

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS  
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA METALÚRGICA,  
MATERIAIS E DE MINAS – MESTRADO PROFISSIONAL**

Lucas Martins Da Silva

**LIXIVIAÇÃO DO PIROCLORO E FINOS DE LIGA Fe-Nb PARA OBTENÇÃO  
DO ÓXIDO DE NIÓBIO DE ALTO TEOR**

Belo Horizonte  
2022

Lucas Martins Da Silva

**LIXIVIAÇÃO DO PIROCLORO E FINOS DE LIGA Fe-Nb PARA OBTENÇÃO  
DO ÓXIDO DE NIÓBIO DE ALTO TEOR**

Dissertação apresentada para o Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mineral da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para a obtenção do Título de Mestre.

Orientadora: Prof<sup>ª</sup> Sônia Denise Ferreira Rocha

Belo Horizonte  
2022

S586l Silva, Lucas Martins da.  
Lixiviação do pirocloro e finos de liga Fe-Nb para obtenção do óxido de nióbio de alto teor [recurso eletrônico] / Lucas Martins da Silva. – 2022.  
1 recurso online (60 f. : il., color.) : pdf.

Orientadora: Sônia Denise Ferreira Rocha.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Bibliografia: f. 57-60.  
Exigências do sistema: Adobe Acrobat Reader.

1. Engenharia de minas - Teses. 2. Tecnologia mineral - Teses. 3. Lixiviação - Teses. 4. Nióbio - Teses. 5. Pirocloro - Teses. 6. Precipitação (Química) - Teses. I. Rocha, Sônia Denise Ferreira. II. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. III. Título.

CDU: 622(043)



## ATA DA DEFESA DA DISSERTAÇÃO DO ALUNO

### LUCAS MARTINS DA SILVA

Realizou-se, no dia 31 de março de 2022, às 10:00 horas, PELA PLATAFORMA VIRTUAL TEAMS, a defesa de dissertação, intitulada "Lixiviação do pirocloro e finos de liga Fe-Nb para obtenção do óxido de nióbio de alto teor" apresentada por Lucas Martins da Silva, graduado no curso de ENGENHARIA de MINAS, como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em ENGENHARIA METALÚRGICA, MATERIAIS E DE MINAS, à seguinte Comissão Examinadora: Profa. Dra. Sonia Denise Ferreira Rocha – Orientadora (UFMG), Profa. Ana Cláudia Franca Gomes (Universidade Federal do Mato Grosso), Dra. Maria Eugênia Monteiro de Castro e Silva (SEDE-MG).

A Comissão considerou a dissertação:

Aprovada


Reprovada

Finalizados os trabalhos, lavrei a presente ata que, lida e aprovada, vai assinada por mim e pelos membros da Comissão.

Belo Horizonte, 31 de Março de 2022.

Profa. Dra. Sonia Denise Ferreira Rocha (Orientadora- UFMG)

Profa. Ana Cláudia Franca Gomes (Universidade Federal do Mato Grosso)

 Documento assinado digitalmente  
MARIA EUGÊNIA MONTEIRO DE CASTRO E SILVA  
Data: 05/04/2022 11:12:04-0400  
URL para verificação: [verificacao.gov.br](http://verificacao.gov.br)

Dra. Maria Eugênia Monteiro de Castro e Silva (SEDE-MG).

## **DEDICATÓRIA**

Dedico este trabalho à minha família, esposa, filho, mãe e irmão que sempre me deram apoio em todos os aspectos, me mantendo firme e ao suporte emocional...

Dedico à todas as pessoas/instituições que contribuíram direta e indiretamente com o trabalho.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço à minha esposa e filho por me proporcionarem alegria, motivação e amor para seguir em frente sempre.

Agradeço à minha mãe, que sempre investiu muito na minha formação intelectual, me fornecendo suporte para estudar.

Agradeço à minha orientadora que sempre foi solícita e compreensiva em todas as dificuldades de se conciliar um trabalho de mestrado com as atividades diárias do meu trabalho.

Agradeço a oportunidade concedida pela UFMG, que ao criar um curso de mestrado profissional, tornou possível uma pós-graduação às pessoas que estão trabalhando fora do meio acadêmico.

Agradeço a todo pessoal do departamento P&D, Controle de Processos e Laboratório Químico da CMOC – Nióbio que participaram de grande parte do trabalho e contribuíram de diversas formas positivas ao seu desenvolvimento.

Agradeço à Alexandra Elbakyan que se esforça muito para tornar a ciência sem barreiras.

## RESUMO

O presente trabalho visou desenvolver e propor pelo menos uma rota para produção de óxido de nióbio de pureza acima de 98,5%, através da lixiviação de impurezas contidas no concentrado de pirocloro e/ou lixiviação de nióbio de finos residuais de liga Fe-Nb. Duas rotas de processamento foram avaliadas, sendo uma destas rotas para o concentrado de pirocloro, uma adaptação de rota proposta apresentada na literatura para um concentrado de tantalita-columbita e a outra rota dirigida para finos residuais de liga Fe-Nb baseada em estudos do comportamento termodinâmico do nióbio em processos hidrometalúrgicos e estudos de corrosão da liga Fe-Nb.

A rota para o concentrado de pirocloro apresentou problemas por formar um agregado coeso, duro e resistente que reduziu a área superficial de contato com a fase líquida e influenciou na etapa de lixiviação alcalina, impossibilitando a remoção efetiva dos contaminantes principais, silício e magnésio. Isso inviabilizou o processo de formação do óxido, pois a soma dos teores de silício e magnésio no produto ultrapassaram 2% do total da amostra, impedindo a obtenção do óxido de nióbio com 98,5%.

Foi dada prioridade à rota para os finos residuais de liga Fe-Nb que se mostrou promissora e possibilitou a formação do produto final óxido de nióbio com a meta de qualidade de 98,5% de óxido de nióbio.

**Palavras-chave:** Nióbio; Pirocloro; Lixiviação; Precipitação; Ácido nióbico; Óxido de nióbio.

## ABSTRACT

The present work aimed to develop and propose at least one route for producing niobium oxide of purity above 98.5%, through the leaching of impurities contained in the pyrochlore concentrate and/or niobium leaching from Fe-Nb alloy fines. Two processing routes were evaluated, being one of these routes for the pyrochlore concentrate the proposed adaptation presented in the literature for a tantalite-columbite concentrate and the other route (for Fe-Nb alloy fines) based on studies of the thermodynamic behavior of niobium in hydrometallurgical processes and corrosion studies of the Fe-Nb alloy.

The route for the pyrochlore concentrate presented problems due to the formation of a cohesive and resistant aggregate that reduced the surface area of contact and influenced the alkaline leaching stage, hindering an efficient removal of the silicon and magnesium contaminants. The total content of those elements overpassed 2%, that difficults to obtain a product with 98,5% of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. The study of this route requires na additional step of cominuttion that was not carried out in the present study due to dproblems during the pandemic of Covid\_19.

It was prioritized the route for the Fe-Nb alloy fines that proved to be promising in the formation of niobium compounds (potassium niobate, niobium acid and the final product niobium oxide), had an acceptable yield and reached the quality target with a 98.5% niobium oxide content.

**Keywords:** Niobium; Pyrochlore; Leaching; Precipitation; Niobic acid; Niobium oxide



## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> - Estrutura de mercado do nióbio. Fonte: (MME,2010).....	16
<b>Figura 2</b> - Localização da mina Boa Vista e o município de Catalão (PALMIERI, 2011) .....	16
<b>Figura 3</b> - Diagrama de blocos do processo de produção de Liga Fe-Nb a partir do minério de pirocloro (Da Silva et.al., 2017) .....	22
<b>Figura 4</b> - Fluxograma da rota proposta por Pierret e Wilhelm (1956) para obtenção de óxido de nióbio a partir da tantalita-columbita.....	25
<b>Figura 5</b> - Fluxograma da rota proposta para minério de nióbio (WANG et. al, 2009) 28	
<b>Figura 6</b> - Estruturas das células unitárias do Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> e seus respectivos grupos de simetria: (a)monoclínica, (b) ortorrômbica e (c) pseudo-hexagonal (ODY, 2018, Estudo das Propriedades do Óxido de Nióbio a partir de uma Perspectiva Computacional) .....	30
<b>Figura 7</b> - Curva de polarização do eletrodo de Pt em solução contendo 0,5 mol L <sup>-1</sup> de HCl, com prévia injeção de H <sub>2</sub> . As setas indicam o sentido em que foi feita a polarização. Valores de pH foram medidos durante a polarização linear e a curva calculada a partir da equação de Butler-Volmer (CARDOSO; PANOSSIAN, 2012).....	32
<b>Figura 8</b> - Diagrama de Pourbaix do sistema Nb-H <sub>2</sub> O a 25, 75 e 95° C. (•) representa o potencial de corrosão para os testes de polarização e (· ·) representam ensaios de lixiviação em 95° C. As linhas a e b representam a evolução do hidrogênio e a redução do oxigênio, respectivamente (ASSELIN; AHMED & ALFANTAZI, 2007)......	33
<b>Figura 9</b> - (a) Variação do potencial de corrosão em função da concentração de NaOH para o Nb, Nb-10W e Nb-16Ta-12W e (b) Curvas de polarização aniônica e catódica do Nb com a concentração de 30% (ROBIN, 2003).....	35
<b>Figura 10</b> - Curvas de polarização aniônica e catódica do Nb com a concentração de 15% (ROBIN, 2003) .....	36
<b>Figura 11</b> - Fluxograma dos testes de lixiviação da liga Fe-Nb .....	41
<b>Figura 12</b> - Fotografia da amostra de finos da liga Fe-Nb.....	45
<b>Figura 13</b> - Amostra de pirocloro .....	46
<b>Figura 14</b> - Resultados das análises de Recuperação de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> correlacionadas as variáveis (A) concentração de NaOH, (B) Concentração de sólidos na solução e (C)	

Temperatura de calcinação, onde (a) o gráfico de Pareto para efeitos padronizado e (b) superfície de resposta.....	50
<b>Figura 15</b> - Resultados das análises do Enriquecimento de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> correlacionadas as variáveis (A) concentração de NaOH, (B) Concentração de sólidos na solução, (C) Temperatura de calcinação e (D) tempo de Calcinação, onde (a) o gráfico de Pareto para efeitos padronizado e (b) superfície de resposta.....	51
<b>Figura 16</b> - Remoção de silício correlacionadas as variáveis (A) concentração de NaOH, (B) Concentração de sólidos na solução e (C) pH no licor final, onde (a) o gráfico de Pareto para efeitos padronizado e (b) superfície de resposta.....	53
<b>Figura 17</b> - Foto do produto gerado após etapa de calcinação com presença NaOH (esquerda) e de nódulos não desagregados remanescentes na etapa de lixiviação (direita) .....	54
<b>Figura 18</b> - Resultados dos testes de lixiviação alcalina para silício .....	55
<b>Figura 19</b> - Variação da recuperação de nióbio com a remoção de silício .....	56
<b>Figura 20</b> - Amostra de finos da liga preparada para fase de ativação alcalina.....	58
<b>Figura 21</b> - Polpa da lixiviação de finos da liga com KOH, contendo ferro em suspensão em contato como licor de hidróxido de potássio e nióbio solubilizado.....	59
<b>Figura 22</b> - Variação da temperatura com tempo após a adição do agente lixivante ...	59
<b>Figura 23</b> - Resíduo da lixiviação alcalina com hidróxido de potássio (a) e o licor rico em nióbio com hidróxido de potássio .....	62
<b>Figura 24</b> - (a) início da formação dos cristais de niobato de potássio (b) niobato de potássio filtrado e cristalizado após a etapa de concentração ao lado do licor residual .	63
<b>Figura 25</b> - Niobato de potássio gerado na cristalização .....	64
<b>Figura 26</b> - (a) Processo de precipitação e formação do ácido nióbico (b) ácido nióbico formado e filtrado pronto para etapa de calcinação .....	65
<b>Figura 27</b> - Figura do ácido nióbico posicionado no forno muffla.....	66
<b>Figura 28</b> - Aspecto final do óxido de nióbio obtido.....	67
<b>Figura 29</b> - Imagem de topografia superficial da amostra de óxido de nióbio .....	67
<b>Figura 30</b> - Mapa de elementos detectados pela técnica MEV-SEM para o produto final da rota de finos de liga.....	69

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> - Reservas e produção de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> no mundo (Fonte: DNPM, 2017) .....	21
<b>Tabela 2</b> - Estatísticas de produção de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> no Brasil no período 2014-2016 (Fonte: DNPM, 2017).....	21
<b>Tabela 3</b> - Tabela de correntes residuais geradas no processamento de minério de nióbio .....	23
<b>Tabela 4</b> - Potencial Químico ( $\mu$ ) das espécies em 25, 75 e 95°C (ASSELIN; AHMED; ALFANTAZI, 2007).....	34
<b>Tabela 5</b> - Planejamento de experimentos para fase de fusão alcalina e lixiviação em água .....	38
<b>Tabela 6</b> - Planejamento dos ensaios de tratamento térmico e lixiviação com água .....	38
<b>Tabela 7</b> - Condições dos ensaios preliminares de lixiviação da Liga Fe-Nb com KOH. 20% de sólidos e 95°C, tamanho <106 $\mu$ m. ....	41
<b>Tabela 8</b> - Condições dos ensaios de lixiviação da liga (75g) com KOH em diferentes dosagens e temperaturas .....	42
<b>Tabela 9</b> - Distribuição granulométrica da amostra de liga Fe-Nb .....	44
<b>Tabela 10</b> - Distribuição granulométrica da amostra de concentrado de pirocloro .....	45
<b>Tabela 11</b> - Composição química elementar das amostras de concentrado e de finos de liga Fe-Nb .....	46
<b>Tabela 12</b> - Resultados dos ensaios do planejamento fatorial .....	49
<b>Tabela 13</b> – Massa e análise química do resíduo obtido da primeira lixiviação com KOH .....	60
<b>Tabela 14</b> - Resultados obtidos no resíduo dos ensaios com KOH e ativação alcalina. 61	
<b>Tabela 15</b> - Tabela da variação de massa das amostras em relação ao tempo de calcinação .....	66
<b>Tabela 16</b> - Tabela de comparação entre os resultados do óxido de nióbio e do ácido nióbico .....	67

## LISTA DE ABREVIACOES E SIGLAS

AMB	Anuário Mineral Brasileiro
CMOC	China Molybdenum Corp
DIPLAN	Diretoria de Planejamento e Desenvolvimento da Mineração Diretoria de Planejamento, Administração e Logística
DNPM	Departamento Nacional da Produção Mineral
OTR	Óxido de Terras Raras
RAL	Relatório Anual de Lavra
SECEX	Secretaria de Comércio Exterior
USGS	The United States Geological Survey

## SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO .....	15
2 OBJETIVOS .....	19
2.1 Objetivo global.....	19
2.2 Objetivos específicos .....	19
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	20
3.1 Cenário do nióbio.....	20
3.2 Obtenção da liga Fe-Nb a partir do minério de pirocloro.....	21
3.3 Rota proposta por Pierret e Wilhelm (1956).....	24
3.4 Rota proposta por Wang (2009).....	27
3.5 Óxido de nióbio.....	29
3.6 Extração de nb de minérios e ligas.....	30
4 METODOLOGIA .....	37
4.1 Características da amostra.....	37
4.2 Preparação .....	37
4.3 Caracterização das amostras .....	37
4.4 Tratamento com NaOH e lixiviação: concentrado de pirocloro .....	38
4.5 Lixiviação da liga Fe-Nb.....	40
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	44
5.1 Caracterização das amostras .....	44
6 ROTA DE LIXIVIAÇÃO DO CONCENTRADO DE PIROCLORO .....	48
6.1 Fusão alcalina.....	54
6.1.1 Lixiviação alcalina .....	55
6.2 Rota de lixiviação da liga Fe-Nb.....	56
6.2.1 Ativação alcalina.....	57
6.3 Lixiviação.....	58
6.3.1 Lixiviação com KOH sem ativação alcalina.....	60
6.3.2 Lixiviação com KOH com ativação alcalina .....	61
6.3.3 Filtragem do licor lixiviado.....	61
6.3.4 Concentração por evaporação e cristalização por resfriamento.....	62
6.3.5 Acidificação (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) e precipitação do Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .(x/3)H <sub>2</sub> O .....	64
6.3.6 Calcinação .....	65

6.4 Caracterização do óxido obtido.....	66
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	70
8 CONCLUSÃO .....	71
REFERÊNCIAS.....	72
ALCÍDIO, A. Operações de Troca Iônica. São Paulo: Instituto De Pesquisas Energéticas E Nucleares - CNEN/SP, 2014.....	72

## 1 INTRODUÇÃO

A competitividade da indústria mineral brasileira se motiva na importância das substâncias metálicas para o segmento, que em 2017 teve participação de 4% no PIB. Em 2016, aproximadamente 77% da produção mineral nacional foi baseada na classe das substâncias metálicas como alumínio, ferro, manganês, níquel, nióbio entre outros (DNPM, 2017).

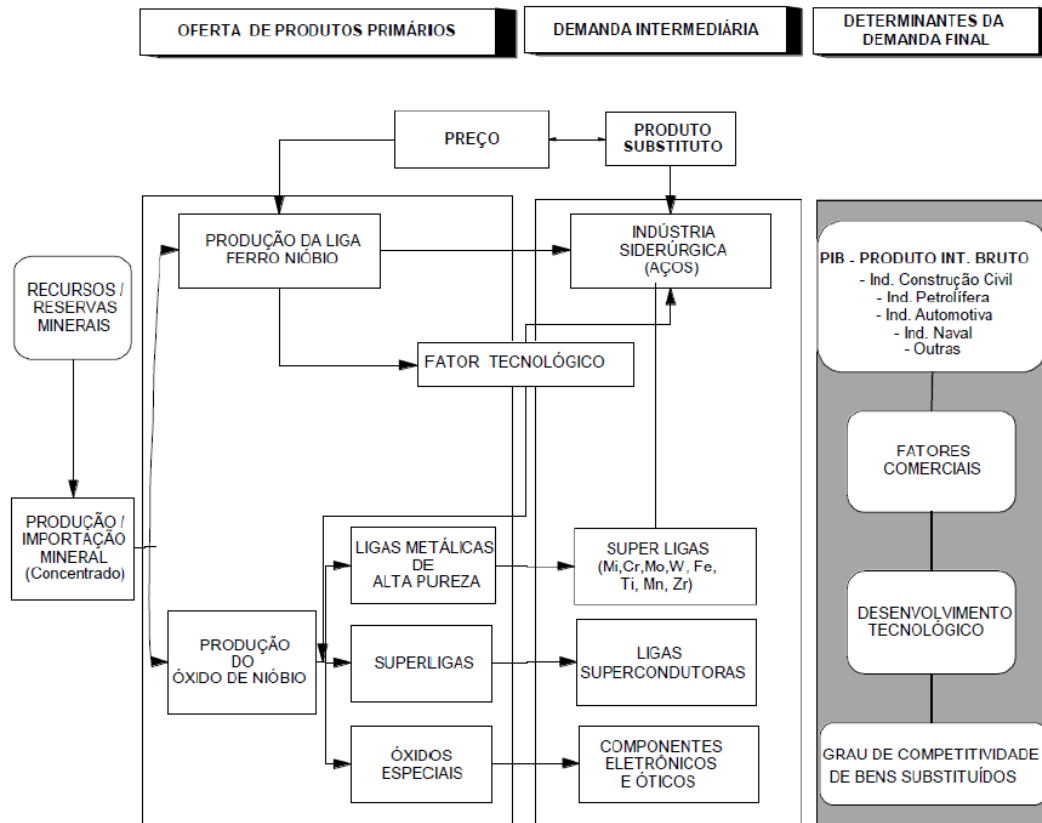
Das substâncias metálicas participantes da indústria mineral brasileira o nióbio se destaca pelo seu alto valor agregado e pela aplicabilidade específica nas indústrias de superligas, indústria aeronáutica, na produção de supercondutores de energia, capacitores mecânicos, dispositivos eletrônicos, indústria ótica e aeroespacial (DA SILVA, 2001).

Os minerais tantalita-columbita e, principalmente, o pirocloro estão presentes nos minérios de nióbio que são beneficiados e são matérias-primas para a obtenção de produtos de terceira geração e alta tecnologia tais como ligas de ferro-nióbio de alta pureza e níquel-nióbio, óxidos especiais de nióbio (grau ótico e grau cristal) e nióbio metálico. O alto valor agregado à substância e o fato de o Brasil possuir a liderança na disponibilidade das reservas em escala mundial, cerca de 92,4%, aportam atratividade para o negócio da produção/comercialização nacional e internacional (DA SILVA, 2001).

Na Figura 1 é possível visualizar a estrutura de um mercado diversificado de nióbio, envolvendo a oferta de produtos primários e intermediários (ligas de alta pureza e óxidos especiais). O Brasil é o detentor das maiores reservas de nióbio do mundo, e também o maior produtor desta substância no mercado mundial. O nióbio, em sua maioria (90%), é comercializado na forma de uma liga Fe-Nb e a outra parte na forma de óxido contendo  $Nb_2O_5$  (DE LIMA, 2010).

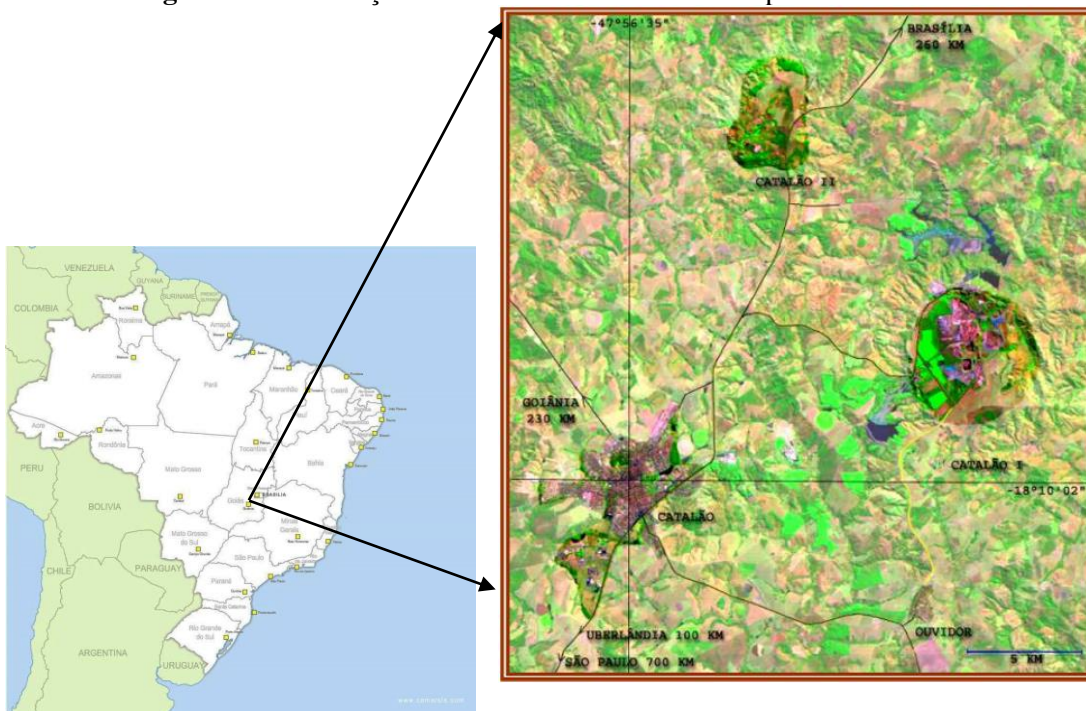
Depois do município de Araxá-MG, o município de Catalão-GO, conforme localização apontada na Figura 2, é o segundo maior produtor de nióbio do mundo. O pirocloro presente na rocha fresca é a matéria prima para produção da liga Fe-Nb. Para o caso das reservas em Goiás, o pirocloro está presente em intrusões carbonáticas situadas na Mina da Boa Vista, denominada como Catalão II. (PALMIERI, 2011).

**Figura 1 - Estrutura de mercado do nióbio.**



Fonte: MME, 2010

**Figura 2 - Localização da mina Boa Vista e o município de Catalão**



Fonte: PALMIERI, 2011



Na intrusão presente na rocha em Catalão-Go foi identificada a ocorrência de óxidos de terras raras (OTR) contidos nos minerais florencita ( $\text{CeAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ ), goyazita ( $\text{SrAl}_3(\text{PO}_4)(\text{PO}_3\text{OH})(\text{OH})_6$ ), rabdofanita ( $((\text{Ce},\text{La})\text{PO}_4(\text{H}_2\text{O}))$ ) e monazita ( $((\text{Ce},\text{La},\text{Nd},\text{Th})\text{PO}_4)$ ), presentes na rocha intemperizada. Segundo Neumann, Schineider & Valarelli (2000) os elementos Lantânio (La), Cério (Ce) e Ytrio (Y) estão presentes em um teor total de 7,56% de  $\text{OTR}_2\text{O}_3$  (NEUMANN, SCHINEIDER e VALARELLI, 2000).

Segundo Da Silva et. al. (2017) o processo produtivo da liga Fe-Nb se inicia com etapas de fragmentação do minério de pirocloro (britagem, moagem, deslamagem) seguidas por etapas de concentração física e físico-químicas, separação magnética e três etapas de flotação, sendo duas reversas (flotação de silicatos e flotação de carbonatos) e uma flotação direta denominada flotação de pirocloro (DA SILVA et al. (2017)).

A etapa posterior é predominantemente química, onde as impurezas são removidas por etapas de lixiviação ácida e básica para remoção de fósforo, seguida pela calcinação da torta, para retirar umidade superficial e água de cristalização dos minerais. Ao final do processo é realizada uma redução aluminotérmica do pirocloro em presença de Fe metálico, formando uma liga de Fe-Nb. A liga produzida nesse processo passa por uma adequação granulométrica, que varia de acordo com as necessidades do mercado, e é posteriormente comercializada como produto (DA SILVA et al., 2017).

O presente trabalho utiliza um produto semiacabado e um produto fora de especificação para comercialização. Um concentrado de pirocloro é utilizado na rota adaptada de PIERRET e WILHELM (1956) e finos de liga Fe-Nb são a matéria-prima no desenvolvimento de uma rota baseada nos trabalhos de WANG *et al.*, (2009), ETXEBARRIA, FERNANDEZ e MADARIAGA (1994); PAUL e SWARTZENDRUBER (1986), ROBIN (2003) e também em fundamentações termodinâmicas.

Considerando o potencial do mercado de nióbio, este trabalho visou desenvolver uma rota para obter um concentrado de nióbio com altos teores de Nb e, conseqüentemente, propiciar aumentos da recuperação global de processos industriais. Visou-se também, através da purificação de finos de liga Fe-Nb obter uma rota de processo que possibilite atender às especificações comerciais mais restritas do óxido de nióbio, com teores acima de 98,5% de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

A rota proposta por PIERRET e WILHELM (1956) visou separar os elementos nióbio e tântalo presentes em minério de tantalita-columbita, utilizando uma sequência de etapas compostas por (i) fusão cáustica, lixiviação alcalina, lixiviação sulfúrica, lixiviação fluorídrica, extração por solventes, precipitação e por último calcinação para obter óxidos de alto teor.

Segundo um estudo da década de 70 (VALARELLI, 1971) o minério de nióbio de Catalão contém o pirocloro, mas apresenta teores de tântalo muito baixos ou nulos. Portanto, espera-se que as etapas realizadas após a lixiviação sulfúrica que compreendem a separação do tântalo e do nióbio realizada no estudo de PIERRET e WILHELM (1956) não sejam necessárias para essa rota utilizando o concentrado de Catalão.

Por outro lado, a rota desenvolvida com finos residuais de liga Fe-Nb se baseou em estudos de vários autores que serão citados no decorrer da descrição detalhada das rotas. As etapas compreendidas na rota são:

- a) Lixiviação Alcalina;
- b) Precipitação do niobato de potássio;
- c) Dissolução do precipitado com água;
- d) Precipitação do ácido nióbico com ácido sulfúrico;
- e) Calcinação para obtenção do óxido de nióbio.

Esse trabalho possibilita seguir na direção da otimização da exploração dos recursos minerais, uma vez que serão utilizados rejeitos do processo de extração do ferro-nióbio para a obtenção de novos produtos e também possibilitará incrementar o mercado produtivo de nióbio.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo global

Desenvolver pelo menos uma rota conceitual para a obtenção de concentrados de óxido nióbio com pureza acima de 98% e menor conteúdo de impurezas a partir de concentrados intermediários de pirocloro e/ou finos da liga Fe-Nb por lixiviação.

### 2.2 Objetivos específicos

- a) Obter, amostrar, caracterizar física, química e mineralogicamente amostras de concentrado de pirocloro e finos residuais de liga Fe-Nb;
- b) Avaliar a lixiviação de impurezas dos concentrados de pirocloro após pré-tratamento alcalino, para a adequação do sistema experimental e a faixa de variáveis utilizadas;
- c) Identificar condições experimentais visando uma extração adequada na lixiviação de impurezas do concentrado de considerando o pré-tratamento alcalino em diferentes tempos, dosagem de NaOH, temperatura e concentração de sólidos na lixiviação.
- d) Definir as condições adequadas de lixiviação para a extração de nióbio dos finos da liga Fe-Nb e conduzir todas as etapas componentes da rota até a obtenção de um produto intermediário sólido de nióbio e sua subsequente calcinação para chegar ao óxido de nióbio;
- e) Caracterizar quimicamente os produtos sólidos obtidos.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Cenário do nióbio

O nióbio é um elemento químico de número atômico 41 da família de transição, descoberto por Charles Hatchett em 1801, inicialmente com o nome de Colúmbio. Foi renomeado para **Nióbio** após estudos de associação realizados por Heinrich Rose (SEER e DE MORAES, 2018). O Brasil, seguido pelo Canadá, é o detentor das maiores reservas de nióbio do mundo, cerca de 93%, conforme dados do USGS em 2017, apresentados na Tabela 1. O nióbio brasileiro, em sua maioria, está associado ao mineral pirocloro, presente nas formações associadas às intrusões carbonatíticas de Catalão-GO e Araxá-MG. Entretanto, também existem outras formas de ocorrência desse elemento em associação com a tantalita-columbita presentes na formação de pegmatitos encontradas no estado do Amazonas (DE LIMA, 2010).

O Brasil ocupa a posição de maior produtor deste metal no mercado mundial, normalmente comercializado, em maior volume, na forma de uma liga metálica Fe-Nb contendo 32% de Fe e 65% de Nb. A tabela 2 apresenta dados estatísticos da produção de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> no Brasil, com dados de produção, importação, exportação, consumo aparente e preço médio no período de 2014-2016.

Os dados publicados neste trabalho são de 2016, mas são os últimos publicados pelo antigo DNPM e atual ANM (Agência Nacional de Mineração) no sumário mineral de 2017. No entanto, pode-se observar que nos próximos anos espera-se um aumento considerável na produção de óxido de nióbio, pois segundo o Instituto Minere (2020) a CBMM realizará investimentos para aumentar a produção de óxido de nióbio em 45%. Este aumento de produção advém do desenvolvimento de uma nova tecnologia da empresa, em parceria com a empresa japonesa Semp Toshiba, para a produção de baterias contendo nióbio que possuem recarga ultrarrápida (10 min em média) e com autonomia de 300 Km.

Destaca-se adicionalmente o anúncio de parceria da CBMM (2021) com a VW caminhões para utilização das baterias elétricas de nióbio nos próximos anos e o desenvolvimento de padrões operacionais para utilização destas baterias em veículos automotores.

**Tabela 1** - Reservas e produção de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> no mundo

Discriminação	Reservas <sup>(1)</sup> (t)	Produção <sup>(2)</sup> (t)			
		2014 <sup>(r)</sup>	2015 <sup>(r)</sup>	2016 <sup>(p)</sup>	(%)
Países	2016 <sup>(p)</sup>	2014 <sup>(r)</sup>	2015 <sup>(r)</sup>	2016 <sup>(p)</sup>	(%)
Brasil	16.165,878	88.771	80.465	80.670	93,07
Canadá	200.000	5.480	5.000	5.800	6,69
Outros Países	Nd	420	1,000	200	0,24
Total	>16.365.878	94.671	86.465	86.670	100

Fonte: DNPM / DIPLAM (RALAMB), USGS Mineral Commodity Summaries-2017 (1) Reserva Lavrável (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> contido no minério), (2) dados referentes à Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> contido no concentrado. (p) preliminar, (r) revisado, (nd): não disponível.

**Tabela 2** - Estatísticas de produção de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> no Brasil no período 2014-2016

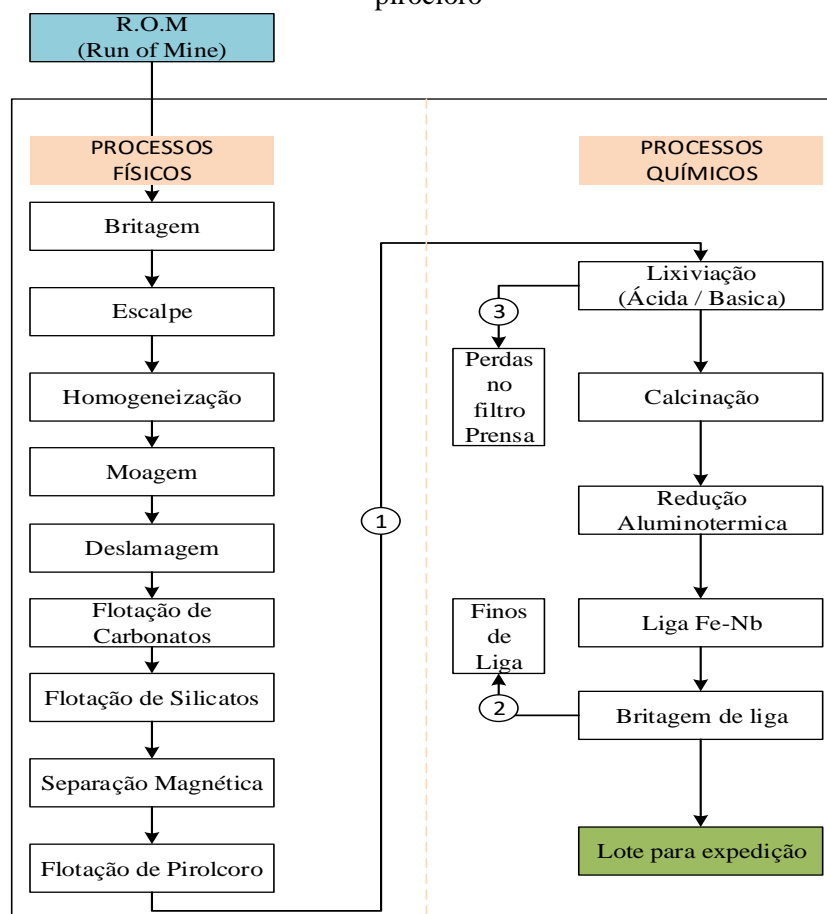
Discriminação		Unidade	2014 <sup>(r)</sup>	2015 <sup>(r)</sup>	2016 <sup>(p)</sup>
Produção	Concentrado <sup>(1)</sup>	(t)	88,771	80,465	80,669
	Liga Fe-Nb <sup>(2)</sup> (NCM 72029300)	(t)	54,910	52,888	44,390
	Óxido de Nióbio	(t)	4,857	4,632	3,095
Importação	Liga Fe-Nb <sup>(2)</sup> (NCM 72029300)	(t)	22	1	40
		(10 <sup>3</sup> US\$-FOB)	628	27	644
	Óxido de Nióbio	(t)	0	0	0
		(10 <sup>3</sup> US\$-FOB)	0	0	0
Exportação	Liga Fe-Nb <sup>(2)</sup> (NCM 72029300)	(t)	47,034	45,260	42,674
		(10 <sup>3</sup> US\$-FOB)	1.735,529	1.568,413	1.331,515
	Óxido de Nióbio	(t)	880,00	526,00	599,00
		(10 <sup>3</sup> US\$-FOB)	33.741,14	19.885,26	2.227,71
Consumo Aparente	Liga Fe-Nb <sup>(2)</sup> (NCM 72029300)	(t)	7.898	7.629	1.756
	Óxido de Nióbio	(t)	3.977	4.581	2.496
Preço Médio*	Liga Fe-Nb <sup>(2)</sup> (NCM 72029300)	(US\$/t-FOB)	36.899,45	34.653,40	31.202,01
	Óxido de Nióbio	(US\$/t-FOB)	38.342,05	37.804,67	37.108,03

Fonte: DNPM/DIPLAM-; MDIC/SECEX e empresas (1) Dados em Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> contido no concentrado; (2) Dados em Nb contido na liga (teor entre 65 e 66%); (r) revisado, (p) preliminar. \* Preço médio base exportação; (3) NCM 2825.90.90; (4) Dados em Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

### 3.2 Obtenção da liga Fe-Nb a partir do minério de pirocloro

A figura 3 apresenta um diagrama de blocos do processo descrito por DA SILVA et al. (2017) para produzir a Liga Fe-Nb a partir do minério de pirocloro.

**Figura 3** - Diagrama de blocos do processo de produção de Liga Fe-Nb a partir do minério de pirocloro



Fonte: Da Silva et.al., 2017

O processo recebe o minério (R.O.M.) britado abaixo de 76,2 mm, que é submetido a uma etapa de escalpe e, posteriormente, homogeneizado em pilhas. Na sequência, o minério é moído até 80% passante em 106  $\mu\text{m}$  (150#) e classificado. A moagem é executada em duas etapas, primária e secundária, sendo a moagem secundária realizada em circuito fechado com hidrociclones, gerando o produto de granulometria especificada. O produto do circuito de moagem é deslamado e as partículas menores que 10  $\mu\text{m}$  são retiradas do processo. O *underflow* segue para etapas de flotação reversa, em duas etapas, a primeira uma flotação de silicatos e, posteriormente, uma flotação de carbonatos, seguida por separação magnética para retirar a magnetita. Segue-se, então, a flotação direta do pirocloro (DA SILVA et al. 2017).

O concentrado final de pirocloro deve apresentar um teor de fósforo inferior a 0,2%. Para isso, o concentrado proveniente da flotação é submetido a duas etapas de

lixiviação para redução do teor de fósforo, uma lixiviação ácida com HCl e uma básica com NaOH. A polpa é filtrada e o licor das etapas de lixiviação contendo o fósforo solubilizado é enviado para o tratamento de efluentes. O concentrado (sólido da lixiviação) segue para secagem e é calcinado para remoção da umidade e da água estrutural dos minerais (DA SILVA et al. 2017).

Durante a etapa de filtração são perdidas partículas finas do concentrado de pirocloro, devido ao fato de que a gramatura do meio filtrante dos tambores é ineficiente na retenção dessas partículas. Esses finos são posteriormente recuperados em espessadores e depois por filtração em filtro prensa. Devido ao alto teor de contaminantes ( $\text{SiO}_2 > 3\%$  e  $\text{P}_2\text{O}_5 > 0,2\%$ ) esse material não tem uma aplicação direta e é armazenado em *bags*, podendo ser reintroduzido no processo através da mistura com concentrados que possuam teores mais baixos desses contaminantes. Entretanto, se os concentrados apresentarem teores de Si e P próximos dos valores limites ( $\text{SiO}_2 < 3\%$  e  $\text{P}_2\text{O}_5 < 0,2\%$ ) essa mistura não é possível e este concentrado requer um processo de recuperação do nióbio específico (DA SILVA et al. 2017), objeto de estudo do presente trabalho.

O concentrado de pirocloro após a calcinação é misturado com pó de alumínio metálico e óxido de ferro (hematita) visando a redução da hematita e do pirocloro, formando uma liga Fe-Nb que é, posteriormente, britada, classificada e armazenada em embalagens especiais para comercialização (DA SILVA et al. 2017).

Na etapa de britagem da liga, finos são coletados pelos exaustores e reunidos aos finos coletados do piso da britagem, oriundos do transbordo de equipamentos, e podem ser descartados na classificação granulométrica dos lotes, constituindo o que se denomina nesse estudo como **finos residuais de liga Fe-Nb**. Esses finos do processo usualmente contendo  $\text{SiO}_2 > 3\%$  e  $\text{P}_2\text{O}_5 > 0,2\%$  podem ser blendados com lotes de material mais fino, de menor valor agregado, ou ser reciclados ao processo de metalurgia para refusão e processamento, o que causa, entretanto, um aumento do consumo de reagentes nas reações metalúrgicas (DA SILVA et al. 2017).

A tabela 3 apresenta, de modo global, as várias correntes residuais (sólidas e líquidas) geradas no processo, destacando as suas origem e características principais.

**Tabela 3** - Tabela de correntes residuais geradas no processamento de minério de nióbio

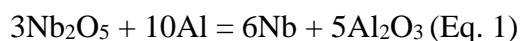
Etapa	Rejeito Gerado
Classificação (Escalpe)	Material não magnético, acima de 9 mm

Deslamagem	Partículas abaixo de 10 µm
Flotação de carbonatos	Concentrado de carbonatos
Flotação de silicatos	Concentrado de silicatos
Separação magnética	Concentrado magnético (baixo campo)
Flotação de pirocloro	Rejeito da flotação de pirocloro
Lixiviação ácida	Licor rico em fósforo
Redução aluminotérmica	Escória metalúrgica

Fonte: Elaborada pelo autor, 2022.

O nióbio é elemento muito útil na fabricação de ligas pois pequenas quantidades adicionadas, na escala de gramas por tonelada, desse elemento possibilita controlar a formação de carbonetos, nitretos e a granulometria da liga em temperaturas elevadas, além de melhorar a resistência de ligas leves quanto se trata de corrosão, aumentando também as resistências mecânica e térmica do produto (GASIK, 2013).

Segundo GASIK (2013) o  $Nb_2O_5$  sofre uma reação de redução em presença alumínio conforme a equação 1.



Esta reação normalmente produz ligas com 55% a 65% de nióbio metálico e <2% Si, <5% Al, <2% Ti, <0,3% C, <0,3% S, 0,05 a 0,10% de P, sendo o balanço de massa fechado pelo Fe metálico.

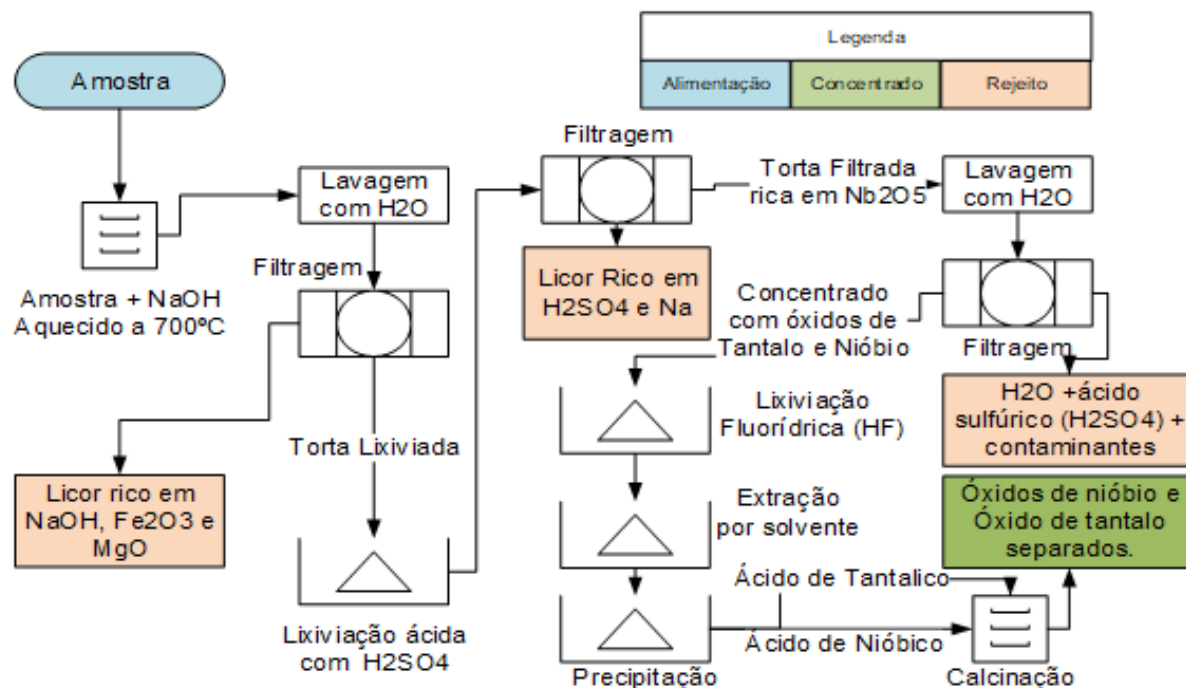
### 3.3 Rota proposta por Pierret e Wilhelm (1956)

A rota de processo sumarizada na Figura 4 foi proposta por Pierret & Wilhelm (PIERRET e WILHELM, 1956) utilizando como matéria prima concentrados de tantalita-columbita, permitindo alcançar elevadas recuperações de tântalo (Ta) e Nióbio (Nb), aproximadamente 95%, e concentrados com teores finais médios de Ta+Nb de 67% após a etapa de lixiviação sulfúrica. Nessa rota os contaminantes (Fe, Mg) são lixiviados e o Nb e o Ta formam sais hexametálicos,  $Na_7HNb_6O_{19} \cdot 15H_2O$  e  $Na_7HTa_6O_{19} \cdot 15H_2O$ , como descrito na literatura por ETXEBARRIA, FERNANDEZ e MADARIAGA (1994) e BALOGH et al. (2007). Esses sais são posteriormente solubilizados com ácido fluorídrico



e na sequência formam o ácido nióbio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) e o ácido tantálico ( $\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ), que são calcinados, dando origem posteriormente aos óxidos.

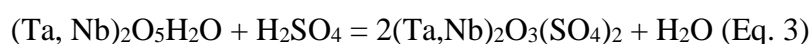
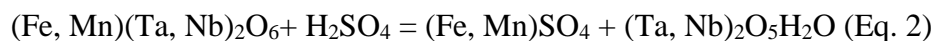
**Figura 4** - Fluxograma da rota proposta por Pierret e Wilhelm (1956) para obtenção de óxido de nióbio a partir da tantalita-columbita



Fonte: Pierret e Wilhelm, 1956

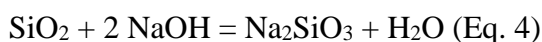
Na rota desenvolvida por Pierret & Wilhelm (PIERRET e WILHELM, 1956) a separação do tântalo e nióbio do licor é realizada por extração líquido-líquido. Entretanto, no caso do minério de Catalão, esta etapa não se faz necessária por se tratar de um minério exclusivamente formado de pirocloro, tendo níveis muito pequenos ou nulos de tântalo (VALARELLI, 1971). Assim, após a lixiviação sulfúrica a torta pode ser direcionada a etapa de calcinação, para retirada de água ligada aos minerais o que permitirá elevar ainda mais os teores de nióbio.

Segundo a literatura (UNGERER, 2012) o tântalo e nióbio em lixiviações ácidas geram oxissulfatos (conforme as reações 2 e 3), sendo o enxofre presente como sulfato de nióbio, facilmente volatilizado em temperaturas acima de 900°C.



Dessa forma, a rota proposta por Pierret e Wilhelm (1956) é composta pelas etapas descritas a seguir.

- Tratamento térmico prévio, constituído de uma fusão alcalina a 700°C (melhor resultado do trabalho dos autores), que tem por objetivo tornar solúveis os silicatos, através do aquecimento da mistura do concentrado com o hidróxido de sódio (NaOH);
- A mistura (NaOH + concentrado mineral) é mantida por 2 horas em forno mufla e após sua retirada recebe a adição de água sob agitação, para permitir a dissolução dos silicatos que se tornaram solúveis (Eq. 4) durante o processo de fusão alcalina;



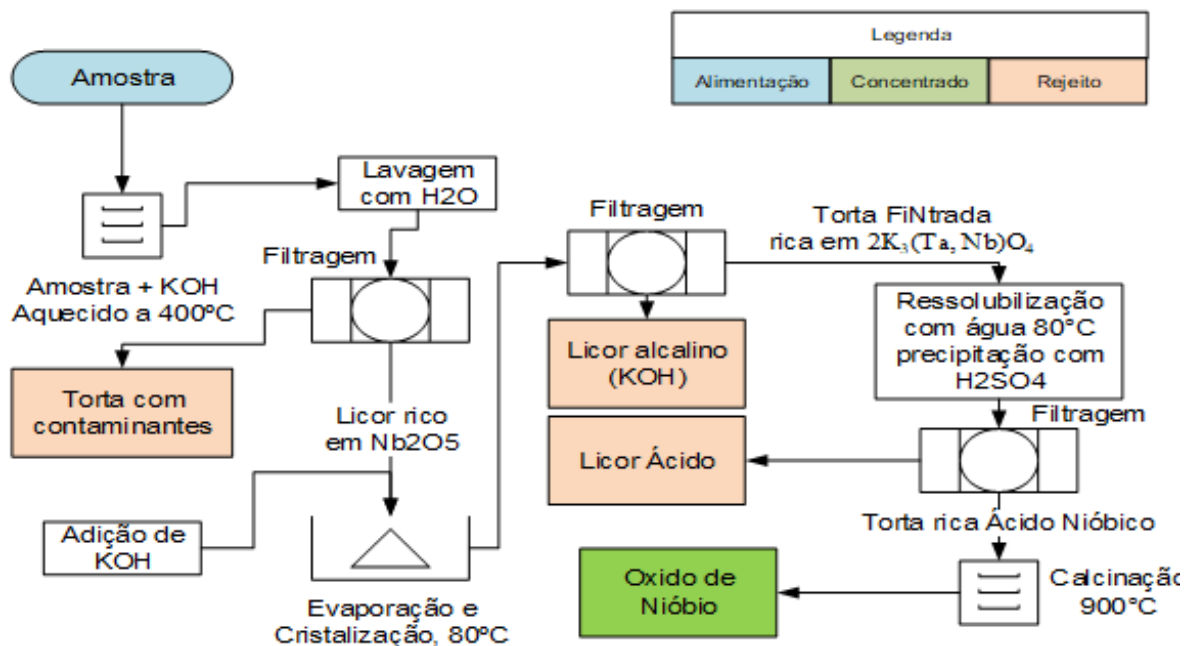
- A mistura (água + produto da fusão alcalina) é posteriormente filtrada gerando um efluente rico em cálcio e silício. A torta segue para próxima etapa de lixiviação com ácido sulfúrico, que tem como função lixiviar o sódio (Na) que reagiu com os minerais presentes formando sais de sódio, e então favorecer a formação do ácido nióbio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) que é um sólido nas condições do processo. Nesta etapa se faz necessário a adição de ferro metálico para que se torne possível a lixiviação do elemento magnésio (Mg) presente em compostos insolúveis. Segundo ALCÍDIO (2014) o Fe metálico em presença de solução alcalina se oxida para  $\text{Fe}^{+3}$ , um elemento natural de troca iônica devido ao seu raio atômico de 0,67Å ser menor que o do Mg (2,27 Å), ou seja, a presença de íons livres de  $\text{Fe}^{3+}$  na solução favorece a dissolução dos íons dos sais formados;
- A polpa é filtrada e a torta segue para mais um estágio de lavagem para retirada do excesso de ácido sulfúrico;
- A mistura da última lavagem é novamente filtrada e a torta oriunda deste processo já apresenta acima da 90% de óxido de tântalo e nióbio, sendo que deste total, 25% são óxidos de tântalo e 75% óxido de nióbio.

- Em etapa subsequente é feita a lixiviação com ácido fluorídrico em excesso, e a maior parte das impurezas permanece insolúvel e o tântalo e nióbio são solubilizados;
- O licor gerado complexos de tântalo e nióbio é contatado com a fase orgânica de hexano que se transferem para a fase orgânica;
- O processo de extração por solventes então é repetido por 4 vezes com vezes, sendo que a cada vez é adicionado hexano novo;
- Após o processo de extração o ácido nióbio é re-extraído com ácido sulfúrico na concentração de 1 mol/L e é precipitado sendo separado, deixando a fase orgânica rica em tântalo. O ácido tantálico é precipitado pelo contato com solução 2 M de  $H_2SO_4$ ;
- Os dois ácidos precipitados são posteriormente calcinados, separadamente e geram óxidos com teor superiores a 98% de pureza.

#### 3.4 Rota proposta por Wang (2009)

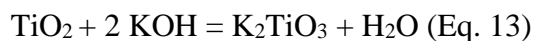
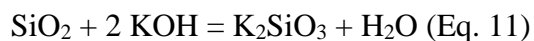
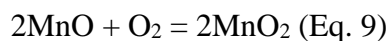
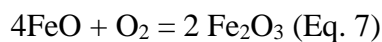
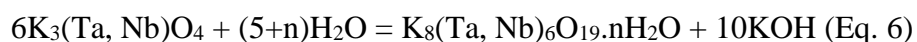
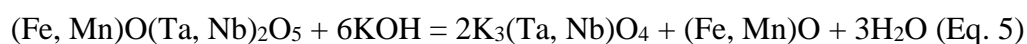
A rota proposta por WANG, *et al.* (2009) apresentada na Figura 5, consiste em uma fusão alcalina da tantalita-columbita com adição de KOH para desfazer a estrutura mineral e gerar sais contendo os elementos Nb e K. Nessa rota o KOH é utilizado na fusão alcalina ao invés de NaOH, como proposto na rota desenvolvida por PIERRET E WILHELM (1956).

Figura 5 - Fluxograma da rota proposta para minério de nióbio



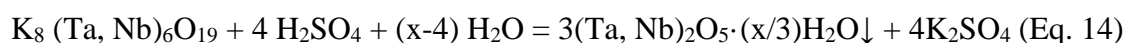
Fonte: WANG et. al, 2009

Nessa rota, WANG *et al.* (2009) tem também como alvo os metais nióbio e tântalo contidos na tantalita-columbita, extraídos por lixiviação, semelhante ao proposto por PIERRET e WILHELM (1956). Entretanto, Wang et al (2009) utilizam a fusão alcalina com KOH e a posterior lixiviação do composto gerado em presença de água, cujas etapas podem ser representadas pelas reações 5 a 13.



WANG *et al.* (2009) propôs a a adição de óxido de  $Nb_2O_5$  para ajuste do seu teor inicial, pois segundo seu trabalho este enriquecimento da quantidade mássica de  $Nb_2O_5$  reduz a proporção de KOH adicionado em relação ao minério de KOH: $Nb_2O_5$  de 7:1 para 2:1 utilizada na fusão, o que permite a redução da temperatura da fusão alcalina de 700°C para 400°C. Na fase de cristalização, os autores propõem o ajuste da concentração de KOH até 380 g/L, mantendo o licor lixiviado em agitação a uma temperatura de 80°C, propiciando assim uma condição adequada para a formação e precipitação dos cristais de contendo nióbio. Entretanto os autores não reportam com controlaram essa concentração.

Após a cristalização, os cristais de sais de potássio e tântalo/nióbio são dissolvidos com água a 80°C. Posteriormente, ácido sulfúrico até uma concentração de 10% é adicionado, formando ácidos, segundo a reação 14.



A adição do ácido sulfúrico possibilita a formação do ácido nióbio e/ou tantálico, que precipita e o sulfato de potássio que permanece em solução, criando uma condição de enriquecimento para o nióbio e tantaló. Os concentrados de ácido tantálico e nióbio formados são calcinados a 900 °C por 1 hora, para evaporação da água de cristalização e qualquer enxofre residual presente nos sólidos, fornecendo assim um concentrado de até 99,3% de tantaló e nióbio (WANG, *et al.*, 2009).

### 3.5 Óxido de nióbio

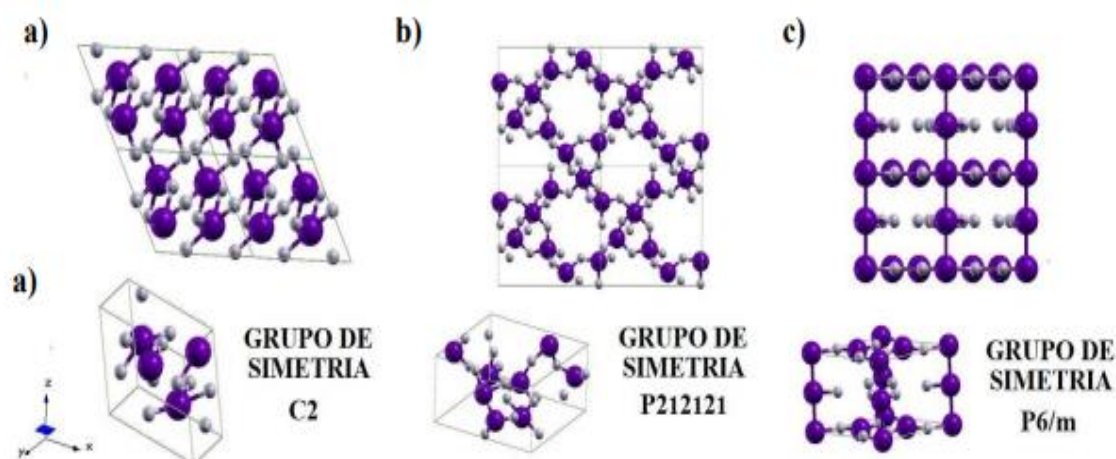
ODY (2018) descreve fisicamente o óxido de nióbio como um sólido branco, insolúvel em água e destacando as três fases cristalinas mais estudadas sendo a pseudo hexagonal, ortorrômbica e monoclinica (Figura 6).

Segundo SANTOS, SILVA e ALBUQUERQUE (2017) o óxido de nióbio é um composto obtido através do tratamento térmico do ácido nióbio ( $Nb_2O_5 \cdot nH_2O$ ), onde a temperatura deste tratamento influencia diretamente na cristalinidade do produto.

Considerando que estruturas cristalinas são o arranjo geométrico dos átomos, íons e moléculas formando cristais, quando essa estruturas possuem o eixo cristalográfico (linhas imaginárias que atravessam o cristal encontrando no seu centro) do mesmo

tamanho formam sistemas cristalinos, e as possíveis operações de simetria como rotação, translação, inversão e/ou reflexão (CPRM, 2014), ODY (2018) apresenta as possíveis cristalinidades que podem ser assumidas pelo óxido de nióbio, figura 6, sendo possíveis a ocorrência do grupo de simetria C2, P212121 e P6/m.

**Figura 6** - Estruturas das células unitárias do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e seus respectivos grupos de simetria: (a) monoclinica, (b) ortorrômbica e (c) pseudo-hexagonal (Estudo das Propriedades do Óxido de Nióbio a partir de uma Perspectiva Computacional)



Fonte: ODY, 2018

Portanto, o grau de cristalinidade do óxido de nióbio varia com a temperatura de sua obtenção, sendo que em temperaturas mais brandas (próximas a 550°C) são formadas estruturas menos estáveis (ortorrômbico) e em temperaturas mais elevadas (próximas de 1100 °C) estruturas mais estáveis (monoclinico) são formadas (ODY, 2018).

### 3.6 Extração de nb de minérios e ligas

A literatura apresenta poucos trabalhos de lixiviação de nióbio de minérios de pirocloro e nenhum trabalho relacionado a ligas de FeNb. Para o entendimento do sistema de lixiviação do nióbio a partir de ligas, foi realizada uma busca sobre a estabilidade de ligas de Nb. Curvas de polarização são utilizadas nos estudos de corrosão dessas ligas e serão úteis no entendimento do sistema do presente trabalho.

Para determinar as taxas de corrosão de um determinado sistema metal/eletrólito, utiliza-se curvas de polarização, construídas através de modelos experimentais, onde são

medidas as correntes catódicas (positivas) e anódicas (negativas) das reações do eletrodo (metal) com o meio, e essas correntes são utilizadas na equação de Butler-Volmer (Eq 14) para obter a curva específica de um sistema (PANOSSIAN, 2014).

$$I = I_{\text{corr}} \left\{ \exp \left[ \frac{2.303}{B_a} (E - E_{t=0}) \right] - \exp \left[ - \frac{2.303}{B_c} (E - E_{t=0}) \right] \right\} \quad (\text{Eq. 14})$$

Em que:

- a)  $B_a$  e  $B_c$ - constantes de Tafel para as reações anódica e catódica, respectivamente;
- b)  $E$  - Potencial aplicado;
- c)  $E_{t=0}$  - Potencial de equilíbrio da reação nas condições do sistema estudado;
- d)  $\Delta E$  ( $E - E_{t=0}$ ) - Sobretensão;
- e)  $I$  - Corrente resultante da reação (corrente catódica – corrente anódica);
- f)  $I_{\text{corr}}$  - Corrente de troca da reação nas condições do sistema estudado.

Segundo PANOSSIAN (2014) o lado esquerdo da equação 14, entre chaves, corresponde a reação anódica, oxidação, e, após o sinal de diferença (-) entre os exponenciais correspondem a reação catódica, redução. Os valores da equação de Butler-Volmer, podem ser obtidos através das seguintes fontes:

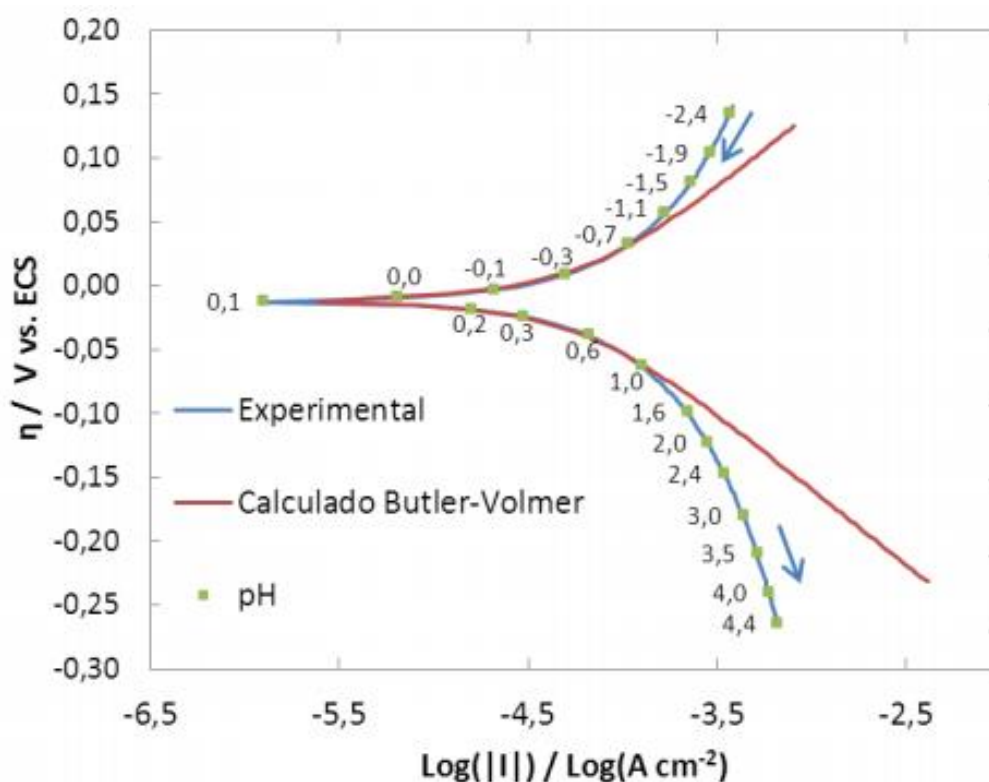
- a)  $E$  - Calculado através das equações de Nernst para determinada concentração do metal;
- b)  $E_{t=0}$  - Calculado através das equações de Nernst para o equilíbrio;
- c)  $\Delta E$  ( $E - E_{t=0}$ ) - Diferença entre os dois potenciais;
- d)  $I$  - Resolução da Equação de Butler-Volmer;
- e)  $I_{\text{corr}}$  - Bancos de dados termodinâmicos;
- f)  $B_a$  e  $B_c$ - Através da equação de Butler-Volmer (Eq13) para uma reação genérica

$$I_{A/B} = I_{O_{A/B}} \left( e^{\frac{2,303(\Delta E)}{b_a}} - e^{-\frac{2,303(\Delta E)}{b_c}} \right) \quad (\text{Eq. 15})$$

Em que  $I_{A/B}$ ,  $I_{O_{A/B}}$  e  $\Delta E$  correspondem respectivamente a  $I$ ,  $I_{\text{corr}}$  e  $\Delta E$  da equação de Butler-Volmer da equação das curvas de polarização (Eq. 15).

Cardoso e Panossian (2012) explicam que a interpretação das curvas de polarização fornecem o comportamento da reação no ramo catódico (aumento da concentração de  $H^+$ ) e no ramo anódico (concentração de  $O_2$ ), assim como o comportamento dos ramos anódico e catódico da equação pode ser obtido com base na variação de pH do meio. Um exemplo está na Figura 7, obtida por meio de polarização do eletrodo de Pt em solução contendo  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  de HCl, com injeção prévia de  $H_2$ . As setas indicam o sentido em que foi feita a polarização. Os valores de pH foram medidos durante a polarização linear e a curva calculada a partir da equação de Butler-Volmer.

**Figura 7** - Curva de polarização do eletrodo de Pt em solução contendo  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  de HCl, com prévia injeção de  $H_2$ . As setas indicam o sentido em que foi feita a polarização. Valores de pH foram medidos durante a polarização linear e a curva calculada a partir da equação de Butler-Volmer

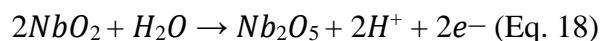
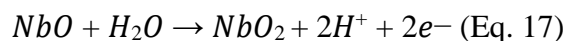
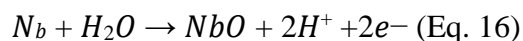


Fonte: CARDOSO; PANOSSIAN, 2012

O nióbio metálico apresenta elevada resistência à corrosão devido à formação de um filme de passivação contendo  $Nb_2O_5$  (pentóxido de nióbio) e  $NbO_2$  (dióxido de nióbio), ambos de alta resistência ao ataque de ácidos. Entretanto, em soluções alcalinas concentradas ou em presença de ácidos fosfórico e fluorídrico ocorrem reações de



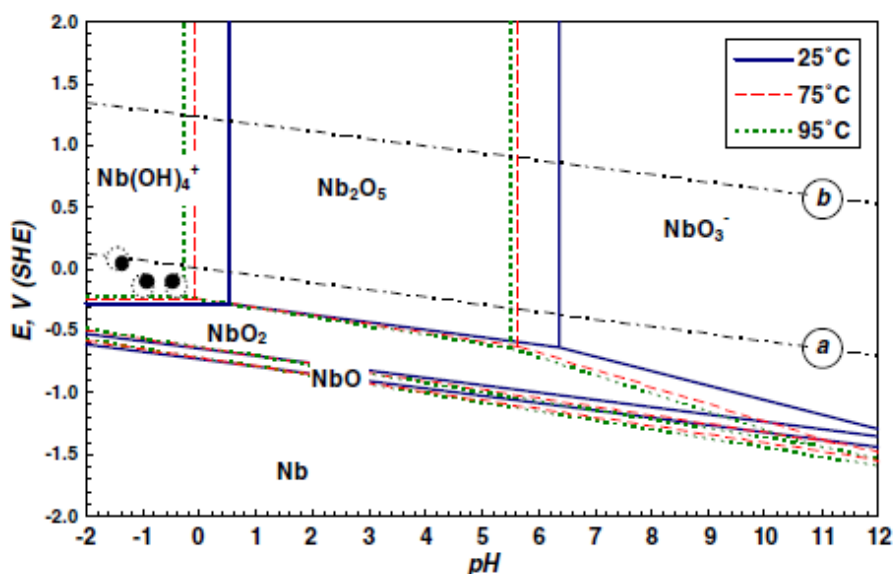
oxidação do Nb associada à redução da água, conforme apresentado pelas reações 16,17 e 18 (SERENÁRIO, 2018).



Ettxebarria, Fernandez e Madariaga (1994) descrevem que o óxido de  $Nb_2O_5$  apresenta estabilidade em pH na faixa de 0-7, mas tem alta solubilidade em presença de sais ou hidróxidos de potássio. Portanto, os autores realizaram a fusão do Nb a 400 °C com KOH, na proporção KOH: $Nb_2O_5$  de 7:1. A lixiviação dessa mistura com água levou a extrações de Nb próximas de 95%.

Para subsidiar estudos de lixiviação com soluções de  $H_2SO_4$ , Hcasselin, Ahmed e Alfantazi (2007) construíram o diagrama eh x pH para o sistema Nb-H<sub>2</sub>O em temperaturas de 25° C, 75° C e 95° C (Figura 8). Observa-se uma alta solubilidade do  $Nb_2O_5$  em soluções alcalinas fortes. Os potenciais químicos ( $\mu$ ) das espécies formadas durante processo de lixiviação, conforme apresentado na tabela 4, foram calculados através da energia livre de GIBBS.

**Figura 8** - Diagrama de Pourbaix do sistema Nb-H<sub>2</sub>O a 25, 75 e 95° C. (•) representa o potencial de corrosão para os testes de polarização e (•••) representam ensaios de lixiviação em 95° C. As linhas a e b representam a evolução do hidrogênio e a redução do oxigênio, respectivamente



Fonte: ASSELIN; AHMED & ALFANTAZI, 2007.

**Tabela 4** - Potencial Químico ( $\mu$ ) das espécies em 25, 75 e 95°C

Espécies	Estado <sup>a</sup>	$\mu$ (kJ/mol)		
		25° C	75° C	95° C
H <sub>2</sub> O	L	-237,18	-240,97	-242,65
O <sub>2</sub>	G	0	0	0
H <sub>2</sub>	G	0	0	0
H <sup>+</sup>	Aq	0	-0,52	-1,05
NbO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Aq	-932,1	-930,25	-928,51
Nb(OH) <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Aq	-1208,1	-1211,63	-1215,27
Nb	S	0	-1,92	-2,74
NbO	S	-378,6	-381,17	-382,29
NbO <sub>2</sub>	S	-740,9	-743,83	-745,17
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	S	-1768,1	-1775,5	-1778,75

<sup>a</sup> s=sólido, l= líquido, g=gás, aq=aquoso

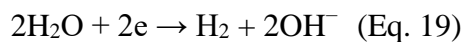
Fonte: ASSELIN; AHMED; ALFANTAZI, 2007

ROBIN (2003) descreveu o processo de corrosão do nióbio (Nb), duas ligas compostas de nióbio-tungstênio (Nb-10W) e nióbio-tântalo-tungstênio (Nb-16Ta-12W) utilizando técnicas de microscopia eletrônica de varredura (SEM-LEO VP-1450), espectroscopia dispersiva de energia (EDS) e a difração de raios-x (XRD-SIEFERT-DEBYEFLEX mod. 1001) e um potenciostato com eletrodo saturado de calomelano (SCE), potencial (+0.242 V/SHE).

Os gráficos apresentados nas Figuras 9 e 10 mostram o potencial de corrosão (a) e a variação do potencial anódico e (b e c) catódico das curvas de polarização do Nb e sua redução com o aumento da concentração de NaOH, o que significa que a lixiviação em maiores de concentrações da base seria facilitada.

Segundo ROBIN (2003), nota-se um efeito mais significativo da temperatura do que a concentração de NaOH, tendo como principal uma reação catódica que provoca uma redução na concentração de oxigênio dissolvido e a ocorrência da evolução do hidrogênio, conforme descrito na reação da equação 19.

Os autores reportam um efeito mais significativo da temperatura do que a concentração de NaOH, tendo como principal uma reação catódica (abaixo do pico) com alta densidade de corrente que provoca a redução do oxigênio dissolvido e a evolução do hidrogênio, descrita pela equação 19.



**Figura 9** - (a) Variação do potencial de corrosão em função da concentração de NaOH para o Nb, Nb-10W e Nb-16Ta-12W e (b) Curvas de polarização aniónica e catódica do Nb com a concentração de 30%

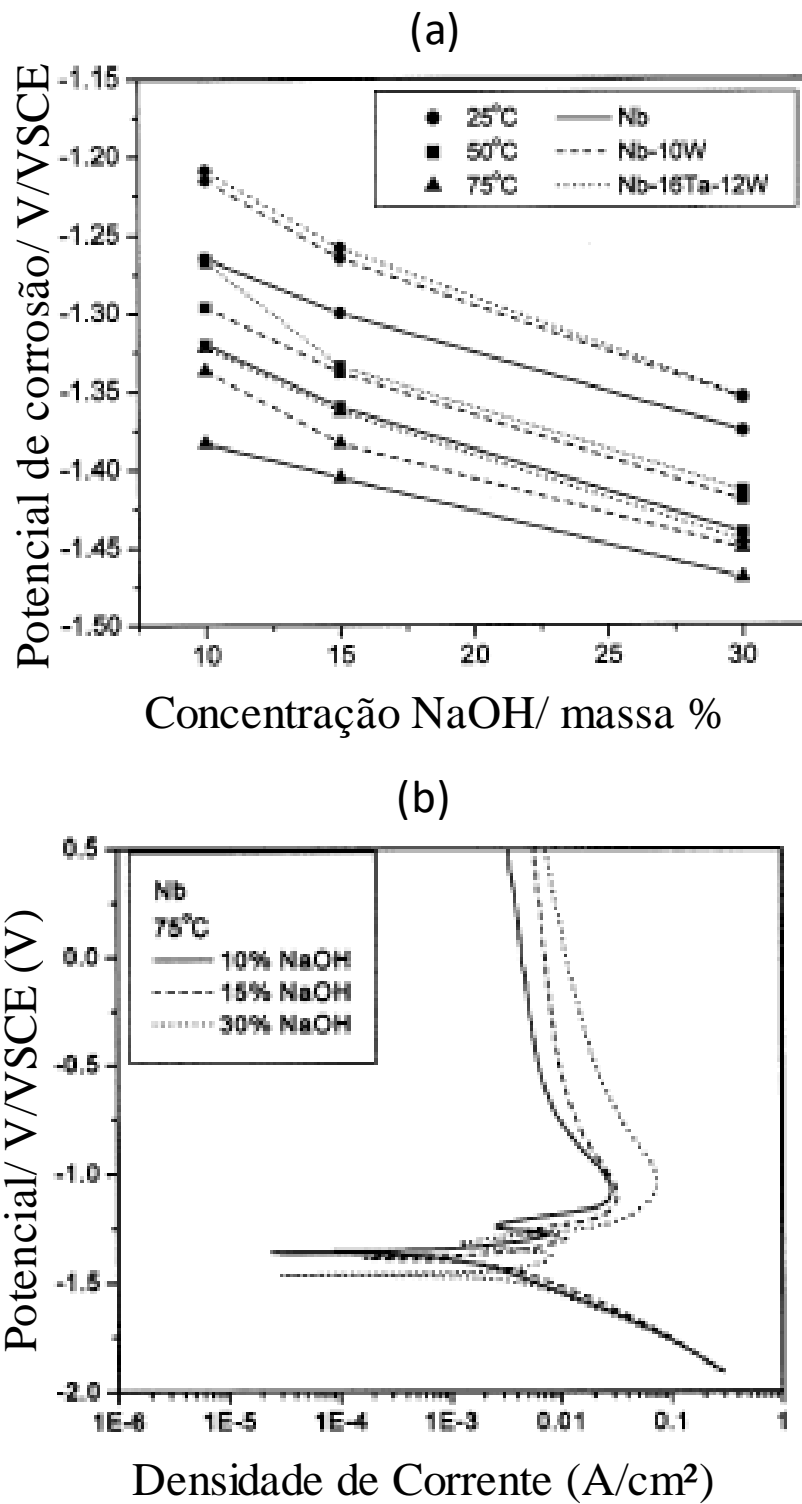
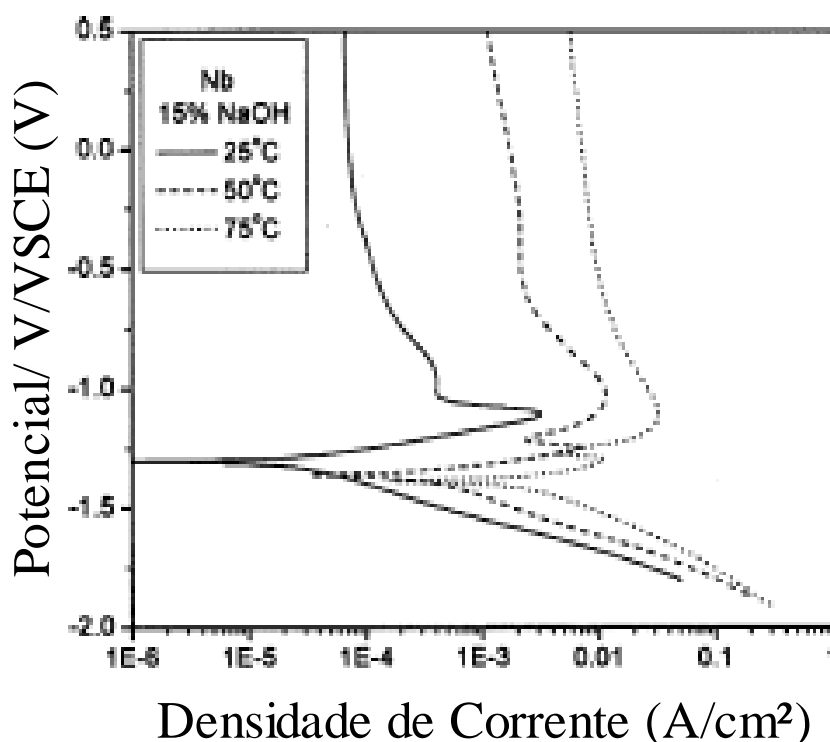


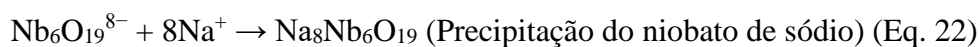
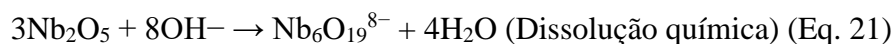
Figura 10 - Curvas de polarização aniônica e catódica do Nb com a concentração de 15%



Fonte: ROBIN, 2003

Com base nos dados obtidos pelas curvas de polarização obtidas por Robin (ROBIN, 2003), equações distintas para duas zonas de polarização foram sugeridas:

- Zona de pico: onde o nióbio solubilizado pelo efeito da hidroxila forma niobatos solúveis e com a precipitação de óxidos de nióbio-sódio hidratados se alcançada a solubilidade limite.
- Zona do platô: ocorre a passivação e a formação do óxido de nióbio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ). Simultaneamente um filme anódico é formado causando a precipitação de óxidos de nióbio-sódio hidratados segundo as equações 20 a 22.



## 4 METODOLOGIA

### 4.1 Características da amostra

No presente projeto são estudadas duas amostras:

- Amostra 1 – Pirocloro rico com teores de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  de 52%,  $\text{SiO}_2$  de 2,5% e  $\text{P}_2\text{O}_5$  de 0,15%.
- Amostra 2 – Finos de ligas com  $\text{Nb} \approx 63\%$ ,  $\text{Si} < 3\%$ ,  $\text{P} \leq 0,15\%$ .

### 4.2 Preparação

As amostras foram secas em estufa a  $100^\circ\text{C}$  e posteriormente separadas em alíquotas de 50g. Uma dessas alíquotas foi retirada para caracterização química, física e mineralógica e as demais alíquotas foram utilizadas nos testes de lixiviação. A amostra 2 além de ter as etapas de preparação citadas anteriormente, foi cominuída em moinho de panelas para se obter uma amostra com a granulometria 80% passante ( $P_{80}$ ) em  $0,074 \mu\text{m}$ . Por separação granulométrica duas amostras com granulometria distintas ( $-600+100 \mu\text{m}$  e  $-100 \mu\text{m}$ ) foram obtidas.

### 4.3 Caracterização das amostras

Inicialmente as amostras foram analisadas quanto à composição química elementar quantitativa por fluorescência de raios-X (equipamento PW4400 – Axios da empresa Panalytical) e identificação de fases minerais por difratometria de raios-x no equipamento AERIS Minerals. As análises por DRX utilizaram o método do pó, e foram executadas em um equipamento AERIS Minerals, difratômetro de raios-X de bancada da PANalytical, nas seguintes condições de operação: radiação  $\text{Co K}\alpha$  (40kV/40mA), compasso de  $0,005^\circ 2\theta$ , tempo de contagem de 20 segundos por passo, coletados de  $5$  a  $90^\circ 2\theta$ . O tempo total de aquisição do espectro foi de aproximadamente 22 minutos.

A análise granulométrica foi realizada utilizando série peneiras Tyler com massa aproximada de 400 g. Inicialmente foi realizado um corte inicial em  $38 \mu\text{m}$  a úmido e, posteriormente, foi realizado um peneiramento a seco por 30 minutos. Ao final do

peneiramento, as massas retidas em cada peneira foram pesadas em balança analítica com erro de 2 casas decimais.

#### 4.4 Tratamento com NaOH e lixiviação: concentrado de pirocloro

Os ensaios de tratamento térmico com NaOH e lixiviação com água foram realizados em condições experimentais definidas a partir da revisão da literatura. Ensaios iniciais foram conduzidos após planejamento por metodologia estatística, com quatro variáveis em 2 níveis diferentes, planejamento fatorial sem réplica  $2^4$ , conforme tabela 5. O erro foi avaliado no ponto central (nível 0), com 3 testes. A tabela 6 apresenta todas as condições experimentais, totalizando 32 experimentos.

**Tabela 5** - Planejamento de experimentos para fase de fusão alcalina e lixiviação em água

Variável	Nível (-)	Nível (+)	Nível (0)
Dosagem de NaOH (g)	30	60	45
Temperatura (°C)	550	700	625
Tempo(min)	20	40	30
Massa água (g)	250	500	375

Fonte: Elaborada pelo autor, 2022.

**Tabela 6** - Planejamento dos ensaios de tratamento térmico e lixiviação com água

Teste	Massa_NaOH (g)	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Massa de H <sub>2</sub> O(g) na	
				LIX	Agitação (min)
TNB1	30	700	40	300	10
TNB2	60	550	20	300	20
TNB3	30	700	20	600	20
TNB4	60	550	40	300	20
TNB 5	60	700	20	600	20
TNB 6	30	550	20	300	20
TNB 7	60	550	40	600	10
TNB 8	30	700	40	600	10
TNB 9	60	550	20	300	20
TNB 10	60	700	20	300	10
TNB 11	60	550	40	300	10

TNB 12	60	700	20	600	10
TNB 13	60	550	20	600	20
TNB 14	60	550	20	600	10
TNB 15	60	700	40	300	20
TNB 16	30	550	40	300	20
TNB 17	30	700	20	600	10
TNB 18	30	700	20	300	20
TNB 19	60	700	40	300	10
TNB 20	30	550	20	600	20
TNB 21	30	550	40	300	10
TNB 22	30	550	40	600	10
TNB 23	60	700	40	600	20
TNB 24	30	550	20	300	10
TNB 25	30	700	40	300	20
TNB 26	30	550	40	600	20
TNB 27	30	700	20	300	10
TNB 28	30	700	40	600	20
TNB 29	60	550	40	600	20
TNB 30	60	700	20	300	20
TNB 31	30	550	20	600	10
TNB 32	60	700	40	600	10

Fonte: Elaborada pelo autor, 2022.

Esperava-se avaliar a melhor condição de resposta das variáveis:

- Teor de Nb no sólido após a lixiviação,
- PPC – perda por calcinação (a 700°C, 2 h);
- Teores de Ca, Si e Mg.

A análise estatística foi realizada com o software Minitab versão 19. Os experimentos seguiram o procedimento descrito a seguir.

- Uma alíquota de 50 gramas do concentrado foi colocada em um cadinho de níquel de 250ml e adicionada a massa especificada de hidróxido de sódio em lentilhas. O material foi misturado com auxílio de um bastão de vidro e posteriormente homogeneizada. Cada uma das misturas de concentrado + NaOH foi aquecida em um forno mufla em temperaturas e tempo segundo tabela 7;
- A mistura foi retirada da mufla, resfriada e adicionada em um béquer com água em temperatura ambiente. Diferentes quantidades de água, segundo tabela 5, foram adicionadas;

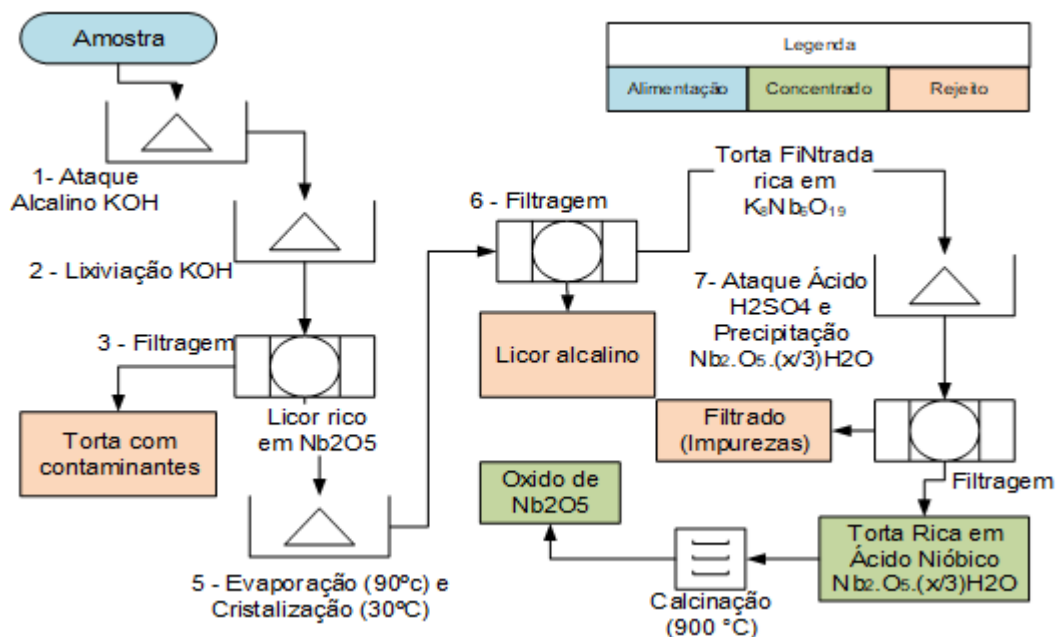
- A mistura foi agitada por agitador mecânico por tempo suficiente para colocar os sólidos em suspensão. Posteriormente a amostra foi filtrada a vácuo em papel de filtro faixa azul. O licor foi reservado para análise química e a torta foi lavada com água até que um pH final da água de lavagem de aproximadamente 7,0.
- A torta foi seca em estufa a 120°C por duas horas e após o resfriamento em dessecador, os sólidos foram pesados e amostrados para análise química. Após a análise de resultados do planejamento fatorial, algumas amostras foram selecionadas para análise de fases minerais (DRX – Difração de raios X) e morfologia (MEV – Microscópio eletrônico de varredura).

#### 4.5 Lixiviação da liga Fe-Nb

A rota para lixiviação do Fe-Nb, foi desenvolvida através de etapas a seguir.

- Adequação de granulometria por peneiramento e moagem com pistilo e graal;
- Tratamento térmico e lixiviação com KOH;
- Separação sólido-líquido por filtração;
- Evaporação e cristalização do niobato de potássio;
- Separação sólido-líquido;
- Dissolução do niobato de potássio com água e precipitação do ácido nióbico;
- Separação sólido-líquido;
- Secagem e calcinação do ácido nióbico.



**Figura 11** - Fluxograma dos testes de lixiviação da liga Fe-Nb

Fonte: Elaborada pelo autor, 2022.

As amostras de liga foram classificadas em  $P_{80} = 600 \mu\text{m}$  e  $P_{80} = 74 \mu\text{m}$  e retiradas alíquotas de 50 g cada granulometria. Os ensaios de lixiviação foram realizados em um reator de vidro de 500mL com os agentes lixiviantes NaOH (hidróxido de sódio) e KOH hidróxido de potássio, a 95 °C. O efeito do tempo foi avaliado em 1 e 2 horas e a concentração de NaOH e KOH na solução foi mantida de acordo com a tabela 7. A concentração de sólidos dos ensaios permaneceu em 20% para todas as reações. A etapas mostradas a seguir foram realizadas somente com KOH, os experimentos com NaOH não foram efetivos e esse agente foi descartado. Na etapa seguinte, os experimentos foram repetidos, para a melhores condições observadas, segundo tabela 8.

**Tabela 7** - Condições dos ensaios preliminares de lixiviação da Liga Fe-Nb com KOH. 20% de sólidos e 95oC, tamanho <106um.

Ensaio	Concentração Agente Lixivante (% wt)	Tempo (min)
1	15	60
2	15	120
3	50	60
4	50	120

Fonte: Elaborada pelo autor, 2022.

**Tabela 8** - Condições dos ensaios de lixiviação da liga (75g) com KOH em diferentes dosagens e temperaturas

Ensaio	Dosagem de KOH(g)	Massa reagente Pureza 90% (g)	Massa água solução mL	Massa água restante mL	Temperatura °C	Conc KOH na solução (%)
ENB2	187,5	208,33	466,67	416,67	86	27,8
ENB3	112,5	125,00	550,00	500,00	96	18,5
ENB4	112,5	125,00	550,00	500,00	86	18,5
ENB5	187,5	208,33	466,67	416,67	96	27,8

Fonte: Elaborada pelo autor, 2022.

Os ensaios seguiram o procedimento descrito a seguir. Adicionou-se 50mL de água destilada juntamente com 75g de liga (quarteada e peneirada <106um) no reator e adicionada a massa adequada de KOH executando a mistura com bastão. Como a reação é exotérmica, não se fez necessário aquecer previamente o sistema, então no início dos testes foi ligado o sistema de aquecimento em 96°C e o sistema de condensação para evitar perda de água e mantido nessa condição de processo por 1h. Com o auxílio de um funil a o sistema foi completado com a água, permanecendo em agitação mecânica a 300rpm por 2h.

Utilizando seringa, amostras de aproximadamente 20mL foram coletadas e filtradas no kitasato com filtro membrana de 45 µm nos instantes de tempo 1 e 2h. O kitasato permaneceu aquecido em chapa para evitar cristalização de sais da amostra, mantendo-se cuidado para não entrar em ebulição. A amostra foi filtrada e enviada para análise química e o sólido retido retornou ao reator com a adição mais 10g de água de destilada de diluição para evitar precipitação futura de sólidos.

A filtragem do licor foi executada utilizando kitasato e dois filtros de filtragem rápida (para não perfurar), sempre umedecendo o filtro com solução de KOH 5% previamente. Os sólidos foram lavados com 500 ml de solução 5% de KOH (w/w) por duas vezes. O sólido residual foi seco em estufa a 60°C durante 24h. O licor filtrado foi armazenado em frasco devidamente fechado e identificado tendo sua densidade medida em picnômetro.

A massa inicial do licor foi colocada em um béquer de 1L e aquecida até que se 40% da massa inicial do licor fosse evaporada, utilizando chapa aquecedora com agitação magnética. Posteriormente o licor foi resfriado até temperatura mínima de 30°C e mantendo-o nessa temperatura em agitação lenta durante o processo de resfriamento, durante esse processo houve a formação do sólido (niobato de potássio) que foi separado por filtração. Os cristais de  $K_8Nb_6O_{19}$  são muito solúveis, sendo assim, filtragem deve ser executada apenas com próprio licor.

O sólido obtido na etapa anterior foi colocado em um béquer de 400ml, e posteriormente foram adicionados 200mL de água. O niobato foi completamente solubilizado. O licor foi aquecido a 80°C em agitação e em seguida ácido sulfúrico a 20% foi dosado de forma lenta até pH=3, mantendo posteriormente a solução em agitação por 30min.

O licor gerado novamente foi filtrado e seco em estufa a 60°C durante 24h, sendo o sólido gerado nessa etapa o ácido nióbico  $Nb_2O_5 \cdot (x/3)H_2O$ . O ácido nióbico foi calcinado durante 5h à temperatura de 900°C, até atingir o ponto máximo de perda de massa e se transformar em óxido de nióbio.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Caracterização das amostras

A amostra de concentrado e liga Fe-Nb (figura 12) passaram por uma classificação granulométrica, apresentando as seguintes distribuições das tabelas 09 e 10.

**Tabela 9** - Distribuição granulométrica da amostra de liga Fe-Nb

Abertura [ $\mu\text{m}$ ]	Massa retida simples [g]	Massa retida acumulada [g]	Massa passante acumulada [g]	Fração Passante acumulada
2360	0	0	453.10	1.00
1700	10.9	10.9	442.20	0.98
1180	34.7	45.6	407.50	0.90
850	27.4	73	380.10	0.84
600	30.3	103.3	349.80	0.77
425	48.2	151.5	301.60	0.67
300	50.3	201.8	251.30	0.55
212	49.7	251.5	201.60	0.44
150	14.8	266.3	186.80	0.41
106	36.7	303	150.10	0.33
75	30.3	333.3	119.80	0.26
53	31.5	364.8	88.30	0.19
45	21.4	386.2	66.90	0.15
38	22.3	408.5	44.60	0.10
0	44.6	453.1	0.00	0.00

Fonte: Elaborada pelo autor, 2022.

Na tabela 09 observa-se que a liga Fe-Nb apresenta uma granulometria bastante grosseira para o processo sendo 77% acima de 75  $\mu\text{m}$ , por isso a necessidade de realizar a cominuição citada na etapa de preparação das amostras.

**Figura 12** - Fotografia da amostra de finos da liga Fe-Nb

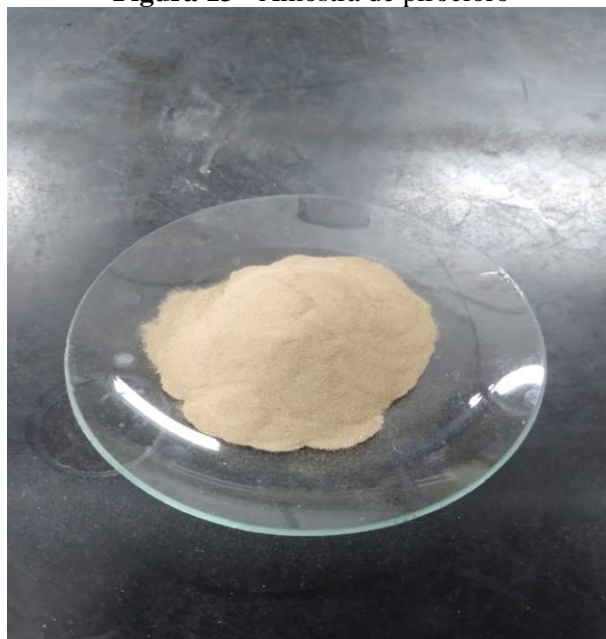
Fonte: Elaborada pelo autor, 2022.

A amostra de concentrado de pirocloro (figura 13), quando comparada a amostra de liga mostrou uma granulometria bem mais fina (15% retido em 75  $\mu\text{m}$ ), ou seja, sendo necessária a cominuição de uma fração menor do material (Tabela 10).

**Tabela 10** - Distribuição granulométrica da amostra de concentrado de pirocloro

Abertura [ $\mu\text{m}$ ]	Massa retida simples [g]	Massa retida acumulada [g]	Massa passante acumulada [g]	Fração Passante acumulada
150	0	0	305.9	1.00
106	12.5	12.5	293.4	0.96
75	34.7	47.2	258.7	0.85
53	57.3	104.5	201.4	0.66
45	50	154.5	151.4	0.49
38	47.5	202	103.9	0.34
0	103.9	305.9	0	0.00

Fonte: Elaborada pelo autor, 2022.

**Figura 13** - Amostra de pirocloro

Fonte: Elaborada pelo autor, 2022.

Além da granulometria, foram analisados os elementos de cada amostra para identificação de seus componentes químicos. A tabela 11 apresenta a composição química das amostras a ser estudadas com base na fluorescência de raios-x.

**Tabela 11** - Composição química elementar das amostras de concentrado e de finos de liga Fe-Nb

Teor (%)												
Amostra	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	BaO	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	MnO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>				
Concentrado de pirocloro	0,23	0,68	13,20	2,50	0,91	0,07	5,28	<b>55,43</b>				
Amostra	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	PbO	SiO <sub>2</sub>	SrO	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	ThO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>				
Concentrado de pirocloro	0,13	0,03	1,95	1,48	0,01	1,34	6,35	0,11				
Teor (%)												
Amostra	Al	C	Fe	Mn	Nb	P	Pb	S	Si	Sn	Ta	Ti
Liga Fe-Nb	0,88	0,18	<b>30,02</b>	0,14	<b>63,42</b>	0,15	0,06	0,06	2,68	0,04	0,13	0,31

Fonte: Elaborada pelo autor, 2022.

Pode se observar teor elevado de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> no concentrado de pirocloro igual a 55,43% de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, mas também teores significativos dos contaminantes, principalmente

SiO<sub>2</sub> e MgO (1,95% e 0,91%). Esses elementos são os principais contaminantes do processo de fusão alcalina de acordo com PIERRET e WILHELM (1956).

Na tabela 11 é possível ver um teor bem mais elevado de Nb (63,42%) pois nesta amostra não existem mais óxidos e sim elementos reduzidos na forma metálica, sendo a pureza do elemento é maior, o que indica que o produto poderá ter alta pureza, se controlada a etapa de separação do ferro.

## 6 ROTA DE LIXIVIAÇÃO DO CONCENTRADO DE PIROCLORO

Foi analisado o impacto da variação das seguintes variáveis no modelo preditivo relacionado às respostas de Remoção de  $\text{SiO}_2$ , Enriquecimento do Nióbio e Recuperação de Nióbio, sendo elas:

- Concentração de NaOH;
- Concentração de sólidos na solução;
- Temperatura de calcinação;
- Tempo de calcinação;
- Tempo de agitação;
- pH do licor final.

Os resultados estão apresentados na Tabela 12. De acordo com os testes de melhores conjuntos de variáveis para explicar o modelo foram identificadas as seguintes variáveis que impactam significativamente em cada resposta, com um nível de significância de 95%:

- Remoção de  $\text{SiO}_2$  = concentração de NaOH, Concentração de sólidos na solução e temperatura de calcinação;
- Enriquecimento do Nióbio = concentração de NaOH, Concentração de sólidos na solução, temperatura de calcinação e tempo de calcinação;
- Recuperação de Nióbio = concentração de NaOH, Concentração de sólidos na solução e pH do licor final.

Após retirar as demais variáveis (não significativas) de cada modelo preditivo (p-valor inferior ao valor limite de 0,05) obteve-se o modelo preditivo final, e nesse modelo foram retirados os testes 13, 14, 24 e 31 que obtiveram resultados químicos inconsistentes, gerando resultados discrepantes, tais como recuperação de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  negativa.

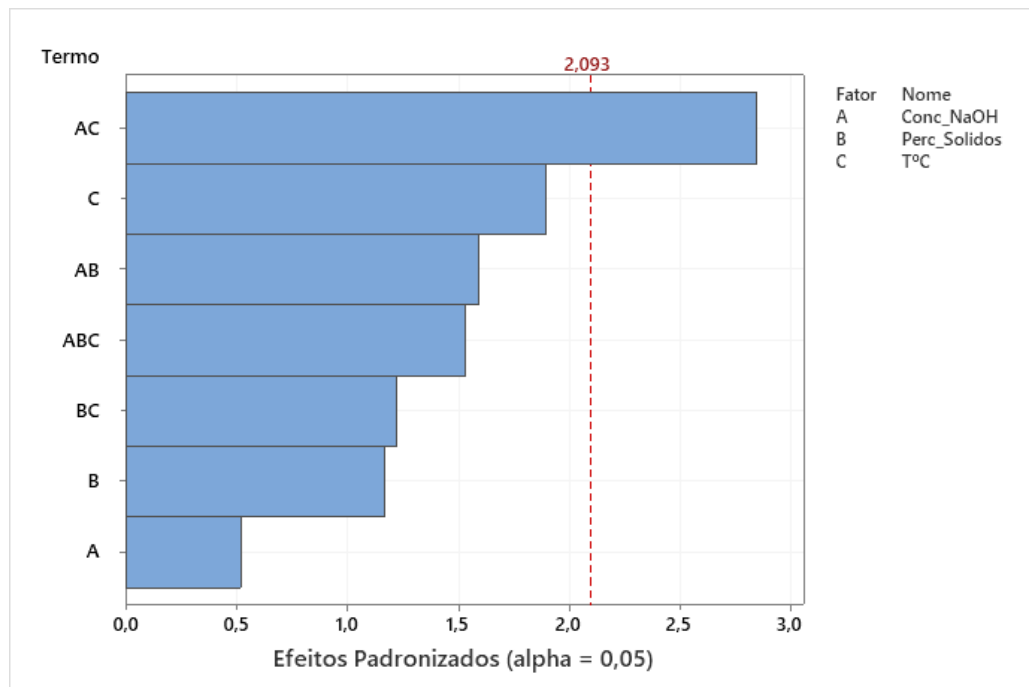


Tabela 12 - Resultados dos ensaios do planejamento fatorial

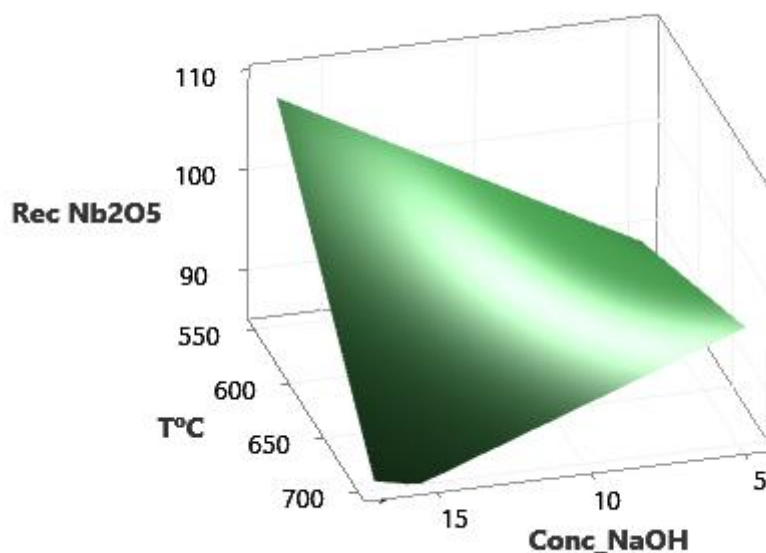
Teste	Data_Experimento	Mas_NaOH (g)	T <sup>o</sup> C	T_Calcinação (min)	Mass_H2O (g)	Agitação (min)	pH_licor	pH_final_lavagem	Lavagem, vol, gasto (L)	Massa_Sólidos (g)	Volume_Licor (mL)	Massa_Licor (g)	Densidade_Licor (g/mL)	Nb2O5	SiO2	MgO	Fe2O3	Na2O	TiO2	Remoção de SiO2	Enriquecimento Nb2O5	Recuperação Nb2O5
TNB01	18/fev	30	700	40	300	10	13.94	14.07	5	63.8	259	268.5	1.04	52.41	1.43	0.54	2.26	20.08	5.7	6.427	0.945517	99.00
TNB02	16/fev	60	550	20	300	10	14.26	13.91	5	58.8	227.5	262	1.15	54.34	1	0.53	2.19	18.05	5.69	39.692	0.980336	99.00
TNB03	24/mar	30	700	20	600	20	13.9	12.53	5	49.3	540	548.7	1.02	53.23	1.16	0.7	2.42	12.94	6.19	41.346	0.96031	94.69
TNB04	17/fev	60	550	40	300	20	14.54	13.81	5	59.8	252	291.4	1.16	53.85	1.53	0.63	2.39	14.13	5.97	6.160	0.971496	99.00
TNB05	18/fev	60	700	20	600	20	14.15	14.07	5	63	555	597.4	1.08	55.69	2.82	0.6	1.85	5.85	5.51	-82.215	1.004691	99.00
TNB06	17/fev	30	550	20	300	20	13.99	13.91	5	56	240	259.4	1.08	53.83	1.5	0.52	2.21	23.37	5.44	13.846	0.971135	99.00
TNB07	16/fev	60	550	40	600	10	14.18	13.91	5	59.9	531	567.5	1.07	52.78	1.07	0.59	2.29	14.81	5.83	34.264	0.952192	99.00
TNB08	24/mar	30	700	40	600	10	13.8	12.54	5	52.6	562	569.2	1.01	53.47	0.88	0.66	2.43	17.62	6.2	52.525	0.96464	99.00
TNB09	17/fev	60	550	20	300	20	14.16	13.96	5	62.3	258	293.6	1.14	55.08	0.79	0.51	2.16	19.62	5.61	49.521	0.993686	99.00
TNB10	24/mar	60	700	20	300	10	14.44	13.09	5	48.1	242	273.5	1.13	55.5	1.1	0.68	2.4	9.47	6.07	45.733	1.001263	96.32
TNB11	17/fev	60	550	40	300	10	14.26	13.84	5	60.1	254	294.7	1.16	52.73	1.05	0.54	2.32	16.78	5.69	35.277	0.95129	99.00
TNB12	24/mar	60	700	20	600	10	14.05	13.19	5	48.8	544	577.1	1.06	55.86	1.1	0.67	2.42	10.37	6.1	44.944	1.007758	98.36
TNB15	24/mar	60	700	40	300	20	14.48	12.6	5	39.8	246	275.9	1.12	53.66	0.97	0.68	2.36	9	6.12	60.404	0.968068	77.06
TNB16	18/fev	30	550	40	300	20	14.3	14.06	5	54.8	251	264.9	1.06	54.01	1.41	0.66	2.49	12.87	6.2	20.751	0.974382	99.00
TNB17	24/mar	30	700	20	600	10	13.79	12.3	5	43.3	553	560.1	1.01	53.18	0.69	0.77	2.71	7.05	6.53	69.357	0.959408	83.08
TNB18	25/mar	30	700	20	300	20	14.22	12.62	5	48.6	260	274.1	1.05	52.82	0.72	0.73	2.5	11.02	6.38	64.111	0.952914	92.62
TNB19	25/mar	60	700	40	300	10	14.39	12.7	5	43.4	253	285.7	1.13	54.91	0.98	0.67	2.4	10.3	6.1	56.377	0.990619	85.99
TNB20	25/mar	30	550	20	600	20	14.11	12.18	5	40.6	540	558.1	1.03	52.08	0.8	0.74	2.63	5.1	6.84	66.687	0.939563	76.29
TNB21	18/fev	30	550	40	300	10	14.03	14.05	5	50.7	256	269.1	1.05	52.68	0.91	0.63	2.45	10.64	6.28	52.680	0.950388	96.37
TNB22	25/mar	30	550	40	600	10	13.95	12.3	5	42.5	534	565.8	1.06	52.92	0.86	0.77	2.62	5.6	6.77	62.513	0.954718	81.15
TNB23	25/mar	60	700	40	600	20	14.25	12.43	5	42.2	551	588.5	1.07	53.2	1.02	0.69	2.35	11.13	5.99	55.852	0.959769	81.00
TNB25	25/mar	30	700	40	300	20	14.1	12.48	5	51.1	262	269.4	1.03	53.22	0.65	0.64	2.43	12.5	6.23	65.933	0.96013	98.13
TNB26	13/abr	30	550	40	600	20	13.92	12.59	5	43.9	535	556.4	1.04	52.69	1.04	0.78	2.54	8.14	6.47	53.173	0.950568	83.46
TNB27	13/abr	30	700	20	300	10	13.91	12.66	5	50.5	249	259.3	1.04	54.31	0.8	0.68	2.42	12.63	6.16	58.564	0.979794	98.96
TNB28	13/abr	30	700	40	600	20	13.93	12.79	5	45.9	541	555.7	1.03	53.23	0.75	0.67	2.56	11.77	6.39	64.692	0.96031	88.16
TNB29	13/abr	60	550	40	600	20	14.21	12.6	5	45.3	530	572.4	1.08	53.92	1.1	0.78	2.63	7.17	6.52	48.892	0.972758	88.13
TNB30	13/abr	60	700	20	300	20	14.4	12.77	5	48.3	240	271.4	1.13	54.64	1.23	0.71	2.39	9.42	6.13	39.068	0.985748	95.22
TNB32	13/abr	60	700	40	600	10	13.94	12.77	5	41.9	540	578.3	1.07	53.2	1.15	0.7	2.35	10.25	5.93	50.579	0.959769	80.43

Fonte: Elaborada pelo autor, 2022.

**Figura 14** - Resultados das análises de Recuperação de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  correlacionadas as variáveis (A) concentração de NaOH, (B) Concentração de sólidos na solução e (C) Temperatura de calcinação, onde (a) o gráfico de Pareto para efeitos padronizado e (b) superfície de resposta



(b)



Fonte: Elaborada pelo autor, 2022.

O modelo de recuperação de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  ajustado às variáveis significativas, temperatura, conc. de sólidos e conc. de NaOH, é apresentado pela eq. 22.

$$\text{Rec Nb}_2\text{O}_5 = 84,7 - 0,0112 T(^{\circ}\text{C}) - 0,272 \text{ Conc.NaOH } (\%) + 1,075 \text{ Conc\_sólidos } (\%) \text{ (Eq 22)}$$

Neste sistema foi possível observar que o maior impacto na recuperação do nióbio está entre uma relação da temperatura e da concentração de NaOH na solução (figura 14.a). Esta relação se mostra de forma positiva, ou seja, a recuperação cresce à medida que os valores de concentração de NaOH aumentam e comportando negativamente a medida que a temperatura aumenta (figura 14.b).

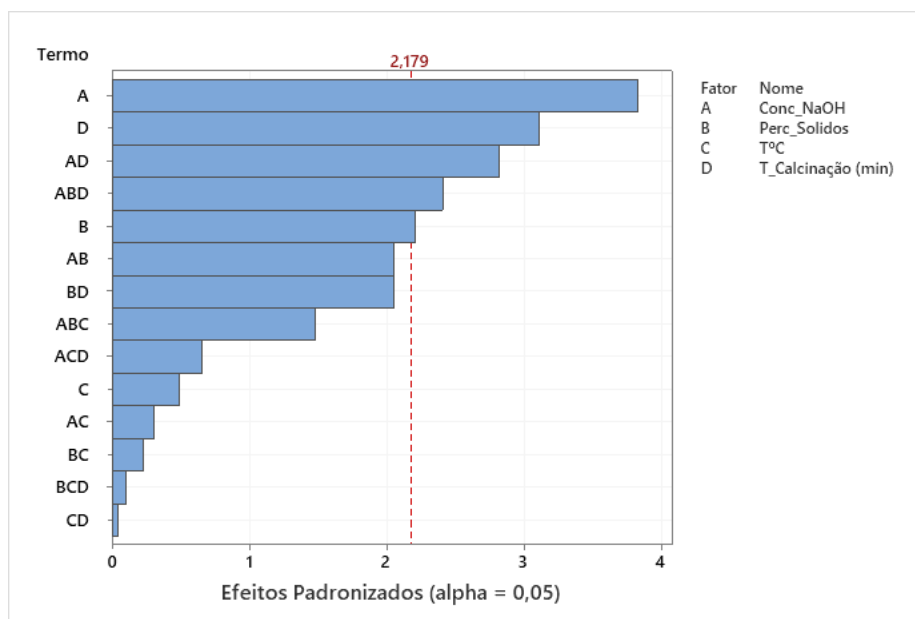
A superfície de contorno (figura 14.b) deste modelo apontou que os melhores resultados de recuperação foram obtidos quando foram adotados a concentração de 15% de NaOH junto com a temperatura de 550 °C. Erros experimentais levaram os valores de recuperação um pouco acima de 100%, o que é impossível de se obter.

Para o comportamento do enriquecimento de nióbio (Figura 15) foi possível observar que o maior impacto está relacionado a concentração de NaOH, no tempo de calcinação e na interação entre elas (figura 15.a). A interação se mostra de forma positiva, ou seja, aumentando a recuperação à medida que os valores da concentração de NaOH aumentam e comportando negativamente à medida que o tempo de calcinação aumenta (figura 15.b).

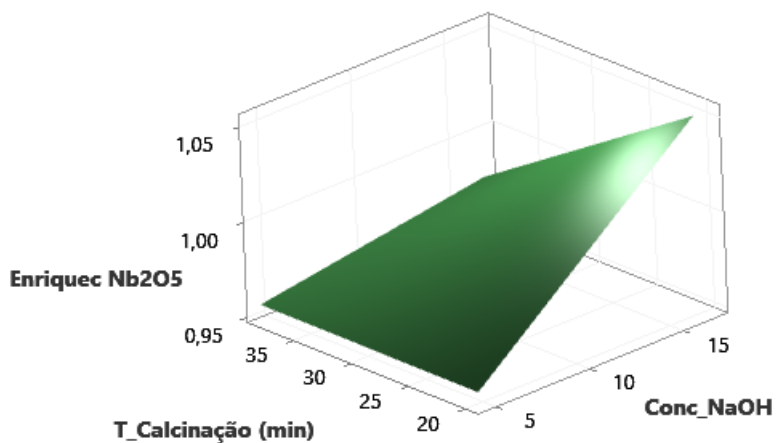
A superfície de contorno (figura 15.b) deste modelo apontou que os melhores resultados de recuperação foram obtidos para concentração de NaOH de 15% e tempo de calcinação de 20 minutos.

**Figura 15** - Resultados das análises do Enriquecimento de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  correlacionadas as variáveis (A) concentração de NaOH, (B) Concentração de sólidos na solução, (C) Temperatura de calcinação e (D) tempo de Calcinação, onde (a) o gráfico de Pareto para efeitos padronizado e (b) superfície de resposta.

(a)



(b)



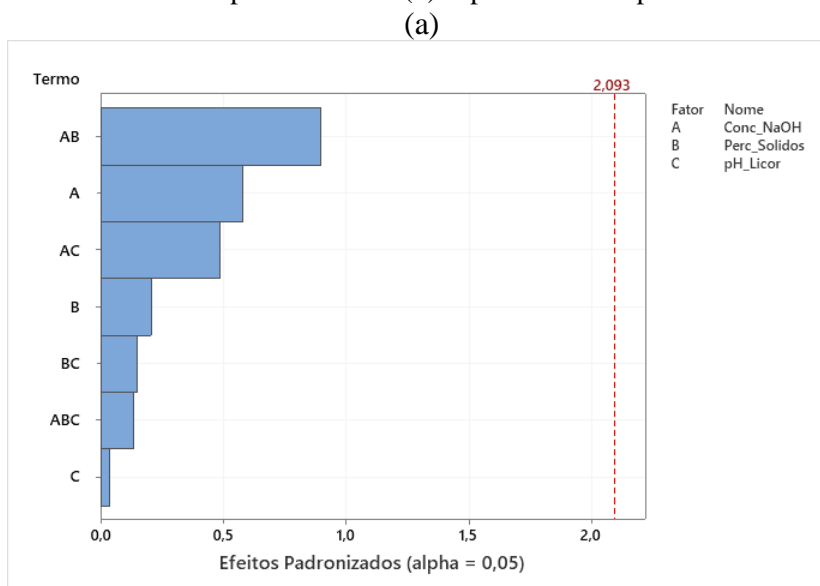
Fonte: Elaborada pelo autor, 2022.

O modelo de Enriquecimento de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  ajustado às variáveis significativas é apresentado pela eq. 23.

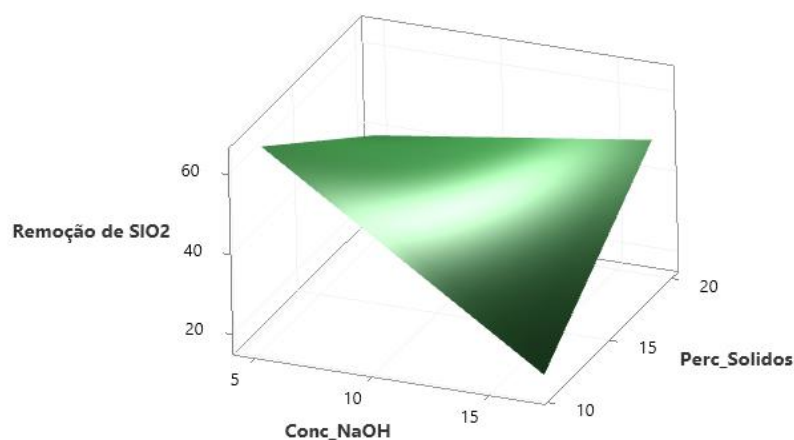
$$\text{Enriquecimento Nb}_2\text{O}_5 = 0,9490 - 0,000614 \text{ TCalc (min)} + 0,000042 \text{ T (}^\circ\text{C)} + 0,002696 \text{ Conc\_NaOH (\%)} - 0,001018 \text{ Conc. Sólidos (\%)} \text{ (Eq 23)}$$

O comportamento da remoção de silício frente à análise de variáveis está ilustrado na figura 16.

**Figura 16** - Remoção de silício correlacionadas as variáveis (A) concentração de NaOH, (B) Concentração de sólidos na solução e (C) pH no licor final, onde (a) o gráfico de Pareto para efeitos padronizado e (b) superfície de resposta



(b)



Fonte: Elaborada pelo autor, 2022.

O modelo para remoção de sílica não apresentou um bom ajuste tendo sua baixa aderência ao modelo, nenhuma das variáveis apresentou o valor de efeito padronizado superior a 2,093, concluindo assim que nenhuma dessas variáveis explica os resultados da remoção de silício nos experimentos (figura 16.a). Para efeito de comparação foi realizado a superfície de contorno com as variáveis que obtiveram melhores resultados e foi possível verificar que relacionado a remoção de silício os melhores resultados estão

nas concentrações mais baixas de NaOH, mostrando comportamento contrário as respostas analisadas anteriormente (Recuperação de Nióbio e Enriquecimento de Nióbio).

Entretanto, vale lembrar das limitações operacionais dos experimentos, em que agregados foram formados e a lixiviação da sílica pode estar muito relacionada com a granulometria e um contato eficiente do agente lixivante com as partículas. Dessa forma, esses resultados não devem ser considerados.

### 6.1 Fusão alcalina

A calcinação produziu um material endurecido, coeso e resistente (figura 17), difícil de retirar do cadinho e que requer em estudos subsequentes a inclusão de uma etapa de cominuição. Isso tornou impossível a aplicação direta da lixiviação, tornando necessário a aplicação de uma etapa de desagregação que foi realizada com pistilo e o gral de ágata, mas que ainda assim é um ponto de erro experimental do presente estudo.

**Figura 17** - Foto do produto gerado após etapa de calcinação com presença NaOH (esquerda) e de nódulos não desagregados remanescentes na etapa de lixiviação (direita)



Fonte: Elaborada pelo autor, 2022.

Possivelmente, umas das dificuldades observadas neste trabalho, a remoção de sílica, que será tratada na próxima seção, foi diretamente impactada por esta dificuldade de desagregar o material. O aumento da área superficial favoreceria um contato eficiente com a água e essa etapa seria mais eficiente na remoção do silício, como descreveu AGUIAR (2021) no qual citou que a cinética de reação é favorecida com ou aumento da

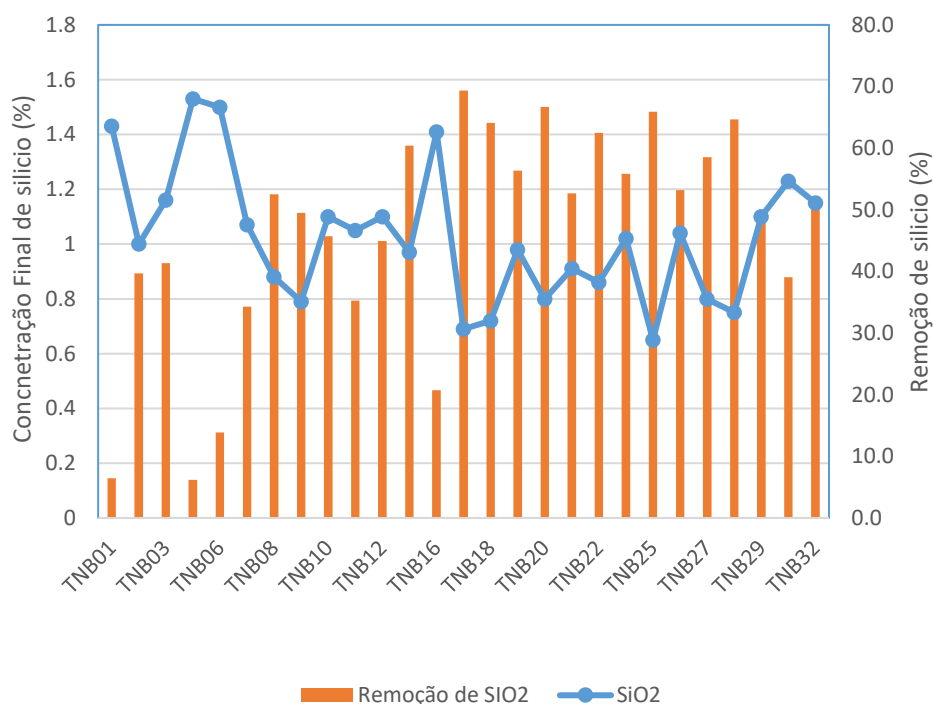
superfície de contato (redução do tamanho das partículas) aumentando a eficiência do contato entre partícula e reagente.

Este produto não foi analisado separadamente por métodos quantitativos e mineralógicos, mas segundo PIERRET e WILHELM (1956) o produto formado após a calcinação são vários sais de sódio (Na) formados com a quebra da estrutura dos minerais presentes na assembleia reagida.

### 6.1.1 Lixiviação alcalina

A lixiviação alcalina teve como principal objetivo reduzir os teores de silício no concentrado em valores abaixo de 0,15%, para que nas etapas posteriores fosse possível obter um produto com teores acima de 98,5% de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . O gráfico da Figura 18 ilustra os resultados da remoção de silício posterior ao contato com a água.

**Figura 18** - Resultados dos testes de lixiviação alcalina para silício



Fonte: Elaborada pelo autor, 2022.

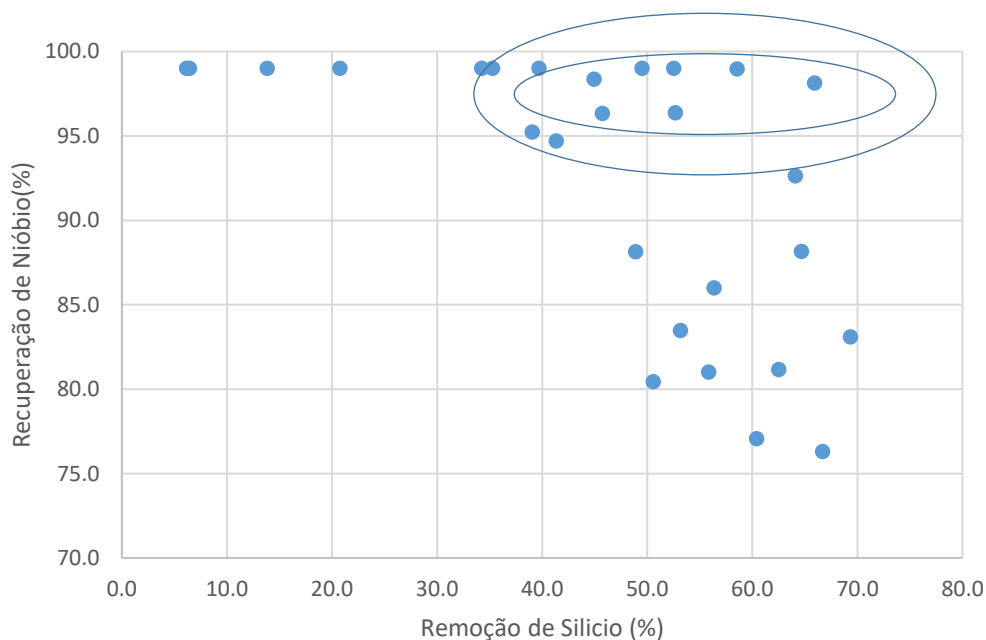
Pode-se observar na figura 18 que em nenhuma condição a remoção de silício alcançou o índice esperado de 0,15% de concentração de silício no licor da lixiviação

alcalina. O valor mais baixo alcançado foi igual a 0,65%, mais de 4 vezes superior ao desejado. Entretanto, como já foi abordado anteriormente, isso pode estar relacionado com um contato ineficiente entre o material reagido pós-tratamento com NaOH.

Naturalmente observa-se que este processo precisa de estudos adicionais em outras condições para concentrar o nióbio até a concentração de mercado, porque a remoção de silício foi insatisfatória. Dessa forma, nessa etapa do trabalho, decidiu-se partir para a investigação da rota com os finos da liga e essa rota ficaria para estudos posteriores.

Além disso foram comparadas a remoção de silício e a recuperação de nióbio (figura 19) e já pode se obter uma direção nas condições a ser observadas para experimentos subsequentes, conforme destacado no gráfico, ou seja, alta recuperação de nióbio e elevada remoção de silício, no quadrante superior do gráfico apresentado apresentaram comportamentos distintos, ou seja, a medida que aumentou-se a remoção de silício ocorreu diminuição da recuperação de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

**Figura 19** - Variação da recuperação de nióbio com a remoção de silício



Fonte: Elaborada pelo autor, 2022.

## 6.2 Rota de lixiviação da liga Fe-Nb



Inicialmente os testes foram dimensionados em 7 etapas utilizando dois reagentes sendo eles KOH (Hidróxido de Potássio) e NaOH (Hidróxido de Sódio):

- Ativação Alcalina dos finos da liga;
- Lixiviação com KOH em alta temperatura;
- Filtragem;
- Concentração do licor por Evaporação e Cristalização por resfriamento do niobato de potássio (30°C);
- Filtragem da Torta Cristalizada;
- Dissolução do niobato de potássio com água e precipitação do ácido nióbico ( $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot (X/3)\text{H}_2\text{O}$ ) com ácido sulfúrico;
- Calcinação do ácido nióbico.

Os testes com hidróxido de sódio apresentaram um produto de cor acastanhado (provavelmente óxidos de ferro hidratados) e também a formação de precipitados de niobato de sódio (mais insolúvel do que o niobato de potássio) o que causou uma baixa recuperação de Nb e preferiu-se investir no hidróxido de potássio, que apresentou ótimos resultados e foi selecionado como alvo principal da pesquisa para ser estudado na rota completa.

### 6.2.1 Ativação alcalina

Apesar da ativação alcalina não ter sido testada com o hidróxido de sódio, esta etapa foi incluída para o hidróxido de potássio (Figura 20), visando um contato eficiente dos finos da liga com o agente lixiviante, KOH, em uma concentração muito elevada.

A ativação alcalina aumentou a eficiência da lixiviação proporcionando visualmente uma maior dissolução da amostra de sólidos, refletindo em uma maior recuperação do Nb.

**Figura 20** - Amostra de finos da liga preparada para fase de ativação alcalina



Fonte: Elaborada pelo autor, 2022.

### 6.3 Lixiviação

SCHWEITZER (2003), descreveu a interatividade de ligas metálicas contendo nióbio com varios agentes lixiviantes. O autor não especifica quais ligas foram utilizadas para determinar os dados, mas foi informado que ligas metálicas contendo nióbio sofrem fragilização quando entram em contato com bases fortes, tais como o hidróxido de potássio e hidróxido de sódio, quando suas concentrações superam valores de 40% na solução em temperaturas ambientes. O mesmo estado é alcançado quando se aplica uma solução destes hidróxidos com a concentração de 5% em temperatura de 98°C.

Utilizando o conhecimento proporcionado por SCHWEITZER (2003) as rotas aplicadas nesse trabalho foram desenvolvidas, sendo o produto desta etapa um licor (figura 21) escuro devido a presença do ferro, mas rico em nióbio e hidróxido de potássio.

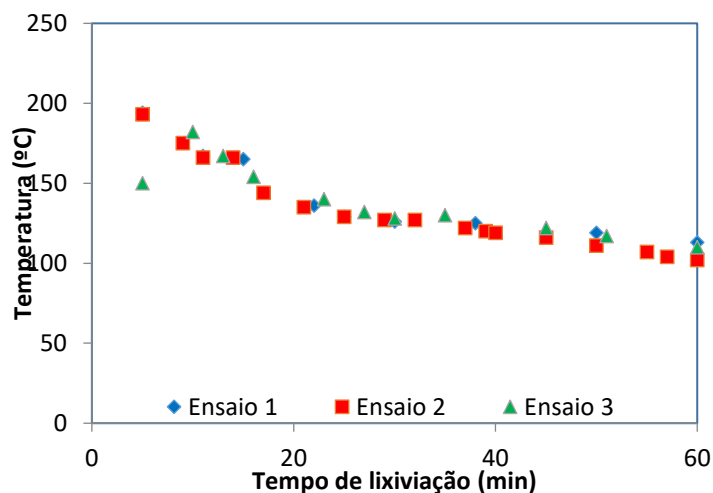
**Figura 21** - Polpa da lixiviação de finos da liga com KOH, contendo ferro em suspensão em contato como licor de hidróxido de potássio e nióbio solubilizado



Fonte: Elaborada pelo autor, 2022.

Outro ponto importante a ser lembrado, é a dissolução de KOH na água é exotérmica e causa a liberação de calor que elevou a temperatura do sistema a valores acima de 98°C, mas que foi registrado durante os experimentos (Figura 22). Verifica-se que a temperatura se eleva até próximo de 200°C no instante inicial e decai com o tempo até quase o final do teste, ou seja, a elevação de temperatura é um ganho para o processo de lixiviação, pois aumenta a velocidade da reação, facilitando a extração do metal de interesse. Esse efeito foi observado por se tratar de um sistema com reator de 1 L, e pequena massa reagente, e é um ponto de suma importância a ser avaliado. Verifica-se que o perfil térmico foi o mesmo nos três ensaios realizados, o que mostra que esses ensaios ocorreram nas mesmas condições de temperatura.

**Figura 22** - Variação da temperatura com tempo após a adição do agente lixiviante



Fonte: Elaborada pelo autor, 2022.

### 6.3.1 Lixiviação com KOH sem ativação alcalina

A rota designada inicialmente para recuperação do nióbio metálico teve rendimento abaixo do esperado assim como a rota com hidróxido de sódio, mas diferente da rota com hidróxido de sódio, foi notado que houve redução de massa na liga, mostrando que ocorreu lixiviação, portanto, haveria um potencial. Na tabela 13 observa-se a massa e a composição do resíduo da lixiviação com hidróxido de potássio.

**Tabela 13** – Massa e análise química do resíduo obtido da primeira lixiviação com KOH

Testes	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Massa do resíduo (g)
	%	%	%	%	%	%	%	
ENB1	0,1	3,2	1,6	0,4	47,9	10,7	31,8	* <sup>1</sup>
ENB2	0,1	3,7	2,0	0,5	61,9	8,6	29,5	40,21
ENB3	0,1	3,9	2,3	0,6	71,3	9,3	23,2	23,84
ENB4	0,1	4,1	2,3	0,5	73,1	8,7	23,2	15,10
ENB5	0,1	3,3	1,0	0,4	59,3	9,3	33,3	36,53

Fonte: Elaborada pelo autor, 2022.

Considerando a massa inicial todas as amostras no valor de 75g, nota-se uma redução de massa quando comparado com os testes com NaOH, além disso os teores de silício (2,6% teor inicial) mostraram aumento indicando de 32% em média concentração do elemento, ou seja, a rota se tornou promissora por lixiviar nióbio de forma seletiva aos outros elementos.

Além desses dados cabe salientar uma dificuldade operacional que foi notada durante os testes com KOH, a reação do hidróxido com a liga mostraram uma reação de rápida cinética, em que ocorre a liberação de H<sub>2</sub> ocasionando um borbulhamento e transbordo no reator. Por isso a forma de adição da amostra, que inicialmente era adicionada completamente no início do teste passou a ser adição parcial em pequenas alíquotas para que isso não comprometesse a realização dos testes com reações abruptas no reator.

<sup>1</sup> \*ocorreram problemas de transbordo no reator neste teste e foram perdidos sólidos comprometendo o resultado, a massa restante foi analisada.

### 6.3.2 Lixiviação com KOH com ativação alcalina

A rota de lixiviação com ativação alcalina mostrou uma eficiência maior do que a rota original. Houve no sistema a formação inicial do niobato de potássio, de aparência amarelada e alta solubilidade em água, segundo WANG, ZHENG, *et al.* (2009).

Notou-se que a alta concentração de sólidos e a presença do hidróxido de potássio favoreceu a formação do niobato de potássio, que após a adição de água foi solubilizado, e a liga ativada, ficou mais retiva, fornecendo resultados de recuperação de metal, muito superiores aos testes como lixiviação direta apresentados no item anterior.

Quando analisada a tabela 14 pode-se notar um ganho expressivo na lixiviação com a adoção da ativação alcalina.

**Tabela 14** - Resultados obtidos no resíduo dos ensaios com KOH e ativação alcalina

Teste	Nb	Massa	Recuperação
	%	G	%
ENB1	15,8	18	94,0
ENB2	11,8	15	96,3
ENB3	5,5	8	99,1
ENB4	5,4	9	99,0
ENB5	13,6	14	96,0

Fonte: Elaborada pelo autor, 2022.

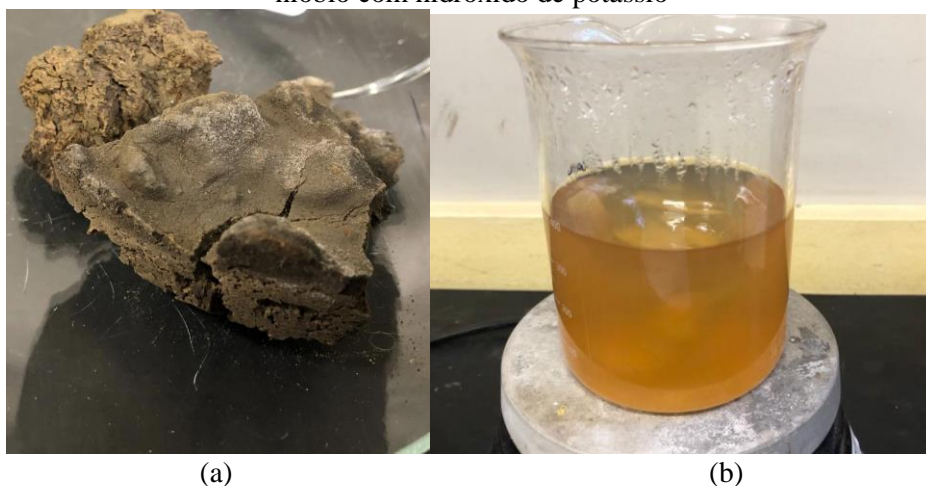
Além da ativação alcalina foi observado que o excesso de hidróxido de potássio prejudicava o processo de lixiviação, ou seja, facilitando a recristalização do nióbio em niobato de potássio, que provavelmente excedeu o limite de sua solubilidade no meio. Sendo assim na segunda batelada de testes a dosagem que inicialmente foi de 32% a 50% foi reduzida para o intervalo de 17% a 28% (m/m) de hidróxido de potássio.

### 6.3.3 Filtragem do licor lixiviado

Como descrito anteriormente o licor lixiviado na rota alcalina deve ser filtrado para separação dos resíduos férricos e de outros metais, do licor rico em nióbio. Nesta

etapa é gerado um resíduo de cor preta escura com predominância de óxidos de ferro que ficam na malha de filtrado e o licor amarelado rico em nióbio com hidróxido de potássio (figura 23). O procedimento realizado foi simples, mas exigiu algumas adequações devido à viscosidade do licor que dificulta o processo de filtragem, e obstrui os poros do meio filtrante. O grande desafio desta etapa foi conseguir um processo de filtragem eficiente, quando se trata de partículas finas, que nos proporcionasse uma separação ótima do processo.

**Figura 23** - Resíduo da lixiviação alcalina com hidróxido de potássio (a) e o licor rico em nióbio com hidróxido de potássio



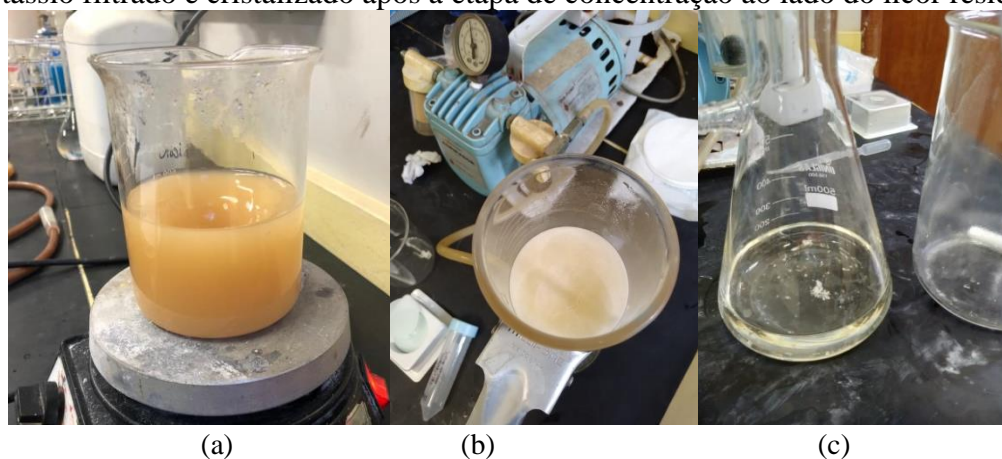
Fonte: Elaborada pelo autor, 2022.

As análises dos licores mostraram uma concentração muito elevada na amostra de de cerca de 10g/L de Nb e, aproximadamente, 9 g/L de potássio. Foram feitas diversas alterações das malhas de filtragem até atingir a malha de 45  $\mu\text{m}$ , que proporcionou uma boa separação. Outro ponto na filtragem foi evitar a precipitação de nióbio devido à queda de temperatura após a lixiviação, percebida pela formação de partículas branco-amareladas que notoriamente eram de niobato de potássio (produto que será mostrado no próximo item). Então, para evitar tanto a saturação do filtro quanto a precipitação foram adicionados durante o processo uma solução de hidróxido de potássio (concentração 5% m/m) na temperatura de 80 °C para minimizar essa precipitação e reduzir a perda de nióbio para o resíduo da rota de processo.

#### 6.3.4 Concentração por evaporação e cristalização por resfriamento

A etapa de evaporação tem por objetivo formar o niobato de potássio, sólido de cor amarelada (figura 24) de alta solubilidade em água. A solubilidade aumenta com a temperatura e concentração de hidróxido de potássio no licor, de acordo com trabalho apresentado por SCHWEITZER (2003), onde em concentrações abaixo de 5% se faz necessário aquecimento até 100 °C e em concentrações entre 5% e 40% a corrosão ocorre naturalmente, o aumento de temperatura nessa segunda faixa de concentração acelera o processo de corrosão da liga.

**Figura 24** - (a) início da formação dos cristais de niobato de potássio (b) niobato de potássio filtrado e cristalizado após a etapa de concentração ao lado do licor residual

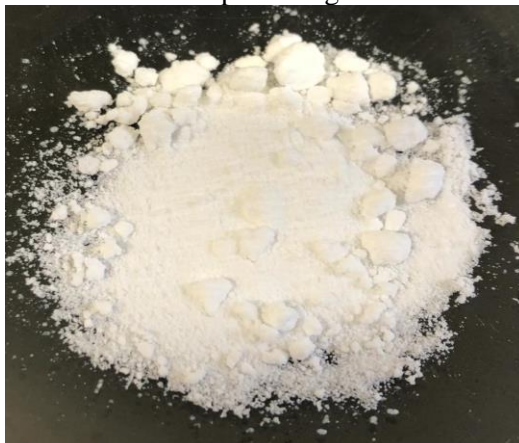


Fonte: Elaborada pelo autor, 2022.

Nota-se que o licor final da etapa perde a cor amarelada que tem inicialmente, isto ocorre devido à redução de concentração de nióbio de 88.888 mg/L para 12.275 mg/L) que precipitou na forma de niobato de potássio.

Na etapa de precipitação foi definido a redução do volume de licor formado até a metade, por evaporação, pois como descrito anteriormente, o niobato de potássio (Figura 25). Portanto, uma peculiaridade dessa substância em relação a rota é que a fase de filtragem pós cristalização e precipitação não poderão ter adição de água, pois o niobato será perdido para o licor residual filtrado.

**Figura 25** - Niobato de potássio gerado na cristalização

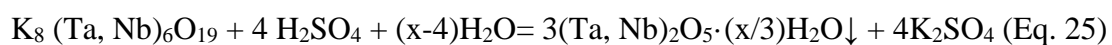


Fonte: Elaborada pelo autor, 2022.

#### 6.3.5 Acidificação ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) e precipitação do $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot (x/3)\text{H}_2\text{O}$

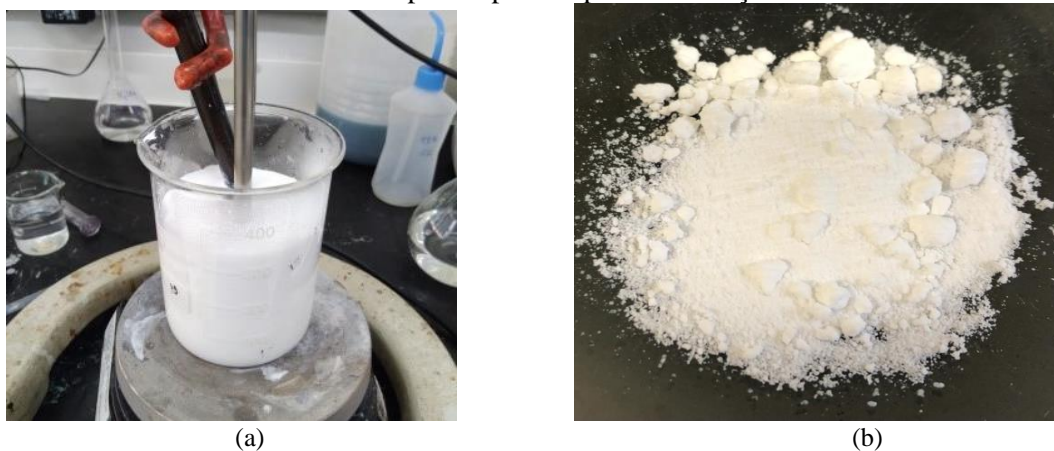
A obtenção do ácido nióbico ( $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot (x/3)\text{H}_2\text{O}$ ) (Figura 22), é uma etapa muito importante, pois se trata da última fase de concentração. Se mal executada pode contaminar o concentrado e não permitir alcançar a concentração de 98,5%  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  exigida pelo mercado.

Após a ressolubilização com água é necessário observar a presença de partículas sólidas residuais, e filtrar se necessário. Nos testes realizados não foi notada presença partículas sólidas nesta etapa após ressolubilização com água. Nesta etapa foi possível observar a formação do ácido nióbico (Figura 26), como um sólido branco e insolúvel em água, segundo WANG et.al. (2009) segundo pela equação 25:





**Figura 26** - (a) Processo de precipitação e formação do ácido nióbio (b) ácido nióbio formado e filtrado pronto para etapa de calcinação



Fonte: Elaborada pelo autor, 2022.

Obteve-se um produto com alto teor de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  contendo 80% de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e o restante de contaminantes em sua maioria enxofre, e alguns, em menores quantidades, óxido de silício e óxido de potássio.

Diferentemente do que é proposto por WANG et. al. (2009) tem-se a dúvida nesse experimento sobre a formação de compostos de nióbio com enxofre, devido ao teor de enxofre determinado, superior a 10% presente no ácido nióbio.

Descartou-se a precipitação de sulfato de potássio e a precipitação de enxofre no processo devido aos baixos pH alcançados, pois segundo WANG et. al. (2009) essas fases permanecem solúveis permitindo a purificação da fase de nióbio. Outro ponto a ser avaliado é a etapa de lavagem dos sólidos, que deve ser eficiente para permitir a remoção do licor rico em sulfato e potássio do sistema.

#### 6.3.6 Calcinação

A tabela 15 mostra a condição de perda de massa das amostras durante o tempo de exposição das amostras a temperatura de  $900^\circ\text{C}$  na mufla (figura 27). Essa perda de massa tem grande correlação com a redução de enxofre que reduz em média de teores acima de 10% para o intervalo de 0,01% a 0,02%.

**Figura 27** - Figura do ácido nióbio posicionado no forno muffle

Fonte: Elaborada pelo autor, 2022.

**Tabela 15** - Tabela da variação de massa das amostras em relação ao tempo de calcinação

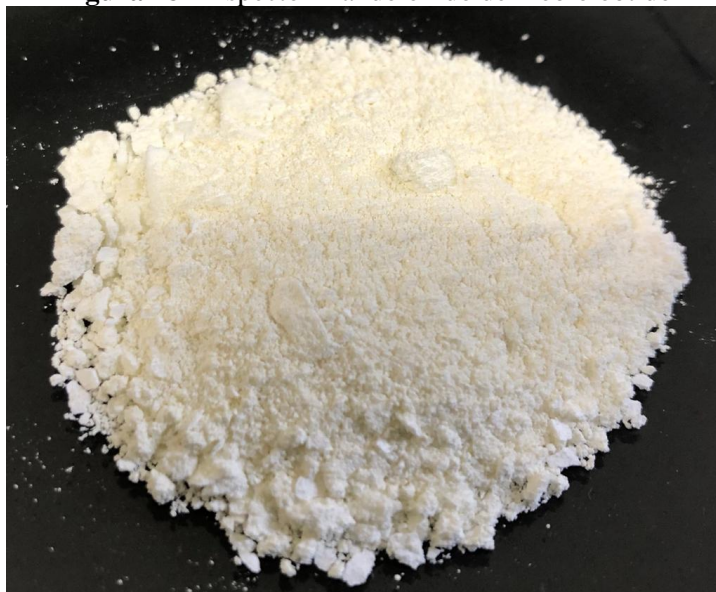
<b>Tempo (h)</b>	<b>Perda por calcinação (%)</b>	<b>Desvio</b>	<b>Desvio (%)</b>
1	13,42	1,030655	7,7
2	15,62	0,232997	1,5
3	16,37	0,525556	3,2
4	17,02	1,312	7,7
5	17,18	0,53	3,0

Fonte: Elaborada pelo autor, 2022.

O estudo da tabela demonstrou o tempo ótimo de 5 horas para remoção da massa de água de cristalização e do enxofre presente na amostra, sendo que foi escolhido o período de 2 horas pois o ganho acima de 2 horas é muito pequeno relacionado a massa inicial removida.

#### 6.4 Caracterização do óxido obtido

A característica visual do óxido de nióbio (figura 28) para o ácido nióbio é a mesma, o que diferencia os dois produtos são suas composições químicas, onde o óxido de nióbio tem pureza neste elemento maior que o ácido nióbio e contém menos contaminantes. A tabela 13 apresenta uma comparação entre os dois produtos.

**Figura 28** - Aspecto final do óxido de nióbio obtido

Fonte: Elaborada pelo autor, 2022.

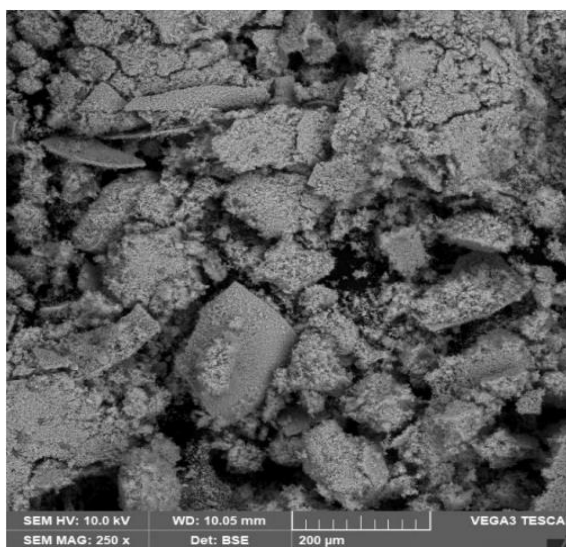
**Tabela 16** - Tabela de comparação entre os resultados do óxido de nióbio e do ácido nióbbico

Produto	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	S	K <sub>2</sub> O
Ácido Nióbbico	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,2%	80,5%	12,0%	0,4%
Óxido de Nióbio	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,2%	98,3%	0,01%	0,5%

Fonte: Elaborada pelo autor, 2022.

Na tabela 16 é possível perceber que o nível de pureza do óxido é superior ao Ácido nióbbico, nela também é possível observa a redução do enxofre após a calcinação, ou seja, mostrando que o intervalo escolhido é suficiente para colocar a amostra dentro dos limites de especificação. Outro aspecto analisado pelo foi a forma das partículas (Figura 25) e o mapeamento elemental obtido pela técnica MEV-SEM no equipamento TESCAN VEGA3 (TIMA). Os mapas abaixo mostram a distribuição das partículas e seus teores na amostra analisada (Figura 29).

**Figura 29** - Imagem de topografia superficial da amostra de óxido de nióbio



Fonte: Elaborada pelo autor, 2022.

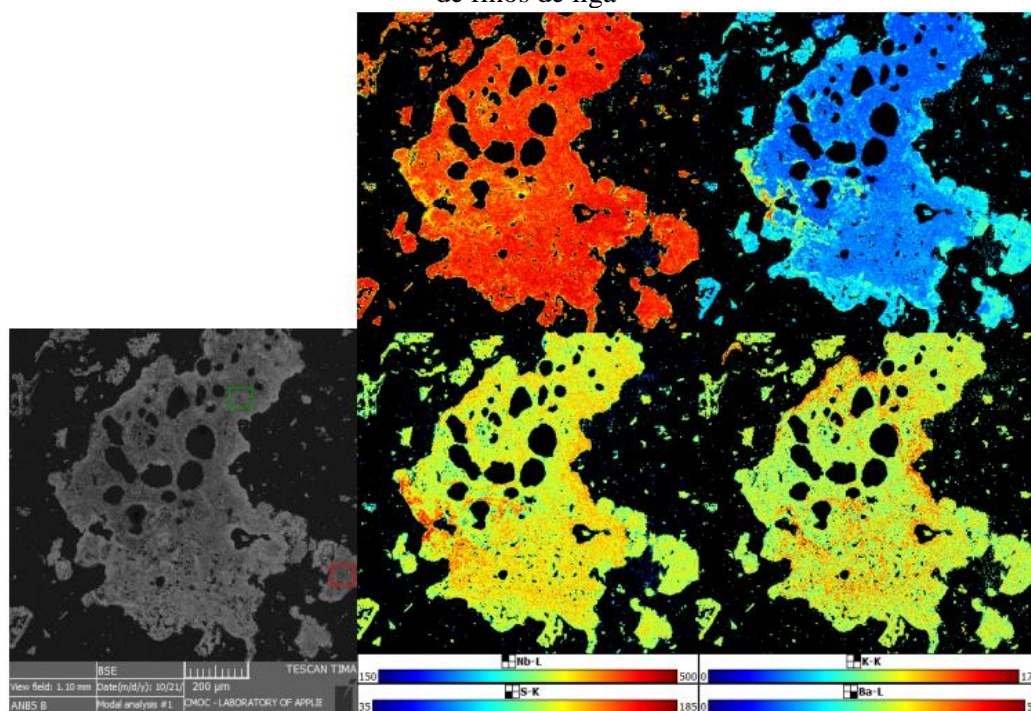
Na figura 29 é possível observar que não houve formação dos cristais de maneira homogênea, ou seja, existem cristais bem formados e cristais bem pequenos recobrendo estes cristais, ou seja, podemos perceber que o crescimento dos cristais de óxido não foi favorecido no processo e isto de forma geral gerou a maioria partícula abaixo de 20  $\mu\text{m}$ .

O MEV possui diversas características padrões de minerais salva em seus bancos de dados, em uma tentativa quantificação, o MEV indicou dois compostos como principais na formação do óxido, dentre eles óxido/fluoreto de nióbio e potássio (ortorrômbico) e óxido de nióbio (monoclínico-hexagonal).

A variação óxido/fluoreto de nióbio e potássio (ortorrômbico) é praticamente impossível de acontecer, pois não foram adicionados compostos que possam conter flúor além de também todo processo ter sido controlado para não ocorrer contaminações.

Pode-se verificar que a leitura e similaridade do MEV com óxido/fluoreto pode ser explicada no mapa de elementos gerados pelo próprio equipamento:

**Figura 30** - Mapa de elementos detectados pela técnica MEV-SEM para o produto final da rota de finos de liga



Fonte: Elaborada pelo autor, 2022.

Na figura 30 é possível ver a topografia geral do que foi varrido pelo equipamento (cinza), e a distribuição dos elementos na parte direita da figura orientada pela legenda inferior onde, o primeiro da esquerda superior é a variação de nióbio, o da direita superior o de potássio, o da esquerda inferior enxofre e o da direita inferior bário.

Como esperado, nesse mapa observa-se que a predominância da amostra é do nióbio com alguma ocorrência de enxofre e potássio, bário tem alguns picos muito pequenos, mas acredita-se em erro de detecção analítica pois o teor de bário se encontra abaixo disso.

## 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Observando os gaps deixados por esse trabalho, sugere as seguintes linhas de pesquisa descritas abaixo:

- Estudar melhor forma de desagregar a o produto lixiviado da rota de fusão alcalina e otimizar a remoção de sílica da etapa de lixiviação;
- Otimizar a lixiviação com NaOH e prosseguir com a obtenção do óxido de maneira similar a rota com KOH;
- Estudar as condições ideais, assim como determinar formas de otimizar as etapas de precipitação e cristalização dos produtos intermediários.

## 8 CONCLUSÃO

A rota de produção do óxido através de fusão alcalina do concentrado de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  não obteve resultados atrativos para produção de óxidos, por dificuldades experimentais, principalmente porque requer a cominuição do agregado formado após a etapa de fusão alcalina, que apresentou uma resistência mecânica alta e que compromete a lixiviação. Isso comprometeu uma avaliação segura dessa rota, que por questões de tempo foi preterida em relação a rota utilizando os finos de liga.

A rota utilizando a lixiviação de liga com  $\text{NaOH}$ , não mostrou efetividade devido à baixa extração de nióbio da liga na etapa de lixiviação. Nessa etapa houve a dissolução, mas o niobato de sódio, de baixa solubilidade, precipitou no resíduo da lixiviação. Por isso migrou-se para a utilização do  $\text{KOH}$ , que forma produtos mais solúveis.

A rota com hidróxido de potássio inicialmente obteve uma resposta melhor que as demais, o que já se tornou atrativa e foi priorizada no trabalho, por questões de tempo. Os resultados nas etapas foram satisfatórios e mostraram um caminho para produção de óxido de nióbio, seguindo suas etapas e melhorias experimentais executadas foi possível obter um concentrado contendo 98,3% de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , apesar de não alcançar 98,5% que é a especificação de mercado da substância, chegou-se bem próximo e ajustes de controle de processo durante o procedimento são necessários para atingir a especificação.

Em suma, o objetivo do trabalho foi atingido que é desenvolver uma rota capaz produzir óxido de nióbio de alta pureza a partir de finos de liga Fe-Nb.

## REFERÊNCIAS

- ALCÍDIO, A. **Operações de Troca Iônica**. São Paulo: Instituto De Pesquisas Energéticas E Nucleares - CNEN/SP, 2014.
- ASSELIN, E.; AHMED, T. M.; ALFANTAZI, A. Corrosion of niobium in sulphuric and hydrochloric acid solutions at 75 and 95 °C. **Corrosion Science**, n. Elsevier, p. 17, May 2006. ISSN 49 (2007) 694–710.
- BALOGH, EDINA; ANDERSON, TRAVIS M.; RUSTAD, JAMES R.; NYMAN, MAY; CASEY, WILLIAM H. Rates of Oxygen-Isotope Exchange between Sites in the [HxTa6O19](8-x)-(aq) Lindqvist Ion and Aqueous Solutions: Comparisons to [HxNb6O19](8-x)-(aq). **Inorganic Chemistry**, New Mexico, v. 1, p. 8, May 2007. ISSN 7032–7039.
- CARDOSO, J. L.; PANOSSIAN, Z. **Cinética eletroquímica**: comparação de curvas de polarização teóricas com as curvas experimentais. INTERCORR. Salvador: ABRACO. 2012. p. 13.
- CBMM. VW Caminhões e Ônibus e CBMM fecham parceria inédita para desenvolvimento de baterias automotivas com Nióbio. **CBMM**, 2021. Disponível em: <<https://cbmm.com/Media-Center/Noticias/Noticias-Internas/VW-Caminhoes-e-Onibus-e-CBMM-fecham-parceria-no-desenvolvimento-de-baterias-automotivas-com-Niobio>>. Acesso em: 13 out. 2021.
- CPRM, S. G. D. B.-. Canal Escola. **CPRM**, 2014. Disponível em: <<http://www.cprm.gov.br/publique/CPRM-Divulga/Canal-Escola/Sistemas-Cristalinos-1279.html>>. Acesso em: 14 mar. 2022.
- DA SILVA, C. S. **Balanco mineral brasileiro**. DNPM. GOIANIA, p. 17. 2001.
- DA SILVA, J. D. et al. Produção de nióbio a partir do beneficiamento de rocha fresca da mina boa vista. **18º Simpósio de mineração**, são paulo, 02-06 out. 2017. 9.
- DE ANDRADE, R. H. P. TERRAS RARAS. In: DNPM **Sumário mineral 2016**. 36. ed. Brasília: DNPM/MME, 2016. Cap. 41, p. 133.
- DE LIMA, J. M. G. **Relatório técnico 20 - Perfil da Mineração do Nióbio**. Ministério De Minas e Energia. Brasília, p. 49. 2010. (48000.003155/2007-17).
- DNPM. **Anuário Mineral Brasileiro**. Departamento Nacional De Produção Mineral. Brasília, p. 33. 2017. (338.2098161 ).
- EL HUSSAINI, O. M. Extraction of niobium from sulfate leach liquor of Egyptian ore sample by triazoloquinazolinone. **Transactions Of Nonferrous Metals Society Of China**, Beijing, China, 06 out. 2008. 474-478.



EL-HAZECK, M. N. et al. Liquid-Liquid Extraction Of Tantalum And Niobium By Octanol From Sulfate Leach Liquor. **Arabian Journal Of Chemistry**, Riyadh, Saudi Arabia, 30 jul. 2010. 9.

ETXEARRIA, N.; FERNANDEZ, L. A.; MADARIAGA, J. M. On the Hydrolysis of Niobium(v) and Tantalum(v) in 3 mol m<sup>3</sup> KCl at 25 °C. Part 1. Construction of a Thermodynamic Model for Nb(V). **J. CHEM. SOC. DALTON TRANS**, v. 1, p. 5, February 1994. ISSN 08/2013 09:02:57.

GASIK, M. I. Technology Of Niobium Ferroalloys. In: Gasik, M. I. **Handbook Of Ferroalloys**. Oxford: [s.n.], 2013. Cap. 14, p. 19.

LAPIDO-LOUREIRO, F. E.; SANTOS, R. L. C.; MACHADO, I. F. **O Brasil E A Reglobalização Das Indústria Das Terras Raras**. Cetem. Rio De Janeiro, p. 216. 2013. (978-85-8261-001-5).

MINERE, I. CBMM pretende emplacar bateria que usa óxido de nióbio em veículos elétricos. **Instituto Minere**, 2020. Disponível em: <<https://institutominere.com.br/blog/cbmm-pretende-emplacar-bateria-que-usa-oxido-de-niobio-em-veiculos-eletricos>>. Acesso em: 13 out. 2021.

NEUMANN, R.; SCHNEIDER, C. L.; VALARELLI, J. V. Mineral liberation of the Catalão I REE ores (Central Brazil) and the consequences for its processing. **6th International Conference on Applied Mineralogy (ICAM 2000)**, Göttingen, Alemanha, 2000. 371-374.

ODY, K. D. S. **Estudo das Propriedades do Óxido de Nióbio a Partir De Uma Perspectiva Computacional**. Londrina: Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, V. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2018.

PALMIERI, M. **Modelo Geológico e Avaliação de Recursos Minerais no Depósito de Nióbio Morro do Padre, Complexo Alcalino-Carbonatítico Catalão, Go**. Dissertação De Mestrado Universidade De Brasília. Brasília, p. 126. 2011.

PANOSSIAN, Z. et al. **Interpretação de Curvas de Polarização**. INTERCORR. Fortaleza: ABRACO. 2014. p. 28.

PAUL, E.; SWARTZENDRUBER, L. J. THE FE-NB (IRON-NIOBIUM) SYSTEM. **Bulletin of Alloy Phase Diagrams**, Gaithersburg, v. 7, n. 3, 1986. ISSN 92.9064.

PIERRET, J. A.; WILHELM, H. A. **Caustic fusion of columbite-tantalite concentrates with subsequent separation of niobium and tantalum**. Ames Laboratory ISC Technical Reports. AMES, E.U.A, p. 31. 1956. (796).

ROBIN, A. Comparative study of Nb, Nb–10W, and Nb–16Ta–12W corrosion behavior in sodium hydroxide solutions. **Science Direct**, São Paulo, n. Elsevir, p. 9, December 2003. ISSN 49 (2004) 1915–1923.

ROBIN, A. Corrosion behaviour of niobium in sodium hydroxide solutions. **Journal of Applied Electrochemistry**, São Paulo, n. Kluwer Academic Publishers, p. 623–629, Dezembro 2003. ISSN 34: 623–629, 2004.

SANTOS, D. P. B.; SILVA, C. ; ALBUQUERQUE, R. V. T. D. Preparação e Caracterização do Óxido de Nióbio obtido a partir do Ácido Nióbico ( $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) por Decomposição Térmica Direta. **EXATAS ON LINE**, v. 8, n. 2, p. 1-8, Ago 2017. ISSN 2178-0471.

SCHWEITZER, P. A. **Metalic Materials - Physical, Mechanical, And Corrosion Properties**. 1. Ed. York: Marcell Dekker, v. 1, 2003.

SEER, H. J.; DE MORAES, L. C. Niobio. **Recursos Minerais de Minas Gerais - RMMG**, 2018. Disponível em: <<http://recursomineralmg.codemge.com.br/substancias-minerais/niobio/>>. Acesso em: 04 jul. 2019.

SERENÁRIO, M. E. D. **Avaliação da resistência à corrosão em temperaturas elevadas da tinta epóxi  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  aplicada na indústria química**. Dissertação (Caracterização e Propriedade Mecânica dos Materiais) - UFSJ. São João Del Rey, p. 105. 2018.

UNGERER, M. J. **Dissertação (mestrado) separation of tantalum and niobium by solvent extraction**. NOTH-WEST UNIVESITY. Potchefstroom, SOUTH AFRICA, p. 105. 2012. (20068980).

VALARELLI, J. V. **O minério de nióbio, titânio e terras raras de Catalão-GO**. Instituto de geociencias e astronomia, universidade de São Paulo. São Paulo, p. 104. 1971. (30900005878).

WANG, X. et al. Leaching of niobium and tantalum from a low-grade ore using a KOH roast–water leach system. **ELSEVIER**, Beijing, China, 01 maio 2009. 219-223.