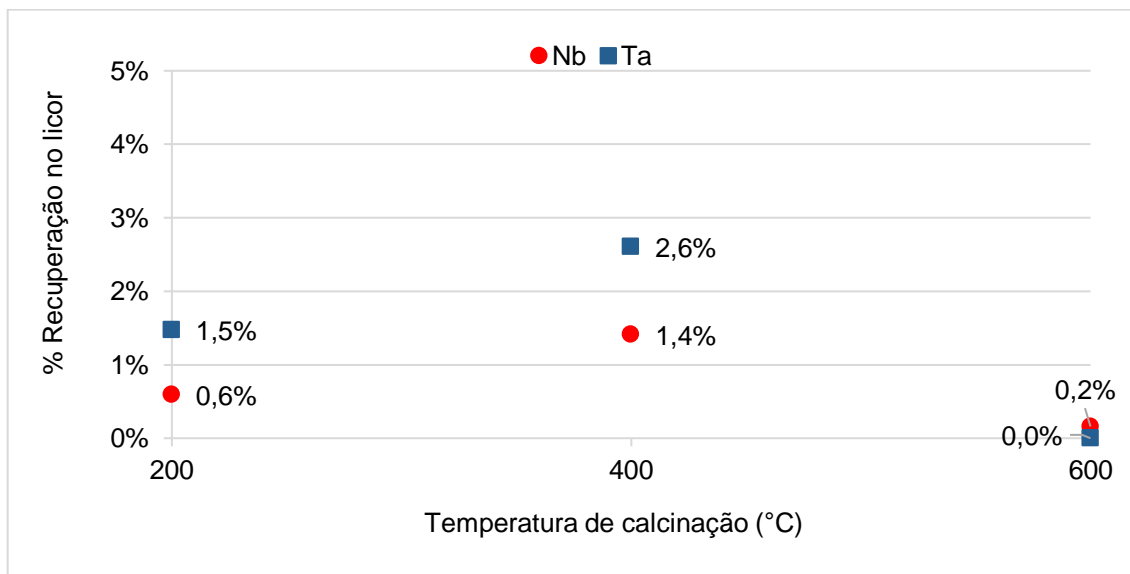


Figura 5-19: Porcentagem de Nb e Ta transferidos para o licor de lixiviação aquosa a 25°C e 1h. Ensaio MS200_H₂OT25, MS400_H₂OT25 e MS600_H₂OT25.

A 200°C (MS200_H₂OT25) as remoções de Th e de U foram, respectivamente, 50% e 5%, favorecendo a diminuição dos radionuclídeos na fração sólida.

Ma et al. (2018) relatam que durante o processo de calcinação com H₂SO₄ parte da sílica pode cobrir os grãos, formando uma camada que pode diminuir a extração dos metais, o que pode vir a ser uma justificativa para as baixas extrações de Nb e de Ta, uma vez que a concentração de Si na escória é uma das maiores quando comparada com os valores apresentados na literatura.

Pelo cruzamento de informações de todos os metais contidos na escória, conclui-se que a melhor condição para remoção das impurezas é a calcinação a 200°C, provavelmente por ser a temperatura que gera menor vaporização do sulfato estando, portanto, este ainda fica disponível para formação dos sais de sulfato solúvel em água, o que faz gerar uma maior redução da massa, como indicado por Demol et al. (2019).

Estima-se que o resíduo sólido do ensaio MS200_H₂OT25 possui concentração de 4,1% Nb e de 0,6% Ta. Caracterizando um aumento de 8% para a concentração de Nb e 20% para a de Ta.

O resultado encontrado prova que mesmo tendo caracterização elementar muito parecida com a do mineral *eudialyte* e seu resíduo, a extração dos metais da escória é mais difícil. Uma vez que, ao calcinar resíduo de *eudialyte* a 110°C com uma relação 0,5g H₂SO₄ / g de resíduo de *eudialyte*, foram recuperados 89,1% de Zr e

72,1% de Nb de acordo com Ma et al. (2018). Valores bem distintos dos encontrados neste experimento de 2%-3% para o Zr.

Entretanto, pela comparação dos dois casos, entende-se que a adição de aproximadamente 20ml/100g (0,2g H₂O / 1g amostra) de água, da etapa de calcinação, pode promover maior extração do Zr, bem como a adição de peróxido de hidrogênio, na etapa de lixiviação, seria um fator que aumentaria a extração de Nb (Ma et al., 2018).

Os resíduos sólidos obtidos após a lixiviação aquosa foram, então, analisados via MEV.

- **Análise elementar do resíduo sólido**

A análise de MEV do resíduo sólido indicou a maior presença de Si, o que já se esperava pois não ocorre solubilização da sílica nas condições estudadas. Acredita-se que parte do silício pode ter se transformado em quartzo (Ma et al., 2018), o que favoreceu a menor formação de gel.

Foi observada a formação de sulfatos pela presença de enxofre no resíduo, o que é um indicativo da presença de sulfato de cálcio (CaSO₄), que é um indício da quebra parcial da matriz de cálcio silício. O CaSO₄ possui baixa solubilidade em água, assim no licor a aproximadamente 25°C a formação do sólido foi direta, bem como sua retenção na torta de lixiviação, justificando as menores solubilizações nessa etapa. A Figura 5-20 traz a estrutura e a composição do resíduo do ensaio MS200_H₂OT25.

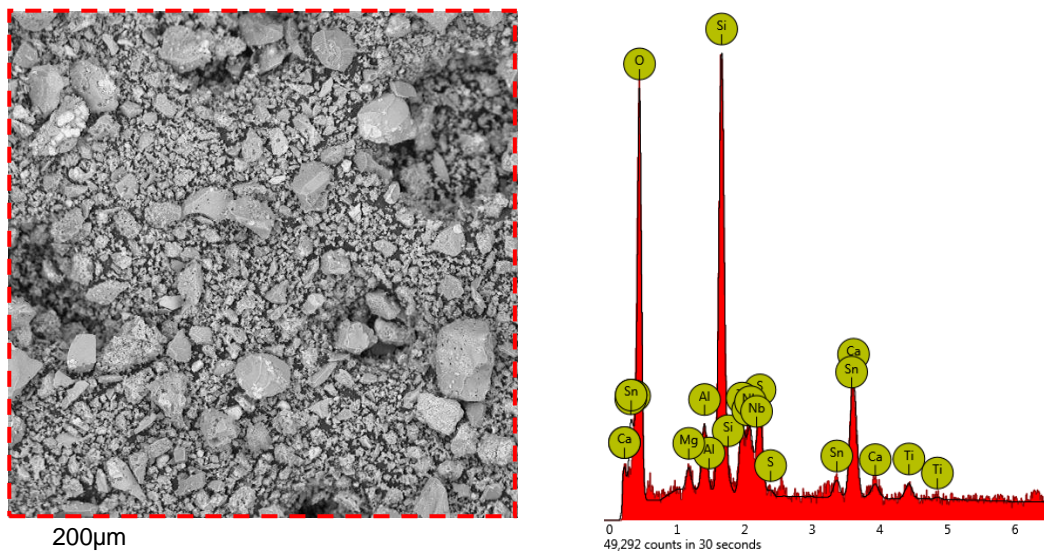


Figura 5-20: À esquerda o resíduo sólido do ensaio MS200_H₂OT25 (lixiviação aquosa a 25°C, razão S/L 1:20 por 1h da escória pré-calcinada com H₂SO₄ a 200°C na razão 1:1 por 2h. À direita, a análise de EDS da área pontilhada.

Os metais Nb e Th, ainda presentes na escória, foram identificados em partícula de aproximadamente 5µm possuindo forma com arestas retas bem definidas. Uma partícula que se estima conter 21% de Nb em massa segue indicada na Figura 5-21. Logo, foi demonstrado que o ataque da matriz é necessário para liberar as partículas contendo Nb e Ta.

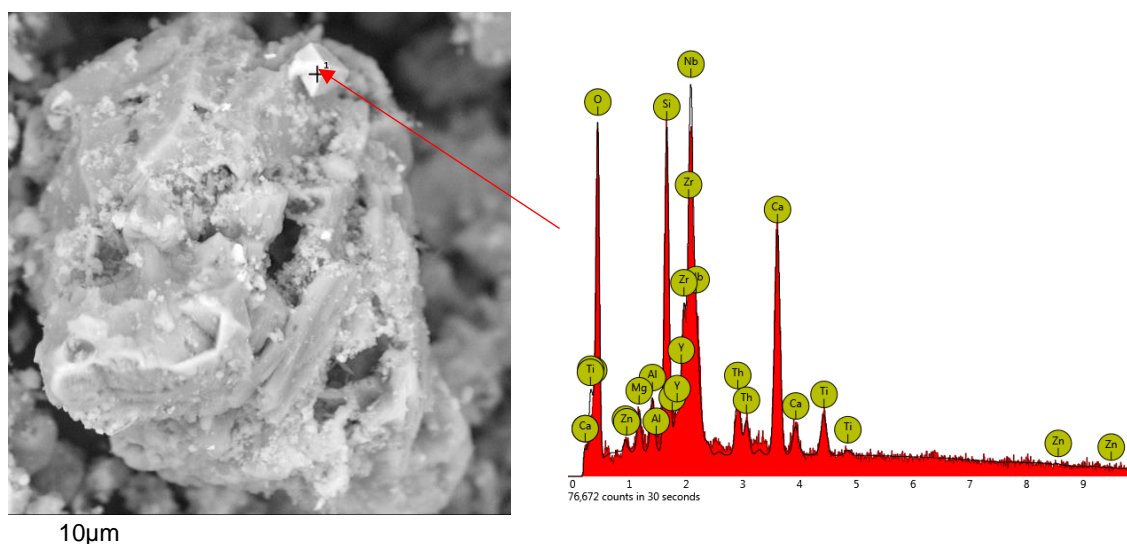


Figura 5-21: Identificação da presença de Nb e Th no resíduo sólido da lixiviação aquosa a 25°C razão S/L 1:20 por 1h da escória pré-calcinada com H₂SO₄ a 200°C na razão 1:1 por 2h.

5.2.1.3 Calcinação com H₂SO₄ e lixiviação aquosa a 90°C

As solubilizações nos ensaios SR1T200_H₂OL20T90, SR1T400_H₂OL20T90 e SR1T600_H₂OL20T90, foram respectivamente, 14%, 16% e 11%, ou seja, maiores que as porcentagens determinadas pela lixiviação a 25°C.

O ensaio SR1T200_H₂OL20T90 apresentou extração de 0,2%Nb e de 0,6% de Ta, por outro lado no SR1T400_H₂OL20T90 foram extraídos 0,6%Nb e 1,5%Ta. Por estes valores estima-se que a concentração de Nb e de Ta no resíduo sólido dos ensaios SR1T200_H₂OL20T90 e SR1T400_H₂OL20T90 foi 4,2% e 4,4%, respectivamente. As extrações de Nb e de Ta, nas três temperaturas estudadas são apresentadas na Figura 5-22.

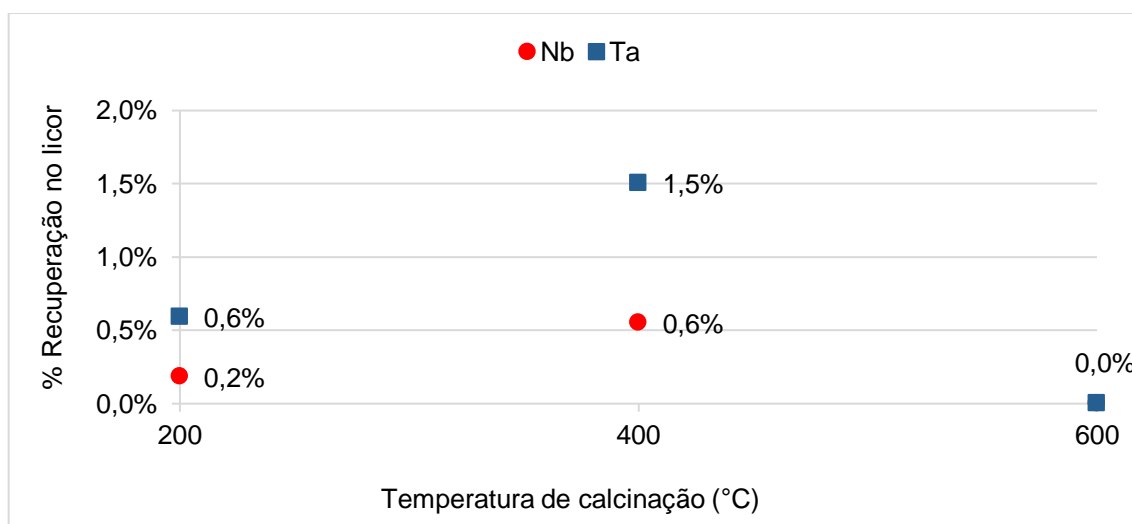


Figura 5-22: Porcentagem de recuperação do Nb e Ta no licor de lixiviação aquosa a 90°C da escória pré-tratada com H₂SO₄ P.A. Ensaios SR1T200_H₂OL20T90, SR1T400_H₂OL20T90 e SR1T600_H₂OL20T9.

Na calcinação a 200°C as extrações dos radionuclídeos Th e U foram respectivamente, 30% e 44%.

A concentração de Nb no resíduo sólido atingiu 4,2%, o que foi um aumento de 0,5% comparado com a concentração inicial da escória.

Os metais de maior concentração na escória, Ca, Si e Zr, tiveram respectivamente, 5,8%, 0,2% e 0,8% extraídos da torta e enviados para o licor de lixiviação. O Ca, por sua vez, além de ser parcialmente solubilizado ainda formou um precipitado passível de remoção após resfriamento do licor lixiviado. Neste trabalho foi observada a precipitação após um período de 24h.

Como mencionado, neste estudo, a digestão da *eudialyte* (grupo mineral rico em silicatos) por ácido apresentou dificuldades devido a formação de sílica gel, formando de uma camada de sílica impermeável ou até mesmo da precipitação do Zr (Demol et al., 2019), o que, pela característica do material, também se espera da escória. Para que não haja formação de gel espera-se que o $\text{Si(OH)}_{4(\text{aq})}$ seja convertido em $\text{SiO}_{2(\text{s})}$ e $\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$, sendo este o comportamento esperado quando o sistema pobre em H_2O está em uma temperatura acima da temperatura de ebulição (Ma et al., 2018) e por isso a escolha da calcinação ácida.

A diminuição da extração a 600°C pode ser explicada pela perda de H_2SO_4 que se dissocia em $\text{SO}_{3(\text{g})}$ e H_2O , diminuindo a quantidade de ácido disponível para reação como também observado por Demol et al. (2019).

○ **Estudo da razão mássica H_2SO_4 /escória na lixiviação aquosa a 90°C**

Mantendo-se a temperatura da mufla a 200°C e tempo de calcinação constantes em 2h, foi possível estudar a interferência da relação kg de ácido por kg de escória nos ensaios SR1T200_H₂OL20T90, SR2T200_H₂OL20T90 e SR3T200_H₂OL20T90.

As porcentagens de recuperação são apresentadas na Figura 5-23, para os elementos de interesse Nb e Ta.

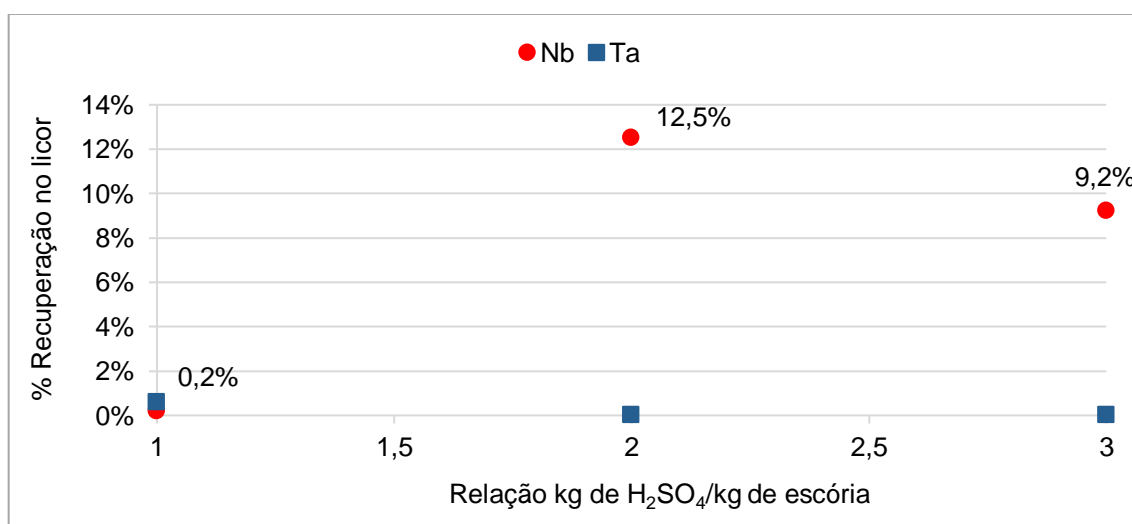


Figura 5-23: Interferência da razão kg de ácido/ kg de escória na calcinação a 200°C , na análise de porcentagem de extração de Nb e de Ta, no licor lixiviado. Ensaios SR1T200_H₂OL20T90, SR2T00_H₂OL20T90 e SR3T200_H₂OL20T90.

As solubilizações nos ensaios foram 26% para o SR2T200_H₂OL20T90 e 29% para o SR3T200_H₂OL20T90, porcentagem acima da atingida no ensaio SR1T200_H₂OL20T90 que foi de 14%, indicando a maior remoção das impurezas pela maior disponibilidade de ácido no meio.

Como já esperado, o aumento da razão mássica de H₂SO₄ promoveu maior extração do Nb, sendo elevada para 13%, entretanto, essa extração diminuiu novamente para 9% quando a relação utilizada é 3:1. Ma et al. (2018) indica que o aumento da relação H₂SO₄/metal pode levar a precipitação de produto insolúvel, o que diminuiria a porcentagem de extração.

○ **Variação da razão líquido / sólido na lixiviação aquosa**

Tomando como ponto de partida o ensaio SR1T200_H₂OL20T90, mesmo sabendo que o aumento da relação S/L é um fator que favorece a extração do Zr (Ma et al., 2018), testou-se diminuir a relação S/L para 1:10 (kg de escória / L de H₂O) empregada na lixiviação, visando menor produção de licor no processo. Entretanto, a relação 1:20 mostrou extrair maior quantidade dos metais contidos, principalmente quando se tratando de Th e de U. As massas lixiviadas dos dois ensaios foram praticamente as mesmas 15% e 14%. Não foram observadas extrações de Si e de Zr. A porcentagens de extração são dadas na Tabela 5-3.

Tabela 5-3: Porcentagem de extração de impurezas da escória em função da relação S/L na lixiviação a 90°C da amostra calcinada com H₂SO₄ a 200°C. Ensaio SR1T200_H₂OL10T90 e SR1T200_H₂OL20T90.

S/L	Al	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	Th	Ti	U	Y	Zn
1:10	19%	3%	27%	7%	33%	41%	38%	4%	1%	16%	29%	53%
1:20	23%	6%	33%	11%	37%	65%	23%	30%	3%	44%	53%	79%

Observou-se que o aumento da relação S/L forneceu um aumento acima de 25% na extração de Th e de U.

Partindo então da condição 1:1, 200°C e relação S/L de 1:20, optou-se por estudar uma rota de lixiviação ácida a fim de elevar a extração dos radionuclídeos (Prasetyo et al., 2020); bem como das outras impurezas contidas na escória. Estudou-se o comportamento de lixiviação dos metais de interesse Nb e Ta, tendo em vista que a maior extração destes já era esperada devido ao aumento da quantidade de ácido disponível para reação.

5.2.1.4 Calcinação com H₂SO₄ e lixiviação por H₂SO₄ 90°C

Pelos ensaios de lixiviação aquosa, conclui-se que o aumento da quantidade de H₂SO₄ tende a promover a extração dos metais de interesse, bem como o aumento da relação S/L arrasta mais impurezas para o licor.

É observado que pela lixiviação ácida, a quantidade de Th e de U transferidas para o licor dobram quando comparado com a lixiviação aquosa, porém, utilizando-se ácido como agente lixiviante, ocorre a solubilização de Nb e de Ta. A partir disso utilizou-se como estratégia da pesquisa a extração do Nb e do Ta para o licor, uma vez que a técnica para remoção de impurezas e concentração de Nb e de Ta na fase sólida não atingiu o esperado.

Na comparação entre as recuperações nos licores de pré-calcinação com temperatura de 200°C, 400°C e 600°C, nos ensaios SR1T200_C2L20T90, SR1T400_C2L20T90 e SR1T600_C2L20T90; percebeu-se que a melhor condição para extração de Nb e de Ta foi em 200°C, promovendo uma remoção de 40% do Nb e 35% do Ta. Ainda, a maior extração em 200°C pode ser justificada pela disponibilidade de ácido para a reação, sendo que em temperaturas acima de 300°C ocorre a perda do ácido por vaporização (Ma et al., 2018). A porcentagem de extração do Nb e do Ta podem ser vistas na Figura 5-24.

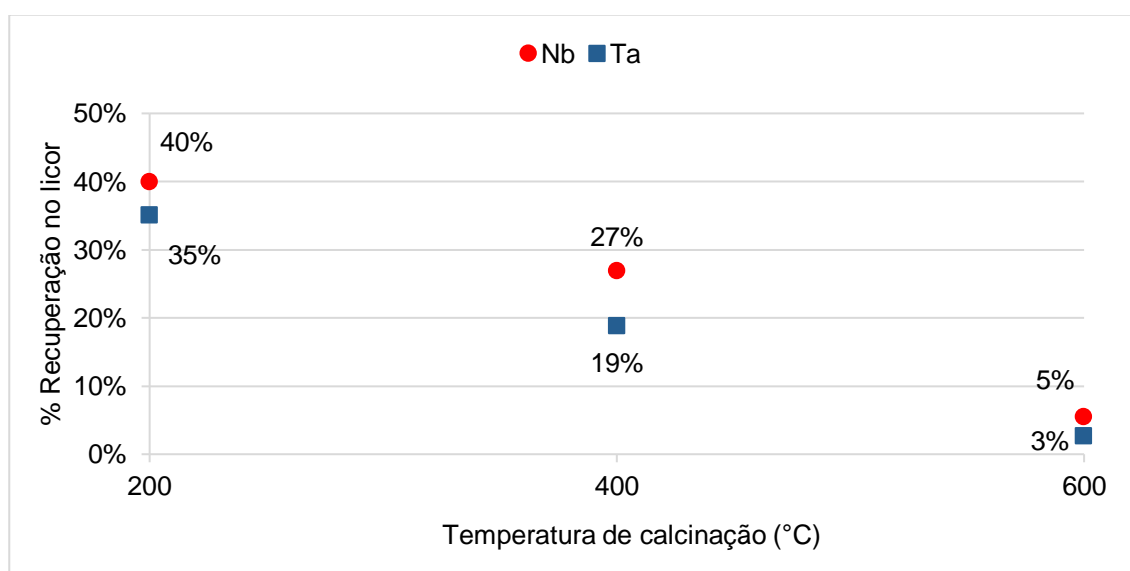


Figura 5-24: Porcentagem de recuperação de Nb e Ta no licor de lixiviação ácido. Condição de lixiviação H₂SO₄ 2M, 90°C, 2h razão S/L 1:20 da escória pré-calcinada com H₂SO₄ P.A. razão mássica 1:1. Ensaios SR1T200_C2L20T90, SR1T400_C2L20T90 e SR1T600_C2L20T90.

Foi demonstrado que a lixiviação ácida melhorou a extração de Nb e de Ta da escória pré-tratada com calcinação sulfúrica.

Pela calcinação a 200°C, a solução de H₂SO₄ 2M na lixiviação resulta na solubilização de 69% do Th e 79% do U contidos na escória. A perda de massa total nessa temperatura foi de 22%.

Devido a extração de 40% do Nb, sua concentração, no resíduo sólido, passa a ser 2,9%, sendo necessário ensaio com maior concentração de H₂SO₄ ou maior tempo de lixiviação a fim de elevar a extração dos metais de interesse.

- **Influência da concentração da solução de lixiviação**

Partindo do princípio de que uma maior quantidade de íons sulfato, disponíveis no meio, podem aumentar a porcentagem de extração dos metais, foi observada a extração dos metais quando a escória pré-tratada com H₂SO₄ é lixiviada com solução de H₂SO₄ 10M. Sabe-se da literatura que concentrações elevadas de H₂SO₄ e a lixiviação direta a 200°C, pode levar a até 90% de extração do Nb, entretanto, ocorre uma perda de extração de Ta nesta condição (El-Hussaine & Mahdy, 2002).

Pelo aumento da concentração do ácido de 2M para 10M, observou-se um aumento de 2% da extração de Nb que não justificaria tal aumento de reagente. Além disso observou-se a redução de extração do Ta.

O comparativo entre as extrações obtidas para as lixiviações feitas com água, H₂SO₄ 2M e H₂SO₄ 10M é apresentado na Figura 5-25.

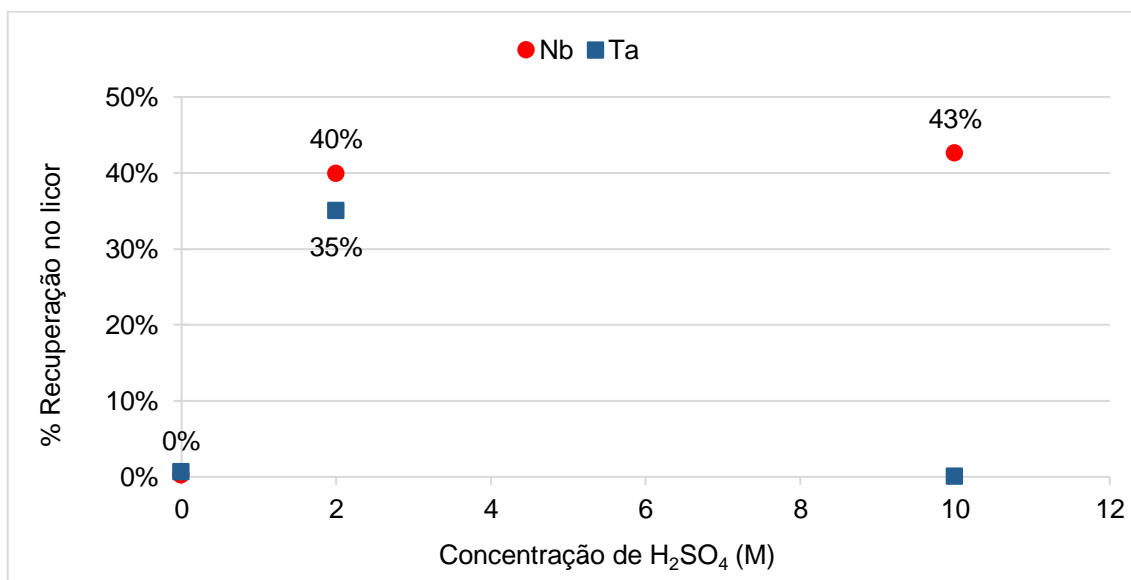


Figura 5-25: Influência da concentração de agente lixiviante na extração dos metais de interesse Nb e Ta.

Como observado na Figura 5-25, a condição que apresentou melhor resultado de extração para o Nb foi a lixiviação na concentração de 2M. O licor obtido pela lixiviação com H₂SO₄ 2M apresentou 676ppm de Al, 1084ppm de Fe, 104ppm de K, 647ppm de Mg, 199ppm de Mn, 803ppm de Nb, 650ppm de Sn, 98ppm de Ta, 661ppm de Th, 454ppm de Ti, 195ppm de U, 196ppm de Zn e 1785ppm de Zr; sendo necessário um método de recuperação do Nb ou até mesmo uma purificação para remoção prévia das impurezas. Os métodos que podem ser utilizados para obtenção de Nb e de Ta da solução são: extração por solvente ou precipitação seletiva. Entretanto, o pH é um dos fatores que deverão ser levados em consideração para a escolha do método de recuperação.

5.2.2 Rota II: Fusão alcalina seguida de lixiviação ácida

Durante a Rota II observou-se a necessidade da identificação do comportamento dos elementos da escória, em função do agente lixiviante ácido escolhido para o tratamento.

Antes mesmo de realizar os ensaios alcalinos foram realizadas simulações no *software FactSage*, o que ajudou a prever os produtos formados principalmente na etapa alcalina, da qual não se tem muitos dados na literatura.

Por fim, durante os experimentos entendeu-se a necessidade de aumentar a concentração do ácido viabilizando maior extração no Nb, em contrapartida o aumento da concentração de ácido se apresentou como um fator que reduz a extração de Ta,

então se tornou necessária a aplicação de uma nova rota alcalina para extração do Ta.

Este trabalho consistiu em buscar uma alternativa para colocar o Nb e o Ta na fase licor. Foi observado que é mais viável extrair o Nb do que o Ta. Também foi realizado um estudo exploratório com duas resinas de troca iônica que puderam ser aplicadas diretamente no licor ácido e promoveram a captura parcial do Nb.

5.2.2.1 Estudo preliminar: extração por H_3PO_4 , H_2SO_4 e HCl

Pelo estudo de comparação de ácidos foi possível identificar o reagente que otimiza a lixiviação dos metais na escória. A Figura 5-26 traz a porcentagem de metal em relação a alimentação que pode ser recuperada no licor quando lixiviado a concentração de ácido 3M, a temperatura de 90°C e período de reação de 3h.

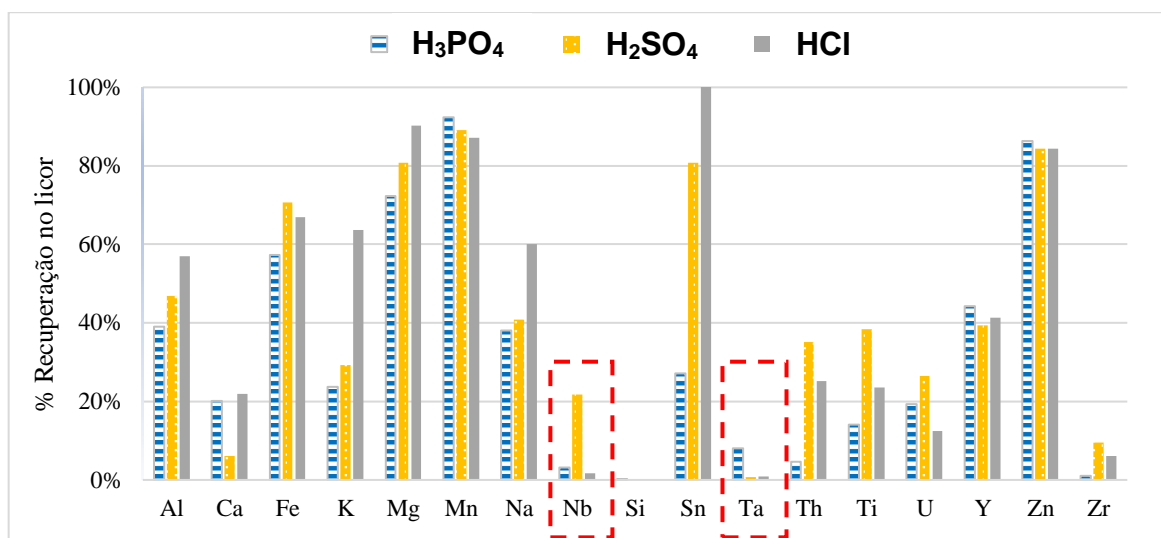


Figura 5-26: Comparação da porcentagem de recuperação dos metais contidos na escória pela análise do licor de lixiviação, concentração de ácido 3M, 90°C e 3h. Os ácidos empregados foram H_3PO_4 , H_2SO_4 e HCl.

Os elementos de maior composição na escória, Ca, Si e Zr, são as espécies de mais difícil lixiviação.

A solubilização dos óxidos de Nb, Th, U, Ti e Fe são favorecidas pelo uso de solução de H_2SO_4 . Desta maneira, o uso do H_2SO_4 promoverá a remoção do Nb do resíduo sólido, mesmo estando em baixa concentração (3M), entretanto, também acarretará a lixiviação de impurezas como o Th e o U (Yang et al, 2014). Assim como observado nos ensaios de calcinação com H_2SO_4 seguida da lixiviação ácida, Theron et al. (2021) apresentou que uma maior interação de solubilização do óxido de Nb em relação ao de Ta, o que pode ser justificado pelo maior caráter básico do Nb_2O_5 , o

que é resultado das ligações metal oxigênio, sendo apresentada para o Ta ligações mais covalentes e para o Nb ligações mais iônicas (o que permite maior interação com os íons de hidrogênio do ácido).

Os outros metais, tais como Al, K, Mg e Sn apresentaram melhor solubilização mediante ao uso do HCl e em segundo lugar, tendo sua recuperação reduzida a uma faixa de 5 a 20% pelo uso do H₂SO₄.

Na Rota II, objetivou-se a extração de Nb e de Ta. Deste modo, inicialmente, foi utilizada menor concentração de ácido (3M) e optou-se por aumentar o tempo de lixiviação. Na segunda etapa do estudo, aumentou-se a concentração do H₂SO₄ para 10M o que permitiu reduzir o tempo de lixiviação bem como a relação sólido/líquido atingindo boa extração do Nb, entretanto, concentrando Ta na fase sólida.

5.2.2.2 Simulação do processo

A fusão alcalina foi simulada no *software FactSage* versão 8.0, utilizando as bases de dados *FACTPS* (para elementos puros) e *FACTOXID* (para óxidos). Pela análise termodinâmica foi observado que a fusão do NaOH ocorreu a partir de 300°C. O SiO₂, na presença do NaOH, em temperaturas acima de 200°C passa a formar Na₄SiO₄, fase que apresenta máxima composição a 300°C. Acima dessa temperatura estes elementos passam a compor a fase Na₂SiO₄ que permanece na temperatura de trabalho (700°C). Devido ao alto teor de silício, outra fase observada em todas as temperaturas é a Na₂CaSiO₄. Pela base de dados do *software* não foram identificadas mudanças nas fases de Nb₂O₅, Ta₂O₅, ZrO₂ e ThO₂. A Figura 5-27 apresenta a simulação termodinâmica da variação da massa em kg em função da temperatura de fusão em °C quando 1ton de escória é reagida com NaOH na relação mássica 1:1.

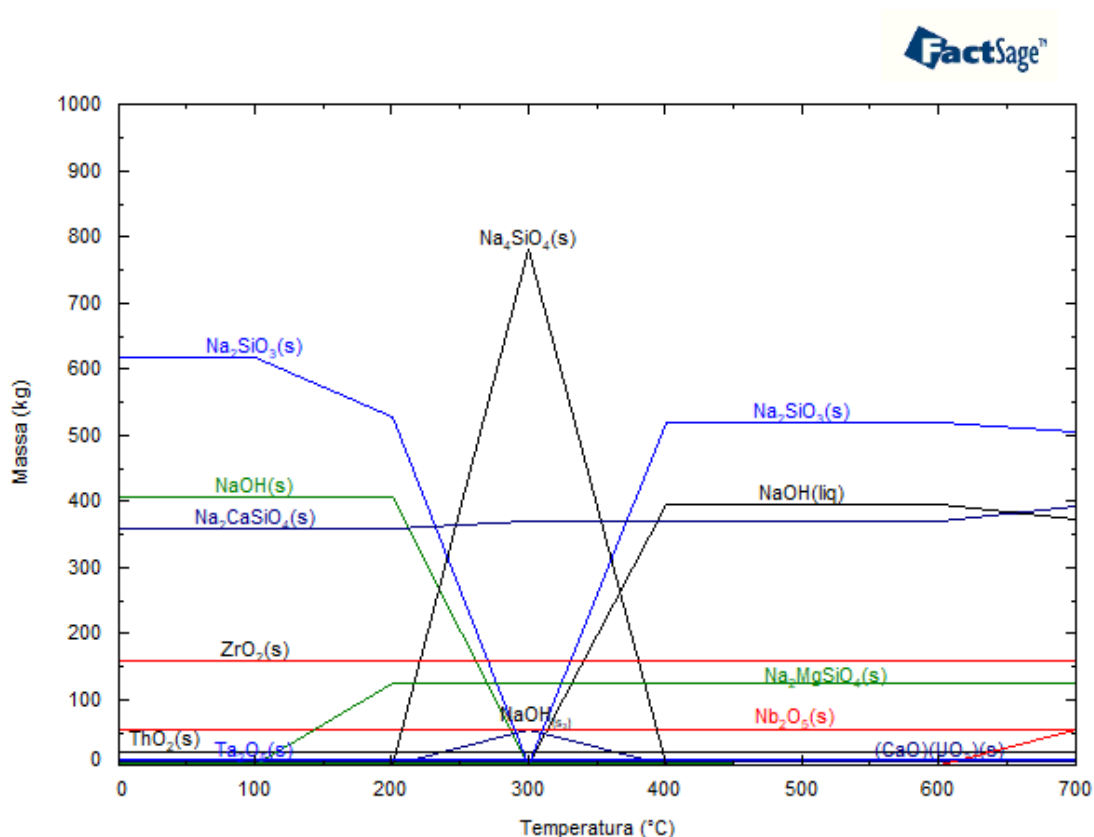
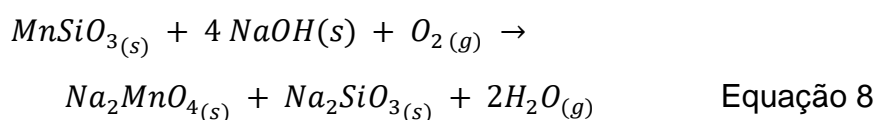


Figura 5-27: Variação das massas em função da temperatura de fusão alcalina com razão NaOH/escória 1:1 feita no software *FactSage* 8.0, base de dados *FACTPS* (para elementos puros) e *FACTOXID* (para óxidos).

5.2.2.3 Fusão alcalina

A mistura após a fusão foi esfriada em dessecador, evitando a absorção de umidade, o que poderia fazer com que o material fosse de difícil desagregação.

Observou-se que este material possuía uma coloração verde escura, caracterizando formação de óxido de sódio e manganês $\text{Na}_2\text{MnO}_4(\text{s})$. Acredita-se que na escória o manganês esteja na forma de silicato, então a Equação 8 representa a formação do composto que fornece a coloração ao material fundido. Pela quantidade de Mn caracterizada para a amostra, sabe-se que o NaOH foi adicionado a uma proporção maior do que 4:1 NaOH/Mn. Além disso, o excesso de hidróxido na fusão também permite que a lavagem seja levemente alcalina, condição necessária para a solubilização do Na_2MnO_4 (Andini et al., 2021).



O material, após calcinado, pode ser visto na Figura 5-28, no cadinho: a) é demonstrado o material com razão mássica NaOH/escória 1:1 e b) é apresentado o com a relação 2:1.

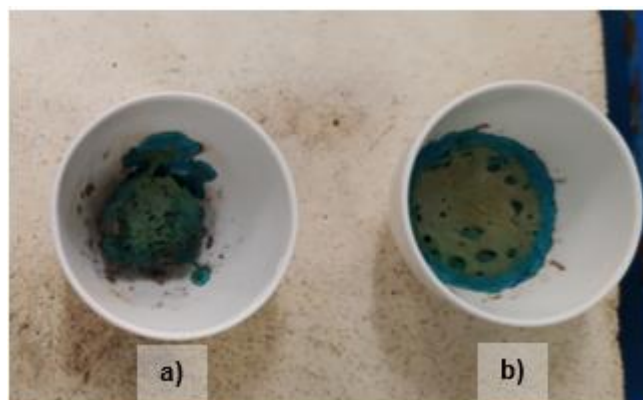


Figura 5-28: Cadinho contendo escória após a fusão alcalina temperatura e tempo de fusão 700°C e 3h, respectivamente. A) razão NaOH/escória 1:1 e b) razão NaOH/escória 2:1.

Pode-se observar que na razão NaOH/escória de 2:1 o hidróxido fundido (b) também reagiu com as paredes do cadinho o que é indesejável, pois além de danificar o recipiente, arrasta impurezas como o Al para o processo. Observou-se que para razões de NaOH/escória maiores de 1 será necessário um processo de moagem mais intenso devido ao NaOH ressolidificar. O excesso de NaOH também leva a formação de MnO_2 que é um material insolúvel reduzindo a perda de massa total (Andini et al., 2021).

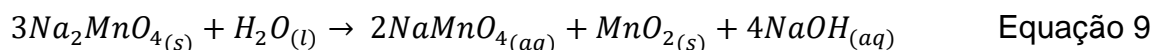
Andini et al. (2021) relatou que a 700°C atingiu 71% de solubilização do Mn. Durante nosso experimento esse valor não foi quantificado por análise química devido a formação do precipitado.

O licor de lavagem da fusão alcalina permaneceu com coloração esverdeada observada no material fundido, o que é indicativo da solubilização do Na_2MnO_4 (Andini et al., 2021). Após certo tempo em repouso, observou-se a formação de um precipitado marrom e perda de coloração do licor. O licor de lavagem da escória calcinada com NaOH a 700°C por 3h pode ser visto na Figura 5-29.



Figura 5-29: Licor de lavagem da escória calcinada com NaOH a 700°C por 3h. Após algumas horas em repouso, a coloração verde desaparece e ocorre a precipitação de um sólido marrom muito fino.

Maior tempo de lavagem, segundo Andini et al. (2021), promove o aumento da concentração no Mn no licor de lavagem alcalina. A máxima concentração foi observada em 5min, isso pode se dar ao fato da imediata precipitação do MnO_2 e do permanganato $NaMnO_4$ como apresentado na Equação 9. Isso afirma que a lavagem pode ser realizada em tempos menores o que otimiza o trabalho em maiores escalas.



A lavagem da escória calcinada foi mantida por 30min para garantir a solubilização do Si, do Mn e do Al que formaram produtos solúveis com NaOH. O precipitado marrom, formado no licor de lavagem, foi analisado via MEV e confirmou-se a presença de manganês, visto na Figura 5-30.

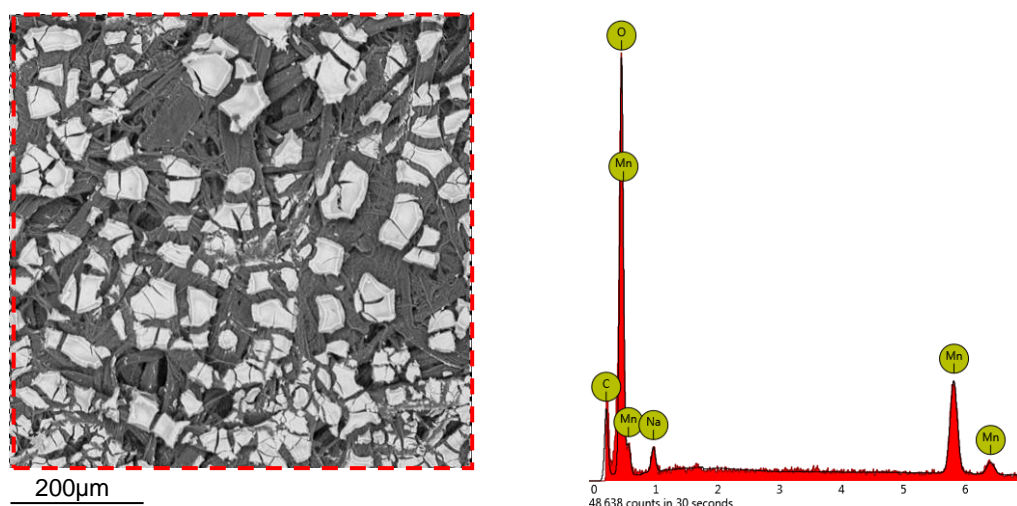


Figura 5-30: Precipitado formado no licor de lavagem da escória calcinada com NaOH.

O licor da lavagem alcalina foi analisado para verificar a lixiviação de Nb nesta etapa do processo. Pela análise de ICP-OES identificou-se que 2% e 1% do Nb contido na escória são perdidos pela fusão alcalina, com a razão mássica NaOH/escória 1:1 e 2:1, respectivamente.

5.2.2.4 Solubilização de metais na etapa lavagem

Pela análise via ICP do licor de lavagem alcalina da relação NaOH/escória 1:1 identificou-se uma solubilização de aproximadamente 18% de Al, 63% de K, 2% de Nb, 1% de Sn e 1% de Zn. Não foi observada a lixiviação de Ta, de Th e de U. A análise de AAS apresentou que em torno de 20%-30% do Si foi solubilizado nesta etapa.

5.2.2.5 Variação da razão mássica NaOH / escória

O estudo de Subramanian & Suri (1998) apresentou que o aumento do tempo de lixiviação é um fator que aumenta a solubilização do Nb. Visando a máxima recuperação de Nb, nos ensaios da Rota II optou-se por iniciá-los com o H₂SO₄ 3M e tempo de lixiviação de 18h, promovendo o aumento da cinética da reação e maior remoção do sulfato de cálcio.

Como descrito por Zhao et al. (2015), as primeiras fases formadas pela reação do CaSiO₃ com NaOH foram: Ca₂SiO₄, Na₂CaSiO₄, Na₂SiO₃ e Na₄SiO₄. O excesso de NaOH favorece a formação de Na₄SiO₄ e a liberação de cátion Ca²⁺ para o meio. Dessa forma, com o intuito de maior decomposição da matriz estudou-se a razão de massa de NaOH / massa de escória.

O estudo da influência da variação da razão mássica NaOH / escória no processo de fusão alcalina, ensaios FaR0_C3RI50T18, FaR0,5_C3RI50T18, FaR1_C3RI50T18 e FaR2_C3RI50T18, demonstrou que a extração de Nb e de Ta não ocorrem na etapa alcalina com NaOH. Entretanto, a adição e aumento da razão favorece a extração de Nb e de Ta quando observados o teor de metais recuperados no licor de lixiviação ácida (etapa 3).

O FaR0_C3RI50T18, promoveu a lixiviação direta da amostra de escória menor que 75µm com H₂SO₄ 3M, nas condições S/L, 1:50, 18h e 90°C sem o tratamento alcalino. Nesta etapa foram extraídos 21% do Nb e 1% do Ta. Como se esperava, quando comparadas a lixiviação direta por 3h e por 18h, não existe aumento da extração de Nb e Ta. Provou-se, então, que a reação do Nb ocorreu nas primeiras horas como é indicado no estudo de El-Hussaine & Mahdy (2002).

Optou-se, porém, por continuar a lixiviação durante o período de 18h para aumentar a extração de Ca e facilitar sua remoção na segunda filtração após resfriamento do licor (24h).

A adição da etapa alcalina, ensaio FaR0,5_C3RI50T18, atingiu extração de 32% de Nb e de 7% de Ta, isso corresponde a um aumento de 47% e de 69% da porcentagem de extração, respectivamente.

O ponto mais alto de extração foi atingido no ensaio FaR1_C3RI50T18, que teve perda de massa (solubilização) de 62% após a etapa ácida. No ensaio FaR1_C3RI50T18, a extração de Nb atingiu 48%, ao passo que Ta foi para 41%. Esse aumento na lixiviação pode ser resultado da decomposição da matriz de CaSiO₃, aumentando a área superficial do Nb e do Ta (Subramanian & Suri, 1998).

A Figura 5-31 traz os valores em porcentagem de recuperação para as razões 0; 0,5; 1 e 2 (kg de NaOH / kg de escória) após o processo de lixiviação ácida.

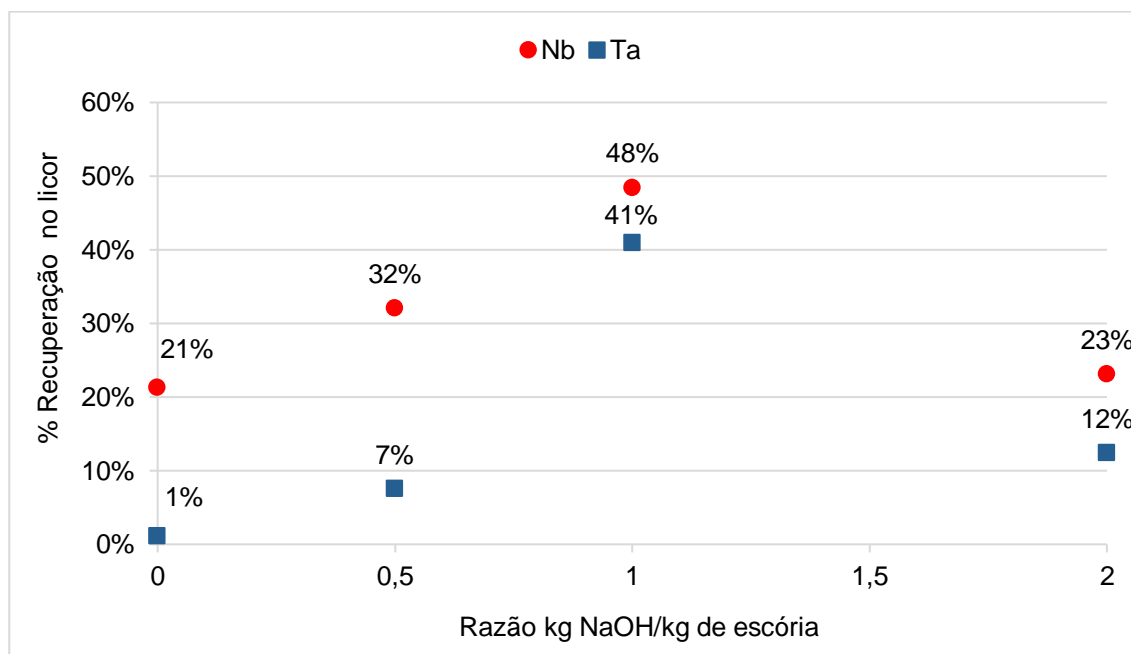


Figura 5-31: Influência do pré-tratamento de fusão alcalina com NaOH na % recuperação do Nb e Ta, contidos na escória de Sn. O processo de Fusão alcalina foi realizado a 700°C por 3h e a lixiviação ácida com H₂SO₄ 3M, 90°C, 18h, relação S/L 1:50.

Como já identificado na Rota I deste estudo, a lixiviação da escória com H₂SO₄ faz com que parte do Nb passe para o licor. Como apresentado no trabalho de Subramanian & Suri (1998), o pré-tratamento por fusão alcalina promove o aumento da quantidade de Nb e de Ta que são colocados em solução durante a etapa ácida.

Assim como para o Nb e o Ta, a condição de razão 1:1 é a que promove maior extração dos outros metais contidos, aumentando a quantidade de impurezas presentes no licor lixiviado. No ensaio FaR1_C3RI50T18, o Ti teve solubilização de aproximadamente 98%, enquanto para o Fe a extração chegou a 80%.

Quando comparadas as extrações dos ensaios FaR0_C3RI50T18, FaR1_C3RI50T18, foi observado o aumento das porcentagens de recuperação dos metais, principalmente para os refratários como o Ti, o Nb e o Ta.

○ **Resíduo sólido final**

A Figura 5-32 apresenta um comparativo dos resíduos sólidos dos ensaios FaR0,5_C3RI50T18, FaR1_C3RI50T18 e FaR2_C3RI50T18. São apresentados também os difratogramas de raios-X de cada um deles.

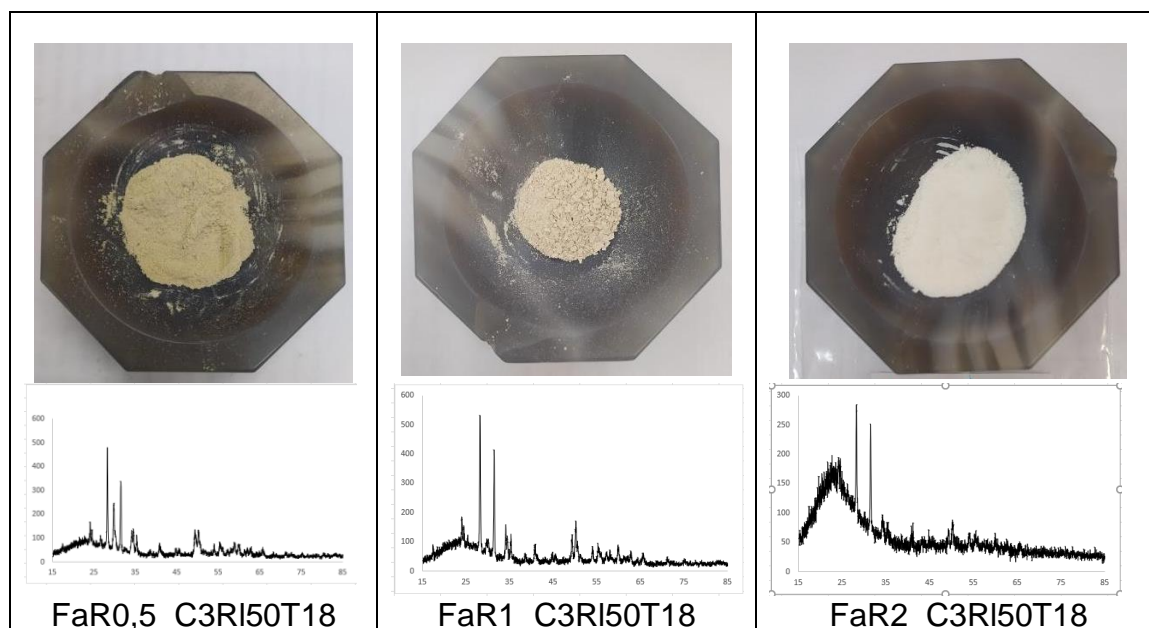


Figura 5-32: Análise visual comparativa e difratogramas de raios-X dos resíduos sólidos da lixiviação ácida dos ensaios FaR0,5_C3RI50T1, FaR1_C3RI50T18 e FaR2_C3RI50T18. Fusão alcalina variando a razão mássica NaOH/ escória a 700°C por 3h, seguida de lixiviação ácida com H₂SO₄ 3M 18h e 90°C.

Foi observado que com o aumento da quantidade de hidróxido a coloração do resíduo ficou mais esbranquiçada, o que pode ser um indicativo da formação de sílica a partir de Na₄SiO₄.

Ao comparar os espectros de difração de raios-X é nítido o aumento de material amorfo no resíduo que foi identificado pela barriga que se forma na linha do difratograma. Além disso, observou-se a presença dos picos ZrO₂ e o desaparecimento dos picos de CaSiO₃. Como demonstrado por Musié et al. (2010), o precipitado de sílica amorfa possui um pico aberto em aproximadamente 21,8°. Sob temperaturas acima de 1000°C, essa sílica pode se rearranjar e formar quartzo (Musié et al, 2010).

Durante a filtração da FaR2_C3RI50T18 observou-se a formação de uma pasta densa que dificulta a filtração e que pode reter o licor lixiviado, o que desfavorece o processo. Essa retenção de licor pode ser um dos fatores que levou à redução da extração de Nb e de Ta.

○ **Estudo da relação sólido-líquido, kg escória / L de H₂SO₄ 3M**

A composição da escória é muito parecida com a do mineral *eudialyte* (Demol et al., 2019), sendo o *eudialyte* um silicato de cálcio e zircônio. Em seu estudo, Voßenkaul et al (2017) apontou que a liberação da sílica presente na estrutura, devido

ao ataque ácido, resulta na formação de um gel. A sílica gel é formada pela polimerização de moléculas $\text{Si}(\text{OH})_4$ presentes no meio. Essa formação de polímero tende a dificultar a filtração, retendo licor na torta.

Partindo da consideração que elevada proporção de líquido é um fator que inibe a formação de sílica gel, devido à maior solubilização dos monômeros, a maioria dos ensaios de lixiviação foram trabalhados com a relação S/L 1:50. Porém, objetivando-se maior concentração de Nb e de Ta no licor, estudou-se a possibilidade de reduzir a relação S/L.

As porcentagens de solubilização dos ensaios FaR1_C3RI10T18, FaR1_C3RI30T18 e FaR1_C6RI50T18 foram de 39%, 51% e 62%, respectivamente.

A Figura 5-33 apresenta as porcentagens de recuperação de Nb e Ta para a escória pré-tratada com fusão alcalina e lixiviada com H_2SO_4 na concentração 3M, variando a relação sólido/líquido do agente lixiviante.

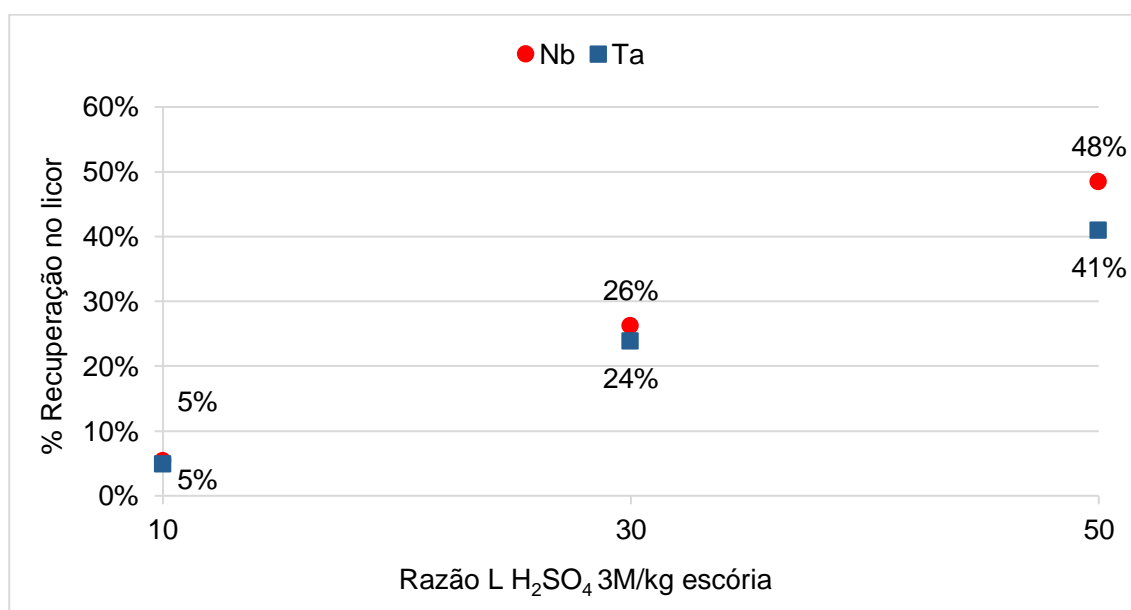


Figura 5-33: Porcentagem de recuperação do Nb e Ta em função da razão volume de ácido por massa de escória na lixiviação ácida com as escória pré-tratada por fusão alcalina, ensaios FaR1_C3RI10T18, FaR1_C3RI30T18 e FaR1_C3RI50T18.

Observou-se que o aumento da fração de metais recuperados é diretamente proporcional à razão sólido-líquido, logo corroborando com a necessidade de manter a razão S/L de 1:50 no processo.

O ensaio FaR1_C3RI10T18 promoveu a formação de uma massa densa de difícil filtração, o que apesar de manter o resíduo mais tempo em contato com o licor de lixiviação, dificulta a etapa de filtração e aumenta a incrustação nas paredes do

recipiente de lixiviação. Além disso, parte dos metais que foram lixiviados podem ficar aderidos na torta reduzindo, portanto, a extração do metal de interesse. Durante a etapa de filtração, observou-se a necessidade de lavagem da torta para verificação das porcentagens de extrações.

Por fim, nesta etapa foi mantido como melhor condição, o ensaio FaR1_C3RI50T180 no qual foram recuperados 48% de Nb e 41% de Ta.

O estudo de Ma et al. (2018) demonstrou que adição de peróxido de hidrogênio durante a lixiviação pode aumentar a extração de Nb de 15% para 70%, devido a mudança de Fe^{2+} para Fe^{3+} . Entretanto, para este estudo, optou-se por variar a concentração de H_2SO_4 .

○ Variação da concentração de H_2SO_4 na lixiviação

Um dos fatores mais influente na extração de Nb foi a concentração do ácido na lixiviação, como pode ser observado na Figura 5-34. Este comportamento também foi observado no estudo de Yang et al. (2014).

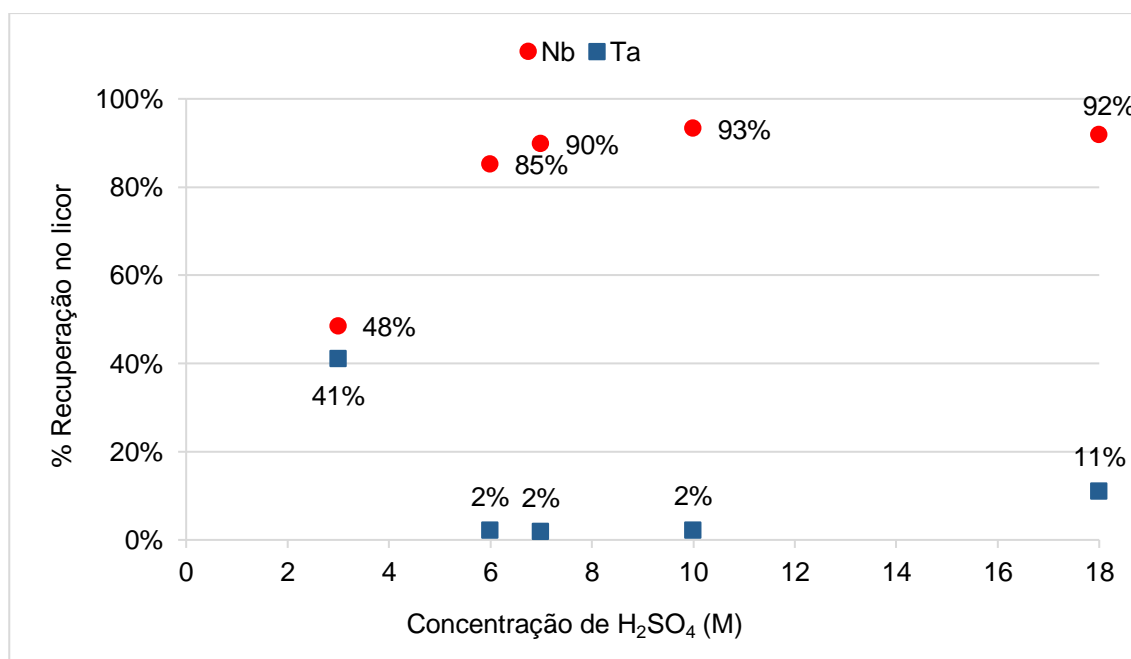


Figura 5-34: Estudo da influência da concentração de ácido na extração de Nb e Ta nos ensaios FaR1_C3RI50T18, FaR1_C6RI50T18, FaR1_C10RI50T180 e FaR1_C18RI50T18.

Foram atingidos 93% de extração de Nb quando a concentração de 10M de H_2SO_4 foi empregada, sendo esta a melhor condição. As demais concentrações 3M, 6M e 7M, forneceram, respectivamente, a recuperação de 48%, 85% e 90% para o

Nb. A extração de Nb por H_2SO_4 18M atingiu 92% de extração, o que justifica manter o tratamento pela extração com H_2SO_4 10M.

Por outro lado, observou-se que o aumento da concentração é desfavorável para a extração de Ta, diminuindo para 2% a partir da concentração de H_2SO_4 de 6M. Desta maneira, para o Ta, a melhor condição foi com H_2SO_4 3M que promove a extração de 41%.

No estudo de El-Hussaine & Mahdy (2002) a melhor extração de Nb e de Ta, foi 96% e 86%, foi atingida com H_2SO_4 10,8M a 200°C . A extração desses elementos pode variar de acordo com o metal refratário ao qual estão ligados no minério, o que pode ser entendido como o ponto principal para lixiviação elevada do Nb, porém a baixa lixiviação do Ta contidos na escória assim como a temperatura de lixiviação. A concentração de H_2SO_4 próxima a 18M pode promover o ataque da ganga, o que pode interferir na solubilidade e lixiviação dos metais de interesse (El-Hussaine & Mahdy, 2002).

Dentro do apresentado, destaca-se a extração por solução de 10M de H_2SO_4 , sendo possível a extração de Nb e de outros metais que estarão presentes no licor, como Sn, Th e U.

Durante a lixiviação ácida, juntamente ao Nb foram lixiviados metais alcalinos terrosos, como o Mg e o Ca. Observou-se que, no resfriamento do licor, o Ca precipitou na forma sulfato de cálcio (CaSO_4), formando uma pasta que dificultou o processo de filtração. Foi observado que maior tempo de lixiviação ou maior quantidade de ácido permitia melhor formação dos cristais de CaSO_4 , o que favorecia a lixiviação e redução da massa total pela remoção do precipitado, CaSO_4 , na refiltração.

○ **Resíduo sólido FaR1_C3RI50T18**

A análise do resíduo sólido do ensaio FaR1_C3RI50T18 indicou a presença de Si, Zr e Nb. Os outros elementos contidos na escória não foram identificados quando realizada a análise de área por MEV, uma vez que suas concentrações eram baixas (menor que 2%) no resíduo final. Elementos como o Mn, o Y e o Zn, tiveram solubilização de 100%, o Fe e o Mg de 80%, o Sn de 74%. A Figura 5-35 apresenta a micrografia e espectro da análise de EDS da área.

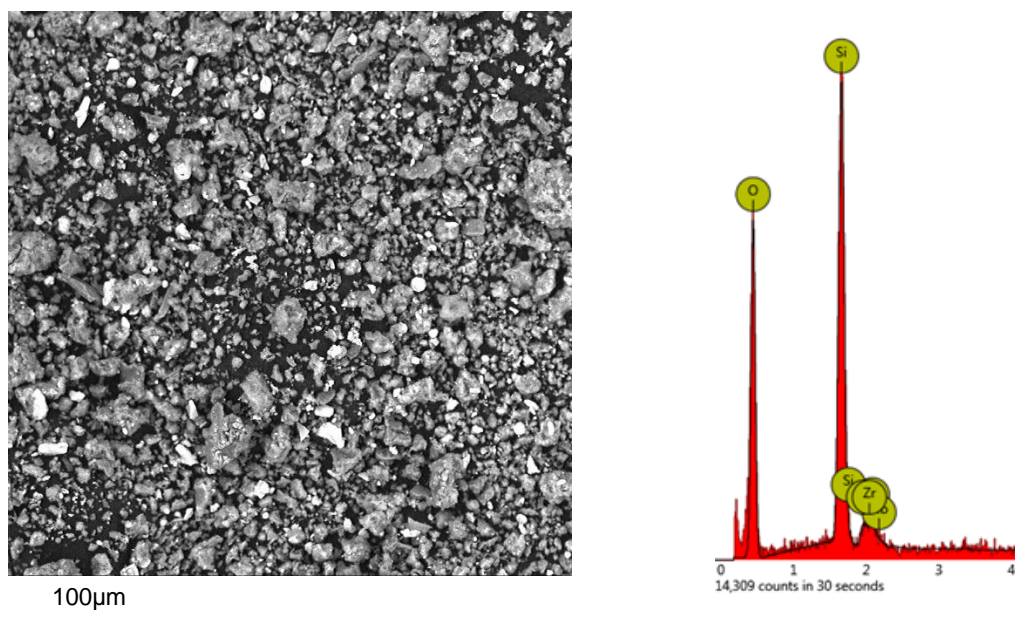


Figura 5-35: Resíduo sólido da lixiviação ácida pelo ensaio FaR1_C3RI50T18. À esquerda é dada micrografia de região e à direita o espectro análise por EDS.

Observou-se, na Figura 5-36, que na condição estudada o Nb e o Sn seguem aglomerados em partícula de aproximadamente $10\mu\text{m}$ em associação com Si e Zr.

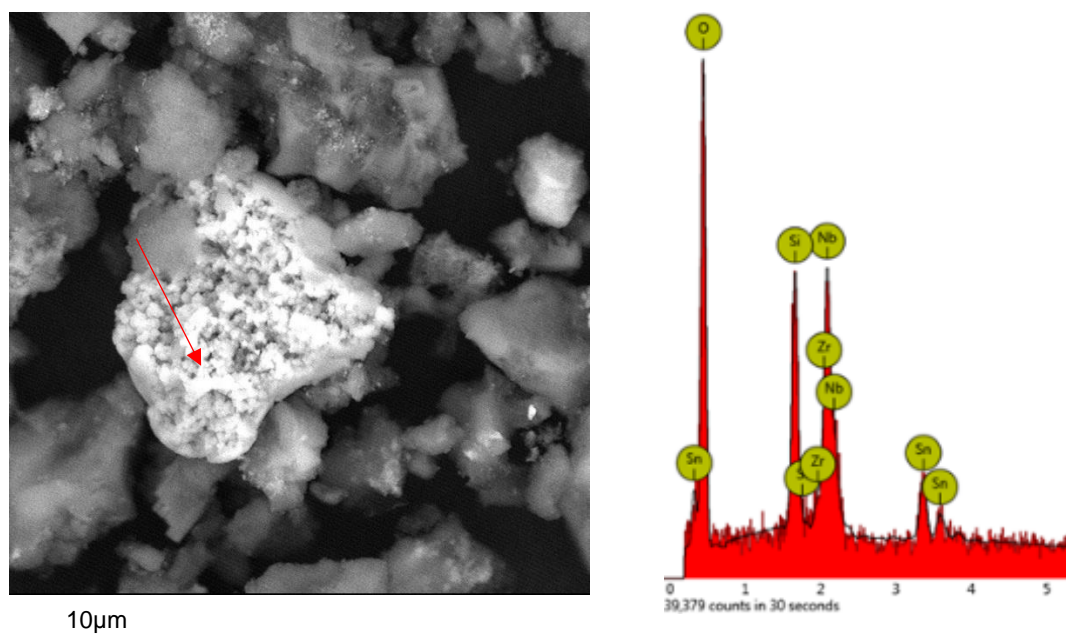


Figura 5-36: À esquerda, micrografia e à direita, a análise de EDS do resíduo sólido do ensaio FaR1_C3RI50T18.

O resíduo sólido do ensaio que forneceu melhor recuperação de Nb, FaR1_C10RI50T18, foi analisado via MEV-EDS, os elementos identificados foram Si, Ca, S e Zr, como já se esperava. O Si, acredita-se que esteja na forma de SiO_2 , o Ca

removido do silicato formou $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (gipsita) e o Zr encontra-se nas regiões mais esbranquiçadas, provavelmente na forma de ZrO_2 e até mesmo ligado aos metais refratários não lixiviados. A Figura 5-37 traz uma análise de área do resíduo proveniente da lixiviação FaR1_C10RI50T18, também é apresentada a análise de EDS.

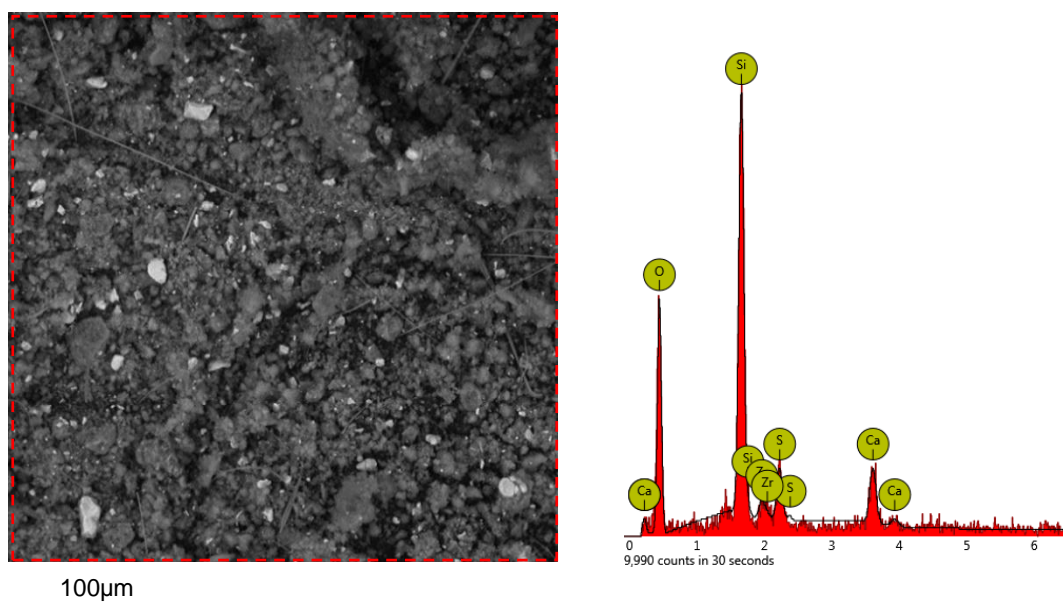


Figura 5-37: Resíduo sólido do ensaio FaR1_C10RI50T18. A análise de EDS da área indica presença dos metais Si, Ca, S e Zr.

O Nb e Th ainda presentes no resíduo sólido são encontrados associados em partículas com arestas retas e tamanho aproximado de 10 μm, como verificado na Figura 5-38. Comparando-se a análise da escória embutida com o resíduo FaR1_C10RI50T18, é confirmada a hipótese de que as partículas de material refratário estão contidas na matriz de cálcio e silício, sendo necessário a decomposição da matriz para aumentar a extração dos metais de interesse. A Figura 5-38 apresenta a micrografia de uma partícula contendo Nb e seu respectivo espectro de análise via EDS.

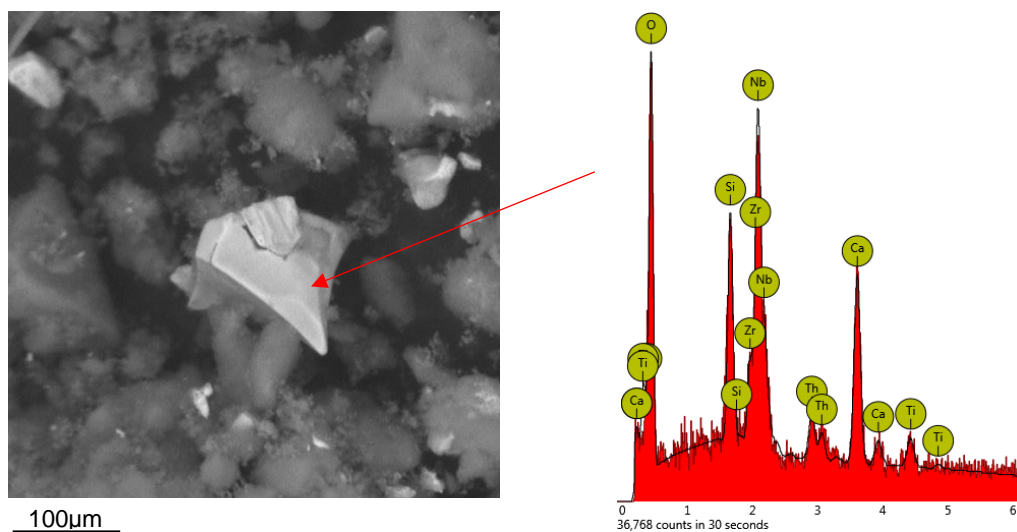


Figura 5-38: Identificação de partícula de Nb e Th contidas no resíduo de lixiviação no ensaio FaR1_C10RI50T18.

Os difratogramas de raios-X obtidos da escória após a fusão alcalina; após a lavagem e após a lixiviação com H_2SO_4 10M são apresentados na Figura 5-39.

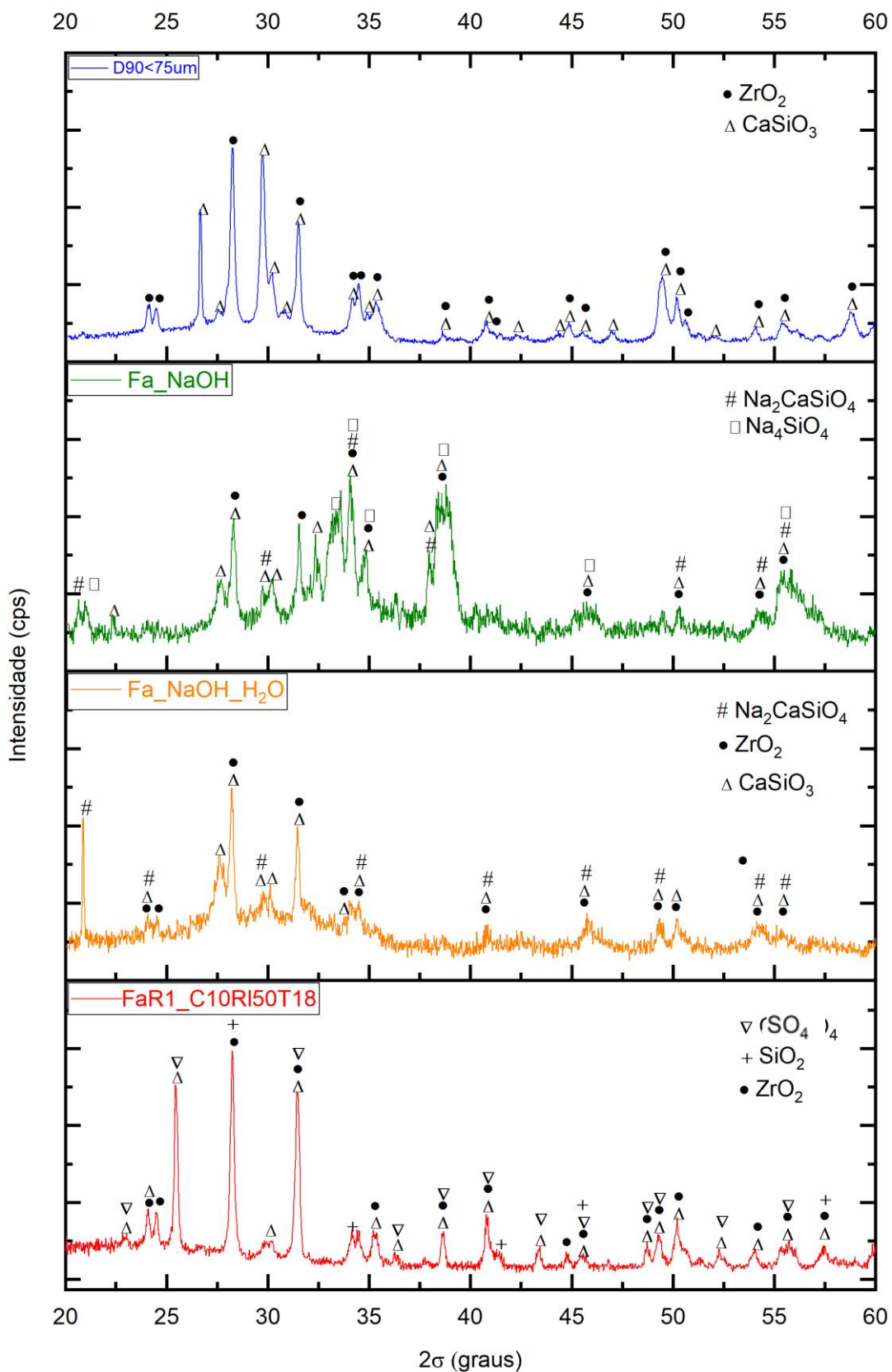


Figura 5-39: Comparação de fases observadas nas três etapas de tratamento durante o ensaio FaR1_C10RI50T18. De cima para baixo são apresentados os difratogramas de DRX da amostra inicial D90<75µm, escória reagida com NaOH (Fa_NaOH), resíduo sólido após lavagem (Fa_NaOH_H2O) e resíduo da lixiviação ácida (FaR1_C10RI50T18).

Pela comparação dos picos observa-se a formação dos compostos $\text{Na}_2\text{CaSiO}_4$ e Na_4SiO_4 durante a fusão alcalina (verde), como previsto na literatura e pela simulação. Nesta etapa também foi observada a diminuição do pico referente ao CaSiO_3 .

Após a lavagem (laranja) observou-se o desaparecimento dos picos de Na_4SiO_4 , o que pode significar a solubilização do composto ou o deslocamento do equilíbrio, favorecendo a formação de $\text{Na}_2\text{CaSiO}_4$, fase a qual apresentou um pico bem definido em aproximadamente 22° e que é a fase predominantemente formada a 700°C , segundo a simulação termodinâmica.

Após a etapa de lixiviação ácida (vermelho) foram identificados os picos de ZrO_2 , SiO_2 e CaSO_4 . Ainda foram observados picos de CaSiO_3 .

○ **Estudo de tempo de lixiviação para H_2SO_4**

O estudo de tempo foi realizado para duas diferentes concentrações de agente lixiviante 3M e 10M.

No ensaio com concentração de H_2SO_4 3M aumentou-se o tempo da etapa de lixiviação para 24h, a fim de buscar o aumento da porcentagem de extração do Nb e Ta, trata-se do ensaio FaR1_C3RI50T24 (Subramanian & Suri, 1998). O aumento do tempo se mostrou favorável a extração de Nb quando comparado ao ensaio a 18h (FaR1_C3RI50T18), tendo a extração aumentado de 48% para 52%, entretanto, a extração de Ta caiu de 41% para 32%, o que pode ser o indício do processo de precipitação do Ta. Portanto, o tempo de lixiviação dependerá de acordo com o metal em questão.

Na condição de H_2SO_4 10M identificou-se que a máxima extração de 96% de Nb foi atingida nas primeiras 2h de lixiviação (FaR1_C10RI50T2), indicando uma cinética de reação rápida.

A extração de Nb permaneceu praticamente constante nessa concentração de ácido mesmo com o aumento do tempo, como pode ser observado na Figura 5-40. O maior tempo de reação promoverá maior extração das impurezas. Com o tempo de reação de 2h o licor formado foi mais facilmente filtrado.

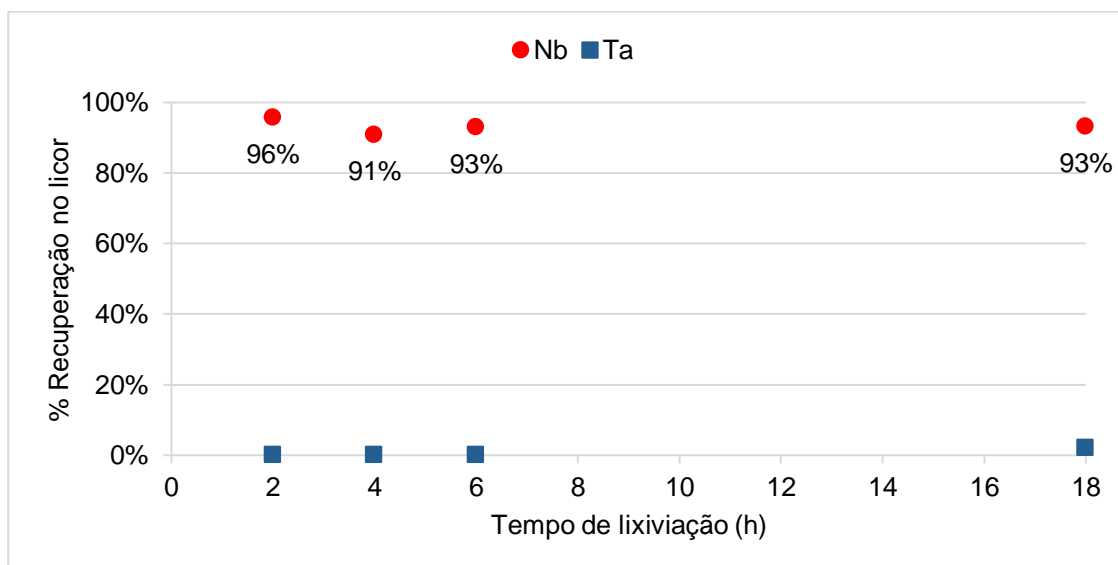


Figura 5-40: Extração de Nb e Ta em relação ao tempo de lixiviação ácida da escória calcinada com NaOH. Parâmetros de lixiviação: H_2SO_4 10M, S/L 1:50, temperatura 90°C.

○ **Estudo da relação sólido-líquido, L H_2SO_4 10M / kg escória**

Foi realizado, novamente, o estudo da relação sólido-líquido, porém agora utilizando o H_2SO_4 10M como agente lixiviante e tempo de reação de 2h, mantendo-se constante a etapa de fusão alcalina, a lavagem e a temperatura de lixiviação em 90°C.

As solubilizações observadas nas diferentes relações sólido-líquido 1:10, 1:20, 1:30 e 1:50 são, respectivamente, 54,0%, 57,5%, 64,5% e 57%; ou seja, mesmo com o aumento da quantidade de licor a variação da massa é de no máximo 10%.

A Figura 5-41 apresenta a extração de Nb e de Ta nas diferentes condições de relação sólido-líquido.

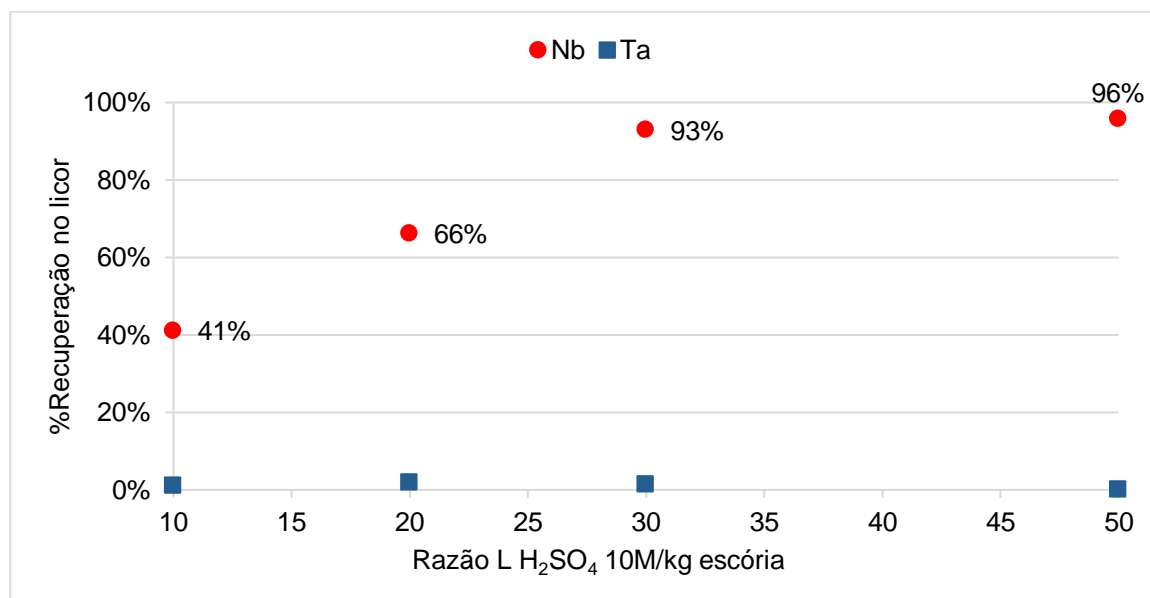


Figura 5-41: Extração de Nb e de Ta em função da razão de volume de agente lixiviante (L) H₂SO₄ 10M e a massa de escória que entra no processo alcalino (kg).

A variação do parâmetro demonstrou que o aumento da relação sólido-líquido é favorável a extração de Nb até a relação 1:30, quando a concentração de agente lixiviante é 10M. Nas relações de 1:30 até 1:50 praticamente não existe aumento da extração de Nb. Entretanto, a extração do Ta permaneceu próxima a zero, o que corrobora com a ideia de que concentração de ácido mais elevada é desfavorável à sua extração.

○ Impureza presente no licor de lixiviação

Pelo estudo preliminar dos ácidos sabe-se que os elementos Al, Fe, K, Mg, Mn, Sn, Ti, Y, Zn e Zr também sofrem processo de lixiviação por H₂SO₄, sendo transferidos da escória para o licor lixiviado.

Após o estudo dos parâmetros razão NaOH/escória na etapa alcalina, da concentração de ácido, do tempo de reação e relação sólido/líquido determinou-se que a maior extração da Nb foi obtida pelo ensaio FaR1_ C10RI30T2.

El-Hussaine & Mahdy (2002) demonstraram que a lixiviação com H₂SO₄ 10,8M com HNO₃ 5,3M atingiu praticamente total extração de Nb e de Ta contidos no minério, também promoveu a digestão de Th, ETR, U e Ti. Ou seja, pode ser que pela adição de HNO₃ possam ser atingidas melhores porcentagens de extração, entretanto, ainda se ressalta que estes valores atingidos a 200°C e para o minério.

Foram quantificados os demais elementos extraídos da escória. As porcentagens de recuperação dos metais no licor lixiviado e suas respectivas concentrações estão presentes na Tabela 5-4.

Tabela 5-4: Porcentagem de recuperação e concentração dos metais Al, Fe, K, Mg, Mn, Sn Th, Ti, U, Y, Zn e Zr no licor de lixiviação do ensaio FaR1_ C10RI30T2.

	Al	Fe	K	Mg	Mn	Sn
%Recuperação	72	85	16	100	77	80
Concentração no licor (ppm)	713,0	1121,1	75,8	807	115,5	585,9
	Th	Ti	U	Y	Zn	Zr
%Recuperação	92	90	96	33	92	69
Concentração no licor (ppm)	608,4	373,5	162,0	22,9	141,1	3095,9

Por esse método é possível observar que o Si realmente não foi lixiviado sendo o composto, mais abundante no resíduo sólido final.

- **Massa lixiviada**

A massa da escória lixiviada com H₂SO₄ 3M, sem prévio tratamento alcalino, atingiu uma porcentagem de 31%, considerando a massa de escória que entra no processo e a massa da torta lixiviada. O pré-tratamento alcalino, seguido da lixiviação com H₂SO₄ 3M, eleva a porcentagem de perda de massa para 55% devido a melhor extração dos metais pela liberação das partículas contidas. Em contrapartida, a melhor condição de extração de Nb com H₂SO₄ 10M fornece uma perda de massa de 64,5%.

Mediante os ensaios de fusão alcalina seguido de lixiviação ácida, observou-se a necessidade de investigar a redução do tempo de fusão.

A posterior recuperação do Nb do licor poderá ser feita por extração com solvente como apresentado na literatura (Bose & Gupta, 2002, Deblonde et al, 2019) ou por novos métodos de recuperação, como as resinas de troca iônica que estão sendo desenvolvidas e nos próximos anos novos métodos de purificação serão apresentados.

Mediante o que foi observado o Ta concentra na fase sólida e por isso a necessidade de filtrar o licor de lixiviação ácida a quente, possibilitando a remoção do sulfato de cálcio, reduzindo a massa de torta, conseqüentemente, aumentando a concentração de Ta no resíduo sólido.

5.2.3 Comparação de Rotas

A Tabela 5-5 apresenta os dados de solubilização e extrações de Nb e de Ta obtidos no ensaio das Rotas I e II.

Tabela 5-5: Porcentagem solubilizada e extração de Nb e Ta nas duas Rotas I e II.

	Ensaio	Solubilização	Extração	
			Nb	Ta
Rota I	MC200_H ₂ O25	3,5%	0,0%	0,0%
	MC400_H ₂ O25	0,3%	0,0%	0,0%
	MC600_H ₂ O25	--	0,0%	0,0%
	MS200_H ₂ OT25	10,4%	0,6%	1,5%
	MS400_H ₂ OT25	9,1%	1,4%	2,6%
	MS600_H ₂ OT25	7,1%	0,2%	0,0%
	SR1T200_H ₂ OL20T90	13,9%	0,2%	0,6%
	SR1T400_H ₂ OL20T90	16,0%	0,6%	1,5%
	SR1T600_H ₂ OL20T90	11,2%	0,0%	0,0%
	SR2T200_H ₂ OL20T90	25,9%	12,5%	0,0%
	SR3T200_H ₂ OL20T90	28,9%	9,2%	0,0%
	SR1T200_H ₂ OL10T90	14,7%	0,0%	0,0%
	SR1T200_C2L20T90	21,5%	39,9%	35,0%
	SR1T400_C2L20T90	29,8%	26,8%	18,7%
	SR1T600_C2L20T90	27,2%	5,4%	2,6%
	SR1T200_C10L20T90	51,9%	42,6%	0,0%
Rota II	FaR0_C3RI50T18	30,8%	21,2%	1,1%
	FaR0,5_C3RI50T18	27,6%	32,0%	7,5%
	FaR1_C3RI50T18	62,3%	48,4%	40,9%
	FaR2_C3RI50T18	54,6%	23,1%	12,4%
	FaR1_C3RI10T18	38,9%	5,4%	4,9%
	FaR1_C3RI30T18	50,9%	26,3%	23,8%
	FaR1_C6RI50T18	34,7%	85,2%	2,0%
	FaR1_C7RI50T18	54,3%	89,7%	1,8%
	FaR1_C10RI50T18	48,9%	93,2%	2,1%
	FaR1_C18RI50T18	52,6%	91,7%	10,9%
	FaR1_C3RI50T24	55,7%	52,1%	31,5%
	FaR1_C10RI50T2	57,0%	95,7%	0,0%
	FaR1_C10RI50T4	47,2%	90,8%	0,0%
	FaR1_C10RI50T6	58,5%	92,9%	0,0%
	FaR1_C10RI10T2	54,0%	41,1%	1,1%
	FaR1_C10RI20T2	57,5%	66,2%	1,9%
FaR1_C10RI30T2	64,5%	92,9%	1,3%	

Olhando para as duas Rotas estudadas, confirma-se a possibilidade de extração de Nb e de Ta pelo uso da lixiviação com H_2SO_4 .

A calcinação com H_2SO_4 pode ser utilizada como métodos de remoção das impurezas, todavia, a temperatura de calcinação e a razão kg de H_2SO_4 / kg de escória devem ser, 200°C e 1:1, a fim de aumentar a remoção de impureza pela formação dos sulfatos solúveis, sem perder ácido para a atmosfera e não arrastar Nb e Ta para o licor.

Pelo uso de H_2SO_4 2M ou H_2SO_4 3M, observou-se que ambos, Nb e Ta, podem ser extraídos, entanto, com limite de extração dos metais de 52% e de 40%, respectivamente.

O aumento da concentração de H_2SO_4 foi favorável à extração do Nb, fator notado em ambas as rotas, entretanto, para o Ta, o aumento só é favorável caso seja realizada a etapa de pré-tratamento de fusão com NaOH.

A separação dos dois metais, Nb e Ta, é um desafio para indústria. Pelos dados obtidos, entendeu-se que, o aumento da concentração de agente lixiviante empregada é uma maneira de promover a separação dos metais, Nb e Ta, na etapa de extração, sendo necessária apenas uma etapa de recuperação do Nb do licor no final do processo, uma vez que o Ta concentrou no resíduo sólido.

Pela comparação das Rotas, conclui-se, que mediante a maior quantidade de escória solubilizada, maior separação dos metais, Nb e Ta, e maior porcentagem de Nb extraído a Rota II obteve melhores resultados.

5.2.4 Lixiviação do tântalo

A partir do resíduo sólido da Rota II (FaR1_C10RI30T2), o processo de fusão alcalina com KOH demonstrou que poucos elementos são carregados pela lixiviação aquosa. Foram identificadas a solubilização de 0,9% de Al, 7,5% de Sn, 2,8% de Nb e 16,2 % de Ta. Todas as porcentagens foram calculadas em relação a quantidade de metais presentes na escória inicial, adicionada no processo de fusão alcalina com NaOH (Rota II).

O ensaio realizado demonstrou a possibilidade de remoção parcial de Ta, entretanto, põe-se que um estudo mais aprofundado dos parâmetros deve ser realizado para melhorar as porcentagens de remoção e concentração no licor final.

Desta maneira, se entende que o processo em várias etapas favorece a separação do Nb e Ta, e que a recuperação do Ta pode ser realizada em um licor com menor concentração de impurezas como Si e Ca.

No licor obtido foram determinados 4,6ppm de Al, 20,6ppm de Nb, 29ppm de Sn e 16,6ppm de Ta. Da literatura tem-se que o excesso de KOH é favorável a formação do produto solúvel $K_8(Ta, Nb)_6O_{19} \cdot nH_2O$ (Zhou et al., 2005b) o que justifica a extração de ambos.

Um dos motivos para menor extração de Ta em relação a quantidade esperada pode ser o tamanho da partícula, em torno de $75\mu m$. Segundo Zhou e al. (2005b) extrações próximas a 90% são obtidas com partículas menores que $52\mu m$, provavelmente pelo aumento da área superficial específica.

A fusão com KOH pode promover a solubilização de mais 21% da massa. O resíduo remanescente do processo foi basicamente Si, Zr e Ta.

5.2.5 Resina de troca iônica

A análise exploratória em batelada das resinas de troca iônica no licor ácido demonstrou a possibilidade de aplicação direta das resinas no licor de saída da Rota II com H_2SO_4 10M, ou seja, em condições de pH próximo a -2.

A primeira observação feita foi a mudança de coloração da solução de licor ácido, que apresentava uma coloração roxa e tornou-se incolor, como visto na Figura 5-42. São apresentados, da esquerda para direita, o licor gerado na Rota II (H_2SO_4 10M) antes e após o tratamento com a resina, e a resina após o tratamento do licor, inicialmente a resina era branca.

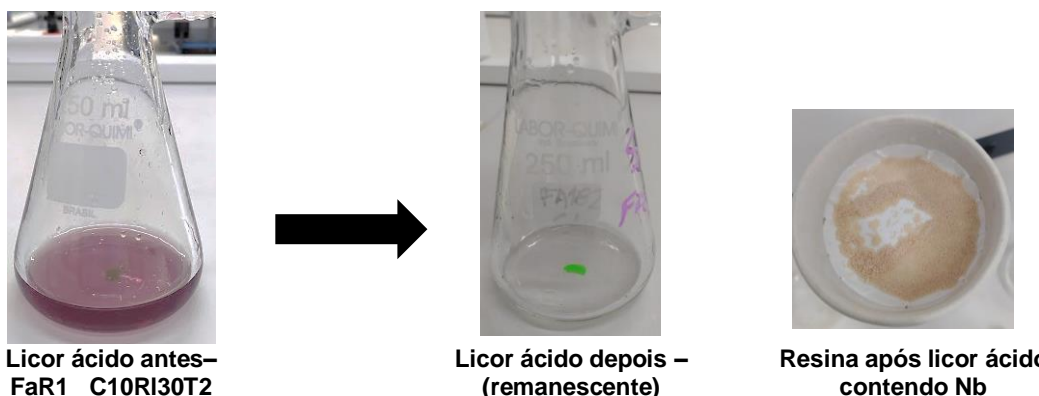


Figura 5-42: Licor de ácido antes de depois do processo de resina de troca iônica.

Este ensaio demonstrou que aproximadamente 40% do Nb foi retido na resina S1 e que 30% foi retido na resina S2. O comportamento das duas resinas é muito similar, porém, a resina S1 apresentou maior capacidade de captura.

Contudo, a desvantagem observada pelos ensaios é que as resinas não foram seletivas para Nb ou Ta, pois outros elementos como, Sn (60-70%), Th (20%), Ti (40%-50%), U (30%) e Zr (30-40%) também foram retidos. Por este motivo uma prévia purificação deverá ser feita antes mesmo do tratamento com as resinas.

Segundo informações fornecidas pela empresa desenvolvedora da resina, após o processo de purificação e tratamento com a resina, a eluição do Nb poderá ser realizada por H_2O_2 20%+2,5mol/L de H_2SO_4 e a eluição do Ta poderá ser atingida com 0,1mol/L de HCl+60g/L de ácido tartárico.

5.2.6 Rota proposta

Após o estudo das duas rotas definiu-se que, a Rota II é a mais indicada para extração de Nb a partir da escória estanho.

A escória a ser alimentada no processo deve apresentar granulometria de D90 menor que $75\mu\text{m}$. Os melhores parâmetros são os determinados no ensaio FaR1_ C10RI30T2 (razão mássica NaOH/escória 1:1, temperatura de fusão 700°C , tempo de fusão 3h, agente lixiviante H_2SO_4 10M, relação sólido-líquido 1:30, temperatura de lixiviação 90°C , tempo de lixiviação 2h), que atingiu 64,5% de solubilização total da massa de escória, extração de 93% de Nb e concentração de Ta no sólido remanescente.

A partir dos valores determinados em laboratório, foram projetadas as quantidades a serem obtidas no processo em larga escala. Tomando como base uma tonelada de escória, entrarão no processo 36,6kg (3,7%) de Nb e 5,1kg (0,5%) de Ta. Durante a lavagem, após a fusão alcalina, estimando-se que, 1%-2% de Nb seja lixiviado. Desta maneira 0,7kg (1,9%) de Nb estará contido no licor de lavagem.

Por fim, a lixiviação ácida resultará em um licor com 1284,6ppm de Nb, para potencial recuperação de 34kg do mesmo. O sólido remanescente, pode potencialmente, ser tratado por fusão com KOH.

O balanço de massa para o tratamento de uma tonelada de escória de estanho, pela melhor rota encontrada neste estudo, segue apresentado na Figura 5-43.

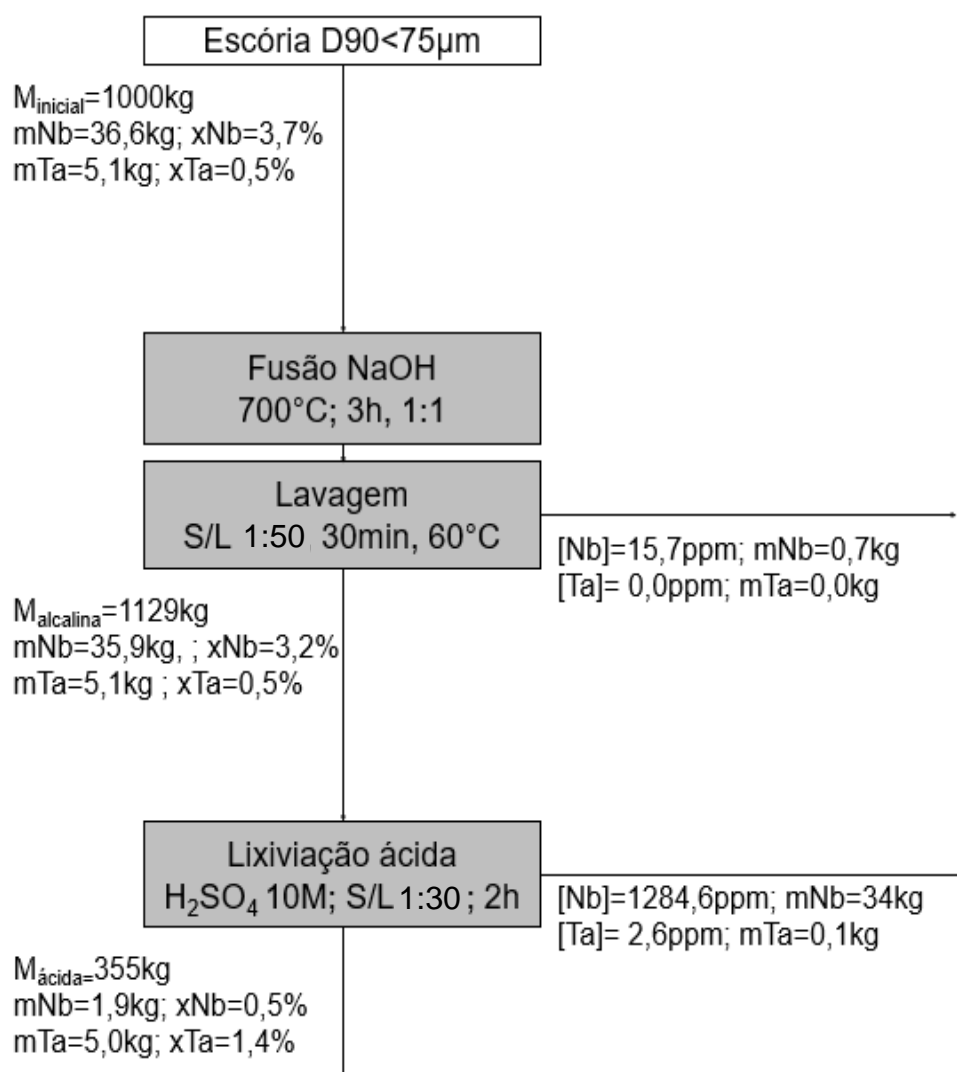


Figura 5-43: Balanço de massa da rota proposta.

6 CONCLUSÃO

- A escória estudada possui aproximadamente 3,7% de Nb e 0,5% de Ta, caracterizando-a como fonte secundária desses metais. A caracterização total da escória foi de 2,6% de Al, 9,0% de Ca, 3,5% de Fe, 1,2% de K, 1,8% de Mg, 0,4% de Mn, 19,9% de Si, 1,9% de Sn, 0,5% de Ta, 1,7% de Th, 1,1% de Ti, 0,4% de U, 0,2% de Y, 0,4% de Zn e 11,9% de Zr.
- A matriz é composta basicamente por CaSiO_3 . Uma das fases mais presentes é o ZrO_2 . O baixo grau de solubilização dessas espécies dificultou o aumento da concentração de Nb e de Ta na fase sólida.
- Na Rota I (calcinação+lixiviação) foram extraídos 40% de Nb e 35% de Ta, sendo possível utilizar o método para recuperar estes metais a partir do licor.
- O estudo dos ácidos mostrou que os elementos que compõem quase 71% da amostra (Ca, Si e Zr) são os de mais difícil solubilização. Também, foi observado que o ácido com maior potencial para lixiviar o metal refratário de interesse Nb, é o sulfúrico, ácido este que apresentou maior solubilização perante os outros óxidos tratados como impureza na escória.
- Na Rota II (fusão alcalina+lavagem+lixiviação) a melhor extração de Nb obtida foi de 93%. Na etapa alcalina ela pode ser justificada pela quebra da estrutura da matriz da escória, expondo as partículas de Nb ao ataque ácido reduzindo a temperatura de lixiviação.
- Na Rota II a extração de Ta foi reduzida a praticamente zero pelo aumento da concentração de ácido acima de 6M, já caracterizando esta rota como uma via de separação do Nb e Ta.
- A solubilização na Rota II foi de 64,5%, desde que o licor ácido fosse filtrado a quente e posteriormente refiltrado para remoção do CaSO_4 precipitado. O Ta concentra na fase sólida, compondo 1,4% da massa. Sendo necessário outro método para sua recuperação.

Conclui-se que a combinação de rotas de pré-tratamento alcalino seguido de lixiviação ácida é indicada para extração do Nb da escória, porém métodos de recuperação mais seletivo devem ser explorados para o Ta.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- A. K. SURI , C. SUBRAMANIAN & C. K. GUPTA (1992) **Investigations on Flowsheet Development for the Treatment of Niobium-Tantalum Bearing Cassiterite**, Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review: An International Journal, 9:1-4, 293-303 {<http://dx.doi.org/10.1080/08827509208952713>}.
- AKLI, HENDRI F.; PERMANA, SULAKSANA; MAKSUM, AHMAD; SOEDARSONO, JOHNY W.; WIDANA, KURNIA S.; ANGGRAINI, MUTIA; MUNIR, BADRUL. – **Enrichment of tantalum and niobium contents in Bangka Tin Slag by NaOH and H₃PO₄**. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 547. 012050. 2019.
- ALLAIN, E; KANARI, N; DIOT, F; YVON, J. – **Development of a process for the concentration of the strategic tantalum and niobium oxides from tin slag**. Minerals Engineering. Volume 134. 97-103. 2019.
- ANDINI, D. T. 1; PRASETYO, E; QUDUS, H. I. – **Oxidative fusion and alkaline leaching for manganese extraction from low grade silicate ore**. AIP Conference Proceedings 2382, 05000. 2021. {<https://doi.org/10.1063/5.0060058>}.
- BOSE, D. K & GUPTA, C. K. – **Extractive metallurgy of tantalum**. Mineral processing and extractive metallurgy review. 7508. 37-41. 2002.
- CAILLAHUA, MARIELLA CORTEZ; MOURA, FRANCISCO JOSÉ - **Technical feasibility for use of FGD gypsum as an additive setting time retarder for Portland cement**. Journal of Material Research and Technology. 7(2). 190-197. 2018.
- CETESB São Paulo. – **Ficha de informação do produto químico: Hidróxido de potássio, solução**. Disponível em: {https://licenciamento.cetesb.sp.gov.br/produtos/ficha_completa1.asp?consulta=HIDR%20XIDO%20DE%20POT%20C1SSIO,%20SOLU%20C7%20C3}. Acesso: 07 jun 2020.
- CNEN - COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR: **Norma CNEN – NN – 3.01 de 13/03/2014. “Diretrizes Básicas de Proteção Radiológica. Resolução 164/14**. Página 13. 2014.
- CNEN - COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR: **Norma CNEN – NN – 4.01 de 28/12/2016. “Requisitos de segurança e proteção radiológicas para instalações minero-industrial**. 2016.
- DAVRIS, P; STOPIC, S.; BALOMENOS, E.; PANIAS, D.; PASPALIARIS, I.; FRIEDRICH, B. - **Leaching of rare earth elements from eudialyte concentrate by suppressing silica gel formation**. Minerals Engineering. 108. 115-122. 2017.
- DEBLONDE, GAUTHIER J.-P; BENGIO, DAVID; BELTRAMI, DENIS; BÉLAIR, SARAH, COTE, GERARD; CHAGNES, ALEXANDRE. – **A fluoride-free liquid-liquid extraction process for the recovery and separation of niobium and tantalum from alkaline leach solutions**. Separation and Purification Technology. 215. 634-643. 2019.

DEMOL, JOHN; HO, ELIZABETH; SOLDENHOFF, KARIN; SENANAYAKE, GAMINI – **The sulfuric acid bake and leach route for processing of rare earth ores and concentrates: A review.** Hydrometallurgy 188, 123–139. 2019. {<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2019.05.015>}.

DUTTA, SNEHASIS; PATEL, PAVITRA; MUKHOPADHYAY, SULEKHA; GADDAM, SAMYUKTHA C; SHENOY, K.T. – **Separation of niobium and tantalum using continuous multistage counter-current solvent extraction with trioctyl amine.** Hydrometallurgy. 207. 105773. 2022. {<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2021.105773>}.

EL-HUSSAINI, OMNEYA M; MAHDY, MOHAMED A. – **Sulfuric acid leaching of Kab Amiri niobium–tantalum bearing minerals, Central Eastern Desert, Egypt.** Hydrometallurgy. 64. 219-229. 2002. {[https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(02\)00045-2](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(02)00045-2)}.

GABALLAH, I & ALLAIN, E. – **Recycling of strategic metals from industrial slag by a hydro-and pyrometallurgical process.** Resources, conservation, and Recycling. 10. 75-85. 1994.

GABALLAH, I; ALLAIN, E. & DJOMA, M. – **Extraction of tantalum and niobium from tin slag by chlorination and carbochlorination.** Metallurgical and Material Transaction B. 25B. 359-369. 1997.

GARCIA, MARCIA APARECIDA ANTICO. – **Caracterização radioquímica e impacto radiológico ambiental no processo de cassiterita para produção de estanho e chumbo metálico.** Dissertação para obtenção do grau de Mestrado em ciência na área de tecnologia nuclear. Instituto de pesquisas energéticas e nucleares. Universidade de São Paulo. São Paulo. 2009.

GAR SIDE, M.; NIOBIUM – **Statista: Global niobium mine production by country 2020.** Publicado em abril de 2022. Disponível em: {<https://www.statista.com/statistics/1026173/niobium-mine-production-worldwide-country/>}. Acesso em: 05 de abril de 2021.

GAR SIDE, M; TANTALIUM – **Statista: Tantalum price from 2010 to 2020.** Publicado em fevereiro de 2021. Disponível em: {<https://www.statista.com/statistics/1009173/tantalum-price/>}. Acesso em: 16 de abril de 2021.

GUO, JIANLONG; BAO, YANPING; WANG, MIN. – **Steel slag in China: Treatment, recycling, and management.** Waste Management. 78. 318-330. 2018.

GUPTA, CHIRANJIB KUMAR. – **Chemical Metallurgy. Principles and practice.** WILEY-VCH Verlag GmbH & Co, KGaA, Weinheim. 2003.

HU, Z. & Qi, L. – 15.5: **Sample digestion methods.** Treatise on Geochemistry (Second Edition). 15. 87-109. {<https://doi.org/10.1016/B978-0-08-095975-7.01406-6>}. 2014}.

INFOMINE – InvestmentMine – **Historical Tin Prices and Price Chart.** Disponível em: {<http://www.infomine.com/investment/metal-prices/tin/all/>}. Acesso em: 18 de Agosto de 2019.

INGAMELLS, C. O. – **Lithium metaborate flux in silicate analysis.** Analytica Chimica Acta, 52, 323-334. 1970.

JHA, MANIS KUMAR; CHOUBEY, PANKAJ KUMAR; JHA, AMRITA KUMARI; KUMARI, ARCHANA; LEE, JAE-CHUN; KUMAR, VINAY; JEONG, JINKI. **Leaching studies for tin recovery from waste e-scrap**. Waste management. 32. 1919-1925. 2012.

LUZ, ADÃO BENVINDO DA; SAMPAIO, JOÃO ALVES; FRANÇA, SILVIA ALVES. – **Tratamento de minérios**. CETEM (Centro de Tecnologia Mineral). 5ª edição. Rio de Janeiro. 2010.

MA, YIQIAN; STOPICA, SRECKO; GRONENB, LARS; FRIEDRICH, BERND – **Recovery of Zr, Hf, Nb from eudialyte residue by sulfuric acid dry digestion and water leaching with H₂O₂ as a promoter**. Hydrometallurgy. 181. 206–214. 2018. {<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2018.10.002>}.

MAGDALENA, R., VALERO, A., CALVO, G., ALGUACIL, F. J., & LÓPEZ, F. A.- **Simulation to recover niobium and tantalum from the tin slags of the old penouta mine: A case study**. Minerals, 11(10). 2021. {<https://doi.org/10.3390/min11101123>}.

MARTINS, THAMIRIS AUXILIADORA GONÇALVES, FALCONI, ISABELA BRANDOLIS ALVES, PAVOSKI, GIOVANI; MORAES, VIVIANE TAVARES DE; BALTAZAR, MARCELA DOS PASSOS GALLUZZI; ESPINOSA, DENISE CROCCO ROMANO. – **Green synthesis, characterization, and application of copper nanoparticles obtained from printed circuit boards to degrade mining surfactant by Fenton process**. Journal of Environmental Chemical Engineering. 9. 106576. 2021. {<https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106576>}.

NETE, MOTLALEPULA; PURCELL, WALTER; NEL, JOHANN T. – **Hydrometallurgical Separation of Niobium and Tantalum: A Fundamental Approach**. The Minerals, Metals & Materials Society Hydrometallurgical. 68. No. 2. 2016. DOI: 10.1007/s11837-015-1711-2.

NETE, MOTLALEPULA; PURCELL, WALTER; SNYDERS, ETTIENNE; NEL, JOHANN T. – **Alternative dissolution methods for analysis of niobium containing samples**. South African Journal of Chemistry. 63. 130 a 134. África do Sul. 2010.

ODO, J. U.; OKAFOR, W. C.; EKPE, S. O.; NWOGBU, C. C. – **Extraction of niobium from tin slag**. International Journal of Science and Research Publication. Volume 4, Publicação 1. Novembro 2014.

OGWUEGBU, MARTIN; ONYEDIKA, GERALD; HWANG, JIANN-YANG, AYUK, ASUWAJI; PENG, ZHIWEI; LI, BOWEN; EJIKE, E.N.O.; ANDRIESE MATT. – **Mineralogical Characterization of Kuru Cassiterite Ore by SEM-EDS, XRD and ICP Techniques**. Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering. 10, No.9. 855-863. 2011.

OMONDI, SHARON. **"The World's Largest Producers of Niobium."** WorldAtlas. Disponível em: <https://www.worldatlas.com/articles/the-world-s-largest-producers-of-niobium.html>. Artigo produzido em 25 de setembro de 2017. Acesso em 20 de março de 2020.

- PERMANA, S; SOEDARSONO, J. W.; RUSTANDI, A; MAKSUM, A. – **Other oxides pre-removed from Bangka tin slag to produce a high-grade tantalum and niobium oxide concentrate.** IOP Conference Series: Material Science and Engineering. 131. 012006. 2016.
- PERMANA, SULAKSANA; VINCIA, SHIVA FRIDA; AMILIA, ANGGITA; MAKSUM AHMAD; WIDANA, KURNIA SETIAWAN – **Enrichment on Bangka tin slag's tantalum and niobium oxide contents through non fluoride process.** Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. 95. 56-64. 2018.
- PONTES, EDUARDO PONTES E – **Sumário mineral brasileiro 2018.** Agência Nacional de Mineração. {https://www.gov.br/anm/pt-br/centrais-de-conteudo/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-mineraS/Lumario-mineral/pasta-sumario-brasileiro-mineral-2018/tantalo_sm_2018} Acesso em 07 Mar. 2022.
- PONTES, EDUARDO PONTES E – **Sumário mineral brasileiro 2018b.** Agência Nacional de Mineração. {<https://www.gov.br/anm/pt-br/centrais-de-conteudo/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-mineraS/Lumario-mineral/pasta-sumario-brasileiro-mineral-2018/estanho>} Acesso em 017 Mar. 2022.
- PRASETYO, E; SUPRIYATNA, Y, I; BAHFIE, F; TRINOPIAWAN, K. – **Extraction of Thorium from Tim Slag Using Acid Roasting and Leaching Method.** Proceedings of the 3rd International Seminar on Metallurgy and Materials (ISMM2019) AIP Conf. Proc. 2232. 040008-1–040008-6. 2020. {<https://doi.org/10.1063/5.0002176>. 2020}.
- RAMUNNO, FRANCO ALVES LAVACCHINI. – **Estudo cinético da lixiviação de metais de placa de circuito impresso obsoletas.** Dissertação de mestrado. Escola Politécnica da USP. São Paulo. 2015.
- SHEN, HUITING & FORSSBERG, E. – **An overview of recovery of metals from slag.** Waste managemet. 23. 933-949. 2003.
- SHIKIKA, ALIDOR, ZABENE, FRANCOIS; MUVUNDJA, FABRICE; MUGUMAODERHA, MAC C; COLAUX, JULIEN L.; AATACH, MOHAMED; GAYDARDZHIEV, STOYAN. – **Extraction of Ta and Nb from a Coltan Bearing Ore by Means of Ammonium Bifluoride Fluorination and Sulfuric Acid Leaching.** Minerals 11. 1392. 2021 {<https://doi.org/10.3390/min11121392>}.
- SIBERT, A. M. E; KOLK JR, A., J'. – **A review of the extractive metallurgy of niobium.** Tese de mestrado. Head, Metallurgy Department, Horizons Incorporated Cleveland, Ohio. Liberado ao público em 2007.
- SINGH, N.B & MIDDENDORF, B. - **Calcium sulphate hemihydrate hydration leading to gypsum crystallization.** Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials. 53. 57-77. 2007.
- SU, ZIJIAN; ZHANG, YUANBO; LIU, BINGBING; LU, MANMAN; LI, GUANGUI; JIANG, TAO – **Extraction and Separation of Tin from Tin-Bearing Secondary Resources: A Review.** The Minerals, Metals and Material Society. 69, nº. 11. 2364-2372. 2017.
- SUBRAMANIAN, C. & SURI, A. K. – **Recovery of niobium and tantalum from low grade tin slag – A hydrometallurgical approach.** Environmental and waste management. Jamshedpur. 831 007. 100-107. 1998.

SULAIMAN, MEOR YUSOFF. – **Simultaneous determination of thorium and uranium in tin slag**. The Science of the Total Environment. 130/131. 187-195. 1993.

T.I.C. BOLETIM – **Tantalum-Niobium International Study Center. Revisão 2020 do boletim**. Edição em português. 2020.

TURGIS, R.; ARRACHART, G.; MICHEL, S.; LEGEAI, S.; LEJEUNE, M.; DRAYEC, M; PELLET-ROSTANG, S. - **Ketone functionalized task specific ionic liquids for selective tantalum extraction**. Separation and Purification Technology. 198. 174-182. 2018.

U.S. Geological Survey. **Mineral Commodity Summaries 2021: U.S. Geological Survey**; Federal Source for Science about the Earth; U.S. 2021
{<https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2021/mcs2021.pdf>} Acesso em 04 Fev. 2022.

VINCO, J. H.; BOTELHO JUNIOR, A. B.; DUARTE, H. A.; ESPINOSA, D. C. R.; TENORIO, J. A. S. - **Purification of an iron contaminated vanadium solution through ion exchange resins**. Minerals Engineering. 176. 107337. 2022.
{<https://doi.org/10.1016/j.mineng.2021.107337>}.

VOßENKAUL, D.; BIRICH, A.; MULLER, N.; STOLTZ, N. & FRIEDRICH, B. – **Hydrometallurgical Processing of Eudialyte Bearing Concentrates to Recover Rare Earth Elements Via Low-Temperature Dry Digestion to Prevent the Silica Gel Formation**. Journal of Sustainable Metallurgy. 3. 79-89. 2017.

WANG, XIAO-HUI; ZHENG, SHI-LI; XU, HONG-BIN; ZHANG, YI. – **Dissolution behaviors of Ta₂O₅, Nb₂O₅ and their mixture in KOH and H₂O system**. Transformation of Nonferrous Metals Society of China. 20. China. 2010.

WRIGHT, PETER A. – **Extractive Metallurgy of tin. Second, completely revised edition**. Elsevier Scientific Publication Company. Amsterdam. Oxford. New York. USA. 1982.

YANG, XIULI; ZHANG, JUNWEI; FANG, XIHUI; QIU, TINGSHENG - **Kinetics of pressure leaching of niobium ore by sulfuric acid**. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. 45. 218-222.
{<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2014.04.001>}. 2014}.

ZHAO, CHANG-MING; WANG, GUO-CHENG; LI, SHENG-LI; AI, XIN-GANG; WANG, ZI-RUI; ZHAI, YU-CHUN. - **Reaction pathway led by silicate structure transformation on decomposition of CaSiO₃ in alkali fusion process using NaOH**. Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 25. 3827-3833. DOI: 10.1016/S1003-6326(15)64027-4. 2015.

ZHOU, HONG-MING; YI, DAN-QUING; ZHANG, YI; ZHENG, SHI-LI. – **The dissolution behavior of Nb₂O₅, Ta₂O₅ and their mixture in highly concentrated KOH solution**. Hydrometallurgy. 80. 126-131. 2005a.

ZHOU, HONGMING; ZHENG, SHILI; ZANG, YI. - **Leaching of a low-grade niobium–tantalum ore by highly concentrated caustic potash solution**. Hydrometallurgy. 80. 83-89. 2005b.