

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
ESCOLA POLITÉCNICA  
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

VILSON CONRADO DA LUZ

**Extração de nióbio e tântalo contidos na escória de estanho: uma rota  
hidrometalúrgica livre de fluoretos e ácidos minerais**

São Paulo  
2023

VILSON CONRADO DA LUZ

**Extração de nióbio e tântalo contidos na escória de estanho: uma rota  
hidrometalúrgica livre de fluoretos e ácidos minerais**

**Versão Corrigida**

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

Área de concentração: Engenharia Química

**Orientadora:** Prof. Dr.<sup>a</sup> Denise Croce Romano  
Espinosa

São Paulo

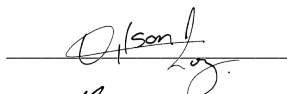
2023

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, 02 de outubro de 2023

Assinatura do autor:



Assinatura do orientador:



#### Catálogo-na-publicação

Luz, Wilson Conrado da

Extração de nióbio e tântalo contidos na escória de estanho: uma rota hidrometalúrgica livre de fluoretos e ácidos minerais / V. C. Luz -- versão corr. -- São Paulo, 2023.

125 p.

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

1.Hidrometalurgia 2.Tratamento de resíduos 3.Materiais críticos 4.Ácidos orgânicos I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II.t.

À minha mãe, dedico.

## AGRADECIMENTOS

Não poderia começar esta carta de agradecimentos sem direcioná-la para pessoa que esteve ao meu lado em todos os momentos da minha vida. Que nunca mediu esforços para me oferecer todo conforto e desenvolvimento pessoal e profissional possível. Agradeço imensamente por todas as noites acordadas, por todas as lágrimas de tristeza, orgulho e felicidade derramadas, e por todo apoio, aprendizado, estímulo e incentivo que recebi e recebo. Esta é apenas mais uma etapa de nossas lutas. Obrigado por tudo Salete Conrado, mãe. A ti dedico todas as minhas conquistas.

Agradeço a minha irmã Talita Menezes, por estar presente em todos os momentos, atenciosamente me acolhendo. Ao meu ouvinte mais assíduo, Luca Conti, que escutou praticamente todas as minhas reclamações nos últimos dois anos, e mesmo assim escolheu estar ao meu lado. Normalmente as pessoas não entendem o peso e a pressão que a pós-graduação coloca sobre o aluno. Ainda mais em certos ambientes. Mas vocês me escutaram e tornaram muitas coisas mais claras, foram meu suporte quando quase desmoronei.

Aos meus orientadores Dra. Denise Espinosa e Dr. Jorge Tenório. Agradeço também a Dr. Thamyres Cardoso, pela ajuda no desenvolvimento do projeto.

Neste parágrafo deixo um espaço especial para Franco Garjulli, que também considero um orientador, agradeço pelas discussões e assistências, quais foram imprescindíveis no desenvolvimento deste trabalho. Desejo que nunca esqueça os reais motivos que o levaram ao LAREX.

À Ana Carolina Dalsin, pelas conversas, conselhos e por toda ajuda no desenvolvimento de minhas análises. Desejo força e a lembrança de que dias melhores chegam para pessoas boas!

Aos meus amigos e família construída no 61B, Pedro Vanzele e Guilherme Gianotti. Obrigado por serem simplesmente vocês, e por estarem presentes em todos os momentos que precisei.

Aos amigos construídos no LAREX, especialmente a Iara Annes, Gabriel Alves e Giovani Bonatti. Agradeço pelas risadas, pelos momentos, pela partilha de angústias e sonhos. Aqui também cabe um agradecimento para Anastásia Mariah, Maria Eduarda, Roberta Castro e Miguel Bianco. Desejo o melhor a cada um de vocês.

À aqueles que não citei, mas sabem que são de grande importância para mim.

À Empresa Brasileira de Pesquisa e Inovação Industrial, Mineração Taboca S.A, FAPESP/CAPES - Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (processos n° 2019/11866-5) e ao CNPq - Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (processo n°408422/2022-0) pelo financiamento do projeto. Agradeço também a Universidade de São Paulo e a todas as instituições públicas de ensino que fizeram parte da minha construção pessoal e profissional.

*“Passo a passo, passando, passo”*  
**Dorival Caymmi**

## RESUMO

O processamento pirometalúrgico da cassiterita ( $\text{SnO}_2$ ), para produção de estanho (Sn), gera como resíduo uma escória. Escórias são materiais inorgânicos sólidos e compostos majoritariamente por óxidos. São separadas por diferenças de densidade da fase metálica, carregando as impurezas atreladas ao minério, sendo posteriormente acumuladas em pilhas. Ao minério de Sn brasileiro de origem amazônica estão associados materiais críticos, como nióbio (Nb) e tântalo (Ta). Tais metais são aplicados nas indústrias de capacitores, aeroespacial e de construção civil. Neste trabalho, uma escória gerada pelo processamento pirometalúrgico de  $\text{SnO}_2$  foi estudada, de maneira a desenvolver uma rota hidrometalúrgica para lixiviação de Nb e Ta, possibilitando a reciclagem de toneladas de escórias acumuladas ao longo de anos. Inicialmente, uma caracterização da amostra foi efetuada, identificando uma matriz majoritariamente composta de  $\text{CaO.SiO}_2$  e  $\text{ZrO}_2$ , além de uma fase de  $\text{SiO}_2$  determinada por Difratomia de Raios-X (DRX) e confirmada por análise química em Espectroscopia de Emissão Óptica por Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES) e microestrutural por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-EDS). Através de análise química quantitativa foi possível determinar que o material possui  $6,01 \pm 1,2\%$  e  $0,65 \pm 0,06\%$  de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , respectivamente. Em contramão aos processos tradicionais para tratamento de escórias e lixiviações de materiais refratários, este trabalho buscou implementar um processo livre de fluoretos e ácidos minerais para extração dos metais de interesse. Para tanto, o processo desenvolvido foi dividido em três etapas: um tratamento térmico-alcálico seguido de uma lixiviação em água, uma segunda lixiviação ácida e pôr fim a precipitação do material lixiviado. Na etapa de tratamento térmico-alcálico foram avaliados o tipo de hidróxido e a razão sólido:líquido (S:L,  $\text{g mL}^{-1}$ ) da lixiviação em água. Para etapa de lixiviação ácida foram comparados ácidos minerais e orgânicos, elegendo-se o ácido oxálico como melhor agente lixiviante para esse processo. Para esse ácido foram estudadas concentrações, relações S:L, temperaturas, tempos de lixiviação, granulometrias do material a ser lixiviado, agitação e turbulência em diferentes sistemas de reatores. Por fim, para etapa de precipitação foi avaliado o tempo de reação, o pH e a temperatura. Os melhores resultados foram obtidos através da avaliação do efeito entre parâmetros, buscando as maiores taxas de lixiviação de Nb e Ta nas condições de menor tempo, temperatura e S:L. Sendo assim, o sistema final foi capaz de lixiviar cerca de 86% de Nb e 75% de Ta após a aplicação de um tratamento térmico-alcálico com NaOH relação sólido:sólido (S:S,  $\text{g g}^{-1}$ ) de 1:1,1 a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  por 2h em forno mufla, seguido de uma lixiviação em água a  $90\text{ }^\circ\text{C}$  relação S:L = 1:10 por 2h. O sólido após a lixiviação foi seco em estufa a  $80\text{ }^\circ\text{C}$  por 2h e lixiviado em um reator encamisado a 240 rpm ( $\text{Re} = 8.751$ ) por 30 min e  $25\text{ }^\circ\text{C}$ . A melhor condição de precipitação com  $\text{NH}_4\text{OH}$  ocorreu em  $\text{pH} = 10$ , a  $70\text{ }^\circ\text{C}$  por 1h, sendo capaz de precipitar 75,65% de Nb e 86,1% de Ta, gerando um sólido final com teor de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  2,1x maior que o contido na escória bruta.

**Palavras-chave:** Hidrometalurgia. Tratamento de resíduos. Materiais críticos. Ácidos orgânicos.

## ABSTRACT

Pyrometallurgical processing of cassiterite ( $\text{SnO}_2$ ) for tin (Sn) production generates a slag as a byproduct. Slags are solid inorganic materials predominantly composed of oxides. They are separated from the metallic phase based on density differences, carrying impurities associated with the ore, and subsequently accumulated in piles. Brazilian tin ores from the Amazon region are associated with critical materials such as niobium (Nb) and tantalum (Ta), which find applications in the capacitor, aerospace, and construction industries. This study focused on the characterization and development of a hydrometallurgical route for the leaching of Nb and Ta from a slag generated by the pyrometallurgical processing of  $\text{SnO}_2$ , enabling the recycling of tons of accumulated slag over the years. Initially, the slag sample was characterized, revealing a matrix mainly composed of  $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  and  $\text{ZrO}_2$ , along with a  $\text{SiO}_2$  phase identified by X-ray diffraction (XRD) and confirmed by chemical analysis using inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) and microstructural analysis using scanning electron microscopy-energy-dispersive spectroscopy (SEM-EDS). Quantitative chemical analysis determined that the material contained approximately  $6.01 \pm 1.2\%$   $\text{Nb}_2\text{O}_5$  and  $0.65 \pm 0.06\%$   $\text{Ta}_2\text{O}_5$ . In contrast to traditional processes for treating slag and leaching refractory materials, this study aimed to implement a fluoride- and mineral acid-free process for extracting the target metals. The developed process consisted of three stages: a thermal-alkaline treatment followed by water leaching, a second acid leaching, and finally, precipitation of the leached material. In the thermal-alkaline treatment stage, the type of hydroxide and the S:L ratio of the water leaching were evaluated. For the acid leaching stage, mineral and organic acids were compared, with oxalic acid selected as the optimal leaching agent. Various parameters such as acid concentration, S:L ratio, temperature, leaching time, material particle size, agitation, and turbulence in different reactor systems were studied for oxalic acid leaching. Finally, the precipitation stage involved assessing reaction time, pH, and temperature. The best results were obtained by optimizing the parameters to achieve high leaching rates of Nb and Ta while minimizing time, temperature, and S:L ratio. The final system achieved the leaching of approximately 86% of Nb and 75% of Ta after a thermal-alkaline treatment with NaOH at a solid-to-solid (S:S) ratio of 1:1.1, carried out at 500 °C for 2 hours in a muffle furnace, followed by water leaching at 90 °C with an S:L ratio of 1:10 for 2 hours. The solid after leaching was dried in an oven at 80 °C for 2 hours and leached in a jacketed reactor at 240 rpm ( $\text{Re} = 8,751$ ) for 30 minutes at 25 °C. The optimal precipitation condition with  $\text{NH}_4\text{OH}$  occurred at pH 10, 70 °C for 1 hour, resulting in the precipitation of 75.65% of Nb and 86.1% of Ta, yielding a final solid with  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  and  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  content 2.1 times higher than that of the raw slag.

**Keywords:** Hydrometallurgy. Waste treatment. Critical materials. Organic acids.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Mapa da produção de Sn beneficiada (t) no Brasil em 2021 .....	21
Figura 2 – Diagrama ternário de composição química de escórias . .....	25
Figura 3 – Diagrama de Pourbaix (Eh–pH) para o sistema Ta-H <sub>2</sub> O a 25 °C. ....	29
Figura 4 - Variação do preço da tantalita entre 1995 e 2021 .....	30
Figura 5 - Diagrama de Pourbaix (Eh–pH) para o sistema Nb-H <sub>2</sub> O a 25 °C.....	33
Figura 6 - Variação do preço do óxido de Nb entre 2011 e 2021.....	34
Figura 7 - Produção global de mina de Nb e Ta entre 2012 e 2022. ....	36
Figura 8 - Estrutura química de H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> . ....	46
Figura 9 - Estrutura de agentes ligantes em processos de coordenação.....	48
Figura 10 - Elementos capazes de formar estruturas de oxalatos simples e complexos. ....	50
Figura 11 - Fluxograma de etapas desenvolvidas no projeto .....	55
Figura 12 - Representação esquemática do processo de abertura de amostra para caracterização química aplicado à escória da produção de Sn. ....	56
Figura 13 - Representação esquemática do processo de tratamento térmico-alcálico aplicado à escória de Sn. ....	60
Figura 14 - Representação esquemática do processo de lixiviação de Nb e Ta por ácidos minerais e orgânicos aplicado à escória de Sn. ....	61
Figura 15 - Parâmetros para lixiviação Nb e Ta contidos na escória da produção de Sn em ácidos orgânicos e minerais.....	63
Figura 16 - Parâmetros estudados para lixiviação de Nb e Ta contidos na escória da produção de Sn por H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> . ....	64
Figura 17 - Parâmetros estudados para precipitação de Nb e Ta contidos no licor de lixiviação em H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> utilizando NH <sub>4</sub> OH.....	66

Figura 18- Distribuição granulométrica da escória da produção de Sn. ....	67
Figura 19 - Difratoograma de raios X destacando as principais fases da escória gerada na produção de Sn. ....	70
Figura 20 - Imagem de elétrons retro-espalhados da escória gerada na produção de Sn mostrando a dispersão dos óxidos de Zr, Nb, Ca, Si e Sn através de mapeamento químico. ....	71
Figura 21 - Imagem de elétrons retro-espalhados em magnificação de 390x com espectro EDS de análises pontuais confirmando a presença dos óxidos de (1) Sn, (2) Si, Ca e (3) Zr.....	72
Figura 22 - Imagem de elétrons retro-espalhados em magnificação de 940x com espectro EDS de análises pontuais confirmando a presença dos óxidos de (1) Zr, Nb, Th, (2) Si, Fe, Mg e (3) Si, Ca e Fe. ....	73
Figura 23 - Imagem de elétrons retro-espalhados em magnificação de 4400x com espectro EDS da região de imagem e de análises pontuais apresentando as maiores concentrações dos óxidos de (1) Nb, Th, Ta, (2) Si e Ca .....	74
Figura 24 - Imagem de elétrons retro-espalhados em magnificação de 390x com espectro EDS da região de imagem e confirmando a presença de SiO <sub>2</sub> .....	75
Figura 25 - Diagrama de equilíbrio entre a escória da produção de Sn e a relação (a) 50%, (b) 100% e (c) 200% de excesso estequiométrico de NaOH nas temperaturas de 25-700 °C, realizadas no <i>software</i> FactSage. ....	76
Figura 26 - Efeito do tratamento térmico-alcálico com NaOH (S:S 1:1,1, 500 °C, 2h) na lixiviação de Nb e Ta por H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 1M, S:L 1:30, 55 °C por 3h a 240 rpm. ....	77
Figura 27 - Difratoograma de raios-X sólido posterior a reação entre Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> e NaOH em forno mufla a 500 °C por 2h.....	79
Figura 28 - Difratoograma de raios-X sólido posterior a reação entre Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> e NaOH em forno mufla a 500 °C por 2h.....	79

Figura 29 - Efeito da variação do tipo de hidróxido no tratamento térmico-alcálico (S:S 1:1,1, 500 °C, 2h) na lixiviação de Nb e Ta por H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 1M, 55 °C por 3h a 240 rpm em diversas relações S:L.....	80
Figura 30 – Efeito de diferentes tratamentos térmico-alcálicos e sua ausência (direta) na torta de filtração após lixiviação da escória de Sn por H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 1M, 55 °C, por 3h a 240 rpm. ....	81
Figura 31 - Difrátograma de raios X da torta de filtração posterior ao tratamento térmico-alcálico e a lixiviação em água, aplicados a escória da produção de Sn. ....	82
Figura 32 – Efeito da lixiviação com água em diversas relações S:L aplicada previamente a lixiviação de Nb e Ta em H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 1M, 55 °C por 3h a 240 rpm. ....	83
Figura 33 - Imagem de elétrons retro-espalhados da escória de Sn anterior (a) e posterior (b) ao tratamento térmico-alcálico seguido de lixiviação em água. ....	84
Figura 34 – Percentual de Nb lixiviado da escória da produção de Sn por ácidos orgânicos e minerais, S:L 1:30, 55 °C por 3h a 240 rpm.....	85
Figura 35 - Percentual de Ta lixiviado da escória da produção de Sn por ácidos orgânicos e minerais, S:L 1:30, 55 °C por 3h a 240 rpm.....	86
Figura 36 – Efeito da concentração de H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> a 55 °C, S:L 1:30 por 3h a 240 rpm na lixiviação de Nb e Ta e na perda de massa da escória da produção de Sn.....	88
Figura 37 - Difrátograma de raios X do precipitado de H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> e oxalato de Fe de uma solução 1,5M .....	89
Figura 38 – Efeito da relação S:L na lixiviação de Nb e Ta da escória da produção de Sn por H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 1M, 55 °C por 3h a 240 rpm.....	90
Figura 39 – Efeito da temperatura na lixiviação de Nb e Ta da escória da produção de Sn por H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 1M, S:L 1:30 por 3h a 240 rpm. ....	92
Figura 40 – Efeito da granulometria da escória da produção de Sn na lixiviação de Nb e Ta por H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 1M, S:L 1:30, 55 °C por 3h a 240 rpm.....	93

Figura 41 – Efeito do tempo na lixiviação de Nb e Ta da escória da produção de Sn por H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 1M, S:L 1:30, 55 °C e 240 rpm.....	94
Figura 42 - Efeito da agitação em agitador orbital (a) e reator encamisado (b), e da turbulência (c) na lixiviação de Nb e Ta da escória da produção de Sn por H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 1M, S:L 1:30, 55 °C por 3h. ....	96
Figura 43 - Representação estrutural do equilíbrio químico entre [NbO(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ] <sup>3-</sup> e [NbO(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sup>-</sup> .....	97
Figura 44 - Espectro Raman do H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> e do licor de lixiviação sintético de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> em H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 1M, S:L 1:30, 55 °C por 3h a 240 rpm.....	98
Figura 45 - Representação da estrutura de [TaO(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ] <sup>2-</sup> .....	99
Figura 46 - Espectro Raman do H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> e do licor de lixiviação sintético de Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> em H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 1M, S:L 1:30, 55 °C por 3h a 240 rpm.....	99
Figura 47 - Difratoograma de raios X da torta de filtração posterior a lixiviação Nb e Ta da escória da produção de Sn por H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S:L 1:30, 55 °C por 3h a 240 rpm. ....	101
Figura 48 - Percentual de Nb (a) e Ta (b) na precipitação do licor de lixiviação em H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 1M utilizando NH <sub>4</sub> OH em diferentes valores de pH e temperatura. ....	102
Figura 49 - Aspecto visual dos precipitados obtidos através da precipitação do licor de H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> utilizando NH <sub>4</sub> OH em diversos valores de pH e temperatura, anteriores a calcinação. ....	104
Figura 50 - Difratoograma de raios X do precipitado do licor de H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> com NH <sub>4</sub> OH pH 7 por 1h a 70 °C após calcinação.....	105
Figura 51 - Imagem de elétrons retro-espalhados em magnificação de 1900x com espectro EDS da região de imagem e de análises pontuais do sólido de precipitação em pH 7 a 70 °C por 1h, após a calcinação, apresentando as maiores concentrações dos óxidos de (1) Nb, Si e Sn. ....	105
Figura 52 - Difratoograma de raios X do precipitado do licor de H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> com NH <sub>4</sub> OH pH 10 por 1h a 70 °C após calcinação.....	106

Figura 53 - Imagem de elétrons retro-espalhados em magnificação de 1900x com espectro EDS da região de imagem e de análises pontuais do sólido de precipitação em pH 10 a 70 °C por 1h, após a calcinação, apresentando as maiores concentrações dos óxidos de (1) Nb, Si, Fe e Zr. .... 107

Figura 54 – Fluxograma do processo desenvolvido com parâmetros equilibrados para recuperação de Nb e Ta, considerando uma base de cálculo para o processamento de 1t de escória de Sn. .... 109

Figura 55 - Fluxograma do processo desenvolvido para recuperação majoritária de Nb, considerando uma base de cálculo para o processamento de 1t de escória de Sn..... 111

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Caracterização química de escórias da produção de metais.....	24
Tabela 2 – Materiais críticos e estratégicos para União Europeia em 2023.....	26
Tabela 3 – Resumo de propriedades físicas do Tântalo.....	28
Tabela 4 – Resumo de propriedades físicas do Nióbio.....	32
Tabela 5 – Métodos de lixiviação de Nb e Ta reportados pela literatura.....	42
Tabela 6 – Constantes de equilíbrio de complexos de ácidos carboxílicos e Nb.....	51
Tabela 7 – Composição química em percentual mássico dos óxidos presentes na escória gerada na produção de Sn.....	68
Tabela 8 – Análise de ICP-OES do percentual lixiviado dos elementos após o tratamento térmico-alcálico seguido de lixiviação em água S:L 1:50, 90 °C por 2h a 80 rpm.....	84
Tabela 9 – Análise de ICP-OES do percentual dos elementos após a aplicação do tratamento térmico-alcálico, da etapa de lixiviação em H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 1M, S:L 1:30, 55 °C por 3h a 240 rpm e do sólido final.....	100
Tabela 10 – Teor de óxidos no sólido de precipitação do licor de H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> com NH <sub>4</sub> OH.....	104

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>18</b>
<b>2. REVISÃO DE LITERATURA .....</b>	<b>20</b>
2.1. Estanho .....	20
<b>2.1.1. Cassiterita (SnO<sub>2</sub>) .....</b>	<b>20</b>
<b>2.1.2. Associações de Nb e Ta a SnO<sub>2</sub>.....</b>	<b>21</b>
2.2. Processo produtivo do Sn.....	22
<b>2.2.1. Escória de Sn.....</b>	<b>23</b>
2.3. Legislação e normativas sobre classificação e descarte de escórias.....	23
2.4. Composição química de escórias.....	24
2.5. Materiais críticos .....	26
2.6. Tântalo .....	28
2.7. Nióbio.....	31
2.8. Demanda e produção global de Nb e Ta.....	34
2.9. Metalurgia de Nb e Ta .....	36
2.10. Recuperação de metais a partir de resíduos minero-metalúrgicos .....	38
2.11. Lixiviação.....	39
<b>2.11.1. Pré-tratamentos ácidos e alcalinos.....</b>	<b>40</b>
<b>2.11.2. Lixiviação de Nb e Ta em ácidos minerais.....</b>	<b>41</b>
2.11.2.1. Lixiviações em HCl .....	42
2.11.2.2. Lixiviações em H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	43
2.11.2.3. Lixiviações em HF.....	44
<b>2.11.3. Lixiviação de Nb e Ta em ácidos orgânicos .....</b>	<b>45</b>
2.11.3.1. Lixiviações em ácido oxálico .....	45
2.11.3.2. Lixiviações por outros ácidos carboxílicos .....	47
2.12. Complexação .....	48
<b>2.12.1. Complexação por ácidos orgânicos carboxílicos.....</b>	<b>49</b>
<b>2.12.2. Complexação por ácidos minerais.....</b>	<b>51</b>
2.13. Precipitação de Nb e Ta .....	52

<b>3. OBJETIVO .....</b>	<b>54</b>
<b>4. MATERIAL E MÉTODOS .....</b>	<b>55</b>
4.1. Homogeneização e quarteamento .....	55
4.2. Caracterização física e química .....	55
<b>4.2.1. Análise granulométrica por peneiramento .....</b>	<b>56</b>
<b>4.2.2. Determinação da composição química .....</b>	<b>56</b>
<b>4.2.3. Análise Mineralógica por Difração de Raios X (DRX).....</b>	<b>57</b>
<b>4.2.4. Análise morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada a Espectroscopia de Energia Dispersiva (MEV-EDS).....</b>	<b>57</b>
4.3. Desenvolvimento de rota para lixiviação de Nb e Ta contidos na escória de Sn	57
<b>4.3.1. Moagem.....</b>	<b>58</b>
<b>4.3.2. Determinação quantitativa de Nb e Ta no licor de lixiviação .....</b>	<b>58</b>
<b>4.3.3. Simulações termodinâmicas: tratamento térmico-alkalino .....</b>	<b>59</b>
<b>4.3.4. Tratamento térmico-alkalino.....</b>	<b>60</b>
<b>4.3.5. Lixiviação de Nb e Ta por ácidos orgânicos e minerais.....</b>	<b>61</b>
<b>4.3.6. Avaliação dos parâmetros de lixiviação .....</b>	<b>63</b>
<b>4.3.7. Caracterização dos resíduos e licores de lixiviação .....</b>	<b>65</b>
4.4. Caracterização dos complexos em solução .....	65
<b>4.4.1. Espectroscopia Raman .....</b>	<b>65</b>
4.5. Precipitação .....	66
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>67</b>
5.1. Caracterização físico-química .....	67
<b>5.1.1. Granulometria e moagem.....</b>	<b>67</b>
<b>5.1.2. Determinação da composição química.....</b>	<b>68</b>
<b>5.1.3. Análise mineralógica por DRX.....</b>	<b>69</b>
<b>5.1.4. Análise morfológica por MEV-EDS.....</b>	<b>70</b>
5.2. Desenvolvimento de rota para lixiviação de Nb e Ta presentes na escória da produção de Sn.....	75
<b>5.2.1. Simulações termodinâmicas: tratamento térmico-alkalino .....</b>	<b>76</b>
<b>5.2.2. Efeito da aplicação do tratamento térmico-alkalino .....</b>	<b>77</b>
<b>5.2.3. Efeito do tipo de hidróxido no tratamento térmico-alkalino .....</b>	<b>80</b>
<b>5.2.4. Efeito da relação sólido:líquido para lixiviação em água .....</b>	<b>83</b>



5.2.5.	<b>Lixiviação de Nb e Ta por ácidos orgânicos e minerais.....</b>	<b>85</b>
5.3.	Lixiviação de Nb e Ta contidos na escória de Sn por $H_2C_2O_4$ .....	87
5.3.1.	<b>Efeito da concentração de <math>H_2C_2O_4</math>.....</b>	<b>87</b>
5.3.2.	<b>Efeito da relação sólido:líquido.....</b>	<b>89</b>
5.3.3.	<b>Efeito da temperatura.....</b>	<b>91</b>
5.3.4.	<b>Efeito da granulometria.....</b>	<b>92</b>
5.3.5.	<b>Efeito do tempo.....</b>	<b>94</b>
5.3.6.	<b>Efeito da agitação.....</b>	<b>95</b>
5.4.	Caracterização dos compostos de coordenação entre $H_2C_2O_4$ , Nb e Ta.....	96
5.5.	Caracterização química e mineralógica do licor de lixiviação.....	99
5.6.	Precipitação de Nb e Ta por $NH_4OH$ .....	101
5.7.	Melhores condições de processo.....	107
5.7.1.	<b>Balço de massa global para Nb e Ta.....</b>	<b>108</b>
6.	<b>CONCLUSÃO.....</b>	<b>112</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>113</b>

## 1. INTRODUÇÃO

O processamento pirometalúrgico da cassiterita ( $\text{SnO}_2$ ) para produção de Sn (Sn), gera como resíduo uma escória. Escórias são materiais inorgânicos, formados na etapa de fundição e compostos majoritariamente por óxidos. São separadas por diferenças de densidade do metal de interesse, carregando as impurezas atreladas ao minério e, após resfriadas, são cominuídas e dispostas em pilhas.

Uma empresa brasileira possui atualmente um montante de 800 mil toneladas de escórias da produção de Sn ociosas e armazenadas em pilhas, um resíduo que possui potencial de valorização, através da extração de metais de valor econômico crescente. O minério de Sn brasileiro, pode ocorrer no ambiente natural associado a materiais críticos, tais como nióbio (Nb) e tântalo (Ta). Estes metais possuem significativos interesses econômicos e estratégicos por diversos países e blocos econômicos. São utilizados nas indústrias de capacitores, aeroespacial e de construção civil. Por estarem associados ao minério de Sn, após a etapa pirometalúrgica de redução da cassiterita, estes e os demais metais acabam sendo transferidos para a escória (BROCCHI; MOURA, 2008).

A extração de Nb e Ta de minérios possui diversos entraves, mesmo com o avanço tecnológico das últimas décadas. Segundo Nzeh *et al.* (2022), é necessária uma composição de 25% de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  ou  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , ou 50% em combinação, para que as indústrias metalúrgicas consigam processar o minério de maneira a obter altas taxas de recuperação. Isto torna-se uma dificuldade, tendo em vista que grande parte dos minerais de Nb e Ta possuem baixas concentrações, podendo chegar a valores menores que 0,1% de composição dos pentóxidos (NZEH *et al.*, 2022).

O tratamento e o reprocessamento das escórias abrem portas para entrada de diversas indústrias no mundo da economia circular, reduzindo a problemática de desabastecimento global de diversos materiais críticos.

Inúmeros processos de tratamento e extração de metais de resíduos são estudados e desenvolvidos atualmente. Grande parte deles utilizam processos hidrometalúrgicos, principalmente através de lixiviações (CHOI; CHO; YUN, 2022; NIE *et al.*, 2020; RODRIGUEZ, Mario H. *et al.*, 2015; SUN *et al.*, 2021; WHITWORTH *et al.*, 2022).

Processos clássicos para lixiviação de metais refratários como Nb e Ta, recorrem a ácidos concentrados e altas temperaturas ( $> 90\text{ }^\circ\text{C}$ ) (SHIKIKA, Alidor *et al.*, 2021; YANG *et al.*, 2014, 2018). A utilização de tais reagentes necessita de instrumentação específica devido a corrosão, além de robustos aparatos de segurança aos operadores. Outro ponto de

importância é o potencial impacto ambiental causado durante a aplicação destas substâncias (DEBLONDE *et al.*, 2019; QINGWEI; WANLI, 2006).

O ácido fluorídrico (HF) é o reagente mais implementado para extração de Nb e Ta, e possui riscos consideráveis atrelados a sua utilização, como toxicidade, corrosão aos equipamentos e perigo ao ambiente natural, principalmente através da volatilização, sendo possível perder cerca de 6-10% do volume de HF utilizado no processo (NZEH *et al.*, 2022).

Ácidos orgânicos apresentam toxicidade reduzida, menores emissões de gases perigosos, e maior facilidade de degradação, quando comparado aos ácidos minerais utilizados para extração de Nb e Ta, podendo atuar como bons substituintes em processos hidrometalúrgicos para obtenção destes metais (BELFQUEH *et al.*, 2022).

Neste trabalho, são estudados e comparados diferentes ácidos orgânicos e minerais para lixiviação de Nb e Ta contidos na escória da produção de Sn, visando a economia circular e a redução de reagentes perigosos.

## 2. REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1. Estanho

O Estanho (Sn) teve importante participação no desenvolvimento das sociedades, sendo a liga de Cu-Sn o nome dado ao período da história de 2.200 – 800 a.C, a era do bronze. A liga foi de intensa utilização em ferramentas, sendo a mineração de Sn desta época ainda amplamente estudada pela arqueologia (WANG *et al.*, 2016; YENER *et al.*, 2015).

Atualmente, o bronze ainda é fortemente empregado. As peças fundidas da liga Cu-Sn são implementadas na indústria mecânica como rolamentos e válvulas, em virtude de sua resistência a corrosão e ao desgaste (HAMPSHIRE, 2003). A aplicação mais importante do Sn é empregada na fabricação de embalagens para preservação de alimentos (HAMPSHIRE, 2003). Segundo a U.S Geological Survey (USGS, 2022), nos Estados Unidos, a aplicação em produtos químicos e em materiais laminados de Sn representam cerca de 48% do consumo de Sn.

#### 2.1.1. Cassiterita (SnO<sub>2</sub>)

A cassiterita (SnO<sub>2</sub>) é o principal minério de Sn. É constituída por um dióxido de Sn, possuindo teores de 60 – 79% de Sn-contido (RODRIGUES, 2001). Em 2021, as reservas mundiais de Sn-contido eram de 4,9 milhões de toneladas, sendo 8,9% destas reservas em território brasileiro (USGS, 2022).

No Brasil, em 2021, a produção bruta de minério extraído diretamente das lavras de mineração foi de 24,15 milhões de toneladas com teor médio de 917,59 gt<sup>-1</sup>, gerando uma movimentação econômica de 1,5 bilhão de reais de produção comercializada, segundo o Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM, 2022).

Ainda em território nacional, o minério de Sn é explorado principalmente nos estados de Rondônia, Amazonas, Pará, Mato Grosso e Minas Gerais (DNPM, 2022). Rondônia é o estado que mais extrai o minério bruto, porém, o Amazonas possui a maior produção de Sn-contido, devido ao teor do minério ser cerca de 3,1x maior que o de Rondônia. A mina de Pitinga no Amazonas é a uma das maiores minas individuais de Sn, e contém cerca de 2 kgm<sup>-3</sup> (HAMPSHIRE, 2003). Na Figura 1 é apresentado um mapa da produção de Sn beneficiado no Brasil em 2021.

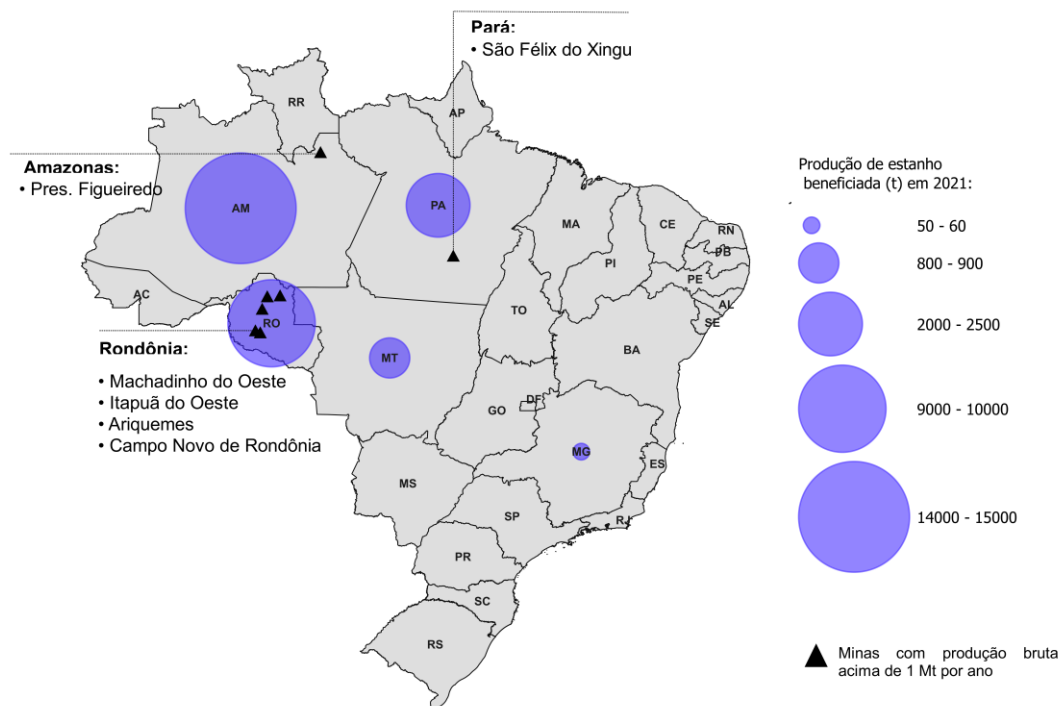


Figura 1 – Mapa da produção de Sn beneficiada (t) no Brasil em 2021 (Adaptado de DNPM, 2021, 2022)

### 2.1.2. Associações de Nb e Ta a $\text{SnO}_2$

A distribuição geológica da cassiterita está amplamente relacionada a rochas graníticas pegmatíticas e veios hidrotermais (BOWLES, 2021; RODRIGUES, 2001). Podendo também estar associada a óxidos como a columbita-tantalita e hematita. (BOWLES, 2021).

Segundo Lenharo *et al.* (2002), os depósitos de  $\text{SnO}_2$  estão principalmente relacionados a existência de mineralização de metais raros em magmas graníticos, os quais são classificados como LCT quando ocorrem associações de lítio (Li), cério (Ce) e tântalo (Ta) ou como NYF, nas associações de nióbio (Nb), ítrio (Y) e flúor (F) (Cerný, 1991).

No Brasil, uma das mais relevantes mineralizações graníticas ocorrem no Norte, a serra do Madeira, Amazonas (DNPM, 2009). O granito presente na serra do Madeira é do tipo intrusivo em rochas vulcânicas ácidas, são do tipo Proterozóicos (COSTI, 2000). As províncias graníticas proterozóicas são responsáveis pela maior disponibilidade de Sn e mineralização de metais raros (LENHARO; MOURA; BOTELHO, 2002).

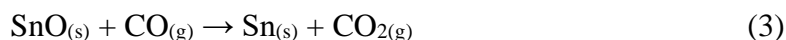
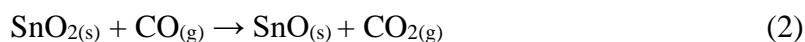
O albita-granito é uma das principais formações presentes no corpo do Madeira e apresenta importante relação com mineralizações de Sn, Nb, Th e terras raras (COSTI,

2000). Segundo Lenharo *et al.* (2002), esta formação pode ser classificada como NYF-LCT.

## 2.2. Processo produtivo do Sn

A produção de Sn é iniciada pela lavra de SnO<sub>2</sub>. O minério explorado segue para o beneficiamento, passando por diversas operações unitárias. Iniciando por uma britagem e moagem para cominuição do material, seguido de dois processos de concentração, o primeiro por gravidade, conhecido como jigagem e o segundo físico-químico, a flotação (GARCIA, 2009; MELLO, 2022; OLIVEIRA, 2022; WRIGHT, 1982).

O concentrado de cassiterita é então destinado para pirometalurgia, esta composta de duas etapas: na sinterização são adicionados coque e escorificantes e o material é aglomerado. O sinter produzido é então levado ao forno de redução, onde ocorre a primeira redução carbotérmica da cassiterita (Equações 1–3) (GARCIA, 2009; MELLO, 2022; OLIVEIRA, 2022; WRIGHT, 1982).



A primeira redução tem como objetivo a diminuição do teor de ferro e produção do Sn bruto, que segue para refino. Além disto, uma escória com significativo teor de Sn, entre 10 – 25%, é obtida como subproduto (MELLO, 2022).

Na segunda fase do processo de redução, a primeira escória retorna para o forno. O produto desta segunda redução é uma nova fração de Sn, na forma de uma liga de FeSn e o subproduto, uma escória pobre em Sn (teores menores que 2%). Esta escória é destinada para um processo físico de concentração, sendo obtido como produto um concentrado de Sn que retorna ao processo de redução. O subproduto pobre em Sn da etapa de concentração física é chamado de escória de descarte e geralmente é armazenada em pilhas (GARCIA, 2009; MELLO, 2022).

### **2.2.1. Escória de Sn**

As escórias são materiais inorgânicos, compostos majoritariamente por uma mistura de óxidos, subprodutos da produção de metais, geradas através de processamentos pirometalúrgicos. Quando minerais ricos em óxidos são processados e o metal de interesse é reduzido, são formadas duas fases, uma menos densa, a escória, contendo óxidos não reduzidos e a fase metálica, contendo os metais. A separação das fases ocorre por diferença de densidade. Para diminuir a densidade da escória e sua viscosidade, e assim facilitar sua separação, são adicionados agentes escorificantes e fluxantes, como CaO e a fluorita (CaF<sub>2</sub>) (WANG, 2016).

Durante a produção global de Sn do século XX, cerca de 1900x10<sup>3</sup> t foram acumulados em escorias e rejeitos (IZARD; MÜLLER, 2010). Atualmente são geradas aproximadamente 2t de escória por tonelada de concentrado de cassiterita. Inerentes de diversos processos produtivos de metais por rotas pirometalúrgicas, estes resíduos são dispostos em pilhas após sua geração.

### **2.3. Legislação e normativas sobre classificação e descarte de escórias**

A Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), estabelecida pela lei 12.305 de agosto de 2010, estabelece as diretrizes para gestão de gerenciamento de resíduos sólidos. Define a reciclagem como uma prioridade para o gerenciamento de resíduos sólidos. Segundo o Plano Nacional de Resíduos Sólidos (Planares), instituído em 2022, as indústrias metalúrgicas configuram entre as cinco maiores geradoras de resíduos sólidos do país, com um montante gerado de 146.620.530 t em 2016, representando 11,49% de todo resíduo industrial (Brasil, 2022).

A norma ABNT/NBR 10004 é utilizada como parâmetro normativo para classificação de resíduos sólidos gerados por diversos empreendimentos, para que assim, seja realizado o correto descarte e acondicionamento dos mesmos. Neste contexto, geralmente as escórias da produção de ferro e aço são classificadas como resíduos não inertes, classe II, já as escórias da produção de óxido de antimônio e intermediários, são classificadas como tóxicas, sendo assim possuem classificação I.

Em virtude da concentração de radioativos na escória da produção de Sn de origem amazônica, a Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN) é o órgão responsável por estabelecer a normativa a respeito destes rejeitos. A normativa CNEN NN 8.01 trata da

gerência de rejeitos radioativos de baixos e médios níveis de radiação, estabelecendo critérios e requisitos de segurança.

#### 2.4. Composição química de escórias

Na literatura encontra-se uma composição química diversificada para a escória da produção de Sn, isso ocorre devido ao local de extração da cassiterita e ao processo pirometalúrgico empregado. Algumas caracterizações químicas de escórias reportadas na literatura são listadas na Tabela 1.

Tabela 1 – Caracterização química de escórias da produção de metais.

Metais	Local	Composição	Referência
Sn	Congo	(Ta,Nb) <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , TiO <sub>2</sub> , WO <sub>3</sub> ,	(ALLAIN <i>et al.</i> , 2019)
	Indonésia	ZrO <sub>2</sub> , SnO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CaO,	
	Malásia	FeO, SiO <sub>2</sub> , MnO, REO,	
	Coreia do Sul	óxidos de Cr e V	
	Espanha		
	Tailândia		
	Brasil		
Sn	Brasil	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , ZrO <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub> , CaO, MgO, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(BROCCHI; MOURA, 2008)
Sn	Indonésia	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , TiO <sub>2</sub> , ZrO <sub>2</sub> , CaO, SnO <sub>2</sub>	(PERMANA; ABDUL MAJID; WAHYUADI SOEDARSONO, 2020)
V	-	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , TiO <sub>2</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub> , MnO, CaO, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MgO,	(LIN, Qing <i>et al.</i> , 2022)
Ti	China	SiO <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub> , MgO, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CaO, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , K <sub>2</sub> O, Na <sub>2</sub> O, MnO	(BIAN <i>et al.</i> 2020)



As quantidades de CaO, SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> são parâmetros de processo para formação de escórias, e devido a isto, estão geralmente presentes mesmo que em teores distintos.

Jin (2021) desenvolveu um diagrama ternário (Figura 2) para ilustrar os maiores constituintes da composição química de diferentes escórias, considerando o tipo de forno utilizado para redução. As escórias foram classificadas como ferrosas e não ferrosas, sendo o teor de Fe expresso como FeO.

O trabalho de Jin (2021), propõe um diagrama ternário para avaliação do emprego das escórias em processos de reutilização do resíduo (Figura 2). São avaliadas as seguintes escórias: (BFS) escória de alto forno, (BOFS) escória de forno de oxigênio básico, (EAFS) escória de forno elétrico a arco, (LS) escória de forno de panela, (FNS) escória de Fe-Ni, (FCS) escória de Fe-Cr, (CS) escória de cobre, (MS) escória de manganês, (LZS) escória de chumbo e zinco, (PS) escória de fósforo.

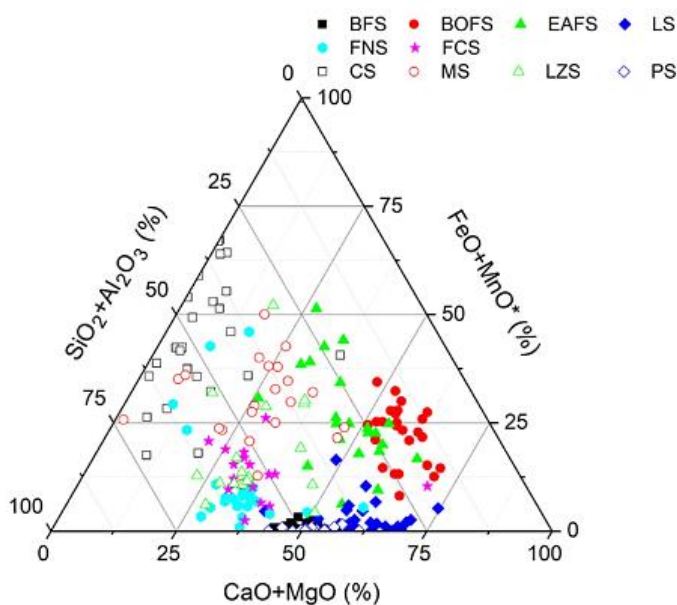


Figura 2 – Diagrama ternário de composição química de escórias (JIN, 2021).

As escórias de Sn, não são estudadas por Jin, (2021), porém apresentam em sua composição, de acordo com escórias estudadas por Allain *et al.* (2019), valores entre 12-42% de SiO<sub>2</sub>, 7-11% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 11-30% de CaO.

Como apresentado na Tabela 1, metais como Ta e Nb também podem estar presentes em escórias de Sn. Allain *et al.* (2019) determinaram as concentrações de 1 – 25% de (Nb,Ta)<sub>2</sub>O<sub>5</sub> em um estudo que avaliou diversas escórias de Sn em diferentes países.

Já os minérios de Nb e Ta, segundo Nzeh *et al.* (2022) possuem teores de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> entre 1-40% e 40-75% de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> na columbita, principal minério de Nb. Na tantalita, principal minério de Ta, os autores reportaram entre 42-84% de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e 2-40% de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Já para o pirocloro, principal minério de Nb extraído no Brasil, os teores estão entre 0-2% de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e 40-65% para Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (NZEH *et al.*, 2022).

## 2.5. Materiais críticos

Nióbio e tântalo são ambos metais classificados como críticos pela União Europeia (UE), isso ocorre devido a possíveis riscos de desabastecimento e importância econômica (EUROPEAN COMMISSION, 2023).

Na Tabela 2 são apresentados os materiais críticos classificados pela UE para o ano de 2023.

Tabela 2 – Materiais críticos e estratégicos para União Europeia em 2023.

<b>Materiais críticos e estratégicos para União Europeia em 2023</b>			
Alumínio/Bauxita	Fluorita	Grafite natural	Titânio
Antimônio	Gálio	Nióbio	Tungstênio
Arsênio	Germânio	Grupo platina	Vanádio
Barita	Háfnio	Rocha fosfática	Níquel
Berílio	Hélio	Cobre	
Bismuto	HREE	Fosforo	
Borato	Lítio	Escândio	
Cobalto	LREE	Silício metálico	
Carvão de coque	Magnésio	Estrôncio	
Feldspato	Manganês	Tântalo	

A importância destes metais para UE está atrelada, no caso do nióbio, à dependência de importação. O Brasil é responsável pela exportação de 85% deste metal, já para o tântalo, as importações são majoritárias da República Democrática do Congo (RDC) (36%), porém existem importações de Ruanda (30%) e do Brasil (13%) (EUROPEAN COMMISSION, 2020).

Neste bloco econômico, a utilização de nióbio é de relevância para os ecossistemas industriais das áreas de defesa, aeroespacial, eletrônicos, mobilidade, setor automotivo, indústrias intensivas em energia, saúde e construção (EUROPEAN COMMISSION, 2020). Isto se deve à aplicação desse metal em superligas, aços de alta resistência, capacitores e supercondutores.

Devido aplicação essencial em diversos nichos tecnológicos, como a produção de capacitores e eletrônicos, o Ta é classificado pela União Europeia como metal crítico desde 2011 (EUROPEAN COMMISSION, 2020). Outras questões importantes que levam a esta classificação estão relacionadas ao risco de desabastecimento e dependência de países economicamente e politicamente instáveis.

Problemas relacionados a impactos ambientais durante a extração e condições de trabalho precárias também são considerados atualmente, em virtude da movimentação mundial em busca de uma economia mais sustentável e de baixo carbono. Além disto, o minério de Ta é considerado um mineral de conflito. Isto acontece principalmente devido a relação entre conflitos armados e a exploração mineral, como ocorre na República Democrática do Congo (RDC) (HANAI, 2021). A RDC é um dos países com maior produção e depósitos de Ta e nele já foi denunciado que a venda do minério de coltan (columbita-tantalita) por milícias foi utilizada para financiamento da guerra civil (HANAI, 2021).

No ano de 2022, os EUA através do U.S. Geological Survey categorizaram Nb e Ta como minerais críticos para o país (USGS, 2022). Para essa determinação foram considerados os devidos riscos de abastecimento, avaliações semiquantitativas dos pontos de falha na cadeia de abastecimento.

No Brasil a resolução MME nº2 de 2021 classifica os minérios de Ta e Nb como estratégicos para o país. No ano de 2022, o governo federal instituiu no âmbito do Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovações o programa de incentivo à cadeia produtiva do nióbio. O InovaNióbio, tem como objetivo estimular a pesquisa científica e o desenvolvimento de tecnologias relacionadas ao metal (MCTI, 2022).

As principais áreas de atuação do programa InovaNióbio estão voltadas para o mapeamento e prospecção da exploração do minério, aplicações dos óxidos de Nb em catalisadores, lentes e baterias. Além disto, estão objetivados incentivos para ligas de Fe-Nb nos setores de petróleo e gás, transportes e aços, e a utilização na indústria aeronáutica, espacial, supercondutores e aceleradores de partículas (MCTI, 2022).

## 2.6. Tântalo

O tântalo (Ta) é um metal refratário, amplamente utilizado pela indústria de capacitores, cerca de 60% da produção global deste metal é destinada para este mercado (UNGERER *et al.*, 2014). Foi descoberto em 1802 pelo químico sueco Anders Gustaf Ekeberg, em amostras mineralógicas advindas da Finlândia, um óxido que não era solúvel em meio ácido (SOUSA *et al.*, 2013; WEEKS, 1960). A nomenclatura tântalo, tem alusão ao mitológico rei, filho de Zeus, condenado a passar sua eternidade preso no tártaro (SOUSA *et al.* 2013). A Tabela 3 apresenta algumas características que tornam o Ta importante para diversas aplicações.

Tabela 3 – Resumo de propriedades físicas do Tântalo

<b>Propriedades</b>	<b>Ta</b>	<b>Referência</b>
Número atômico	73	(BRIANT; BENERJEE, 2016)
Massa atômica	180.95	
Densidade 293K (g cm <sup>-3</sup> )	16,6	
Ponto de fusão (K)	3269	
Ponto de ebulição (K)	5643	
Resistividade elétrica 273K (nΩm)	135	
Condutividade térmica 800K (W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	66,6	
Calor específico 273K (J kg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	139,1	
$\Delta H_{\text{fusão}}$ (kJ Kg <sup>-1</sup> )	145-174	
Modulo elástico 293K GPa	186	

Na Figura 3 é apresentado o diagrama original desenvolvido por Muylder e Pourbaix (1974) para o sistema Ta-H<sub>2</sub>O a 25 °C, representando a estabilidade termodinâmica do Ta e outras formas existentes em solução (MUYLDER; POURBAIX, 1974).

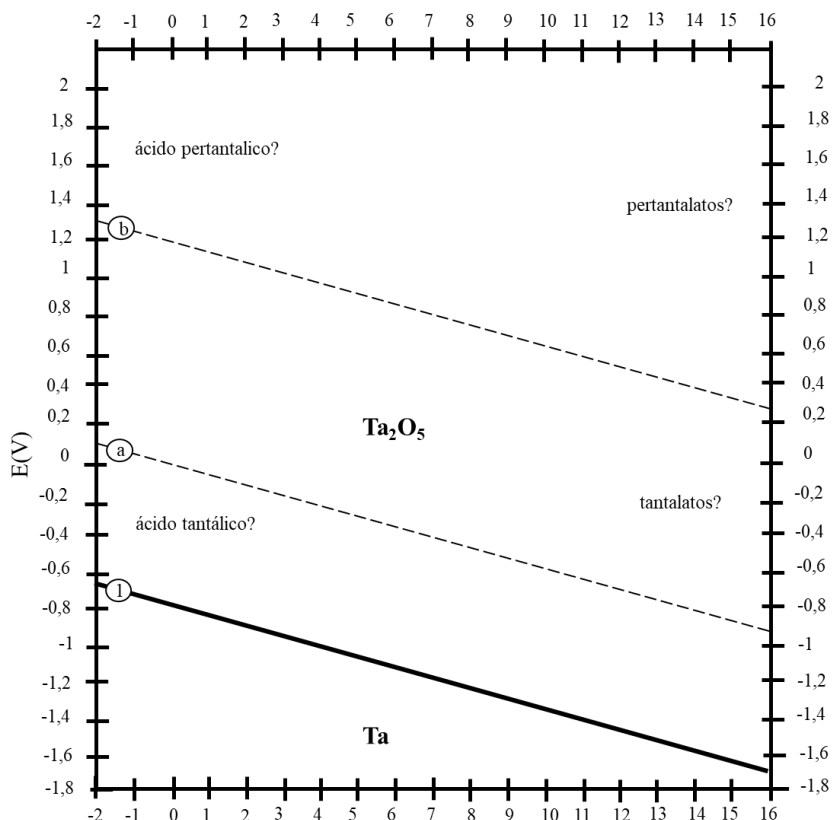


Figura 3 – Diagrama de Pourbaix (Eh–pH) para o sistema Ta-H<sub>2</sub>O a 25 °C (adaptado de MUYLDER; POURBAIX, 1974).

Segundo Muylder e Pourbaix (1974), nestas condições, o tântalo não pode ser atacado quimicamente por ácidos minerais como HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ou suas misturas, como HNO<sub>3</sub> + 3 HCl.

No ambiente natural, o principal minério de tântalo é a tantalita (Fe,Mn)(Ta,Nb)<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, podendo conter teores entre 42 – 84% de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (AGULYANSKY, 2004; NZEH *et al.*, 2022). Também pode ser encontrado com teores menores na columbita (Fe,Mn)(Ta,Nb)<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, tapiolita (Fe,Mn)(Nb,Ta,Ti)<sub>2</sub>O<sub>6</sub> e pirocloro (Ce,Ca,Y)<sub>2</sub>(Nb,Ta)<sub>2</sub>O<sub>6</sub>(OH,F) (AGULYANSKY, 2004; NZEH *et al.*, 2022).

Em 2021, as reservas brasileiras de Ta eram estimadas em 40.000 t e a produção nacional foi de 470 t, o mesmo valor obtido em 2020 (USGS, 2022). A maior produção da mineração de Ta é atribuída ao Congo com 780 t de Ta contido, seguida do Brasil (USGS, 2022). A tantalita possui preço estimado em US\$158 por kg de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> em 2021, sendo o maior valor de mercado atingido em 2000 com US\$ 352 por kg de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> contido na tantalita.

A variação no valor do óxido de tântalo é influenciada por inúmeros fatores, como mudanças de mercado, oferta e demanda, conflitos armados, instabilidades políticas e pandemias. A Figura 4 apresenta o valor da Tantalita de 1995 até 2021, utilizando valores consolidados apresentados pelos relatórios da USGS (1995-2022). É possível observar que de 1995 até 1999 o valor da tantalita não obteve grandes variações.

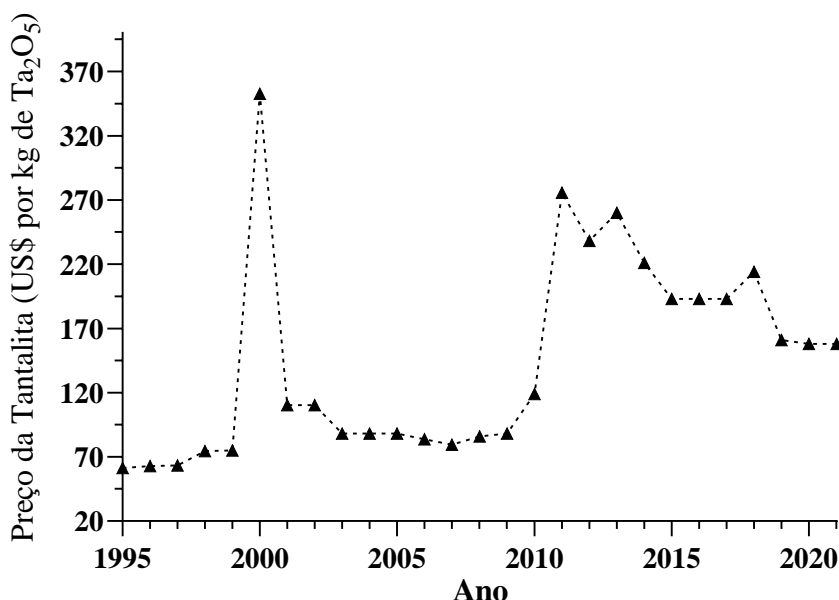


Figura 4 - Variação do preço da tantalita entre 1995 e 2021

Porém, foi em 2000 que uma demanda superior à oferta acentuou o valor do minério de tântalo, chegando ao maior valor da série histórica. Neste mesmo período uma empresa australiana implantou um programa de expansão de sua produção, para que em três anos fosse possível duplicar sua produção anual (USGS, 2001). Tal acontecimento pode ser relacionado ao significativo aumento da produção australiana entre 2000 e 2003.

No ano seguinte, o mercado de eletrônicos reduziu sua produção, devido a eventos como o estouro da bolha da internet e ataques terroristas, causando instabilidades no mercado financeiro. Devido a estes eventos, consumidores apresentavam-se relutantes em gastar com aparelhos eletrônicos. Assim, o valor de mercado do tântalo foi fortemente impactado entre 2000 e 2001.

A importância deste metal está atrelada principalmente à indústria de tecnologia, na produção de capacitores (UNGERER *et al.*, 2014). Por proporcionar a possibilidade de produção de capacitores menores, devido à constante dielétrica do filme de recobrimento do capacitor, o óxido de tântalo é primordial para este mercado, com aplicações em

telefonia e eletrônicos (SOUSA *et al.*, 2013). Pasupulety *et al.*, (2022) desenvolveram um catalisador a base de óxidos de Ta-Zr para produção eficiente de biodiesel a partir de ácidos graxos, e reportaram eficiência superior a catalisadores já utilizados, como catalisadores de zircônio sulfatado. Além disto, o Ta possui aplicações relacionadas à indústria bélica, aeroespacial e na produção de ligas especiais (SOUSA *et al.*, 2013)

## **2.7.Nióbio**

O nióbio (Nb) também é um metal refratário do grupo V. Seu principal uso é na estabilização de aços, sendo capaz de reduzir a quantidade de carbono necessária, mesmo em baixas quantidades (100 – 5000ppm) (NICO; MONTEIRO; GRAÇA, 2016). No ano de 2021, a utilização de nióbio na manufatura de ligas FeNb pela indústria de aço foi líder de aplicação (80%), seguido da utilização do metal e ligas pela indústria aeroespacial (USGS, 2022).

No mesmo ano de descoberta do Ta, 1802, Charles Hatchett comunicou a descoberta do Nb, primeiramente nomeado de Columbio em referência à América. Porém, foi apenas 44 anos depois, que Heinrich Rose estudando minérios de columbita, encontrou a presença do óxido de Ta e de um outro elemento, o qual nomeou de nióbio, em alusão a Nióbe, neta de Zeus e filha de Tântalo (SOUSA *et al.*, 2013). Posteriormente foi verificado que o nióbio na verdade era o columbio e que a columbita era composta por óxidos de Ta e Nb (SOUSA *et al.*, 2013). A Tabela 4 apresenta algumas características que tornam o Nb importante para diversas aplicações.

Tabela 4 – Resumo de propriedades físicas do Nióbio

<b>Propriedades</b>	<b>Nb</b>	<b>Referência</b>
Número atômico	41	(BRIANT; BENERJEE, 2016)
Massa atômica	92,91	
Estrutura	Cúbica	
Densidade 293K (g cm <sup>-3</sup> )	8,57	
Ponto de fusão (K)	2770	
Ponto de ebulição (K)	5200	
Resistividade elétrica 273K (nΩm)	132	
Condutividade térmica 800K (W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	54,4	
Calor específico 273K (J kg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	270	
$\Delta H_{\text{fusão}}$ (kJ Kg <sup>-1</sup> )	297	
Modulo elástico 293K GPa	103	

Na Figura 5 é apresentado o diagrama original de Pourbaix (Eh-pH) para o sistema Nb-H<sub>2</sub>O a 25 °C, através do qual é possível determinar a estabilidade termodinâmica para o nióbio. O monóxido de nióbio (NbO) apresenta baixa estabilidade termodinâmica em soluções alcalinas ou ácidas em toda faixa de pH, possuindo uma tendência de ser oxidado. O mesmo comportamento é verificado para NbO<sub>2</sub>, tendendo a ser oxidado para Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> em qualquer faixa de pH (MUYDER; ZOUBOV N.; POURBAIX, 1974).



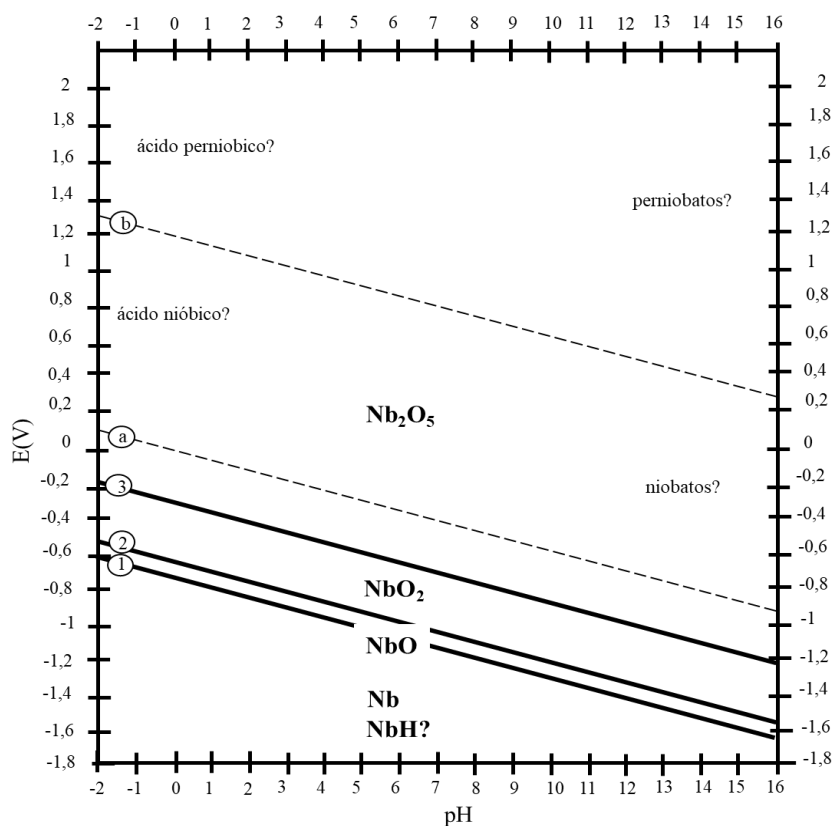


Figura 5 - Diagrama de Pourbaix (Eh-pH) para o sistema Nb-H<sub>2</sub>O a 25 °C (adaptado de MUYDER; ZOUBOV N.; POURBAIX, 1974).

O Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> é um composto estável na presença de água, soluções pH ≥ 7, ou ácidos não complexantes (MUYDER; ZOUBOV N.; POURBAIX, 1974). Ainda segundo Muylder; Zolbov e Pourbaix (1974), pode reagir quimicamente com HF formando complexos fluoretados.

Como descoberto por Hatchett em 1802, o principal minério de nióbio é a columbita, com forma estrutural idêntica à tantalita (Fe,Mn)(Ta,Nb)<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (SOUSA *et al.*, 2013). A diferenciação ocorre pela densidade e teores, devido a teores maiores de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> da columbita (55 – 78%) e de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> na tantalita (42 – 84%) (AGULYANSKY, 2004). Além da columbita, outro minério de relevância para exploração de Nb é o pirocloro (Ce,Ca,Y)<sub>2</sub>(Nb,Ta)<sub>2</sub>O<sub>6</sub>(OH,F), com teor de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> de cerca de 37 – 66 % (AGULYANSKY, 2004).

A fonte majoritária de produção de Nb brasileira é advinda do pirocloro (AGULYANSKY, 2004). O Brasil detém mais de 90% das reservas exploráveis de Nb no mundo (USGS, 2022). Segundo a DNPM (2022), a quantidade bruta (ROM), extraída das minas no ano de 2021 foi de 23,032 Mt e a produção comercializada ultrapassou 1 bilhão de reais. Ainda no ano de 2021, o preço do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> foi estimado em US\$ 34,20 por kg

(USGS, 2022). A Figura 6 mostra a variação do valor do óxido de Nb entre 2011 e 2021, de acordo com dados disponibilizados pela USGS.

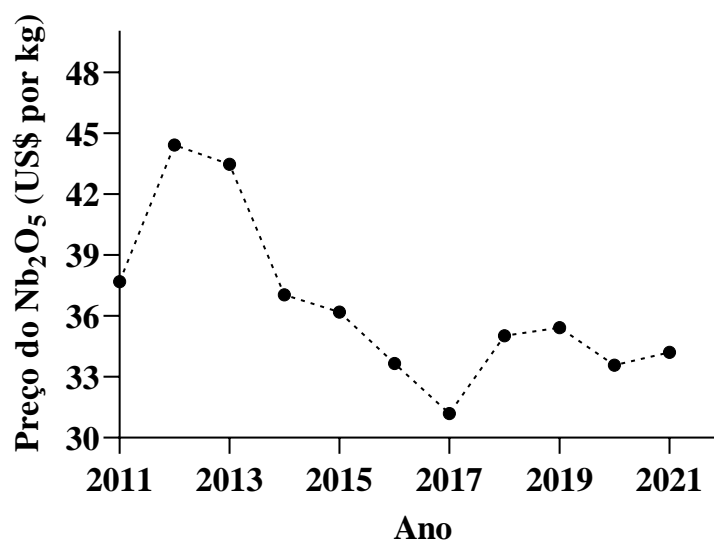


Figura 6 - Variação do preço do óxido de Nb entre 2011 e 2021 (Adaptado de USGS 2021).

Entre os anos de 2014 e 2013 foi reportado um aumento médio de cerca de 23% do consumo de Nb pelo mercado americano, cerca de 10 mil t (USGS, 2015), já entre 2013 e 2017 ocorreu um aumento de 31% das importações para consumo nos EUA (USGS, 2018).

Atualmente, novas aplicações de Nb vêm sendo desenvolvidas. Um exemplo é sua aplicação na indústria de energia. Shi *et al.*, (2022) utilizaram o Nb como dopante em baterias de íon Sódio-Lítio, como método para evitar a cinética lenta de eletrólitos intermediários e, para isto, desenvolveram um catodo do tipo  $\text{Na}_{0,78}\text{Ni}_{0,31}\text{Mn}_{0,67}\text{Nb}_{0,02}\text{O}_2$ .

## 2.8.Demanda e produção global de Nb e Ta

A demanda dos metais do grupo V, como Nb e Ta, tem se mostrado cada vez mais significativa no mercado global, principalmente devido a utilização destes metais em diversas indústrias estratégicas, sendo impulsionada pela crescente necessidade de fabricação de materiais avançados.

De acordo com Agrawal *et al.* (2021), a cadeia de produção do Ta é de grande complexidade, o processamento do metal se dá pelo recebimento de recursos advindos de duas principais categorias: recursos primários e secundários. Os recursos primários são oriundos de minas industriais, produção artesanal ou minas de pequena escala. Os recursos secundários, incluem concentrados sintéticos de reciclagem. Posteriormente ao

recebimento dos recursos, o Ta é processado em diferentes formas, como pó, cabos e outros. Por fim, é vendido para consumidores finais de diversas industriais (AGRAWAL *et al.*, 2021).

Dois eventos importantes devem ser destacados quando se trata da demanda de produção de Ta. O primeiro evento ocorreu na década de 1990, estando relacionado com a queda de produção de Ta oriundo das escórias de Sn (AGRAWAL *et al.*, 2021; NASSAR, 2017). Entre 1970 e 1980, a produção de Ta era fortemente advinda das escórias, com valores próximos a 50%, porém, em 1990 este valor caiu para 30% e permaneceu em cerca de 25%, devido ao aumento da produção de Ta em minas e a quebra do mercado de Sn em 1985 (AGRAWAL *et al.*, 2021; NASSAR, 2017). O segundo evento ocorreu no final da década de 2000, com o encerramento de minas tradicionais de Ta, devido à escassez de mão de obra, dificuldades de processamento do minério e elevados custos de operação devido a queda de demanda. Em decorrência desses acontecimentos, a produção primária em minas artesanais e de pequena escala em países africanos aumentou (AGRAWAL *et al.*, 2021).

O abastecimento global de Nb é majoritariamente brasileiro, em 2008 o Brasil foi responsável por 92% do fornecimento mundial de Nb, sendo a Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM) sozinha, responsável por cerca de 91,4% de todo ferronióbio produzido no país (SILVEIRA e RESENDE, 2020). Em virtude disto, a competição de mercado é limitada, sendo a CBMM dominante em relação a Anglo American, segunda maior produtora (SILVEIRA e RESENDE, 2020). O mercado estadunidense é altamente dependente de importação de Nb em todos os estágios da cadeia de produção do Nb, diferentemente da China, que necessita apenas da importação de nióbio primário para posterior processamento (MCCAFFREY *et al.*, 2023)

Entre 2012 e 2022 a produção global estimada de Nb e Ta, segundo os relatórios da USGS, obtiveram um aumento de aproximadamente 58% e 198% em relação a 2012, respectivamente. Ao longo dos dez anos apresentados na Figura 7, a produção global de mina de Ta foi de em média, cerca de 1531 t por ano, sendo os maiores valores de produção estão nos últimos seis anos.

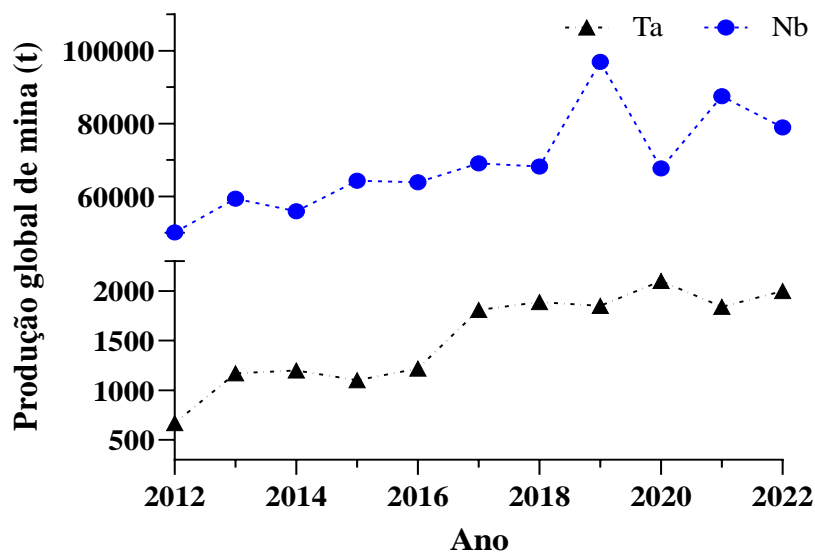


Figura 7 - Produção global de mina de Nb e Ta entre 2012 e 2022.

Já para o Nb a média de produção anual nos últimos dez anos foi de 69.281 t. No ano de 2019 houve um expressivo aumento na produção de Nb (Figura 7), isto ocorreu a partir do aumento da demanda chinesa para utilização de ferronióbio em aços, devido a implementação de padrões de aços mais resistentes pelo país no final de 2018. Em decorrência deste acontecimento, a importação de Nb pela China obteve um aumento de 50% em relação a 2018.

O crescimento dos mercados de eletrônicos, automotivos e aeroespacial impulsionam fortemente a demanda por estes metais, atrelado a isto, a rápida digitalização tem impactado o abastecimento da cadeia produtiva, levando a necessidade do aumento de métodos de reciclagem e obtenção do metal de fontes secundárias e aquecendo o mercado (AGRAWAL *et al.*, 2021).

## 2.9. Metalurgia de Nb e Ta

A extração de Nb e Ta de minérios e fontes secundárias é baseada originalmente em técnicas metalúrgicas genéricas, utilizadas na cadeia de produção de metais não ferrosos, como moagem, flotação. Porém devido a individualidades e particularidades de Nb e Ta, relacionadas a metais refratários e afinidade química, a operação principalmente no final da cadeia de produção, durante o refino, são assuntos desafiadores para o mercado (SHIKIKA, A. *et al.*, 2020).

A extração de Nb e Ta de fontes minerais geralmente inicia pela aplicação de uma tecnologia adequada de pré-tratamento, sendo esta etapa importantíssima para desenvolvimento de um processo economicamente viável. São consideradas nesta etapa, operações unitárias de redução de tamanho, como a moagem e peneiramento (SHIKIKA, A. *et al.*, 2020).

A etapa de pré-concentração física é aplicada de maneira a concentrar as frações do minério de interesse. A separação magnética é aplicada para separação entre diferentes minerais, como hematita, magnetita. Em processos em que a separação magnética é aplicada, é recomendado que a etapa anterior de moagem seja realizada de maneira grosseira, evitando perdas de material por partículas finas (SHIKIKA, A. *et al.*, 2020).

Em minérios de pirocloro, a flotação é uma técnica difundida industrialmente. A flotação nesta situação é aplicada em pH ácido, entre 2,5–3,5, sendo usualmente utilizada aminas catiônicas e ácido oxálico como dispersante, mantendo o pH da polpa em torno de 3. Segundo Gibson *et al.* (2015), nesta etapa a maior parte dos minerais de ganga são removidos, gerando um concentrado de 55–65% de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. De maneira geral, os processos de pré-tratamento aplicados variam de acordo com as características físicas e mineralógicas do minério.

Posteriormente a aplicação do pré-tratamento, o material é destinado a processo de lixiviação ácida ou alcalina, seguida de extração por solvente e precipitação. Um dos métodos mais utilizados para minérios de Nb e Ta de alta pureza é baseado na lixiviação com HF 40-48% e temperatura entre 80-100 °C, lixiviando cerca de 90% de Nb e Ta devido a solubilidade de Nb(V) e Ta(V) em meio fluorídrico (AGULYANSKY, 2004; SHIKIKA, A. *et al.*, 2020). Porém, um problema existente neste método é a baixa seletividade, uma vez que outros metais são lixiviados. Métodos alternativos a utilização massiva de HF também são aplicados, como a combinação de HF e outros ácidos inorgânicos fortes, como H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, ou lixiviações em meios alcalinos, com hidróxido ou carbonato de potássio (SHIKIKA, A. *et al.*, 2020).

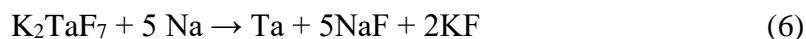
O processamento após a lixiviação é principalmente realizado através da extração por solvente. Dois métodos de extração por solventes são aplicados, o método coletivo e o método seletivo. A diferença entre ambos os métodos é que no primeiro ocorre a co-extração de Nb e Ta, já no segundo ocorre a extração seletiva pelo ajuste de pH (SHIKIKA, A. *et al.*, 2020). Diversos extratantes podem ser utilizados no processo, como Metil Isobutil Ketone (MIBK), Fosfato de Tributíla (TBP), Ciclohexanona (CHO) e Octanol (OCL) (NGUYEN; LEE, 2019; ZHU; CHENG, 2011)

A precipitação é uma operação unitária que permite a obtenção de intermediários de Nb e Ta de alta pureza, na forma de óxidos ou de sais de potássio ( $K_2TaF_7$  e  $K_2NbF_7$ ). A primeira forma de Nb e Ta é obtida através da precipitação utilizando amônia e carbonato de amônio em soluções contendo  $H_2TaF_7$  e  $H_2NbOF_5$ , como mostra a equação 4-5 (SHIKIKA, A. *et al.*, 2020).

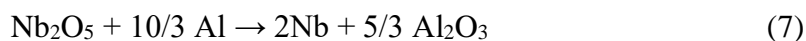


A segunda forma é utilizando fluoreto de potássio como agente precipitante em soluções ácidas, porém a utilização de KF acarreta um aumento da concentração de F em solução (SHIKIKA, A. *et al.*, 2020). Etapas visando a remoção de água de composição e umidade podem ser aplicadas, a remoção da umidade geralmente é efetuada em temperaturas brandas (100-200 °C), já a água de composição é removida durante a calcinação (700 °C-900 °C), o produto da calcinação são óxidos de alta pureza, além disto, este processo promove a eliminação de fluoretos e amônia dos precipitados (SHIKIKA, A. *et al.*, 2020).

A obtenção dos metais em sua forma reduzida é dependente da forma que os intermediários de Nb e Ta são encontrados. O Ta obtido de  $K_2TaF_7$ , originado posteriormente a precipitação com KF durante uma cristalização fracionada (processo Marignac), é alcançado através de uma redução com Na de alta pureza a 1200 °C, em um reator de atmosfera livre de oxigênio (Equação 6) (MIRJI; SAIBABA, 2016).



Já o Nb é obtido pela redução de  $Nb_2O_5$  ou  $K_2NbF_7$  com doadores de elétrons como Al, Mg, Na ou  $H_2$ . O processo mais usual é a aluminotermia, uma reação a 1100 °C entre Al metálico e  $Nb_2O_5$  (Equação 7) (MIRJI; SAIBABA, 2016).



## 2.10. Recuperação de metais a partir de resíduos minero-metalúrgicos

Os resíduos minero-metalúrgicos são constituídos de rejeitos de mineração, estéreis e escórias produzidas durante processos pirometalúrgicos de purificação de metais. Tais resíduos são potenciais fontes para exploração de metais raros e materiais críticos (WHITWORTH *et al.*, 2022). Werner *et al.* (2017) estimam que cerca de 24 kt de índio estão presentes em resíduos de mineração.

Outros metais encontrados em resíduos são o Nb e o Ta. Magdalena *et al.* (2021) executaram uma simulação da recuperação desses metais presentes na escória da produção de Sn gerada no processamento da mina de Penouta, localizada na Espanha. Os autores apontaram que, considerando uma produção de 3000 horas por ano, a recuperação de Nb e Ta pode ser suficiente para atender 1% da demanda global por Nb e 7,4% de Ta.

A implementação de tecnologias de recuperação de metais raros, materiais críticos e terras raras, e do reprocessamento de resíduos minero-metalúrgicos é um passo importante para redução da problematização de desabastecimento destes elementos, aumentando o apelo de economia circular na indústria de mineração e metalurgia (WHITWORTH *et al.*, 2022).

Diversos métodos para obtenção de metais, materiais críticos e terras raras são apresentados pela literatura, como métodos de biolixiviação para obtenção de Ga da escória de fundição de Al (WANG, Jia *et al.*, 2018) e Ge, Ga, V, Sc, La, Eu da lama vermelha (QU *et al.*, 2015). Também são aplicados métodos pirometalúrgicos como o desenvolvido para recuperação de W, Sn e Mn de um resíduo de lixiviação de W (SU, Kun; MA; ZHAO, 2021).

Porém, grande parte do desenvolvimento de processos são baseados na hidrometalurgia, principalmente utilizando processos de lixiviação. Como o tratamento desenvolvido por Li *et al.* (2017) para obtenção de Li e Al de cinzas volantes, através de uma lixiviação sob alta pressão com HCl 6 M, ou por Permana *et al.* (2020), para extração de Nb e Ta da escória da produção de Sn por lixiviação em HCl.

### **2.11. Lixiviação**

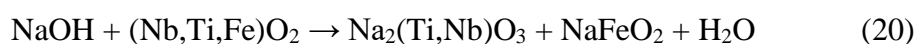
Lixiviação é o processo de dissolução de elementos contidos em um sólido através da utilização de um solvente (GUPTA, 2003). A solução determinada como solvente pode ser constituída de diversas substâncias, como ácidos, bases ou solventes orgânicos. Esse processo pode ocorrer em etapa única ou de maneira sequencial.

A lixiviação é um processo hidrometalúrgico, ou seja, ocorre em solução, e tem por objetivo a separação dos elementos de interesse de sua matriz. Em alguns casos pode ser associada a processos pirometalúrgicos para aumento de eficiência ou melhor seletividade.

### 2.11.1. Pré-tratamentos ácidos e alcalinos

Em virtude das matrizes associadas aos resíduos de mineração, como exposto por Odo *et al.* (2014), e a dificuldade de solubilização direta dos óxidos em meios alcalinos ou ácidos, métodos de tratamentos anteriores à lixiviação são reportados na literatura, de maneira a aumentar a eficiência do processo de lixiviação. Muylder e Pourbaix (1974) já apontavam a necessidade de um tratamento baseado em fusão alcalina, ou complexação, para reduzir a resistência química do Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

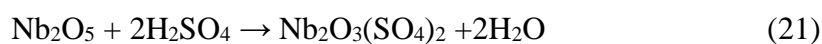
Sun *et al.* (2019) objetivaram a dissolução do ilmenorutilo ((Nb,Ti,Fe)O<sub>2</sub>) para obtenção de Nb e Ti. Para isso, desenvolveram um processo baseado em um tratamento alcalino com NaOH (500-650 °C) seguido de lixiviação em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Na etapa de tratamento alcalino, o objetivo principal era a conversão do óxido (Nb,Ti,Fe)O<sub>2</sub> em Na<sub>2</sub>NbO<sub>3</sub> e Na<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub> de acordo com o descrito na Equação 20 (SUN *et al.*, 2021).



O CaO e SiO<sub>2</sub> são os constituintes majoritários de diversas escórias de Sn (ALLAIN *et al.*, 2019). A matriz de silicato de cálcio é um composto estável quimicamente e de difícil ruptura, dificultando a liberação dos óxidos metálicos de interesse por processos hidrometalúrgicos e pirometalúrgicos (ZHAO *et al.*, 2015).

Os tratamentos térmicos, como a fusão alcalina com NaOH, atuam nas ligações fortes entre o metal e a sílica, alterando a eficiência de liberação do metal. Zhao *et al.* (2015) estudaram a transformação estrutural de CaSiO<sub>3</sub> durante a fusão alcalina com NaOH. Durante a decomposição do silicato de cálcio, os autores identificaram a presença de Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>CaSiO<sub>4</sub> e Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> como intermediários da reação, sendo os produtos finais os compostos Ca(OH)<sub>2</sub> e Na<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>. Tais compostos foram determinados após 1 h de fusão alcalina com relação NaOH:CaSiO<sub>3</sub> de 4:1.

Pré-tratamentos ácidos também podem ser empregados para remoção de impurezas e aumento da eficiência de dissolução do material. Qingwei e Wanli (2006) desenvolveram um pré-tratamento ácido em forno mufla entre 180-230 °C, com a utilização de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> P.A para decomposição mineral da escória de Sn, seguido de uma solubilização em água, com o objetivo de hidrolisar o sulfato de Nb formado durante a calcinação e a remover impurezas como Fe e Mn. O processo pode ser descrito de acordo com as Equações 21-22.





Ainda segundo Qingwei e Wanli (2006), o Nb não é lixiviado nesta etapa, sendo encontrado em solução concentrações inferiores a  $0,5\text{g L}^{-1}$ , Fe e Mn por outro lado, apresentam cerca de 80% de lixiviação.

### **2.11.2. Lixiviação de Nb e Ta em ácidos minerais**

Os processos de lixiviações de Nb e Ta por rotas hidrometalúrgicas encontrados na literatura, são em sua maioria, embasados na utilização de ácidos minerais como HCl (ALLAIN *et al.*, 2019; MAKANYIRE; JHA; SUTCLIFFE, 2016; ZHANG; XUE; YANG, 2022),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (EL-HUSSAINI; MAHDY, 2002; SUN *et al.*, 2021; ZHANG; XUE; YANG, 2022),  $\text{HNO}_3$  (BABA *et al.*, 2007; EL-HUSSAINI; MAHDY, 2002),  $\text{HF}/\text{NH}_4\text{F}$  (PURCELL *et al.*, 2018; RODRIGUEZ, Mario H. *et al.*, 2015; YANG *et al.*, 2018). Também estão reportadas na literatura lixiviações em soluções alcalinas como KOH (ZHOU; ZHENG; ZHANG, 2005) e NaOH (DEBLONDE *et al.*, 2016). São descritos na Tabela 5 alguns trabalhos reportando os principais meios lixiviantes utilizados para escórias ou minérios, assim como os percentuais lixiviados.

Tabela 5 – Métodos de lixiviação de Nb e Ta reportados pela literatura.

Material	Meio lixiviante	Lixiviado		Referência
		Nb	Ta	
Manganotantalita (MnTa <sub>2</sub> O <sub>6</sub> )	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + NH <sub>4</sub> F	96%	93%	(YANG <i>et al.</i> , 2018)
Ferrocolumbita (FeNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> )	NH <sub>4</sub> F·HF	96%	91%	(PURCELL <i>et al.</i> , 2018)
Ferrocolumbita (FeNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> )	HF	90%	80%	(RODRIGUEZ, Mario H. <i>et al.</i> , 2015)
Minério portador de Nb- Ta	KOH	98%	95%	(ZHOU; ZHENG; ZHANG, 2005)
Minério portador de Nb- Ta	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + HNO <sub>3</sub>	99%	93%	(EL-HUSSAINI; MAHDY, 2002)
Tantalita	HNO <sub>3</sub>	-	40%	(BABA <i>et al.</i> , 2007)
Escória de Sn	HCl/NaOH	59%	28%	(ODO <i>et al.</i> , 2014)
Resíduo da produção de TiO <sub>2</sub>	HCl	90%	-	(MAKANYIRE; JHA; SUTCLIFFE, 2016)
Concentrado de Nb	HCl	40%	-	(ZHANG; XUE; YANG, 2022)
Concentrado de Nb	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	52%	-	(ZHANG; XUE; YANG, 2022)

### 2.11.2.1. Lixiviações em HCl

Lixiviações em meios clorídricos são estudadas para extrações em minérios, mas também em escórias, como apresentado na Tabela 5. Ayanda *et al.* (2012), reportaram a solubilização de 15,37% da columbita, em um sistema com HCl 4 M, 80 °C por 2 h, sendo a concentração de íons H<sup>+</sup> presentes em solução, um dos fatores atribuídos pelos autores, como responsável pela dissolução da columbita.

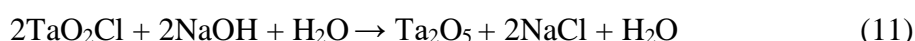
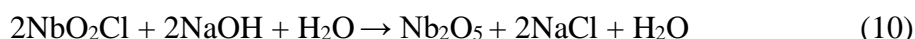
Permana *et al.* (2020), em estudo da escória da produção de Sn, optaram por utilizar a lixiviação clorídrica como rota de concentração de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> no sólido de lixiviação. Os autores obtiveram uma taxa de rendimento de 3,75x e 3,57x da massa inicial para Ta e Nb, respectivamente a 65 °C. Além disto, os autores concluíram que a concentração de HCl entre 4 – 8M não se mostrou significativa para o processo.

Diferentemente dos outros autores, Odo *et al.* (2014) utilizaram a associação de processos. Primeiramente, foi realizada uma lixiviação da escória de Sn em HCl, com o

objetivo de solubilizar os óxidos de Nb e Ta, separando-os do restante do material (Equações 8–9).



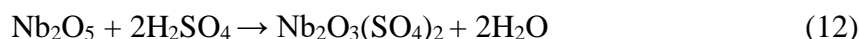
Em seguida, uma precipitação utilizando NaOH foi empregada, com o objetivo de gerar  $\text{OH}^-$  acceptoras de prótons, e promover a precipitação dos óxidos, em reação descrita pelas equações 10–11.



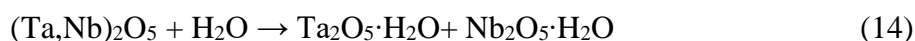
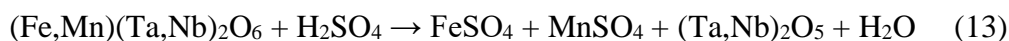
Odo *et al.* (2014) obtiveram, através de seus experimentos, 59% de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e 29% de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , que após concentração física chegou a 79% de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

#### 2.11.2.2. Lixiviações em $\text{H}_2\text{SO}_4$

Em lixiviações sulfúricas, um dos principais minérios de Nb, o pirocloro, pode ser decomposto, dependendo da concentração de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  no meio, em soluções diluídas, a forma predominante é  $\text{Nb}_2\text{O}_4\text{SO}_4$ , e para soluções concentradas a decomposição tem como produto o  $\text{Nb}_2\text{O}_3(\text{SO}_4)_2$ . A reação pode ser descrita de acordo com a Equação 12 (YANG *et al.*, 2014, 2018).

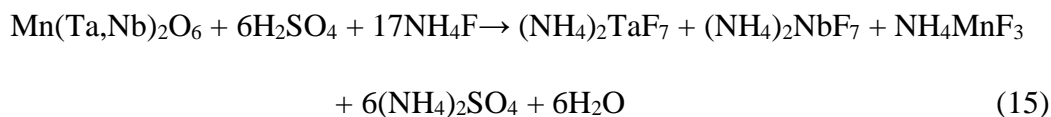


No caso da lixiviação da tantalita por  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , o produto da reação são os óxidos hidratados de Ta ( $\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) e Nb ( $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ), além de sulfatos de Fe e Mn (DAVIDSON; CRANE, 1989). Uma possível descrição da reação é apresentada no trabalho de Davidson e Crane (1989) (Equação 13 – 14):



A lixiviação com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pode ocorrer em associação a  $\text{NH}_4\text{F}$ , de maneira a melhorar a eficiência do processo. Yang *et al.* (2018) obteve cerca de 96% de Nb e 93% de Ta em um sistema de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  50%, relação mássica de 1:1 ( $\text{NH}_4\text{F}:\text{Mn}(\text{TaNb})_2\text{O}_6$ ), relação S:L de

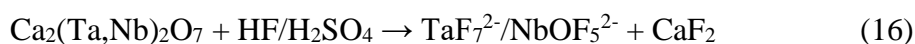
1:5, 200 °C, 1,5 MPa por 2 h. Na associação de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e NH<sub>4</sub>F, a reação pode ser descrita como reportado por Yang *et al.* (2018) (Equação 15).



### 2.11.2.3. Lixiviações em HF

A lixiviação de Nb e Ta utilizando HF é um método bem estabelecido na literatura. O principal processo industrial de processamento de minérios de Nb-Ta é conhecido como processo Marignac, tal processo é baseado na solubilização do minério em uma solução de HF concentrada, em conjunto com outro ácido mineral, como H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ou HCl. O principal objetivo deste processo é a separação de Nb e Ta (DEBLONDE *et al.*, 2016).

A utilização do HF no processo Marignac ocorre devido a capacidade do flúor de atuar como agente complexante dos íons Nb<sup>5+</sup> e Ta<sup>5+</sup>. Rodríguez *et al.* (2020) descrevem o comportamento complexante do HF em uma adequação do processo Marignac de acordo com a Equação 16.



A combinação de HF/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> é utilizada como meio de solubilização de Nb e Ta (RODRÍGUEZ *et al.*, 2020). A separação de Nb e Ta ocorre pela cristalização fracionada, propiciando a separação de K<sub>2</sub>TaF<sub>7</sub> de uma solução contendo K<sub>2</sub>NbOF<sub>5</sub> (BINNINGEN; ARLESHEIM, 1961).

Rodríguez *et al.* (2015) obtiveram cerca de 90 e 80% de Nb e Ta, respectivamente, em um processo de lixiviação pressurizada da ferrocolumbita por HF. O sistema operou a 220 °C por 80 min em uma concentração de HF de 9%.

Já Purcell *et al.* (2018) desenvolveram um método para separação de Nb, Ta e Sc através da dissolução da ferrocolumbita em NH<sub>4</sub>F·HF 1:10, a 200 °C por 60 min, obtendo como resultado a lixiviação de cerca de 91% de Ta, 96% de Nb e 99% de Sc, posteriormente efetuando a separação por solventes Metil Isobutil Cetona, MIBK, octanol e MIAK.

Apesar de ser eficiente na lixiviação de Nb e Ta, o HF apresenta barreiras técnicas e ambientais em sua utilização. Por se tratar de um ácido de alta capacidade corrosiva, se faz necessária a utilização de maquinários resistentes a corrosão e de proteção para os operadores, tornando o processo mais oneroso (QINGWEI; WANLI, 2006).

Demais pontos a serem considerados estão relacionados aos riscos ambientais, atrelados ao lançamento de efluentes líquidos, dificuldades e custos de tratamento, e devido a volatilização do HF, levando a poluição do atmosférica, causando danos ao entorno da instalação industrial (QINGWEI; WANLI, 2006).

### **2.11.3. Lixiviação de Nb e Ta em ácidos orgânicos**

A utilização industrial de ácidos orgânicos apresenta toxicidade reduzida quando comparado a de ácidos minerais em processos de lixiviação, e quando completamente mineralizados são reduzidos a CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O (ALSALKA *et al.*, 2018). Ácidos minerais liberam gases tóxicos e corrosivos, como F<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>, além de efluentes líquidos capazes de contaminar o solo e as águas subterrâneas (QINGWEI; WANLI, 2006; REZAEI *et al.*, 2022).

Os ácidos orgânicos têm sido cada vez mais explorados para lixiviação de metais críticos e elementos terras raras (BELFQUEH *et al.*, 2022; CHOI; CHO; YUN, 2022; REZAEI *et al.*, 2022) como uma maneira de evitar a utilização de ácidos minerais, principalmente o HF.

O processo de lixiviação com ácidos orgânicos pode ocorrer por dois mecanismos distintos. O primeiro é a acidólise, neste mecanismo o ácido desloca o íon metálico do sólido que está sendo lixiviado pelos íons H<sup>+</sup>. O segundo mecanismo é a complexólise, neste mecanismo o íon metálico é complexado pelo ácido (MOHANTY *et al.*, 2021)

#### **2.11.3.1. Lixiviações em ácido oxálico**

O ácido oxálico (H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>6</sub>) ou oxalato, é um ácido orgânico, produzido por diversas espécies de plantas, e encontra-se também presente em fungos e animais (GARCÍA-FERNÁNDEZ *et al.*, 2014).

Industrialmente o H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>6</sub> é produzido a partir da oxidação de resíduos da agricultura, como pó de serra e espigas de milho, mas também pode ser produzido através de fermentação, como subproduto da produção de ácido cítrico, e através da redução eletrolítica do CO<sub>2</sub> (SNEEDEN, 1982). A estrutura química do H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>6</sub> é apresentada na Figura 8.

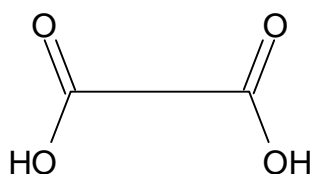


Figura 8 - Estrutura química de  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  (ALSALKA *et al.* 2018).

Quando em solução, o  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  é capaz de liberar dois íons  $\text{H}^+$ , sendo classificado como um ácido diprótico, sua dissociação pode ser descrita de acordo com as Equações 17–18, sendo o  $\text{pK}_1 = 1,3$  e  $\text{pK}_2 = 4,3$  (QI, 2018).



Sua solubilidade em água é de cerca de  $2,2 \times 10^5 \text{ mg L}^{-1}$  a  $25^\circ\text{C}$ . Além disto, o ácido oxálico é não volátil (constante de Henry a  $25^\circ\text{C}$ ,  $1,43 \times 10^{-10} \text{ atm m}^{-3} \text{ Mol}^{-1}$ ) (GARCÍA-FERNÁNDEZ *et al.*, 2014). Em soluções aquosas é capaz de formar complexos com cátions metálicos através do íon  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  (GARCÍA-FERNÁNDEZ *et al.*, 2014).

Um exemplo de sua utilização é o trabalho reportado por Li *et al.* (2021), em que utilizaram  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  como método para lixiviação seletiva de V da lama vermelha, um resíduo do processamento da bauxita. Os autores obtiveram cerca de 90,4% de V em um sistema com 25% de  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , 5% sulfito de sódio, utilizado como redutor de  $\text{V}^{5+}$  para  $\text{V}^{4+}$ , relação S:L de 1:5,  $75^\circ\text{C}$  por 1 h.

Já, para Nb e Ta, os compostos  $\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  são passíveis de solubilização em solução contendo ácido oxálico, dependendo do pH, podendo formar mono, bis ou trioxalatos, sendo a solubilidade do  $\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  menor que a de  $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  devido a polimerização, formando espécies iônicas maiores (HUBERT-PFALZGRAF, 2006).

Complexos com  $\text{Nb}^{5+}$  tendem a possuir baixa estabilidade quando em solução, tanto em meios alcalinos como ácidos, e devido a isto acabam por polimerizar em um estado coloidal (JEHNG; WACHS, 1991). Quando  $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  interage com  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  o óxido metálico tende a estabilizar, evitando sua precipitação, através da formação de diversas espécies iônicas de oxalato de nióbio (JEHNG; WACHS, 1991).

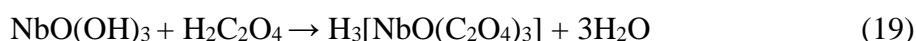
Os principais compostos formados pela complexação são hexa ou heptacoordenados, para o nióbio podem ser formados os complexos  $[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ ,  $[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$  e  $[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ , já para o Ta, os

complexos mais comuns são  $[\text{TaO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ ,  $[\text{TaOH}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{2-}$  e  $[\text{Ta}_4\text{O}_8(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{2-}$  (DEBLONDE *et al.*, 2019; JEHNG; WACHS, 1991).

Em virtude da solubilidade de Nb em ácido oxálico ( $220 - 230 \text{ gL}^{-1}$  a  $70 \text{ }^\circ\text{C}$ ) é possível a prospecção de uma rota para obtenção de Nb e Ta por métodos diferentes dos tradicionais, baseados em lixiviações fluorídricas.

Qingwei e Wanli (2006), desenvolveram um método utilizando múltiplas etapas de lixiviação, sendo uma delas com ácido oxálico, para obtenção de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  de alta pureza de diversos materiais, como escória de aço e concentrado de pirocloro, sendo necessário teor de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  maior que 10%. Para isso o processo utilizado foi iniciado pela cominuição do material em partículas menores que 100#, uma decomposição mineral através de calcinação entre  $180-230 \text{ }^\circ\text{C}$  utilizando  $\text{H}_2\text{SO}_4$  P.A. em uma relação 1:1-3 entre 30-60 min. O processo segue para uma solubilização do material calcinado em água, a  $90 \text{ }^\circ\text{C}$  por 20-30 min relação S:L de 1:10, para posteriormente o material sólido filtrado ser lixiviado em  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_6$ .

Durante a lixiviação do Nb em ácido oxálico, Qingwei e Wanli (2006) tiveram como objetivo a formação de um complexo de oxalato de nióbio solúvel em água ( $\text{H}_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ ), formado através da reação do hidróxido de Nb, obtido durante a solubilização pós calcinação, e  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  (20–25%) (Equação 19). A relação S:L utilizada no processo foi de 1:5–15 em temperatura de  $75-80 \text{ }^\circ\text{C}$  por 40–60min (QINGWEI; WANLI, 2006).



### 2.11.3.2. Lixiviações por outros ácidos carboxílicos

Lixiviações para recuperação de Nb e Ta por ácidos orgânicos não são facilmente encontradas na literatura. O ácido mais aplicado, conforme discutido anteriormente é o  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , porém, outros ácidos carboxílicos, como o Tartárico ( $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ ), também são reportados.

Rodriguez e Rivarola (2004), estudaram o efeito da adição de ácidos carboxílicos ao HF durante a lixiviação de Nb presente no minério de  $\text{FeNb}_2\text{O}_6$ . Os autores observaram que a utilização de ácido cítrico, tartárico ou fórmico, aumentou a eficiência de lixiviação, obtendo 95% de Nb e 91% de Ta com a utilização de 15% de  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$  e 15% de HF em 80min a  $220 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Durante estudos da lixiviação de metais de catalisadores exauridos, através da utilização de ácidos orgânicos, Le e Lee (2019) concluíram que a eficiência de lixiviação

para V, Ni, Mo e Co é maior na utilização de ácido oxálico, e menor com a utilização de ácido ascórbico. Na seguinte ordem: ácido oxálico, ácido tartárico, ácido cítrico, ácido maleico e ácido ascórbico.

## 2.12. Complexação

Complexação é um processo químico em que uma espécie ligante (átomos ou grupo de átomos) interage com um íon metálico, formando um complexo estável. Atualmente uma ampliação das teorias de Lewis e Heitler-London é fortemente aceita. A teoria da Ligação de Valencia proposta por Linus Pauling, considera os íons metálicos com ácidos de Lewis, ou seja, possuem orbitais vazios e de baixa energia associada (*“low lying”*), capazes de atuar como aceptores de elétrons (BHATT, 2016). As bases de Lewis são as espécies ligantes, capazes de atuarem como doadores de elétrons, como é o caso da amônia (NH<sub>3</sub>) (BHATT, 2016).

Assim, a interação dos ácidos e bases de Lewis resultam na formação de uma ligação covalente coordenada. Essa ligação acontece quando o ligante com orbitais cheios, que contêm um par de elétrons disponíveis para doar, se sobrepõe a um orbital híbrido sobre o cátion metálico (BHATT, 2016).

Quando o agente ligante possui apenas um par de elétrons para interação com o íon metálico é chamado de ligante monodentado. Ligantes polidentados possuem mais de um par de elétrons disponíveis para interação, tal fenômeno também é chamado de quelação. Os quelatos tendem a formar complexos de maior estabilidade em comparação aos mododentados. Alguns exemplos dos agentes quelantes são apresentados na Figura 9.

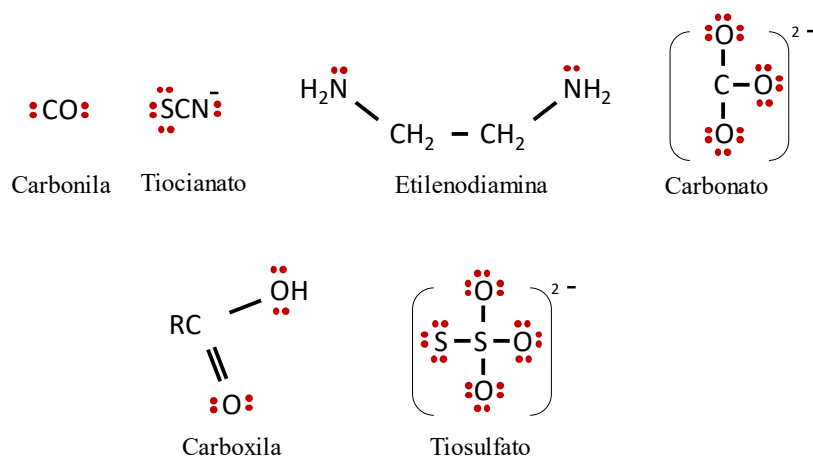


Figura 9 - Estrutura de agentes ligantes em processos de coordenação.



A formação de complexos pode alterar algumas propriedades dos íons metálicos, como sua solubilidade e reatividade, tornando-os mais ou menos acessíveis a outras reações químicas. Estas características da complexação tem atraído inúmeros autores ao estudo da utilização de tal processo durante a lixiviação.

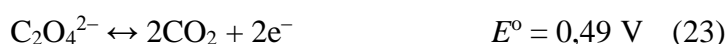
Diversos trabalhos na literatura recorrem a complexação como ferramenta facilitadora para lixiviação de metais em diversas matrizes. Um exemplo é o trabalho desenvolvido por Su *et al.* 2023, em que utilizaram Ácido Etilenodiamino Tetra-Acético (C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, EDTA) e citrato de amônia (C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>7</sub>) para lixiviação de Ni, Co e Mn do resíduo de lixiviação em água de baterias gastas de Li-Ion. Os autores obtiveram 99 % de eficiência na lixiviação dos metais, utilizando 1,5 M de citrato de amônia e 3 M de EDTA.

### 2.12.1. Complexação por ácidos orgânicos carboxílicos

Ácidos carboxílicos tem sido cada vez mais utilizados em diversos estudos para lixiviação de coordenação de metais estratégicos (BELFQUEH *et al.*, 2022; LE; LEE, 2019; MOHANTY *et al.*, 2021; ROUQUETTE; PETRANIKOVA; VIECELI, 2023; SU, Fanyun *et al.*, 2023). O ácido oxálico, cítrico e tartárico são exemplos de ácidos carboxílicos utilizados para lixiviação de coordenação.

A coordenação entre o grupo carboxila (RCOO<sup>-</sup>) com íons metálicos, pode ocorrer de quatro maneiras, monodentada, bidentada, em ponte e pseudo ponte (NARA; MORII; TANOKURA, 2013). Uma coordenação monodentada ocorre quando o íon metálico interage com apenas um oxigênio presente no grupo funcional, diferente da bidentada, que a interação ocorre igualmente em ambos os átomos de oxigênio. A coordenação em ponte ocorre quando um íon metálico interage com um átomo de oxigênio e outro íon metálico interage com o outro átomo de oxigênio (NARA; MORII; TANOKURA, 2013)

O ácido oxálico, como exposto anteriormente, possui a capacidade de atuar na formação de complexos metálicos. O oxalato é um ligante aniônico bidentado capaz de doar dois pares de elétrons durante a interação com metais (LIN, Bi Zhou; LIU, 2003). Além de agente complexante, também é um agente redutor (Equação 23), que em solução é capaz de reduzir metais, como Fe<sup>3+</sup> para Fe<sup>2+</sup> ou Co<sup>3+</sup> para Co<sup>2+</sup> (VERMA *et al.*, 2019)



Em uma solução contendo Fe, os íons oxalato podem formar anéis de cinco membros e complexar os íons Fe<sup>3+</sup> na forma solúvel de [Fe(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]<sup>3-</sup>, e Fe<sup>2+</sup> na forma

insolúvel  $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ , e esta capacidade complexante e redutora do ácido oxálico pode ser utilizada para remoção de Fe de diversas matrizes (TURAN; SARI; NIZAMOĞLU, 2021; VERMA *et al.*, 2019)

Segundo Krishnamurty e Harris (1961), elementos do grupo 1 da tabela periódica tendem a formar oxalatos simples de moderada solubilidade ( $10^{-1} - 10^{-30}$  g a cada 100 mL) (KRISHNAMURTY; HARRIS, 1961; VERMA *et al.*, 2019). Oxalatos simples são compostos que contém apenas um ânion oxalato, como o oxalato de cálcio ( $\text{CaC}_2\text{O}_4$ ), os oxalatos complexos são compostos de coordenação em que possuem mais de um ânion, como o oxalato de  $\text{Fe}^{3+}$   $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ .

Ainda segundo Krishnamurty e Harris (1961), a maioria dos metais tendem a formar oxalatos complexos sobre oxalatos simples, sendo que para os metais Ti, Nb, Ta, Mo, W é apenas possibilitada a formação de oxalatos complexos. A formação de tais compostos para diversos elementos da tabela periódica é mostrada na Figura 10.

H																	He	
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
Fr	Ra	Ac																
			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		

Figura 10 - Elementos capazes de formar estruturas de oxalatos simples e complexos (adaptado de Krishnamurty e Harris, 1961).

De modo geral, os ácidos orgânicos como os carboxílicos são de significativo interesse em aplicações hidrometalúrgicas devido a sua disponibilidade, preço, e facilidade de operação. Trabalhos também indicam a utilização de ácido tartárico e cítrico com objetivo complexante.

A constante de estabilidade de complexos é um fator relevante durante o estudo da formação de quelatos, ela representa a afinidade entre o metal e o ligante. Esta constante é

a relação existente entre a concentração do complexo metálico e a concentração do íon metálico livre e o ligante, estando este elevado ao número de coordenação do ligante. Em 1967, Konecny reportou algumas constantes de equilíbrio para os ácidos carboxílicos utilizados para coordenação de Nb, com medidas realizadas em HCl (Tabela 6).

Tabela 6 – Constantes de equilíbrio de complexos de ácidos carboxílicos e Nb.

<b>Agente quelante</b>	<b>Log <math>k_1</math></b>	<b>Log <math>k_2</math></b>	<b>Fonte</b>
Ácido oxálico	3,48		(KONECNY, 1965)
Ácido cítrico	2,92	5,18	
Ácido tartárico	2,34		
Ácido málico	2,02		

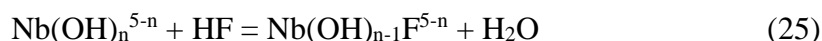
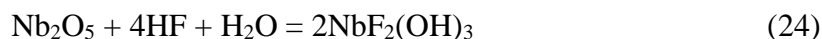
Tais constantes indicam uma maior estabilidade entre os complexos formados com ácido oxálico, em relação aos demais ácidos carboxílicos.

### 2.12.2. Complexação por ácidos minerais

O flúor é um dos principais halogênios utilizados para formação de compostos de coordenação com Nb e Ta, e isso se deve principalmente afinidade por metais, devido a sua eletronegatividade (328 kJ), tende a atuar como um ligante polarizável que estabelece fortes ligações metal–F. A formação de complexos do tipo  $[\text{NbOF}_5]^{2-}$ ,  $[\text{NbF}_6]^-$ ,  $[\text{TaF}_4]^-$  e  $[\text{TaF}_7]^{2-}$  foram identificadas através de análises por Espectroscopia Raman e Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), porém, tais determinação ocorreram em concentrações elevadas de HF, cerca de 5M (FILELLA; MAY, 2020)

A formação de complexos de F, principalmente com Nb, não é bem estabelecida quando se trata de concentrações brandas de HF. Filella e May (2020), através de uma extensa análise da literatura existente na formação de compostos de coordenação entre Nb e F, sugere um efeito direto entre a concentração de HF e a formação de complexos, inclusive a não formação dos mesmos em concentrações baixas (<0,001 M).

Nas equações 24-25 estão representados alguns dos comportamentos possíveis para formação de compostos de coordenação entre Nb e HF (FILELLA; MAY, 2020; TIMOFEEV; MIGDISOV; WILLIAMS-JONES, 2015).



O Cloro é outro halogênio utilizado para formação de compostos de coordenação entre com Nb e Ta,  $[\text{Nb}(\text{OH})_2\text{Cl}_4]^-$ ,  $[\text{NbOCl}_4]^-$ ,  $[\text{NbCl}_6]^-$  e  $[\text{TaCl}_6]^-$  estão entre os compostos reportados pela literatura (FILELLA; MAY, 2020; TIMOFEEV; MIGDISOV; WILLIAMS-JONES, 2015). Complexos contendo o grupo peróxido também são um grande atrativo em aplicações de metais do grupo V, como Nb, Ta e até mesmo o V. Tais compostos possuem capacidade de liberarem ou irradiarem oxigênio capaz de oxidar diferentes compostos, orgânicos ou inorgânicos (BAYOT; DEVILLERS, 2006). Além disto, a coordenação com grupo peróxido e elementos como Nb, Ta e V, são geralmente solúveis em solventes orgânicos e água (BAYOT; DEVILLERS, 2006).

Ao realizar a dissolução de  $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  em uma solução alcalina de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , é formado um peroxo complexo do tipo tetraperoxometalato  $[\text{M}(\text{O}_2)_4]^{3-}$ . Diversos compostos contendo estes compostos de coordenação são reportados pela literatura, como o  $\text{Na}_3[\text{Nb}(\text{O}_2)_4]$ ,  $\text{K}_3[\text{Nb}(\text{O}_2)_4]$ ,  $\text{K}_3[\text{Ta}(\text{O}_2)_4]$ ,  $(\text{NH}_4)_3[\text{Nb}(\text{O}_2)_4]$ ,  $\text{Na}_3[\text{Ta}(\text{O}_2)_4]$  (BAYOT; DEVILLERS, 2006).

### 2.13. Precipitação de Nb e Ta

A precipitação pode ser utilizada em processos hidrometalúrgicos como uma ferramenta para separação de elementos. É um processo químico baseado na formação de compostos de solubilidade reduzida.

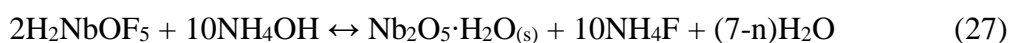
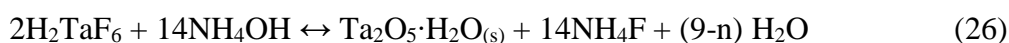
A formação de precipitados pode ser controlada pela utilização de reagentes que promovam ou evitem tal processo, e através de ajustes das condições de reação. Em processos para precipitação de Nb e Ta, diversos agente precipitantes podem ser utilizados dependendo da solução de partida.

Em soluções alcalinas, Deblonde *et al.* (2016) utilizou reagentes contendo Ca, como  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})^+$ ,  $\text{Ca}(\text{NTA})^-$ ,  $\text{Ca}(\text{EDTA})^{2-}$ ,  $\text{CaCO}_3$  e  $\text{CaOH}_2$  para precipitação de íons de hexaniobatos e hexatantalatos. Através de uma extensa investigação, os autores reportaram que  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})^+$  e  $\text{CaOH}_2$  foram eficientes para precipitação dos metais (>99%) entre pH 9 e 13, na forma de  $\text{K}_3\text{Ca}_{2,2}(\text{H}_{0,6}\text{Nb}_6\text{O}_{19}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

Deblonde *et al.* (2019) estudaram a precipitação de Nb e Ta em soluções ácidas binárias de  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  e  $\text{HNO}_3$  utilizando  $\text{NaOH}$  ou  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Os autores reportaram que a

utilização de tais bases decompõem os complexos de Nb e Ta formados com os íons oxalato, precipitando os metais em sua forma amorfa de  $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , deixando os íons nitrato e oxalato em solução. Os autores reportaram uma precipitação superior a 99% para ambos os metais, de uma solução de Nb- $\text{HNO}_3$ - $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}$  de aproximadamente  $10 \text{ g L}^{-1}$  e Ta- $\text{HNO}_3$ - $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}$  de  $400 \text{ mg L}^{-1}$ , utilizando  $\text{NH}_4\text{OH}$  4M até atingir pH 7–8 em temperatura ambiente.

Jhon (2012) e Oliveira (2016) também utilizaram  $\text{NH}_4\text{OH}$  (28%) como agente precipitante para obtenção de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  de uma solução posterior a uma extração por solventes. O processo utilizado pelos autores é muito similar ao comumente utilizado industrialmente, como reportado por Agulyanski (2004), onde a adição de  $\text{NH}_4\text{OH}$  em soluções contendo  $\text{H}_2\text{TaF}_6$  e  $\text{H}_2\text{NbOF}_5$  até atingir pH entre 8–9 promove a precipitação dos hidróxidos (Equação 26-27):



Após o processo de precipitação, o material é destinado para secagem a  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  e uma calcinação a  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  por 4 h, de maneira a obter  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ . (KABANGU MPINGA, 2012; OLIVEIRA, 2022).

### **3. OBJETIVO**

Este trabalho tem como objetivo, caracterizar a escória da produção de Sn. Desenvolver uma rota hidrometalúrgica livre de fluoretos e ácidos minerais para lixiviação e precipitação de um concentrado de Nb e Ta contidos neste resíduo. Assim como, caracterizar e avaliar os parâmetros da rota desenvolvida.

## 4. MATERIAL E MÉTODOS

Foram recebidas cerca de 120 kg de amostras de escória da produção de Sn, advindas da redução carbotérmica da cassiterita da região amazônica brasileira, armazenadas em uma pilha industrial do resíduo. As amostras foram armazenadas em bombonas plásticas. Os ensaios foram desenvolvidos no Laboratório de Reciclagem, Tratamento de Resíduos e Extração (LAREX) da Universidade de São Paulo, estando estruturados de acordo com a Figura 11.

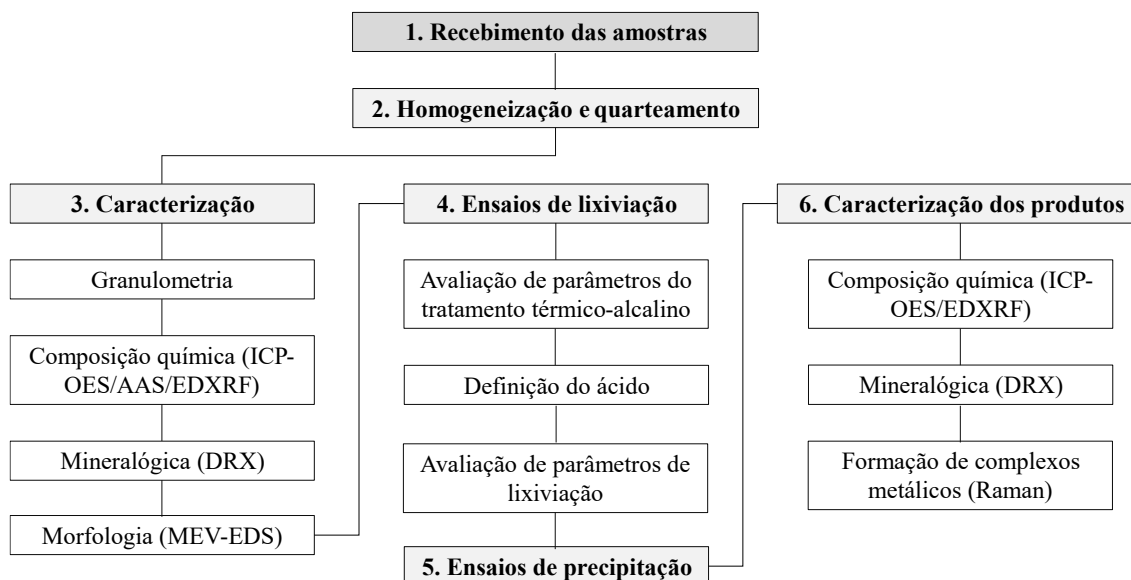


Figura 11 - Fluxograma de etapas desenvolvidas no projeto

### 4.1. Homogeneização e quarteramento

Cerca de 80 kg de amostra foram homogeneizados em betoneira rotativa por 15 min. Após a homogeneização, o material foi quarterado. O quarteramento ocorreu pela formação de uma pilha cônica, posteriormente subdividida em quatro frações. As frações opostas foram homogeneizadas e quarteradas novamente por um quarterador do tipo Jones até porções de 200 g.

### 4.2. Caracterização física e química

Com objetivo de se conhecer o resíduo, após a homogeneização, uma série de ensaios de caracterização foram realizados. A caracterização física, objetivou a determinação da distribuição granulométrica e sua morfologia. A caracterização química,

determinou os elementos presentes no material e seus teores e concentrações. Por fim, a caracterização mineralógica possibilitou a determinação das fases presentes no resíduo.

#### 4.2.1. Análise granulométrica por peneiramento

A granulometria da escória foi determinada por peneiramento mecânico. Assim, foram utilizadas a série de peneiras de 10, 14, 18, 35, 60, 120, 200, 270, 400 e 500 mesh (#). Cerca de 50 g de escória, previamente seca em estufa a 90 °C, foram adicionados ao topo da peneira de 10 #, o agitador mecânico de peneiras foi iniciado e a agitação ocorreu por 20 min. Após a agitação, foram determinados os percentuais de massa retida em cada peneira através da diferença mássica de cada peneira anterior e posteriormente ao ensaio.

#### 4.2.2. Determinação da composição química

Para caracterização química, a escória de Sn (0,8 g) e  $\text{LiBO}_2$  (4,8 g) foram adicionados em um cadinho de grafite (na seguinte ordem: 2,4 g  $\text{LiBO}_2$  + 0,8 g escória + 2,4 g  $\text{LiBO}_2$ ). A mistura foi levada ao forno mufla em atmosfera de Argônio ( $1,5 \text{ L min}^{-1}$ ) a 1000 °C por 30 min. Imediatamente após o período, o material fundido, ainda quente, foi vertido em solução de HCl 10% para solubilização (Figura 12). Após a dissolução total do material, o licor foi filtrado a vácuo em filtro de papel (2  $\mu\text{m}$  de poro). O licor filtrado foi então avolumado a 500 mL com água ultrapura (18  $\text{M}\Omega \text{ cm}$ , Milli-Q-POD), uma alíquota de 10 mL foi retirada e as diluições foram feitas quando necessárias. Os ensaios ocorreram em triplicata.

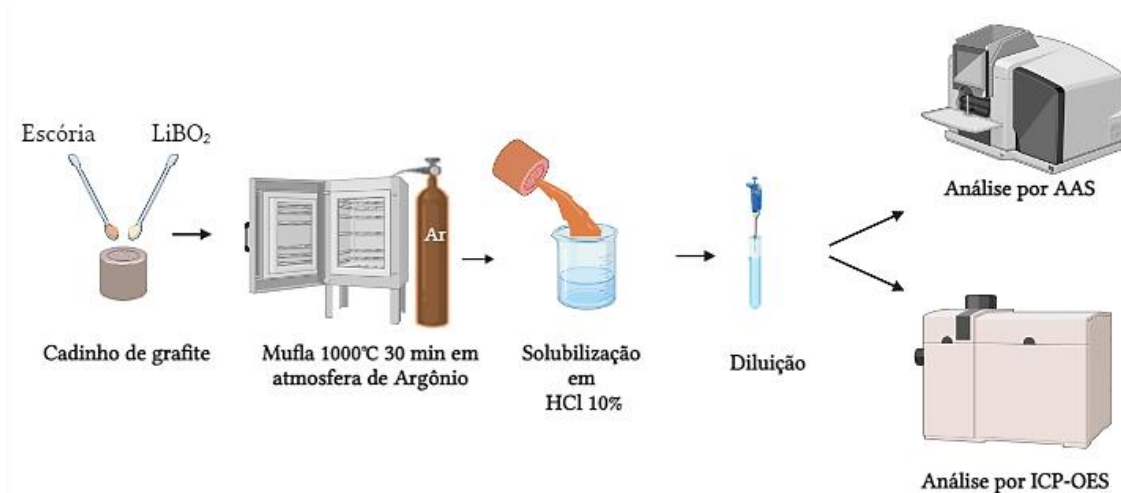


Figura 12 - Representação esquemática do processo de abertura de amostra para caracterização química aplicado à escória da produção de Sn.

A solução foi analisada por Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES), a partir de curvas analíticas para determinações de



Al, Ba, Ca, Fe, Hf, K, Mg, Mn, Na, Nb, Sn, Sr, Ta, Ti, Th, U, Y, Zn, Zr. Para Si, a determinação ocorreu por Espectroscopia de Absorção Atômica (AAS).

As curvas analíticas foram construídas em solução de HNO<sub>3</sub> 3%, sendo utilizadas soluções padrões de cada elemento. As curvas foram construídas com 10 pontos de 1 – 10 mg L<sup>-1</sup>.

#### **4.2.3. Análise Mineralógica por Difração de Raios X (DRX)**

A difração de raios X foi utilizada para determinação qualitativa das fases constituintes da matriz do resíduo. Para isso, uma certa quantidade de amostra seca em estufa a 80 °C por 24 h foi macerada em almofariz de ágata, até atingir a textura de talco, sendo posteriormente adicionada ao amostrador. A análise ocorreu a partir da emissão de uma radiação de cobre K $\alpha$  ( $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ), em 30 kV e 10 mA. A varredura sobre a amostra foi realizada de 20–80°, em passos de 0,02° e velocidade de 1,5°min<sup>-1</sup>.

#### **4.2.4. Análise morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada a Espectroscopia de Energia Dispersiva (MEV-EDS)**

Para realização da análise de morfologia por MEV-EDS, o material foi embutido em baquelite. Para isto a amostra foi seca em estufa a 60 °C por 24 h, após a secagem o material foi adicionado a embutidora junto da baquelite. A massa foi prensada a 2000 lbf pol<sup>-2</sup> e 150 °C por 12 min. O refinamento da superfície da baquelite foi realizado por uma série de lixas (nº 600 – 1200) em uma lixadora com dispersão de água. A superfície foi rotacionada de 90 em 90° a cada troca de lixas, de maneira a proporcionar uma superfície uniforme e livre de regiões preferenciais.

Após a confecção da baquelite, o equipamento foi iniciado, o amostrador foi adicionado e o vácuo formado. A análise ocorreu pela determinação de elétrons retro espalhados, utilizando 15 kVA de energia de feixe.

### **4.3. Desenvolvimento de rota para lixiviação de Nb e Ta contidos na escória de Sn**

A partir do material caracterizado, iniciou-se o estudo da lixiviação de Nb e Ta contidos na escória. O conhecimento construído através das caracterizações e da revisão de literatura, possibilitou a tomada de decisões para o processo de extração. Uma vez

desenvolvida, a rota de lixiviação obtida teve seus parâmetros de processo avaliados. Os resultados são apresentados como a média da triplicata dos ensaios e seu desvio padrão.

#### **4.3.1. Moagem**

Com o objetivo de reduzir a heterogeneidade e aumentar a área disponível para reação, cerca de 1 kg da amostra foi submetido a um moinho pulverizador de painéis por 4 min, seguido de peneiramento em uma peneira de 120# e armazenamento em sacos plásticos. O material final foi utilizado nos ensaios de lixiviação, exceto quando informado o contrário.

A escória pulverizada teve sua granulometria determinada através de um analisador de partículas por difração a laser, sendo utilizado água destilada como dispersante. A análise ocorreu através da média de três leituras sucessivas. O resíduo moído apresentou  $D_{90} = 87,2 \mu\text{m}$ ,  $D_{50} = 15,0 \mu\text{m}$  e  $D_{10} = 1,6 \mu\text{m}$  e foi armazenado em sacos plásticos contendo 200g. A granulometria utilizada está de acordo com valores reportados por Allain *et al.*, (2019) e Shikika *et al.*, (2021) em ensaios de lixiviação para extração de Nb e Ta.

#### **4.3.2. Determinação quantitativa de Nb e Ta no licor de lixiviação**

As concentrações de Nb e Ta presentes nos licores de lixiviação foram determinadas por Espectrometria de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (EDXRF), utilizando amostradores de polietileno, recobertos por um filme de  $6\mu\text{m}$  de espessura de polipropileno. As curvas foram construídas através do método mássico. Para isto, foram considerados a densidade do ácido de diluição, as concentrações em  $\text{mg kg}^{-1}$  e  $\text{mg L}^{-1}$  das soluções padrões de Nb e Ta, e o volume da alíquota.

Em um mesmo tubo de vidro, foram adicionadas as devidas massas de solução de Nb e Ta e diluente (HCl 3%). As curvas produzidas possuíam 10 pontos, variando de 10 – 100  $\text{mg L}^{-1}$ ,  $R^2$  de 0,9993 e 0,9995 para Nb e Ta, respectivamente. As leituras foram realizadas em triplicata.

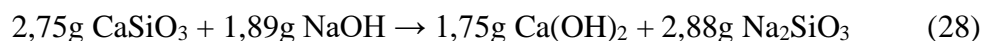
Uma nova amostra foi digerida em duplicata, de acordo com o método descrito no item 4.2.2., de maneira a determinar o teor de Nb e Ta por EDXRF, o qual foi utilizado para os cálculos sempre que o equipamento fora utilizado.

### 4.3.3. Simulações termodinâmicas: tratamento térmico-alkalino

Com o objetivo de aumentar a extração de Nb e Ta durante a lixiviação ácida, um tratamento térmico-alkalino foi desenvolvido. O processo é baseado na reação em forno mufla da matriz da escória com hidróxido de sódio, seguido de lixiviação em água.

A relação S:S e a temperatura do forno mufla foram definidas através de ensaios preliminares e simulações de termodinâmica computacional. Tais ensaios objetivaram determinar, através de uma faixa de temperaturas e relações S:S, a combinação que acarreta a maior perda de massa após a lixiviação em água.

Foi utilizado o *software* FactSage 8.0, através das bases de dados FactPS e FToxid, a simulação foi realizada, considerando 5 g de escória, variando a razão estequiométrica entre CaSiO<sub>3</sub> e NaOH (Equação 28) em 50, 100 e 200 % de excesso, nas temperaturas de 25 – 700 °C.



Posteriormente a isto, ensaios em forno mufla por 4 h, seguidos de lixiviação em água (S:L 1:50 por 2 h), foram realizados de maneira a validar a simulação computacional e buscar a maior perda de massa.

#### 4.3.4. Tratamento térmico-alcálico

O tratamento térmico-alcálico desenvolvido foi baseado na fusão de hidróxidos em contato com a escória, como representado pela Figura 13.

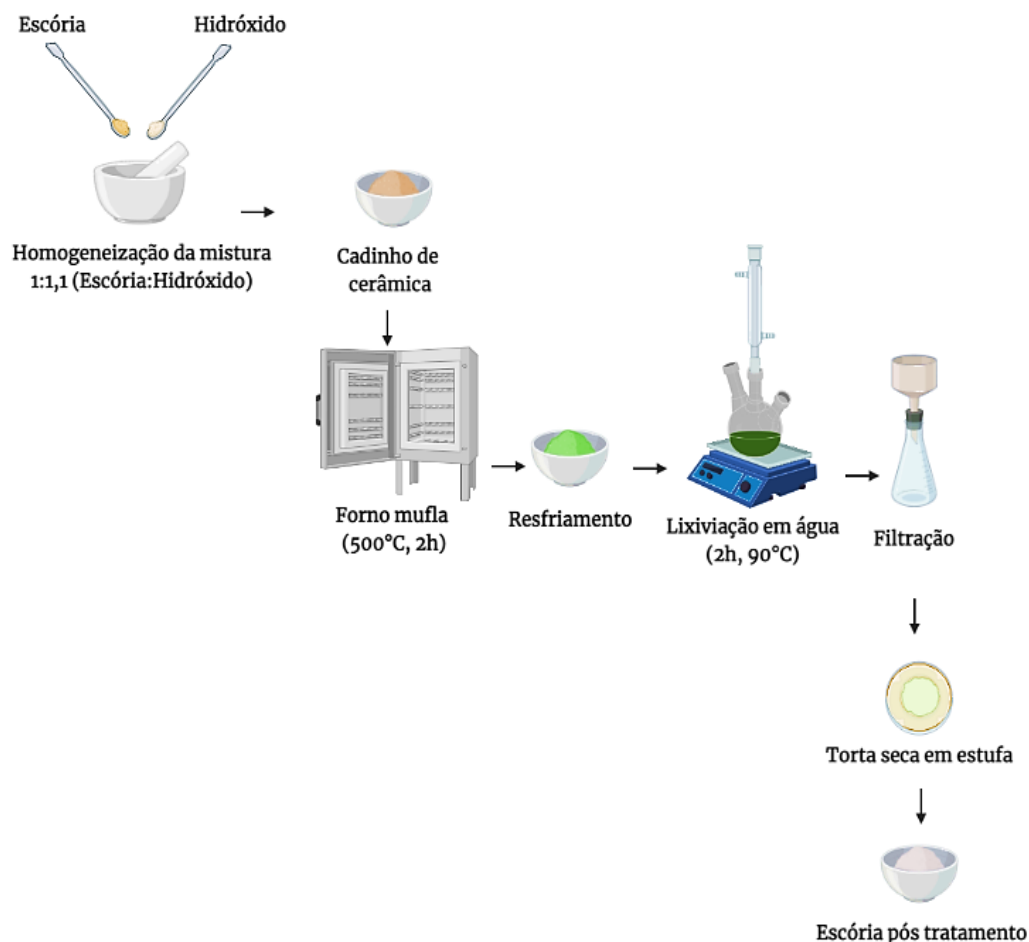


Figura 13 - Representação esquemática do processo de tratamento térmico-alcálico aplicado à escória de Sn.

Foi avaliada a utilização de NaOH e KOH como tratamento alcálico, assim como sua ausência. Inicialmente, a escória (20 g) foi homogeneizada em um almofariz na presença do hidróxido, utilizando relação mássica 1:1,1 (escória:hidróxido), ou seja 200 % de excesso estequiométrica, disposta em cadinho de cerâmica e levada ao forno mufla a 500 °C por 2 h.

Após o processamento térmico, a massa obtida foi lixiviada em água a 90 °C por 2h. A solução foi filtrada a vácuo, o licor analisado para determinação de Nb e Ta e outros metais lixiviados, a torta foi seca por 24h em estufa a 80 °C. Nesta etapa, também foram

avaliadas as relações S:L (1:5; 1:10; 1:20 e 1:50), assim como a lixiviação direta em solução ácida.

A eficiência do tratamento térmico-alcálico, assim como sua relação S:L, foram avaliadas por meio da lixiviação de Nb e Ta por  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  1M, S:L = 1:30 a 55 °C por 3 h em agitador orbital. O  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  foi adicionado a um béquer, protegido da entrada de luz, e solubilizado em água ultrapura (18 M $\Omega$  cm, Milli-Q-POD). Em seguida, o volume foi aferido em balão volumétrico, transferido para um frasco Erlenmeyer e acondicionado no agitador orbital. Quando a temperatura da solução atingiu 55 °C, cerca de 4 g da escória tratada foi adicionada em cada frasco e o ensaio foi iniciado.

Para entender quais reações ocorrem com o Nb e o Ta durante o tratamento térmico-alcálico, o mesmo processo foi realizado com padrões puros dos óxidos de Nb e Ta (pureza > 99,9%) e NaOH. O sólido posterior a lixiviação em água foi seco e analisado por DRX.

#### 4.3.5. Lixiviação de Nb e Ta por ácidos orgânicos e minerais

Os ensaios de lixiviação de Nb e Ta presentes na escória de Sn foram realizados como representado pela Figura 14. Após receber o tratamento térmico e alcálico (relação S:S 1:1,1 (escória: NaOH), em forno mufla por 2 h a 500 °C seguido de lixiviação em água S:L 1:50 a 90 °C por 2 h), a escória foi lixiviada em agitador orbital (S:L 1:30, 3 h a 55 °C e 240 rpm) por uma solução ácida.

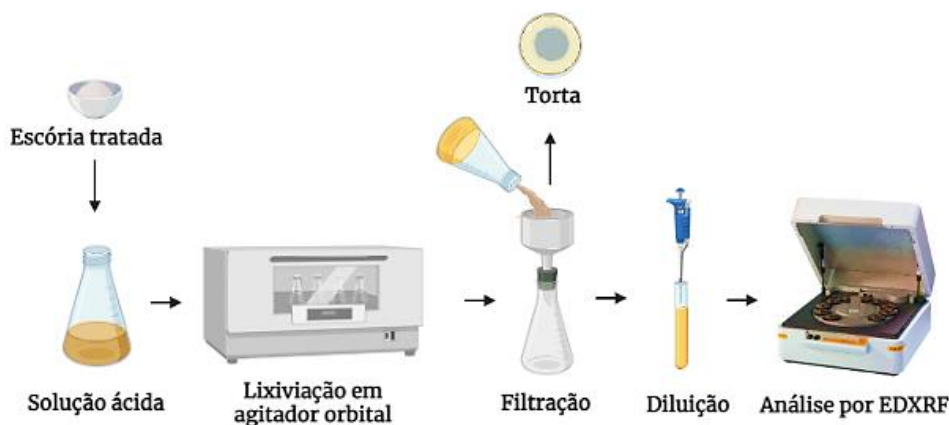


Figura 14 - Representação esquemática do processo de lixiviação de Nb e Ta por ácidos minerais e orgânicos aplicado à escória de Sn.

Foram estudados diferentes ácidos e concentrações para lixiviação de Nb e Ta, entre eles ácidos minerais como, HCl,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  com concentrações 0,5 M, 1 M, 5 M e 10 M e ácidos orgânicos, como ácido cítrico ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ) 0,5 M, 1 M e 5 M, ácido

tartárico ( $C_4H_6O_6$ ) 0,5 M, 1 M e 5 M, ácido acético ( $C_2H_4O_2$ ) 0,5 M, 1 M, 5 M e 10 M e ácido oxálico ( $H_2C_2O_4$ ) 0,5 M, 1 M e 2 M, todos os ácidos foram utilizados na relação S:L 1:30 (escória:ácido) por 3 h de lixiviação a 55 °C e 240 rpm.

As concentrações dos ácidos foram definidas através de uma avaliação de estudos apresentados na literatura, e no caso dos ácidos orgânicos, seus limites de solubilidade também foram considerados (BABA *et al.*, 2007; BROCCHI; MOURA, 2008; DEBLONDE *et al.*, 2019; LI, Wang *et al.*, 2021; LI *et al.*, 2020; LIU *et al.*, 2021; SHIKIKA *et al.*, 2020; YANG *et al.*, 2014, 2018).

As soluções ácidas foram preparadas utilizando água ultrapura, adicionadas a frascos Erlenmeyer e levadas ao agitador orbital. Quando a temperatura da solução atingiu 55 °C, cerca de 4g da escória tratada foi adicionada em cada frasco e o ensaio foi iniciado.

Após a lixiviação, o licor foi filtrado a quente por um sistema a vácuo, utilizando um papel de filtração lenta (2 µm de poro). A solução filtrada foi diluída e analisada por EDXRF, de acordo com o item 4.2.2 A torta originada na filtração foi seca em estufa a 80 °C por 24 h, para posterior determinação da perda de massa.

A Figura 15 traz uma representação esquemática dos parâmetros avaliados durante a lixiviação de Nb e Ta por ácidos minerais e orgânicos. Os ensaios possibilitaram a determinação do melhor ácido para a lixiviação de Nb e Ta. O ácido que apresentou melhores resultados foi o  $H_2C_2O_4$ . Tal ácido foi utilizado para um estudo mais aprofundado de parâmetros de lixiviação.

O percentual de lixiviação foi calculado de acordo com a Equação 29:

$$Lix = \frac{Vol_{lix} \times C_{Nb/Ta}}{m_{esc} \times Teor_{Nb/Ta}} \times 100 \quad (29)$$

Onde Lix (%) é o percentual de lixiviação de Nb ou Ta,  $m_{esc}$  é a massa de escória utilizada no ensaio (mg), Teor Nb/Ta é o teor de Nb ou Ta obtido na caracterização (%),  $Vol_{lix}$  é o volume final do ensaio de lixiviação (L),  $C_{Nb/Ta}$  é a concentração de Nb e Ta no licor de lixiviação ( $mg L^{-1}$ ).

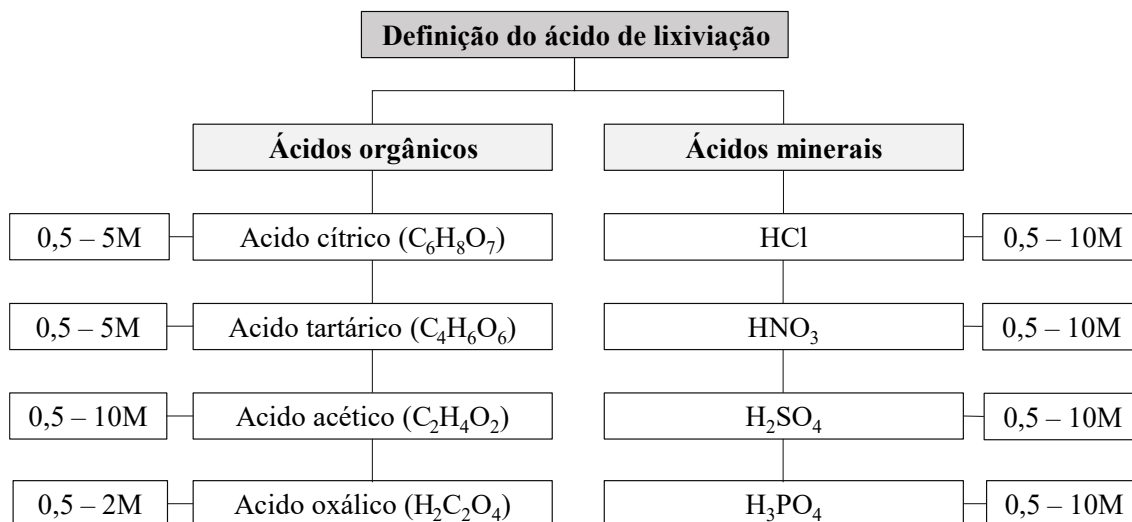


Figura 15 - Parâmetros para lixiviação Nb e Ta contidos na escória da produção de Sn em ácidos orgânicos e minerais.

#### 4.3.6. Avaliação dos parâmetros de lixiviação

Os parâmetros de lixiviação, como temperatura, concentração de ácido, relação sólido:líquido, tempo, granulometria e agitação foram avaliados a partir da variação de uma condição base, variando-se apenas um parâmetro por vez, enquanto os demais permaneceram fixos.

A escória foi submetida ao tratamento térmico-alcálico, relação S:S 1:1,1 (escória:NaOH), acondicionado em cadinho de cerâmica e levado ao forno mufla a 500 °C por 2 h, seguido de lixiviação em água S:L 1:50 a 90 °C por 2 h. Após esta etapa, os parâmetros de lixiviação foram estudados.

Os ensaios de lixiviação ocorreram em agitador orbital, protegido da entrada de luz externa, em virtude da fotossensibilidade do  $H_2C_2O_4$ . O  $H_2C_2O_4$  foi adicionado a um béquer protegido da entrada de luz, e diluído em água ultrapura (18 MΩ cm, Milli-Q-POD), o volume foi aferido em balão volumétrico, transferido para um frasco Erlenmeyer e acondicionado no agitador orbital. Quando a temperatura da solução alcançou a temperatura necessária para o ensaio, 4 g da escória tratada foram adicionados ao frasco Erlenmeyer e o ensaio foi iniciado.

A condição base de lixiviação foi estabelecida como  $H_2C_2O_4$  1 M, S:L 1:30 a 55 °C por 3 h e 240 rpm em agitador orbital. A avaliação dos parâmetros de lixiviação ocorreu pela variação desta condição. Foram estudados os seguintes parâmetros e condições: concentração de  $H_2C_2O_4$  (0,35; 0,5 M; 1 M, 1,5 M e 2,0 M), relação sólido:líquido (1:10;

1:15; 1:20; 1:30 e 1:60), temperatura (25, 35, 40, 45 e 55 °C ± 2 °C), tempo (15, 30, 45, 60, 90, 120, 180 e 360 min), granulometria ( $D_{90} = 87 \mu\text{m}$ ,  $D_{90} = 352 \mu\text{m}$ ,  $D_{90} = 690 \mu\text{m}$ ).

A agitação foi avaliada em agitador orbital (60 rpm, 120 rpm, 240 rpm) e em reator químico encamisado (60 rpm, 120 rpm, 240 rpm, 420 rpm e 600 rpm). A turbulência do reator encamisado foi determinada através do número de Reynolds (Re), calculado através da Equação 30 para o agitador orbital (TIANZHONG *et al.*, 2010) e Equação 31 para o reator Atlas (KARS-JORDAN; HILTUNEN, 2007). Para determinação da viscosidade, foi construído um viscosímetro de stokes e a densidade foi determinada a partir da massa e do volume da solução.

$$\text{Re} = \frac{\rho N d^2}{\mu} \quad (30)$$

$$\text{Re} = \frac{\rho N D_a^2}{\mu} \quad (31)$$

Onde “Re” é o número de Reynolds, “N” é a frequência de agitação ( $\text{s}^{-1}$ ), “d” é o maior diâmetro do cone do frasco Erlenmeyer (m), “ $D_a$ ” é o diâmetro do impelidor (m), “ $\rho$ ” é a densidade do fluido a 55 °C ( $\text{kg m}^{-3}$ ) e “ $\mu$ ” é a viscosidade do fluido a 55 °C (Pa·s).

Segundo Kars-Jordan e Hiltunen (2007), quando  $\text{Re} < 10$  o regime é laminar característico, quando  $10 < \text{Re} < 10^4$ , o regime é de transição característico, e quando  $\text{Re} > 10^4$  o regime é turbulento característico.

Na Figura 16 são sintetizados os parâmetros avaliados e as condições estudadas.

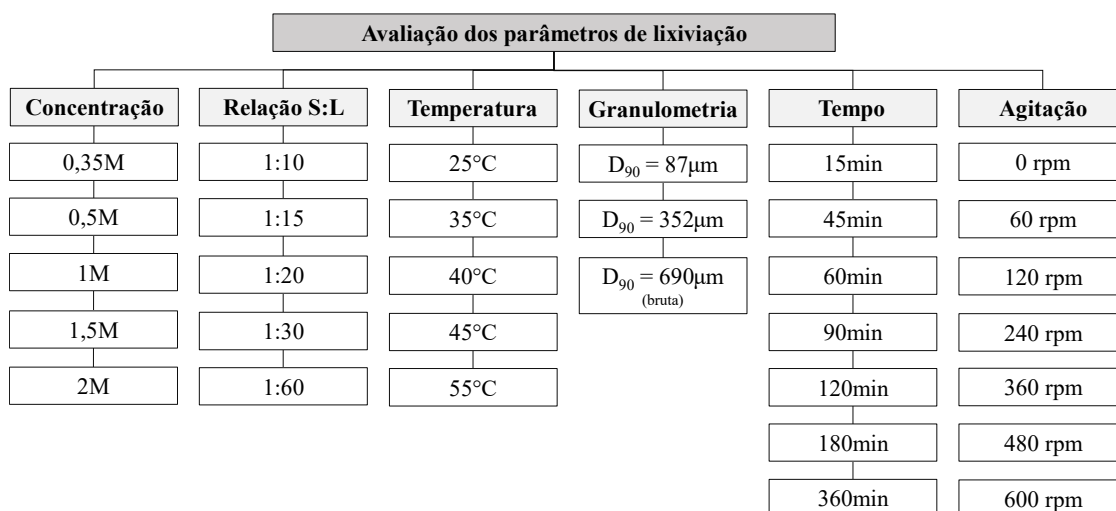


Figura 16 - Parâmetros estudados para lixiviação de Nb e Ta contidos na escória da produção de Sn por  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ .



Após a lixiviação, o licor foi filtrado por um sistema a vácuo, utilizando papel de filtração lenta (2 µm de poro), a solução foi diluída e acondicionada em tubos de vidro para posterior quantificação química. A torta de lixiviação foi levada a estufa a 80 °C por 24h para determinação da perda mássica.

#### **4.3.7. Caracterização dos resíduos e licores de lixiviação**

Os produtos de lixiviação (tortas e licores) da lixiviação em água e em ácido, foram caracterizados quimicamente, através de ICP-OES, AAS e EDXRF e mineralogicamente através de DRX e morfológicamente por MEV-EDS, com o objetivo de determinar as fases formadas durante cada etapa do processo.

As tortas de filtração, advindas da lixiviação com água e da lixiviação com  $H_2C_2O_4$ , foram digeridas através do método de fusão com  $LiBO_2$ , como descrito no item 4.2.2. O licor foi analisado por ICP-OES, para determinação de Al, Ba, Ca, Fe, Hf, K, Mg, Mn, Na, Nb, Sn, Sr, Ta, Ti, Th, U, Y, Zn, Zr. Para determinação de Si, utilizou-se AAS, como descrito no item 4.2.2. As tortas de lixiviação também foram submetidas a análise por DRX, como descrito no item 4.2.3.

### **4.4. Caracterização dos complexos em solução**

#### **4.4.1. Espectroscopia Raman**

A espectroscopia Raman foi utilizada para confirmar a formação de um complexo coordenado durante a lixiviação de Nb e Ta. Para isso, foram utilizados padrões de  $Nb_2O_5$  e  $Ta_2O_5$  (pureza > 99,9%). Os sólidos puros foram submetidos a todas as etapas da rota desenvolvida: tratamento térmico alcalino relação S:S 1:1,1 por 2h a 500 °C, seguido de lixiviação em água relação S:L 1:50 por 2h a 90 °C e por fim, uma lixiviação em  $H_2C_2O_4$  1 M a 240 rpm por 3 h e 55 °C. Os licores da lixiviação filtrados foram acondicionados em frascos de vidro de 5 mL.

Os espectros Raman foram obtidos utilizando um espectrômetro de triplo monocromador. O espectro foi excitado com a linha de 514,5 nm de um laser misto Ar/Kr. A resolução dos espectros gerados foi de 2,0  $cm^{-1}$ .

#### 4.5. Precipitação

Com o objetivo de gerar um sólido concentrado foram realizados ensaios de precipitação do licor de lixiviação em ácido oxálico, utilizando  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Em um béquer contendo um agitador magnético e 100 mL de licor de lixiviação com concentração conhecida de Nb e Ta, foram acoplados um termômetro e um eletrodo de pH. A solução foi aquecida até a temperatura de ensaio (25 °C ou 70 °C), ao atingir a temperatura ideal, foi adicionado  $\text{NH}_4\text{OH}$  até o pH desejado (2, 7 ou 10). A Acidez foi controlada com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1M. Após atingir o pH desejado, o tempo de reação foi iniciado (1h), um ensaio nas melhores condições de pH e temperatura foi realizado com um tempo de reação de 3h, objetivando avaliar a influência deste fator sobre o processo. Os parâmetros avaliados nos ensaios de precipitação são mostrados na Figura 17.

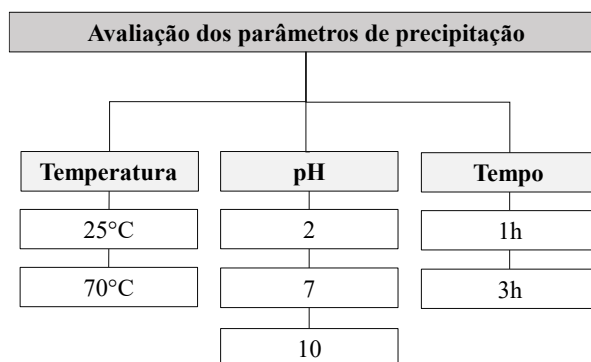


Figura 17 - Parâmetros estudados para precipitação de Nb e Ta contidos no licor de lixiviação em  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  utilizando  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

Após a precipitação, a solução foi filtrada e o sólido seco em estufa a 80 °C por 24 h. A partir disto, o sólido seco foi calcinado a 800 °C por 2h, objetivando a formação de óxidos estáveis e remoção da matéria orgânica. O material calcinado foi digerido conforme o item 4.2.2 e analisado por DRX e ICP-OES para determinação de Nb e Ta.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. Caracterização físico-química

A caracterização físico-química da escória da produção de Sn foi constituída por análises de DRX, MEV, composição química e granulometria. Os dados obtidos foram utilizados para determinações dos processos de lixiviação de Nb e Ta.

#### 5.1.1. Granulometria e moagem

Na Figura 18 é representado a distribuição granulométrica da escória bruta quarteeda e homogeneizada. Através do peneiramento em agitador mecânico, pode-se determinar os valores de diâmetro de corte, ou seja, o percentual de partículas que possuem diâmetros inferiores ao determinado valor.

A linha vermelha na Figura 18 representa a curva granulométrica acumulada da escória de Sn. Através desta distribuição, obteve-se os diâmetros de corte  $D_{90} = 0,69$  mm,  $D_{50} = 0,27$  mm e  $D_{10} = 0,06$  mm. Já a curva preta representa o percentual de material retido, e por similaridade a uma distribuição normal de base larga, excedendo três ordens de grandeza, é possível concluir que o material possui características heterogêneas.

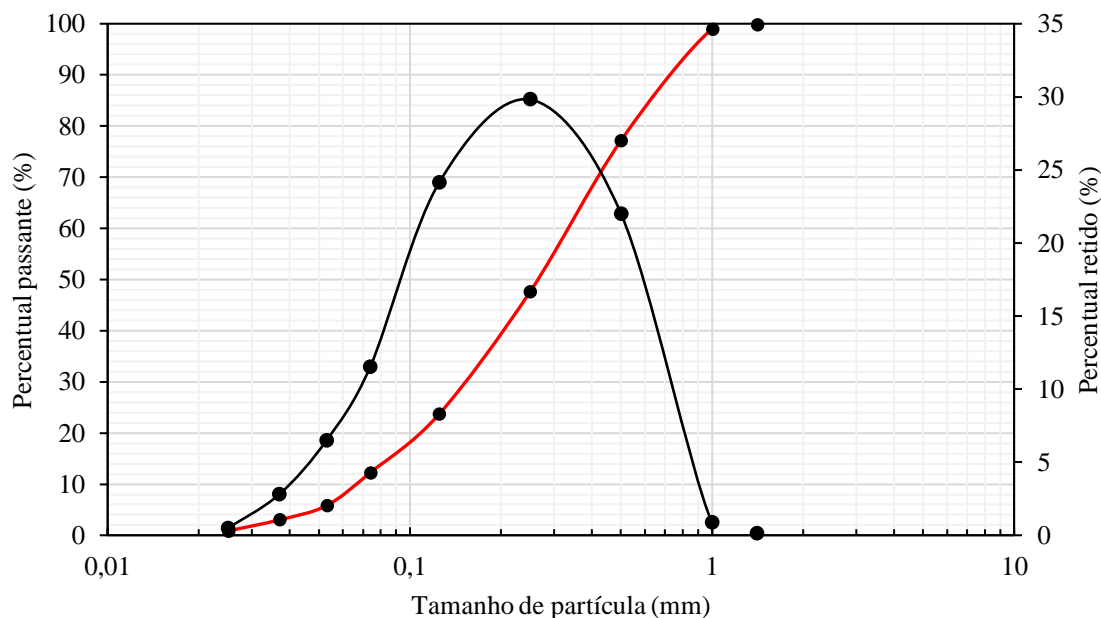


Figura 18- Distribuição granulométrica da escória da produção de Sn.

A heterogeneidade da amostra implica em um desvio padrão mais significativo durante os ensaios de lixiviação, reduzindo a confiabilidade da resposta e dificultando a replicação das condições empregadas nos experimentos.

Em virtude disto e para melhorar a superfície de contato, optou-se pela moagem do material, atingindo  $D_{90} = 87,2 \mu\text{m}$ , o qual foi utilizado para os ensaios de lixiviação. Tal valor está de acordo com a granulometria utilizada por Allain *et al.* (2019) e Shikika *et al.* (2021).

### 5.1.2. Determinação da composição química

A composição química da escória de Sn homogeneizada e quarteada foi realizada em triplicata por ICP-OES e AAS para Si. Os resultados convertidos em óxidos são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 – Composição química em percentual mássico dos óxidos presentes na escória gerada na produção de Sn.

Óxido	Percentual (%)	Óxido	Percentual (%)
SiO <sub>2</sub>	36,58 ± 1,2	HfO <sub>2</sub>	1,04 ± 0,7
CaO	14,76 ± 1,6	TiO <sub>2</sub>	1,03 ± 0,4
ZrO <sub>2</sub>	10,40 ± 3,5	ZnO	0,7 ± 0,6
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	6,01 ± 1,2	UO <sub>2</sub>	0,28 ± 0,01
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,69 ± 0,5	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,08 ± 0,06
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,26 ± 0,4	Na <sub>2</sub> O	0,63 ± 0,3
MgO	4,16 ± 0,4	MnO	0,56 ± 0,1
SnO <sub>2</sub>	3,41 ± 0,6	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,65 ± 0,06
ThO <sub>2</sub>	1,99 ± 0,7	BaO	0,11 ± 0,01
K <sub>2</sub> O	1,76 ± 0,1		

O óxido de silício (SiO<sub>2</sub>) representa cerca de 36,58% da composição química da escória de Sn, junto com óxido de cálcio (CaO), são os maiores constituintes do resíduo, somando cerca de  $51,34 \pm 1,9 \%$  do total da amostra. Isto ocorre devido ao processo metalúrgico para formação de escórias, pois a adição de CaO, SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é utilizada para controlar a fluidez e facilitar a separação de fases entre escória e metal. Os resultados

obtidos estão de acordo com dados reportados por Garcia (2009) e Oliveira (2022), em estudo de escória de mesma origem a utilizada neste trabalho.

Segundo Wang (2016), escórias não ferrosas possuem entre 30-45 % de  $\text{SiO}_2$  e menos de 10 % de  $\text{CaO}$ , dependendo do processo aplicado para redução. Allain *et al.*, (2019), em estudo com escórias da produção de Sn de diversos países, determinaram a concentração de  $\text{SiO}_2$  entre 15-42 % e  $\text{CaO}$  entre 12-29 %, estando estes também de acordo com os valores encontrados neste trabalho.

A presença de  $\text{ZrO}_2$  é atribuída principalmente ao solo da região de mineração da cassiterita, assim como U e Th (SOUZA *et al.*, 2018). Em seu trabalho, Allain *et al.*, (2019) apresentam uma concentração máxima de  $\text{ZrO}_2$  de 8,4 % na escória produzida na Indonésia, valor este inferior aos 10,40 % presentes na escória utilizada nesta caracterização química. Justamente devido à grande presença de  $\text{ZrO}_2$  na escória estudada nesse trabalho, a necessidade de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  é reduzida para o processo de escorificação, respeitando os diagramas ternários expostos por Kwon *et al.* (2017) e Mihardi e Medikhani (2011).

Foram determinados teores de  $4,20 \pm 0,5$  % para Nb e  $0,53 \pm 0,05$  % para Ta que, quando convertidos a óxidos, atingiram  $6,01 \pm 1,2$  % e  $0,65 \pm 0,06$  %, para  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , respectivamente. Allain *et al.*, (2019), reportaram teores totais de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  entre 1 – 25 %. Os teores encontrados na caracterização química são inferiores aos reportados pela literatura científica, isto pode ser atribuído ao fato de que a empresa geradora da escoria desse trabalho, separar a cassiterita dos minérios de nióbio e tântalo, por flotação na sua etapa de concentração anteriormente a redução, diminuindo os teores destes metais no resíduo.

### 5.1.3. Análise mineralógica por DRX

O difratograma de raios X para a escória bruta é apresentado na Figura 19. É possível observar a prevalência de duas matrizes. A primeira é composta por um óxido de Zr, da forma  $\text{ZrO}_2$ , e a segunda um silicato de cálcio, da forma  $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ .

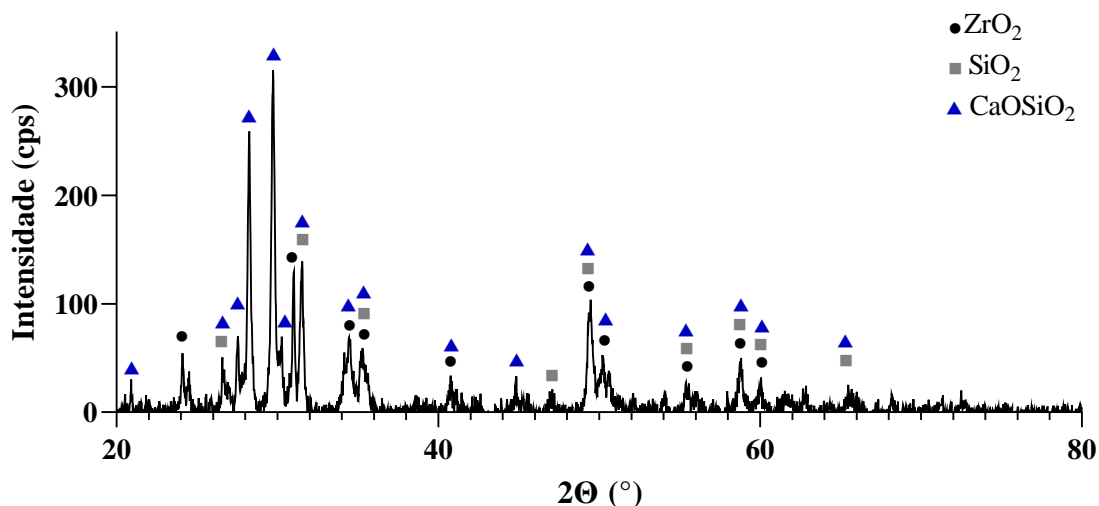


Figura 19 - Difratoograma de raios X destacando as principais fases da escória gerada na produção de Sn.

O CaO e SiO<sub>2</sub> são inerentes ao processo industrial para formação de escórias, como já discutido anteriormente, sendo a sua presença já esperada. O óxido de zircônio está presente na escoria devido as características do solo brasileiro de onde a cassiterita é extraída (SOUZA *et al.*, 2018). Ainda, a presença de SiO<sub>2</sub> pode ocorrer devido a não reação de parte da sílica no processo de escorificação.

#### 5.1.4. Análise morfológica por MEV-EDS

A análise morfológica da escória da produção de Sn ocorreu através de Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada a Espectroscopia por Energia Dispersiva (MEV-EDS). Através das análises das imagens foi possível confirmar a heterogeneidade das partículas do material, sendo possível observar partículas de diferentes granulometrias, como exposto anteriormente (Figura 20). Nesse tipo de análise, são observados diferentes tons em escala de cinza. A diferença entre os tons na microscopia eletrônica de varredura está associada ao peso molecular dos elementos presentes, sendo os maiores pesos moleculares relacionado a cores mais claras (ABREUA *et al.*, 2017).

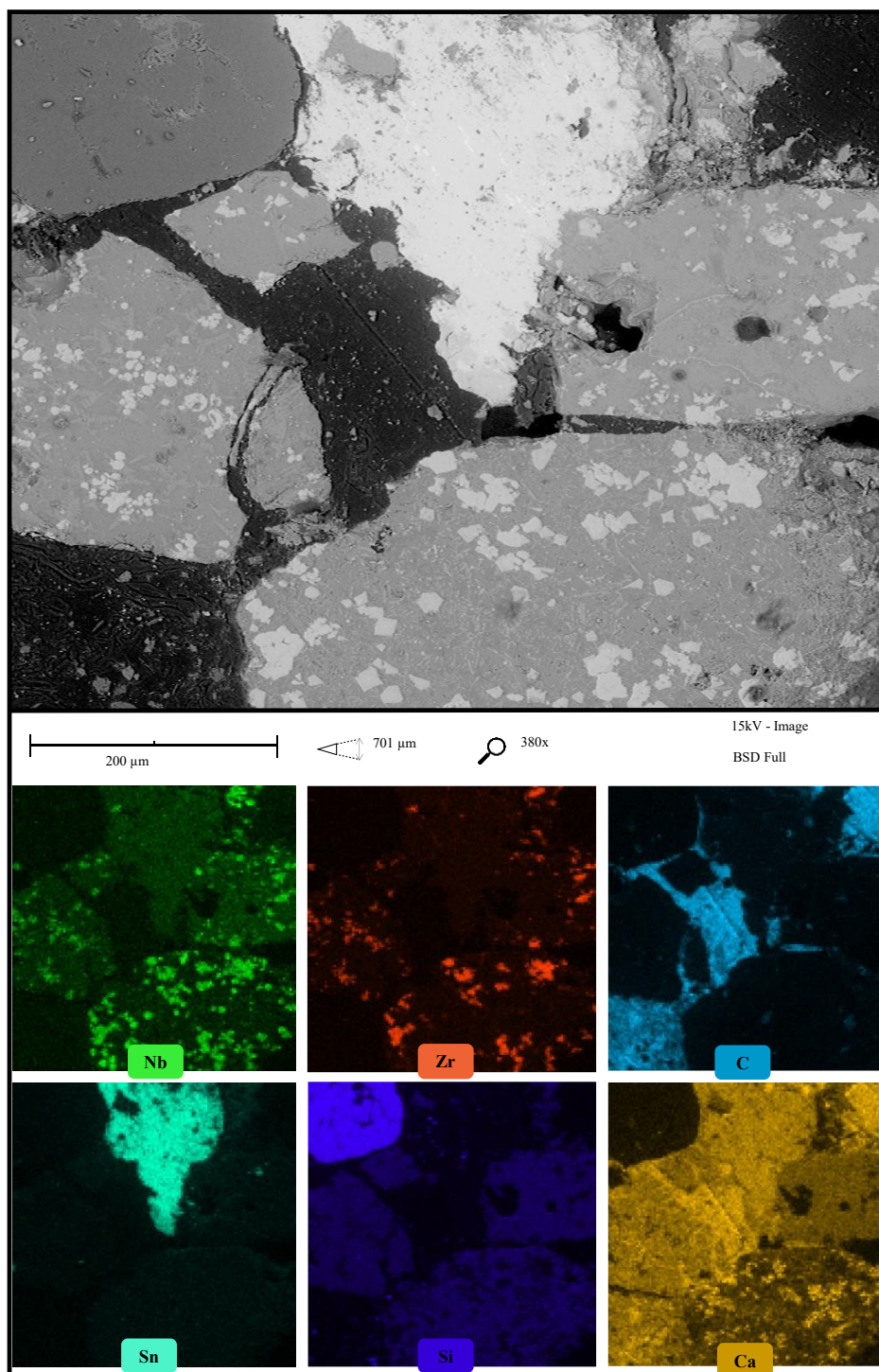


Figura 20 - Imagem de elétrons retro-espalhados da escória gerada na produção de Sn mostrando a dispersão dos óxidos de Zr, Nb, Ca, Si e Sn através de mapeamento químico.

A diferença de tonalidades em tons de cinza indica que as áreas mais claras são pertencentes aos óxidos de Sn, Zr e Nb. Também foi possível observar que os óxidos de Zr e Nb ocorrem nas mesmas regiões, estando estes associados e dispersos em uma matriz de  $\text{CaOSiO}_2$  (Figura 20). A presença partículas de Sn metálico servem como indicativo de

que a separação da escória e da fase metálica não é completa (Figura 20), esse fenômeno é atribuído a alta viscosidade da escória devido a presença de zircônio. A presença de carbono na Figura 20 se deve à baquelite, onde a amostra foi embutida.

Através da análise pontual 2 da Figura 21, foi possível determinar a presença majoritária dos de Si e Ca, oriundos principalmente da matriz de  $\text{CaOSiO}_2$ , já no ponto 3 a presença majoritária é de  $\text{ZrO}_2$ .

Tais resultados encontrados estão de acordo com o reportado por um estudo prévio, desenvolvido por Oliveira (2022), utilizando material de mesma origem. A autora constatou, através de uma análise de MEV-EDS, que as áreas mais claras da imagem de elétrons retro-espalhados possuem principalmente óxidos de Zr, associado à presença de óxidos de Nb e Ta, além de Th e U. Ainda, segundo Oliveira (2022), elementos como Ca e Si são abundantes na identificação pelo EDS e localizam-se principalmente nas regiões mais escuras.

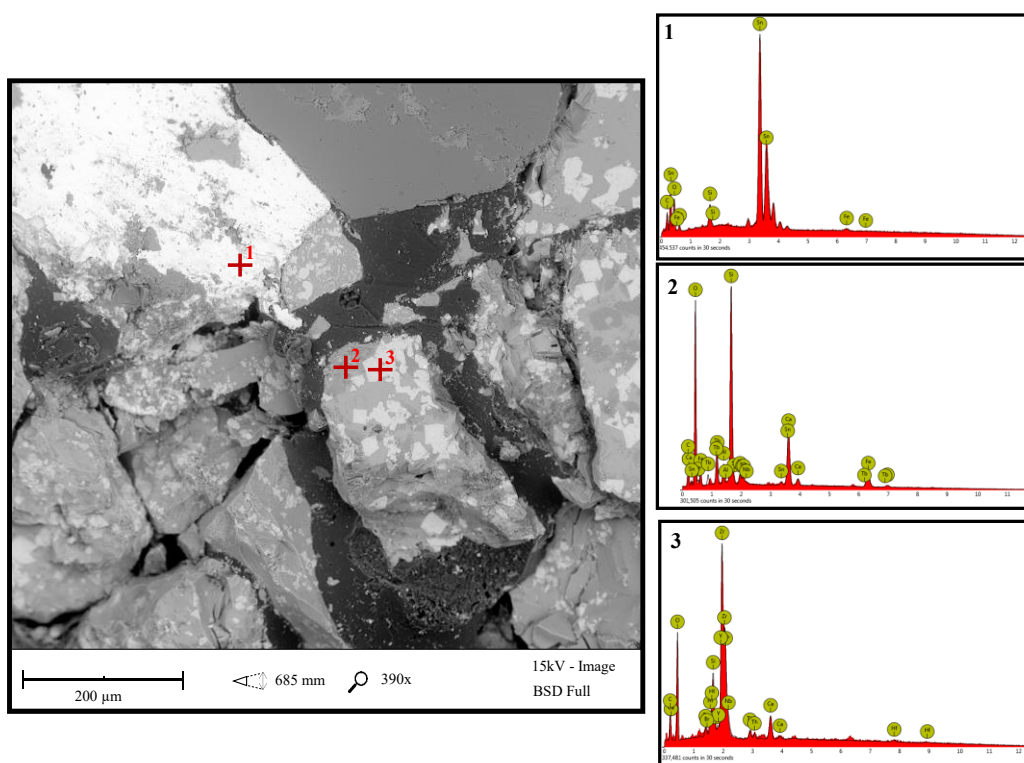


Figura 21 - Imagem de elétrons retro-espalhados em magnificação de 390x com espectro EDS de análises pontuais confirmando a presença dos óxidos de (1) Sn, (2) Si, Ca e (3) Zr.

Ao realizar uma magnificação de 940x, pode-se confirmar através do espectro pontual 1 a presença do óxido de Zr e a este, a associação com os óxidos de Nb e Th nas regiões mais claras da Figura 22, o espectro pontual 2 indicou a presença majoritária dos



óxidos de Si e Ca, atrelado aos óxidos de Fe e Mg. Já o espectro pontual 3, possibilitou a confirmação da presença do silicato de cálcio em uma região de tonalidade muito próxima ao encontrado na Figura 22.

Em um comparativo com os dados de DRX e quantificação química, os dados obtidos pelo MEV-EDS, corroboram com a estrutura majoritária de  $ZrO_2$  e  $CaOSiO_2$ , presentes na matriz da escória de Sn.

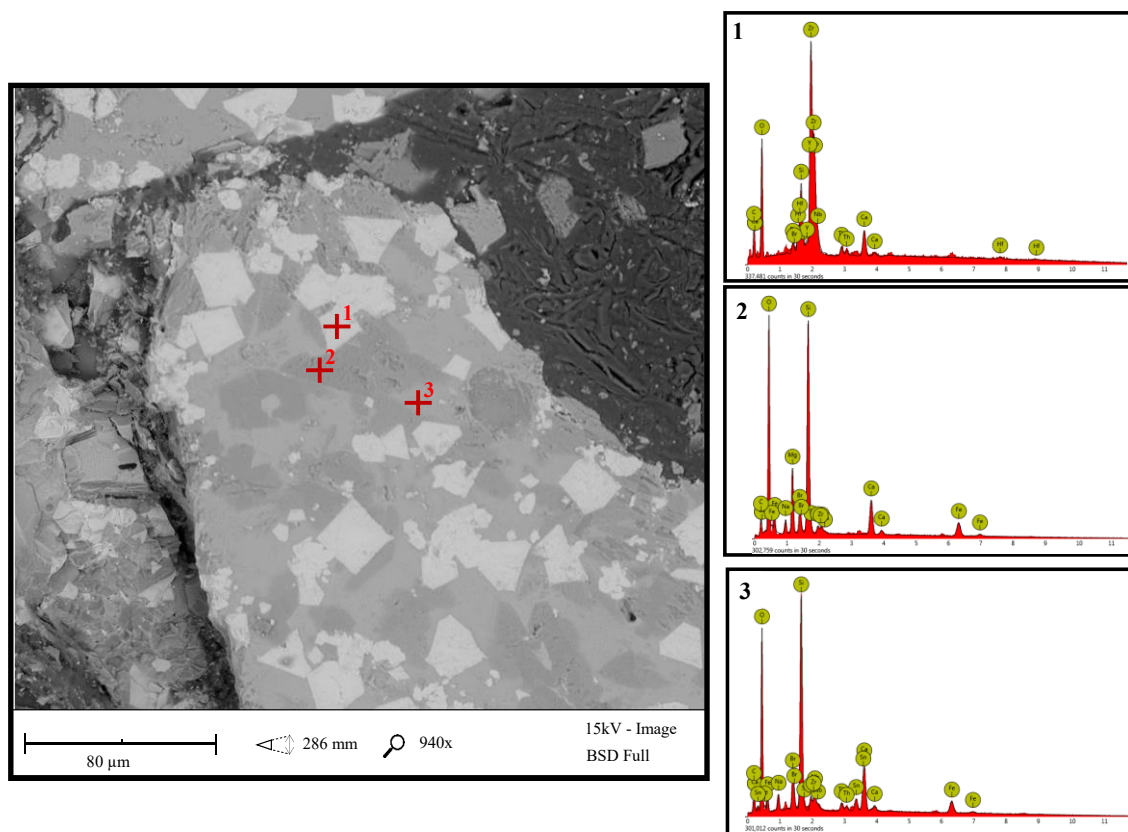


Figura 22 - Imagem de elétrons retro-espalhados em magnificação de 940x com espectro EDS de análises pontuais confirmando a presença dos óxidos de (1) Zr, Nb, Th, (2) Si, Fe, Mg e (3) Si, Ca e Fe.

A Figura 23 é uma magnificação de 4400x, focalizando em uma região de tonalidade mais clara, realizada com o objetivo de encontrar elementos de maior peso molecular. No espectro da região é possível observar a presença majoritária dos óxidos de Si e Ca, mas também de Nb, Zr, Ti e Ta, comprovando a prerrogativa da presença de tais elementos. Uma segunda análise, realizada pontualmente, como mostra o espectro 1 da Figura 23, possibilitou a confirmação da presença dos óxidos de Nb, Ta e Ti, associados ao óxido de Zr, além da presença de óxidos de Th e U.

A presença de tais elementos já era esperada, devido as mineralizações características do albita-granito presente no corpo do Madeira, local de extração do minério para beneficiamento (COSTI, 2000).

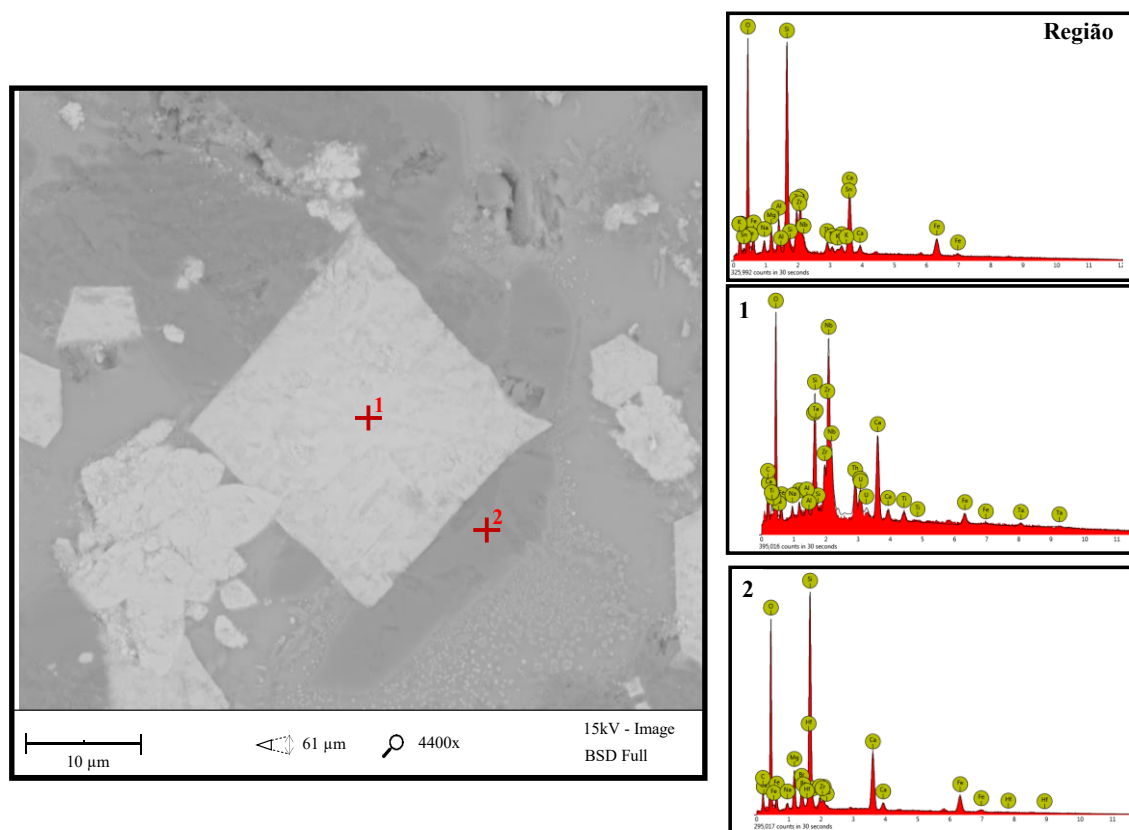


Figura 23 - Imagem de elétrons retro-espalhados em magnificação de 4400x com espectro EDS da região de imagem e de análises pontuais apresentando as maiores concentrações dos óxidos de (1) Nb, Th, Ta, (2) Si e Ca

A partícula apresentada na Figura 24 é uma partícula majoritariamente constituída de  $\text{SiO}_2$ . Esse material, naturalmente presente no concentrado de minério, pode não ter reagido durante o processo de escorificação. Outra origem possível é a adição de sílica no processo como escorificante.

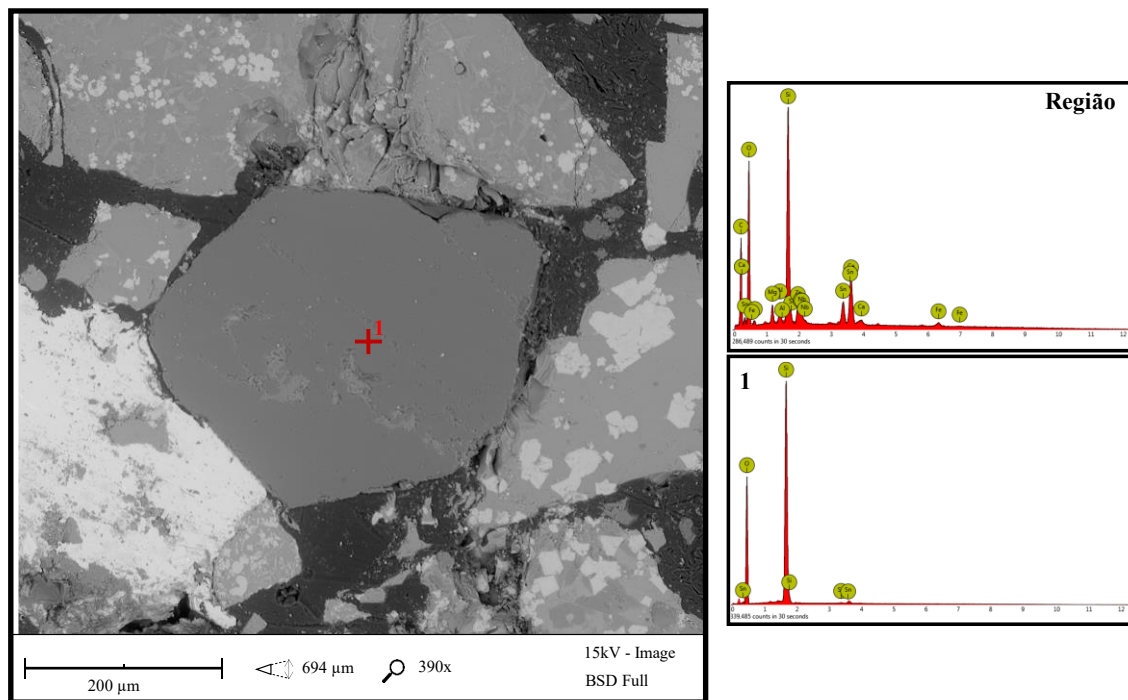


Figura 24 - Imagem de elétrons retro-espalhados em magnificação de 390x com espectro EDS da região de imagem e confirmando a presença de  $\text{SiO}_2$ .

Os dados obtidos através de MEV-EDS, indicando a presença de  $\text{SiO}_2$  na estrutura do material, também estão de acordo com o observado na análise por DRX, como exposto anteriormente. Desta maneira, todas as análises realizadas por MEV-EDS estão de acordo com os resultados obtidos por DRX e pela quantificação química, certificando a coerência dos resultados de caracterização.

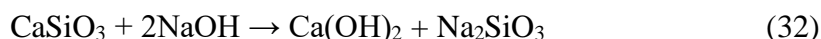
## 5.2. Desenvolvimento de rota para lixiviação de Nb e Ta presentes na escória da produção de Sn

A partir das análises realizadas nas caracterizações, foram adquiridas informações para o processo de lixiviação de Nb e Ta contidos na escória da produção de Sn. Tais informações serviram de embasamento para as próximas discussões.

A rota proposta consta de três etapas: um pré-tratamento alcalino seguido de lixiviação aquosa com o objetivo de melhorar a lixiviação através da reação de uma base forte com a matriz do material. A segunda etapa é uma lixiviação ácida realizada com o material sólido proveniente da lixiviação aquosa da primeira etapa. Por fim, o licor da lixiviação ácida é precipitado e calcinado.

### 5.2.1. Simulações termodinâmicas: tratamento térmico-alcálico

As simulações termodinâmicas realizadas no *software* FactSage mostraram a formação de fases que corroboram com os estudos de Zhao *et al.* (2015). Foi identificado que  $\text{CaSiO}_3$ , o principal constituinte da matriz da escória, se decompõe em  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  e  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  quando reagido com hidróxido de sódio de acordo com a Equação 32 e a Figura 25.



Os autores identificaram a formação de  $\text{Na}_4\text{SiO}_4$  como produto final da reação, o qual não foi obtido nas simulações. A fase  $\text{ZrO}_2$  não reagiu com o  $\text{NaOH}$  em nenhuma condição simulada, permanecendo constante.

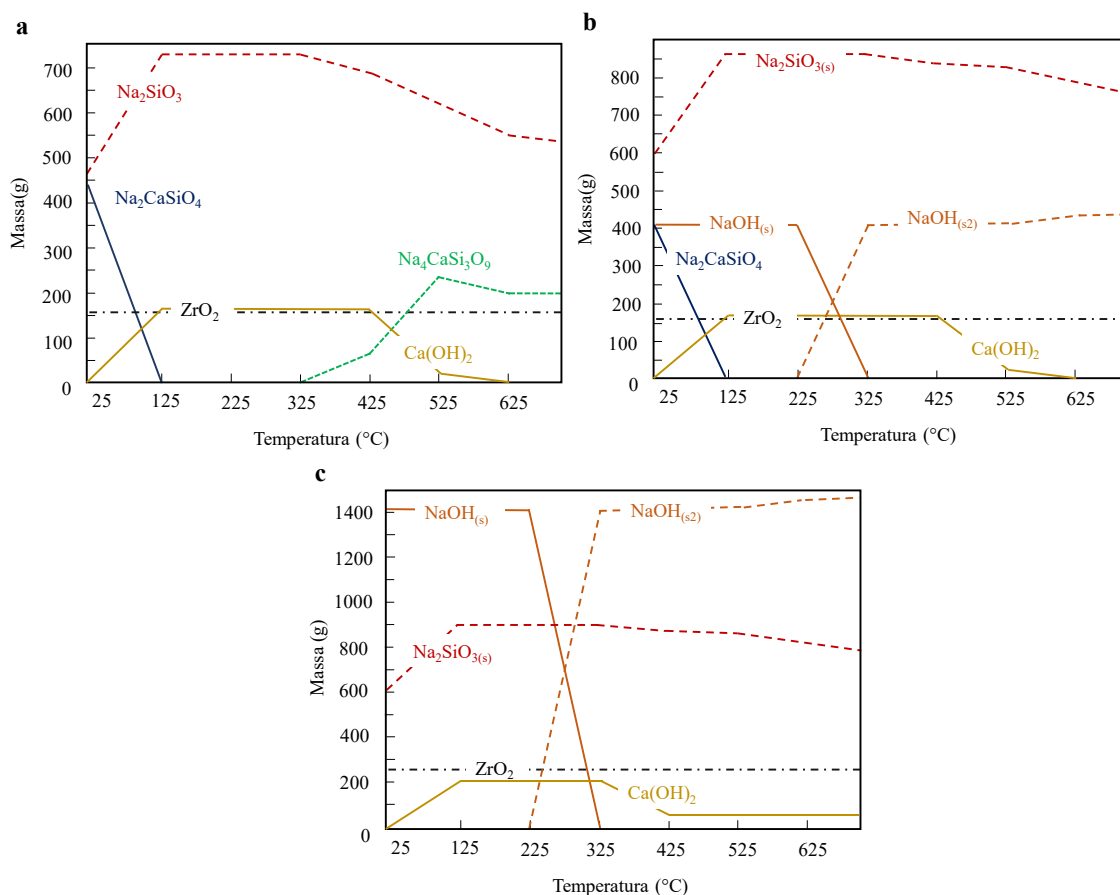


Figura 25 - Diagrama de equilíbrio entre a escória da produção de Sn e a relação (a) Estequiométrica, (b) 100% e (c) 200% de excesso estequiométrico de  $\text{NaOH}$  nas temperaturas de 25-700 °C, realizadas no *software* FactSage.

Após as simulações termodinâmicas, ensaios preliminares para determinação da relação escória:NaOH a ser utilizada pelo tratamento térmico alcalino foram desenvolvidos. Os melhores resultados foram obtidos utilizando a relação 200% acima da estequiometria de  $\text{CaSiO}_3$  e NaOH (S:S 1:1,1), em forno mufla 500 °C (Figura 19c). O critério para identificar a melhor condição foi a maior solubilização do material em água. Nestas condições um ensaio com o objetivo de validar o resultado obtido foi desenvolvido, obtendo 5,7% de perda de massa após a lixiviação com água (S:L 1:50 por 2h a 90 °C). Tal relação S:S foi utilizada nas próximas etapas.

### 5.2.2. Efeito da aplicação do tratamento térmico-alcalino

A necessidade de aplicação do tratamento térmico-alcalino foi estudada através da comparação entre um material tratado, seguido de lixiviação em água (1:50, 90 °C por 2 h a 80 rpm), e não tratado. Ambos os materiais, tratado e não tratado, foram lixiviados em  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  (1 M, 55 °C por 3 h a 240 rpm).

O tratamento térmico alcalino proporcionou um aumento médio de 59,7 pontos percentuais para todas as relações S:L (Figura 26). Considerando apenas a relação 1:30, foi observado um aumento da lixiviação de Nb foi de 59 pontos percentuais, e de 55 para Ta.

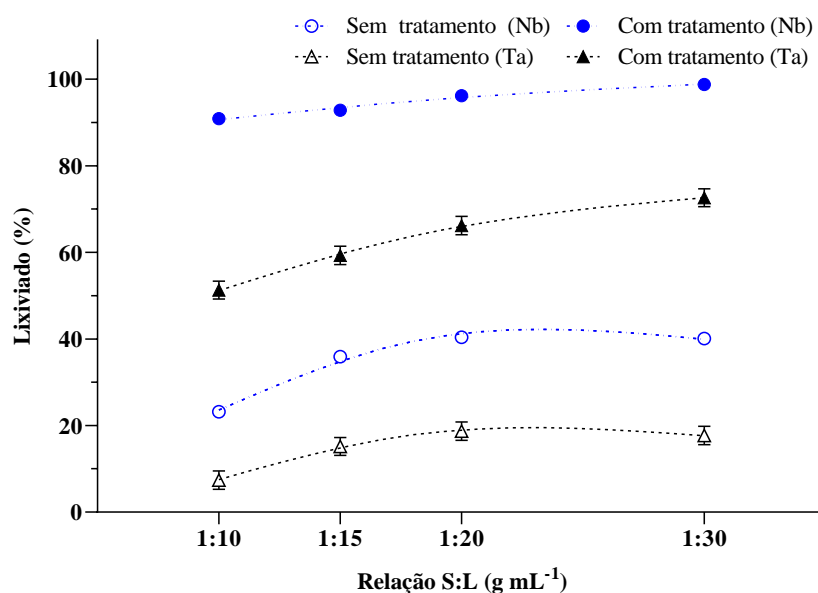


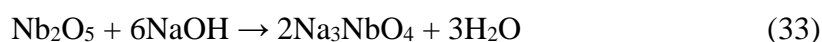
Figura 26 - Efeito do tratamento térmico-alcalino com NaOH (S:S 1:1,1, 500 °C, 2 h) na lixiviação de Nb e Ta por  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  1M, S:L 1:30, 55 °C por 3 h a 240 rpm.

Segundo Muylder e Pourbaix, (1974), uma possibilidade para redução da resistência química do Ta é a utilização de sais alcalinos fundidos ou agentes complexantes. Tal efeito corrobora com os resultados obtidos neste trabalho, uma vez que a utilização do hidróxido aumenta a lixiviação do metal.

Associada a resistência química de Ta e Nb, como reportado por Muylder e Pourbaix (1974), a matriz da escória de Sn, constituída do silicato de cálcio, é um composto quimicamente estável, e por este motivo, a liberação dos metais em processos de lixiviação é dificultada (ZHAO *et al.*, 2015). Oliveira (2022) também utilizou um tratamento alcalino previamente à lixiviação de Nb e Ta contidos na escória da produção de Sn, obtendo um rendimento de lixiviação superior.

Zhao *et al.* (2015), mostraram que a reação entre NaOH fundido e  $\text{CaSiO}_3$  provoca o rompimento da cadeia tetraédrica do silicato, acarretando uma reorganização estrutural. Tal reorganização estrutural da matriz, pode estar relacionada a melhoria do processo de lixiviação de Nb e Ta presentes na escória, como representado na Figura 26.

Além disto, para entender o processo sofrido pelo Nb durante o tratamento térmico-alcalino foi realizado o mesmo processo com um padrão de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . A reação entre  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e NaOH ocasiona a oxidação do óxido de Nb, tendo como produto a formação de  $\text{Na}_3\text{NbO}_4$ , conforme a Equação 33. Tal produto já foi reportado na literatura em um processo de calcinação utilizando um montante estequiométrico entre NaOH e  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (GHAMBI *et al.*, 2021; SANCHEZ-SEGADO *et al.*, 2015)



A presença da fase  $\text{Na}_3\text{NbO}_4$  pode ser confirmada pelo difratograma de raios-X (Figura 27), assim como o excesso de NaOH adicionado a reação, entre  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e NaOH. Entre 400-700 °C um equilíbrio entre as fases  $\text{Na}_3\text{NbO}_4$  e  $\text{NaNbO}_3$  pode ser estabelecido, porém em temperaturas entre 525 °C e 700 °C, o  $\text{Na}_3\text{NbO}_4$  é o produto mais estável (NÄFE; AMIN; ALDINGER, 2007).

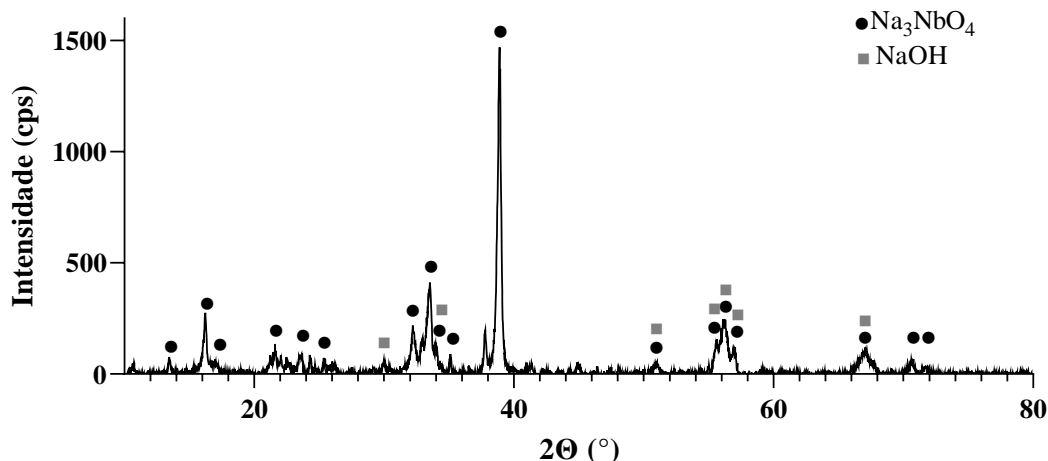
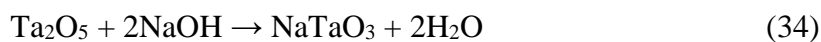


Figura 27 - Difratoograma de raios-X sólido posterior a reação entre  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e  $\text{NaOH}$  em forno mufla a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  por 2h.

Analogamente, foi realizado um tratamento com o padrão  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ . O produto da reação em com  $\text{NaOH}$  fundido e  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  é dependente da proporção entre o óxido e a base. Durante o processo ocorre a possibilidade da formação de fases como  $\text{NaTaO}_3$ ,  $\text{Na}_3\text{TaO}_4$ ,  $\text{Na}_5\text{TaO}_5$ , dependendo do excesso de  $\text{NaOH}$ . Segundo Sanchez-Segado *et al.* (2015), a formação de  $\text{NaTaO}_3$  ocorre através da reação descrita na Equação 34.



Durante o processo foi possível observar a formação majoritária da fase  $\text{NaTaO}_3$ , e um excesso de  $\text{NaOH}$  hidratado (Figura 28).

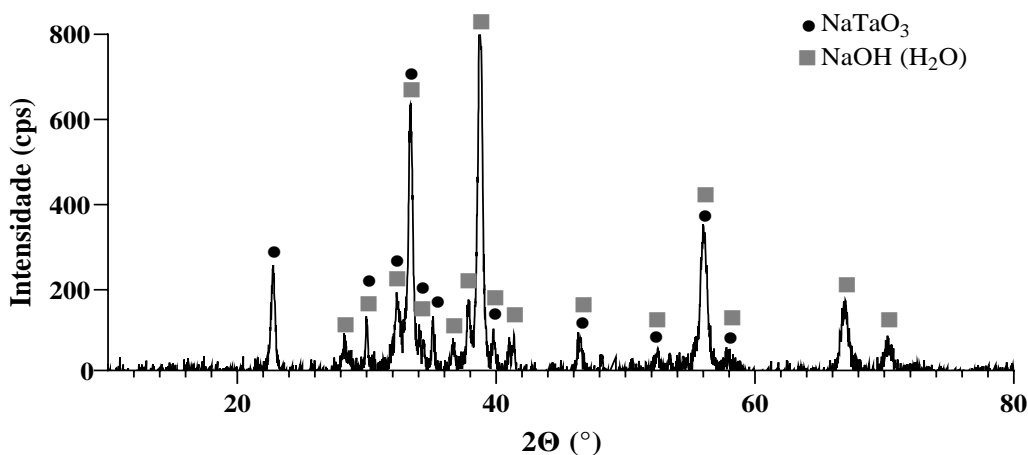


Figura 28 - Difratoograma de raios-X sólido posterior a reação entre  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  e  $\text{NaOH}$  em forno mufla a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  por 2h.

Com o aumento da relação entre NaOH e Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, pode ocorrer a formação de Na<sub>3</sub>TaO<sub>4</sub>, estando está em um equilíbrio com a fase Na<sub>8</sub>Ta<sub>6</sub>O<sub>19</sub>.

### 5.2.3. Efeito do tipo de hidróxido no tratamento térmico-alcálico

Uma vez verificada a necessidade da aplicação de um tratamento baseado em alcalinos fundidos, buscou-se avaliar a variação do hidróxido empregado. Foram estudados os efeitos da utilização de NaOH e KOH na relação S:S de 1:1,1 (escória hidróxido), e em diversas relações S:L de lixiviação subsequente em H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 1M, 55 °C por 3h a 240 rpm. Os resultados são apresentados na Figura 29.

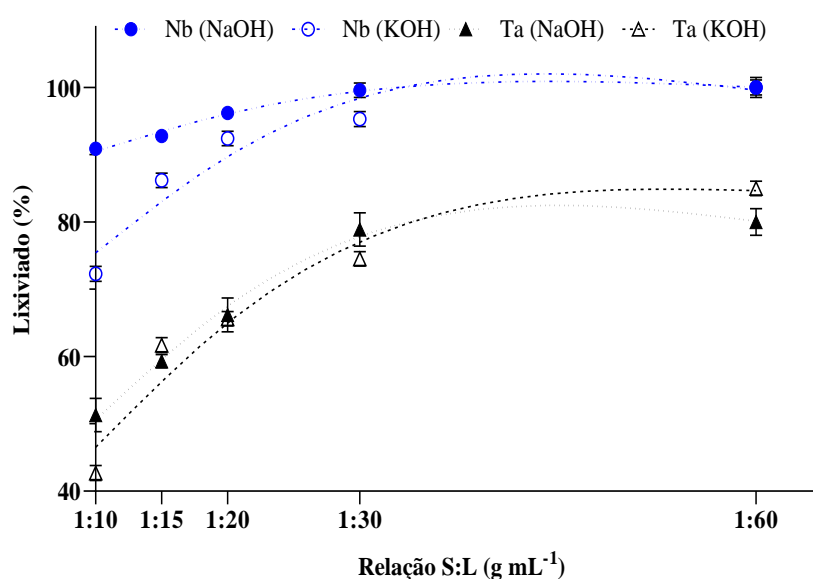


Figura 29 - Efeito da variação do tipo de hidróxido no tratamento térmico-alcálico (S:S 1:1,1, 500 °C, 2h) na lixiviação de Nb e Ta por H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 1M, 55 °C por 3h a 240 rpm em diversas relações S:L.

Foi possível concluir que para o Nb, a lixiviação em meio oxálico foi beneficiada pela aplicação do tratamento térmico-alcálico com NaOH nas relações S:L de 1:5, 1:10, 1:20 e 1:30. Foram obtidos resultados semelhantes ao KOH na relação de 1:60. Um comportamento similar foi obtido para o Ta, exceto para a relação de 1:60, nesta relação o KOH ultrapassou a lixiviação de Ta em 5 pontos percentuais (Figura 29).

Pontos importantes da comparação entre KOH e NaOH são seus custos. O KOH é um reagente mais oneroso que o NaOH (MUTHUKUMARAN; SUBRAMANIAM; BASKARAN, 2013). Além disto, a temperatura de fusão de NaOH (318 °C) é inferior ao KOH (360 °C) (VARGEL, 2004), possibilitando maior tempo de contato entre a escória e



o hidróxido fundido. Tais fatores também foram considerados para determinação da utilização de NaOH no tratamento térmico-alcálico.

A utilização de NaOH acarreta na geração de produtos menos resistentes ao ataque ácido da etapa de lixiviação subsequente. Estudos como os de Sun *et al.*, (2021) utilizaram a fusão com NaOH de maneira formar tais produtos, facilitando a lixiviação de Nb e Ti do minério de (Nb,Ti,Fe)O<sub>2</sub> por H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, obtendo valores superior da 90% de lixiviação.

Na Figura 30 é possível observar o efeito da variação do tratamento térmico-alcálico da coloração e textura da torta de filtração após a lixiviação em H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, utilizando NaOH, KOH e sem a aplicação do tratamento térmico-alcálico. Sem a aplicação do tratamento térmico-alcálico, a escória mantém suas propriedades de textura e cor, enquanto a aplicação do mesmo modifica estrutura do material.

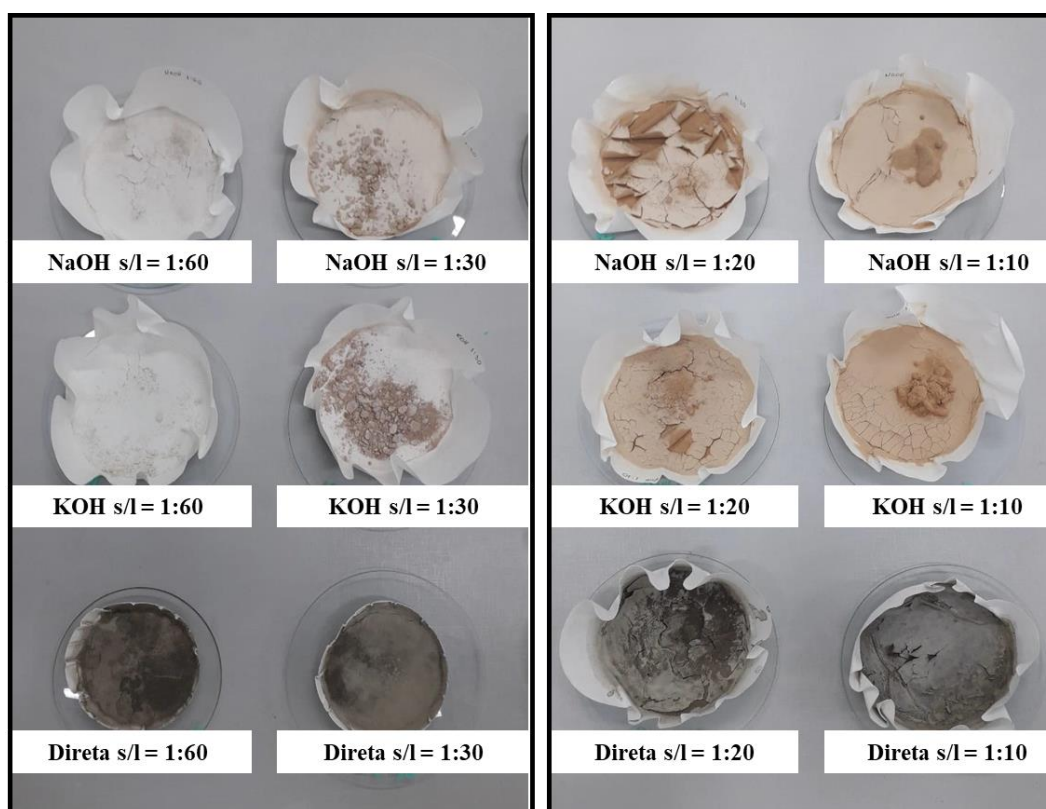


Figura 30 – Efeito de diferentes tratamentos térmico-alcálicos e sua ausência (direta) na torta de filtração após lixiviação da escória de Sn por H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 1 M, 55 °C, por 3h a 240 rpm.

Zhao *et al.* (2015) estudaram os mecanismos da decomposição da matriz de CaSiO<sub>3</sub> durante o processo de fusão alcalina com NaOH, similar ao empregado neste trabalho. Os

autores concluíram que o  $\text{CaSiO}_3$  é decomposto em  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  e  $\text{Na}_2\text{CaSiO}_4$ , além de menores quantidades de  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , como mostra a Equação 35.



Na Figura 31 é possível observar a formação das fases  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  e  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  na escória de Sn posteriormente a aplicação do tratamento térmico-alkalino e lixiviação em água, corroborando com os resultados apresentados por Zhao *et al.* (2015).

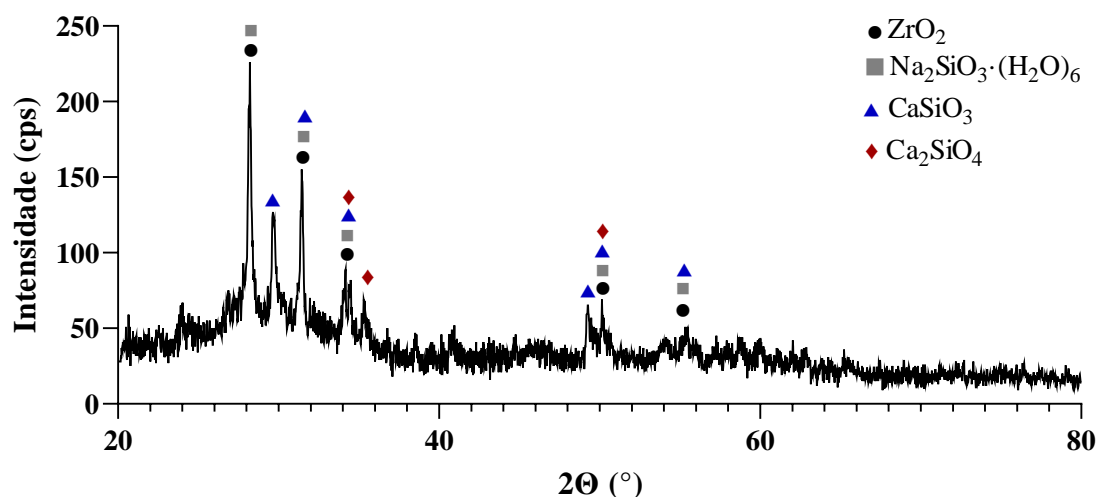


Figura 31 - Difratograma de raios X da torta de filtração posterior ao tratamento térmico-alkalino e a lixiviação em água, aplicados a escória da produção de Sn.

Como observado na Figura 31, o cálcio remanescente na escória aparece na forma da matriz não solubilizada ( $\text{CaSiO}_3$ ) e na forma de  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ , estrutura de baixa solubilidade em água (KAWAMURA; RAO, 2015).

O sódio, existente no resíduo e no  $\text{NaOH}$  adicionado durante o tratamento térmico alcalino lixiviou 96,9% durante a etapa em água, conforme esperado. O remanescente permaneceu na forma hidratada de  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_6$ , como obtido pela análise de DRX (Figura 31). De acordo com Zhao *et al.* (2015), tal fase, assim como  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  é produto da reação entre  $\text{CaSiO}_3$  e  $\text{NaOH}$  (Equação 36).



### 5.2.4. Efeito da relação sólido:líquido para lixiviação em água

O efeito da lixiviação em água foi avaliado variando a relação S:L, posteriormente à aplicação do tratamento térmico-alcálico com NaOH com relação S:S 1:1,1, a 500 °C por 2h. Os resultados apresentados são relativos ao efeito da lixiviação em água na posterior lixiviação de Nb e Ta por H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 1 M, a 55 °C por 3h a 240 rpm.

Na Figura 32 é possível observar que para todas as relações S:L estudadas, a lixiviação em água não interferiu na posterior solubilização de Nb e Ta por H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, mantendo-se constantes.

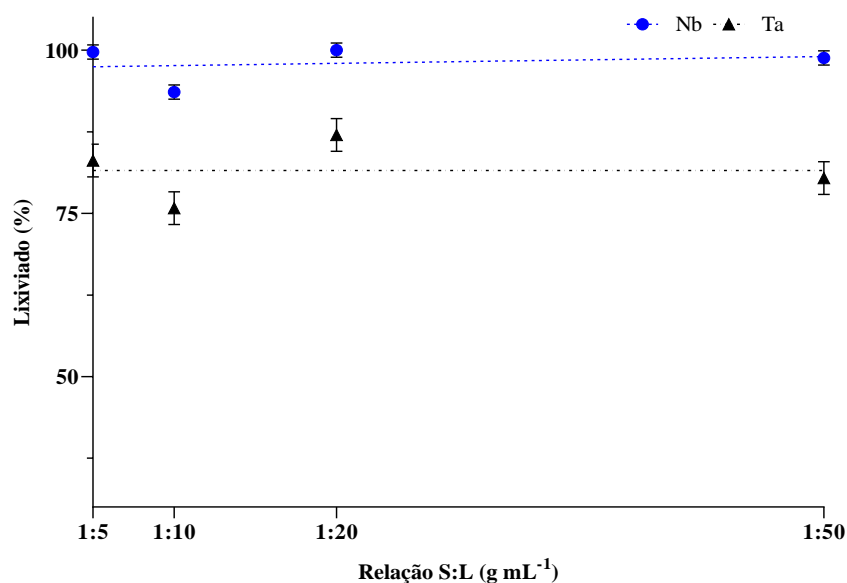


Figura 32 – Efeito da lixiviação com água em diversas relações S:L aplicada previamente a lixiviação de Nb e Ta em H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 1 M, 55 °C por 3h a 240 rpm.

Embora a relação S:L não tenha influenciado na lixiviação de Nb e Ta, foi realizado um ensaio comparativo da lixiviação direta do material pós-tratamento térmico-alcálico em H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, ou seja, sem a lixiviação prévia em água. Tal ensaio acarretou na lixiviação de 48,2% de Nb e 40,6% de Ta. Sendo assim, foi possível concluir que a não aplicação da lixiviação em água reduz a lixiviação dos metais em média 50 pontos percentuais para Nb e 40 pontos para Ta.

Segundo Sun *et al.*, (2021), a lixiviação com água atua no rompimento das ligações Na–O existentes nos produtos intermediários da reação com NaOH fundido. Os autores ainda sugerem que após o rompimento das ligações Na–O, as moléculas de H<sub>2</sub>O se intercalam na camada cristalina, formando uma estrutura do tipo Na<sub>(2-x)</sub>H<sub>x</sub>NbO<sub>3</sub>, no caso

do Nb. Tal estrutura é apta para desagregação em um posterior ataque ácido (SUN *et al.*, 2021).

A aplicação do tratamento térmico-alcálico seguido da lixiviação em água acarreta a modificação estrutural do material, desagregação de partículas e o aumento de porosidade, como pode ser observado na Figura 33.

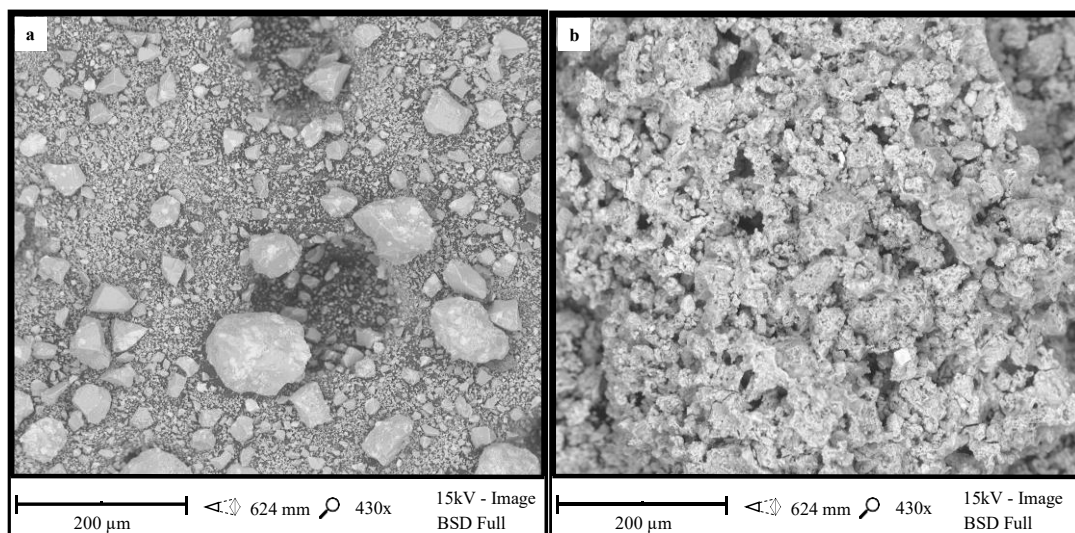


Figura 33 - Imagem de elétrons retro-espalhados da escória de Sn anterior (a) e posterior (b) ao tratamento térmico-alcálico seguido de lixiviação em água.

Durante a lixiviação em água, ocorre a solubilização de alguns dos metais após a reação com NaOH (Tabela 8). O sódio é removido em cerca de 96,97%. É possível notar a solubilização completa de Ba, Mn e K, elementos que possuem entre 0,1 – 1,5% da constituição da escória.

Tabela 8 – Análise de ICP-OES do percentual lixiviado dos elementos após o tratamento térmico-alcálico seguido de lixiviação em água S:L 1:50, 90 °C por 2h a 80 rpm.

Elemento	Lixiviado (%)	Elemento	Lixiviado (%)
Al	33,26	Nb	0,11
Ba	100,0	Sn	60,89
Ca	31,13	Ta	ND
Hf	0,12	Th	6,30
Fe	0,10	Ti	ND
K	100	U	38,6
Mg	13,8	Zn	64,20
Mn	100	Zr	ND
Na	96,97		

ND – Abaixo do nível de detecção

O Ca, oriundo do  $\text{CaOSiO}_2$ , presente na matriz da escória, obteve apenas 31,13% de solubilização. Como observado na Figura 31, tal elemento remanescente aparece na forma da matriz não solubilizada e na forma de  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ , estrutura de baixa solubilidade em água (KAWAMURA; RAO, 2015).

### 5.2.5. Lixiviação de Nb e Ta por ácidos orgânicos e minerais

Tendo em vista o desenvolvimento de uma rota hidrometalúrgica para lixiviação de Nb e Ta contidos na escória da produção de Sn, após o tratamento alcalino, foram avaliados diversos ácidos orgânicos, como ácido cítrico ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ), tartárico ( $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ ), acético ( $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ ) e oxálico ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ), e comparados aos ácidos minerais  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$  e  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

Na Figura 34 é representada a comparação da lixiviação de Nb entre os ácidos minerais e orgânicos. É possível notar que, com a utilização dos ácidos orgânicos, com exceção do ácido acético, o percentual de lixiviação de Nb foi maior que 50% quando a concentração de ácido foi de 0,5 M, dando destaque ao  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  que atingiu 98,2% de lixiviação de Nb nesta concentração.

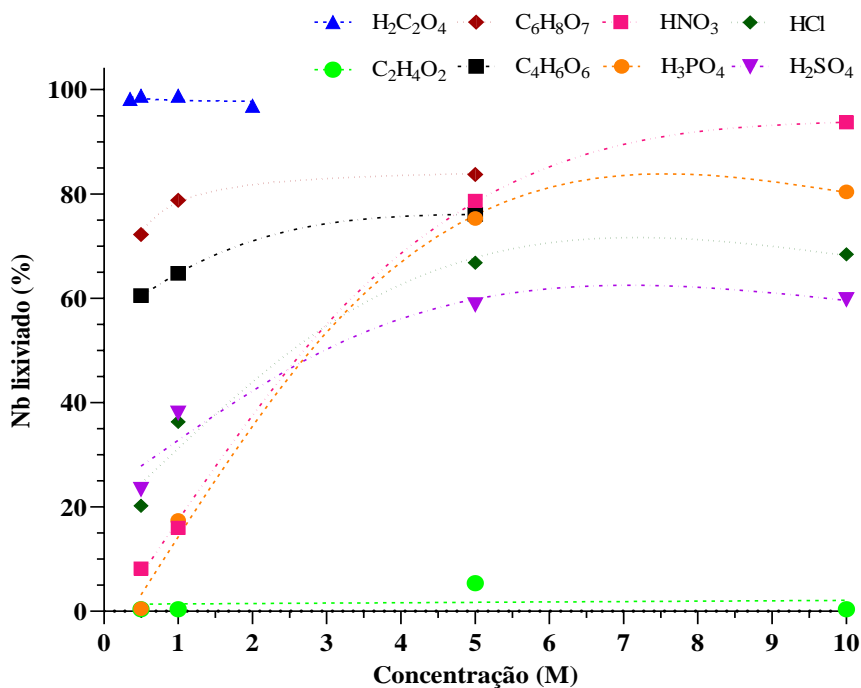


Figura 34 – Percentual de Nb lixiviado da escória da produção de Sn por ácidos orgânicos e minerais, S:L 1:30, 55 °C por 3 h a 240 rpm.

Como citado por Muyder, Zoubov e Pourbaix (1974), o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  é estável termodinamicamente em soluções ácidas, alcalinas sem a presença de agentes complexantes. Porém, ácidos carboxílicos tendem a formar complexos com o Nb, podendo atuar como facilitadores durante a lixiviação. Alguns estudos mostram a aplicação de  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  em processos de lixiviação, como Qingwi e Wanli (2006), para extração de Nb de minérios e resíduos de baixa concentração.

Sendo assim, é notável a diferença entre a eficiência de lixiviação de Nb por ácidos orgânicos quando comparada aos ácidos minerais estudados, que mesmo em concentrações de 10M, não atingiram o percentual de lixiviação de  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ . Entre os ácidos orgânicos, a eficiência de lixiviação seguiu a ordem  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 > \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 > \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6 \gg \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ .

Na Figura 35 são representados os resultados obtidos para lixiviação de Ta. Nesta situação, mesmo com a aplicação do tratamento térmico alcalino, houve a necessidade de uma solução complexante. É possível observar que, assim como no caso do Nb, os ácidos orgânicos, apresentam desempenho superior aos ácidos minerais em termos de lixiviação de Ta em concentrações menores que 1M. Na presença de  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  0,5M foi obtido cerca de 60,4% de Ta, aumentando para 72,6% com 1M de ácido.

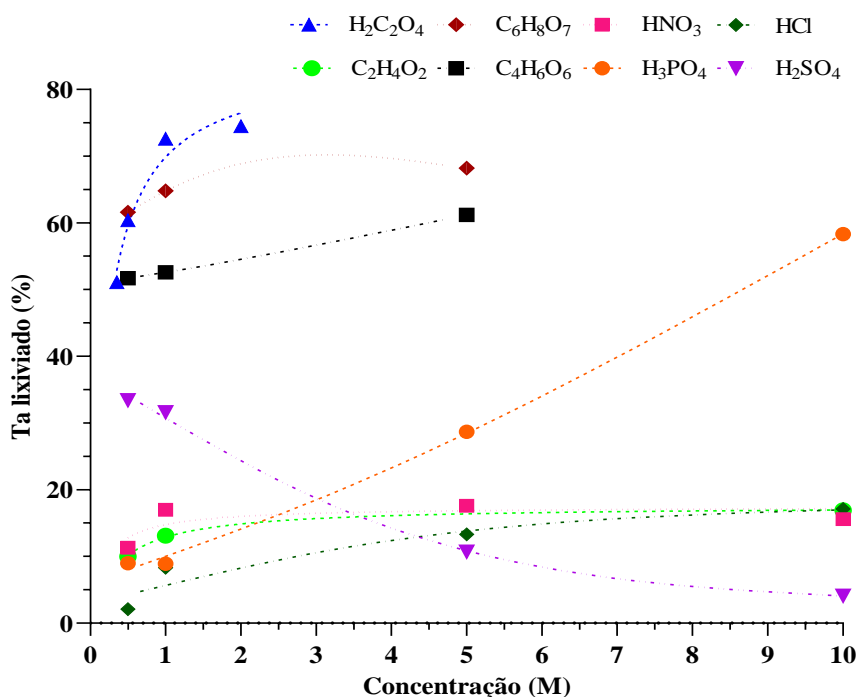


Figura 35 - Percentual de Ta lixiviado da escória da produção de Sn por ácidos orgânicos e minerais, S:L 1:30, 55 °C por 3h a 240 rpm.

Ácidos minerais aplicados à lixiviação de Ta obtiveram resultados abaixo de 40% de lixiviação, com exceção de  $H_3PO_4$ . Chen *et al.* (2010) apontam que a utilização de  $H_3PO_4$  e  $C_2H_4O_2$  podem atuar na redução da camada de passivação protetiva formada sobre o Ta. Assim, sendo sugestiva a possibilidade de um ataque ácido.

El-Hussaini e Mahdy (2002), no estudo de lixiviação de Nb e Ta contidos no minério de Nb-Ta, também perceberam uma diminuição na lixiviação de Ta com o aumento da concentração de  $H_2SO_4$ , corroborando os resultados obtidos neste estudo. Já Sikander *et al.* (2022) obtiveram menos de 5% de lixiviação de Ta de capacitores, em soluções de  $HNO_3$  4M e  $H_2SO_4$  2M.

Como exposto, foi possível perceber o comportamento promissor do  $H_2C_2O_4$ , frente aos demais ácidos estudados, para lixiviação de Nb e Ta contidos no resíduo de estudado. Em virtude disto, tal ácido foi escolhido para estudo e desenvolvimento da rota.

### **5.3. Lixiviação de Nb e Ta contidos na escória de Sn por $H_2C_2O_4$**

Após o estudo da capacidade de diversos ácidos inorgânicos e orgânicos, em lixiviar Nb e Ta contidos na escória de Sn, optou-se por estudar os parâmetros da lixiviação em  $H_2C_2O_4$ , visto que tal ácido apresentou resultados promissores para solubilização dos metais de interesse deste estudo.

#### **5.3.1. Efeito da concentração de $H_2C_2O_4$**

O efeito da concentração de  $H_2C_2O_4$  na lixiviação de Nb e Ta foi avaliado em 0,35 M, 0,5 M, 1 M, 1,5 M e 2 M. Um ensaio de controle, utilizando apenas água também foi realizado. Na Figura 36 estão representados os resultados obtidos para as concentrações citadas. No ensaio controle cerca de 0,1% de Nb e 0,7% de Ta foi solubilizado.

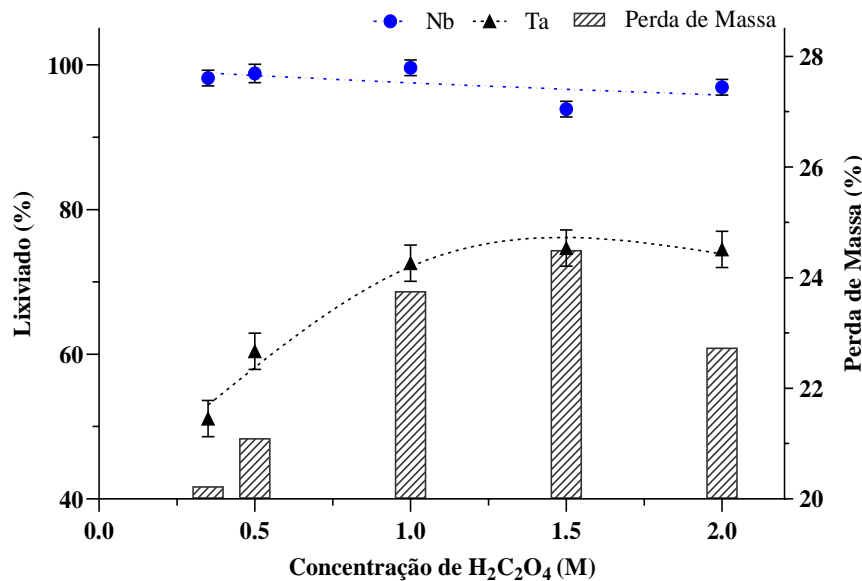


Figura 36 – Efeito da concentração de H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> a 55 °C, S:L 1:30 por 3h a 240 rpm na lixiviação de Nb e Ta e na perda de massa da escória da produção de Sn.

Foi possível verificar a tendência de estabilização do percentual lixiviado. Para o Ta, isto ocorre a partir de 1M de H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, com 72,6 ± 1,1%. Para o Nb a curva apresenta estabilidade a partir de 0,35M, sendo o maior valor obtido em 0,5M, com 98,8 ± 1,3 % de lixiviação de Nb. Isto sugere que para o Nb a variação da concentração de ácido nas condições estudadas não é significativa, uma vez que a solubilização do metal ocorreu em percentuais próximos em todo o intervalo.

O Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> possui menor solubilidade em meio oxálico do que Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, sendo necessário um excesso de oxalato para o aumento da solubilização (BRNICEVIC; DJORDJEVIC, 1968). Isto justifica a diferença de solubilização entre Nb e Ta representada na Figura 36.

Durante as lixiviações foram obtidos valores máximos e mínimos de perda de massa entre 24,5 ± 1,2% e 20,23 ± 1,1%, para as concentrações de 1,5M e 0,35M, respectivamente (Figura 23). Segundo Jehng e Wachs (1991), o aumento da concentração de ácido tende a precipitar o oxalato de Nb, outros oxalatos e o próprio ácido, tal observação está de acordo com a leve redução (98,2 – 96,2%) da lixiviação de Nb e da perda de massa em solução ácida de 1,5M e 2M (Figura 36).

A solução em concentrações acima de 1M quando deixada em repouso precipita. Tal precipitado foi analisado por difração de raios X. Na Figura 37 é possível observar a



presença do  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  hidratado e de um oxalato de Fe de baixa solubilidade ( $k_{ps} = 2 \times 10^{-7}$  a  $25^\circ\text{C}$ ). Porém, devido ao baixo teor de Nb, o oxalato não pode ser determinado por DRX.

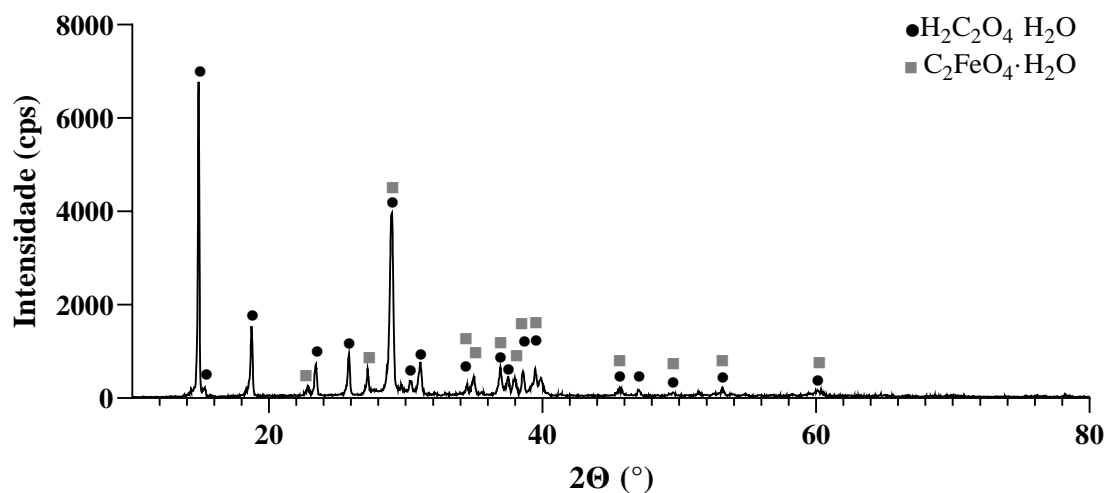


Figura 37 - Difratograma de raios X do precipitado de  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  e oxalato de Fe de uma solução 1,5 M

Uma vez que com o tempo possa existir a precipitação dos oxalatos e a perda de Nb em solução, as análises químicas e ensaios de precipitação sempre foram realizadas imediatamente após a produção do licor.

### 5.3.2. Efeito da relação sólido:líquido

A relação S:L foi estudada através da variação entre 1:10 – 1:60, na Figura 38 são apresentados os resultados. Para o Nb, os resultados obtidos mostram uma variação de  $9,1 \pm 1,6$  pontos percentuais na quantidade lixiviada. Para o Ta, esta diferença é de  $28,7 \pm 3,2$  pontos percentuais.

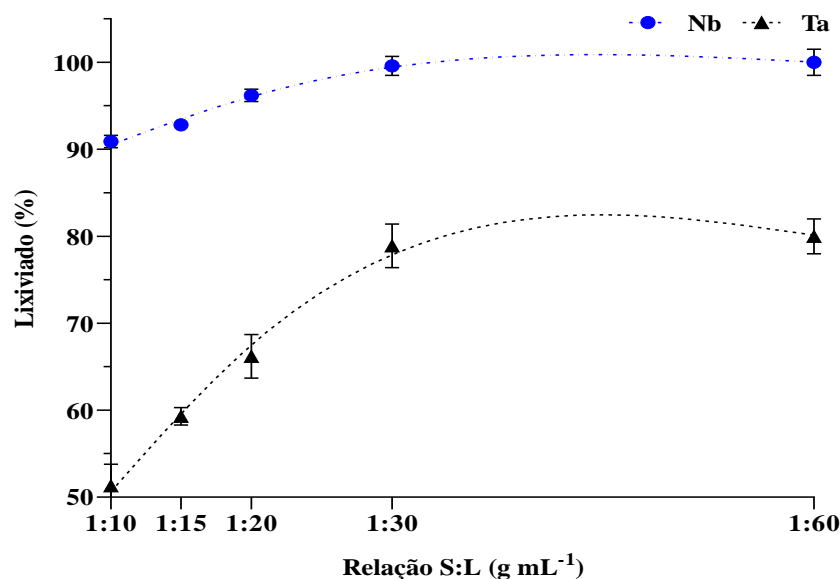


Figura 38 – Efeito da relação S:L na lixiviação de Nb e Ta da escória da produção de Sn por  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  1M, 55 °C por 3h a 240 rpm.

A diferença do percentual lixiviado entre Nb e Ta pode ser justificada pela solubilidade reduzida de Ta quando comparada ao Nb em meio oxálico (DEBLONDE *et al.*, 2019; JEHNG; WACHS, 1991). Brnicevic e Djordjevic (1968) indicaram a necessidade da utilização de valores maiores que dez vezes a relação estequiométrica para solubilização de Ta.

Uma estabilização da lixiviação de Nb e Ta ocorre a partir da relação de 1:30. Porém, para o Nb resultados satisfatórios, acima de 90%, já ocorrem quando a relação 1:10 é aplicada (Figura 38). Em uma patente de processo industrial, utilizando  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  para produção de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  a partir de minérios e matérias de baixos teores, os autores utilizaram uma relação de 1:5 e 1:15, com concentração variando de 2,2 – 2,7M, ambos os parâmetros dependendo do teor de Nb no material a ser lixiviado, após a aplicação de um processamento com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  em forno e lixiviação em água (QINGWEI; WANLI, 2006).

Para a lixiviação de Ta, é perceptível a necessidade de uma relação S:L maior que 1:20 para lixiviações acima de 70% (Figura 38). Mesmo em processos de lixiviação de Ta em matrizes menos refratárias, como em capacitores, a necessidade de utilização de relações S:L maiores que 1:20 é existente, como mostra o trabalho de Chen *et al.* (2019), que utilizaram HF 5% para lixiviação de Ta de capacitores eletrolíticos sólidos, em uma relação S:L de 1:30, sob pressão a 180 °C por 3h, obtendo 99% de eficiência.

Processos utilizados para lixiviação de Nb e Ta de materiais secundários, principalmente de escórias, apresentam parâmetros agressivos, como relações S:L ou lixiviações em série por ácidos fortes. Isto devido à dificuldade de solubilizar tais metais, geralmente presentes em matrizes refratárias, como o aplicado por Zhang *et al.* (2022).

Zhang *et al.* (2022), utilizaram duas lixiviações sequenciais para recuperação de Sc, terras raras e Nb de um rejeito de mineração. Os autores utilizaram uma primeira relação S:L 1:10 em HCl a 90 °C por 2h e uma segunda relação S:L 1:8 a 300 °C por 1h, obtendo 92,08% de lixiviação de Nb. Tal trabalho é uma amostra dos processos comumente utilizados em matrizes refratárias (LÓPEZ *et al.*, 2018; RODRÍGUEZ *et al.*, 2020).

O rejeito utilizado por Zhang *et al.* (2022), possui composição química similar à escória de descarte utilizada neste trabalho, com cerca de 33% de SiO<sub>2</sub>, 11,68% de CaO, obtendo uma diferença mais significativa no teor de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 0,36 %, valor inferior ao encontrado na escória deste estudo. Tendo esses valores considerados, é justa a comparação entre ambos os processos, mesmo que a relação S:L utilizada por Zhang *et al.* (2022) seja menor, a necessidade de lixiviações sequenciais em ácidos concentrados, com temperaturas elevadas (90 °C e 300 °C) é uma desvantagem ao processo.

### **5.3.3. Efeito da temperatura**

O efeito da temperatura sob a lixiviação de Nb e Ta por H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> foi avaliado na temperatura ambiente (25 °C) até 55 °C. Os resultados estão representados na Figura 39. É possível notar que apesar das linhas de tendência indicarem uma diminuição da lixiviação de Ta e um crescimento para Nb, não foram observadas variações significativas, estando todos os resultados entre os desvios padrões calculados.

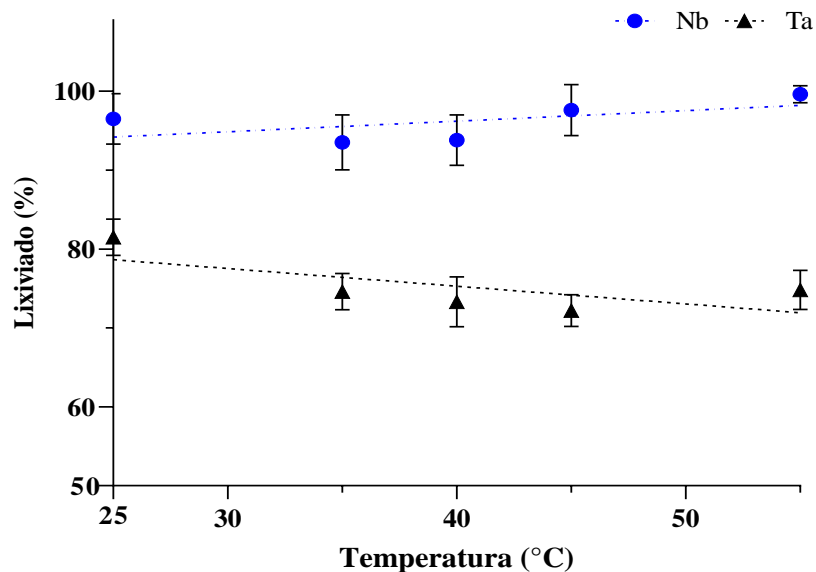


Figura 39 – Efeito da temperatura na lixiviação de Nb e Ta da escória da produção de Sn por  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  1M, S:L 1:30 por 3h a 240 rpm.

Kusrini *et al.* (2018) concluíram, ao estudar a recuperação de La, Ce e Y da bauxita, utilizando  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  1M por 2h, que o aumento da temperatura, de 45-85 °C não auxilia na taxa de lixiviação, estabelecendo a melhor temperatura como 40 °C. Já Li *et al.* (2021) mostraram o aumento de apenas aproximadamente 5 pontos percentuais na lixiviação de V, indo de 80 para 85%, utilizando 25% de  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , S:L de 5 ml g<sup>-1</sup>, com o aumento da temperatura de 25 °C para 100 °C.

Porém, também são reportados resultados contrários ao exposto, como no estudo de Li *et al.* (2020), para lixiviação de In em  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , onde os autores concluíram que a temperatura é um fator considerável durante a extração, estabelecendo a condição ótima como  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  0,2 M, relação 1:3 a 90 °C e 500 rpm por 10 min.

Os resultados obtidos mostram-se promissores, pois a utilização de baixas temperaturas para o desenvolvimento do processo agrega a redução de custos, visto que o gasto de energia é reduzido.

#### 5.3.4. Efeito da granulometria

O efeito do tamanho de partículas da escória na lixiviação de Nb e Ta por  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  foi avaliado utilizando partículas com diâmetro 90% inferiores a 87  $\mu\text{m}$ , 352 $\mu\text{m}$  e em sua granulometria bruta, com D<sub>90</sub> de 690  $\mu\text{m}$ . Os resultados são representados na Figura 40.

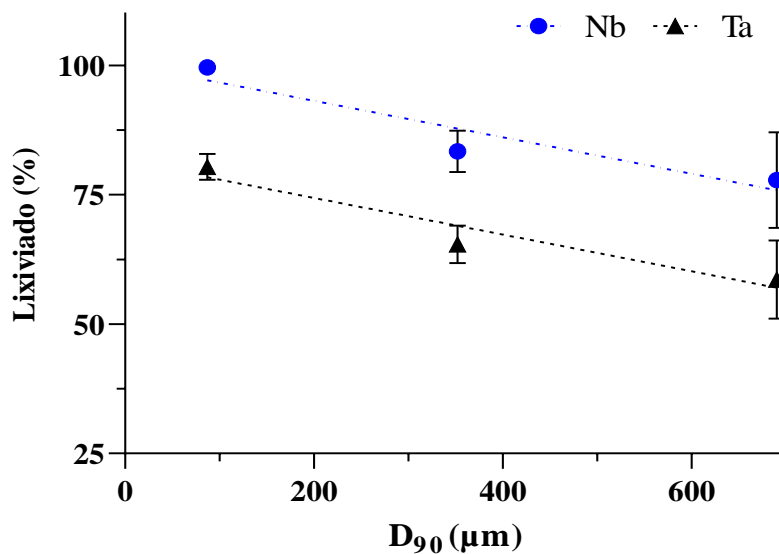


Figura 40 – Efeito da granulometria da escória da produção de Sn na lixiviação de Nb e Ta por  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  1M, S:L 1:30, 55 °C por 3h a 240 rpm.

Como discutido no item 5.1.1, a escória bruta apresenta distribuição de partículas heterogêneas, o que acarreta o aumento do desvio padrão. Para a escória bruta, a lixiviação de Nb foi de  $77,8 \pm 9,3\%$  e para Ta de  $58,6 \pm 7,6\%$ . Com a redução do tamanho de partícula, os desvios são reduzidos e os resultados tornam-se mais reprodutíveis.

A distribuição granulométrica de partículas com  $D_{90} = 87\mu\text{m}$  obteve os maiores resultados de lixiviação dos metais, cerca de  $99,6 \pm 1,1\%$  para Nb e  $80,4 \pm 2,5\%$  para Ta (Figura 40).

Nie *et al.* (2020) mostraram, durante estudo da lixiviação de Mg, Al, Fe, Si e Ca da escória de Ti por  $\text{H}_2\text{SO}_4$  80 % e relação S:L de 1:2, que o aumento do tamanho de partículas reduz a lixiviação dos elementos estudados. Tais resultados também estão de acordo com Arslan (2021), durante a lixiviação de Fe presente em argilas, por  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  0,3 M a 50 °C por 210 min.

A redução do tamanho de partícula aumenta a área superficial disponível para reação, promovendo uma maior lixiviação por  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ . As partículas que passaram pelo processo de moagem também são favorecidas pela possibilidade de liberação dos óxidos metálicos aderidos a estrutura que foi rompida pela moagem (BAFGHI; EMAMI; ZAKERI, 2013)

### 5.3.5. Efeito do tempo

O tempo de lixiviação da escória da produção de Sn por  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  foi avaliado de 15 min até 360 min de reação. Foram obtidos cerca de  $79,60 \pm 2,5\%$  de lixiviação de Ta e  $99,20 \pm 1,2\%$  de Nb. Os resultados apresentados na Figura 27, mostram que, assim como a temperatura, o tempo também não mostrou grande influência na solubilização dos metais de estudo. Foi possível observar a lixiviação de  $99,1 \pm 1,1\%$  de Nb e  $77,3 \pm 2,0\%$  de Ta nos primeiros 15 min de reação.

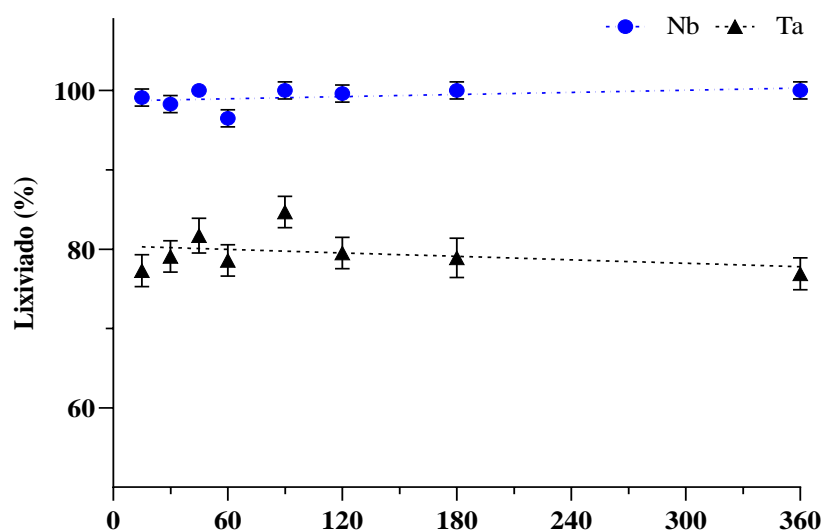


Figura 41 – Efeito do tempo na lixiviação de Nb e Ta da escória da produção de Sn por  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  1M, S:L 1:30, 55 °C e 240 rpm.

Em um sistema para lixiviação de In a partir de telas LCD utilizando  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , Li *et al.* (2020) obtiveram o melhor resultado em 15 min de reação, utilizando 0,2M e S:L de 200 g  $\text{L}^{-1}$ , alcançando aproximadamente 98,37% de In. Já Li *et al.* (2021), obtiveram uma diferença de eficiência na lixiviação de V de aproximadamente 19,7 pontos percentuais, ao utilizar 25% de  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , S:L de 1:5 a 75 °C, entre 30 e 120 min de reação.

Em um comparativo da lixiviação de Nb e Ta por outros ácidos, foi possível observar que os tempos necessários para reação atingir um platô de lixiviação são superiores aos reportados por este trabalho. Yang *et al.* (2018) mostraram que somente em 2h, utilizando  $\text{H}_2\text{SO}_4$  50% e  $\text{NH}_4\text{F}$  a 200 °C, foi possível obter 93% de Ta e 96% de Nb extraídos de  $(\text{Mn}(\text{Ta},\text{Nb})_2\text{O}_6)$ . Já Shikika *et al.* (2021) obtiveram 94% de Ta e 95% de Nb do minério columbita-tantalita (Coltan), utilizando uma lixiviação com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  após 2,5h a 200 °C.

### 5.3.6. Efeito da agitação

A agitação e mistura são operações unitária que podem afetar significativamente os processos de lixiviação, principalmente em mecanismos cinéticos atrelados ao processamento químicos. O aumento de colisões entre reagentes na solução é uma das principais vantagens da agitação. Além disto, a quebra de gradientes de concentração, conseqüentemente assegurando uma mistura mais uniforme pode auxiliar no processo.

Neste trabalho a agitação foi avaliada em termos de rotações por minuto (rpm) e turbulência, através do número de Reynolds (Re). Foram avaliadas a agitações de 0 – 240 rpm em agitador orbital (Figura 42a). Para uma agitação mais vigorosa o sistema foi modificado para um reator químico encamisado, sendo avaliados pontos entre 60 – 600 rpm (Figura 42b).

Na Figura 42 é possível visualizar o comportamento do regime de escoamento, por meio do número de Reynolds. Através dos cálculos para determinação do regime, foi possível concluir que a agitação em agitador orbital ocorre majoritariamente em regime de transição, entre laminar e turbulento. Já a agitação no sistema utilizando o reator químico encamisado, ocorre em ambos os regimes, até 240 rpm em regime de transição ( $10 < Re < 10^4$ ), e para valores superiores a 240 rpm ocorre em regime turbulento ( $Re > 10^4$ ).

O sistema utilizando 240 rpm em reator químico encamisado possui  $Re = 8.751$ , e obteve os maiores resultados de lixiviação de Nb e Ta. Nestas condições foi lixiviado cerca de 99,8% de Nb e 84,1% de Ta. O aumento da turbulência do sistema não promoveu o aumento da lixiviação de Nb e Ta, sendo que para  $Re = 21.879$ , em regime turbulento, os percentuais de lixiviação de Nb e Ta são de 92,5% e 76,5%, respectivamente.

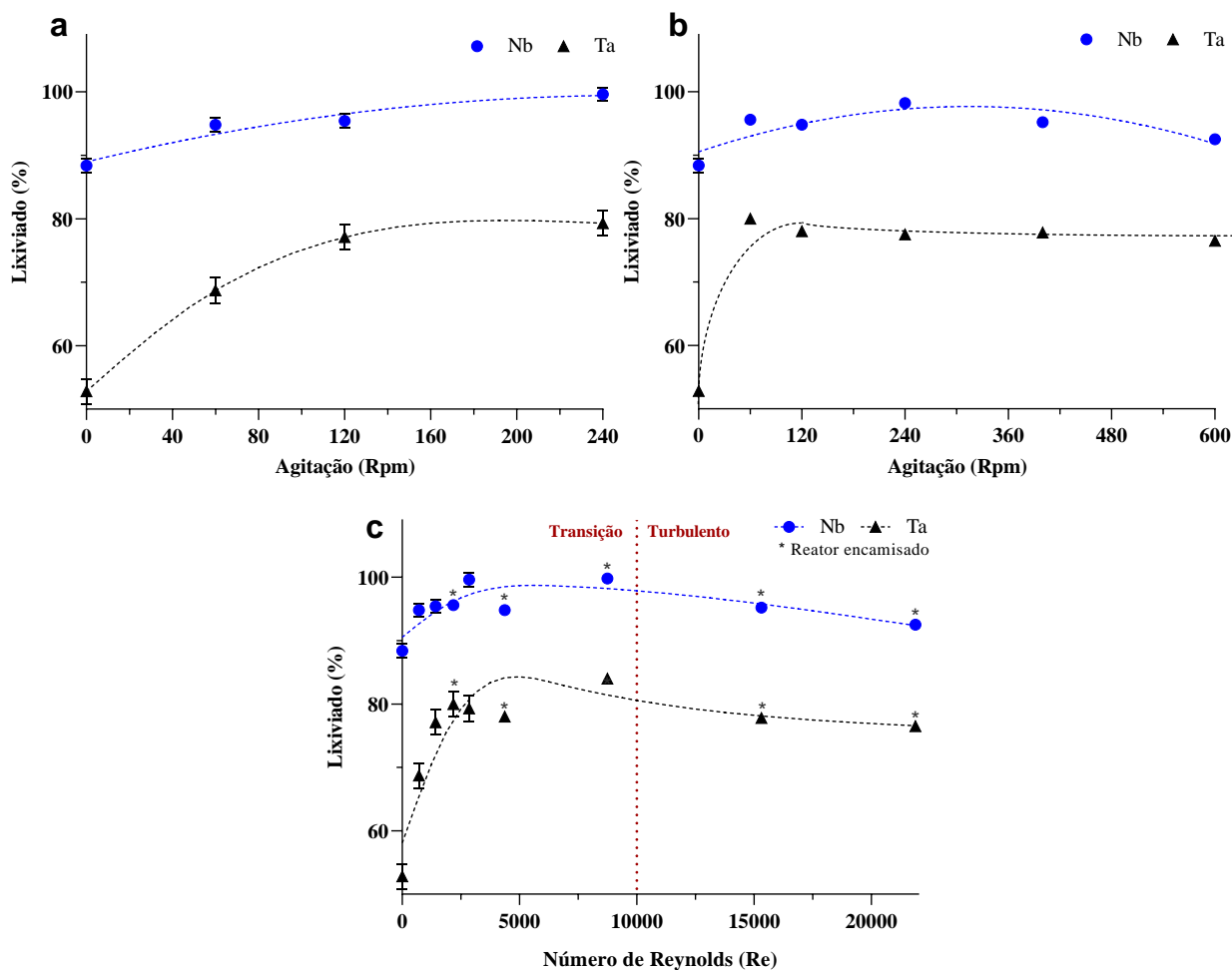


Figura 42 - Efeito da agitação em agitador orbital (a) e reator encamisado (b), e da turbulência (c) na lixiviação de Nb e Ta da escória da produção de Sn por  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  1M, S:L 1:30, 55 °C por 3h.

Tendo em vista que a turbulência do sistema não interferiu nos percentuais de lixiviação dos metais, o aumento da lixiviação utilizando o reator químico atlas é atribuído a uma maior homogeneização da reação em relação ao agitador orbital, considerando a fluidodinâmica e termodinâmica do sistema.

#### 5.4. Caracterização dos compostos de coordenação entre $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , Nb e Ta.

O ácido oxálico é um ligante bidentado devido a presença de doadores de elétrons do grupo carboxílico (COOH). Durante a interação entre Nb, Ta e  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  ocorre a formação de oxalatos complexos. A lixiviação de Nb e Ta por  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  está relacionada a formação de complexos do tipo  $[\text{TaO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{2-}$ ,  $\text{Ta}(\text{OH})(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$  ou  $[\text{TaOH}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{2-}$ ,  $[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ ,  $[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$  e  $[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ , entre outros.



(DEBLONDE *et al.*, 2019; BRNICEVIC; DJORDJEVIC, 1968; JEHNG; WACHS, 1991). Tais complexos atuam na solubilização dos metais previamente presentes na estrutura da escória de Sn.

Em uma solução ácida, como neste trabalho ( $\text{pH} \approx 0,55$ ), o óxido de Nb pode existir em um equilíbrio químico entre duas espécies iônicas de oxalato (Equação 37), como representado pela Figura 43 (FILELLA; MAY, 2020; KABANGU MPINGA, 2012; SHMAKOVA *et al.*, 2018)

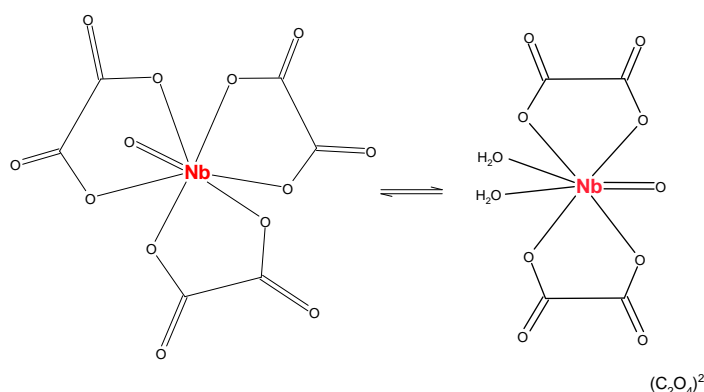
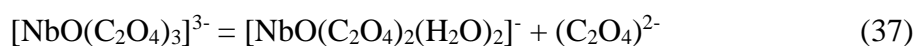


Figura 43 - Representação estrutural do equilíbrio químico entre  $[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$  e  $[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{-}$

Na Figura 44 é possível observar a presença de bandas relacionados ao  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  (espectro azul) e a presença do oxalato de Nb (espectro vermelho), produzidos através de espectroscopia Raman, utilizando uma solução sintética. A determinação dos estiramentos de C–C=O em  $453 \text{ cm}^{-1}$ , C=O de ácidos carboxílicos em  $1747 \text{ cm}^{-1}$ , e C–O em  $1436 \text{ cm}^{-1}$  estão relacionados ao  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ . Já a banda em  $845 \text{ cm}^{-1}$  indica a ocorrência do íon oxalato livre ( $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ) (FROST, 2004; JEHNG; WACHS, 1991; RIRI *et al.*, 2013; SLJNANDA BAI, 1940; WAN *et al.*, 2017).

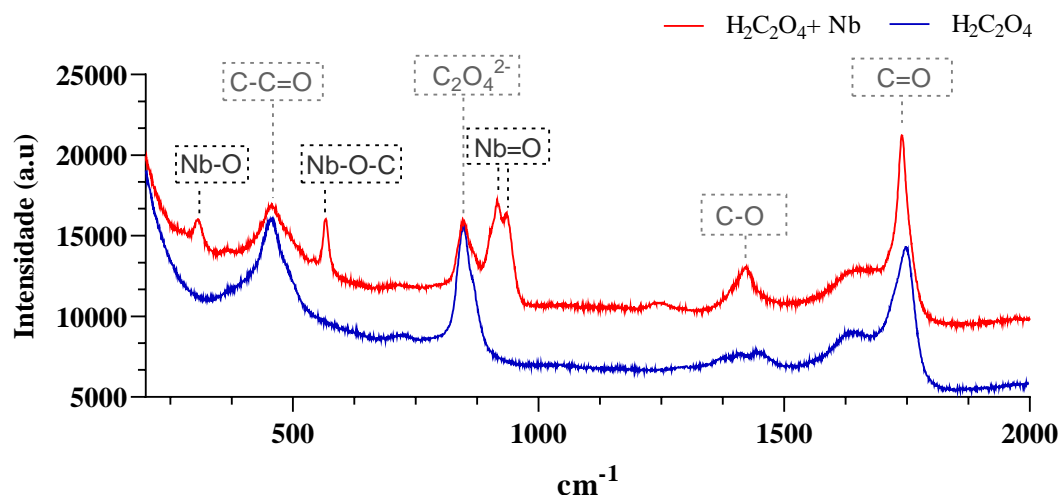


Figura 44 - Espectro Raman do  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  e do licor de lixiviação sintético de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  em  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  1M, S:L 1:30, 55 °C por 3h a 240 rpm.

Bandas relacionadas ao  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  também são encontradas no espectro referente ao complexo coordenado de Nb, porém, algumas distinções são observadas (Figura 44). Tais distinções são referentes ao oxalato de Nb presente em solução, e corroboram com as estruturas sugeridas na Figura 43, através da interação entre os elétrons dos oxigênios presentes na carboxila com o Nb. Foram determinadas bandas referentes a ligações do tipo Nb–O em  $298\text{ cm}^{-1}$ , Nb–O–C em  $572\text{ cm}^{-1}$  e duas bandas de ligações terminais Nb=O em  $916$  e  $932\text{ cm}^{-1}$  (JEHNG; WACHS, 1991; PEREIRA; OLIVEIRA; MONTEIRO, 2006)

Nenhuma banda próxima a  $662\text{ cm}^{-1}$  foi observada, comprovando que o Nb está solubilizado. A presença de tal banda está relacionada a existência de  $\text{Nb}_2\text{O}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$ , que aparece durante a polimerização e precipitação do composto (PEREIRA; OLIVEIRA; MONTEIRO, 2006).

A estrutura mais comum para o Ta, é um oxalato complexo na forma  $\text{Ta}(\text{OH})(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{2-}$ , é uma bipiramide pentagonal distorcida, formada por um átomo de oxigênio em posição axial e ligantes oxalatos nas posições axial e equatorial (DUBRAJA; MATKOVIĆ-ČALOGOVIĆ; PLANINIĆ, 2015) (Figura 45).

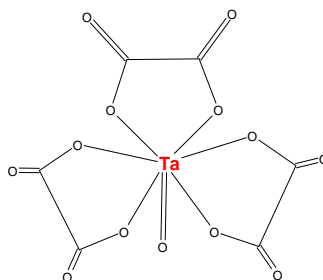


Figura 45 - Representação da estrutura de  $[\text{TaO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{2-}$

Devido a fortes efeitos de fluorescência, o espectro Raman para o Ta (Figura 46), não pode ser utilizado para retirada de informações confiáveis e significativas. O efeito de fluorescência da amostra é representado principalmente pela aquisição de um espectro onde a linha de base é uma reta diagonal.

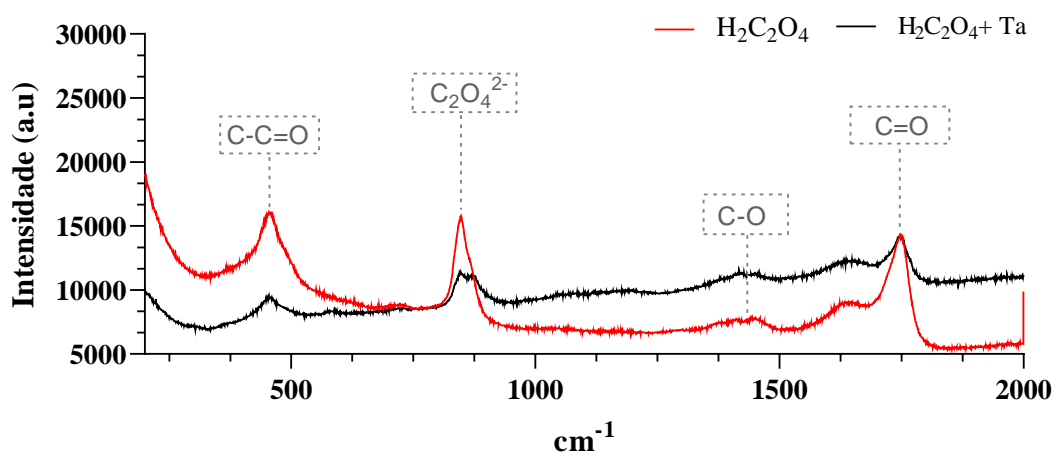


Figura 46 - Espectro Raman do  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  e do licor de lixiviação sintético de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  em  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  1M, S:L 1:30, 55 °C por 3h a 240 rpm.

O espectro obtido apresenta apenas uma banda com ombros em torno de  $846\text{ cm}^{-1}$  e  $876\text{ cm}^{-1}$ , onde a atribuição é dificultada devido a interpretações das outras bandas vibracionais (Figura 46). Tal efeito já foi reportado em análises realizadas por espectroscopia Raman e espectroscopia no infravermelho para tantalita e columbita (GADSEN, 2018; KLOPROGGE; FROST, 2000).

### 5.5. Caracterização química e mineralógica do processo

Por formar oxalatos simples e complexos com elementos presentes no material, outros compostos também foram lixiviados em diferentes percentuais (Tabela 9). É possível observar a seletividade da lixiviação por  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , pois dos vinte elementos

caracterizados no resíduo, tal ácido mostrou capacidade de lixiviação para apenas Al, Fe, Mg, Ti, Nb e Ta.

Tabela 9 – Análise de ICP-OES do percentual dos elementos após a aplicação do tratamento térmico-alcálico, da etapa de lixiviação em  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  1M, S:L 1:30, 55 °C por 3h a 240 rpm e do sólido final.

Metal	Lixiviação em água (%)	Lixiviação ácida (%)	Processo completo (%)	Sólido final (%)
Al	33	67	100	ND
Ba	100	0	100	ND
Ca	31	6	37	63
Hf	1	2	3	97
Fe	1	94	95	5
K	100	ND	100	ND
Mg	14	72	86	14
Mn	77	23	100	ND
Na	97	0	97	3
Nb	0	97	97	3
Sn	61	25	86	14
Ta	0	76	76	24
Th	6	54	60	40
Ti	ND	91	91	9
U	ND	43	43	57
Zn	64	22	86	14
Zr	ND	10	10	90

ND – Abaixo do nível de detecção

Corbin *et al.* (2012) desenvolveram uma patente para separação de Ti e Fe da ilmenita através da formação do complexo de oxalato de Ti, o qual permanece em solução e de oxalato de Fe(II), que forma um precipitado, assim, efetivando a separação dos elementos. Em atmosfera não inerte, o Fe(III) forma um complexo solúvel, o que justifica a alta lixiviação de Fe neste trabalho (CORBIN *et al.*, 2012; VERMA *et al.*, 2019). Já o Al em solução de  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  forma um oxalato complexo e de baixa solubilidade, sendo retido na torta de filtração (ROUQUETTE *et al.* 2023).

Na Figura 47 é representado o difratograma da torta de lixiviação, nele é possível observar que a presença de um silicato de cálcio hidratado, resquício da matriz da escória. Tal resultado está de acordo com o obtido na quantificação química do licor, onde Ca não é detectado.

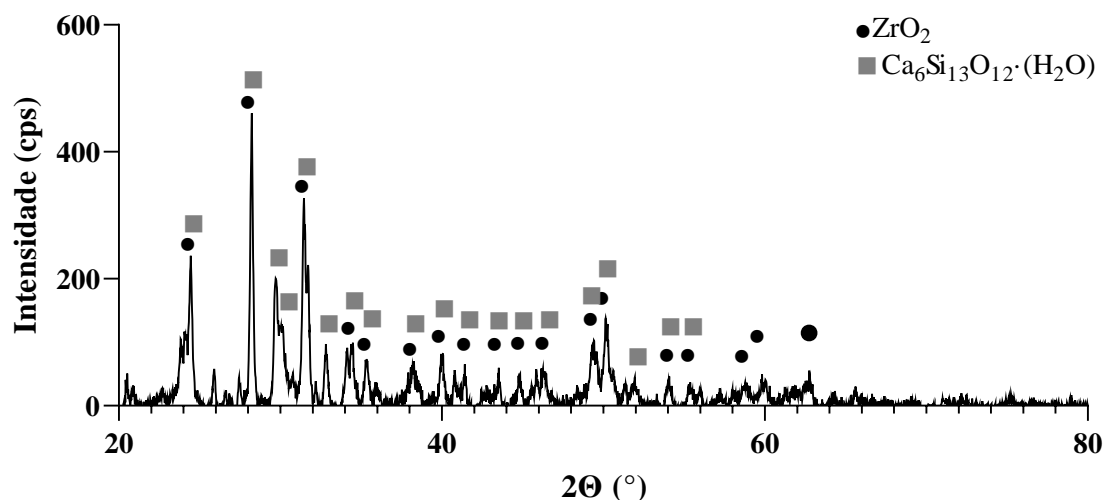


Figura 47 - Difratoograma de raios X da torta de filtração posterior a lixiviação Nb e Ta da escória da produção de Sn por  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  S:L 1:30, 55 °C por 3h a 240 rpm.

Ainda, é possível observar que o  $\text{ZrO}_2$  não foi afetado pelo tratamento térmico alcalino, como pela lixiviação em  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , tal informação é comprovada pelo difratograma e está de acordo com as simulações termodinâmicas apresentadas anteriormente.

### 5.6. Precipitação de Nb e Ta por $\text{NH}_4\text{OH}$

Os ensaios de precipitação tiveram como objetivo obter um sólido de maior concentração de Nb e Ta, em relação aos teores apresentados na escória de Sn. Foram realizados experimentos utilizando  $\text{NH}_4\text{OH}$  como agente precipitante, alcalinizando o pH de 0,55 até o valor desejado, além disto a temperatura de reação também foi um parâmetro avaliado.

O sistema em condições de pH 10 a 70 °C obteve o maior percentual de Nb e Ta precipitado, já os menores valores estão relacionados a redução do pH (Figura 48). O Aumento da temperatura, assim como o pH proporcionou um aumento significativo de 48 pontos percentuais para Nb (Figura 48a) e de 52 para Ta (Figura 48b).

Deblonde *et al.* (2019) avaliaram a utilização de diversos agentes precipitantes para remoção de Nb de uma solução de  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ . Os autores reportaram que a decomposição do oxalato de Nb ocorre em valores de pH acima de 4, com valores significativos em pH igual e maiores que 7, obtendo 100% de precipitação de Nb entre pH 6 e 7.

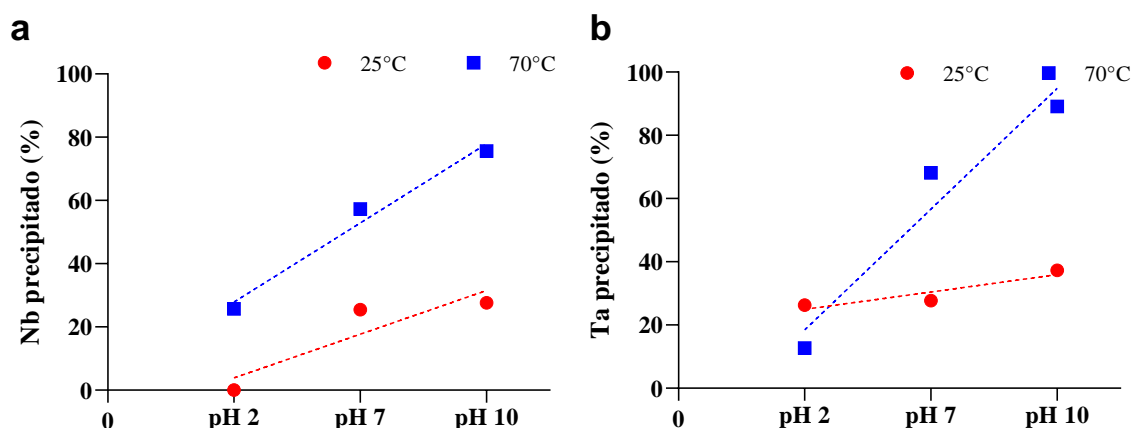


Figura 48 - Percentual de Nb (a) e Ta (b) na precipitação do licor de lixiviação em  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  1M utilizando  $\text{NH}_4\text{OH}$  em diferentes valores de pH e temperatura.

Durante a neutralização da solução de lixiviação com  $\text{NH}_4\text{OH}$ , o equilíbrio estabelecido entre  $[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$  e  $[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$  é desestruturado, levando a hidrólise dos compostos para as formas  $[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH})_2]^{3-}$ ,  $[\text{NbOC}_2\text{O}_4(\text{OH})_2\text{H}_2\text{O}]^-$ ,  $[\text{Nb}_2\text{O}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ , seguido de uma decomposição, formando óxidos hidratados de Nb e Ta (DEBLONDE *et al.*, 2019). Os óxidos  $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  apresentam solubilidade reduzida, cerca de  $10^{-5} \text{ Mol L}^{-1}$  a 25 °C em pH próximo a neutralidade, diferentemente dos complexos formados entre sódio e amônio com íons oxalato ( $> 0,25 \text{ Mol L}^{-1}$  a 25 °C) (DEBLONDE *et al.*, 2019).

Os óxidos hidratados de Nb e Ta retem a hidratação até mesmo em temperaturas superiores 550 °C (DEBLONDE *et al.*, 2019). Devido a isto, o material passou por uma calcinação oxidativa a 800 °C por 2h, perdendo entre 30 – 40% de massa. A perda de massa ocorre devido a remoção de  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{CO}_2$ .

Devido a perda de massa, o sistema em pH 7 a 70 °C possibilitou o aumento de 2,4x o teor da soma de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  no sólido, quando comparado ao teor da escória bruta (Tabela 10). Mesmo que o aumento do pH potencialize a precipitação de Nb e Ta, a perda de massa do sistema em pH 10 a 70 °C não foi suficiente para alcançar o teor superior ao pH 7 a 70 °C. Os ensaios realizados em pH 2 não obtiveram massa suficiente, após a calcinação, para quantificação do teor dos metais no sólido.

Tabela 10 – Teor de óxidos no sólido de precipitação do licor de  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  com  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

Óxido	Teor			
	pH 7 (25 °C)	pH 10 (25 °C)	pH 7 (70 °C)	pH 10 (70 °C)
$\text{SiO}_2$	73,51%	64,73%	64,04%	62,09%
$\text{Nb}_2\text{O}_5$	11,08%	9,72%	14,63%	12,58%
$\text{Ta}_2\text{O}_5$	1,29%	1,22%	1,78%	1,27%
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	ND	10,62%	2,41%	14,00%
$\text{SnO}_2$	7,54%	4,68%	8,64%	ND
$\text{TiO}_2$	3,20%	2,71%	3,60%	3,36%
$\text{ZrO}_2$	ND	3,50%	2,10%	3,08%
$\text{CaO}$	3,07%	1,71%	2,18%	2,61%
$\text{UO}_2$	0,30%	0,45%	0,40%	0,43%
$\text{ThO}_2$	ND	0,40%	ND	0,36%
$\text{HfO}_2$	ND	0,27%	0,22%	0,22%

ND – Abaixo do nível de detecção

A precipitação do Fe é influenciada pelo aumento do pH, possuindo um teor do metal de 14% em pH 10 a 70 °C, como observado na Tabela 10. Segundo Deblonde *et al.* (2019), o oxalato de Fe é mais resistente a hidrólise que os oxalatos de Nb e Ta, sendo assim o Fe permanece na solução entre 35-50% em valores de pH 6-7, precipitando em soluções mais alcalinas, assim como observado neste trabalho.

O Ti apresenta similaridade de comportamento com Ta (DEBLONDE *et al.*, 2019). Em virtude disto seus percentuais de precipitação são semelhantes, apresentando um teor de Ti e Ta no sólido entre 1,6 – 2,1%. Na Figura 49 é possível observar a quantidade de massa gerada nos ensaios, além da coloração do precipitado.

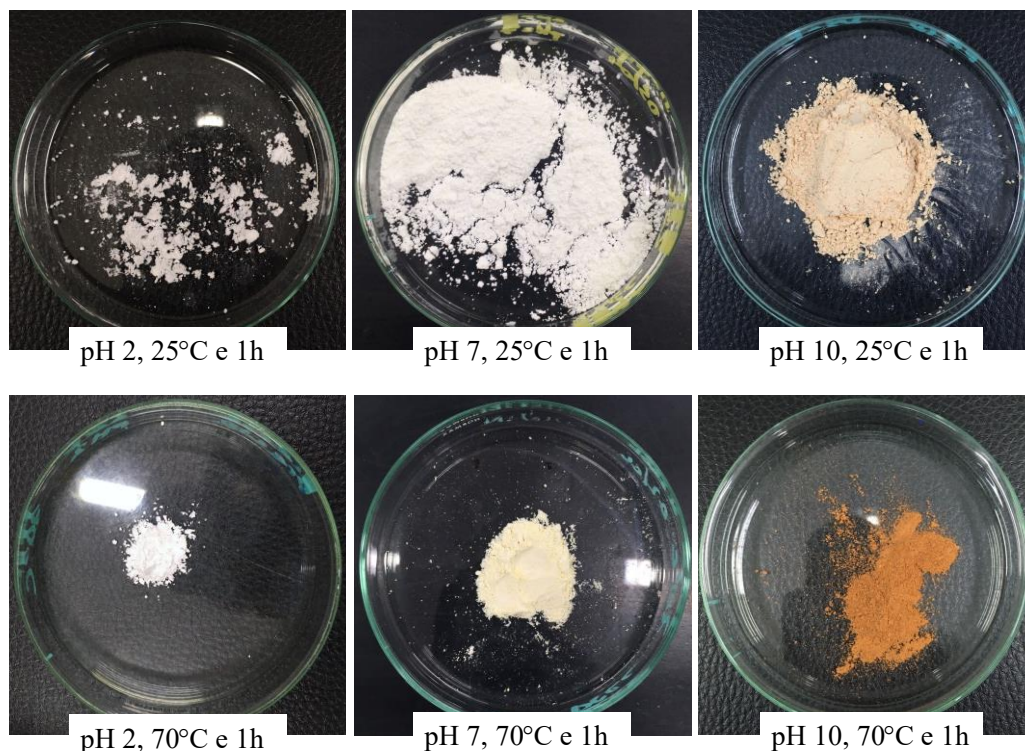


Figura 49 - Aspecto visual dos precipitados obtidos através da precipitação do licor de  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  utilizando  $\text{NH}_4\text{OH}$  em diversos valores de pH e temperatura, anteriores a calcinação.

Os precipitados de coloração branca apresentam os maiores teores de Nb (6,7 – 10,23%), coloração já reportada por Deblonde *et al.* (2019) para  $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Os sólidos de cor mais alaranjada possuem teores maiores de Fe (1,69 – 9,78%).

O Si foi precipitado em todos os ensaios, em média 66%, sendo este o constituinte majoritário da massa. A Figura 49 é um difratograma de raios X referente a precipitação em pH 7 a 70 °C por 1h, onde ocorreu a formação de um sólido com maior teor de Nb e Ta e menor teor de Fe, quando comparado aos demais experimentos. É possível observar a presença de Si na forma de  $\text{SiO}_2$ , além de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e  $\text{SnO}_2$ . A precipitação e concentração do Sn presente na escória é uma indicação de que além da obtenção de Nb e Ta é possível recuperar o Sn perdido durante o processo original de geração da escória deste trabalho.



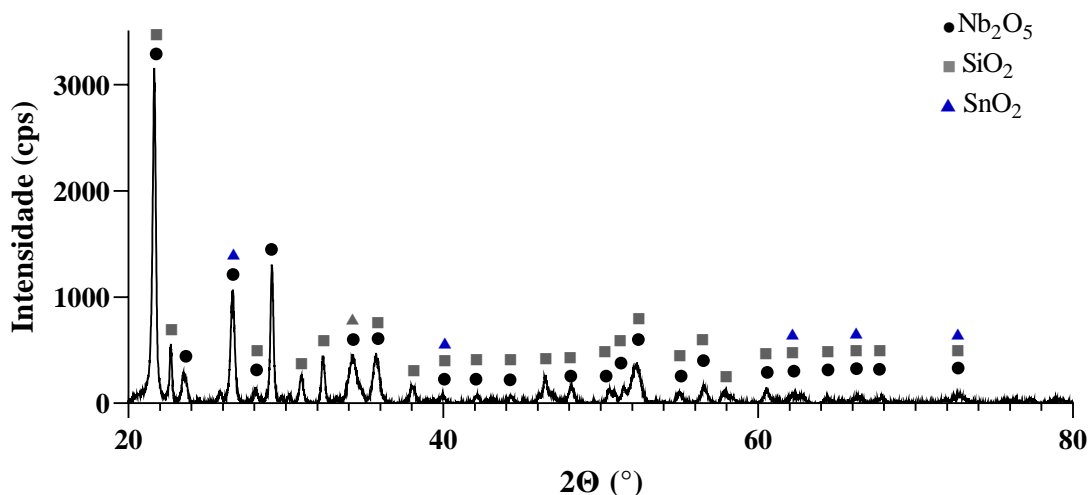


Figura 50 - Difratoograma de raios X do precipitado do licor de  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  com  $\text{NH}_4\text{OH}$  pH 7 por 1h a  $70^\circ\text{C}$  após calcinação

O sólido formado durante a precipitação em pH 7 a  $70^\circ\text{C}$  possui partículas com aspectos morfológicos e químicos homogêneos (Figura 51). É possível observar através da análise de MEV-EDS que o principal constituinte das partículas é o Si, Nb e Sn. Estando tal análise de acordo com a quantificação química e a difração de raios X (Figura 49).

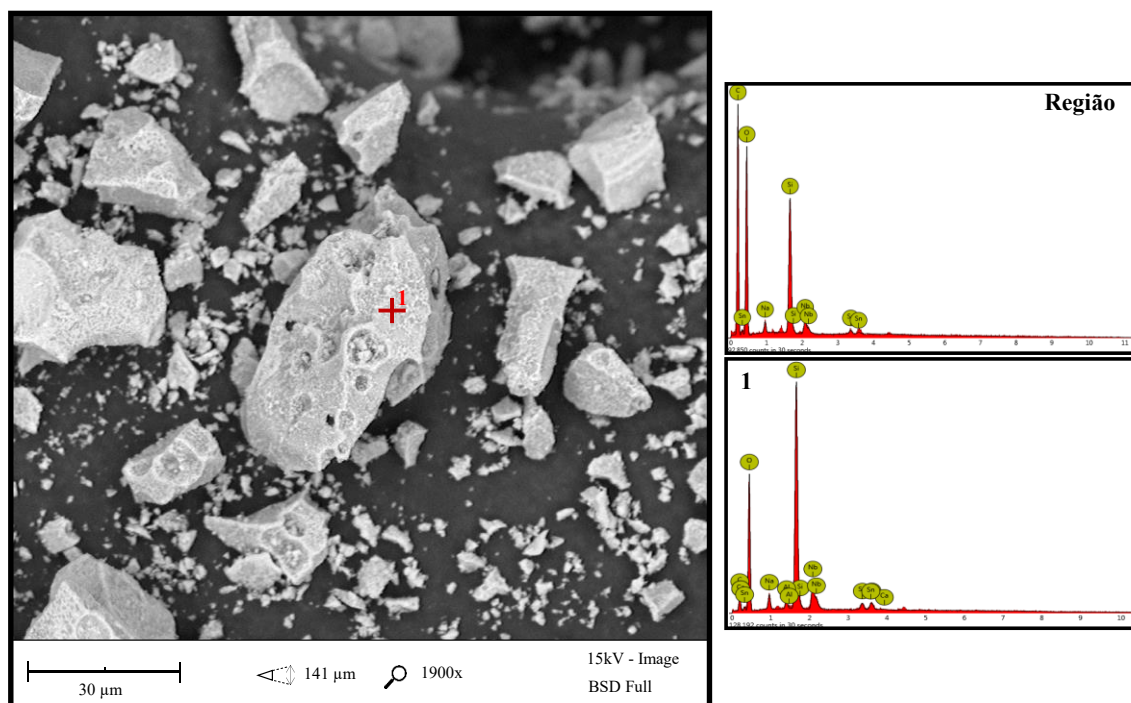


Figura 51 - Imagem de elétrons retro-espalhados em magnificação de 1900x com espectro EDS da região de imagem e de análises pontuais do sólido de precipitação em pH 7 a  $70^\circ\text{C}$  por 1h, após a calcinação, apresentando as maiores concentrações dos óxidos de (1) Nb, Si e Sn.

O precipitado em pH 10 a 70 °C, ensaio onde foi obtido o maior percentual de Nb precipitado (75,6%), também apresentou maior capacidade de co-precipitação de Fe que os ensaios em outros valores de pH, possuindo um teor de Fe de 9,78%. O Fe presente no sólido apresenta-se como o óxido estável de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e em conjunto com Nb, na estrutura da  $\text{FeNb}_2\text{O}_6$  (Figura 52).

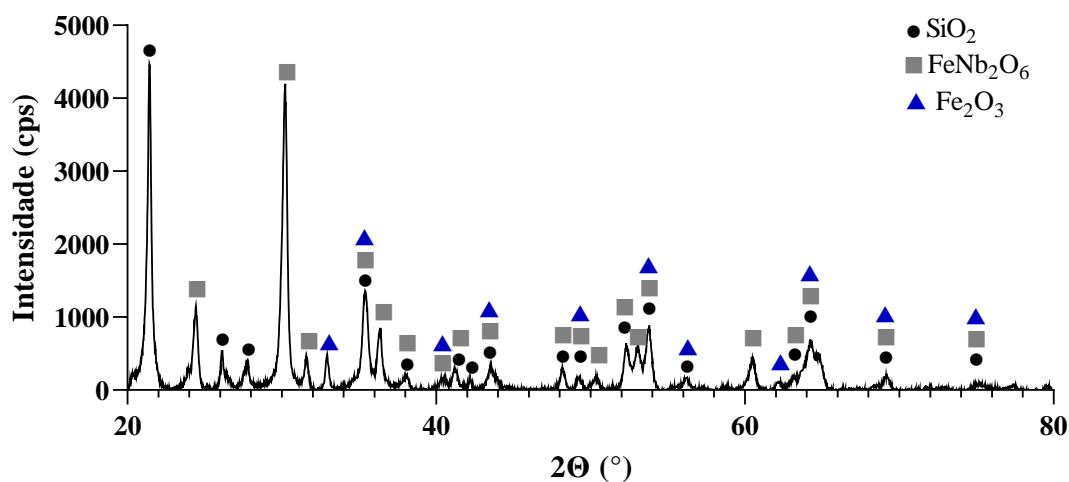


Figura 52 - Difratograma de raios X do precipitado do licor de  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  com  $\text{NH}_4\text{OH}$  pH 10 por 1h a 70 °C após calcinação.

Na Figura 53 é possível observar a morfologia do precipitado em pH 10 a 70 °C por 1h. Mesmo o sólido apresentando diversas texturas, devido a possíveis mudanças cristalográficas e a perda de umidade durante a calcinação, através da análise de EDS é possível compreender que se trata também de um com teores majoritários de Si, Fe, Nb, Ti e Zr.

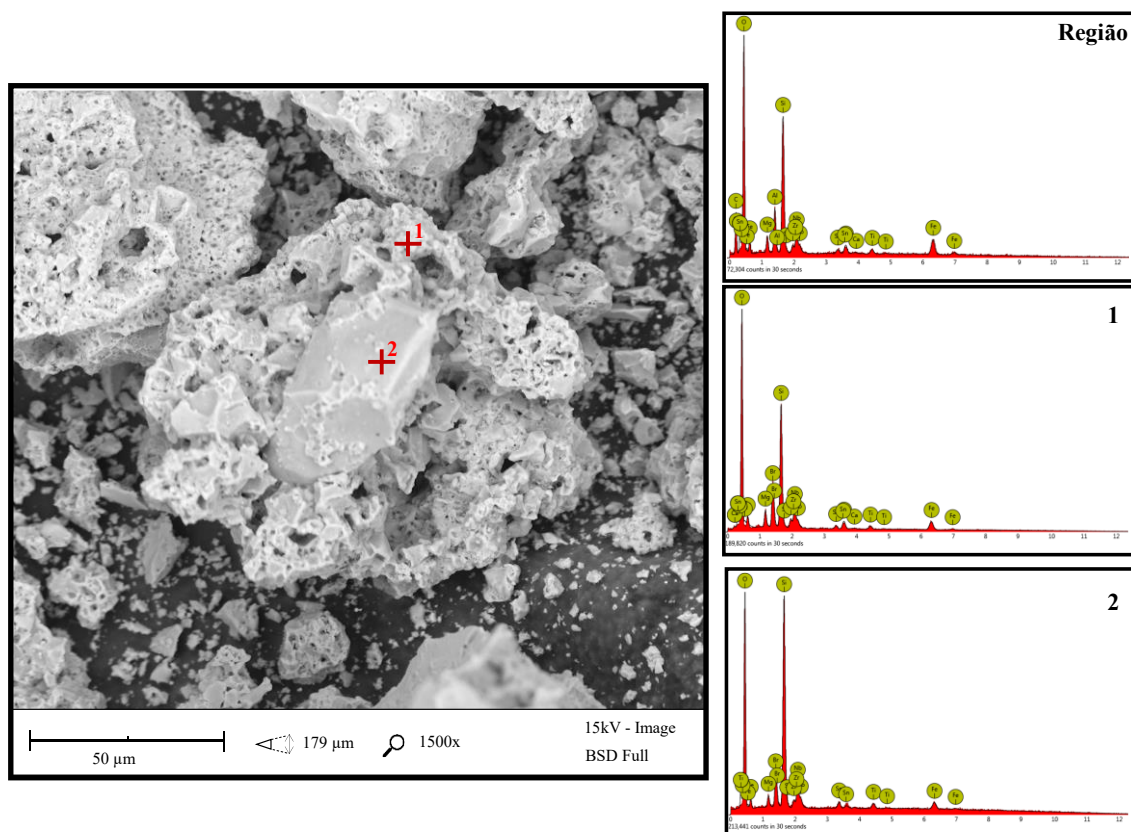


Figura 53 - Imagem de elétrons retro-espalhados em magnificação de 1900x com espectro EDS da região de imagem e de análises pontuais do sólido de precipitação em pH 10 a 70 °C por 1h, após a calcinação, apresentando as maiores concentrações dos óxidos de (1) Nb, Si, Fe e Zr.

### 5.7. Melhores condições de processo

Conhecidos os efeitos de cada um dos parâmetros estudados, foram realizados uma série de ensaios buscando determinar uma condição otimizada dentro do que foi anteriormente avaliado. A relação S:L foi mantida em um valor máximo de 1:10, buscando melhor aplicabilidade industrial. Com essas considerações, a melhor condição encontrada, equilibrando o percentual de lixiviação de Nb e Ta, ocorreu nos seguintes parâmetros: Tratamento térmico-alcálico com NaOH, S:S 1:1,1 e 500 °C por 2h seguido de lixiviação em água S:L = 1:10, 90 °C por 2h e lixiviação com H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 1M, S:L = 1:10, 25 °C, 30 min, 240 rpm (Re = 8.751) em reator químico encamisado. Nestas condições foi possível obter 86% de Nb e 75% de Ta e uma perda de massa de 41,5%.

A melhor condição de precipitação da solução foi alcançada em pH 10 por 1h a 50 rpm e 70 °C, sendo possibilitada a precipitação de cerca de 75,6% de Nb e 86% de Ta. O sólido final após a calcinação apresentou teor de 12,58% de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e 1,27% de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

É importante destacar algumas vantagens do processo desenvolvido, como a utilização de um ácido orgânico, o tempo reduzido de lixiviação (30 min) quando

comparado a outros estudos para obtenção de Nb e Ta (EL-HUSSAINI; MAHDY, 2002; MAKANYIRE; JHA; SUTCLIFFE, 2016; PURCELL *et al.*, 2018; SHIKIKA, A. *et al.*, 2020; YANG *et al.*, 2014; ZHOU; ZHENG; ZHANG, 2005), possibilitando menores tempos de residência em reatores industriais, e a temperatura (25 °C), otimizando o custo energético do processo.

Em uma situação em que ocorra a prioridade de obtenção de Nb e não exista a preocupação com a relação S:L, o sistema pode ser modificado para os parâmetros: tratamento térmico-alcálico com NaOH, S:S 1:1,1 e 500 °C por 2h seguido de lixiviação em água S:L = 1:5, 90 °C por 2h e lixiviação com H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 1M, S:L = 1:30, 55 °C, 3h, 240 rpm (Re = 8.751) em reator químico encamisado, sendo este sistema capaz de lixiviar cerca de 98% de Nb e 77% de Ta.

### 5.7.1. Balanço de massa global para Nb e Ta

Na Figura 54 é apresentado o fluxo de processos, considerando uma base de cálculo para o processamento 1 t de escória, com teor médio de 4,2% de Nb e 0,5% de Ta. Possuindo como entrada 42 kg de Nb e 5 kg de Ta.

Aplicando a rota com as melhores condições do processo, ou seja, um tratamento térmico alcálico relação S:S de 1:1,1 a 500 °C por 2h, seguido de lixiviação em água por 2h a 90 °C com relação S:L de 1:10, secagem do sólido a 80 °C por 2h (Figura 54). Durante a aplicação do tratamento térmico-alcálico, é perdido em média até 0,1% de Nb durante a lixiviação em água, representando 42g do material. Além disto nesta etapa também é perdido aproximadamente 100 kg de outros constituintes da escória como Al, Ba, Ca, Hf, Fe, K, Mg, Mn, Na, Sn, Th, U e Zn.

Posteriormente ao tratamento térmico alcálico o sólido seco segue para lixiviação por H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 1M a 25 °C em reator encamisado a 240 rpm (Re = 8.751) por 30 min. Nestas condições é possível lixiviar cerca de 86% de Nb e 75% de Ta, gerando um licor com 36 Kg de Nb e 3,7 kg de Ta. A torta de lixiviação possuirá cerca de 5,8 kg de Nb e 1,2 kg de Ta que em uma continuação de estudo do desenvolvimento da rota poderia ser retornada ao início do processo (Figura 54).

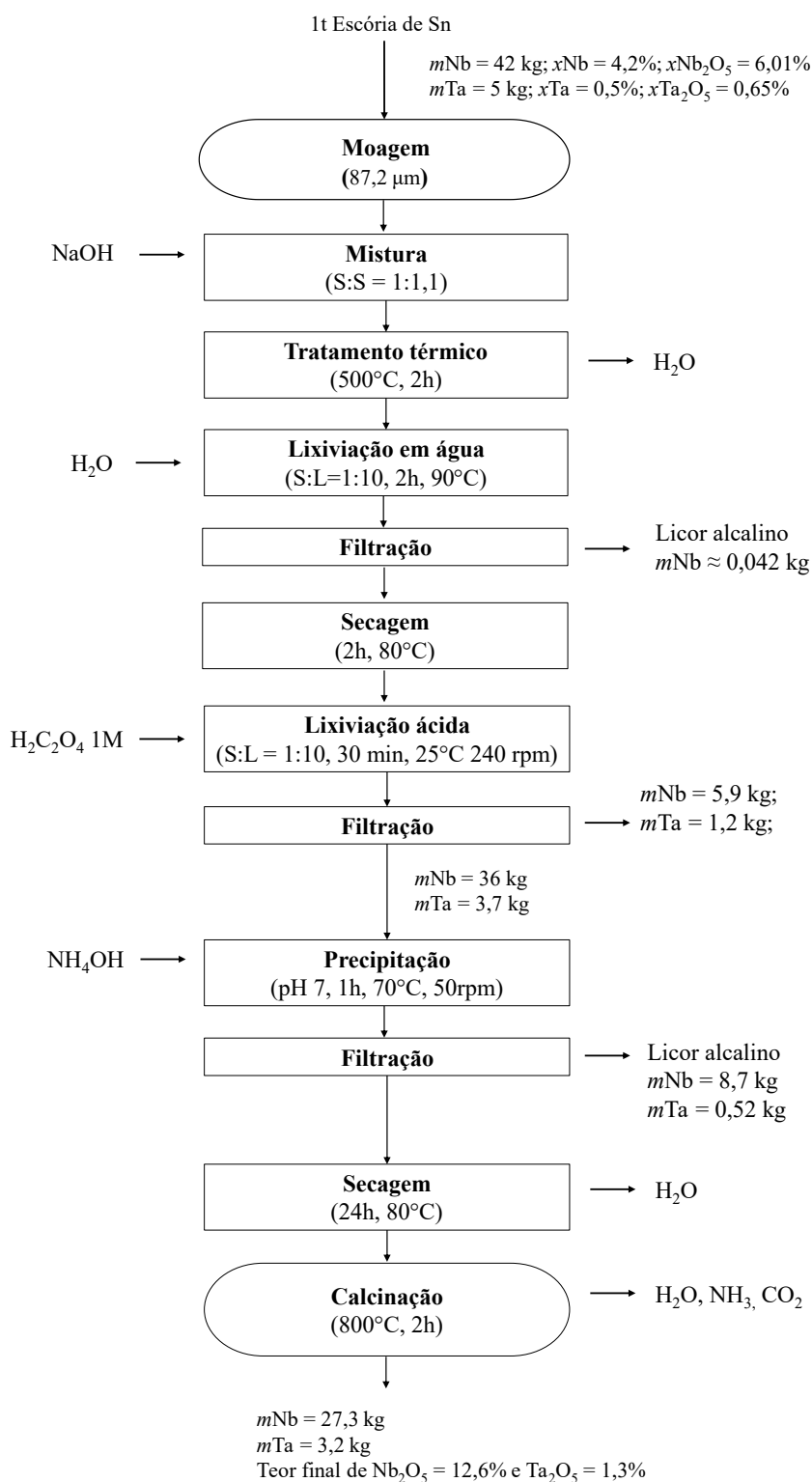


Figura 54 – Fluxograma do processo desenvolvido com parâmetros equilibrados para recuperação de Nb e Ta, considerando uma base de cálculo para o processamento de 1t de escória de Sn.

A etapa subsequente a lixiviação é a precipitação em pH 10 a 70 °C com  $\text{NH}_4\text{OH}$  por 1h. Este processo precipita cerca de 75,65% de Nb e 86,09% do Nb e Ta, respectivamente, presentes na solução de lixiviação. Sendo assim, gerando uma massa contendo 27,3 kg de Nb e 3,2 kg de Ta em uma massa total de 260 kg, que deverá ser seca a 100 °C para remoção de umidade e calcinada a 800 °C por 2h para oxidação, remoção da matéria orgânica e água de constituição, perdendo cerca de 30% da massa final. O sólido posterior a calcinação possuirá um teor de 12,6% de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e 1,3% de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  (Figura 54).

A recuperação global de Nb e Ta após a precipitação é de 65% e 64%, respectivamente. Após a lixiviação em  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  a recuperação é de 85% para Nb e 75% para Ta.

Na situação em que o foco seja a obtenção majoritária de Nb, o sistema pode ser descrito pela Figura 55. Onde é possível obter cerca de 41,8 kg de Nb e 4,15 kg de Ta após o processo de lixiviação, e recuperar cerca de 31,6 kg de Nb e 3,6 kg de Ta da massa de escória introduzida no início do processamento.

A recuperação global de Nb e Ta após a precipitação é de cerca de 75,2% e 72%, respectivamente. Após a lixiviação a recuperação é de 98% para Nb e 77% para Ta.

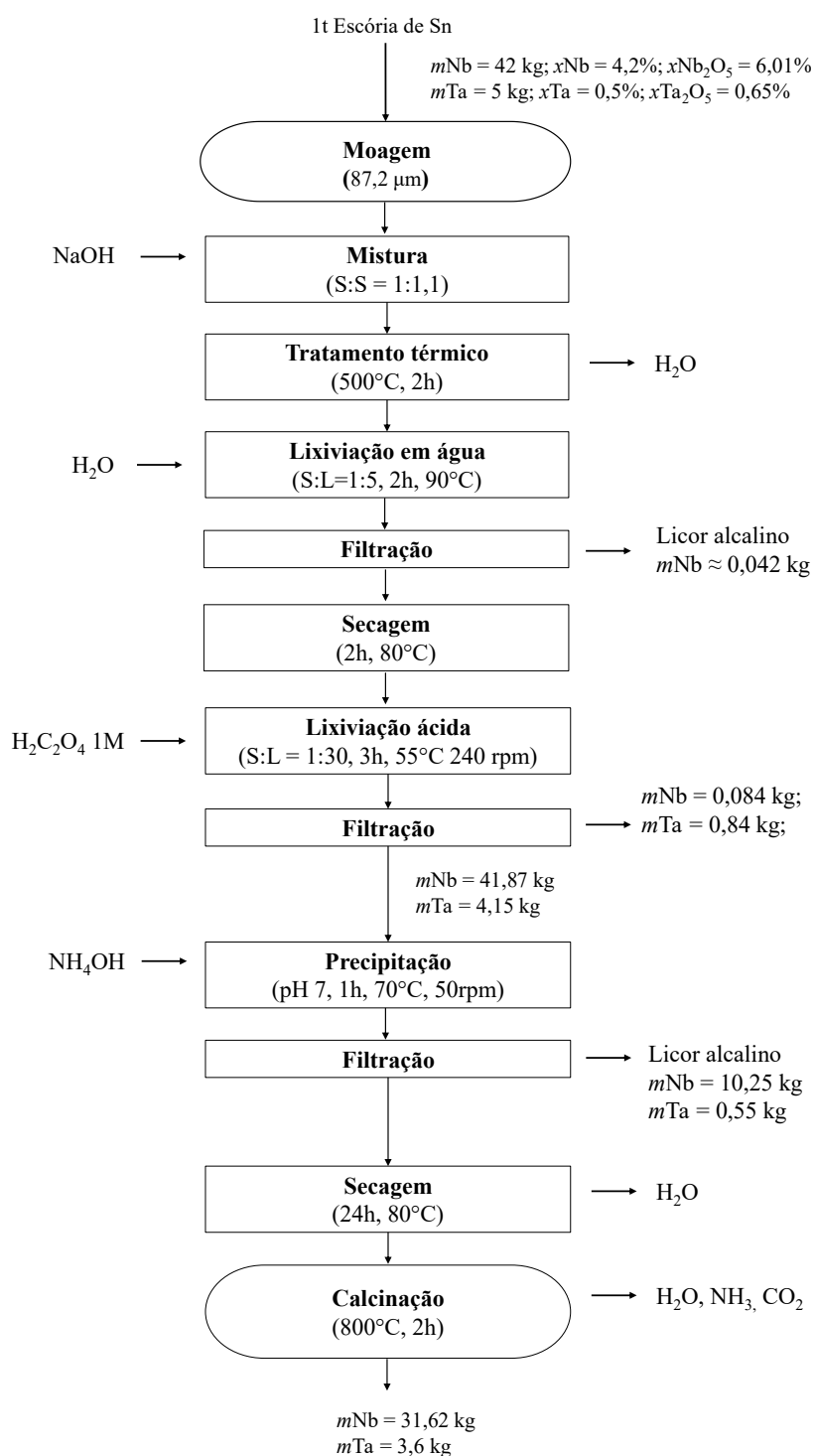


Figura 55 - Fluxograma do processo desenvolvido para recuperação majoritária de Nb, considerando uma base de cálculo para o processamento de 1t de escória de Sn

A diferença entre este processo e o descrito anteriormente, está relacionada principalmente ao aumento da relação S:L de lixiviação em água e em ácido oxálico, incrementando o percentual de lixiviação de Nb em 12 pontos percentuais.

## 6. CONCLUSÃO

- A matriz da escória da Sn é formada de  $\text{CaOSiO}_2$  (51,34%) e  $\text{ZrO}_2$  (10,40%), à zircônia estão associados os óxidos de Nb e Ta ( $\text{Nb}_2\text{O}_5 = 6,01\%$ ;  $\text{Ta}_2\text{O}_5 = 0,65\%$ ). O material bruto apresenta granulometria  $d_{90} = 0,69$  mm.

- A rota hidrometalúrgica proposta neste trabalho é livre da utilização fluoretos e ácidos minerais. Consiste em três etapas: A primeira é um tratamento térmico-alcálico, seguido de solubilização em água. Uma segunda etapa, em que o sólido da primeira etapa é lixiviado em  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ . Por fim, o licor da lixiviação é precipitado com  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

- O tratamento térmico-alcálico com  $\text{NaOH}$  é determinante para o aumento da lixiviação de Nb e Ta em  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ . A melhor condição para aplicação do mesmo foi estabelecida como: tratamento-térmico alcálico S:S 1:1,1 em forno mufla, a  $500$  °C por 2h, seguido de lixiviação em água S:L 1:10,  $90$  °C a 80 rpm por 2 h.

- Os parâmetros propostos para lixiviação em  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  consistem em uma relação S:L de 1:10, por 30 min a 240 rpm ( $\text{Re} = 8.751$ ), granulometria de  $87\mu\text{m}$ , concentração de ácido de 1 M em reator encamisado a  $25$  °C. Nestas condições foi possível lixiviar 86% de Nb e 75% de Ta com uma perda de massa de 41,5%.

- A precipitação de Nb e Ta da solução de  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  com  $\text{NH}_4\text{OH}$  teve como melhor condição o pH 10 a  $70$  °C por 1h. A temperatura e o pH da solução tiveram influência no percentual de precipitação de Nb e Ta e de outros metais. Os maiores valores de precipitação estão relacionados a valores de pH mais alcalinos, maiores que 7. Sendo em pH 10 precipitado 75,6% de Nb e 86,1% de Ta presentes em solução. O concentrado final possui 12,58% de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e 1,27% de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ .



**REFERÊNCIAS**

1. ABNT – Associação brasileira de Normas Técnicas. **ABNT NBR 10004: Resíduos Sólidos – Classificação**. Rio de Janeiro, 2004
2. ABREUA, Renato M; JÚNIOR, B De A; AZEVEDO, Pedro F; MANSOUR, Rafael C; MACHADO, William R; P DA SILVA, Marcelo H. Análise em microscopia eletrônica de varredura (MEV) de resíduo de tiro. **Revista Militar de Ciência e Tecnologia**, vol. 34, no. 3, p. 10–12, 2017.
3. AGRAWAL, Munmun; SINGH, Randhir; RANITOVIC, Milisav; KAMBEROVIC, Zeljko; EKBERG, Christian; SINGH, Kamalesh K. Global market trends of tantalum and recycling methods from Waste Tantalum Capacitors: A review. **Sustainable Materials and Technologies**, vol. 29, 1 Sep. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2021.e00323>.
4. AGULYANSKY, Anatoly. Introduction. **Chemistry of Tantalum and Niobium Fluoride Compounds**. 1st ed: Elsevier, 2004. p. 1–10.
5. ALLAIN, E.; KANARI, N.; DIOT, F.; YVON, J. Development of a process for the concentration of the strategic tantalum and niobium oxides from tin slags. **Minerals Engineering**, vol. 134, p. 97–103, 1 Apr. 2019. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2019.01.029>.
6. ALSALKA, Yamen; HAKKI, Amer; FLEISCH, Manuel; BAHNEMANN, Detlef W. Understanding the degradation pathways of oxalic acid in different photocatalytic systems: Towards simultaneous photocatalytic hydrogen evolution. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, vol. 366, p. 81–90, 1 Nov. 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2018.04.008>.
7. ARSLAN, Volkan. A study on the dissolution kinetics of iron oxide leaching from clays by oxalic acid. **Physicochemical Problems of Mineral Processing**, vol. 57, no. 3, p. 97–111, 2021. <https://doi.org/10.37190/ppmp/135749>.
8. BABA, A A; ADEKOLA, F A; DELE-IGE, O I; BALE, R B. Investigation of Dissolution Kinetics of A Nigerian Tantalite Ore in Nitric Acid. **Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering**, vol. 7, no. 1, p. 83–95, 2007.
9. BAFGHI, M. Sh; EMAMI, A. H.; ZAKERI, A. Effect of specific surface area of a mechanically activated chalcopyrite on its rate of leaching in sulfuric acid-ferrous sulfate media. **Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science**, vol. 44, no. 5, p. 1166–1172, Oct. 2013. <https://doi.org/10.1007/s11663-013-9890-0>.
10. BAYOT, D.; DEVILLERS, M. Peroxo complexes of niobium(V) and tantalum(V). **Coordination Chemistry Reviews**, vol. 250, no. 19–20, p. 2610–2626, Oct. 2006. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2006.04.011>.
11. BELFQUEH, Sahar; SERON, Alain; CHAPRON, Simon; ARRACHART, Guilhem; MENAD, Nourredine. Evaluating organic acids as alternative leaching reagents for

- rare earth elements recovery from NdFeB magnets. **Journal of Rare Earths**, Maio 2022. <https://doi.org/10.1016/j.jre.2022.04.027>.
12. BHATT, Vasishta. Basic Coordination Chemistry. **Essentials of Coordination Chemistry**: Elsevier, 2016. p. 1–35. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-803895-6.00001-x>.
  13. BIAN, Zhen zhong; FENG, Ya li; LI, Hao ran. Extraction of valuable metals from Ti-bearing blast furnace slag using ammonium sulfate pressurized pyrolysis–acid leaching processes. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)**, vol. 30, no. 10, p. 2836–2847, 1 Oct. 2020. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(20\)65425-5](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(20)65425-5).
  14. BINNINGEN, Fritz Kern; ARLESHEIM, WaldemarSchornstein. **Process for separating nobumand tantalum from each other**. USA: 1961.
  15. BOWLES, John F.W. Oxides. **Encyclopedia of Geology**: Elsevier, 2021. p. 428–441. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-102908-4.00185-5>.
  16. BRASIL. Lei Federal nº 12.305 de agosto de 2010. **Política Nacional dos Resíduos Sólidos**, 2010. Disponível em: [https://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/\\_ato2007-2010/2010/lei/112305.htm](https://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/lei/112305.htm)
  17. BRASIL. **Plano Nacional de Resíduos Sólidos**. 2022. Disponível em: [https://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/\\_ato2007-2010/2010/lei/112305.htm](https://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/lei/112305.htm)
  18. BRNICEVIC, Nevenka; DJORDJEVIC, Cirila. Coordination complexes of niobium and tantalum. VI. Seven-coordinated oxalatonioabates(V) and -tantalates(V). **Inorg. Chem.**, vol. 7, no. 9, 1968. .
  19. BROCCHI, Eduardo A.; MOURA, Francisco J. Chlorination methods applied to recover refractory metals from tin slags. **Minerals Engineering**, vol. 21, no. 2, p. 150–156, Jan. 2008. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2007.08.011>.
  20. CHEN, Wei Sheng; HO, Hsing Jung; LIN, Kuan Yan. Hydrometallurgical process for tantalum recovery from epoxy-coated solid electrolyte tantalum capacitors. **Materials**, vol. 12, no. 8, 2019. <https://doi.org/10.3390/ma12081220>.
  21. CHEN, Y. H.; TSAI, T. H.; YEN, S. C. Acetic acid and phosphoric acid adding to improve tantalum chemical mechanical polishing in hydrogen peroxide-based slurry. **Microelectronic Engineering**, vol. 87, no. 2, p. 174–179, Feb. 2010. <https://doi.org/10.1016/j.mee.2009.07.009>.
  22. CHOI, Jong Won; CHO, Chul Woong; YUN, Yeoung Sang. Organic acid-based linear free energy relationship models for green leaching of strategic metals from spent lithium-ion batteries and improvement of leaching performance. **Journal of Hazardous Materials**, vol. 423, 5 Feb. 2022. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.127214>.
  23. CORBIN, David Richard; GRIFFIN, Thomas Paul; HUTCHENSON, Keith W.; LI, Sheng; SHIFLETT, Mark Brandon; TORARDI, Carmine; ZAHER, Joseph J. **Processes for producing titanium dioxide**. EUA: 2012.

24. COSTI, Hilton Tulio. **Petrologia de granitos alcalinos com alto flúor mineralizados em metais raros: o exemplo do albita-granito da mina de pitinga, Amazonas, Brasil**. 2000. Tese – Universidade Federal do Pará, Belém, 2000.
25. DAVIDSON, C F; CRANE, S R. Hydrofluoric and sulphuric acid leaching of tantalite. *In*: DOBBY, G.S.; RAO, S. R. (eds.). **Processing of Complex Ores**. 1st ed: Elsevier, 1989. vol. 1.
26. DEBLONDE, Gauthier J.P.; BENGIO, David; BELTRAMI, Denis; BÉLAIR, Sarah; COTE, Gérard; CHAGNES, Alexandre. Niobium and tantalum processing in oxalic-nitric media: Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·nH<sub>2</sub>O and Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·nH<sub>2</sub>O precipitation with oxalates and nitrates recycling. **Separation and Purification Technology**, vol. 226, p. 209–217, 1 Nov. 2019. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.05.087>.
27. DEBLONDE, Gauthier J.P.; WEIGEL, Valérie; BELLIER, Quentin; HOUDARD, Romaric; DELVALLÉE, Florent; BÉLAIR, Sarah; BELTRAMI, Denis. Selective recovery of niobium and tantalum from low-grade concentrates using a simple and fluoride-free process. **Separation and Purification Technology**, vol. 162, p. 180–187, 13 Apr. 2016. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.02.025>.
28. DNPM. **Anuário mineral brasileiro 2022**. Brasília: 2022. Disponível em: <https://www.gov.br/anm/pt-br/centrais-de-conteudo/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-mineral/anuario-mineral/anuario-mineral-brasileiro/PreviaAMB2022.pdf>. Accessed on: 15 Jul. 2022.
29. DNPM. **Economia mineral do Brasil**. 2009. Disponível em: <http://www.dnpm.gov.br>.
30. DUBRAJA, Lidija Androš; MATKOVIĆ-ČALOGOVIĆ, Dubravka; PLANINIĆ, Pavica. Crystal disassembly and reassembly of heterometallic NiII-TaV oxalate compounds. **CrystEngComm**, vol. 17, no. 9, p. 2021–2029, 7 Mar. 2015. <https://doi.org/10.1039/c4ce02516d>.
31. EL-HUSSAINI, Omneya M; MAHDY, Mohamed A. Sulfuric acid leaching of Kab Amiri niobium-tantalum bearing minerals, Central Eastern Desert, Egypt. **Hydrometallurgy**, vol. 64, p. 2019–2029, 2002. Available at: [www.elsevier.com/locate/hydromet](http://www.elsevier.com/locate/hydromet).
32. EUROPEAN COMMISSION. **Critical Raw Materials Resilience: Charting a Path towards greater Security and Sustainability**. Bruxelas: 2020. Disponível em: <http://info.worldbank.org/governance/wgi/>.
33. EUROPEAN COMMISSION. **Critical Raw Materials Resilience: Charting a Path towards greater Security and Sustainability**. Bruxelas: 2023. Disponível em: [https://ec.europa.eu/commission/presscorner/detail/en/ip\\_23\\_1661](https://ec.europa.eu/commission/presscorner/detail/en/ip_23_1661)
34. FILELLA, Montserrat; MAIO, Peter M. The aqueous solution thermodynamics of niobium under conditions of environmental and biological interest. **Applied Geochemistry**, vol. 122, 1 Nov. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2020.104729>.

35. FROST, R. L. Raman spectroscopy of natural oxalates. **Analytica Chimica Acta**, vol. 517, no. 1–2, p. 207–214, 26 Jul. 2004. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2004.04.036>.
36. GADSEN, J.A. **The infrared spectra of minerals and related inorganic compounds**. London (Butterworths): Cambridge University Press, 2018. vol. 1.
37. GARCIA, Márcia Aparecida. **Caracterização radioquímica e impacto radiológico ambiental no processamento de cassiterita para produção de Sn e chumbo metálicos**. 2009. Dissertação – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.
38. GARCÍA-FERNÁNDEZ, A. J.; ESPÍN, S.; GÓMEZ-RAMÍREZ, P.; MARTÍNEZ-LÓPEZ, E. Oxalates. **Encyclopedia of Toxicology: Third Edition**: Elsevier, 2014. p. 730–734. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-386454-3.00526-1>.
39. GHAMBI, Steven; SANCHEZ-SEGADO, Sergio; CHIPAKWE, Vitalis; JHA, Animesh. An investigation on hydrofluoric (HF) acid-free extraction for niobium oxide (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) and tantalum oxide (Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) from columbite/tantalite concentrates using alkali reductive roasting. **Minerals Engineering**, vol. 173, 1 Nov. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2021.107183>.
40. GIBSON, C. E.; KELEBEK, S.; AGHAMIRIAN, M. Niobium oxide mineral flotation: A review of relevant literature and the current state of industrial operations. **International Journal of Mineral Processing**, vol. 137, p. 82–97, 10 Apr. 2015. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2015.02.005>.
41. GUPTA, C. K. **Chemical metallurgy: principles and practice**: Wiley-VCH, 2003.
42. HAMPSHIRE, William B. Tin and Tin Alloys. *In*: MEYERS, Robert A (ed.). **Encyclopedia of Physical Science and Technology**. 3rd ed: Elsevier, 2003. p. 803–815.
43. HANAI, Kazuyo. Conflict minerals regulation and mechanism changes in the DR Congo. **Resources Policy**, vol. 74, 1 Dec. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.resourpol.2021.102394>.
44. HUBERT-PFALZGRAF, Liliane G. Niobium & Tantalum: Inorganic & Coordination Chemistry. **Encyclopedia of Inorganic Chemistry**: John Wiley & Sons, Ltd, 2006. <https://doi.org/10.1002/0470862106.ia153>.
45. IZARD, Catherine F.; MÜLLER, Daniel B. Tracking the devil’s metal: Historical global and contemporary U.S. tin cycles. **Resources, Conservation and Recycling**, vol. 54, no. 12, p. 1436–1441, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2010.06.008>.
46. JEHNG, Jih-Mirn; WACHS, Israel E. Niobium Oxide Solution Chemistry. **Journal of Raman Spectroscopy**, vol. 22, p. 83–89, 1991.
47. JIN, Fei. Sustainable utilization of slags. **Low Carbon Stabilization and Solidification of Hazardous Wastes**: Elsevier, 2021. p. 321–341. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-824004-5.00016-5>.

48. KABANGU MPINGA, John. **Extraction and separation of tantalum and niobium from mozambican tantalite by solvent extraction in the ammonium bifluoride-octanol system**. 2012. Dissertação – University of Pretória, Pretória, 2012.
49. KARS-JORDAN, Filipp; HILTUNEN, Petri. **Agitation Handbook**. 1st ed: KTH Industrial Engineering and Management, 2007. vol. 1.
50. KAWAMURA, Y; RAO, M. **Chemical and Technical Assessment (CTA) - Calcium Silicate 80th JECFA**. 2015.
51. KLOPROGGE, J Theo; FROST, Ray L. Raman microscopic study at 300 and 77 K of some pegmatite minerals from the Iveland-Evje area, Aust-Agder, Southern Norway. **Spectrochimica Acta Part A**. vol. 56, p. 501–513, 2000.
52. KONECNY, Ct. Studies on Complex Formation by Solvent Extraction Method. **Czechoslovak Academy of Sciences**, vol. 228, no. 2, p. 251, 1965.
53. KRISHNAMURTY, Kotra V; HARRIS, Gordon M. The chemistry of the metal oxalato complexes. **Chemical Reviews**, vol. 61, p. 213–246, 1961.  
<https://doi.org/doi.org/10.1021/cr60211a001>.
54. KUSRINI, Eny; BAHARI, Zakaria Jaka; USMAN, Anwar; RAHMAN, Arif; PRASETYANTO, Eko Adi. Recovery of lanthanides from indonesian low grade bauxite using oxalic acid. 929 MSF., 2018. **Materials Science Forum**: Trans Tech Publications Ltd, 2018. vol. 929 MSF, p. 171–176.  
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.929.171>.
55. KWON, Sun Yong; KIM, Wan Yi; HUDON, Pierre; JUNG, In Ho. Thermodynamic modeling of the CaO-SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> system coupled with key phase diagram experiments. **Journal of the European Ceramic Society**, vol. 37, no. 3, p. 1095–1104, 1 Mar. 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.10.011>.
56. LE, Minh Nhan; LEE, Man Seung. Leaching of Rare Metals from Spent Petroleum Catalysts by Organic Acid Solution. **Journal of the Korean Institute of Resources Recycling**, vol. 28, no. 6, p. 36–45, 31 Dec. 2019.  
<https://doi.org/10.7844/kirr.2019.28.6.36>.
57. LENHARO, Sara L R; MOURA, Márcia A; BOTELHO, Nilson F. Petrogenetic and mineralization processes in Paleo-to Mesoproterozoic rapakivi granites: examples from Pitinga and Goiás, Brazil. **Precambrian Research**, vol. 119, p. 277–299, 2002. Available at: [www.elsevier.com/locate/precamres](http://www.elsevier.com/locate/precamres).
58. LI, Shenyong; QIN, Shenjun; KANG, Lianwei; LIU, Jianjun; WANG, Jing; LI, Yanheng. An efficient approach for lithium and aluminum recovery from coal fly ash by pre-desilication and intensified acid leaching processes. **Metals**, vol. 7, no. 7, 14 Jul. 2017. <https://doi.org/10.3390/met7070272>.
59. LI, Wang; YAN, Xudong; NIU, Zepeng; ZHU, Xiaobo. Selective recovery of vanadium from red mud by leaching with using oxalic acid and sodium sulfite. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, vol. 9, no. 4, 1 Aug. 2021.  
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105669>.

60. LI, Yao; ZHU, Nengwu; WEI, Xiaorong; CUI, Jiaying; WU, Pingxiao; LI, Ping; WU, Jinhua; LIN, Yimin. Leaching of indium from waste LCD screens by oxalic acid in temperature-controlled aciduric stirred reactor. **Process Safety and Environmental Protection**, vol. 133, p. 137–148, 1 Jan. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2019.10.026>.
61. LIN, Bi Zhou; LIU, Pei De. Hydrothermal synthesis and characterization of an asymmetric binuclear Molybdenum complex with oxalate ligand,  $\text{NH}_4(\text{enH}_2)\text{O}_5[\text{Co}(\text{en})_3][\text{Mo}_2\text{O}_7(\text{C}_2\text{O}_4)] \cdot \text{H}_2\text{O}$ . **Journal of Molecular Structure**, vol. 654, no. 1–3, p. 55–60, 25 Jun. 2003. [https://doi.org/10.1016/S0022-2860\(03\)00172-8](https://doi.org/10.1016/S0022-2860(03)00172-8).
62. LIN, Qing; ZHANG, Guoquan; WANG, Kun; LUO, Dongmei; TANG, Siyang; YUE, Hairong. Two-stage cyclic ammonium sulfate roasting and leaching of extracting vanadium and titanium from vanadium slag. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, vol. 47, p. 39–47, 1 Jul. 2022. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2021.05.035>.
63. LIU, Qingsheng; TU, Tao; GUO, Hao; CHENG, Huajin; WANG, Xuezhong. High-efficiency simultaneous extraction of rare earth elements and iron from NdFeB waste by oxalic acid leaching. **Journal of Rare Earths**, vol. 39, no. 3, p. 323–330, 1 Mar. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jre.2020.04.020>.
64. LÓPEZ, Félix Antonio; GARCÍA-DÍAZ, Irene; LARGO, Olga Rodríguez; POLONIO, Francisco García; LLORENS, Teresa. Recovery and purification of tin from tailings from the Penouta Sn-Ta-Nb deposit. **Minerals**, vol. 8, no. 1, 1 Jan. 2018. <https://doi.org/10.3390/min8010020>.
65. MAGDALENA, Ricardo; VALERO, Alicia; CALVO, Guiomar; ALGUACIL, Francisco J.; LÓPEZ, Félix Antonio. Simulation to recover niobium and tantalum from the tin slags of the old penouta mine: A case study. **Minerals**, vol. 11, no. 10, 1 Oct. 2021. <https://doi.org/10.3390/min11101123>.
66. MAKANYIRE, Terence; JHA, Animesh; SUTCLIFFE, Stephen. Kinetics of hydrochloric acid leaching of niobium from  $\text{TiO}_2$  residues. **International Journal of Mineral Processing**, vol. 157, p. 1–6, 10 Dec. 2016. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2016.09.001>.
67. MCCAFFREY, Dalton M.; NASSAR, Nedat T.; JOWITT, Simon M.; PADILLA, Abraham J.; BIRD, Laurence R. Embedded critical material flow: The case of niobium, the United States, and China. **Resources, Conservation and Recycling**, vol. 188, 1 Jan. 2023. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2022.106698>.
68. MCTI. **Portaria MCTI nº 6.022, de 21 de junho de 2022**. Brasília: 24 Jun. 2022. Disponível em: <https://www.in.gov.br/en/web/dou/-/portaria-mcti-n-6.022-de-21-de-junho-de-2022-410029712>.
69. MELLO, Rafael Giuga Borba. **Desenvolvimento de rota tecnológica para recuperação do Sn contido no resíduo de Fe-Si-Sn gerado durante o processamento da cassiterita**. 2022. Dissertação – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2022.

70. MIRHADI, B.; MEHDIKHANI, B. Crystallization behavior and microstructure of (CaO•ZrO<sub>2</sub>•SiO<sub>2</sub>)-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> based glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, vol. 357, no. 22–23, p. 3711–3716, 15 Nov. 2011. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2011.07.040>.
71. MIRJI, K V; SAIBABA, N. Technological Challenges in Extractive Metallurgy and Refining of Nb, Ta and Preparation of their Compounds & Alloys. **Materials Today**, vol. 3, p. 3151–3161, 2016. .
72. MOHANTY, C.; BEHERA, S. S.; MARANDI, B.; TRIPATHY, S. K.; PARHI, P. K.; SANJAY, K. Citric acid mediated leaching kinetics study and comprehensive investigation on extraction of vanadium (V) from the spent catalyst. **Separation and Purification Technology**, vol. 276, 1 Dec. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.119377>.
73. MUTHUKUMARAN, Shobha; SUBRAMANIAM, Chinnu; BASKARAN, Kanagaratnam. Reduction of sodium strengths in wastewater streams from food and beverage industries. *In*: SHU, Li.; JEGATHEESAN, Veeriah.; PANDEY, Ashok.; VIRKUTYTE, Jurate; UTOMO, Handojo Djati (eds.). **Solutions to environmental challenges : through innovations in research**. Nova Delhi: Asiatech Publishers, 2013. vol. 1, p. 271–291.
74. MUYDER, J. van; ZOUBOV N.; POURBAIX, Marcel. Niobium. **Atlas of Electrochemical Equilibria in-Aqueous Solutions**. 2nd ed: National Association of Corrosion Engineers, 1974. p. 246–250.
75. MUYLDER, J van; POURBAIX, Marcel. Tantalum. **Atlas of Electrochemical Equilibria in -Aqueous Solutions**. 2nd ed: National Association of Corrosion Engineers, 1974. vol. 1, p. 251–255.
76. NÄFE, Helfried; AMIN, Ruhul; ALDINGER, Fritz. Thermodynamic characterization of the eutectic phase mixture NaNbO<sub>3</sub>/Na<sub>3</sub>NbO<sub>4</sub>. I: Literature survey. **Journal of the American Ceramic Society**, vol. 90, no. 10, p. 3224–3226, Oct. 2007. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2007.01859.x>.
77. NARA, Masayuki; MORII, Hisayuki; TANOKURA, Masaru. Coordination to divalent cations by calcium-binding proteins studied by FTIR spectroscopy. **Biochimica et Biophysica Acta - Biomembranes**, vol. 1828, no. 10, p. 2319–2327, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.bbamem.2012.11.025>.
78. NASSAR, Nedal T. Shifts and trends in the global anthropogenic stocks and flows of tantalum. **Resources, Conservation and Recycling**, vol. 125, p. 233–250, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2017.06.002>.
79. NGUYEN, Thi Hong; LEE, Man Seung. A Review on the Separation of Niobium and Tantalum by Solvent Extraction. **Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review**, vol. 40, no. 4, p. 265–277, 4 Jul. 2019. <https://doi.org/10.1080/08827508.2018.1526794>.
80. NICO, C.; MONTEIRO, T.; GRAÇA, M. P.F. Niobium oxides and niobates physical properties: Review and prospects. **Progress in Materials Science**, vol. 80, p. 1–37, 1 Jul. 2016. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2016.02.001>.

81. NIE, Wenlin; WEN, Shuming; LIU, Dan; ZHANG, Qian; LIU, Junbo; FENG, Qicheng. Leaching behaviors of impurities in titanium-bearing electric furnace slag in sulfuric acid. **Processes**, vol. 8, no. 1, 1 Jan. 2020. <https://doi.org/10.3390/pr8010056>.
82. NZEH, Nnaemeka S.; POPOOLA, A. P.I.; ADELEKE, A. A.; ADEOSUN, S. O. Factors and challenges in the recovery of niobium and tantalum from mineral deposits, recommendations for future development – A review. **Materials Today: Proceedings**, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.06.034>.
83. ODO; OKAFOR, W C; EKPE; NWOGBU. Extraction of Niobium from Tin Slag. **International Journal of Scientific and Research Publications**, vol. 4, no. 11, 2014.
84. OLIVEIRA, Juliana Mendes. **Estudo de rota hidrometalúrgica para extração de nióbio e tântalo contidos na escória de Sn**. 2022. Dissertação – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2022.
85. PASUPULETY, Nagaraju; AL-ZAHRANI, Abdurahim A.; DAOUS, Muhammad A.; DRISS, Hafedh; ALHUMADE, Hesham. Highly efficient tantalum-zirconium oxide catalysts for biodiesel production from higher water and FFA containing soybean oil or yellowgrease feedstocks. **Fuel**, vol. 324, 15 Sep. 2022. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.124513>.
86. PEREIRA, Antônio Telhado; OLIVEIRA, Kensley Alves; MONTEIRO, Robson de Souza. **Process for production of ammonium niobium oxalate and use of the same**. , 2006. Depositante: Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração. Depósito: 15 set. 2005
87. PERMANA, Sulaksana; ABDUL MAJID, Rafdi; WAHYUADI SOEDARSONO, Johny. Hydrochloric Acid Leaching Approaches for Tantalum and Niobium Pentoxides Enrichment in 1st Tin Slag from Bangka Island. 924., 13 Oct. 2020. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering** [...]: IOP Publishing Ltd, 13 Oct. 2020. vol. 924, . <https://doi.org/10.1088/1757-899X/924/1/012025>.
88. PURCELL, W.; POTGIETER, H.; NETE, M.; MNCULWANE, H. Possible methodology for niobium, tantalum and scandium separation in ferrocolumbite. **Minerals Engineering**, vol. 119, p. 57–66, 1 Apr. 2018. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.01.031>.
89. QI, Dezhi. Chemical Separation Method. **Hydrometallurgy of Rare Earths**: Elsevier, 2018. p. 671–741. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-813920-2.00007-6>.
90. QINGWEI, Guo; WANLI, Cao. **Technology of preparing fluorine less niobium oxide by oxalic acid system extraction method**. Depositante: Guo Qingwei Cao Wanli. Depósito: 18 jul 2006.
91. QU, Yang; LI, Hui; TIAN, Wenjie; WANG, Xiaoqing; WANG, Xuemeng; JIA, Xiaohui; SHI, Ben; SONG, Gendi; TANG, Yuan. Leaching of valuable metals from red mud via batch and continuous processes by using fungi. **Minerals Engineering**, vol. 81, p. 1–4, 31 Jul. 2015. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2015.07.022>.
92. REZAEI, Homa; ZIAEDIN SHAFAEI, Sied; ABDOLLAHI, Hadi; SHAHIDI, Alireza; GHASSA, Sina. A sustainable method for germanium, vanadium and lithium



- extraction from coal fly ash: Sodium salts roasting and organic acids leaching. **Fuel**, vol. 312, 15 Mar. 2022. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.122844>.
93. RIRI, Mohammed; BENJJAR, Abdelkhalek; ELJADDI, Tarik; CHERIF, Abdelmjid; RIRI, M; BENAJJAR, A; ELJADDI, T; SEFIANI, N; TOUAJ, K; CHERIF, A; HLAÏBI, M. Characterization of two dinuclear complexes of the gadolinium ion by IR and Raman. **J. Mater. Environ. Sci.**, vol. 4, no. 6, p. 961–966, 2013.
94. RODRIGUES, Antônio Fernando da Silva. **Balanço Mineral Brasileiro**. 2001.
95. RODRIGUEZ, Mario H.; ROSALES, Gustavo D.; PINNA, Eliana G.; SUAREZ, Daniela S. Extraction of niobium and tantalum from ferrocolumbite by hydrofluoric acid pressure leaching. **Hydrometallurgy**, vol. 156, p. 17–20, 1 Jul. 2015. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2015.05.006>.
96. RODRIGUEZ, Mario; RIVAROLA, Juan; RUIZ, María Del C. The effects of carboxylic acid addition on hydrofluoric acid autoclave leaching of a ferrocolumbite. **Hydrometallurgy**, vol. 74, no. 1–2, p. 39–46, Aug. 2004. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2003.12.007>.
97. RODRÍGUEZ, Olga; ALGUACIL, Francisco J.; BAQUERO, Esther Escudero; GARCÍA-DÍAZ, Irene; FERNÁNDEZ, Paloma; SOTILLO, Belén; LÓPEZ, Félix A. Recovery of niobium and tantalum by solvent extraction from Sn-Ta-Nb mining tailings. **RSC Advances**, vol. 10, no. 36, p. 21406–21412, 5 Jun. 2020. <https://doi.org/10.1039/d0ra03331f>.
98. ROUQUETTE, Léa M.J.; PETRANIKOVA, Martina; VIECELI, Nathália. Complete and selective recovery of lithium from EV lithium-ion batteries: Modeling and optimization using oxalic acid as a leaching agent. **Separation and Purification Technology**, vol. 320, p. 124143, Sep. 2023. DOI 10.1016/j.seppur.2023.124143.
99. S. AYANDA, Olushola; A. ADEKOLA, Folahan. Leaching of a Nigerian Columbite in Hydrochloric Acid: Dissolution Kinetics. **International Journal of Metallurgical Engineering**, vol. 1, no. 3, p. 35–39, 31 Aug. 2012. <https://doi.org/10.5923/j.ijmee.20120103.01>.
100. SANCHEZ-SEGADO, Sergio; RUZAIDI, Ahmad Fahmi; ZHANG, Yuan; JHA, Animesh. Characterization of physico-chemical changes during the alkali roasting of niobium and tantalum oxides. **Drying, Roasting, and Calcining of Minerals**. 1st ed: Springer, 2015. p. 51–58. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-48245-3\\_7](https://doi.org/10.1007/978-3-319-48245-3_7).
101. SHI, Qin hao; QI, Ruijuan; FENG, Xiaochen; WANG, Jing; LI, Yong; YAO, Zhenpeng; WANG, Xuan; LI, Qianqian; LU, Xionggang; ZHANG, Jiu jun; ZHAO, Yufeng. Niobium-doped layered cathode material for high-power and low-temperature sodium-ion batteries. **Nature Communications**, vol. 13, no. 1, Dec. 2022. <https://doi.org/10.1038/s41467-022-30942-z>.
102. SHIKIKA, A.; SETHURAJAN, M.; MUVUNDJA, F.; MUGUMAODERHA, M. C.; GAYDARDZHIEV, St. A review on extractive metallurgy of tantalum and niobium. **Hydrometallurgy**, vol. 198, no. Maio, p. 105496, 2020. [10.1016/j.hydromet.2020.105496](https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2020.105496).

103. 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**, vol. 11, no. 12, 1 Dec. 2021. <https://doi.org/10.3390/min11121392>.
104. SHMAKOVA, Alexandra A.; GLEBOV, Eugeny M.; KOROLEV, Valeri V.; STASS, Dmitri V.; BENASSI, Enrico; ABRAMOV, Pavel A.; SOKOLOV, Maxim N. Photochromism in oxalatonioabates. **Dalton Transactions**, vol. 47, no. 7, p. 2247–2255, 2018. <https://doi.org/10.1039/c7dt04077f>.
105. SIKANDER, Asma; KELLY, Steven; KUCHTA, Kerstin; SIEVERS, Anika; WILLNER, Thomas; HURSTHOUSE, Andrew S. Chemical and Microbial Leaching of Valuable Metals from PCBs and Tantalum Capacitors of Spent Mobile Phones. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, vol. 19, no. 16, p. 10006, 13 Aug. 2022. <https://doi.org/10.3390/ijerph191610006>.
106. SLJNANDA BAI, K. Raman spectra of some carboxylic acids. **Proceedings of the Indian Academy of Sciences - Section A**, 1940. <https://doi.org/10.1007/BF03046550>.
107. SNEEDEN, R P A. Organic Syntheses where Carbon Monoxide is the Unique Source of Carbon. In: WILKINSON, Geoffrey; STONE, F Gordon A.; ABEL, Edward W. (eds.). **Comprehensive Organometallic Chemistry**: Pergamon, 1982. p. 19–100.
108. SOUSA, Raquel Maria Ferreira; APARECIDA, Tatiana; DA SILVA, Rosa; DO, Janaina; ALMEIDA, Couto; GUERRA, Wendell. Educação química. **Tântalo: Breve histórico, propriedades e aplicações**. 2013.
109. SOUZA, José João Lelis Leal; FONTES, Maurício Paulo Ferreira; GILKES, Robert; DA COSTA, Liovando Marciano; DE OLIVEIRA, Teogenes Senna. Geochemical signature of Amazon tropical rainforest soils. **Revista Brasileira de Ciências do Solo**, vol. 42, 2018. <https://doi.org/10.1590/18069657rbcscs20170192>.
110. SU, Fanyun; MENG, Qi; ZHOU, Xiangyang; LIU, Xiaojian; YANG, Juan; TANG, Jingjing; YANG, Wan; CAO, Penghui; LI, Zhenxiao; WANG, Hui; MA, Yayun. One-step leaching mechanism for total elemental recovery from spent lithium-ion batteries utilizing ethylene diamine tetraacetic acid. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, vol. 11, no. 4, p. 110275, Aug. 2023. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.110275>.
111. SU, Kun; MA, Xiaodong; ZHAO, Baojun. Harmless Treatment and Valuable Metals Recovery of Tungsten Leaching Residues: A Thermodynamic and Experimental Study. **JOM**, vol. 73, no. 6, p. 1937–1946, 1 Jun. 2021. <https://doi.org/10.1007/s11837-021-04682-2>.
112. SUN, Linqun; YU, Hongdong; MENG, Fancheng; QI, Tao; WANG, Lina; PENG, Yihe. Recovery of niobium and titanium from ilmenorutile by NaOH roasting-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> leaching process. **Journal of Materials Research and Technology**, vol. 15, p. 2575–2583, 1 Nov. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.09.091>.

113. TIANZHONG, Liu; GE, Su; JING, Li; XIANGMING, Qi; XIAOBEI, Zhan. Numerical Simulation of Flow in Erlenmeyer Shaken Flask. **Computational fluid dynamics**: InTech, 2010. vol. 1, p. 157–172.
114. TIMOFEEV, A.; MIGDISOV, Art A.; WILLIAMS-JONES, A. E. An experimental study of the solubility and speciation of niobium in fluoride-bearing aqueous solutions at elevated temperature. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, vol. 158, p. 103–111, 1 Jun. 2015. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2015.02.015>.
115. TURAN, M. Deniz; SARI, Zeynel Abidin; NIZAMOĞLU, Hasan. Pressure leaching of chalcopyrite with oxalic acid and hydrogen peroxide. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, vol. 118, p. 112–120, 1 Jan. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2020.10.021>.
116. UNGERER, M. J.; VAN DER WESTHUIZEN, D. J.; LACHMANN, G.; KRIEG, H. M. Comparison of extractants for the separation of TaF<sub>5</sub> and NbF<sub>5</sub> in different acidic media. **Hydrometallurgy**, vol. 144–145, p. 195–206, Apr. 2014. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.02.015>.
117. USGS. **Mineral Commodity Summaries**: US. Geological Survey, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.3133/mcs2023>.: Acessado em: 15 abri. 2023.
118. USGS. **Mineral Commodity Summaries**: US. Geological Survey, 202. Available at: <https://doi.org/10.3133/mcs2022>.: Acessado em: 15 Jul. 2022.
119. USGS. **Mineral Commodity Summaries**: US. Geological Survey, 1996-2023. Disponível em: <https://www.usgs.gov/centers/national-minerals-information-center/mineral-commodity-summaries>.: Acessado em: 15 jan. 2023.
120. VARGEL, Christian. Inorganic Bases. **Corrosion of Aluminium**: Elsevier, 2004. vol. 1, p. 385–393.
121. VERMA, Ankit; KORE, Rajkumar; CORBIN, David R.; SHIFLETT, Mark B. Metal Recovery Using Oxalate Chemistry: A Technical Review. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, vol. 58, no. 34, p. 15381–15393, 28 Aug. 2019. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b02598>.
122. WAN, Fu; DU, Lingling; CHEN, Weigen; WANG, Pinyi; WANG, Jianxin; SHI, Haiyang. A novel method to directly analyze dissolved acetic acid in transformer oil without extraction using raman spectroscopy. **Energies**, vol. 10, no. 7, 2017. <https://doi.org/10.3390/en10070967>.
123. WANG, George. Nonferrous metal extraction and nonferrous slags. **The Utilization of Slag in Civil Infrastructure Construction**: Elsevier, 2016. p. 35–61. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-100381-7.00003-3>.
124. WANG, Jia; BAO, Yihui; MA, Rui; LI, Yao; GONG, Lu; ZHANG, Yongtao; NIU, Zhirui; XIN, Baoping. Gallium recovery from aluminum smelting slag via a novel combined process of bioleaching and chemical methods. **Hydrometallurgy**, vol. 177, p. 140–145, 1 Maio 2018. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2018.03.009>.

125. WANG, Quanyu; STREKOPYTOV, Stanislav; ROBERTS, Benjamin W.; WILKIN, Neil. Tin ingots from a probable Bronze Age shipwreck off the coast of Salcombe, Devon: Composition and microstructure. **Journal of Archaeological Science**, vol. 67, p. 80–92, 1 Mar. 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jas.2016.01.018>.
126. WEEKS, Mary Elvira. **Discovery of the elements**. 6th ed: Journal of Chemical Education, 1960.
127. WERNER, T. T.; MUDD, Gavin M.; JOWITT, Simon M. The world's by-product and critical metal resources part III: A global assessment of indium. **Ore Geology Reviews**, vol. 86, p. 939–956, 1 Jun. 2017. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2017.01.015>.
128. WHITWORTH, Anne J.; VAUGHAN, James; SOUTHAM, Gordon; VAN DER ENT, Antony; NKRUMAH, Philip N.; MA, Xiaodong; PARBHAKAR-FOX, Anita. Review on metal extraction technologies suitable for critical metal recovery from mining and processing wastes. **Minerals Engineering**, vol. 182, 31 Maio 2022. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2022.107537>.
129. WRIGHT, P.A. **Extractive metallurgy of tin**: Elsevier, 1982. vol. 2.
130. YANG, Xiuli; HUANG, Wanfu; FANG, Qing; OUYANG, Hui. Pressure leaching of manganotantalite by sulfuric acid using ammonium fluoride as an assistant reagent. **Hydrometallurgy**, vol. 175, p. 348–353, 1 Jan. 2018. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2017.12.020>.
131. 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**, vol. 45, p. 218–222, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2014.04.001>.
132. YENER, K. Aslıhan; KULAKOĞLU, Fikri; YAZGAN, Evren; KONTANI, Ryoichi; HAYAKAWA, Yuichi S.; LEHNER, Joseph W.; DARDENIZ, Gonca; ÖZTÜRK, Güzel; JOHNSON, Michael; KAPTAN, Ergun; HACAR, Abdullah. New tin mines and production sites near Kültepe in Turkey: a third-millennium BC highland production model. **Antiquity**, vol. 89, no. 345, p. 596–612, Jun. 2015. <https://doi.org/10.15184/aqy.2015.30>.
133. ZHANG, Bo; XUE, Xiangxin; YANG, He. A novel process for recovery of scandium, rare earth and niobium from Bayan Obo tailings: NaCl-Ca(OH)<sub>2</sub>-coal roasting and acid leaching. **Minerals Engineering**, vol. 178, 15 Mar. 2022. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2022.107401>.
134. 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 CaSiO<sub>3</sub> in alkali fusion process using NaOH. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, vol. 25, no. 11, p. 3827–3833, 1 Nov. 2015. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(15\)64027-4](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(15)64027-4).
135. ZHOU, Hongming; ZHENG, Shili; ZHANG, Yi. Leaching of a low-grade niobium-tantalum ore by highly concentrated caustic potash solution. **Hydrometallurgy**, vol. 80, no. 1–2, p. 83–89, Nov. 2005. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2005.07.006>.

136. ZHU, Zhaowu; CHENG, Chu Yong. Solvent extraction technology for the separation and purification of niobium and tantalum: A review. **Hydrometallurgy**, vol. 107, no. 1–2, p. 1–12, Apr. 2011. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2010.12.015>.