

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

IARA ALVES ANES

Lixiviação de nióbio contido em resíduo da produção de estanho

São Paulo

2023

IARA ALVES ANES

Lixiviação de nióbio contido em resíduo da produção de estanho

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

Orientador: Prof. Dr. Jorge Luís Coleti

Co-orientadora: Profa. Dra. Denise
Crocce 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, 01 de Junho de 2023

Assinatura do autor: Jara Alves Anes

Assinatura do orientador: [Assinatura]

Catálogo-na-publicação

Anes, Iara Alves

Lixiviação de nióbio contido em resíduo da produção de estanho / I. A. Anes -- versão corr. -- São Paulo, 2023.

110 p.

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

1.Extração de nióbio 2.Resíduo da produção de estanho 3.Escória de estanho 4.Hidrometalurgia 5.Lixiviação ácida I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II.t.

Agradecimentos

À minha família por todo apoio, amor e incentivo. Principalmente aos meus pais Tania e Luiz, que são os responsáveis por quem sou, por acreditarem e incentivarem meus sonhos quando nem eu mesma acredito.

À minha irmã Clara por ser minha primeira aluna e me permitir desenvolver uma das bases de todo o amor que carrego.

Ao meu primo Lucas, por toda companhia, amizade e presença.

Ao meu companheiro de vida Caio Novaes, pela paciência, suporte, incentivo, companheirismo, por ser meu apoio quando precisei e estar presente independentemente da situação.

À todas as perdas que esse período me trouxe, representados aqui pelos meus avós paternos Antônio e Isabel, e minha cachorrinha Maggie. A falta de vocês é imensurável e jamais será preenchida, obrigada por todo o tempo, ensinamentos e amor partilhados.

À minha família e guias espirituais, pela proteção, amparo e equilíbrio energéticos.

À minha família acadêmica adquirida durante o mestrado, Franco, Vilson, Gabriel e Giovanni, pelo compartilhamento não apenas de ciência, mas também pela orientação, discussões, conflitos, risadas, surtos, experiências e por tornarem a jornada mais leve.

Ao Pedro Godoy, pela amizade, almoços, conversas e rotina partilhada.

À Ana Carolina Dalsin, por toda paciência e ensinamentos técnicos.

Aos meus colegas do LAREX por todos os momentos partilhados, especialmente Amilton, Anastássia, Lucas, Barbara, Miguel e Juliana.

Aos Professores Doutores Jorge Coleti, Jorge Tenório e Denise Espinosa, pela orientação, auxílio e oportunidade de desenvolvimento.

À Escola Politécnica da Universidade de São Paulo e ao LAREX, por todo o suporte e infraestrutura para o desenvolvimento do projeto.

À Empresa Brasileira de Pesquisa e Inovação Industrial (EMBRAPII) e Mineração Taboca, pela oportunidade de participar do desenvolvimento deste trabalho.

“Alma, espírito, corpo e mente. Sua jornada diligente faz valer o sacrifício.”

-Forfun

Resumo

A escória gerada na produção de estanho durante o processamento da cassiterita é considerada um resíduo, uma vez que são gerados como produtos comercializáveis estanho e ligas metálicas. É armazenada em pilhas cônicas sob o solo e apresenta diversos elementos em sua composição, como: silício, cálcio, zircônio, ferro, tório, alumínio, estanho, magnésio, manganês, titânio, sódio, urânio, potássio, zinco, ráfnio, bário, ítrio, nióbio e tântalo. As reservas naturais dos metais são finitas, o que motiva sua recuperação por fontes secundárias, como a escória de estanho. A escória estudada neste trabalho é composta por fases predominantes, CaOSiO_2 , SiO_2 e ZrO_2 . Sendo que nióbio, tântalo e os demais metais que compõe a escória estão associados à fase de zircônio na forma de óxidos (Nb_2O_5 e Ta_2O_5). Os óxidos de nióbio e tântalo correspondem a 5 % e 0,6 % da escória, respectivamente. O presente estudo teve como objetivo extrair o Nb presente na escória de estanho desenvolvendo uma rota de lixiviação. Foram estudados os parâmetros de lixiviação: concentração da solução lixiviante (HCl), o tempo de reação, a razão sólido:líquido (S:L), a temperatura, a razão sal (NH_4F):escória e a granulometria da escória. A lixiviação foi capaz de extrair 100 % de nióbio e 5 % do Ta, tal resultado foi obtido a 85 °C, após 4 h de ensaio, utilizando granulometria da escória com D_{90} de 46 μm , solução de ácido clorídrico com concentração de 30 %, razão S:L de 1:20, razão 0,12 g de NH_4F :1 g de escória. O estudo proposto, que consiste na lixiviação em etapa única, foi capaz de lixiviar o nióbio e manter o Ta na fase sólida. Sendo uma rota que proporciona a separação desses metais sem que sejam necessárias demais etapas ou processos de purificação para essa separação.

PALAVRAS-CHAVE: Lixiviação, HCl, NH_4F , Escória de estanho, Cassiterita

Abstract

The slag generated in tin production during cassiterite processing is considered a waste since tin and alloys are generated as marketable products. It is stored in conical piles under the ground and presents several elements in its composition, such: silicon, calcium, zirconium, iron, thorium, aluminum, tin, magnesium, manganese, titanium, sodium, uranium, potassium, zinc, raphnium, barium, yttrium, niobium, and tantalum. The natural reserves of metals are finite, which motivates their recovery by secondary sources, such as tin slag. The slag studied in this work is composed of predominant phases, CaOSiO_2 , SiO_2 , and ZrO_2 . The niobium, tantalum, and other metals that compose the slag are associated with the zirconium phase in the form of oxides (Nb_2O_5 and Ta_2O_5). The niobium and tantalum oxides correspond to 5 % and 0.6 % of the slag, respectively. The present study aimed to extract the Nb present in tin slag by developing a leaching route. The leaching parameters were studied: leaching solution concentration (HCl), reaction time, liquid:solid (L:S) ratio, temperature, salt (NH_4F): slag ratio, and slag granulometry. The leaching was able to extract 100 % of niobium and 5 % of Ta. This result was obtained at 85 °C, after 4 h of testing, using a slag granulometry with a D_{90} of 46 μm , hydrochloric acid solution with a concentration of 30 %, L:S ratio of 20:1, ratio of 0.12 g of NH_4F :1 g of slag. The proposed hydrometallurgical route, which consists of one-step leaching, was able to leach niobium in its entirety and keep Ta in the solid phase. It is a route that provides the separation of these metals without requiring further steps or purification processes for this separation.

KEYWORDS: Leaching, HCl, NH_4F , Tin slag, Cassiterite,

Lista de Figuras

Figura 1. Processo genérico de produção de estanho metálico a partir do processamento da cassiterita.....	16
Figura 2. Matérias-primas críticas segundo a União Europeia	20
Figura 3. Valores médios do kg de tantalita em dólar no decorrer dos anos....	21
Figura 4. Valor do kg de ferronióbio em dólar no decorrer do tempo, considerando os anos de 2017 a 2022.....	25
Figura 5. Diagrama de Pourbaix para o tântalo em solução aquosa a 25°C	32
Figura 6. Diagrama de Pourbaix para o nióbio em solução aquosa a 25°C	34
Figura 7. Bombona contendo a escória (a), betoneira (b), pilha cônica (c) e quarteador Jones (d) utilizados durante a homogeneização das amostras.	50
Figura 8. Técnicas utilizadas para a caracterização da escória estanífera.	51
Figura 9. Conjunto de peneiras com 10 # a 35 # (a) e 60 # a 500 # (b) de abertura utilizados.	52
Figura 10. Parâmetros variados durante o estudo da lixiviação.	56
Figura 11. Nomenclatura utilizada para os ensaios de lixiviação.	57
Figura 12. Aparato experimental utilizado para os ensaios de lixiviação, com chapa aquecedora com agitação magnética (a), barra magnética (b), balão de vidro (c), termômetro (d), suporte universal com garra (e) e condensador (f). .	58
Figura 13. Curva de distribuição granulométrica e gaussiana da escória bruta.	60
Figura 14. Imagem de elétrons retroespalhados da matriz da escória.....	62
Figura 15. Espectro EDS da região indicada na Figura 14.	62
Figura 16. Imagem de elétrons retroespalhados contendo a matriz da escória de estanho.	63
Figura 17. Espectro EDS da região destacada em vermelho na Figura 16.....	63
Figura 18. Imagem de elétrons retroespalhados dos metais presentes na escória de estanho.....	64
Figura 19. Espectro EDS das regiões indicadas em vermelho na Figura 18. ..	65
Figura 20. Imagem de elétrons retroespalhados dos metais associados à escória gerada durante a produção de estanho.	66
Figura 21. Espectro EDS das regiões destacadas com circunferências em vermelho na Figura 20.	66

Figura 22. Imagem de elétrons retroespalhados contendo a escória de estanho, com destaque para regiões que contém metais associados.	67
Figura 23. Espectro EDS da região destacada em vermelho na Figura 22.	68
Figura 24. Difratoograma de raios-X da escória bruta indicando as principais fases da matriz.	69
Figura 25. Composição elementar da escória representada em percentuais...	70
Figura 26. Diagrama de Pourbaix para o tântalo, considerando solução aquosa a 85 °C.	76
Figura 27. Diagrama de Pourbaix do nióbio em solução aquosa a 85 °C.	77
Figura 28. Efeito da concentração de HCl na lixiviação de Nb e Ta presentes na escória.	78
Figura 29. Efeito da razão sólido:líquido na lixiviação de Nb e Ta presentes na escória.	80
Figura 30. Efeito da razão massa de NH ₄ F:massa de escória na lixiviação de Nb e Ta.	81
Figura 31. Efeito da temperatura de lixiviação na extração de Nb e Ta presentes na escória.	84
Figura 32. Efeito do tempo de lixiviação na extração de Nb e Ta presentes na escória.	86
Figura 33. Distribuições granulométricas da escória bruta (em azul) e moída (em laranja).	88
Figura 34. Efeito da granulometria da amostra na lixiviação de Nb e Ta presentes na escória.	88
Figura 35. Fases identificadas na torta obtida na lixiviação via DRX.	95

Lista de Tabelas

Tabela 1. Países e suas contribuições reais e estimadas para a produção de tântalo de 2020 a 2022.....	22
Tabela 2. Países e suas contribuições reais e estimadas para a produção de ferronióbio de 2020 a 2022.....	26
Tabela 3. Minérios com teores de Nb e Ta pelo mundo.....	29
Tabela 4. Reagentes utilizados durante o trabalho.	59
Tabela 5. Teores dos elementos presentes na escória na forma de óxidos. ...	71
Tabela 6. Concentrações dos reagentes no início do processo.....	74
Tabela 7. Concentrações de fluoreto de amônio para diferentes razões de sal/escória.	83
Tabela 8. Percentuais de lixiviação de Nb e Ta durante a avaliação dos parâmetros que envolvem o processo.	90
Tabela 9. Percentuais de lixiviação dos elementos contidos na escória para o melhor resultado obtido neste trabalho.	94
Tabela 10. Percentuais dos elementos contidos na torta obtida após a lixiviação da escória para o melhor resultado obtido neste trabalho.....	96
Tabela 11. Balanço de massa elementar considerando base de cálculo 1000 kg, contendo quantidades de massa, concentração do licor e teores da entrada e da torta.	97

Sumário

1. INTRODUÇÃO.....	12
2. REVISÃO DA LITERATURA.....	14
2.1 Origem e processamento do minério de cassiterita	14
2.2 Características da escória gerada no processamento da cassiterita ..	17
2.3 Característica e aplicações do estanho.....	18
2.4 Características, aplicações e importância do tântalo	18
2.5 Características, aplicações e importância do nióbio	23
2.6 Reservas de tântalo e nióbio.....	28
2.7 Recuperação de tântalo e nióbio.....	30
2.7.1 Processos hidrometalúrgicos.....	35
2.7.1.1 Lixiviação ácida	35
2.7.1.1.1 Ácido fluorídrico.....	36
2.7.1.1.2 Ácido sulfúrico	40
2.7.1.1.3 Ácido clorídrico.....	41
2.7.1.2 Lixiviação alcalina	42
2.7.1.2.1 Hidróxido de potássio	42
2.7.1.2.2 Hidróxido de sódio.....	43
2.7.1.3 Lixiviação ácida e alcalina	44
2.7.1.4 Lixiviação com pré-tratamento térmico.....	44
2.7.1.4.1 Calcinação seguida de lixiviação.....	44
2.7.1.4.2 Fusão seguida por lixiviação	46
2.7.1.4.3 Cloração seguida por lixiviação	47
3. OBJETIVO	35
4. MATERIAL E MÉTODOS	49
4.1 Preparação das amostras	49
4.2 Caracterização	50

4.2.1	Análise granulométrica	51
4.2.2	Análise morfológica – MEV/EDS	52
4.2.3	Análise mineralógica – DRX	53
4.2.4	Análise química semiquantitativa – EDXRF	53
4.2.5	Análise química quantitativa – ICP OES e FAAS	53
4.3	Método para lixiviação de nióbio	54
4.3.1	Diagrama de Pourbaix	54
4.3.2	Lixiviação clorídrica	55
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	60
5.1	Caracterização da escória.....	60
5.1.1	Análise granulométrica	60
5.1.2	Análise morfológica – MEV/EDS	61
5.1.3	Análise mineralógica – DRX	68
5.1.4	Análise química semiquantitativa – EDXRF	69
5.1.5	Análise química quantitativa – ICP OES e FAAS	70
5.2	Lixiviação clorídrica	71
5.2.1	Ensaio preliminares	71
5.2.2	Diagrama de Pourbaix	75
5.2.3	Avaliação de parâmetros de lixiviação.....	77
5.2.3.1	Concentração da solução ácida lixiviante.....	78
5.2.3.2	Razão sólido:líquido	79
5.2.3.3	Razão NH ₄ F:escória	81
5.2.3.4	Temperatura de lixiviação	83
5.2.3.5	Tempo de lixiviação.....	85
5.2.3.6	Granulometria da escória	87
5.3	Rota hidrometalúrgica	89

5.3.1	Síntese dos valores de lixiviação de Nb e Ta	89
5.3.2	Análises elementares do licor e da torta gerados na lixiviação	93
6.	CONCLUSÕES.....	99
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	101

1. INTRODUÇÃO

Nióbio e tântalo são metais de transição pertencentes ao grupo V da tabela periódica. Esses metais são supercondutores, dúcteis, resistentes à altas temperaturas e ao ataque químico, como a corrosão. Além disso, são utilizados em diversas aplicações, nas indústrias eletrônica, química, aeronáutica, automotiva, aeroespacial e eletroeletrônica.

Esses metais normalmente podem ser encontrados juntos na natureza em fontes primárias na composição de minerais e em fontes secundárias (como por exemplo, escória de estanho, sucatas e subprodutos metálicos). Os minerais em que são geralmente encontrados são o pirocloro, a columbita e a tantalita.

O pirocloro contém nióbio e tântalo em sua composição e representa cerca de 90 % das reservas de Nb. Os minerais columbita e tantalita possuem teores de Nb_2O_5 variando entre 2 a 78 % e teores de Ta_2O_5 variando de 5 a 84 % (AGULYANSKY, 2004; OLIVEIRA *et al.*, 2023). Quando há maior teor de Nb o mineral é denominado columbita e quando há predominância de Ta, denomina-se tantalita.

Os minérios são finitos e as fontes primárias não serão suficientes para atender a demanda do mercado pelos metais. A obtenção dos metais por fontes secundárias é estratégica para a indústria, beneficia o meio ambiente e atende os conceitos de economia circular, uma vez que possibilita a obtenção de produtos originados de resíduos.

Uma vez que a série columbita-tantalita pode ocorrer associada à cassiterita, um minério de estanho, um exemplo de fonte secundária que pode ser utilizada para recuperação desses metais é a escória estanífera. Esse material é um resíduo gerado durante o processamento pirometalúrgico da cassiterita para obtenção de estanho. A cassiterita proveniente do solo brasileiro possui Zr em sua composição, tornando os processos de extração de metais um desafio, uma vez que a presença do Zr aumenta a viscosidade da escória demandando o reprocessamento da mesma diversas vezes durante a produção de Sn. A escória é tradicionalmente armazenada em pilhas a céu aberto e estimava-se em 2022 que existiam 700 mil toneladas armazenadas em apenas uma refinaria de

estanho (SUBRAMANIAN; SURI, 1998; CHAVES *et al.*, 2004; BROCCHI; MOURA, 2008; FAGUNDES *et al.*, 2016; GARCIA, 2009; PONTES, 2018).

Os processos de extração, separação e purificação de nióbio e tântalo são considerados complexos devido ao fato de possuírem propriedades químicas e físicas semelhantes, como a resistência ao ataque químico.

Para a extração e separação dos metais é possível utilizar rotas hidrometalúrgicas, que utilizam lixiviações com ácidos ou bases, capazes de solubilizar os elementos de interesse. A lixiviação com ácido fluorídrico (HF) é a mais aplicada para a solubilização de Nb e Ta contidos em minérios. Alguns dos parâmetros que influenciam a lixiviação são a temperatura e a concentração de íons fluoreto (F^-) (HU *et al.*, 2013).

O ácido fluorídrico foi capaz de recuperar mais de 90% de Nb e Ta, de acordo com o estudo de Yang *et al.* (2013). Embora eficiente, o ácido oferece dificuldades técnicas de utilização, por ser volátil e gerar resíduos tóxicos que precisam ser controlados. Consequentemente, sua utilização exige instalação industrial com especificações que aumentam o custo de produção. Portanto, a utilização de reagentes que possuem flúor em sua composição (como fluoreto de amônio (NH_4F), fluoreto de sódio (NaF) e bifluoreto de amônio (NH_4HF_2)) podem ser uma alternativa. Uma vez que diminuem a perda por volatilização, o teor de ácido na solução e os problemas de toxicidade do processo.

Neste estudo foi proposto um processo hidrometalúrgico de extração e separação de Nb e Ta presentes em uma fonte secundária, a escória gerada durante a produção de estanho. Para tal, foi elaborada uma rota de lixiviação ácida em etapa única com a finalidade de solubilizar o nióbio e manter o tântalo na fase sólida. Foi utilizado ácido clorídrico (HCl) e um sal de flúor (NH_4F) como fonte de fluoretos. Para que fosse possível realizar o trabalho, a escória foi caracterizada e os parâmetros que influenciam a lixiviação foram avaliados, sendo eles: a concentração de ácido, razão sólido:líquido, razão de NH_4F :escória, temperatura de lixiviação, tempo de reação e granulometria da escória.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Origem e processamento do minério de cassiterita

A cassiterita possui fórmula estrutural SnO_2 e é o mineral mais utilizado para produção de estanho metálico. É insolúvel em água e em ácidos minerais concentrados a frio (como ácido fluorídrico). A cassiterita apresenta coloração marrom e preta, densidade relativa entre 6,8 e 7,1 g/cm^3 e, na presença de carbono é reduzida a estanho metálico por uma sequência de reações, conforme mostram as Equações 1, 2 e 3 (WRIGHT, 1966; RAMOS, 2003).



A cassiterita é originada em altas temperaturas, pode ser encontrada em rochas ígneas e constitui uma das principais fontes de estanho existentes, por possuir maior quantidade do metal associado ao mineral quando comparada a outros minerais (RAMOS, 2003). As reservas brasileiras de cassiterita estão concentradas em Amazonas e Rondônia (LIMA, 2019), e possuem em sua composição a presença de dióxido de zircônio (ZrO_2). Esse minério pode originar-se pelo acúmulo de sedimentos (aluvião) e de rochas intemperizadas ou primárias (GARCIA, 2009).

Como minério, a cassiterita geralmente ocorre associada a outros minerais com diversos metais de valor econômico agregados em sua composição. Esses metais encontram-se na forma de óxidos, dentre eles é possível destacar: pentóxido de tântalo (Ta_2O_5), pentóxido de nióbio (Nb_2O_5), ZrO_2 e dióxido de silício (SiO_2). Para que seja possível processar os metais de interesse é necessário que os mesmos sejam concentrados, a fim de tornar o processo de redução viável. Primeiramente o material pode ser separado por gravimetria, que consiste na separação de partículas que possuem diferentes tamanhos e

densidades por ação da gravidade (LINS, 2010). Nessa etapa são utilizados equipamentos como jigs, mesas vibratórias e hidrociclones.

A concentração dos metais depende da origem do mineral. Se o mineral for oriundo de aluviões, pode ser executada apenas a concentração gravimétrica; caso seja originado de rochas podem ser feitos processos de desmonte, britagem, moagem e gravimetria. O melhor processamento a ser escolhido depende da composição do minério, que varia de acordo com a região que foi encontrado e pode ser identificado com a realização de caracterizações químicas (WRIGHT, 1966).

O processo de beneficiamento do minério de cassiterita consiste em operações físicas sucessivas, como britagem, moagem e espiral concentradora, com a finalidade da fragmentação possibilitar a liberação de SnO_2 . A cada diminuição nos tamanhos das partículas é originado o rejeito, também chamado de ganga. Após a diminuição das partículas o minério segue para um separador magnético onde a fração magnética conterá o Sn associado ao Fe (WRIGHT, 1966).

Pós separação magnética o concentrado segue para o processamento pirometalúrgico, que consiste na utilização de temperaturas de 700 °C a 1000 °C para extração ou refino de metais; ou até mesmo hidrometalúrgico, para extração dos metais de interesse (GUPTA, 2003). Os processamentos piro e hidrometalúrgicos são escolhidos de acordo com o metal desejado e a composição do minério. Alguns exemplos de processos utilizados são: ustulação, lixiviação, fundição em alto forno com magnetização, ustulação magnetizada e até mesmo a combinação de ustulação com lixiviação (WRIGHT, 1966).

Considerando uma rota de processamento pirometalúrgico da cassiterita para extração do estanho, abordada por Garcia (2009), o concentrado do minério que foi anteriormente beneficiado passa pelo processo de sinterização. No qual as partículas são aglutinadas e misturadas com carvão e escorificantes. Após sinterizado, o material segue para o processo de redução em forno elétrico a arco. Após a redução são gerados o estanho metálico e a escória rica em Sn.

O estanho metálico precisa ser purificado para que haja obtenção do metal refinado para comercialização. A escória rica em Sn passa por um processo de concentração física para aumentar a concentração de estanho. O material concentrado volta ao forno de redução, que gera a liga ferro-estanho. Nessa etapa é gerada outra escória, denominada escória pobre devido à menor concentração de estanho quando comparada à escória rica (GARCIA, 2009).

A escória pobre passa por processos de concentração física, que geram um novo concentrado e a escória de descarte que é tratada como rejeito. O concentrado volta para a etapa correspondente à primeira. A escória pobre gerada nessa etapa pode ser estocada, e como possui em sua composição tântalo, nióbio, outros óxidos e metais, pode ser fonte secundária para obtenção desses materiais (GARCIA, 2009). O fluxograma do processamento descrito por Garcia (2009) foi elaborado e pode ser observado na Figura 1.

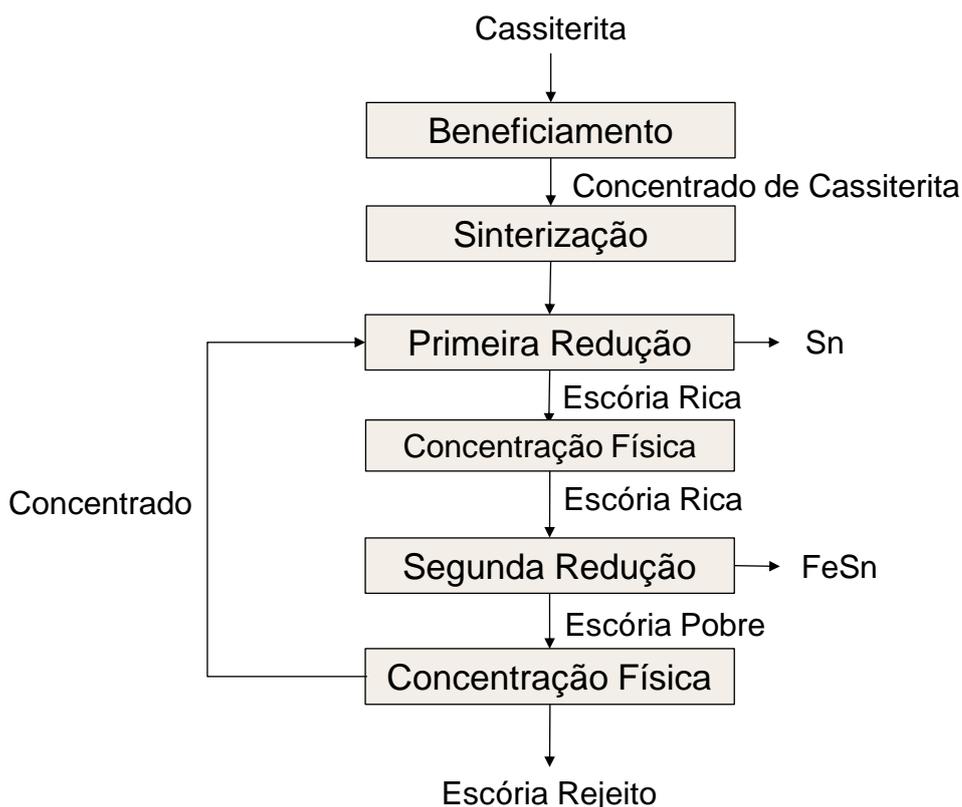


Figura 1. Processo genérico de produção de estanho metálico a partir do processamento da cassiterita.

Os minérios originários do solo amazônico geralmente possuem traços de elementos radioativos em suas composições, chamados de radionuclídeos, os quais se concentram nos produtos e rejeitos quando o minério é processado. A cassiterita amazônica possui alguns elementos radioativos associados na sua composição, como o Ra, o Pb, o U e o Th. Portanto, o armazenamento da escória precisa ser feito de forma apropriada (GARCIA, 2009).

Com o intuito de recuperar metais da escória proveniente do processamento pirometalúrgico da cassiterita, bem como economizar recursos metálicos e proteger o meio ambiente (SHEN; FORSSBERG, 2003), é possível recuperar tântalo e nióbio desse rejeito. Já que Nb e Ta são metais de interesse econômico, cujas reservas naturais são limitadas (BROCCHI; MOURA, 2008; GHORBANI *et al.*, 2017). Foram reportados na literatura estudos que abrangem diferentes técnicas hidrometalúrgicas para essa recuperação e serão discutidos posteriormente nesse trabalho.

2.2 Características da escória gerada no processamento da cassiterita

Um dos resíduos gerados durante o processamento extrativo do estanho proveniente da cassiterita é a escória, um material fino, com comportamento coloidal e que dificulta seu tratamento físico. Escórias são compostas majoritariamente por uma mistura de óxidos e podem ser armazenadas em pilhas sobre o solo (WRIGHT, 1966).

A escória estanífera proveniente do processamento da cassiterita amazônica apresenta metais de interesse industrial em sua composição, tais como o Ta e o Nb. Além destes, é possível ainda encontrar alguns radionuclídeos de U, Th, Ra e Pb. Apesar de se tratar de um resíduo da extração do Sn, ainda é possível que apresente teores desse metal em sua estrutura. Além de conter em sua composição outros elementos, como Si, Al, Fe, Ti, Zr, Mn, Ca, Mg e K (GABALLAH; ALLAIN, 1994; SUBRAMANIAN; SURI, 1998; GARCIA, 2009; PERMANA *et al.*, 2018; AKLI *et al.*, 2019).

O seu tratamento visa extrair e recuperar metais, aumentando o rendimento do processo produtivo de Sn e a produção de metais. O metal recuperado pode ser reintroduzido no processo ou utilizado como matéria-prima para outros processos industriais, transformando a escória de estanho, que era tratada como um resíduo da produção em um subproduto e um recurso secundário de metais (OLIVEIRA *et al.*, 2023).

2.3 Característica e aplicações do estanho

O estanho é um metal não ferroso que na forma metálica é inerte, ou seja, não é tóxico, o que possibilita sua utilização em soldas e embalagens de alimentos e bebidas (RAMOS, 2003). Apresenta ponto de fusão de 232 °C, massa atômica 118,098 u (FILGUEIRAS, 1998). Em contato com a água não sofre alterações, o que permite sua utilização em condensadores na produção de água destilada (WRIGHT, 1982).

Forma alguns compostos (orgânicos, hidretos, óxidos, silicatos, hidróxidos, sulfetos e sulfatos) que podem ser utilizados em diversas áreas, com destaque para os compostos organometálicos, geralmente associados com halogênios são industrialmente utilizados como plastificantes, conservantes e pesticidas; na forma de óxidos, há destaque para o SnO₂ (cassiterita) e sua redução gera Sn puro, que é utilizado como opacificante em esmaltes cerâmicos (WRIGHT, 1982).

2.4 Características, aplicações e importância do tântalo

Embora o foco do trabalho seja o nióbio, o tântalo geralmente ocorre associado a ele devido às semelhanças físico-química dos metais. Ta é um metal supercondutor, resistente ao calor, à corrosão e ao ataque químico, com temperatura de fusão a 3020 °C e densidade de 16,6 g/cm³. Pode ser utilizado na indústria eletrônica, química, aeronáutica e aeroespacial. Seja em ligas metálicas, carbonetos de tântalo (utilizado em ferramentas de corte e

perfuração), capacitores, superligas (para motores a jato e turbinas a gás utilizados em indústrias aeroespacial, de petróleo e gás), componentes eletrônicos para computadores pessoais e celulares, peças de mísseis, reatores nucleares, em aplicações médicas (equipamentos utilizados em cirurgias, substituições ósseas e articulares) e o Ta₂O₅ para utilização em lentes de vidro utilizadas em câmeras que geram imagens brilhantes. Tecnologias em ascensão, como a de miniaturização de aparelhos eletrônicos aumentaram o uso desse metal, uma vez que é utilizado em capacitores para essa aplicação. O tântalo é utilizado em aplicações que não pode ser substituído sem que ocorra perda de desempenho e qualidade exercidas pelo metal devido às suas propriedades (LIMA, 2009; SILVA *et al.*, 2014; FAGUNDES *et al.*, 2016; GHORBANI *et al.*, 2017; PONTES, 2018; EUROPEAN COMMISSION, 2020b; FRIEDLINE, 2022a).

Em estudo abrangendo as tendências de usos do tântalo em capacitores de aparelhos celulares e computadores, e em superligas para motores a jato, concluiu-se que, devido à demanda crescente em atividades sociais (como serviços on-line e redes sociais) e avanço da tecnologia referente à dispositivos menores e mais integrados, a utilização do metal deve ser impulsionada até 2035 (EUROPEAN COMMISSION, 2020b).

Os metais que podem substituir a utilização do tântalo continuam sendo os mesmos de 2010 a 2014, segundo a European Commission (2020b). Nióbio pode ser uma opção para a construção de capacitores, pois o custo é menor. No entanto, os capacitores seriam maiores e possuiriam vida útil menor. Os capacitores cerâmicos e de alumínio podem ser uma alternativa, apesar de serem maiores, por possuírem menor capacitância e serem mais sensíveis às operações com altas temperaturas. Os capacitores de Ta são a melhor escolha para situações em que confiabilidade, tamanho e segurança a longo prazo sejam prioridades, como em sistemas de *airbag* e satélites. Os carbonetos de Ta que são utilizados em ferramentas de corte podem ser substituídos por tungstênio, nióbio, titânio e molibdênio, já que são resistentes a altas temperaturas. Nas superligas, o tântalo é adicionado ao metal base (níquel, cobalto ou ferro) em poucas e precisas quantidades e, ao ser substituído, altera as propriedades das

superligas, sem redução significativa dos custos, inviabilizando a sua substituição (EUROPEAN COMISSION, 2020b).

Em 2020 o tântalo foi considerado como matéria-prima crítica pela União Europeia, devido à sua importância econômica e ao fato de existirem riscos referentes ao seu abastecimento. É possível observar pela Figura 2 que as matérias-primas com pontos em vermelho são consideradas críticas, para as quais o risco de abastecimento existe devido à produção estar concentrada em poucos países, e se agrava pela baixa taxa de reciclagem e substituição dos materiais. Já os pontos em azul representam as matérias-primas não críticas que podem se tornar críticas caso ocorra alguma mudança no abastecimento (DGE, 2010; EUROPEAN COMISSION, 2020a).

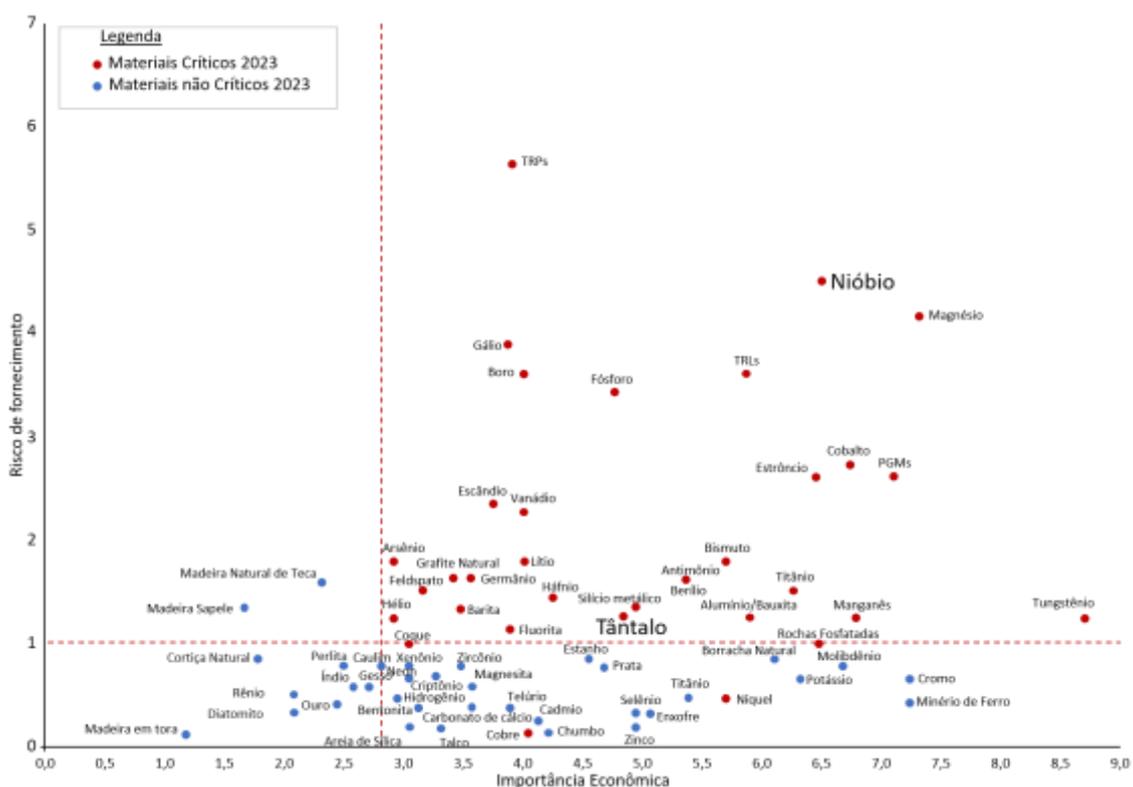


Figura 2. Matérias-primas críticas segundo a União Europeia (Adaptado de (EUROPEAN COMISSION, 2023)).

O tântalo não é encontrado como um metal nativo na natureza, mas sim na forma de óxido. Ocorre associado aos minerais microlita, tantalita, columbita,

uodginita, estruverita e cassiterita. A maior parte de sua produção é feita como um subproduto, pois geralmente está associado ao nióbio, estanho ou lítio (EUROPEAN COMMISSION, 2020b).

As reservas brasileiras de Ta são estimadas em 40 mil toneladas e correspondem a aproximadamente 33 % das reservas mundiais, com destaque para a reserva localizada no estado do Amazonas. O preço do Ta não é cotado em bolsa, é definido em cada negociação entre particulares (em US\$/kg de tantalita contendo Ta₂O₅) (LIMA, 2009; FRIEDLINE, 2022b; FRIEDLINE, 2023b). A Figura 3 contém os valores em US\$ por kg do concentrado de tantalita contendo Ta₂O₅ no período de 2017 a 2022, sendo que em 2018 foi atingido o maior valor (214 US\$/kg de tantalita) durante esse período de tempo analisado, a partir de 2019 o preço caiu para 161 US\$/kg de tantalita, durante 2020 e 2021 o valor se manteve em 158 US\$/kg de tantalita, e considerando 2022 como uma previsão, o valor pode diminuir para 150 US\$/kg de tantalita (FRIEDLINE, 2022b; FRIEDLINE, 2023b).

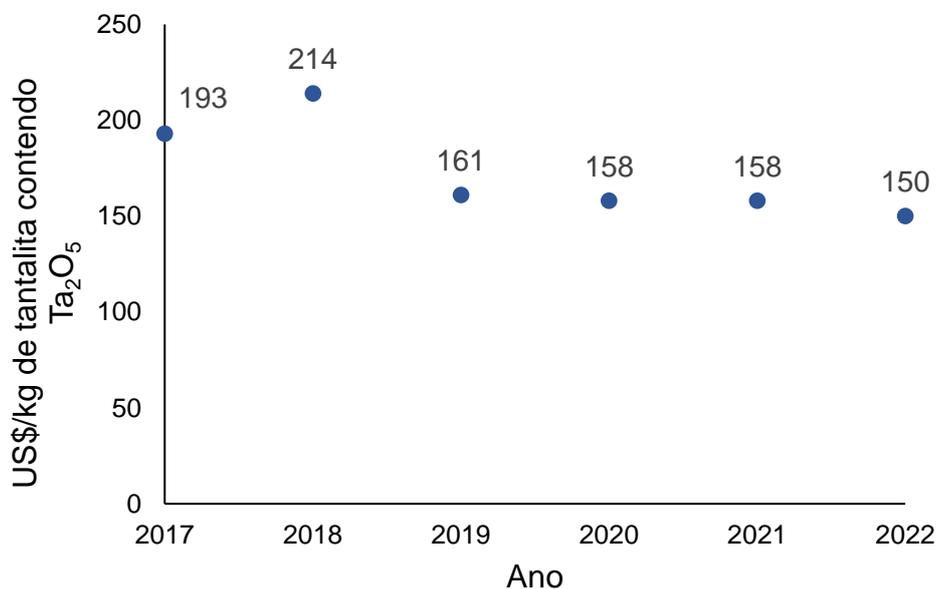


Figura 3. Valores médios do kg de tantalita em dólar no decorrer dos anos (Adaptado de (FRIEDLINE, 2022b; FRIEDLINE, 2023b)).

As reservas naturais utilizadas industrialmente estão localizadas na Austrália, no Brasil, no Canadá e na China. As reservas dos Estados Unidos, estimadas em 55 mil toneladas, apresentam utilização inviável devido aos preços das reservas em 2022 (EUROPEAN COMMISSION, 2020b; FRIEDLINE, 2022b; FRIEDLINE, 2023b).

A produção mundial do metal de 2020 foi de 2100 toneladas, em 2021 foi de 1735 toneladas e a previsão para 2022 é de 2000 toneladas conforme mostrado na Tabela 1, sendo que todos os valores marcados com asterisco (*) são previsões. Desse total é possível destacar que nos três anos avaliados a República Democrática do Congo foi responsável por mais de 40 % da produção mundial, o Brasil por mais de 20 % e a Nigéria por mais de 10 %. A produção global estimada de Ta considera aumento em 2022, devido ao aumento da produção de aço na maioria dos países após recuperação da pandemia global de COVID-19 (FRIEDLINE, 2022b; FRIEDLINE, 2023b).

Tabela 1. Países e suas contribuições reais e estimadas para a produção de tântalo de 2020 a 2022 (Adaptado de (FRIEDLINE, 2022b; FRIEDLINE, 2023b)).

País	Contribuição (t)		
	2020	2021	2022*
República Democrática do Congo	780	790	860*
Brasil	470	360*	370*
Nigéria	260	110	110*
Ruanda	254	269	350*
China	74	76*	78*
Etiópia	69	32	24*
Rússia	49	39*	39*
Moçambique	43	37	34*
Uganda	38	38	38*
Austrália	34	44	57*
África	24	39	39*
Bolívia	7	1	1*

Como as reservas naturais são limitadas, novas rotas para obtenção do Ta a partir de fontes secundárias - como sucatas, cinzas residuais e escórias - precisam ser exploradas. A reciclagem de produtos que contém tântalo em sua composição é menor do que 1 % e acontece, por exemplo, na indústria aeronáutica (que reprocessa as pás das turbinas para produzir novas ligas) e nas indústrias de capacitores (que reprocessam as sucatas originadas nas suas produções). Há também a possibilidade de recuperação do Ta na mineração de caulim (Alemanha, Estônia e França) e na mineração de estanho (Espanha) (BROCCHI; MOURA, 2008; GHORBANI *et al.*, 2017; EUROPEAN COMISSION, 2020b).

2.5 Características, aplicações e importância do nióbio

Nióbio é um metal pertencente ao grupo de metais de transição, com ponto de fusão de 2468 °C e densidade de 8,57 g/cm³ a 20 °C. Apresenta resistência à altas temperaturas, ao ataque químico e à abrasão. É dúctil e supercondutor, até mesmo em temperaturas inferiores a -264 °C. Pode ser utilizado na indústria automotiva, de construção civil, de energia, aeroespacial, eletroeletrônica, de dutos de transporte, em aços estruturais, aços inoxidáveis, aços ARBL (aços com altos limites de resistência), superligas, ímãs supercondutores, ânodo para proteção catódica, carbonetos de nióbio, ferramentas de corte duro (utilizadas na indústria com alta velocidade), revestimento de refratários utilizados em reatores nucleares ou fornos industriais, turbinas de foguetes e joias. Suas propriedades físicas e mecânicas são relacionadas com a pureza do metal. Logo, qualquer impureza pode interferir nas propriedades do material. O nióbio é utilizado na produção de ferronióbio, que contém aproximadamente 65 % de Nb, além de ser utilizado para a produção de carrocerias, gasodutos e cascos de navios (MENDES, 2005; MARIANO, 2008; EUROPEAN COMISSION, 2020b).

O nióbio é utilizado em ligas de aço para aumentar a sua tenacidade e sua resistência mecânica, bem como sua resistência à altas temperaturas e à corrosão, propriedades necessárias para aplicação em diversas indústrias. O Nb pode ser substituído por alguns metais na produção de aço ARBL e superligas,

como o vanádio, molibdênio, tântalo, titânio, tungstênio, compósitos com matriz cerâmica e ligas de gálio. As substituições não podem interferir no desempenho dos aços ou das ligas, uma vez que suas propriedades dependem da combinação de todos os metais que as compõem. Não existem muitos incentivos para as substituições do Nb por outros metais, uma vez que as substituições podem ocasionar mudanças no preço ou no desempenho (EUROPEAN COMMISSION, 2020b).

No ano de 2020 o nióbio também foi considerado uma matéria-prima crítica pela União Europeia, como evidenciado anteriormente na Figura 2, por possuir importância econômica e riscos relacionados ao abastecimento, uma vez que seu fornecimento é concentrado no Brasil (EUROPEAN COMMISSION, 2020a).

Assim como o Ta, o Nb não ocorre de forma nativa na natureza, mas sim como óxido (como por exemplo, nos minérios columbita-tantalita e pirocloro). Nb possui propriedades físico-químicas semelhantes às do Ta, por isso, os metais tendem geralmente, a serem encontrados juntos na natureza. Quando o mineral possui maior composição de Nb é denominado columbita; e quando o mineral possui maior teor de Ta é denominado tantalita. As reservas de pirocloro ocorrem em depósitos de carbonatito, que são rochas ígneas contendo mais de 50 % de minerais de carbonato (SILVA *et al.*, 2014; EUROPEAN COMMISSION, 2020b; FRIEDLINE, 2022a; FRIEDLINE, 2023a).

O nióbio só se tornou comercializável na década de 70, com a abertura do depósito da CBMM (Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração) em Araxá, no Brasil. A capacidade de produção da CBMM é maior do que a demanda atual, assim, a empresa criou estoque de Nb na União Europeia para evitar o desabastecimento. As principais empresas produtoras de nióbio estão localizadas em Araxá-Minas Gerais e Catalão-Goiás, no Brasil, e em Quebec, no Canadá. Nb é comercializado na forma de material processado, como ferronióbio ou nióbio metálico, não na forma de minério ou concentrado. Portanto, as avaliações de criticidade são baseadas na produção e comercialização do ferronióbio.

O ferronióbio não é negociado em bolsa de metais, os preços são negociados entre comprador e vendedor e geralmente são confidenciais (EUROPEAN

COMMISSION, 2020b). É possível observar na Figura 4 os valores em dólares por kg de ferronióbio de 2017 a 2022, sendo que de 2017 a 2019 o preço do ferronióbio aumentou e atingiu o maior valor (23 US\$/kg de ferronióbio) em 2019. A partir de 2020 os valores começaram a cair, sendo de 21 US\$/kg de ferronióbio em 2020 e de 20 US\$/kg de ferronióbio em 2021. Para 2022 foi feita uma previsão e o valor superaria o maior registrado até 2021, sendo 24 US\$/kg de ferronióbio (FRIEDLINE, 2022a; FRIEDLINE, 2023a).

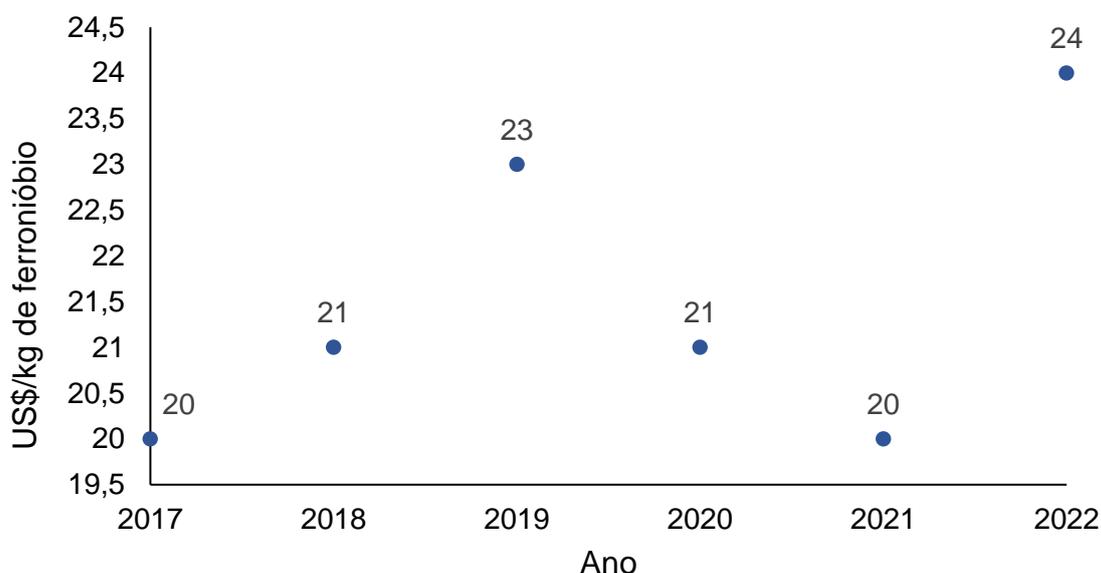


Figura 4. Valor do kg de ferronióbio em dólar no decorrer do tempo, considerando os anos de 2017 a 2022 (Adaptado de (FRIEDLINE, 2022a; FRIEDLINE, 2023a)).

Existem 17 milhões de toneladas de recursos contendo Nb no mundo, sendo que o Brasil é o maior produtor global do metal e possui mais de 90 % das reservas mundiais exploráveis (que são lavráveis ou associadas a minérios). A produção de ferronióbio provavelmente permanecerá concentrada no Brasil, uma vez que a reserva de Araxá apresenta histórico de produção crescente capaz de atender à demanda do mercado, em 2021 a CBMM aumentou sua capacidade original em 50 % para que a planta consiga produzir cerca de 98 mil toneladas de produtos que contém Nb por ano. Em 2022 a empresa também anunciou planos de investimentos, sendo mais de US\$ 1,5 bilhões para duplicar

o volume de vendas até 2030 (BROCCHI; MOURA, 2008; LOPES *et al.*, 2015; FRIEDLINE, 2022a; FRIEDLINE, 2023a).

Conforme mostrado na Tabela 2, e considerando todos os valores marcados com asterisco (*) como previsões, de 2020 a 2021 a produção anual global média de ferronióbio aumentou. Esse aumento se deve ao fato da recuperação da produção de aço nos países, que foi afetada pela pandemia global de COVID-19. Em 2022, a previsão é de que a produção continue a aumentar. O Brasil foi responsável por 89% da produção de ferronióbio entre 2020 a 2022, o Canadá representou menos de 10% da produção, e os demais países por sua vez (como República Democrática do Congo, Rússia e Ruanda) possuem menos de 2 % da produção (FRIEDLINE, 2022a; FRIEDLINE, 2023a).

Tabela 2. Países e suas contribuições reais e estimadas para a produção de ferronióbio de 2020 a 2022 (Adaptado de (FRIEDLINE, 2022a; FRIEDLINE, 2023a)).

País	Contribuição 2020 (t)	Contribuição 2021 (t)	Contribuição 2022 (t)*
Brasil	59800	78700	71000*
Canadá	6500	7500	6500*
Outros países	1350	1358	1450*

Considerando as estatísticas do comércio internacional de ferronióbio, o Brasil exportou cerca de 69400 toneladas de janeiro a setembro de 2021, o que representa um crescimento de 31 % considerando o mesmo período mensal em 2020. Sendo que as exportações foram para a China, Holanda e República da Coreia (FRIEDLINE, 2022a). O uso de ferronióbio principalmente na produção de aço ARBL, acarretará na sua utilização futura em construções e automóveis, em países como Índia e China (EUROPEAN COMMISSION, 2020b). Em 2021 o consumo de nióbio dos Estados Unidos foi estimado em 7 mil toneladas, o que corresponde à uma redução de 11 % em comparação ao ano de 2020 (FRIEDLINE, 2022a; FRIEDLINE, 2023a).

Em 2022 o consumo de Nb nos Estados Unidos foi de 7,6 mil toneladas, correspondendo a um aumento de 4 % em relação ao ano de 2021. Uma empresa do país possui um projeto que pretende construir, até então, a única mina nacional de nióbio, e através do estudo de viabilidade apresentado foi constatado que mina pode produzir 7,35 mil toneladas de ferronióbio ao longo de 38 anos. De acordo com as estatísticas do comércio internacional de ferronióbio, o Brasil exportou cerca de 56700 toneladas de janeiro a agosto de 2022, correspondendo a 6 % menos do que o mesmo período em 2021. Sendo que as exportações brasileiras foram para a China, Países Baixos e Singapura (FRIEDLINE, 2023a).

Os depósitos de Nb situados próximos à superfície são geralmente explorados por métodos de mineração a céu aberto, ou seja, remoção de sobrecarga, escavação ou desmonte do minério. E antes de ser processado, o minério pode ser estocado com o auxílio de caminhão ou correia transportadora. Já nos depósitos abaixo da superfície, o minério pode ser detonado e transportado por ferrovia, transportador, e caminhão basculante para a planta onde o processamento ocorre. Então, os minérios são britados e moídos para que ocorra a liberação de partículas contendo nióbio. De acordo com as características químicas e físicas do minério, podem ser utilizados os seguintes procedimentos: separação por gravidade, flotação em espuma, separação magnética, separação eletrostática e lixiviação ácida. Os concentrados de Nb são submetidos a processos hidrometalúrgicos para produzir fluoretos, óxidos ou cloretos de nióbio. Os compostos são convertidos em Nb metálico por processos eletrometalúrgicos (eletrólise) ou pirometalúrgicos (aluminotermia). Por exemplo, o ferronióbio (com 65 % a 66 % de Nb em sua composição) pode ser gerado por aluminotermia com a adição de pó de óxido de ferro. O carboneto de nióbio pode ser produzido com sinterização em temperaturas elevadas do pó de óxido de Nb com carbono (EUROPEAN COMMISSION, 2020b).

Como o nióbio em sua forma nativa é inerte e não apresenta danos para o meio ambiente ou para os seres humanos, não foram identificados problemas ou questões sociais e ambientais, segundo a União Europeia (EUROPEAN COMMISSION, 2020b).

A taxa de reciclagem de Nb em sucatas ferrosas é de aproximadamente 50 %, segundo o Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente (PNUMA). Entretanto, o Nb recuperado fisicamente da sucata ferrosa é de 0,3 %, valor considerado insignificante pela European Commission (2020b).

Apesar do Brasil possuir boa parte das reservas exploráveis de nióbio, é necessário desenvolver rotas para obtenção do metal de fontes secundárias, como a escória gerada durante a produção de estanho, uma vez que as reservas minerais são finitas (BROCCHI; MOURA, 2008; LOPES *et al.*, 2015).

2.6 Reservas de tântalo e nióbio

As reservas dos metais utilizadas industrialmente são a columbita, tantalita, coltan (columbita/tantalita) e pirocloro. A columbita [(Fe,Mn)(Nb,Ta)₂O₆] possui em sua composição maior teor de Nb e a tantalita [(Fe,Mn)(Ta,Nb)₂O₆] possui mais Ta, sendo que ambas podem ter teores de Fe, Mn e Mg. Coltan apresenta fórmula química semelhante à da columbita, (Fe,Mn)(Nb,Ta)₂O₆, contendo de 40 % a 75 % de Nb₂O₅ e 1 % a 40 % de Ta₂O₅. O pirocloro pode conter Nb e Ta, [(Ca,Na,Ce,Y)₂(Nb,Ta,Ti)₂O₆(O,OH,F)], sendo que o pentóxido de Ta pode variar de 0 % a 6 % e o pentóxido de Nb de 37 % a 66 % (AGULYANSKY, 2004; NZEH *et al.*, 2021; OLIVEIRA *et al.*, 2023).

A cassiterita ocorre associada à columbita, coltan e zircônia (ZrSiO₄), e justamente pela ocorrência mineral é que o minério que alimenta o processo produtivo de Sn possui SnO₂, ZrO₂, Nb₂O₅, Ta₂O₅, Fe₂O₃, FeTiO₃, Ti, Mg, Mn e elementos de terras raras (OLIVEIRA *et al.*, 2023).

Existem outros minérios que possuem Nb e Ta em suas composições, as localizações, nomes, fórmulas químicas e concentrações podem ser observadas na Tabela 3. Mas dentre eles, os principais e mais explorados são a columbita, a tantalita e a ferrocolumbita.

Tabela 3. Minérios com teores de Nb e Ta pelo mundo (Adaptado de (AGULYANSKY, 2004; OLIVEIRA *et al.*, 2023).

Minério/Mineral	Fórmula Química	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	Localização
Columbita/Tantalita	(Fe,Mn)(Ta,Nb) ₂ O ₆	5%	12%	República Democrática do Congo
Columbita/Tantalita	(Fe,Mn)(Ta,Nb) ₂ O ₆	41%	8%	República Democrática do Congo
Columbita	(Mn,Fe)(Nb,Ta) ₂ O ₆	55% a 78%	5% a 30%	-
Tantalita	(Mn,Fe)(Ta,Nb) ₂ O ₆	2% a 40%	42% a 84%	-
Ferrocolumbita	(Fe,Mn)(Nb,Ta) ₂ O ₆	46%	24%	Brasil
Ferrocolumbita	(Fe,Mn)(Nb,Ta) ₂ O ₆	33%	6%	Nigéria
Minério de Nb e Ta	-	16%	12%	Egito
Minério de Nb e Ta	-	28%	28%	China
Minério de Nb e Ta	(Na,Ca) ₂ Nb ₂ O ₆ (OH,F)	13%	22%	China
Minério de Nb	-	14%	1%	China
Microlita	(Na,Ca) ₂ Ta ₂ O ₆ (O,OH,F)	0% a 7%	68% a 77%	-
Loparita	(Ce,Na,Ca) ₂ (Ti,Nb) ₂ O ₆	5% a 20%	0,5% a 3%	-
Mica Negra	-	50,75 mg/kg	5,00 mg/kg	Egito
Plumbo-microlita	Pb _{1.8} (Ta,Nb) ₂ O ₆ (F,OH)	11% a 14%	27% a 31%	Rússia
Minério de Panxi	-	0,056%	0,0038%	China
Pirocloro	(Ce,Ca,Y) ₂ (Nb,Ta) ₂ O ₆ (OH,F)	37% a 66%	0% a 6%	-
Euxenita	(Y,Ca,Ce,U,Th)(Nb,Ta,Ti) ₂ O ₆	4% a 47%	0% a 47%	-
Ilmenorutilo	(Ti,Nb,Fe) ₃ O ₆	20% a 43%	0% a 36%	-
Simpsonita	Al ₄ (Ta,Nb) ₃ O ₁₃ (OH)	0,3% a 6%	60% a 80%	-
Thoreaulite	SnTa ₂ O ₆	-	73% a 77%	-
Estrueverita	(Ti,Ta,Fe ³⁺) ₃ O ₆	9% a 14%	6% a 13%	-
Fergusonita	(Re ³⁺ ,Nb,Ta)O ₄	14% a 43%	4% a 43%	-
Sumarskite	(Fe,Ca,U,Y,Ce) ₂ (Nb,Ta) ₂ O ₆	40% a 55%	15% a 30%	-
Tapiolita	(Fe,Mn)(Nb,Ta,Ti) ₂ O ₆	8% a 15%	40% a 85%	-

2.7 Recuperação de tântalo e nióbio

Nióbio e tântalo apresentam a digestão inviável ao utilizar ácidos orgânicos, ácidos minerais (como HCl, HNO₃, H₂SO₄, HClO₄ e H₃PO₄) e temperaturas abaixo de 150 °C, mas podem ser solubilizados em meios aquosos com determinados agentes complexantes como íons de flúor (BOSE; GUPTA, 2002; ODO *et al.*, 2014; DEBLONDE *et al.*, 2019). A temperatura e a proporção de óxidos de Ta e Nb, são alguns dos parâmetros a serem estudados durante a conversão de óxido (seja de Ta ou Nb) em uma espécie solúvel (ZHOU *et al.*, 2005; WANG *et al.*, 2010).

Os metais em solução aquosa a 25 °C foram estudados por Muylder *et al.* (1974) e Muylder e Pourbaix (1974), na forma dos diagramas de equilíbrio potencial-pH.

O diagrama de Pourbaix ou diagrama de potencial (E) e pH, consiste na representação gráfica das relações entre pH (eixo x) e E (eixo y) das espécies de um elemento que podem ser formadas em uma solução aquosa de um sistema em equilíbrio, ou seja, as condições de estabilidade termodinâmica da substância e seus derivados existentes (complexos solúveis ou compostos insolúveis). O diagrama é construído levando em consideração o equilíbrio termodinâmico, não necessariamente abordando todas as espécies que podem ser formadas e tampouco a cinética das reações envolvidas (ASM HANDBOOK, 2005; MUÑOZ PORTERO, 2011; BARONI, 2014; GENTIL, 2014; SANTANDREA *et al.*, 2018).

As linhas que compõe o diagrama representam os limites das fases que estão em equilíbrio naquele sistema. As linhas horizontais (paralelas ao eixo x) correspondem às reações que dependem apenas do potencial, as linhas verticais (paralelas ao eixo y) dependem somente do pH, já as linhas inclinadas dependem do potencial e do pH. Se a linha for contínua corresponde ao equilíbrio entre duas espécies sólidas ou uma espécie sólida e uma solúvel com diferentes valores de atividade. A linha tracejada representa o equilíbrio entre duas espécies solúveis. As duas linhas tracejadas referem-se ao equilíbrio de decomposição da água liberando oxigênio (linha superior) e hidrogênio (linha

inferior). A região entre essas linhas tracejadas representa a estabilidade da água em relação ao O e H. Acima da linha superior a água se decompõe, existe a liberação de O gasoso, e as condições são oxidantes. Abaixo da linha inferior as condições são redutoras e a água se decompõe com o desaparecimento dos prótons na forma de H gasoso (ASM HANDBOOK, 2005; MUÑOZ PORTERO, 2011; BARONI, 2014; GENTIL, 2014; SANTANDREA *et al.*, 2018).

Existem áreas divididas nesse diagrama, que representam a corrosão, a passivação e a imunidade. A corrosão consiste na dissolução do produto na solução; a passivação equivale à formação de óxido ou hidróxido insolúvel na superfície do elemento; e a imunidade significa que o elemento está estável e não ocorre corrosão nem imunidade. A linha que se encontra no nível mais baixo do diagrama E-pH representa o limite entre a estabilidade do elemento e seu íon ou óxido. A região compreendida abaixo dessa linha corresponde à imunidade, e acima da linha não há estabilidade, podendo ocorrer corrosão ou passivação (ASM HANDBOOK, 2005; MUÑOZ PORTERO, 2011; BARONI, 2014; GENTIL, 2014; SANTANDREA *et al.*, 2018).

O diagrama do tântalo foi elaborado por Muijder e Pourbaix (1974) e encontra-se na Figura 5, foi relatado pelos autores que as substâncias sólidas (ácido pertantálico e tantálico) e as substâncias em solução (pertantalatos e tantalatos) estão indicadas como um guia, pois não existiam dados termodinâmicos disponíveis quando o diagrama foi elaborado. Mas também foi relatado pelos autores que o Ta pode formar complexos fluorados, oxifluorados, tartáticos, oxálicos, com peróxido de hidrogênio e álcoois.

As áreas teóricas de passivação e imunidade do Ta foram indicadas na Figura 5, sendo que a passivação corresponde à área contendo o círculo azul e o composto Ta_2O_5 , já a área de imunidade contém o quadrado verde e o tântalo metálico. A área de corrosão não foi indicada devido ao fato de não existirem substâncias complexantes, uma vez que o metal não é afetado pelo ar, oxigênio, água, ácidos minerais e soluções alcalinas. Para solubilizá-lo, seria necessário utilizar soluções complexantes ou reagentes básicos fundidos (MUYLDER; POURBAIX, 1974).

Devido à dificuldade de sofrer corrosão e a capacidade de passivação, o Ta_2O_5 é formado como uma camada no metal (Ta) e atua como um óxido protetor. Ao reagirem com HF, Ta e Ta_2O_5 podem formar complexos fluorados ou oxifluorados. Como é possível observar no Diagrama contido na Figura 5, o Ta_2O_5 é termodinamicamente estável em soluções aquosas, ácidas, neutras e alcalinas não complexantes (MUYLDER; POURBAIX, 1974).

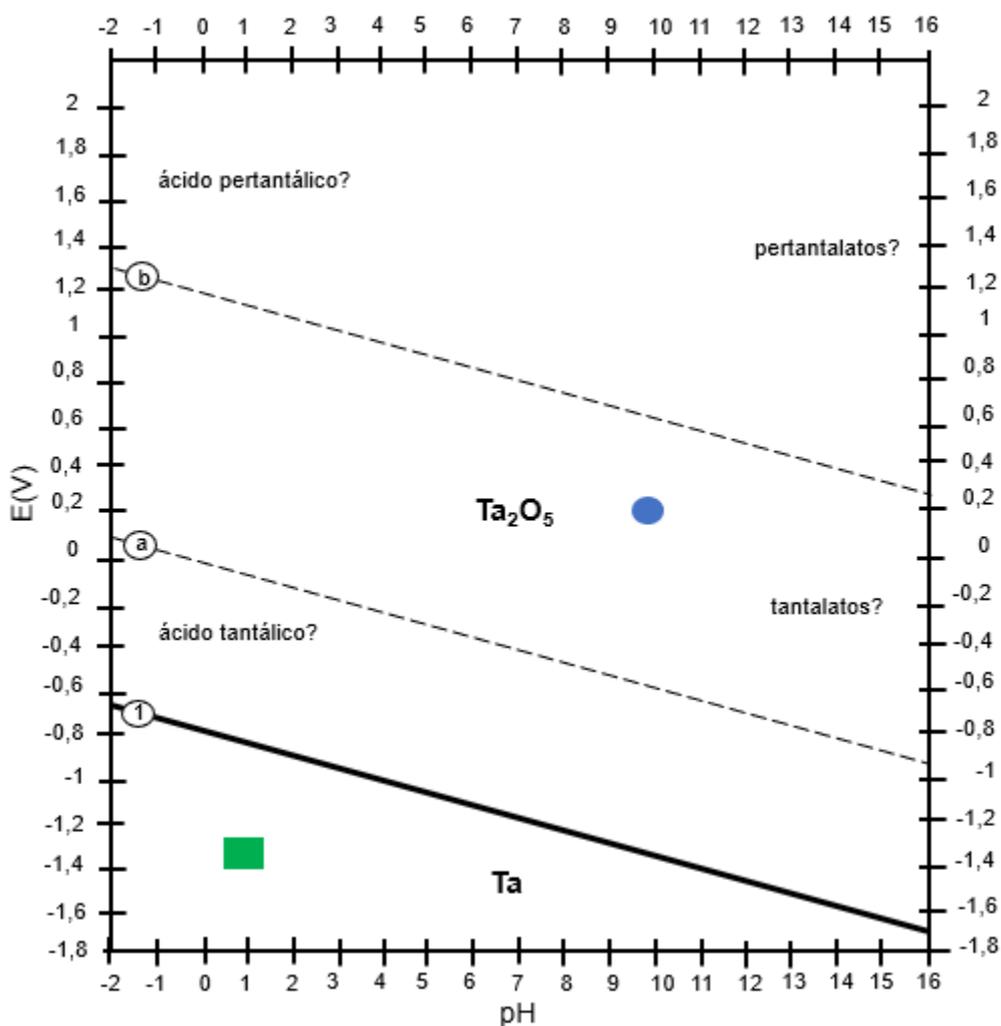


Figura 5. Diagrama de Pourbaix para o tântalo em solução aquosa a 25°C (Adaptado de (MUYLDER; POURBAIX, 1974)).

O pentóxido de tântalo pode ser submetido a reações em forno com óxidos alcalinos, alcalino-terrosos ou carbonatos e então ser convertido em tantalatos insolúveis (de fórmula geral $XTaO_3$, onde X corresponde a um metal). Os

tantalatos podem ser transformados em pertantalatos (solúveis em água e possuem fórmula química X_3TaO_8) ao serem oxidados por peróxido de hidrogênio. O ácido tantálico consiste no Ta_2O_5 hidratado, sendo um sólido branco de fórmula química $Ta_2O_5 \cdot H_2O$ ou $HTaO_3$. Pentóxido de tântalo pode ser convertido a Ta metálico pela deposição do metal em um cátodo de carbono ou platina via eletrólise com soluções oxálicas com 3 % de HCl ou H_2SO_4 . Muylder e Pourbaix (1974) também relataram que o TaH é um hidreto sólido, instável na presença de água e estável na ausência da mesma, pode ser obtido pela eletrólise de uma solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4) com um cátodo de Ta, mas quando realizaram esse estudo não existiam dados termodinâmicos suficientes para representar a espécie no diagrama de Pourbaix.

O diagrama de Pourbaix para o nióbio foi elaborado por Muylder *et al.* (1974) e encontra-se na Figura 6. Os autores informaram que foram apenas indicadas as substâncias sólidas (ácido pernióbico e ácido nióbico) e as dissolvidas (perniobatos e niobatos), uma vez que não existiam dados termodinâmicos suficientes disponíveis em 1974. Também foi explicado por eles que assim como o Ta, podem ser formados complexos fluorados, oxifluorados, tartáricos, oxálicos e álcoois.

Foram indicadas na Figura 6 as áreas de passivação e imunidade teóricas do Nb, a área contendo o círculo laranja é a de passivação (óxidos de Nb) e a área com o quadrado roxo corresponde à imunidade (Nb metálico). A corrosão não foi indicada pois não há complexantes, o metal é resistente à corrosão, ou seja, o ar, oxigênio, água, ácidos minerais e soluções alcalinas não são capazes de reagir com o Nb. Para solubilizá-lo, é necessário utilizar complexantes, carbonatos alcalinos ou reagentes básicos fundidos (MUYLDER; POURBAIX, 1974).

Para todos os valores de pH indicados no diagrama, existe a formação de uma camada protetora de óxido no Nb metálico (Nb_2O_5), portanto, o comportamento eletroquímico do metal depende das propriedades dessa camada.

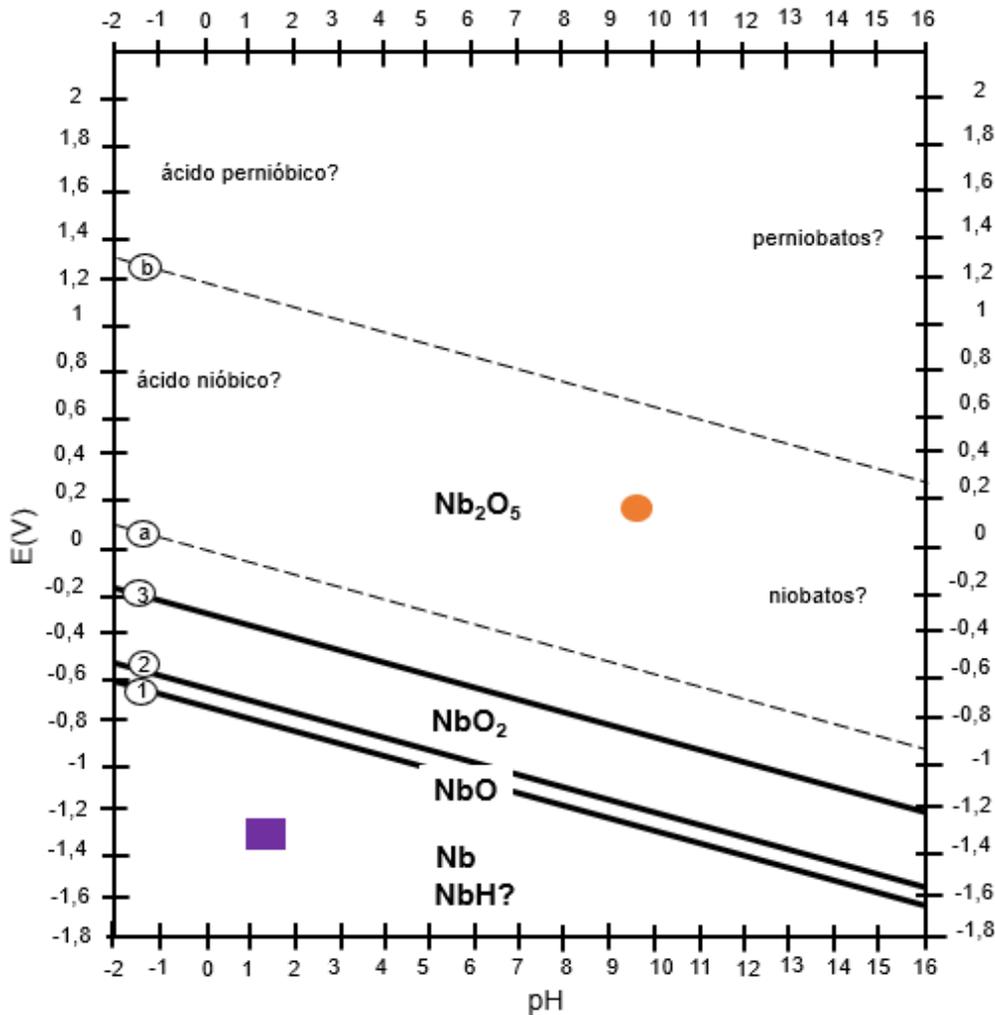


Figura 6. Diagrama de Pourbaix para o nióbio em solução aquosa a 25°C (Adaptado de (MUYLDER *et al.*, 1974)).

O monóxido de nióbio (NbO) no diagrama da Figura 6 encontra-se em uma posição que indica que a substância é termodinamicamente instável em soluções aquosas, neutras, ácidas e alcalinas, já que tende a decompor a água. O dióxido de nióbio (NbO₂) está abaixo da linha a, sendo também termodinamicamente instável em soluções aquosas com qualquer valor de pH pois tende a decompor a água e oxidar a Nb₂O₅. O pentóxido de nióbio apresenta ser termodinamicamente estável em soluções aquosas, ácidas, alcalinas e neutras não complexantes. Ao reagir com HF, Nb₂O₅ pode formar complexos fluorados ou oxifluorados. Submetendo o Nb₂O₅ a reações no forno com bases fundidas e carbonatos alcalinos, a espécie é convertida em niobatos (com fórmula química geral YNbO₃, onde Y corresponde a um metal). Os niobatos

podem ser oxidados por peróxido de hidrogênio e formar perniobatos (com fórmula Y_3NbO_8). O ácido nióbio corresponde ao estado hidratado do Nb_2O_5 . Pentóxido de nióbio pode ser reduzido a Nb metálico, mas não por reações eletroquímicas sem soluções complexantes (MUYLDER *et al.*, 1974).

Os metais podem ser obtidos a partir de processamentos hidrometalúrgicos, nos quais o objetivo consiste em converter os óxidos inertes em espécies químicas solúveis, sejam elas íons ou complexos (DEBLONDE *et al.*, 2015). Os processos hidrometalúrgicos consistem em lixiviações, com a finalidade de remover impurezas e aumentar os teores dos metais de interesse; são executadas as solubilizações dos metais, suas purificações e posterior recuperação da solução (ODO *et al.*, 2014; AKLI *et al.*, 2019).

Destacam-se as lixiviações com ácidos (GABALLAH; ALLAIN, 1994; SUBRAMANIAN; SURI, 1998; BROCCHI; MOURA, 2008; FAGUNDES *et al.*, 2016; PERMANA *et al.*, 2018; SHIKIKA *et al.*, 2021b), com bases (DEBLONDE *et al.*, 2016) e até mesmo a combinação de ácidos e bases (ALLAIN *et al.*, 2019).

As lixiviações também podem ser executadas após um pré-tratamento, como a calcinação (WU *et al.*, 2015; SOEDARSONO *et al.*, 2018; PERMANA *et al.*, 2018; AKLI *et al.*, 2019; VINCIA *et al.*, 2019), a cloração (BROCCHI; MOURA, 2008) e a fusão (SUBRAMANIAN; SURI, 1998; WANG *et al.*, 2009; SHIKIKA *et al.*, 2021a; ZHANG *et al.*, 2022).

2.7.1 Processos hidrometalúrgicos

2.7.1.1 Lixiviação ácida

Os metais Nb e Ta podem ser solubilizados com ácidos (fluorídrico e sulfúrico), mas quando há a presença de Si, Fe e Al no minério ou no resíduo, existe a necessidade de utilizar maior quantidade de ácido. A solubilização dos metais com HF e H_2SO_4 é utilizada industrialmente, mas não é eficiente para escórias que possuam menos que 10 % de Nb e Ta em sua composição (GABALLAH; ALLAIN, 1994; SUBRAMANIAN; SURI, 1998).

2.7.1.1.1 Ácido fluorídrico

A lixiviação com HF é a mais utilizada para obtenção de Nb e Ta em solução a partir de minérios contendo Nb₂O₅ e Ta₂O₅. A solubilização com flúor é dependente da temperatura, pH e concentração de íons F⁻. HF é o ácido comumente utilizado para quebrar ligações fortes de Si-O e gerar SiF₆²⁻ em soluções ácidas (HU *et al.*, 2013).

Foram encontrados registros da dissolução de Nb e Ta em diferentes concentrações utilizando compostos contendo flúor, como por exemplo: uma escória contendo 34,67 % de Nb₂O₅, 0,95 % de Ta₂O₅, 0,34 % de U₃O₈, 3,26 % de ThO₂ e outras impurezas, foi lixiviada com água, fluoreto de amônio (NH₄F) e carbonato de amônio [(NH₄)₂CO₃] (KRUPINITE CORPORATION LTD., 2005); o minério de columbita proveniente do Brasil no Rio Grande do Norte, com fórmula química (Mn_{0,33}Fe_{0,67})(Nb_{0,65}Ta_{0,35})₂O₆ e concentração de 46,13 % de Nb₂O₅, 23,98 % de Ta₂O₅, 11,58 % de Fe₂O₃ e 11,74 % de SnO₂, antes de ser lixiviado foi fundido com bissulfato de potássio e posteriormente lixiviado com ácido clorídrico, depois em ácido acético, e por fim com uma mistura de ácido fluorídrico com ácido sulfúrico (OLIVEIRA *et al.*, 2020); também foi analisada por Nete *et al.* (2010) a dissolução de Nb₂O₅, Nb metálico e NbF₅ com H₂SO₄ em microondas. A combinação de HNO₃ e HF pode ser utilizada na digestão de matrizes de silicatos em meio ácido (MARIET *et al.*, 2008). O trabalho de Odo *et al.* (2014) utilizou ácido fluorídrico para solubilizar de 70 % a 80 % de nióbio e tântalo, realizando um tratamento anterior, sendo a lixiviação com ácido sulfúrico (H₂SO₄) 9 % a 300 °C ou 400 °C e logo após foi realizada a hidrólise, para melhorar a recuperação dos metais.

O contato de HF com Nb e Ta pode formar TaF₇²⁻ ou TaF₆⁻ ou NbOF₅²⁻ ou NbF₆⁻, como mostram as Equações 4 e 5 (OLIVEIRA *et al.*, 2020; SHIKIKA *et al.*, 2020).



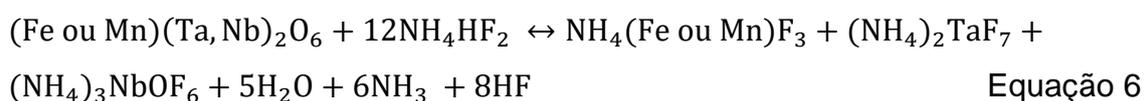
Bose e Gupta (2002) submeteram um minério contendo Nb e Ta à uma lixiviação sequencial de H₂O e HCl para que fosse possível remover impurezas; e logo após, a torta gerada foi novamente lixiviada com HF, gerando os íons TaF₇²⁻ e NbOF₅²⁻ em solução. Foi então adicionado hidróxido de potássio (KOH) para gerar K₂TaF₇ e K₂NbOF₅ e possibilitarem a separação por diferença de solubilidade.

Rodríguez *et al.* (2020) investigaram uma escória, composta por Ca₂(Nb,Ta)₂O₇ e Ca(Nb,Ta)O₃. Os autores introduziram 100 g/L de escória em um sistema binário de HF 6 mol/L e H₂SO₄ 4 mol/L, durante 3 h, à temperatura ambiente. Ao final, eles submeteram o lixiviado à um processo de extração líquido-líquido. Foi possível recuperar 87,2 % de Nb e 86,6 % de Ta. A utilização de H₂SO₄ e HF aumentou a seletividade da lixiviação para os metais de interesse (Nb e Ta) em relação aos demais metais que compunham o resíduo, diminuiu a volatilização da solução e precipitou impurezas (como por exemplo, Ca) o que auxiliou os processos subsequentes de purificação e separação (SHIKIKA *et al.*, 2020).

Segundo Yang *et al.* (2013) a utilização de flúor foi capaz de recuperar mais de 99 % de Nb e até 90 % de Ta, mas gerou resíduos com alta toxicidade que precisam ser controlados pelas indústrias para evitar a poluição e contaminação do meio ambiente. Além disso, entre 6 e 7 % do HF pode ser vaporizado durante o processo, o que pode causar danos ao redor em pessoas, equipamentos e meio ambiente (YANG *et al.*, 2013). Portanto, a utilização de ácido fluorídrico necessita de instalação industrial específica e resistente ao ataque ácido e consequentemente aumenta o custo da produção (OLIVEIRA *et al.*, 2023).

Reagentes com flúor em sua composição, como NH₄F, NaF e NH₄HF₂, podem ser utilizados na dissolução de minérios que contenham Nb e Ta ao invés de HF; além de diminuir a perda da solução pela volatilização, diminuem o teor ácido da solução (consequentemente, facilitando o controle do processo) e reduzem os problemas relacionados à toxicidade ao meio ambiente (NETE *et al.*, 2010; KRYSENKO *et al.*, 2016; PURCELL *et al.*, 2018; MAGDALENA *et al.*, 2021; NZEH *et al.*, 2021; SHIKIKA *et al.*, 2021b).

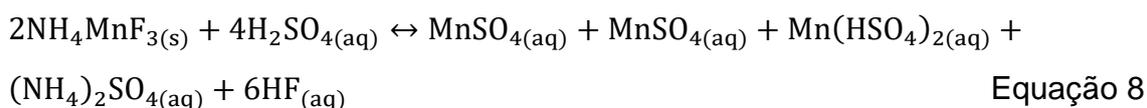
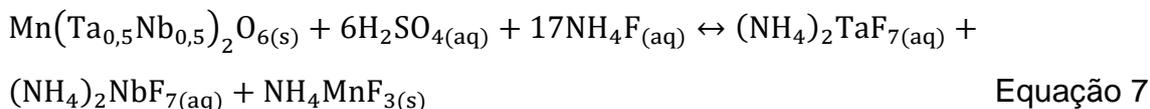
Shikika *et al.* (2021b) avaliaram a extração de Nb e Ta contidos em minério coltan, proveniente da República Democrática do Congo, que inicialmente possuía em sua composição 41 % Nb, 8,43 % Ta, 1,5 % Si além de Fe, Mn, Al, Ti, W, Fe, Mn, Ce, Na, Mg, Ca, Zn e K. O processo desenvolvido pelos autores foi capaz de solubilizar mais de 90 % de Nb e Ta, devido à agitação (a 300 rpm, 200 °C, durante 2,5 h) do minério (-75 µm +45 µm) com NH₄HF₂ (utilizando razão sólido:sólido, minério: NH₄HF₂, de 1:5). A agitação liberou gases (HF e NH₃), que foram condensados na forma de NH₄F e retornam para a fase de agitação, limitando a liberação de efluentes fluorados para o meio ambiente. A reação global do minério com o sal pode ser expressa pela Equação 6 (SHIKIKA *et al.*, 2021b).



Terminadas as 2,5 h de agitação, o produto gerado foi resfriado até atingir a temperatura ambiente e posteriormente lixiviado com H₂SO₄ 1 mol/L, a temperatura ambiente, com agitação de 600 rpm e durante 0,5 h. Ao final de todo o processo (agitação + lixiviação), foi possível solubilizar 94 % de Ta e 95 % de Nb (SHIKIKA *et al.*, 2021b).

A recuperação de Nb e Ta provenientes da manganotantalita (Mn(Ta_{0,5}Nb_{0,5})₂O₆) foi estudada por Yang *et al.* (2018). Os pesquisadores realizaram a lixiviação com ácido sulfúrico e NH₄F (substituindo o HF). A lixiviação ocorreu utilizando o minério com granulometria de 74 µm, em um vaso de pressão com agitador mecânico, com 50 % de H₂SO₄ e NH₄F, razão mássica de NH₄F:minério de 0,8:1, razão sólido:líquido de 1:5 (g de minério:mL de solução de ácido), durante 2 h a 200 °C e 1,5 MPa. Foram recuperados 96 % de Nb e 93 % de Ta, sendo que inicialmente o minério continha 18,7 % de Ta₂O₅, 13,9 % de Nb₂O₅, 16,3 % de Al₂O₃, 17,6 % de FeO, 7 % de MnO₂, 14,2 % de SnO₂ e 10,9 % de SiO₂. As reações esperadas (Equações 7 e 8) indicam que o Mn(Ta_{0,5}Nb_{0,5})₂O₆ pode ser decomposto em (NH₄)₂TaF₇, (NH₄)₂NbF₇ e NH₄MnF₃;

sendo que o excesso de H_2SO_4 pode converter NH_4MnF_3 em MnSO_4 e liberar F^- para o reciclo.



Ao utilizar a razão mássica de NH_4F :minério de 0,8:1, a concentração de massa de F^- é de 5,28 %, comparado com a concentração mássica de F^- de 60 % a 70 % ao utilizar HF . Como o excesso de íons de flúor pode ser reciclado durante o processamento, não existirá liberação de F^- para o meio ambiente (YANG et al., 2018).

Domingos (2020) recuperou titânio (Ti) e vanádio (V) de um minério brasileiro rico nesses três elementos, proveniente da Bahia. A recuperação ocorreu ao realizar a lixiviação com HCl , bifluoreto de sódio (NaHF_2) e ferro metálico (Fe^0) como agente redutor. O minério foi lixiviado por 4 h, a 85 °C, com solução de HCl 30 %, razão sólido:líquido (minério:solução de ácido) de 1:6, 10 % de NaHF_2 em relação à quantidade de minério utilizada e 2 g de Fe^0 . Foi utilizado NaHF_2 ao invés do HF para melhorar a lixiviação, viabilizar o manuseio e transporte, e em solução haver a formação de HF conforme mostra a Equação 9. De acordo com a autora, o minério apresenta 32 % de Fe , 16 % de Ti e 0,17 % de V , presentes nas fases FeTiO_3 , Fe_2TiO_5 e TiO_2 . Foram recuperados 95 % de Ti , 95 % de Fe e 91 % de V na solução obtida após o processo de lixiviação do minério.



O mecanismo de dissolução de Nb e Ta contidos em minérios de columbita e tantalita foi estudado por Majima *et al.* (1988), foram avaliados sistemas contendo apenas HF, HF com HCl, NH₄F com HCl, HF com H₂SO₄ e NH₄F com H₂SO₄, para 40 °C, 60 °C e 80 °C. A columbita oriunda da Nigéria, possuía em sua composição 62,19 % de Nb₂O₅, 5,86 % de Ta₂O₅, 16,63 % de Fe, 1,83 % de Mn e 3,33 % de Ti. A tantalita proveniente da Austrália continha 41,94 % de Nb₂O₅, 26,83 % de Ta₂O₅, 9,26 % de Fe, 7,26 % de Mn e 2,55 % de Ti. Os autores relataram que a presença dos íons H⁺ e F⁻ no lixiviante são necessários para a dissolução da columbita e da tantalita, e o aumento das concentrações dos íons aumenta também as taxas de dissolução. Os ácidos HCl, H₂SO₄ e o sal NH₄F atuaram combinados com o agente lixiviante no fornecimento de íons H⁺ e F⁻. Foi ressaltado que o aumento da temperatura melhorou a dissolução, o que indica que o mecanismo de controle é a reação química.

É possível destacar que a vantagem em utilizar NH₄F ao invés de NH₄HF₂, é que o NH₄F possui maior ponto de ebulição (260 °C) em comparação a 239 °C do NH₄HF₂, ou seja, é possível utilizar temperaturas mais elevadas sem que ocorra volatilização de compostos (HU *et al.*, 2013). Em solução, o NH₄F é capaz de liberar HF no meio, sem que seja utilizado o ácido fluorídrico diretamente, conforme mostra a Equação 10.



2.7.1.1.2 Ácido sulfúrico

O H₂SO₄ é o agente lixiviante mais utilizado industrialmente para a recuperação de metais. Os trabalhos que abordaram a lixiviação com H₂SO₄ evidenciaram que tempo (2 h ou mais) e temperatura da reação (200 °C a 300 °C), bem como a granulometria (75 µm) e a proporção dos óxidos de Ta e Nb do minério ou do resíduo influenciam na quantidade de recuperação dos metais. É possível recuperar até 98 % de Nb, nessas condições mencionadas na lixiviação (2 h de reação, granulometria de 75 µm e até 300 °C, pois acima dessa temperatura a recuperação não aumenta devido à hidrólise), para

minérios contendo de 14 % a 16 % Nb, 1 a 12 % Ta e impurezas de Fe, Mn, Al, Sn, Th, U e Zr. O aumento do tempo de lixiviação, do grau de acidez e da quantidade de lixiviações aumentam a recuperação de Nb (EL-HUSSAINI; MAHDY, 2002; CHAVES *et al.*, 2004; YANG *et al.*, 2014).

O estudo de El-Hussaini e Mahdy (2002) abordou a lixiviação de um minério do Egito, contendo em sua composição 16 % de Nb₂O₅, 12 % de Ta₂O₅, 23 % de FeO, e menos de 4 % de Ti/elementos de terras raras/Th/U/Zr. A lixiviação ocorreu com solução de H₂SO₄ 10,8 mol/L e HNO₃ 5,3 mol/L, considerando razão sólido:líquido (minério:solução ácida) de 1:3, a 200 °C; sendo possível lixiviar quase 100 % de Nb e Ta, e mais de 60 % das impurezas (que são os demais elementos: Ti/elementos de terras raras/Th/U/Zr).

Yang *et al.* (2014) conseguiram solubilizar 98 % de Nb de um minério que continha inicialmente 14 % de Nb, 1,24 % de Ta e com impurezas (Fe, Mn, Al e Sn). Sendo que após 2 h de reação, a agitação não influenciou a recuperação de Nb, e a extração utilizando minério com 74 µm foi superior (quase 100%) do que com 100-105 µm (em torno de 70%). A lixiviação a 100 °C com 0,3 MPa lixiviou 35 % de Nb, já a 200 °C o valor foi de 95 % de Nb, ou seja, a temperatura influenciou na cinética da solubilização de Nb.

2.7.1.1.3 Ácido clorídrico

O estudo de Fagundes *et al.* (2016) mostrou que é possível lixiviar Ta, utilizando 80,33 g de escória - composta por óxidos de Ta, Nb, Sn, Fe, Si, Ti e S - com 250 mL de HCl 5 %, sob agitação de 100 rpm durante 48 h.

Makanyire *et al.* (2016) abordaram a solubilização de Nb, presente em resíduos provenientes da produção de dióxido de titânio (TiO₂), realizando lixiviação com HCl. Considerando que o resíduo possuía 2,4 % de Nb₂O₅ e os 97,6 % restantes eram TiO₂ e Fe₂O₃, foi possível lixiviar 90 % de Nb com 1 h de reação, a 70 °C com HCl 4 mol/L, utilizando granulometria menor que 100 µm.

2.7.1.2 Lixiviação alcalina

Óxidos de nióbio e tântalo não dissolvem em água, mas ao reagir com bases, como KOH ou hidróxido de sódio (NaOH), são gerados íons de hexaniobatos e hexatantalitas solúveis ($H_xNb_6O_{19}^{x-8}$ e $H_xTa_6O_{19}^{x-8}$, sendo que os “x” nas fórmulas químicas podem corresponder aos números 0, 3 ou números entre o intervalo de 0 a 3), o que possibilita a separação dos mesmos (WANG *et al.*, 2010; DEBLONDE *et al.*, 2015).

Alguns parâmetros que podem interferir na dissolução de Nb e Ta são a temperatura, a razão de reagente alcalino, o tipo do minério e a granulometria das partículas (WANG *et al.*, 2010; SHIKIKA *et al.*, 2021a; SHIKIKA *et al.*, 2021b).

2.7.1.2.1 Hidróxido de potássio

Ao utilizar KOH, o aumento da razão de base para minério aumenta a extração de Nb e Ta, mas a presença de Si e Al no minério pode interferir nessa relação e deve ser considerada para a determinação do melhor valor (SHIKIKA *et al.*, 2021a).

Wang *et al.* (2010) avaliaram a solubilização de óxidos puros de Nb e Ta, e mostraram que a dissolução máxima de Ta (90%) ocorreu após 1 h de calcinação em temperaturas acima de 540 °C, ao utilizar relação mássica de 5:1 (KOH:Ta₂O₅). Foram formados os compostos KTaO₃ e K₃TaO₄, sendo o primeiro insolúvel e o segundo solúvel. Já Nb₂O₅ foi 100 % lixiviado ao utilizar a razão mássica de 3:1 (KOH:Nb₂O₅), com 1 h de reação a 350 °C, gerando K₃NbO₄ que após hidrólise originou o composto solúvel em água (K₈Nb₆O₁₉). Ao misturar Nb₂O₅ e Ta₂O₅ os autores constataram que houve maior solubilização de Ta do que de Nb, o aumento da proporção de Nb₂O₅ e Ta₂O₅ melhorou a dissolução de ambos os metais.

Zhou *et al.* (2005) estudaram um minério composto por (Fe,Mn)O.(Ta,Nb)₂O₅ e constataram que a taxa de solubilização de Nb e Ta a 300 °C foi maior do que

a 340 °C, pois nesta temperatura os metais precipitam. Utilizaram para a lixiviação uma solução 84 % de KOH na proporção de 7:1 (KOH:minério), durante 1 h a 300 °C e com as partículas do minério na granulometria de 52 µm. Os autores conseguiram recuperar 98,7 % de Nb, 95,6 % de Ta, além de 85 % de Ti e menos do que 35 % de outras impurezas, como Al, Si, Mn e Fe. Portanto, as melhores condições para solubilização dos metais dependem da proporção de Nb e Ta no minério ou no resíduo.

Um minério de columbita-tantalita [(Fe,Mn)(Ta,Nb)₂O₆] proveniente da República Democrática do Congo foi estudado por Shikika *et al.* (2021a), foi submetido à calcinação com KOH e lixiviação com água. A razão de KOH e Nb/Ta variaram de acordo com a composição do minério. O minério em questão possuía 18,9 % de Ta e 8,5 % de Nb. A razão de minério para Nb e Ta era de 3:1. A calcinação foi executada por 1 h a 550 °C e recuperou 87 % de Nb e 80 % de Ta.

2.7.1.2.2 Hidróxido de sódio

Deblonde *et al.* (2015) produziram Na₇HNb₆O₁₉.15H₂O e Na₈Ta₆O₁₉.24,5H₂O ao reagir Nb₂O₅ e Ta₂O₅ com NaOH a 450 °C durante 5 h. Yang *et al.* (2013) realizaram a calcinação do pirocloro com NaOH, contendo 12,69 % de Nb₂O₅ e 21,75 % de Ta₂O₅, na razão de reagente alcalino para minério de 1:2, a 650 °C. Com 15 min atingiu-se 100 % de lixiviação dos materiais.

Deblonde *et al.* (2016) estudaram a recuperação de Nb e Ta de concentrados industriais contendo 11,52 % de Nb e 0,23 % de Ta. Foi realizada a lixiviação com 40 g do concentrado industrial, 400 mL de NaOH (400 g/L), a 110 °C, a 500 rpm, por 5 h; logo após, foi realizada a centrifugação do material obtido a 5000 rpm durante 20 min, a fase sólida foi então lavada com NaOH (10 g/L); após a lavagem, 30 g do sólido foi lixiviado em 1,5 L de água (ou seja, relação S:L de 1:50) a 500 rpm, por 1 h a 50 °C; por fim, o produto obtido foi centrifugado a 5000 rpm por 20 min. Foi possível recuperar aproximadamente 64,9 % de Nb e 64,8 % de Ta.

2.7.1.3 Lixiviação ácida e alcalina

Allain *et al.* (2019) estudaram lixiviações sequenciais para uma escória composta por óxidos de Si, Al, Ca, Fe, Mn, Nb e Ta. Os teores de Nb e Ta eram menores que 25 % da composição total. Nos ensaios foram utilizadas 100 g de escória, com granulometria de 80 μm , para três lixiviações sequenciais (ácida, alcalina e ácida). As lixiviações ácidas foram realizadas em mistura de HF (1,2 mol/L) e HCl (2 mol/L), a 70 °C durante 4 h. A lixiviação alcalina foi feita com NaOH (2 mol/L), a 70 °C durante 4 h. O objetivo das lixiviações sequenciais foi concentrar Nb e Ta (63 %) na torta e os demais elementos (Si, Ca, Fe e Al) no licor.

2.7.1.4 Lixiviação com pré-tratamento térmico

Comumente são utilizados tratamentos em etapas anteriores as lixiviações com a finalidade de aumentar a extração dos metais de interesse, como por exemplo a calcinação (WU *et al.*, 2015; SOEDARSONO *et al.*, 2018; PERMANA *et al.*, 2018; AKLI *et al.*, 2019; VINCIA *et al.*, 2019), cloração (BROCCHI; MOURA, 2008) e a fusão em forno utilizando diferentes reagentes (SUBRAMANIAN; SURI, 1998; WANG *et al.*, 2009; SHIKIKA *et al.*, 2021a; ZHANG *et al.*, 2022).

2.7.1.4.1 Calcinação seguida de lixiviação

Wu *et al.* (2015) submeteram um minério com baixa concentração de Nb (0,056 %) e Ta (0,0038 %) à calcinação com H_2SO_4 (18,4 mol/L), com razão mássica 1:1 (minério:ácido), a 350 °C e durante 2 h. Logo após, o produto gerado foi lixiviado com H_2SO_4 25 %, a 90 °C e durante 2 h. Ao final, os autores conseguiram solubilizar 84 % de Nb.

No estudo de Soedarsono *et al.* (2018), óxidos de Si, Ca, Ti, Al, Ta, Nb e Zr, foram aquecidos no forno a 800 °C por 1 h e posteriormente o material com

granulometria inferior a 149 μm foi separado para ser lixiviado. A lixiviação foi executada primeiramente com NaOH 5 mol/L durante 20 min e, em seguida, com HCl 5 mol/L por 50 min. O resultado obtido foi um aumento de 2,67 % nos teores de Nb e Ta.

Permana *et al.* (2018) utilizaram óxidos de Si, Ca, Ti, Al, Ta, Nb e Zr para reação em forno a 900 °C durante 1 h. Em seguida o produto foi peneirado até atingir granulometria de 56-74 μm . Posteriormente, o produto peneirado foi lixiviado com NaOH 8 mol/L por 2 h a 25 °C, em seguida foi lixiviado com HClO₄ 0,8 mol/L e, por fim, lixiviado com H₂SO₄ em diferentes concentrações (sendo elas, 0,8 mol/L, 1,6 mol/L e 2,4 mol/L) a 25 °C durante 2 h. Os teores de Nb e Ta aumentaram em 1,57 % para Nb e 0,94 % para Ta.

Akli *et al.* (2019) estudaram a escória composta por óxidos de Si, Ca, Ti, Al, Ta, Nb e Zr, dos quais 0,23 % correspondiam ao Ta e 0,47 % ao Nb. Os óxidos foram calcinados no forno a 900 °C por 2 h. O produto obtido foi peneirado, a fração de -200+250 mesh foi lixiviada com NaOH 8 mol/L, na proporção sólido:líquido 1:10, em temperatura ambiente e durante 2 h. O sólido obtido nessa lixiviação foi lixiviado com H₃PO₄, razão sólido:líquido de 1:10, utilizando 250 mL de ácido nas concentrações de 0,5 mol/L e 1 mol/L. A lixiviação com NaOH dissolveu os óxidos e aumentou os teores de Nb e Ta. O aumento da concentração de H₃PO₄ aumentou os teores de Nb e Ta e dissolveu outros óxidos, como Fe, Ca e Al. A melhor granulometria para aumentar o teor de Nb de 0,23 % para 0,85 % foi de 56-74 μm e a melhor concentração de H₃PO₄ foi de 0,5 mol/L. Para o Ta a melhor granulometria foi de 119-149 μm , elevando o teor de 0,47 % para 1,45 %, utilizando 1 mol/L de H₃PO₄.

Vincia *et al.* (2019) estudaram a reação em forno de escória, composta por óxidos de Si, Ca, Ti, Al, Ta, Nb e Zr, a 900 °C durante 1 h. Os autores peneiraram o produto gerado no forno até a granulometria de 56-74 μm , e o submeteram à lixiviação com NaOH 8 mol/L em proporção 1:10 (NaOH:escória) durante 2 h a 25 °C. Logo após, o produto líquido foi lixiviado com HClO₄ 0,8 mol/L na proporção 1:10 (HClO₄:produto líquido). Identificou-se que o teor de Nb aumentou de 0,47 % para 1,28 %, e o teor de Ta de 0,23 % para 0,79 %. Além disso, os autores observaram que nos pHs 1, 0,4 e 0,096 foi possível dissolver

Ca, sendo que a lixiviação com NaOH conseguiu dissolver SiO₂ e, conseqüentemente, aumentou os teores de Nb e Ta.

2.7.1.4.2 Fusão seguida por lixiviação

Wang *et al.* (2009) estudaram um minério contendo Nb e Ta na razão mássica de 2,33 Nb:1 Ta, e submeteram o mesmo à reação com KOH na razão 2:1, entre KOH e minério, a 400 °C por 1 h em forno com posterior resfriamento rápido até a temperatura ambiente. Logo após a reação, o produto obtido foi submetido à lixiviação com água em temperatura ambiente por 1 h, então evaporado a 80 °C e posteriormente cristalizado. Os autores conseguiram recuperar 94,7 % de Nb, 93,6 % de Ta, 80 % de Si, 50 % de Ti e menos que 20 % de Mn e Fe.

Shikika *et al.* (2021a) pesquisaram um minério composto por Sn, Fe, Mn, Ta, Na, Ca, Nb e F, cuja granulometria era de -75+45 µm. O minério foi submetido à reação com KOH em forno na proporção mássica de 3:1 (KOH:minério), durante 1 h a 550 °C. Posteriormente, o produto obtido foi lixiviado com 400 mL de água por 2 h. Os autores conseguiram recuperar 87 % de Nb e 80 % de Ta, além de impurezas como Fe e Mn, que foram lixiviadas em percentuais abaixo de 20 %.

Subramanian e Suri (1998) estudaram o processamento térmico com NaOH de escória composta majoritariamente por SiO₂ (23,07 %), Fe₂O₃ (22,77 %), sendo 3,43 % correspondente a Nb₂O₅ e 3,05 % a Ta₂O₅. O processamento alcalino foi executado a 250 °C, utilizando a razão 1:2 de escória:NaOH, durante 4 h. Posteriormente, o produto obtido foi lixiviado com HCl 3,25 mol/L, a 50 °C e durante 15 min. Foi possível obter um produto contendo 21 % de óxidos de Nb e Ta, sendo 10,6 % de Nb₂O₅ e 10,4 % de Ta₂O₅. Os autores sugeriram que o mesmo fosse dissolvido em HF para a posterior extração dos metais.

O depósito de rejeitos de Bayan Obo possui diversos metais em sua composição, como ferro, nióbio e terras raras. Zhang *et al.* (2022) estudaram um processamento para esse rejeito, que consiste na calcinação com NaCl-Ca(OH)₂-carvão e posterior lixiviação com HCl e H₂SO₄. Durante a calcinação a 800 °C e durante 2 h, os minérios de Nb foram convertidos em compostos do tipo (Na_{0,5}Ce_{0,3}Ca_{0,2})(Ti_{0,8}Nb_{0,2})O₃ e (Ca_{0,7}Na_{0,3})(Ti_{0,7}Nb_{0,3})O₃, os de terras raras

foram convertidos em óxidos ou silicatos (como Ce_2O_3 e $\text{Nd}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$), os silicatos de ferro e escândio (Sc) foram transformados em CaFeSiO_4 , FeSiO_3 e Fe_3O_4 ; sendo que a estrutura do silicato foi decomposta e possibilitou a lixiviação do Sc. A primeira lixiviação, com HCl 6 mol/L a 90 °C por 2 h, foi realizada com razão sólido:líquido de 1:10 (g de rejeito:mL da solução de ácido), recuperando 98 % de Sc, 97 % de terras raras e 40 % de Nb. A torta gerada nessa lixiviação foi lixiviada com H_2SO_4 de pureza analítica, a 300 °C e durante 1 h, colocando em solução 98 % de Sc, 98 % de terras raras e 92 % de Nb.

2.7.1.4.3 Cloração seguida por lixiviação

Brocchi e Moura (2008) estudaram óxidos de Nb, Ta, Zr, Fe, Ti, Si, Ca, Mg e Al. Os autores reagiram em forno os óxidos com cloro gasoso (Cl_2), entre 600 °C e 900 °C, inserindo carbono grafite na forma de briquete, o produto obtido foi lixiviado com HCl a 80 °C variando o tempo de 3 h a 6 h. Também reagiram no forno os óxidos com tetracloreto de carbono (CCl_4), a 510 °C e 650 °C e pressão de 0,2 atm a 0,6 atm, posteriormente submetendo o produto gerado no forno à lixiviação com HCl a 80 °C no tempo de 3 h a 6 h. A cloração foi capaz de aumentar os teores de Ta e Nb, de 4,8 % para 8,4 % e de 3,3 % para 7,2 %, respectivamente.

3. OBJETIVO

Este trabalho teve como objetivo desenvolver uma rota hidrometalúrgica para recuperar o nióbio presente na escória proveniente do processo de extração do estanho. Realizar a caracterização da escória, lixiviar o nióbio e manter o tântalo na fase sólida gerada após a lixiviação. Avaliar também os parâmetros que influenciam a lixiviação do nióbio nesse processo.

4. MATERIAL E MÉTODOS

O material utilizado neste estudo foi a escória obtida durante a produção de estanho metálico. Fornecida por uma empresa brasileira que produz estanho metálico e ligas de Sn. A escória estudada corresponde ao resíduo final do processamento da cassiterita, processo similar ao descrito no item 2.1 e na Figura 1 deste trabalho.

A escória fornecida foi retirada de diferentes pontos da pilha de rejeitos, sendo necessária, portanto, a homogeneização inicial das amostras para que houvesse melhor representatividade dos componentes presentes. Posteriormente foram realizadas caracterizações que possibilitaram o desenvolvimento de rota hidrometalúrgica para lixiviação de Nb e consequente separação do Ta.

4.1 Preparação das amostras

As amostras de diferentes pontos da pilha de escória foram recebidas em sete bombonas de aproximadamente 40 kg cada, sendo que 80 kg desse material foram homogeneizados em betoneira por aproximadamente 15 min, e posteriormente distribuídos em pilhas cônicas. Por fim, foi utilizado o quarteador Jones para completa homogeneização e quarteamento da escória, conforme ilustrado na Figura 7. Após isso, foram obtidas amostras de aproximadamente 200 g para serem utilizadas durante os ensaios deste trabalho.



Figura 7. Bombona contendo a escória (a), betoneira (b), pilha cônica (c) e quarteador Jones (d) utilizados durante a homogeneização das amostras.

4.2 Caracterização

Com o objetivo de determinar as características físico-químicas e mineralógicas da escória estudada, foram realizadas análises de granulometria, espectrometria de fluorescência de raios-X por energia dispersiva (EDXRF), difratometria de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia por dispersão de energia (MEV/EDS), espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS) e espectrometria de emissão atômica por indução de plasma (ICP OES). Para realização das

análises, resumidas na Figura 8, as amostras foram previamente secas em estufa a 100 °C durante 24 h.

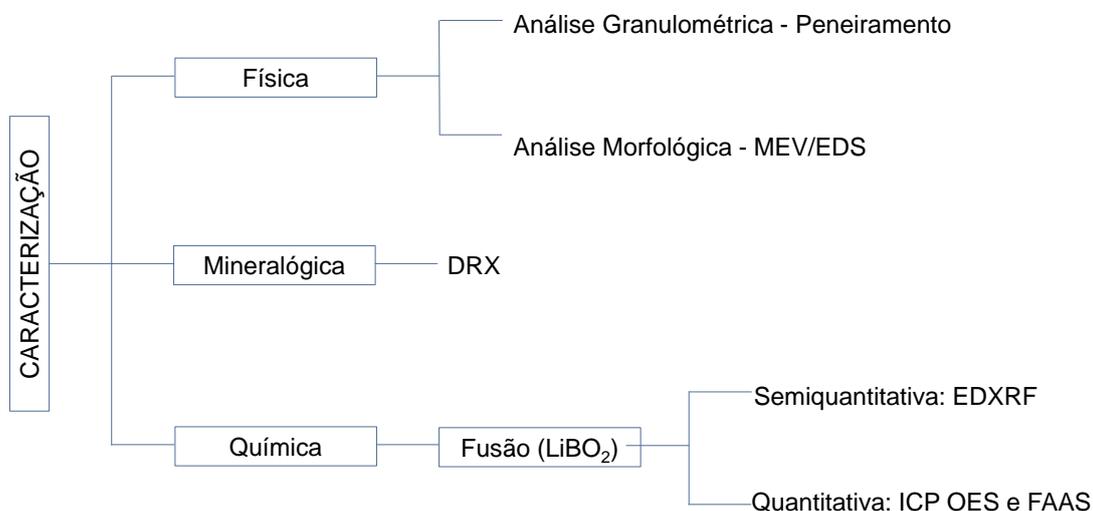


Figura 8. Técnicas utilizadas para a caracterização da escória estanífera.

4.2.1 Análise granulométrica

Para entender a distribuição granulométrica da escória e os tamanhos de grãos que a compõe foi feita a análise granulométrica. Para tanto, foi realizado o peneiramento de uma amostra de aproximadamente 100 g em agitador de peneiras, durante 15 min, utilizando um conjunto de peneiras de tamanhos (mesh ou #) de 10 #, 14 #, 18 #, 35 #, 60 #, 120 #, 200 #, 270 #, 400 # e 500 # (que correspondem às aberturas de 2,0 mm, 1,4 mm, 1,0 mm, 0,5 mm, 0,25 mm, 0,125 mm, 0,075 mm, 0,053 mm, 0,038 mm e 0,025 mm). Foram peneirados primeiramente no conjunto de 10 # a 35 # por 15 min, e posteriormente no conjunto de 60 # a 500 #, por mais 15 min (Figura 9). As quantidades mássicas retidas nas peneiras foram obtidas pelas diferenças de massa antes e depois do peneiramento.

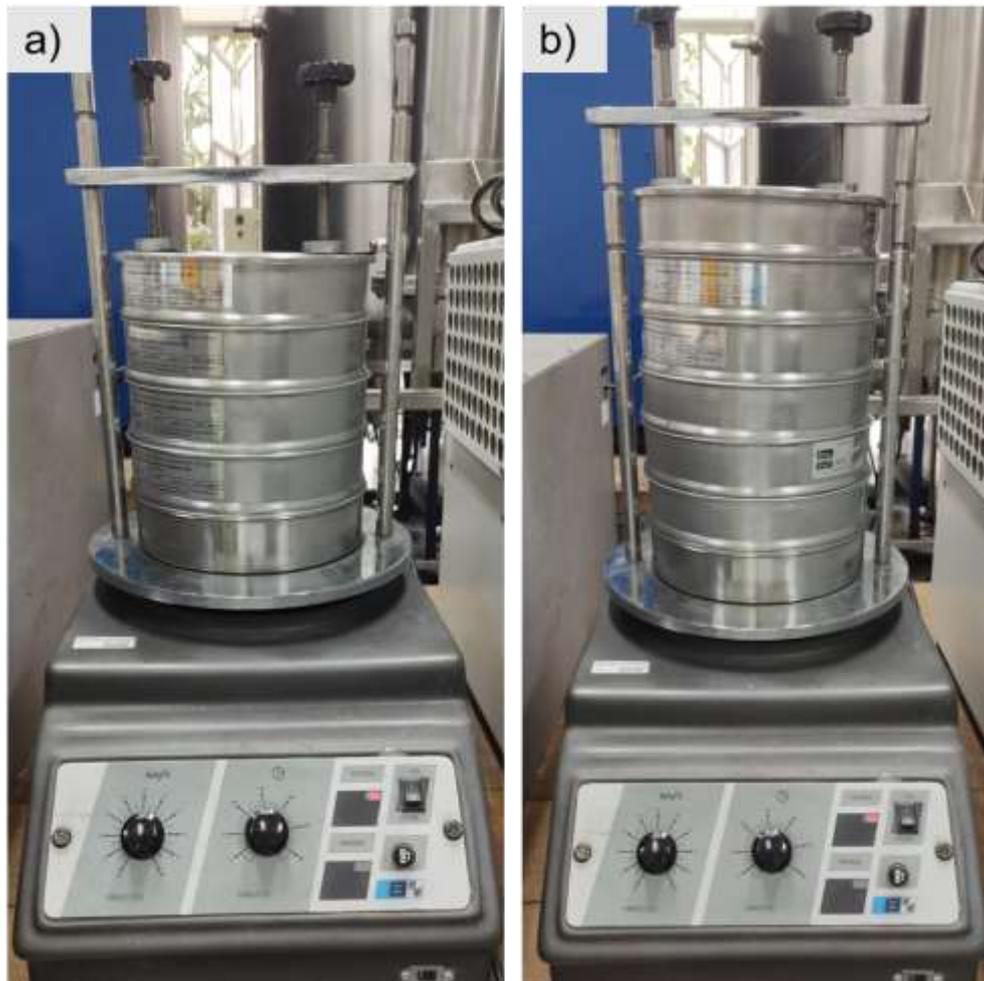


Figura 9. Conjunto de peneiras com 10 # a 35 # (a) e 60 # a 500 # (b) de abertura utilizados.

4.2.2 Análise morfológica – MEV/EDS

Para entender a morfologia das partículas que compõe a escória foi realizada a análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada com espectroscopia por dispersão de energia (EDS), permitindo que fosse possível identificar os elementos presentes. A escória foi embutida em uma baquelite. Foi utilizado um equipamento da marca Phenom e modelo proX, com modo BSD Full para uma tensão de 15 kV.

4.2.3 Análise mineralógica – DRX

A técnica de difratometria de raios-X foi utilizada para identificação das fases mineralógicas presentes na escória. Foi utilizado um equipamento da marca Rigaku e modelo MiniFlex 300, operado a 30 kV e 10 mA, usando radiação de cobre $K\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), modo step com passo de $0,02^\circ$, tempo de step de 6,5 s e faixa de varredura de 20° a 80° .

4.2.4 Análise química semiquantitativa – EDXRF

A análise química semiquantitativa da escória foi realizada por espectrometria de fluorescência de raios-X por energia dispersiva, em equipamento da marca PANalytical e modelo Epsilon 3XL, utilizando um modo que se utiliza de padrões internos, salvos no próprio equipamento para a determinação dos elementos presentes na amostra e as suas ordens de grandeza. Essa análise possibilita entender a amostra e indicar quais curvas analíticas precisam ser construídas para a quantificação dos elementos.

Para análise da escória pelo modo semiquantitativo, cerca de 5,0 g da amostra foram prensados com aproximadamente 2,0 g de ácido bórico como agente agregante, para obtenção da pastilha prensada com 3,2 cm de diâmetro.

4.2.5 Análise química quantitativa – ICP OES e FAAS

A análise quantitativa foi realizada com a amostra em estado líquido, e para tal, realizou-se a solubilização/digestão da escória. A solubilização foi realizada por fusão com metaborato de lítio (LiBO_2), em mufla a 1000°C , utilizando cadinho de grafite e atmosfera de argônio com vazão de 1,5 L/min (para que não ocorresse a oxidação do cadinho) (OGWUEGBU *et al.*, 2010; OLIVEIRA, 2022).

No cadinho foram pesados 2,4 g de LiBO_2 , acima do fundente foi pesado 0,8 g de escória (que foi previamente seca em estufa) e por fim foram adicionados 2,4 g de LiBO_2 por cima da escória. Foi utilizada a proporção de massa de escória para massa de LiBO_2 de 1:6 (0,8 g de escória e 4,8 g de LiBO_2). Em seguida, o cadinho foi levado à mufla com taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ até atingir o patamar de $1000\text{ }^\circ\text{C}$, o qual foi mantido durante 30 min. Logo após o material fundido foi vertido, ainda quente, em 400 mL de solução de ácido clorídrico 10 %. A mistura foi mantida sob agitação durante 15 min à temperatura ambiente para que o sal formado fosse totalmente dissolvido. Após a dissolução, a mistura foi filtrada à vácuo e a solução filtrada foi avolumada com solução de ácido nítrico 3 % em balão volumétrico de 500 mL. Por fim, a solução foi analisada por FAAS para quantificação de Si, utilizando um equipamento da marca Shimadzu, modelo AA-7000, com fluxo de gás acetileno e óxido nitroso. A leitura foi realizada no comprimento de onda de $251,75\text{ }\mu\text{m}$. A solução também foi analisada no ICP OES para a quantificação dos demais elementos indicados pela análise semiquantitativa, utilizando um equipamento da marca Agilent, modelo 710 series.

4.3 Método para lixiviação de nióbio

Para a escolha do tratamento a ser estudado foi necessário levar em consideração os metais a serem estudados (Nb e Ta), suas características e a matriz que estão inseridos. No caso da escória de estanho pode haver a presença de Si e Ca que são difíceis de solubilizar (OLIVEIRA *et al.*, 2023).

4.3.1 Diagrama de Pourbaix

Para entender o comportamento dos metais em solução aquosa para o sistema estudado neste trabalho foram construídos os diagramas de Pourbaix de Nb e Ta, com o auxílio do software HSC Chemistry, versão 7.193.

Foram utilizadas a faixa de pH de -2 a 14, faixa de potencial de -2 V a 2 V, a 85 °C, considerando os metais em solução aquosa e as concentrações iniciais dos reagentes utilizadas durante a condição base. As concentrações eram de 9,45 mol Cl/kg solução, 0,052 mol Nb/kg de solução, 0,006 mol Ta/kg de solução e 0,47 mol F/kg de solução.

4.3.2 Lixiviação clorídrica

Neste trabalho foi estudado o processamento hidrometalúrgico adaptado de Domingos (2020), detalhado no item 2.7.1.1.1 deste trabalho.

Por pertencerem ao grupo 5 da tabela periódica, Nb, Ta e V apresentam propriedades físico-químicas semelhantes (ROMERO; DA CUNHA, 2021). Isto possibilita a utilização do processamento elaborado por Domingos (2020) para a lixiviação de Nb contido na escória.

A adaptação da rota foi feita com ensaios preliminares para que fosse determinada uma condição base, e posteriormente fossem estudados individualmente os parâmetros que influenciam na recuperação do metal. Os ensaios preliminares foram executados com os resultados que obtiveram melhor recuperação no trabalho de Domingos (2020), ou seja, a lixiviação foi realizada por 4 h, a 85 °C, com HCl 30 %, razão sólido:líquido (massa de minério:volume da solução de ácido) de 1:6. Nos ensaios de lixiviação foram utilizados 50 g de escória, 300 mL de HCl 30% e 2 g de Fe⁰.

Diferentemente do trabalho de Domingos (2020), foi utilizado NH₄F em substituição ao NaHF₂, uma vez que Majima *et al.* (1988) utilizaram NH₄F com HCl para solubilizar minérios de columbita e tantalita. Para determinar a quantidade de NH₄F a ser utilizada foram variadas as quantidades de 0,06 g a 2,8 g, levando em consideração as quantidades de sal utilizadas nos trabalhos de Domingos (2020) e Shikika *et al.* (2020).

Inicialmente foram analisadas as quantidades dos reagentes e, em seguida, avaliaram-se os efeitos da granulometria, da temperatura, da razão

sólido:líquido, do tempo de reação e da concentração da solução ácida de HCl na recuperação do metal.

Após a obtenção das melhores condições para a recuperação de Nb nos ensaios preliminares, foi definida uma condição base e a partir dela foram variados individualmente cada um dos parâmetros envolvidos na lixiviação. A condição base utilizou a escória moída, e para tal, a moagem foi executada por 4 min, em moinho pulverizador de painelas da marca HERZOG, e a granulometria obtida foi de $D_{90} = 46,367 \mu\text{m}$, $D_{50} = 8,982 \mu\text{m}$ e $D_{10} = 1,307 \mu\text{m}$.

Todos os parâmetros e condições envolvidos na lixiviação que foram estudados podem ser observados na Figura 10.

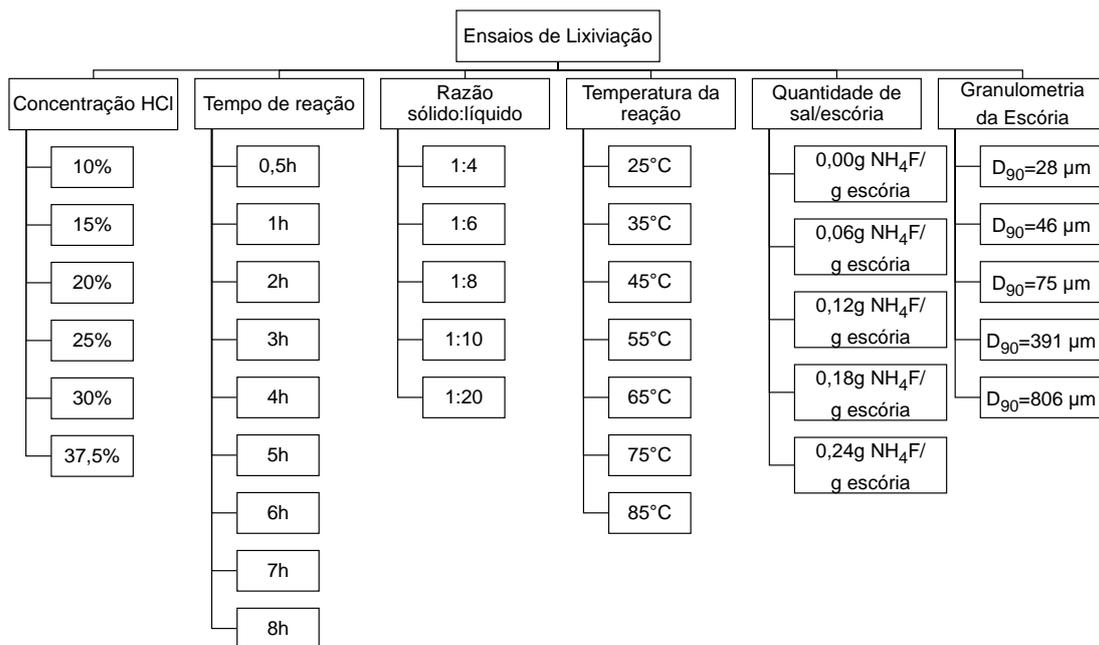


Figura 10. Parâmetros variados durante o estudo da lixiviação.

O efeito do tempo de reação durante a avaliação dos parâmetros foi executado retirando-se alíquotas de 1,5 mL durante a lixiviação. As alíquotas foram centrifugadas em mini centrífuga, da marca Capp e modelo Rondo com CR-1512, a 15000 rpm durante 5 min.

A granulometria foi o último item avaliado na avaliação dos parâmetros proposta. A escória foi moída em diferentes tamanhos com o auxílio de moinho do tipo almofariz/pistilo motorizado, da marca Marconi e modelo MA 590. Em seguida, foram realizadas análises granulométricas a laser, utilizando um equipamento da marca Malvern, modelo Mastersizer 2000 para identificação dos tamanhos das partículas.

A nomenclatura utilizada para os ensaios segue o raciocínio explícito na Figura 11, onde o ácido e a concentração são informados logo no início, seguidos pelo tempo da lixiviação indicado pela letra “H”, pela razão sólido:líquido referente à massa de escória e volume da solução ácida, pela temperatura utilizada no ensaio, pela razão sal:escória e, por fim, pela granulometria utilizada no ensaio, expressa pelo D_{90} da amostra. Portanto, no ensaio HCl30_4H_1:6_T85_F0,12_G46, por exemplo, utilizou-se uma solução de HCl 30 %, para lixiviar uma amostra de escória com granulometria D_{90} igual a 46 μm , durante 4 h a 85 °C, utilizando 0,12 g $\text{NH}_4\text{F/g}$ escória e razão S:L de 1:6.

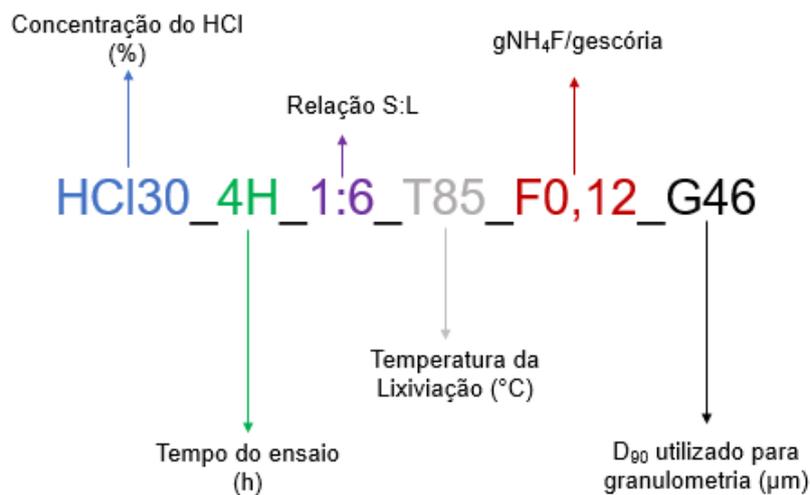


Figura 11. Nomenclatura utilizada para os ensaios de lixiviação.

Para todos os ensaios foi utilizado o sistema representado na Figura 12, contendo chapa aquecedora com agitação magnética, barra magnética,

balão de vidro, termômetro, suporte universal com garra e condensador com banho termostático para impedir a evaporação da solução e diminuição do volume com conseqüente alteração da razão S:L.

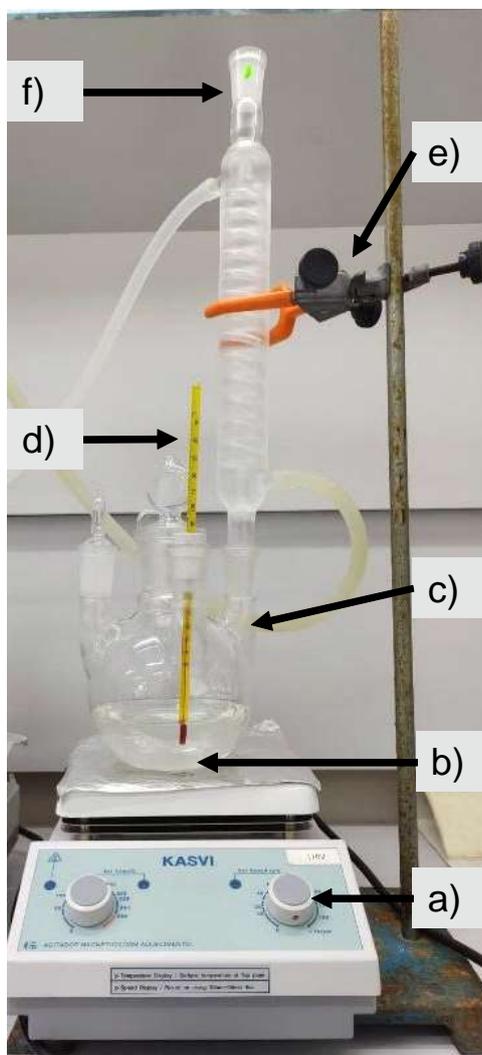


Figura 12. Aparato experimental utilizado para os ensaios de lixiviação, com chapa aquecedora com agitação magnética (a), barra magnética (b), balão de vidro (c), termômetro (d), suporte universal com garra (e) e condensador (f).

Os reagentes utilizados neste trabalho, seus respectivos graus de pureza e fabricantes, foram listados na Tabela 4.

Tabela 4. Reagentes utilizados durante o trabalho.

Reagente	Pureza (%)	Fabricante
Ácido Clorídrico	36,5 % a 38 %	Synth
Fluoreto de Amônio	≥ 98 %	Merck Millipore

Os ensaios de lixiviação ocorreram adicionando-se primeiramente a solução de HCl no balão de vidro, seguido das quantidades requeridas de sal de NH_4F e de escória. Ao ser atingida a temperatura desejada, o tempo de ensaio foi contabilizado.

Após o término dos ensaios, as soluções obtidas das lixiviações foram filtradas a vácuo, utilizando papel de filtração quantitativo de retenção nominal 2 micra em filtração lenta. Os volumes obtidos após a filtração foram medidos em proveta volumétrica. As soluções foram analisadas com a técnica de espectrometria de fluorescência de raios-X por energia dispersiva e espectrometria de emissão atômica por indução de plasma, e para tal, foram construídas curvas de calibração de 0,1 a 1 ppm e de 10 a 100 ppm de todos os elementos identificados na caracterização (Nb, Ta, Si, Ca, Zr, Fe, Th, Al, Sn, Mg, Mn, Ti, Na, U, K, Zn, Hf, Y e Ba). Foram utilizados aproximadamente 10 mL das amostras por análise. As análises foram feitas em triplicata e os resultados foram registrados em mg/L.

Os papéis de filtro contendo a torta gerada após a filtração foram lavados com água deionizada e secos em chapa aquecedora a 100 °C na capela. Após 16 h de secagem, as tortas foram pesadas e posteriormente digeridas com o método de fusão com LiBO_2 , conforme descrito no item 4.2.5 deste trabalho.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização da escória

5.1.1 Análise granulométrica

Ao realizar o peneiramento, foram elaboradas a curva granulométrica (volume acumulado) e a gaussiana (distribuição granulométrica), apresentadas na Figura 13. A dispersão tracejada em cinza representa a distribuição granulométrica acumulada, e é possível observar que 90 % (D_{90}) da amostra possui partículas menores que 0,806 mm, 50 % (D_{50}) menores que 0,304 mm e 10 % (D_{10}) menores que 0,092 mm. A curva gaussiana representa a distribuição granulométrica, e pelo seu formato, base larga passando por diversas ordens de grandeza, é possível concluir que a escória possui tamanhos de partículas heterogêneos (GARJULLI, 2021).

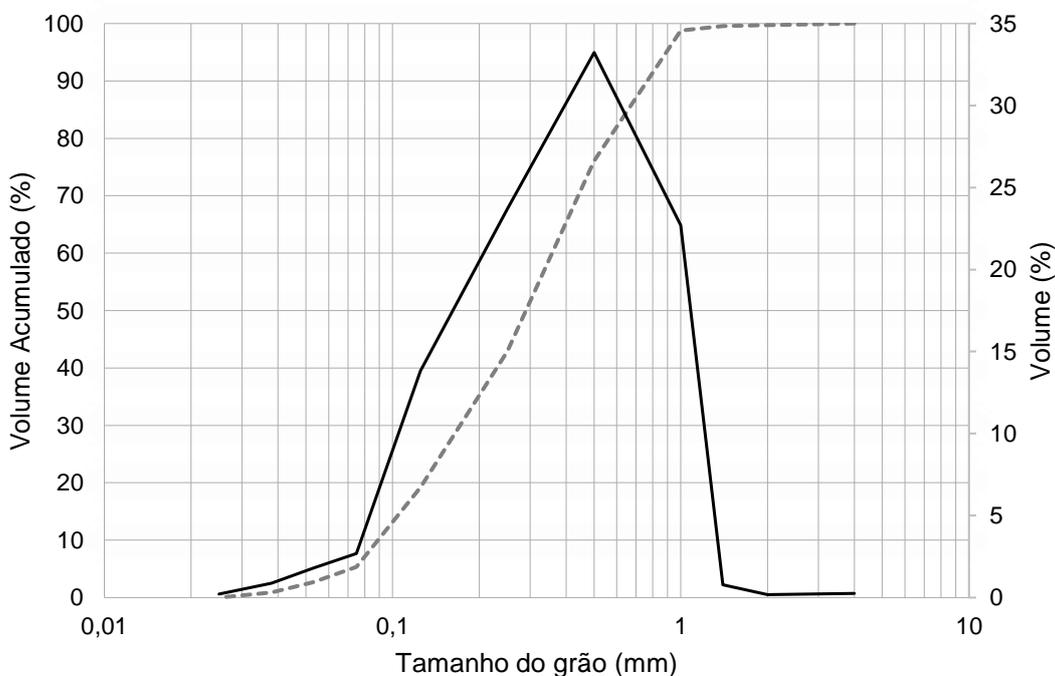


Figura 13. Curva de distribuição granulométrica e gaussiana da escória bruta.

A granulometria da escória estanífera também foi estudada por Oliveira (2022), sendo o D_{90} de 0,70 mm, D_{50} de 0,27 mm e o D_{10} de 0,06 mm, corroborando os valores neste trabalho.

5.1.2 Análise morfológica – MEV/EDS

Com as imagens de MEV e os espectros de EDS mostrados nas Figuras 14, 15, 16 e 17, observou-se que a escória é composta por uma matriz, predominantemente constituída por Ca e Si na forma de óxidos. A matriz encontrada condiz com o trabalho de Gaballah e Allain (1994), que identificou a matriz de Ca e Si contida na escória de estanho.

A matriz apresenta predominantemente Ca, Si e O. Mas outros elementos também foram identificados, como Al, Sn, Fe e K, como mostrado nas Figuras 14 e 15. Nos espectros EDS representados nas Figuras 16 e 17 foi possível observar Fe, Mg, Al e Zr.

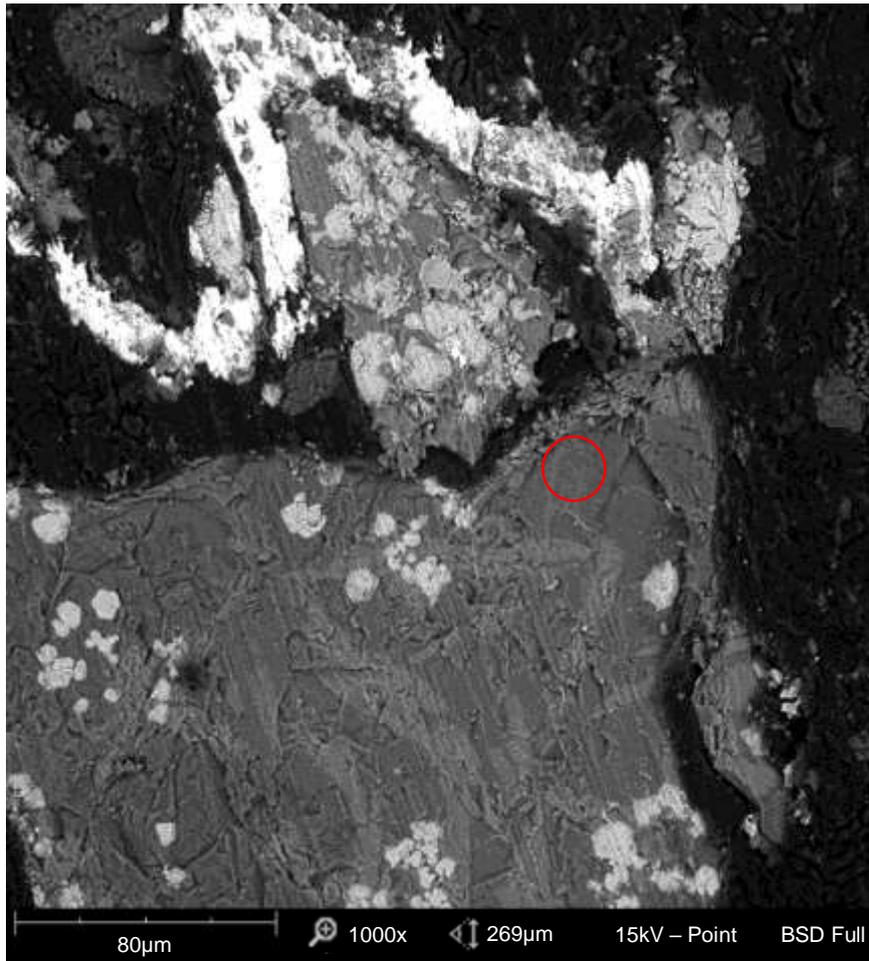


Figura 14. Imagem de elétrons retroespalhados da matriz da escória.

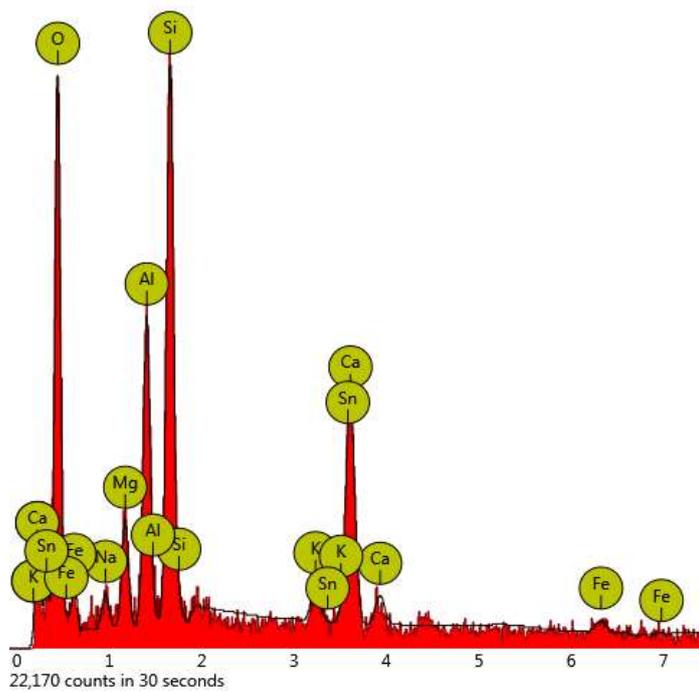


Figura 15. Espectro EDS da região indicada na Figura 14.

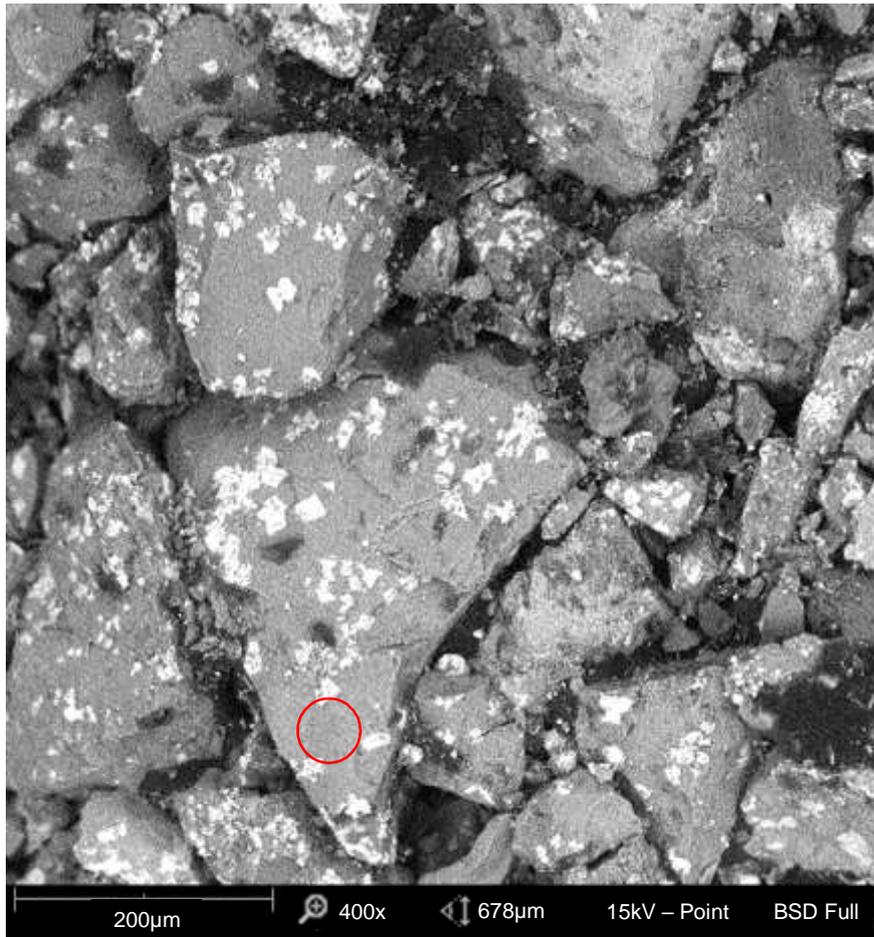


Figura 16. Imagem de elétrons retroespalhados contendo a matriz da escória de estanho.

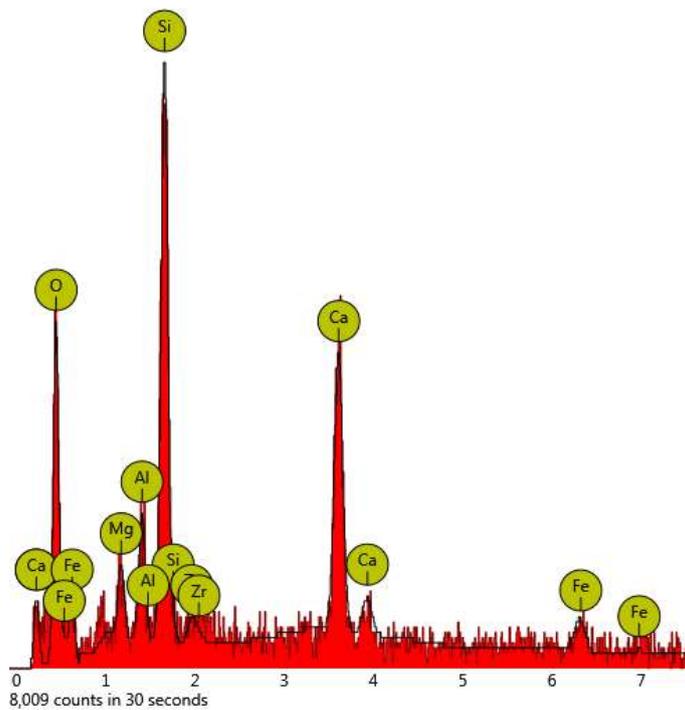


Figura 17. Espectro EDS da região destacada em vermelho na Figura 16.

As partículas que compõem a escória não possuem um padrão de formas ou tamanhos, conforme também relatado por Oliveira (2022) e Gaballah e Allain (1994).

Frações mais claras referentes aos pontos de concentração dos metais Sn, Nb, Th e Ta foram identificadas nas imagens de MEV, que foram mostradas nas Figuras 18, 19, 20, 21, 22 e 23. De acordo com as imagens de MEV, as frações mais claras indicam que o material ali presente possui maior peso molecular, conforme explicado por Abreua *et al.* (2017).

Os trabalhos de Gaballah e Allain (1994) e Oliveira (2022) corroboram as análises executadas, uma vez que, metais como Sn, Nb e Ta foram identificados nas frações mais claras da imagem de elétrons retroespalhados.

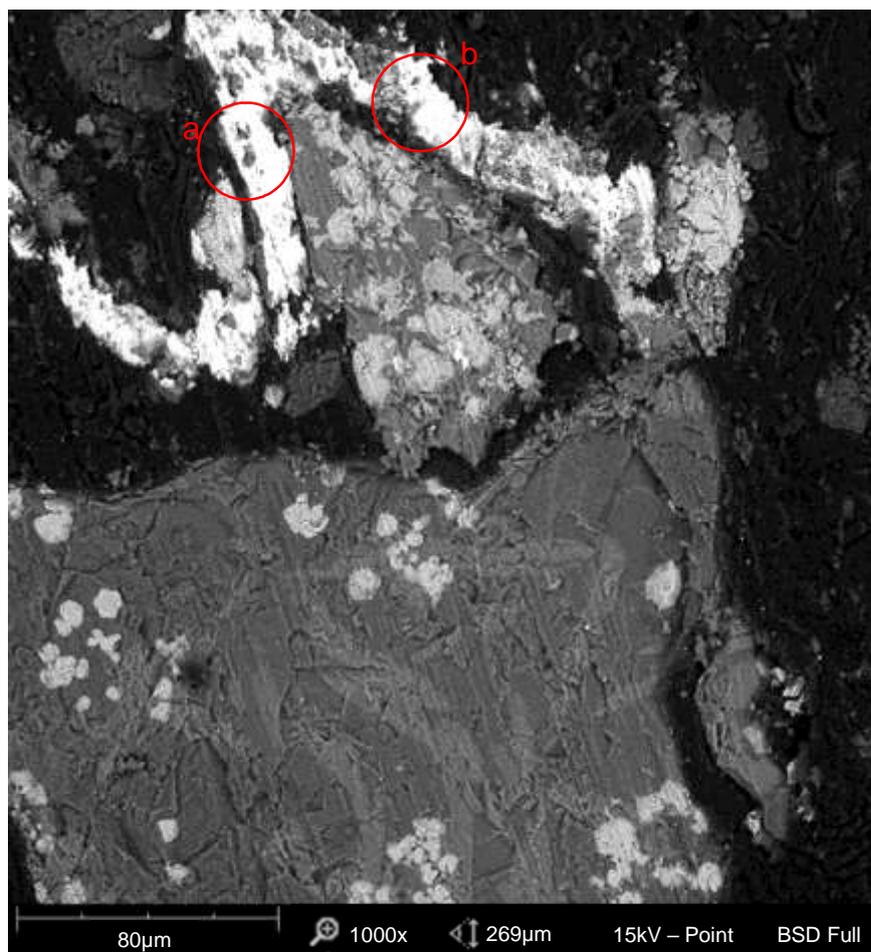


Figura 18. Imagem de elétrons retroespalhados dos metais presentes na escória de estanho.

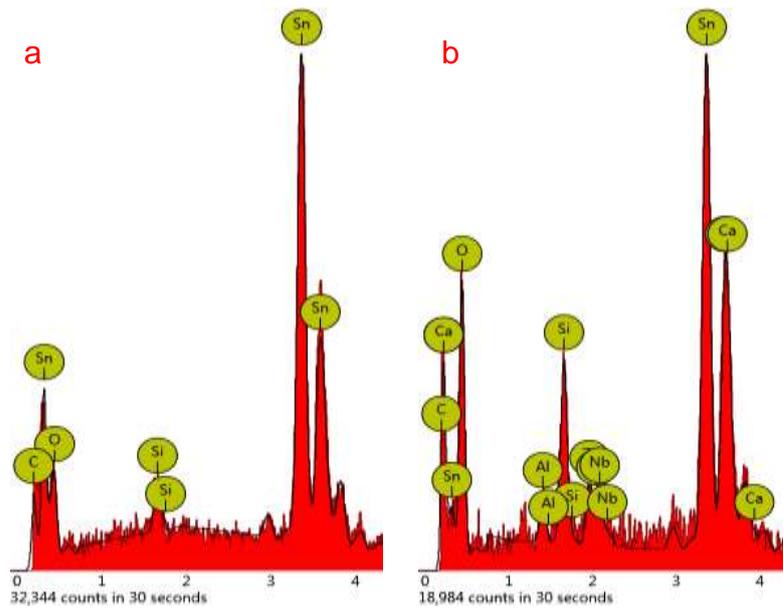


Figura 19. Espectro EDS das regiões indicadas em vermelho na Figura 18.

As Figuras 18 e 19 contém evidências que nas frações mais claras também podem ser encontrados C, O, Sn, Si, Ca, Al e Nb. O carbono identificado no espectro EDS da Figura 19 corresponde à baquelite utilizada na análise.

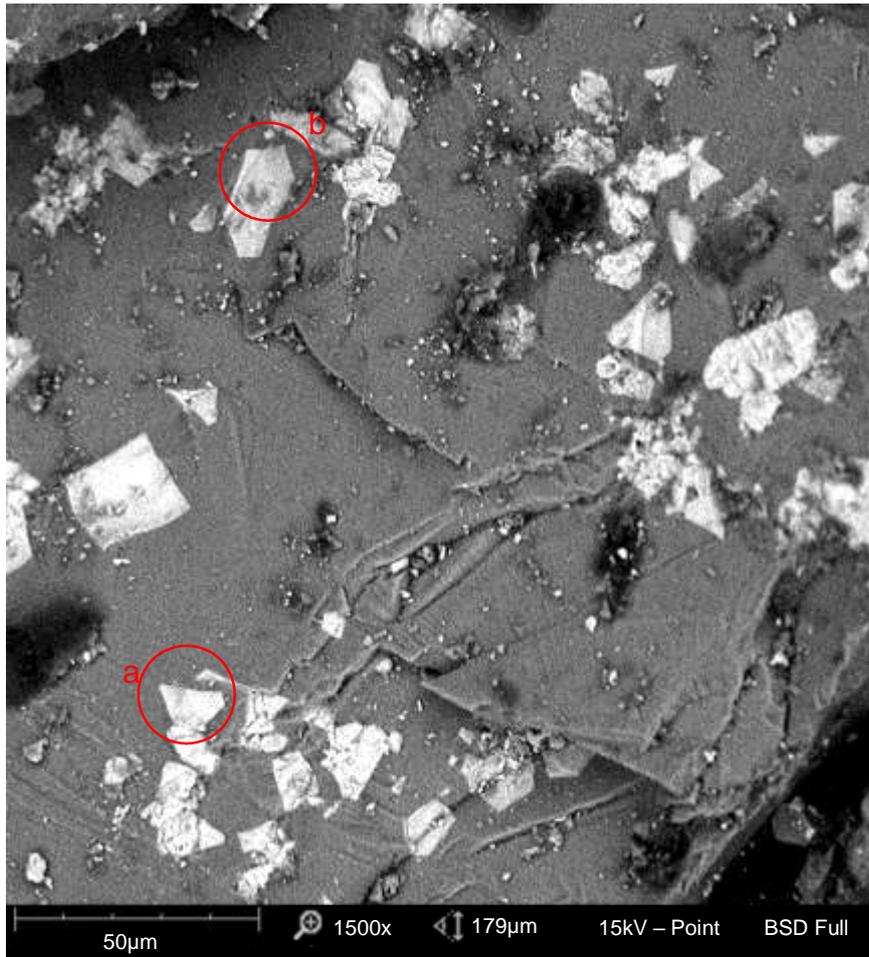


Figura 20. Imagem de elétrons retroespalhados dos metais associados à escória gerada durante a produção de estanho.

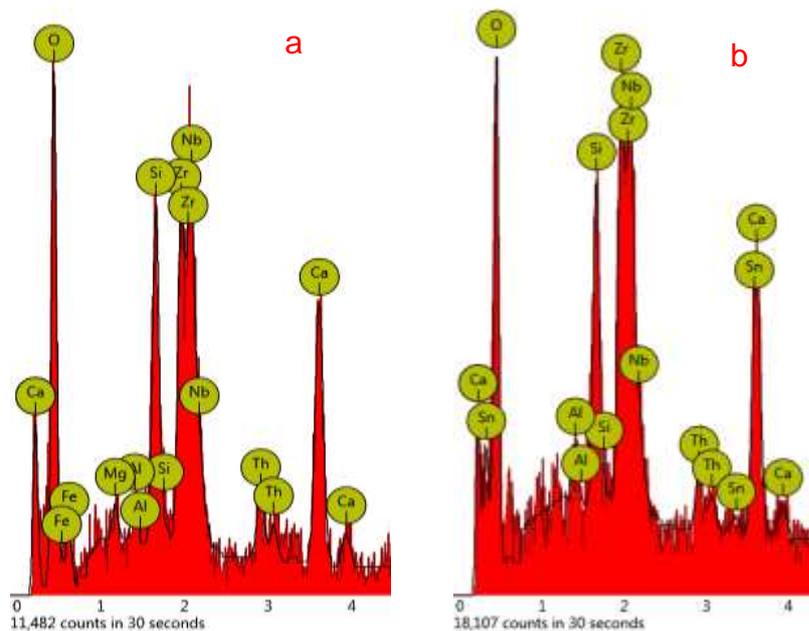


Figura 21. Espectro EDS das regiões destacadas com circunferências em vermelho na Figura 20.

O espectro EDS de algumas frações mais claras contidas na escória identificou Ca, O, Fe, Mg, Al, Si, Zr, Nb, Th, Sn, conforme ilustram as Figuras 20 e 21.

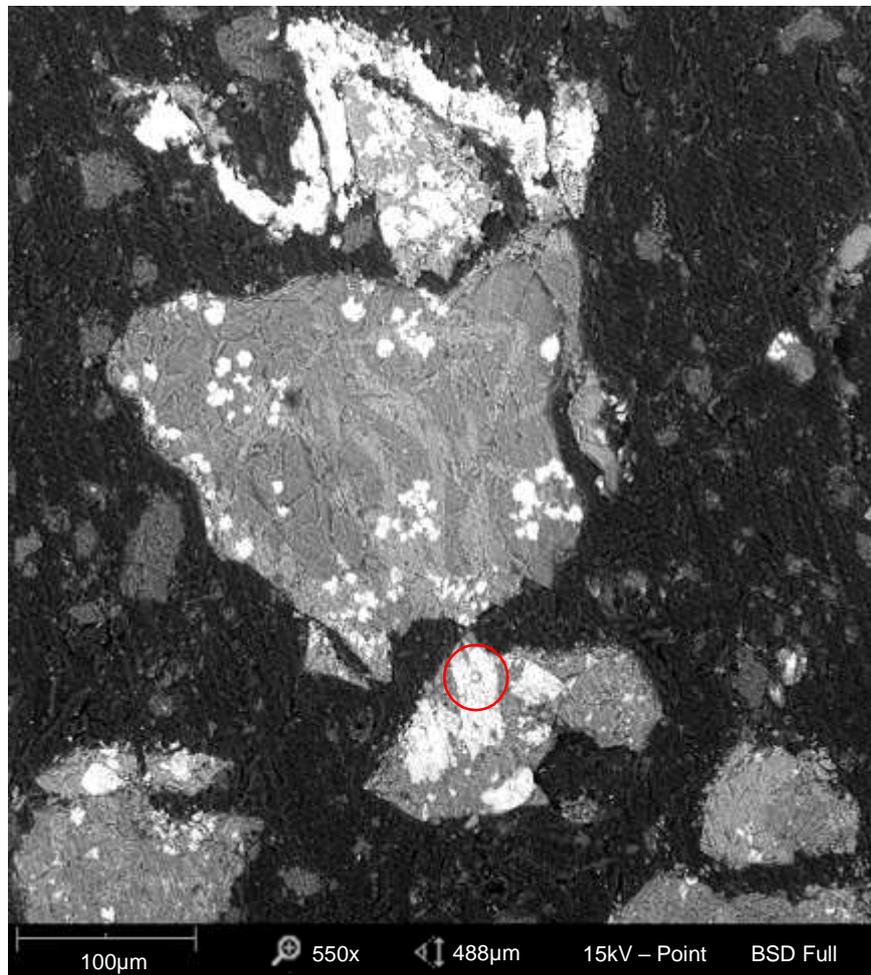


Figura 22. Imagem de elétrons retroespalhados contendo a escória de estanho, com destaque para regiões que contém metais associados.

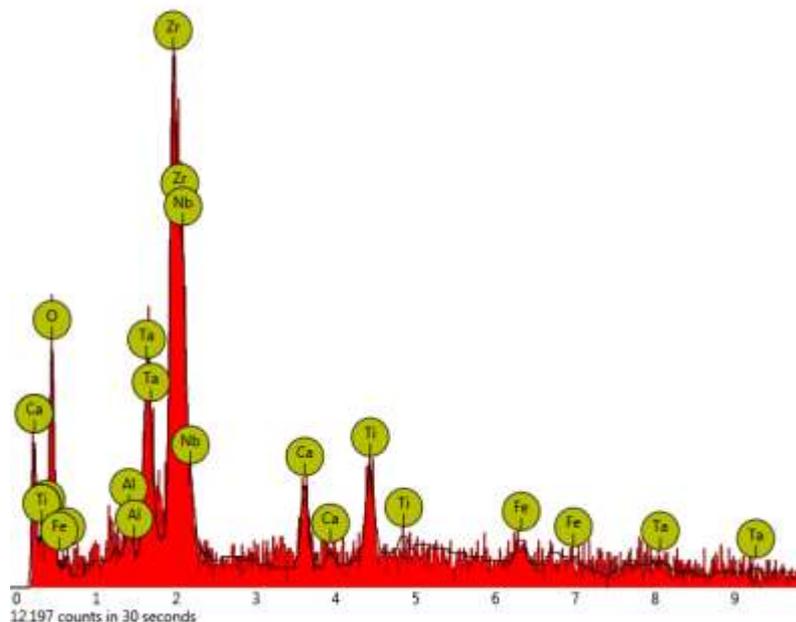


Figura 23. Espectro EDS da região destacada em vermelho na Figura 22.

As análises executadas e mostradas nas Figuras 22 e 23 possibilitaram a identificação de Ca, Ti, O, Fe, Al, Ta, Zr e Nb.

De acordo com as imagens obtidas por MEV-EDS, as frações mais escuras (em preto) correspondem à baquelite utilizada para a análise, em cinza estão as partes que correspondem à matriz (composta predominantemente por óxidos de Ca e Si) e em branco (frações mais claras) estão os compostos que podem ser encontrados associados à escória (predominantemente óxidos de Zr, associados à Nb, Ta, Sn, Al, Fe e outros citados anteriormente).

Nas imagens de microscopia pode-se observar que as partículas possuem tamanhos heterogêneos, corroborando com a análise de tamanhos de partículas.

5.1.3 Análise mineralógica – DRX

A análise das frações cristalinas da escória executada por difratometria de raios-X teve como principais fases identificadas ZrO_2 , SiO_2 e $CaOSiO_2$

(com os respectivos cartões de identificação de fases 00-083-0944, 00-088-2488 e 00-075-1396), conforme ilustrado na Figura 24. O que condiz com o trabalho de Oliveira (2022), que também identificou as fases para a escória de estanho. Este resultado está em acordo com a análise de MEV/EDS, na qual foram identificados a matriz de CaOSiO_2 , e as fases de SiO_2 e óxido de zircônio, predominantemente presentes na amostra.

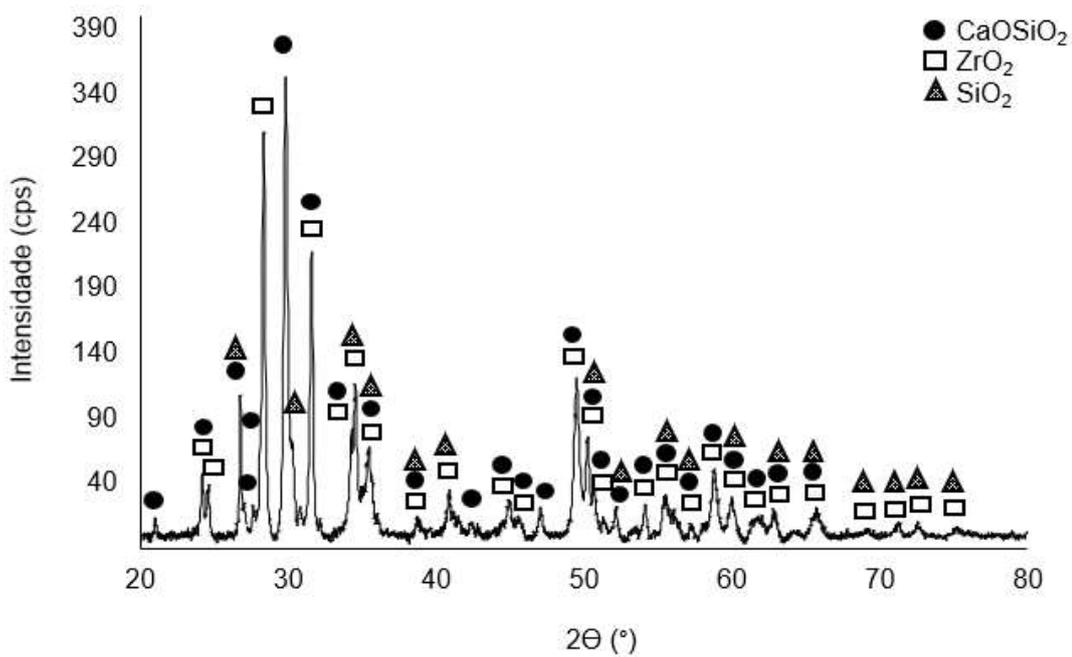


Figura 24. Difratograma de raios-X da escória bruta indicando as principais fases da matriz.

5.1.4 Análise química semiquantitativa – EDXRF

A análise semiquantitativa de fluorescência de raios-X por energia dispersiva, para conhecimento prévio da composição química do resíduo estudado, identificou os elementos Si, Ca, Zr, Nb, Fe, Th, Al, Sn, Mg, Mn, Ti, Ta, Na, U, K, Zn, Hf, Ba e Y. Este resultado condiz com a análise da escória executada no estudo de Oliveira (2022), e com os elementos identificados em trabalhos anteriores realizados com escórias (GABALLAH; ALLAIN, 1994; SUBRAMANIAN; SURI, 1998; BROCCHI; MOURA, 2008,

FAGUNDES *et al.*, 2016; PERMANA *et al.*, 2018; AKLI *et al.*, 2019; ALLAIN *et al.*, 2019; VINCIA *et al.*, 2019).

5.1.5 Análise química quantitativa – ICP OES e FAAS

A técnica de fusão da escória com LiBO_2 como fundente permitiu a digestão de toda a amostra, possibilitando o uso de técnicas analíticas para estudo da sua composição. A partir das leituras de espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS) e de espectrometria de emissão atômica por indução de plasma (ICP OES), foi possível calcular as concentrações dos elementos presentes na escória, que foram indicadas na Figura 25. Os elementos de interesse desse trabalho, Nb e Ta, representam 4 % e 0,5 %, respectivamente. Como o material é constituído por uma mistura de óxidos, a quantidade de oxigênio foi calculada a partir das quantidades de cada elemento.

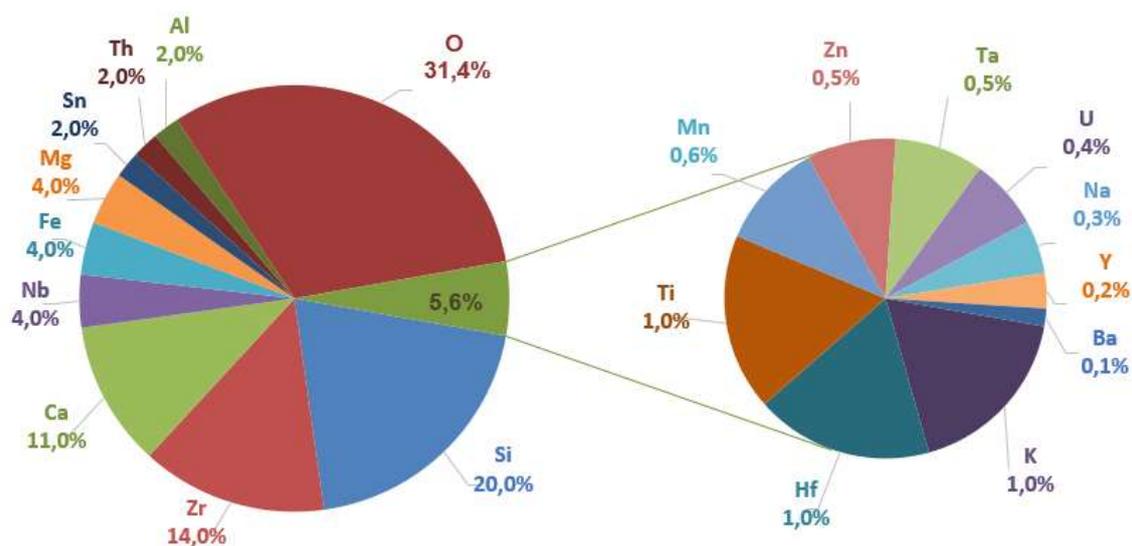


Figura 25. Composição elementar da escória representada em percentuais.

A partir da quantificação elementar foi possível convertê-los a óxidos, cujos percentuais dos teores foram apresentados na Tabela 5.

Tabela 5. Teores dos elementos presentes na escória na forma de óxidos.

Óxidos	Teores (%)	Óxidos	Teores (%)
CaOSiO ₂	54	SnO ₂	1
ZrO ₂	17	K ₂ O	1
Nb ₂ O ₅	6	MnO	0,7
MgO	5,5	ZnO	0,6
Fe ₂ O ₃	5	Ta ₂ O ₅	0,5
Al ₂ O ₃	3	Na ₂ O	0,4
ThO ₂	2	UO ₂	0,4
TiO ₂	1,5	Y ₂ O ₃	0,2
HfO ₂	1,1	BaO	0,1

5.2 Lixiviação clorídrica

Conforme descrito no item 4.3.2 deste trabalho, foram realizados ensaios preliminares para a determinação da condição base. Definida essa condição, foi estudada a influência de cada um dos parâmetros na lixiviação de Nb e conseqüente separação do Ta.

5.2.1 Ensaios preliminares

Como o processo desenvolvido por Domingos (2020) ainda não havia sido aplicado para escórias e avaliado para extração de Nb, inicialmente foi necessário entender como cada um dos reagentes influenciava na recuperação do metal. Os ensaios foram realizados durante 4 h de reação, a 85 °C, em 300 mL de solução de HCl 30 %, com razão sólido:líquido (massa de minério:volume da solução de ácido) de 1:6, utilizando 50 g de escória, 2 g de Fe⁰ e 5,98 g de NH₄F. Os elementos analisados durante os ensaios preliminares foram Nb e Ta.

Foram feitos ensaios com todos os reagentes (HCl, NH₄F e Fe⁰), somente com HCl e NH₄F, somente com HCl e Fe⁰ e por fim, somente com HCl. O ferro foi utilizado no trabalho de Domingos (2020) como agente redutor, mas para o sistema com escória a utilização de agente redutor não influencia na lixiviação do Nb. Logo, os ensaios seguintes não incluíram o Fe⁰.

Após a definição dos reagentes necessários para a melhor lixiviação de Nb e Ta, foi estudado o efeito da granulometria da escória. Nestes ensaios foi possível observar que quanto menor a granulometria utilizada, melhor foi a recuperação dos metais devido ao aumento da área de contato entre o meio lixiviante e os metais que compõe a escória. Comportamento similar foi constatado por Oliveira (2022), Yang *et al.* (2014) e El-Hussaini e Mahdy (2002).

Para o estudo do efeito da temperatura, foram avaliadas a temperatura ambiente (aproximadamente 25 °C) e a temperatura original do processo (85 °C), evidenciando que com o aumento da temperatura houve maior solubilização dos metais no licor gerado durante a lixiviação. O estudo de Oliveira (2022) apresentou o mesmo comportamento para a lixiviação de Nb e Ta, ou seja, o aumento da temperatura favoreceu a solubilização dos metais pois foi capaz de alterar as constantes de equilíbrio da reação e conseqüentemente aumentar a lixiviação dos metais.

Ao avaliar a razão sólido:líquido, observou-se que a lixiviação de Nb e Ta foram maiores utilizando a razão de 1:20 do que ao utilizar a razão de 1:6. O trabalho de Oliveira (2022) mostrou que uma maior razão S:L melhorou a solubilização de Nb, ao utilizar razão de 1:30 houve lixiviação de 93 % de Nb. Apesar da razão sólido:líquido recuperar maior quantidade de metais em 1:20, manteve-se a razão 1:6 para condição base, visando uma menor produção de resíduos durante o processo.

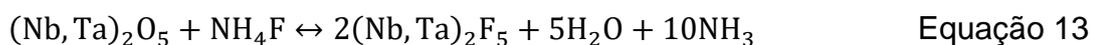
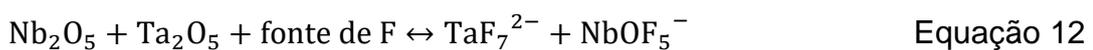
O tempo de reação foi avaliado de 0,5 h a 8,0 h, e foi constatado que entre 3 h e 4 h foram alcançados os maiores percentuais de lixiviação dos metais. Para o estudo preliminar do efeito da concentração de HCl, foram avaliadas as concentrações do processo estudado por Domingos (2020) (30 %) e da solução de pureza analítica (37,5 %). A solução de HCl 37,5 %

possui ponto de ebulição de 48 °C e, portanto, durante a realização do ensaio nessa concentração ocorreu evaporação da solução. Por este motivo, manteve-se a concentração da solução de HCl em 30 %, que possui ponto de ebulição de 90 °C, conforme registrado por Perry *et al.* (1984).

De acordo com os ensaios preliminares, a condição base estabelecida foi de 4 h de lixiviação, a 85 °C, utilizando 5 g de escória moída, 0,6 g de NH₄F, 30 mL de solução de HCl 30 %, razão sólido:líquido de 1:6, e razão de 0,12 g NH₄F:1 g escória.

A fim de se determinar os desvios padrões experimentais, foram executados ensaios em triplicata para a condição base. Os valores dos desvios para cada recuperação dos metais obtidos foram de 4 pontos percentuais para o nióbio e 1 ponto percentual para o tântalo.

Não foram encontrados trabalhos na literatura que realizaram lixiviação com HCl e NH₄F para a lixiviação de Nb e conseqüente separação do Ta. No entanto, ao utilizar um reagente fluorado, é possível que se forme HF em solução, de acordo com a Equação 11. E o HF, por sua vez, forme complexos com outros metais presentes na solução. Agulyansky (2004), Nete *et al.* (2014), Yang *et al.* (2018) e Shikika *et al.* (2021b) reportaram em seus estudos que ao reagir uma fonte de flúor com Nb e Ta, podem ser formados complexos solúveis destes metais, de acordo com a reação química apresentada na Equação 12. Agulyansky (2004) também mostrou que ao reagir fluoreto de amônio com pentóxidos de Nb e Ta, além dos complexos fluorados dos metais, também houve liberação de água e amônia, como mostra a Equação 13.



De acordo com Agulyansky (2004), podem ser formados dois complexos de Nb com F, NbOF₅²⁻ e NbF₆⁻. A concentração de HF no meio determina

qual dos complexos é formado. Em concentrações de HF superiores a 23 mol/L a espécie presente é o NbF_6^- , enquanto para concentrações entre 0 e 11 mol/L de HF, a espécie de Nb em solução é o NbOF_5^{2-} . As concentrações em mol/L de cada um dos reagentes na condição base inicial adotada neste trabalho foram informadas na Tabela 6. Com a concentração de NH_4F e a Equação 11, foi possível concluir que a concentração de HF é 0,54 mol/L. Portanto, a espécie presente no meio é o NbOF_5^- .

Tabela 6. Concentrações dos reagentes no início do processo.

Reagentes	Concentrações (mol/L)
Nb_2O_5	0,031
Ta_2O_5	0,0023
HCl	9,79
NH_4F	0,54

As espécies iônicas de Ta formadas em soluções contendo HF podem ser TaF_7^{2-} e TaF_6^- . O fator que define qual será a espécie predominante no meio é a concentração de HF. Em concentrações baixas de HF (inferiores a 2,6 mol/L) existe a predominância de TaF_7^{2-} , enquanto para concentrações elevadas de HF (entre 2,6 mol/L a 22 mol/L) há mais TaF_6^- em solução. A reação de NH_4F com a escória (que contém outros elementos além de Nb e Ta, como Si, Ca, Zr, Fe, Th, Al, Sn, Mg, Mn, K, Ti, Zn, Na, U, Hf, Ba e Y) pode gerar complexos contendo em suas composições Nb, Ta, F e esses elementos (Agulyansky, 2004).

O estudo de Timofeev *et al.* (2017) mostrou que o comportamento do Ta em soluções ácidas com fluoreto pode ser semelhante ao do Nb. Entretanto, a solubilidade do Ta_2O_5 é independente do flúor quando a concentração de HF é baixa. Por outro lado, a solubilidade aumenta para soluções aquosas que contenham maiores concentrações de HF, sendo a ordem de grandeza de 10 mol/kg. Neste trabalho a quantidade de sal NH_4F base utilizada foi de 0,47 mol/kg, sendo bem inferior a 10 mol/kg, o que evidencia a baixa

solubilidade do Ta_2O_5 , garantindo assim que o metal não seja lixiviado e consequentemente seja separado do Nb por meio da lixiviação.

5.2.2 Diagrama de Pourbaix

Foram construídos diagramas de Pourbaix para Nb e Ta, considerando a temperatura de 85 °C e os metais em solução aquosa. Foi possível notar pela Figura 26 que o Ta apresenta forma iônica do pH -2 a 14 e potencial de -2 V a -0,4 V, sendo a mesma representada pela espécie TaO_3^- . A espécie Ta_2H representa a passivação. Sendo que para garantir a solubilização do metal o meio precisa estar com potencial entre -0,4 V a -2 V, e pH pode estar numa faixa maior (de -2 a 14).

Foram medidos o pH e o potencial da condição base estabelecida para o trabalho, considerando 4 h de lixiviação, 85 °C, 5 g de escória, 0,6 g de NH_4F , 30 mL de solução de HCl 30 %, razão sólido:líquido de 1:6, razão de 0,12 g NH_4F :1 g escória e escória moída $D_{90} = 46 \mu m$. Os valores obtidos foram de 0,5 V para o potencial e pH de -0,82 (círculos vermelhos indicados nas Figuras 26 e 27). De acordo com os diagramas das Figuras 26 e 27 o Ta estaria na forma de Ta_2H e o Nb na forma de Nb^{+3} .

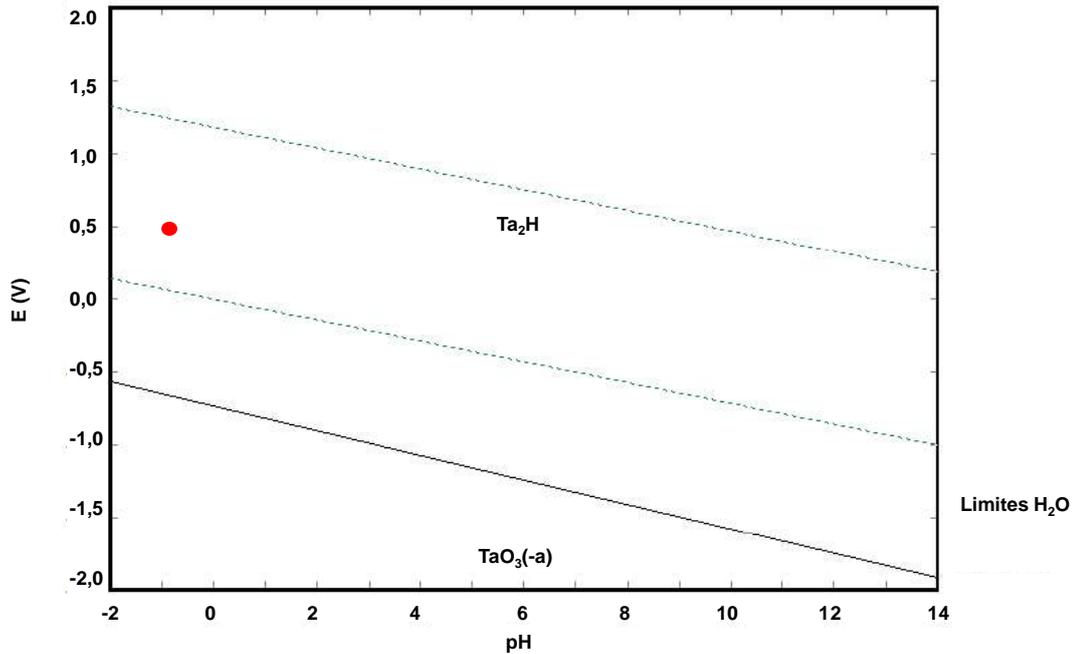


Figura 26. Diagrama de Pourbaix para o tântalo, considerando solução aquosa a 85 °C.

De acordo com as informações contidas na Figura 27, as espécies que correspondem à corrosão são NbO_3^- e Nb^{+3} , já a imunidade contém a espécie Nb , e a passivação contém as fases NbO_2Cl , Nb_2O_5 , NbO_2 e NbO . O nióbio possui duas fases iônicas, possibilitando maior faixa de trabalho, em meio ácido, básico e em diferentes valores de potencial.

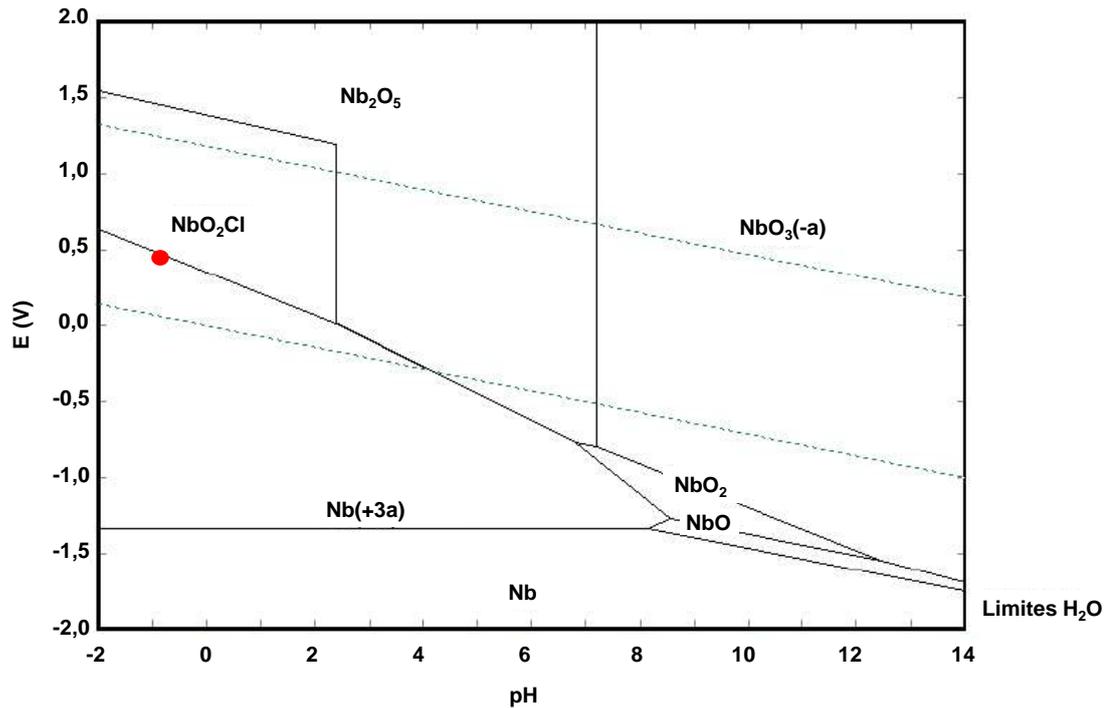


Figura 27. Diagrama de Pourbaix do nióbio em solução aquosa a 85 °C.

A solubilidade do Ta poderia ser similar à do Nb se o pH da solução estivesse na faixa de 2 a 6 em temperatura de até 250 °C (TIMOFEEV *et al.*, 2017) e com potenciais entre -0,6 mV a -1,3 mV, conforme mostram os diagramas de Pourbaix nas Figuras 26 e 27.

Logo, pode-se concluir que o Nb estaria em solução e o Ta na forma sólida juntamente com a torta obtida após a lixiviação, promovendo a separação dos metais.

5.2.3 Avaliação de parâmetros de lixiviação

Após ser definida a condição base, foram realizados os ensaios de acordo com o planejamento, conforme ilustrado na Figura 10. Cada um dos parâmetros avaliados foi abordado individualmente neste tópico, quando foi variado um parâmetro os demais permaneceram constantes com o valor da condição base. Tendo como condição base o tempo de 4 h de reação,

temperatura de 85 °C, utilizando 5 g de escória, 0,6 g de NH₄F, 30 mL de solução de HCl 30 %, razão sólido:líquido de 1:6, razão de 0,12 g NH₄F:1 g escória e escória moída com D₉₀ = 46 µm.

5.2.3.1 Concentração da solução ácida lixiviante

Foram realizados ensaios com diferentes concentrações da solução de HCl, com os valores de 10 %, 15 %, 20 %, 25 %, 30 % e 37,5 %. Sendo que os demais parâmetros da condição base foram mantidos constantes.

Os valores de lixiviação de Nb e Ta obtidos para as diferentes concentrações da solução de HCl encontram-se na Figura 28.

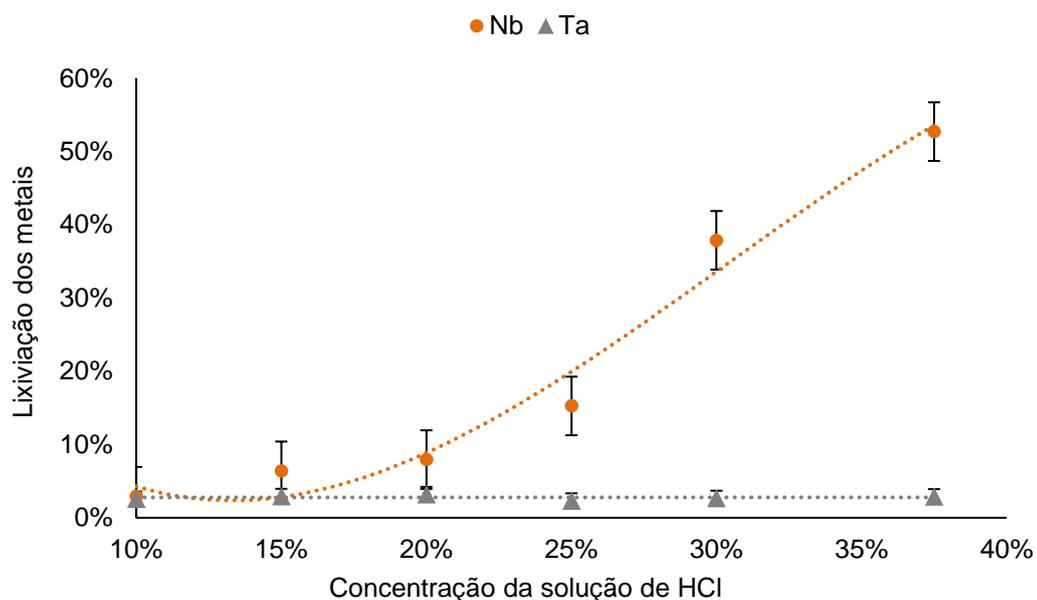


Figura 28. Efeito da concentração de HCl na lixiviação de Nb e Ta presentes na escória.

Conforme foi possível observar na Figura 28, a recuperação de Ta se manteve constante no valor de 3 %, e a lixiviação do Nb aumentou com o aumento da concentração da solução de HCl. Obtendo-se 53 % de

recuperação de Nb ao utilizar a concentração de 37,5 %, o que representa um aumento de 15 pontos percentuais na recuperação do metal em questão em relação à condição base.

Apesar do ensaio com solução de HCl de concentração de 37,5 % solubilizar a maior porcentagem de Nb, a solução possui ponto de ebulição de 48 °C de acordo com Perry *et al.* (1984), e como o processo é executado a 85 °C ocorre evaporação da solução. Portanto, a solução de HCl com concentração de 30 %, que possui ponto de ebulição de 90 °C, solubilizou 38 % de Nb e foi considerado o melhor resultado de lixiviação do metal para o estudo da influência da concentração da solução ácida lixiviante.

O aumento da lixiviação de Nb com a concentração da solução lixiviante também foi observado por Makanyire *et al.* (2016) em seu estudo. Os autores estudaram a solubilização de Nb proveniente de resíduos gerados durante a produção de TiO₂ em diferentes concentrações de solução de HCl. Com o aumento da concentração de HCl, houve aumento da taxa de extração de Nb. O mesmo comportamento foi observado por El-Hussaini e Mahdy (2002) que estudaram a recuperação de Nb com H₂SO₄ e HNO₃.

A lixiviação de Ta não ultrapassou o valor de 3 % para as diferentes concentrações de HCl estudadas. Evidenciando que podem ter sido formados complexos solúveis de Ta com F, apesar de não serem previstos pelo diagrama de Pourbaix elaborado pelo software HSC (Figura 26) que previa apenas a fase não solúvel de Ta (Ta₂H).

5.2.3.2 Razão sólido:líquido

Para avaliar o efeito da razão sólido:líquido na lixiviação de Nb e Ta, variaram-se os valores desse parâmetro em 1:4, 1:6, 1:8, 1:10 e 1:20. Mantendo-se constantes o demais parâmetros da condição base.

Os valores de lixiviação de Nb e Ta obtidos ao variar a razão sólido:líquido foram mostrados na Figura 29.

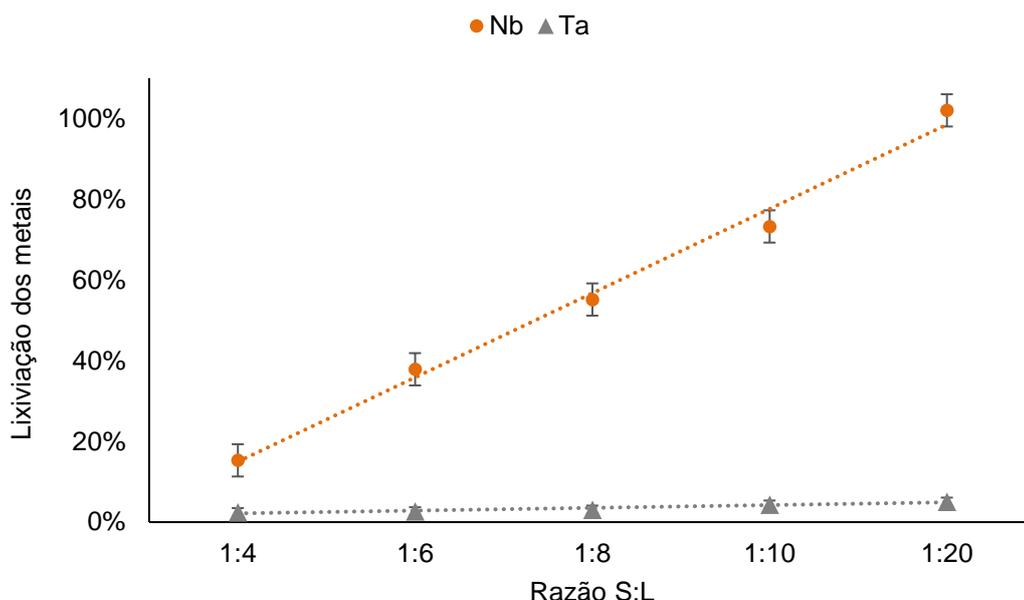


Figura 29. Efeito da razão sólido:líquido na lixiviação de Nb e Ta presentes na escória.

Na Figura 29 foi exibido que a lixiviação de Nb variou de 15 % para 100 % ao elevar a razão S:L de 1:4 para 1:20. No entanto, a razão S:L teve menor efeito na recuperação de Ta em comparação ao Nb, aumentando de 2 % para 5 % ao elevar a razão de 1:4 para 1:20.

El-Hussaini e Mahdy (2002) extraíram 99,5 % de Nb e 93,38 % de Ta contidos em um minério do Egito, ao utilizar uma razão S:L de 1:3 na lixiviação com mistura de H_2SO_4 e HNO_3 . Para a escória, a melhor recuperação de Nb ocorreu com razão S:L de 1:20. O valor da razão S:L de 1:20 condiz com o trabalho de Oliveira (2022), o qual afirma que quanto maior for a razão S:L, maior a extração de metais da escória de Sn.

A recuperação de Ta se manteve praticamente constante e foi inferior a 6 %, mostrando-se mais difícil de dissolver do que o Nb conforme anteriormente observado por Sikika *et al.* (2021b).

Shikika *et al.* (2021b) também evidenciaram que a razão S:L influencia a recuperação de Nb e Ta, e que razões 1:10 ou 1:30 são utilizadas, contanto que os reagentes com flúor sejam evaporados e retirados do meio de reação,

ou ainda que os gases fluorados gerados sejam reciclados e retornados à reação. Também foi utilizada por Deblonde *et al.* (2016) uma razão S:L elevada, sendo o valor de 1:50, para que fosse possível recuperar mais de 60 % de Nb e Ta contidos em concentrados industriais.

5.2.3.3 Razão NH₄F:escória

A influência da razão massa de NH₄F:massa de escória, foi estudada variando-se a razão em 0 g NH₄F/1 g escória, 0,06 g NH₄F/1 g escória, 0,12 g NH₄F/1 g escória, 0,18 g NH₄F/1 g escória e 0,24 g NH₄F/1 g escória. Os demais parâmetros da condição base foram mantidos constantes.

O efeito da razão de massa de NH₄F:massa de escória na lixiviação de Nb e Ta pode ser observado na Figura 30.

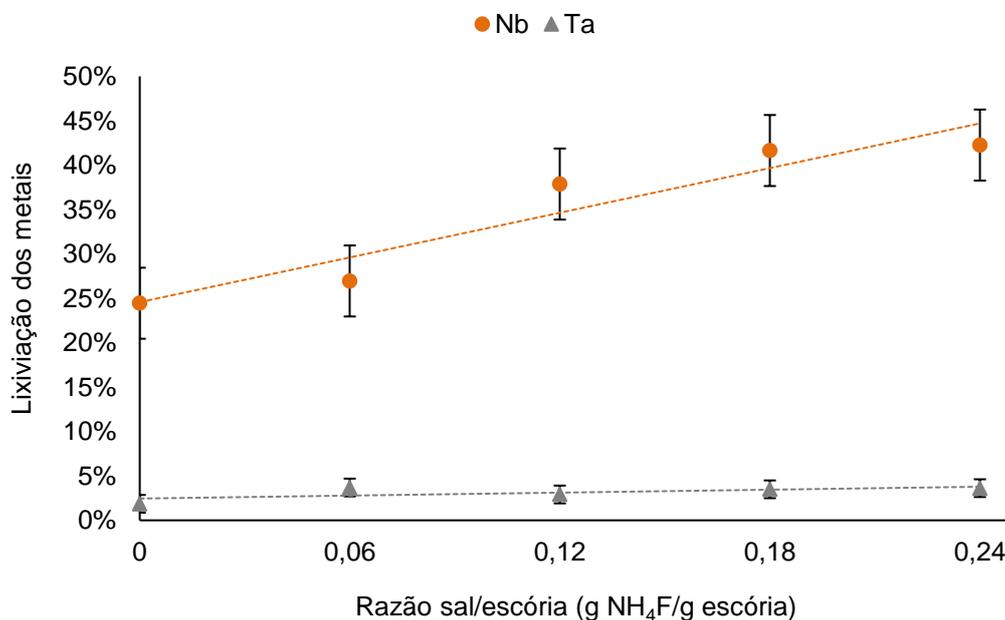


Figura 30. Efeito da razão massa de NH₄F:massa de escória na lixiviação de Nb e Ta.

Pela Figura 30 foi possível observar que a solubilização de Ta se manteve praticamente constante no valor de 3 % a partir da utilização de 0,06 g NH_4F /1 g escória, reduzindo a 2 % quando não foi utilizado o sal. A lixiviação de nióbio variou de 24 % (sem a presença do sal) a 42 % (a partir de 0,18 g NH_4F /1 g escória). Sendo assim, a utilização do sal em conjunto com o ácido clorídrico aumentou a extração de Nb ao formar complexos de flúor solúveis, conforme também foi observado por Majima *et al.* (1988).

Shikika *et al.* (2021b) estudaram a lixiviação de Nb e Ta utilizando NH_4HF_2 , com reciclo dos gases fluorados gerados durante o processo e seu retorno ao meio reacional. Essa adaptação poderia ser aplicada ao processo atual proposto neste trabalho, em escala industrial, para conter os compostos com flúor gerados.

Conforme estudado por Yang *et al.* (2018), a lixiviação de Nb (presente no minério manganotantalita) aumentou com a quantidade de NH_4F até que fosse atingida uma razão limite de massa de sal:massa de minério. No caso da escória estudada, observou-se que a lixiviação de Nb aumentou até a razão de NH_4F :escória ser 0,18:1, mantendo-se constante ao utilizar razão 0,24:1.

A extração de Ta ocorre em concentrações elevadas de HF, como 9 mol/L, 10 mol/L (DUTTA *et al.*, 2022) ou 10 mol/kg de HF (TIMOFEEV *et al.*, 2017). Neste trabalho a concentração de HF em mol/L no início da reação para cada condição estudada pode ser observada na Tabela 7, uma vez que ao observar a concentração de NH_4F e a Equação 11, a concentração de HF é numericamente igual à de NH_4F . A concentração de HF não ultrapassou o valor de 1,09 mol/L, o que explica a lixiviação de apenas 3 % do metal apresentada na Figura 30.

Tabela 7. Concentrações de fluoreto de amônio para diferentes razões de sal/escória.

Razão g NH_4F/g escória	Concentrações NH_4F (mol/L)
0,00/1	0,00
0,06/1	0,27
0,12/1	0,54
0,18/1	0,81
0,24/1	1,08

Foi utilizada uma baixa concentração de HF na lixiviação clorídrica para manter a seletividade da rota lixiviando apenas o Nb, para que assim, através de uma única lixiviação o Nb fosse separado do Ta. Para a lixiviação do Ta, futuramente, pode ser feita uma segunda lixiviação com maiores quantidades de sal de flúor.

5.2.3.4 Temperatura de lixiviação

O efeito da temperatura na lixiviação dos elementos de interesse foi avaliado variando-se os valores em 25 °C, 35 °C, 45 °C, 55 °C, 65 °C, 75 °C e 85 °C. Os demais parâmetros foram fixados de acordo com a condição base.

Os percentuais de lixiviação de Nb e Ta variando a temperatura da reação foram mostrados na Figura 31.

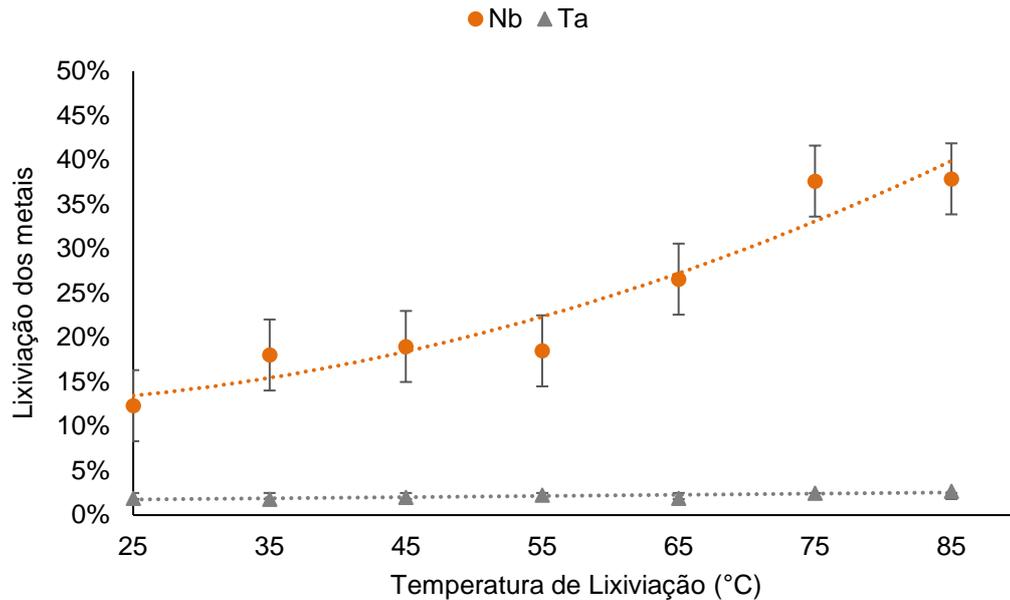


Figura 31. Efeito da temperatura de lixiviação na extração de Nb e Ta presentes na escória.

Conforme indicado na Figura 31, a lixiviação de Ta se manteve constante no valor de 2 %, independentemente da temperatura da reação. Por outro lado, a lixiviação de Nb sofreu alteração nos valores de acordo com a temperatura da reação, passando de 12 % de recuperação ao utilizar temperatura ambiente (25 °C), para 38 % de Nb recuperado ao realizar o processo a 85 °C.

O aumento da recuperação de Nb com o aumento da temperatura também foi evidenciado por Yang *et al.* (2018), que constataram que o calor fornecido ao meio reacional pode alterar as constantes de equilíbrio da reação em questão e assim aumentar a lixiviação de Nb.

Shikika *et al.* (2021b) lixiviaram minério coltan com NH_4HF_2 , e mostraram que as lixiviações de Nb e Ta podem ser superiores a 80 % utilizando temperaturas acima de 150 °C. A execução da lixiviação com HCl e NH_4F proposta neste trabalho, pode ser futuramente adaptada e executada em reator pressurizado, para verificar o efeito de temperaturas superiores à faixa estudada.

El-Hussaini e Mahdy (2002) estudaram a temperatura de lixiviação com solução de H_2SO_4 e HNO_3 para um minério do Egito com diferentes concentrações de Nb e Ta (16 % de Nb_2O_5 e 12 % Ta_2O_5), e também evidenciaram que o aumento da temperatura favoreceu a lixiviação desses metais, com redução nos percentuais de recuperação a partir de 300 °C em função da hidrólise.

O melhor valor obtido durante o estudo da temperatura foi de 85 °C, considerando a escória e o ponto de ebulição da solução de HCl 30 % utilizada (90 °C). Este resultado está em acordo com o estudo de Makanyire *et al.* (2016), que estudaram a solubilização de Nb em resíduos da produção de TiO_2 , utilizando lixiviação com solução de HCl, evidenciaram que a melhor temperatura para a lixiviação de Nb é de 70 °C, uma vez que acima de 90 °C houve precipitação de óxidos hidratados de nióbio.

5.2.3.5 Tempo de lixiviação

O efeito do tempo de lixiviação na recuperação de Nb e Ta contidos na escória foi avaliado mediante à retirada de alíquotas, a primeira foi retirada com 0,5 h e as demais em intervalos de 1 h, até o final da lixiviação de 8 h. Foram aumentadas as quantidades da condição base para que fosse possível retirar as alíquotas, sendo utilizados 300 mL de solução 30 % HCl, 50 g de escória moída, 5,98 g de NH_4F e os demais parâmetros foram fixados de acordo com a condição base previamente estabelecida.

Os valores de lixiviação de Nb e Ta em relação ao tempo de lixiviação podem ser observados na Figura 32.

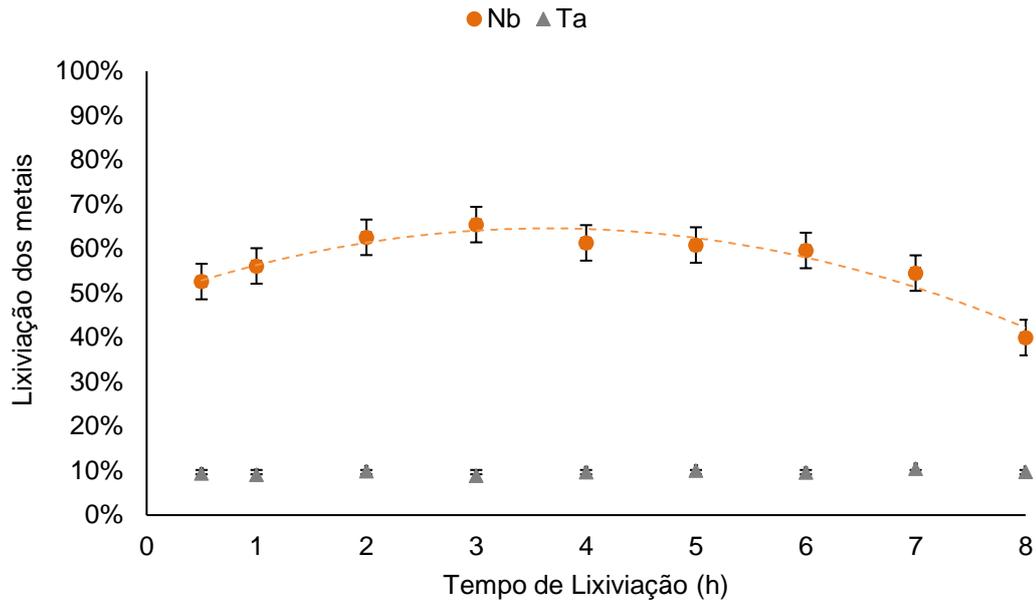


Figura 32. Efeito do tempo de lixiviação na extração de Nb e Ta presentes na escória.

Na Figura 32 foi possível observar que a solubilização de Ta se manteve praticamente constante e no valor de 10 % a partir de 2 h de lixiviação. Por outro lado, a recuperação de Nb aumentou nas primeiras horas de lixiviação, alcançando um limite de 65 % em 3 h de reação. A partir de 4 h de reação foi observada uma queda no percentual recuperado, atingindo o valor de 40 % com 8 h de reação. Essa queda ocorreu provavelmente devido à precipitação de óxidos de Nb hidratados, conforme evidenciado no trabalho de Makanyire *et al.* (2016).

Shikika *et al.* (2021b) estudaram o minério coltan da República Democrática do Congo, e evidenciaram que o tempo de reação superior a 2,5 h foi capaz de extrair mais de 80 % de Nb e Ta contidos no minério. Experimentalmente para a escória, a extração de Nb atingiu os maiores valores acima de 2 h de reação, condizendo com o estudo em questão.

O estudo de El-Hussaini e Mahdy (2002) abordou o tempo de lixiviação para recuperação de Nb e Ta contidos no minério do Egito, utilizando solução de H_2SO_4 e HNO_3 . No estudo em questão, o minério foi lixiviado durante 8 h, entre 2 h e 3 h houveram pontos máximos de lixiviação de Nb e Ta, sendo

quase 100 % de Nb e quase 90 % de Ta. Logo após esse ponto máximo a lixiviação de Nb caiu para valores inferiores a 90 % e a lixiviação de Ta permaneceu em torno de 80 %.

O comportamento da lixiviação do Nb contido na escória de estanho durante o estudo do tempo de lixiviação foi similar ao observado no trabalho de El-Hussaini e Mahdy (2002). Uma vez que durante 8 h de reação, houve um ponto máximo de lixiviação do Nb (65 %) entre 2 h e 3 h, e logo após os percentuais de recuperação diminuíram para 61 % (em 4 h reação) e 40 % (em 8 h de reação).

5.2.3.6 Granulometria da escória

As granulometrias estudadas apresentaram D_{90} de: 28 μm , 46 μm , 75 μm , 391 μm e 806 μm (escória bruta). As demais variáveis do processo foram mantidas constantes de acordo com a condição base previamente estabelecida.

As distribuições granulométricas da escória bruta (D_{90} de 806 μm) e moída (D_{90} de 391 μm) foram comparadas na Figura 33. Nas curvas gaussianas foi possível observar que a moagem tornou as partículas da amostra mais homogêneas, uma vez que a variação da base das curvas gaussianas referentes à amostra bruta e moída apresentaram ordem de grandeza na casa do milhar e da centena, respectivamente. Com a maior homogeneidade da escória, os resultados se tornam mais representativos e reprodutíveis para diferentes pontos da pilha de escória.

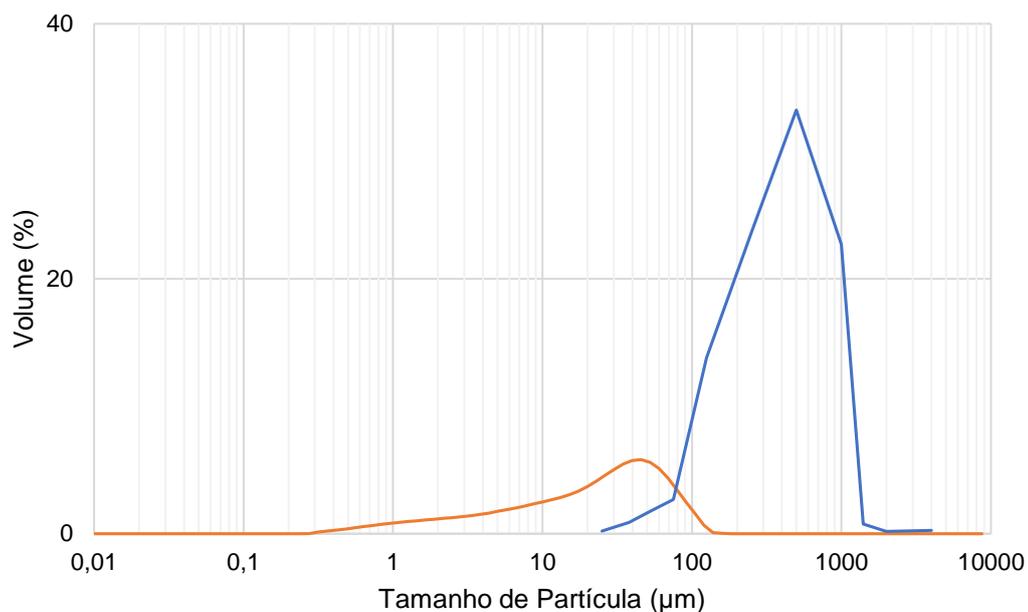


Figura 33. Distribuições granulométricas da escória bruta (em azul) e moída (em laranja).

Na Figura 34 foi representado o efeito da granulometria da amostra na lixiviação de Nb e Ta provenientes da escória de estanho.

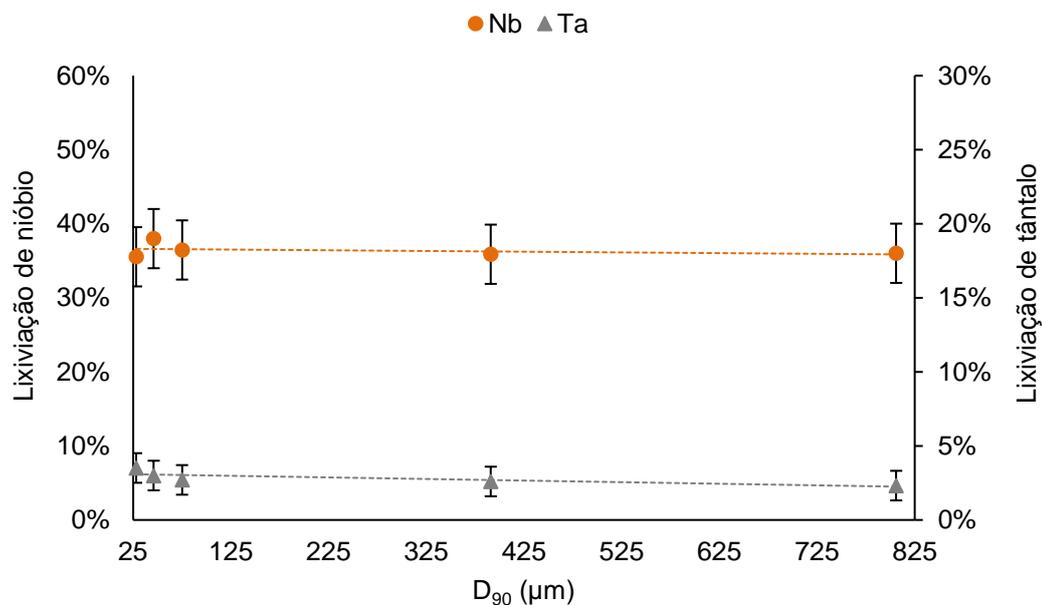


Figura 34. Efeito da granulometria da amostra na lixiviação de Nb e Ta presentes na escória.

Pela Figura 34 observou-se que a recuperação de ambos os metais se manteve constante em praticamente todas as granulometrias estudadas. Em relação ao Nb, houve solubilização de 36 % em quase todas as granulometrias utilizadas, com aumento para 38 % ao utilizar a amostra com granulometria D_{90} de 46 μm . O tântalo apresentou valores de lixiviação de 3 %, independentemente do valor de granulometria empregado no ensaio.

Segundo Yang *et al.* (2014) e Shikika *et al.* (2021b), maiores valores percentuais de extração de Nb podem ser obtidos ao utilizar partículas de minérios inferiores a 75 μm , uma vez que existe uma maior área de contato entre as partículas e o agente lixiviante/complexante. Outros autores também utilizaram tamanhos de partículas inferiores a 75 μm , como Gaballah e Allain (1994), El-Hussaini e Mahdy (2002), Permana *et al.* (2018), Vincia *et al.* (2019) e Shikika *et al.* (2021b). O trabalho de Agulyansky (2004) reportou que a dissolução de Nb e Ta apresentou valores maiores após a moagem das amostras.

Os ensaios com variação da granulometria permitiram concluir que não houve influência deste parâmetro na lixiviação de Nb e Ta da escória, cujos valores se mantiveram praticamente constantes em 36 % para o Nb e 3 % para o Ta em todas as granulometrias estudadas. Contradizendo o que existe de registro na literatura, que a moagem é capaz de melhorar a lixiviação dos metais. Tal fato pode ocorrer pelo sistema utilizado, provavelmente em sistema de volumes diferentes ou com configurações de agitação diferentes esse parâmetro teria influenciado na lixiviação dos metais.

5.3 Rota hidrometalúrgica

5.3.1 Síntese dos valores de lixiviação de Nb e Ta

Os parâmetros da lixiviação avaliados foram a concentração da solução ácida lixiviante (10 %, 15 %, 20 %, 25 %, 30 % e 37,5 %), a razão S:L (1:4, 1:6, 1:8, 1:10 e 1:20), a razão NH_4F :escória (0:1, 0,06:1, 0,12:1, 0,18:1 e

0,24:1), a temperatura da reação (25 °C, 35 °C, 45 °C, 55 °C, 65 °C, 75 °C e 85 °C), o tempo de lixiviação (de 0 h a 8 h) e a granulometria da escória (D₉₀ iguais a 28 µm, 46 µm, 75 µm, 391 µm e 806 µm).

Os resultados percentuais de lixiviação de Nb e Ta obtidos durante a avaliação dos parâmetros foram representados na Tabela 8.

Tabela 8. Percentuais de lixiviação de Nb e Ta durante a avaliação dos parâmetros que envolvem o processo.

	Ensaio	Lixiviação Nb (%)	Lixiviação Ta (%)
Concentração da solução ácida	HCl10_4H_1:6_T85_F0,12_G46	3	3
	HCl15_4H_1:6_T85_F0,12_G46	6	3
	HCl20_4H_1:6_T85_F0,12_G46	8	3
	HCl25_4H_1:6_T85_F0,12_G46	15	2
	HCl30_4H_1:6_T85_F0,12_G46	38	3
	HCl37,5_4H_1:6_T85_F0,12_G46	53	3
Razão sólido:líquido	HCl30_4H_1:4_T85_F0,12_G46	15	2
	HCl30_4H_1:6_T85_F0,12_G46	38	3
	HCl30_4H_1:8_T85_F0,12_G46	55	3
	HCl30_4H_1:10_T85_F0,12_G46	73	4
	HCl30_4H_1:20_T85_F0,12_G46	100	5
Razão NH ₄ F:escória	HCl30_4H_1:6_T85_F0,00_G46	24	2
	HCl30_4H_1:6_T85_F0,06_G46	27	4
	HCl30_4H_1:6_T85_F0,12_G46	38	3
	HCl30_4H_1:6_T85_F0,18_G46	42	3
	HCl30_4H_1:6_T85_F0,24_G46	42	4

	Ensaio	Lixiviação Nb (%)	Lixiviação Ta (%)
Temperatura	HCl30_4H_1:6_T25_F0,12_G46	12	2
	HCl30_4H_1:6_T35_F0,12_G46	18	2
	HCl30_4H_1:6_T45_F0,12_G46	19	2
	HCl30_4H_1:6_T55_F0,12_G46	18	2
	HCl30_4H_1:6_T65_F0,12_G46	27	2
	HCl30_4H_1:6_T75_F0,12_G46	38	2
	HCl30_4H_1:6_T85_F0,12_G46	38	3
Tempo	HCl30_0,5H_1:6_T85_F0,12_G46	53	9
	HCl30_1H_1:6_T85_F0,12_G46	56	9
	HCl30_2H_1:6_T85_F0,12_G46	63	10
	HCl30_3H_1:6_T85_F0,12_G46	65	9
	HCl30_4H_1:6_T85_F0,12_G46	61	10
	HCl30_5H_1:6_T85_F0,12_G46	61	10
	HCl30_6H_1:6_T85_F0,12_G46	60	10
	HCl30_7H_1:6_T85_F0,12_G46	55	11
	HCl30_8H_1:6_T85_F0,12_G46	40	10
Granulometria da escória	HCl30_4H_1:6_T85_F0,12_G28	36	4
	HCl30_4H_1:6_T85_F0,12_G46	38	3
	HCl30_4H_1:6_T85_F0,12_G75	36	3
	HCl30_4H_1:6_T85_F0,12_G391	36	3
	HCl30_4H_1:6_T85_F0,12_G806	36	2

Dentre as condições estudadas, para separar o Nb do Ta, ou seja, lixiviar 100 % de Nb e 5 % de Ta, foi realizada a lixiviação da escória com HCl e NH₄F por 4 h, a 85 °C, utilizando razão S:L de 1:20, granulometria com D₉₀ de 46 µm, razão de 0,12 g NH₄F:1 g escória e concentração de 30 % de HCl.

O estudo da concentração de HCl permitiu observar que a solubilização de Nb foi favorecida conforme houve aumento da concentração da solução ácida. Sendo 53 % o melhor valor de lixiviação do Nb utilizando solução de HCl 37,5 %, apesar do valor obtido a solução de HCl 37,5 % apresenta ponto de ebulição de 48 °C e como o processo é executado a 85 °C ocorre evaporação da solução. Logo, foi considerado como melhor resultado obtido durante o estudo da concentração ácida lixiviante, a extração de 38 % de Nb utilizando HCl com concentração de 30 %.

Durante o estudo da concentração da solução lixiviante, a dissolução de Ta ocorreu e permaneceu no valor constante de 3 %. Apesar de ser previsto pelo diagrama de Pourbaix que o Ta não seria lixiviado utilizando a quantidade de NH_4F dos ensaios porque estaria na forma de Ta_2H , os ensaios demonstraram que parte do Ta formou complexos com flúor e solubilizou, mesmo que as espécies de F com Ta não foram indicadas nos diagramas elaborados pelo software HSC, devido à baixa concentração de HF utilizada nos ensaios base (0,54 mol/L).

Para avaliar a influência da razão S:L, ao utilizar a razão de 1:20 foram solubilizados 100 % de Nb e 5 % de Ta contidos na amostra de escória utilizada durante o ensaio. O valor da razão S:L condiz com os valores encontrados na literatura, que demonstraram a melhor solubilização dos metais com relações S:L elevadas (estando os valores entre 1:10 a 1:50).

No estudo da razão mássica de NH_4F :escória foi possível entender que a dissolução de Nb foi favorecida com o aumento da quantidade de sal até atingir o valor limite de 0,18:1. A solubilização do Ta se manteve constante e igual a 3 %, sendo que nas condições estudadas as concentrações de HF não ultrapassaram o valor de 1,09 mol/L. Esse resultado corrobora a informação encontrada na literatura, de que tântalo é lixiviado em concentrações entre 9 mol/L e 10 mol/L de HF.

A lixiviação de Nb foi favorecida com o aumento da temperatura, mas a de Ta se manteve constante no valor de 2 %. A verificação de temperaturas superiores a 85 °C na lixiviação proposta neste trabalho pode ser executada

em trabalhos futuros utilizando reator pressurizado para verificar a solubilização de Nb e Ta.

O estudo do tempo de reação evidenciou que houve maior extração de Nb a partir de 3 h, sendo que a partir de 4 h a solubilização diminuiu provavelmente devido à precipitação de óxidos hidratados de Nb. Os ensaios para avaliar a influência do tempo de lixiviação foram executados em sistemas maiores, o que pode justificar os maiores valores de extração de Nb (65 %) e Ta (10 %).

Nos ensaios que avaliaram a influência da granulometria para a recuperação de Nb e Ta, foi evidenciado que a moagem não favoreceu a lixiviação para o sistema estudado, contradizendo as informações encontradas na literatura. Apesar da moagem não favorecer a lixiviação nesse trabalho, promove a homogeneização da amostra e torna os resultados representativos e reprodutíveis para diferentes pontos da pilha de escória.

5.3.2 Análises elementares do licor e da torta gerados na lixiviação

A análise dos elementos contidos no licor e na torta gerados durante a lixiviação foi feita para o melhor resultado obtido, sendo os percentuais de recuperação no licor de 100% de Nb e 5% de Ta. Para esse resultado a escória com granulometria D_{90} de 46 μm foi lixiviada com solução de HCl com concentração de 30 %, razão S:L de 1:20, razão de 0,12 g NH_4F :1 g escória, durante 4 h, a 85 °C.

O licor foi analisado por espectrometria de emissão atômica por indução de plasma e a partir dos valores de leitura para cada elemento foi possível representar as quantidades percentuais de lixiviação dos mesmos, conforme mostrado na Tabela 9.

Tabela 9. Percentuais de lixiviação dos elementos contidos na escória para o melhor resultado obtido neste trabalho.

Elemento	Concentração (mg/L)	Percentual Lixiviado (%)	Elemento	Concentração (mg/L)	Percentual Lixiviado (%)
Si	84,50	1,2	Sn	847,00	97
Ca	3598,78	90	K	240,23	60
Zr	877,43	18	Mn	201,98	97
Nb	1820,40	100	Zn	172,67	98
Mg	867,51	70	Ta	19,20	5
Fe	1367,58	98	Na	104,21	90
Al	445,00	67	U	125,80	87
Th	548,37	80	Y	60,25	90
Ti	255,10	70	Ba	26,47	94
Hf	95,10	25			

De acordo com a Tabela 9 alguns elementos foram lixiviados mais do que 90 %, como por exemplo o Ca, Nb, Fe, Sn, Mn, Zn, Na, Y e Ba. Com destaque para Nb com lixiviação de 100% e lixiviação de 5 % Ta, promovendo a separação dos metais de interesse deste trabalho em etapa única.

Uma vez que os metais estejam em solução, principalmente o Nb, existem formas de recuperá-lo individualmente do licor por técnicas de purificação, que podem ser a extração líquido-líquido (BOSE; GUPTA, 2002; TURGIS *et al.*, 2018; DEBLOND *et al.*, 2019; SHIKIKA *et al.*, 2020) ou a troca iônica (BRANDI *et al.*, 1961; BARNEY; KENT, 1968; POBI; DAS, 1993; COEDO *et al.*, 1995; BOSE; GUPTA, 2002; NETE *et al.*, 2014; NETE *et al.*, 2017).

A torta obtida da lixiviação foi analisada por difratometria de raios-X para a identificação das frações cristalinas, e as principais fases identificadas

foram ZrO_2 e SiO_2 (com os respectivos cartões de identificação de fases 00-083-0944 e 00-078-1253), conforme ilustrado na Figura 35.

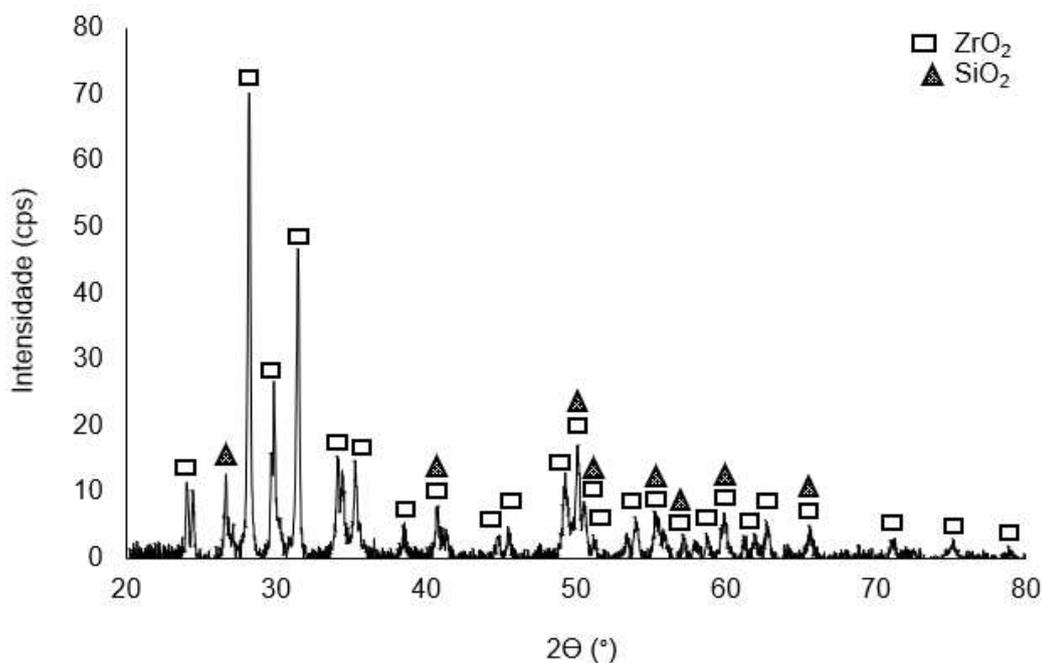


Figura 35. Fases identificadas na torta obtida na lixiviação via DRX.

Essa análise evidenciou que o Si e Zr estavam presentes na torta e não foram completamente lixiviados, já o Ca não apareceu no difratograma, corroborando a análise química feita do licor feita por ICP OES na qual 90% do Ca foi lixiviado. Ao comparar os difratogramas da escória bruta (Figura 24) com o da torta gerada após a lixiviação, foi possível notar que o Ca deixou de aparecer na torta.

Houve perda de massa média de 42 %, e a mesma estava relacionada à parte experimental (durante o processo de filtração podem ter ocorrido perdas de massa) e à lixiviação dos elementos (já que os lixiviados ocasionaram a redução da massa contida na torta gerada após o processo hidrometalúrgico).

A torta foi digerida com o método de fusão com $LiBO_2$, conforme descrito no item 4.2.5, para que fosse possível quantificar os elementos presentes na mesma por ICP OES. A partir das quantidades elementares, foi possível

convertê-los a óxidos e representar os valores percentuais de cada elemento na Tabela 10.

Tabela 10. Percentuais dos elementos contidos na torta obtida após a lixiviação da escória para o melhor resultado obtido neste trabalho.

Elemento	Teor (%)	Elemento	Teor (%)
SiO ₂	71,8	SnO ₂	0,1
CaO	2,7	K ₂ O	0,8
ZrO ₂	26,9	MnO	0
Nb ₂ O ₅	0,1	ZnO	0
MgO	3,6	Ta ₂ O ₅	1,0
Fe ₂ O ₃	0,2	Na ₂ O	0,1
Al ₂ O ₃	2,1	UO ₂	0,1
ThO ₂	0,8	Y ₂ O ₃	0
TiO ₂	0,9	BaO	0
HfO ₂	1,5		

O Ta contido na torta, mostrado na Tabela 10, futuramente pode ser lixiviado em uma etapa subsequente à lixiviação estudada nesse trabalho. Utilizando o mesmo processo, lixiviação com HCl e NH₄F, mas aumentando a quantidade de sal de amônio ou utilizando um sistema em que seja possível controlar a pressão gerada devido ao aumento da temperatura. Existem trabalhos na literatura, segundo Shikika *et al.* (2020), evidenciando que com o aumento da quantidade da razão sal de flúor:escória (de 1:1,7 a 1:30) foi possível lixiviar mais de 90% de Ta.

De acordo com a rota de lixiviação proposta neste trabalho, foi considerada uma base de cálculo de 1000 kg, para a realização do balanço de massa e quantificação das massas de cada elemento no licor e na torta gerados no processo de lixiviação. Esse balanço de massa pode ser observado na Tabela 11.

Tabela 11. Balanço de massa elementar considerando base de cálculo 1000 kg, contendo quantidades de massa, concentração do licor e teores da entrada e da torta.

Elemento	Entrada		Licor		Torta	
	Massa (kg)	Teor (%)	Massa (kg)	Concentração (mg/L)	Massa (kg)	Teor (%)
Si	200	20	2,4	84	193,6	33,58
Zr	140	14	25,2	877	114,8	19,91
Ca	110	11	99	3599	11,3	1,96
Nb	40	4	39,6	1820	0,4	0,07
Mg	40	4	28	868	12,6	2,19
Fe	40	4	39,2	1368	0,8	0,14
Al	20	2	13,4	445	6,3	1,09
Sn	20	2	19,4	847	0,6	0,11
Th	20	2	16	548	4	0,7
Ti	10	1	7	255	3,2	0,55
Hf	10	1	2,5	95	7,6	1,31
K	10	1	6	240	3,9	0,68
Mn	6	0,6	5,82	202	0,2	0,03
Zn	5	0,5	4,9	173	0,1	0,02
Ta	5	0,5	0,25	19	4,9	0,85
U	4	0,4	3,48	126	0,5	0,08
Na	3	0,3	2,7	104	0,3	0,05
Y	2	0,2	1,8	60	0,2	0,03
Ba	1	0,1	0,94	26	0,1	0,01

Na Tabela 11 foram mostradas as quantidades de massa envolvidas no processo, compostas pela entrada, o licor e a torta. Além dessas informações, a tabela ainda contém as concentrações (em mg/L) de cada elemento no licor e os teores (em %) de cada elemento na torta, caracterizando assim, os dois produtos gerados na rota proposta.

Foi possível destacar a variação dos teores de alguns elementos antes e após o processo hidrometalúrgico proposto, como por exemplo o Nb, que possuía teor de 4 % na escória, foi praticamente todo lixiviado e conseqüentemente seu teor na torta gerada após a lixiviação diminuiu para 0,07 %. O tântalo por sua vez, inicialmente possuía teor de 0,5 % e após o processo de lixiviação concentrou para 0,9 %.

6. CONCLUSÕES

A partir do estudo proposto foi possível concluir que:

- A caracterização mostrou que a escória estudada é composta por diversos elementos, sendo eles Si, Ca, Zr, Nb, Fe, Al, Mg, Sn, Th, K, Ti, Na, Ta, Zn, U, Mn, Hf, Ba e Y. Nióbio e tântalo representam 4 % e 0,5 % do total da amostra. Além disso, foi observado que a escória bruta possui 90 % de suas partículas menores que 806 μm .
- Os metais encontram-se na forma de óxido, e com as análises mineralógica e morfológica foi possível identificar que a escória é composta por uma matriz de CaOSiO_2 e pelas fases de SiO_2 e ZrO_2 . Sendo que na fase de Zr estão associados os demais metais da escória, inclusive Nb e Ta.
- A rota hidrometalúrgica proposta neste trabalho consistiu na lixiviação da escória gerada durante a produção de estanho utilizando HCl e NH_4F , com razão S:L de 1:20, granulometria com D_{90} de 46 μm , razão de 0,12 g NH_4F :1 g escória e concentração de 30 % de HCl, durante 4 h, a 85 °C. A rota foi capaz de lixiviar 100 % de Nb e 5 % de Ta, promovendo assim, a separação dos metais em etapa única, lixiviando o Nb e mantendo o Ta na fase sólida.
- Dentre os parâmetros estudados, a lixiviação de Nb foi favorecida pelo aumento da concentração de HCl, da razão S:L, da temperatura e da quantidade de NH_4F (até atingir uma razão limite, de 0,18 g de sal:1 g de escória). O tempo de lixiviação evidenciou que a extração de Nb possui um ponto máximo e depois decai. A moagem da escória a granulometrias com D_{90} menores que 75 μm não influenciou na recuperação do metal, mas promoveu a homogeneização da escória, tornando os resultados mais representativos e reprodutíveis para diferentes pontos da pilha de escória.

- A recuperação de Ta não sofreu influência durante a avaliação dos parâmetros, devido ao fato do HCl e do sal de flúor se mostrarem ineficientes para a lixiviação do metal para as concentrações avaliadas, promovendo a separação de Nb do Ta em etapa única.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREUA, R. M.; JÚNIOR, J. B. de A.; AZEVEDO, P. F.; MANSOURD, R. C.; MACHADO, W. R.; SILVA, M. H. P. da. Análise em microscopia eletrônica de varredura (MEV) de resíduo de tiro. **Revista Militar de Ciência e Tecnologia-RMCT**, v. 34, n. 3. 2017

AGULYANSKY, A. Chemistry of Tantalum and Niobium Fluoride Compounds. **Elsevier Science**, 2004. DOI: 10.1016/B978-0-444-51604-6.X5000-9.

AKLI, H. F.; PERMANA, S.; MAKSUM, A.; SOEDARSONO, J. W.; WIDANA, K. S.; ANGGRAINI, M.; MUNIR, B. Enrichment of Tantalum and Niobium Contents in Bangka Tin Slag by NaOH and H₃PO₄ Leaching. **IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering**, v. 547. 2019.

ALLAIN, E.; KANARI, N.; DIOT, F.; YVON, J. Development of a process for the concentration of the strategic tantalum and niobium oxides from tin slags. **Minerals Engineering**, v. 134, p. 97-103. 2019.

ASM HANDBOOK. **Corrosion: Materials**. v 13B. Ohio, 2005.

BARONI, L. F. S. **Utilização de alumínio recoberto por aspersão térmica em tubulação de condensadores evaporativos**. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, 104 p., 2014.

BARNEY, D.; KENT, C. E. Ion Exchange separation processes for niobium and tantalum. **Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development**, v. 7, n. 1, p. 1-5. 1968.

BOSE, D. K.; GUPTA, C. K. Extractive Metallurgy of Tantalum. **Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review**, v. 22, p. 389-412, 2002.

BRANDI, W. R.; BUYOK, E. G.; LEWIS, L. L.; MELNICK, L. M. Anion Exchange Separation of Zirconium, Titanium, Niobium, Tantalum, Tungsten, and Molybdenum. **Analytical Chemistry**, v. 33, n. 9, p. 1275-1278. 1961.

BROCCHI, E. A.; MOURA, F. J. Chlorination methods applied to recover refractory metals from tin slags. **Minerals Engineering**, v. 21, 2008.

CHAVES, P.; LOUREIRO, F. E. V. L.; TRINDADE, R. B. E. **Ensaio preliminares para reciclagem de escória da indústria do estanho.** Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2004. Disponível em: <<http://mineralis.cetem.gov.br/handle/cetem/800>>. Acesso em: 07 abr. 2021.

COEDO, A. G.; LÓPEZ, T. D.; ALGUACIL, F. On-line ion-exchange separation and determination of niobium, tantalum, tungsten, zirconium and hafnium in high-purity iron by flow injection inductively coupled plasma mass spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v. 315, p. 331-338. 1995.

DEBLONDE, G. J. P.; CHAGNES, A.; WEIGEL, V.; COTE, G. Direct precipitation of niobium and tantalum from alkaline solutions using calcium-bearing reagents. **Hydrometallurgy**, 2015.

DEBLONDE, G. J. P.; WEIGEL, V.; BELLIER, Q.; HOUDARD, R.; DELVALLÉE, F.; BÉLAIR, S.; BELTRAMI, D. Selective recovery of niobium and tantalum from low-grade concentrates using a simple and fluoride-free process. **Separation and Purification Technology**, v. 162, 2016.

DEBLONDE, G. J. P.; BENGIO, D.; BELTRAMI, D.; BÉLAIR, S.; COTE, G.; CHAGNES, A. Niobium and tantalum Processing in oxalic-nitric media: $Nb_2O_5.NH_2O$ and $Ta_2O_5.NH_2O$ precipitation with oxalates and nitrates recycling. **Separation and Purification Technology**, v. 226, p. 209-217. 2019.

DGEG, 2010. Direção-Geral de Energia e Geologia. **Matérias-primas críticas para a UE: Relatório do Grupo de Trabalho Ad-hoc na definição de matérias-primas críticas.** 2010. Disponível em: <<https://www.dgeg.gov.pt/media/n0lpi00h/matérias-primas-críticas-para-a-ue-relatório-2010.pdf>>. Acesso em: 18 jan. 2022.

DOMINGOS, A. E. E. C. **Recuperação de vanádio e titânio a partir do resíduo de beneficiamento da extração mineral do depósito brasileiro de Fe-Ti-V.** Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química. São Paulo, 94 p., 2020.

DUTTA, S.; PATEL, P.; MUKHOPADHYAY, S.; GADDAM, S.; SHENOY, K. T. Separation of niobium and tantalum using continuous multistage counter-current solvent extraction with trioctyl amine. **Hydrometallurgy**, v. 207. 2022.

EL-HUSSAINI, O. M.; MAHDY, M. A. Sulfuric acid leaching of Kab Amiri niobium-tantalum bearing minerals, Central Eastern Desert, Egypt. **Hydrometallurgy**, v. 64, p. 219-229. 2002. DOI: 10.1016/S0304-386X(02)00045-2.

EUROPEAN COMISSION, 2020a. **Critical raw materials**. Disponível em: <https://ec.europa.eu/growth/sectors/raw-materials/areas-specificinterest/critical-raw-materials_en>. Acesso em: 18 jan. 2022.

EUROPEAN COMISSION, 2020b. **Raw Materials Information System (RMIS)**. Disponível em: <https://rmis.jrc.ec.europa.eu/uploads/CRM_2020_Factsheets_critical_Final.pdf>. Acesso em: 18 jan. 2022.

EUROPEAN COMISSION, 2023. **Study on the Critical Raw Materials for the EU 2023 – Final Report**. Disponível em: < https://single-market-economy.ec.europa.eu/sectors/raw-materials/areas-specific-interest/critical-raw-materials_en>. Acesso em: 24 mar. 2023.

FAGUNDES, F. G.; ROCHA, G. O. C.; PAULINO, G. M. Tratamento de escória proveniente da redução da cassiterita visando à remoção de enxofre e o aproveitamento do tântalo. **Revista Engenharia de Interesse Social**, v. 1, n. 1, 2016.

FILGUEIRAS, C. A. L. A nova química do estanho. **Química Nova**, v. 21, n. 2, 1998.

FRIEDLINE, C. A. **Niobium (Columbium) - U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries**, 2022a. Disponível em: <<https://www.usgs.gov/centers/national-minerals-information-center/niobium-and-tantalum-statistics-and-information>>. Acesso em: 07 jun. 2022.

FRIEDLINE, C. A. **Niobium (Columbium) - U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries**, 2023a. Disponível em: <<https://www.usgs.gov/centers/national-minerals-information-center/niobium-and-tantalum-statistics-and-information>>. Acesso em: 09 fev. 2023.

FRIEDLINE, C. A. **Tantalum - U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries**, 2022b. Disponível em: <<https://www.usgs.gov/centers/national-minerals-information-center/niobium-and-tantalum-statistics-and-information>>. Acesso em: 07 jun. 2022.

FRIEDLINE, C. A. **Tantalum - U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries**, 2023b. Disponível em: <<https://www.usgs.gov/centers/national-minerals-information-center/niobium-and-tantalum-statistics-and-information>>.

Acesso em: 09 fev. 2023.

GABALLAH, I.; ALLAIN, E. Recycling of strategic metals from industrial slag by a hydro-and pyrometallurgical process. **Mineral Processing and Environmental Engineering Team**, France, 1994.

GARCIA, M. A. A. **Caracterização radioquímica e impacto radiológico ambiental no processamento de cassiterita para produção de estanho e chumbo metálicos. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – Autarqui associada à Universidade de São Paulo. São Paulo, 2009.**

GARJULLI, F. **Reciclagem de catalisador petroquímico a base de óxido de cobalto misto**. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química. São Paulo, 119 p., 2021.

GENTIL, V. **Corrosão**. 6ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2014.

GHORBANI, Y.; FITZPATRICK, R.; KINCHINGTON, M.; ROLLINSON, G.; HEGARTY, P. A Process Mineralogy Approach to Gravity Concentration of Tantalum Bearing Minerals. **Minerals**, 2017.

GUPTA, C. K. **Chemical Metallurgy: Principles and Practice**. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003.

HU, Z.; ZHANG, W.; LIU, Y.; CHEN, H.; GASCHNIG, R. M.; ZONG, K.; LI, M.; GAO, S.; HU, S. Rapid bulk rock decomposition by ammonium fluoride (NH₄F) in open vessels at an elevated digestion temperature. **Chemical Geology**, v. 355, n. 26, p. 144-152. 2013. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2013.06.024.

KRUPINITE CORPORATION LTD. **Beneficiamento químico de matéria-prima contendo tântalo-nióbio**. 2005. Disponível em: <<https://patents.google.com/patent/BRPI0500778B1/en>>. Acesso em: 15 jan. 2022.

KRYSENKO, G. F.; EPOV, D. G.; MEDKOV, M. A.; MERKULOV, E. B.; IVANNIKOV, S. I.; NIKOLAEV, A. I. Interaction of Loparite Concentrate with Ammonium Hydrodifluoride. **Russian Journal of Applied Chemistry**, v. 89, n. 4, p. 540-546. 2016. DOI: 10.1134/S1070427216040030.

LIMA, J. M. G. **PRODUTO RT 29 – Perfil da Mineração da Tantalita**. Ministério de Minas e Energia – MME. 2009.

LIMA, G. M. Estanho: um metal estratégico ontem e hoje. **Química Nova**, v. 42, n. 10, 2019.

LINS, F. A. F. **Concentração Gravítica. Centro de Tecnologia Mineral – Ministério da Ciência e Tecnologia – Coordenação de Processos Mineraiis – COPM**. Rio de Janeiro, 2010.

LOPES, O. F.; MENDONÇA, V. R.; SILVA, F. B. F.; Paris, E.C.; Ribeiro, C. Óxidos de nióbio: uma visão sobre a síntese do Nb₂O₅ e sua aplicação em fotocatalise heterogênea. **Química Nova**, v. 38, n. 1, 2015.

MAJIMA, H.; AWAKURA, Y.; MASHIMA, M.; HIRATO, T. Dissolution of columbite and tantalite in acidic fluoride media. **Metallurgical Transactions B**, v. 19, n. 3, p. 355-363. 1988. DOI: 10.1007/BF02657733.

MAKANYIRE, T.; JHA, A.; SUTCLIFFE, S. Kinetics of hydrochloric acid leaching of niobium from TiO₂ residues. **International Journal of Mineral Processing**, v. 157, p. 1-6. 2016. DOI: 10.1016/j.minpro.2016.09.001.

MARIANO, C. **Obtenção de revestimentos de nióbio depositados por aspersão térmica para proteção à corrosão marinha**. Universidade Federal do Paraná – Programa Interdisciplinar de Pós Graduação em Engenharia. Curitiba, 2008.

MARIET, C.; BELHADJ, O.; LEROY, S.; CARROT, F.; MÉTRICH, N. Relevance of NH₄F in acid digestion before ICP-MS analysis. **Talanta**, v. 77, n. 1, p. 445-450. 2008. DOI: 10.1016/j.talanta.2008.07.007.

MENDES, M. W. D. **Obtenção de pós de Nb a partir da redução aluminotérmica com ignição por plasma.** Universidade Federal do Rio Grande do Norte – Centro de Tecnologia - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. Natal, 2005.

MUÑOZ PORTERO, M. J. **Características y usos de los diagramas de Pourbaix. Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales.** Universidad Politécnica de Valencia. 2011. Disponível em: <<https://riunet.upv.es/handle/10251/13708>>. Acesso em: 22 jun. 2022.

MUYLDER, J. V.; ZOUBOV, N. de; POURBAIX, M. Section 9.2. Niobium. *In: Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions. Second English Edition.* Texas: National Association of Corrosion Engineers, 1974. p.246-250.

MUYLDER, J. V.; POURBAIX, M. Section 9.3. Tantalum. *In: Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions. Second English Edition.* Texas: National Association of Corrosion Engineers, 1974. p.251-255.

NETE, M.; PURCELL, W.; SNYDERS, E.; NEL, J. T. Alternative dissolution methods for analysis of niobium containing samples. **South African Journal of Chemistry**, v. 63, p. 130-134. South Africa. 2010.

NETE, M.; PURCELL, W.; NEL, J. T. Separation and isolation of tantalum and niobium from tantalite using solvent extraction and ion exchange. **Hydrometallurgy**, v. 149, p. 31-40. 2014.

NETE, M.; PURCELL, W.; NEL, J. T. Non-fluoride dissolution of tantalum and niobium oxides and their separation using ion Exchange. **Hydrometallurgy**, v. 173, p. 192-198. 2017.

NZEH, N. S.; ADEOSUN, S.; POPOOLA, A. P.; ADELEKE, A.; OKANIGBE, D. Process Applications and Challenges in Mineral Beneficiation and Recovery of Niobium from Ore Deposits – A Review. **Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review**. 2021. DOI: 10.1080/08827508.2021.1964965.

ODO, J. U.; OKAFOR, W. C.; EKPE, S. O.; NWOGBU, C. C. Extraction of Niobium from Tin Slag. **International Journal of Scientific and Research Publications**, v. 4, n. 11, 2014.

OLIVEIRA, T. F. de; SOUZA, C. P. de; LOPES-MORIYAMA, A. L. Acid leaching and thermal treatments in the obtaining of mixed oxides of Nb and Ta from ferrocolumbite. **Mineral Engineering**, v. 147. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2019.106157>.

OLIVEIRA, J. **Estudo de rota hidrometalúrgica para extração de nióbio e tântalo contidos na escória de estanho**. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química. São Paulo, 129 p., 2022.

OLIVEIRA, J. M.; ANES, I. A.; COLETI, J. L.; ESPINOSA, D. C. R.; CARVALHO, M. S.; TENÓRIO, J. A. S. Niobium and tantalum recovery from the primary source and from tin slag, an industrial challenge: a review. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 101, n. 4, p. 1743-1761. 2023. DOI: [10.1002/cjce.24621](https://doi.org/10.1002/cjce.24621).

PERMANA, S.; VINCIA, S. F.; AMILIA, A.; MAKSUM, A.; WIDANA, K. S.; SOEDARSONO, J. W. Enrichment on Bangka tin slag's tantalum and niobium oxide contents through non-fluoride process. **Eastern-European Journal of Enterprise Technologies**, 2018.

PERRY, R. H.; GREEN, D.; MALONEY, L. **Perry's Chemical Engineers' Handbook. Sixth Edition**. McGraw-Hill Book Company. ISBN 0-07-049479-7. 1984.

POBI, M.; DAS, J. Separation of Niobium and Tantalum using a Chelating Ion Exchange Resin with N-Benzoyl Phenyl Hydroxyl Amine as Functional Group. **Analytical Letters**, v. 26, n. 4, p. 793-800. 1993. DOI: [10.1080/00032719308017408](https://doi.org/10.1080/00032719308017408).

PONTES, E. P. **Estanho**. Sumário Mineral 2018. DNPM/1M, 2017.

PURCELL, W.; POTGIETER, H.; NETE, M.; MNCULWANE, H. Possible methodology for niobium, tantalum and scandium separation in ferrocolumbite. **Minerals Engineering**, v. 119, p. 57-66. 2018. DOI: [10.1016/j.mineng.2018.01.031](https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.01.031)

RAMOS, C. R. Estanho na Amazônia: o apogeu e ocaso da produção. **Novos Cadernos NAEA**, v. 6, n. 2, 2003.

RODRÍGUEZ, O.; ALGUACIL, F. J.; BAQUERO, E. E.; GARCÍA-DÍAZ, I.; FERNÁNDEZ, P.; SOTILLO, B.; LÓPEZ, F. A. Recovery of niobium and tantalum by solvent extraction from Sn-Ta-Nb mining tailings. **RSC Adv.**, v. 10. 2020.

ROMERO, A. L.; DA CUNHA, M. B. A pré-história da lei periódica dos elementos químicos na perspectiva de dois historiadores da química. **Revista Valore**, v. 6, p. 1-13, 2021.

SANTANDREA, R.; BRASIL, S. L. D. C.; REZNIK, L. Y. CARVALHO, L. J. de. Estudo dos diagramas E-pH aplicados a revestimentos à base de Pentóxido de Nióbio. **INTERCCORR**, 2018.

SHEN, H.; FORSSBERG, E. An overview of recovery of metals from slags. **Waste Management**, v. 23. 2003.

SHIKIKA, A.; SETHURAJAN, M.; MUVUNDJA, F.; MUGUMAODERHA, M. C.; GAYDARDZHIEV, St. A review on extractive metallurgy of tantalum and niobium. **Hydrometallurgy**, v. 198. 2020.

SHIKIKA, A.; MUVUNDJA, F.; MUGUMAODERHA, M. C.; GAYDARDZHIEV, St. Extraction of Nb and Ta from a coltan ore from South Kivu in the DRC by alkaline roasting – thermodynamic and kinetic aspects. **Minerals Engineering**, v. 163. 2021a.

SHIKIKA, A.; ZABENE, F.; MUVUNDJA, F.; MUGUMAODERHA, M. C.; COLAUX, J. L.; AATACH, M.; GAYDARDZHIEV, S. Extraction of Nb and Ta from a Coltan Bearing Ore by Means of Ammonium Bifluoride Fluorination and Sulfuric Acid Leaching. **Minerals**, v. 11. 2021b.

SILVA, J. P. P.; SILVA, R. P.; MEIRA, L. D. A. S. Caracterização mineralógica em minério de tântalo e nióbio de porto grande – **AP. XXV Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa & VIII Meeting of the Southern Hemisphere on Mineral Technology**. Goiânia, 2014.

SILVA, A. G. P.; JÚNIOR, C. A. A sinterização rápida: sua aplicação, análise e relação com as técnicas inovadoras de sinterização. **Cerâmica**, v. 44, n. 290, São Paulo, 1998.

SOEDARSONO, J. W.; PERMANA, S.; HUTAURUK, J. K.; ADHYPUTRA, R.; RISTANDI, A.; MAKSUM, A.; WIDANA, K. S.; TRINOPIAWAN, K.; ANGGRAINI, M. Upgrading tantalum and niobium oxides content in Bangka tin slag with double leaching. **IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering**, v. 316. 2018. DOI:10.1088/1757-899X/316/1/012052.

SUBRAMANIAN, C.; SURI, A. K. Recovery of niobium and tantalum from low grade tin slag – A hydrometallurgical approach. **Environmental and Waste Mangement**, Jamshedpur, 1998.

TIMOFEEV, A.; MIGDISOV, A. A.; WILLIAMS-JONES, A. E. An experimental study of the solubility and speciation of tantalum in fluoride-bearing aqueous solutions at elevated temperature. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 197, p. 294-304. 2017. DOI: 10.1016/j.gca.2016.10.027.

TURGIS, R.; ARRACHART, G.; MICHEL, S.; LEGAI, S.; LEJEUNE, M.; DRAYEC, M; PELLET-ROSTAIN, S. Ketone functionalized task specific ionic liquids for selective tantalum extraction. **Separation and Purification Technology**, v. 196, p. 174-182. 2018.

VINCIA, S. F.; PERMANA, S.; MAKSUM, A.; SOEDARSONO, J. W.; WIDANA, K. S.; TRINOPIAWAN, K.; MUNIR, B. Study to Enhance tantalum and Niobium Contents in Bangka Tin Slag by NaOH and HClO₄ Leaching. **IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering**, v. 547, 2019.

WANG, X.; ZHENG, S.; XU, H.; ZHANG, Y. Leaching of niobium and tantalum from a low-grade ore using a KOH roast-water leach system. **Hydrometallurgy**, v. 98, p. 219-223. 2009.

WANG, X.; ZHENG, S.; XU, H.; ZHANG, Y. Dissolution behaviors of Ta₂O₅, Nb₂O₅ and their mixture in KOH and H₂O system. **Trans. Nonferrous Met. Soc. China**, v. 20, p. 2006-2011. 2010.

WRIGHT, P. A. **Extractive Metallurgy of Tin**. Elsevier Publishing Company. Amsterdam – London – New York, 1966.

WRIGHT, P. A. **Extractive Metallurgy of Tin. Second, Completely Revised Edition**. Elsevier Scientific Publishing Company. Amsterdam – Oxford – New York, 1982.

WU, B.; SHANG, H.; WEN, J.-K. Sulfuric acid leaching of low-grade refractory tantalum-niobium and associated rare earths minerals in Panxi area of China. **Rare Met.**, v. 34, p. 202-206. 2015. DOI 10.1007/s12598-014-0436-7.

YANG, X.; HUANG, W.; FANG, Q.; OUYANG, H. Pressure leaching of manganotantalite by sulfuric acid using ammonium fluoride as an assistant reagent. **Hydrometallurgy**, v. 175, p. 348-353. 2018. DOI: 10.1016/j.hydromet.2017.12.020.

YANG, X.; ZHANG, J.; FANG, X.; QIU, T. Kinetics of pressure leaching of niobium ore by sulfuric acid. **Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 45, p.218-222. 2014.

ZHANG, B.; XUE, X.; YANG, H. A novel process for recovery of scandium, rare earth and niobium from Bayan Obo tailings: NaCl-Ca(OH)₂-coal roasting and acid leaching. **Minerals Engineering**, v. 178. 2022. DOI: 10.1016/j.mineng.2022.107401.

ZHOU, H.; ZHENG, S.; ZHANG, Y. Leaching of a low-grade niobium-tantalum ore by highly concentrated caustic potash solution. **Hydrometallurgy**, v. 80, p. 83-89. 2005.