

UNIVERSIDADE DO EXTREMO SUL CATARINENSE – UNESC
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA
DE MATERIAIS – PPGCEM

RAMON SILVEIRA

DESENVOLVIMENTO DE UMA ROTA PARA EXTRAÇÃO DE
PENTÓXIDO DE NIÓBIO A PARTIR DE COLUMBITA UTILIZANDO
CARBONATO DE SÓDIO E ÁCIDO BÓRICO

CRICIÚMA

2025

UNIVERSIDADE DO EXTREMO SUL CATARINENSE – UNESC
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS – PPGCEM

RAMON SILVEIRA

DESENVOLVIMENTO DE UMA ROTA PARA EXTRAÇÃO DE
PENTÓXIDO DE NIÓBIO A PARTIR DE COLUMBITA UTILIZANDO
CARBONATO DE SÓDIO E ÁCIDO BÓRICO

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade do Extremo Sul Catarinense para obtenção do título de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof^o. Dr. Eduardo Junca

Co-Orientador: Prof^o Dr. Agenor De Noni Junior

CRICIÚMA

2025

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

S587d Silveira, Ramon.

Desenvolvimento de uma rota para extração de pentóxido de nióbio a partir de columbita utilizando carbonato de sódio e ácido bórico / Ramon Silveira. - 2025.

90 p. : il.

Tese (Doutorado) - Universidade do Extremo Sul Catarinense, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Criciúma, 2025.

Orientação: Eduardo Junca.

Coorientação: Agenor De Noni Junior.

1. Extração de nióbio. 2. Fusão alcalina. 3 Carbonato de sódio. 4. Ácido bórico. I. Título.

CDD 23. ed. 669.79

Ramon Silveira

Desenvolvimento de uma rota para extração de pentóxido de nióbio a partir de columbita utilizando carbonato de sódio e ácido bórico.

Esta Tese foi julgada adequada à obtenção do grau de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais pelo Programa de Pós- Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais PPGCEM (Área de concentração: Tecnologia de Materiais) da Universidade do Extremo Sul Catarinense, UNESC. Criciúma, SC, 27 de junho de 2025.

Banca Examinadora

Prof. Dr. Elidio Angioletto

Universidade do Extremo Sul Catarinense, UNESC

Prof. Dr. Adriano Michael Bernardin

Universidade do Extremo Sul Catarinense, UNESC

Prof. Dr. Tiago Elias Allievi Frizon

Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC

Prof. Dr. Jorge Luís Coleti

Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, CEFET-MG

*"O valor da ciência não está em seu conhecimento, mas em sua capacidade de descobrir o desconhecido." **Richard Feynman***

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ter me concedido discernimento, perseverança e serenidade ao longo desta jornada, permitindo que cada desafio se transformasse em aprendizado.

À minha esposa, Tânia, aos meus filhos, Ramon Henrique, Beatriz e Carolina, agradeço pelo apoio irrestrito, compreensão nos momentos de ausência e estímulo constante. O amparo familiar foi essencial para a superação dos inúmeros desafios que permeiam a vida acadêmica.

Aos meus pais, Idemício Silveira e Maria Silveira (in memoriam), presto uma homenagem afetiva e intelectual. Seu exemplo de integridade e esforço constituiu o fundamento de minha formação e continua a nortear meus princípios pessoais e profissionais.

Aos meus irmãos, Jeffeson, Harrison e Thais Silveira, agradeço pelo apoio silencioso, mas constante, traduzido em incentivo e confiança.

Ao professor Dr. Eduardo Junca, meu orientador, expresso sinceros agradecimentos pela condução competente e comprometida deste trabalho. Sua orientação técnica precisa, aliada a uma postura ética e colaborativa, foi determinante para o êxito deste projeto.

Ao professor Dr. Agenor De Noni, coorientador, registro meu reconhecimento pelas contribuições pontuais e valiosas, que agregaram rigor científico e profundidade à pesquisa.

Aos docentes do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM), manifesto minha admiração pelo elevado padrão acadêmico e científico do corpo docente, bem como pela generosidade no compartilhamento do conhecimento e pela dedicação à formação de pesquisadores.

À Universidade do Extremo Sul Catarinense (UNESC), agradeço pela infraestrutura, apoio institucional e ambiente estimulante, que permitiram o desenvolvimento integral deste trabalho.

Aos colegas Lúcio Rosso, Francine, Lara, Marina, Vinicius, Ana Carolina, agradeço pela colaboração, diálogo construtivo e companheirismo ao longo do percurso acadêmico.

Aos técnicos e colaboradores do I.Parque – UNESC, em especial Tchesare, Maicon, Mariani, Richard, ao Prof. Dr. Mateuz Milanes, agradeço pela competência, disponibilidade e suporte técnico oferecidos durante as etapas experimentais.

Ao Prof. Dr. Adilson Oliveira, externo minha gratidão pelas contribuições metodológicas e pelas discussões científicas, que enriqueceram substancialmente o presente estudo.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), agradeço pelo financiamento por meio da concessão de bolsa de estudos, essencial para a viabilização deste projeto de pesquisa.

A Fundação de Amparo à Pesquisa e Inovação do Estado de Santa Catarina (FAPESC), agradeço o financiamento do equipamento forno do tipo poço, obtido através do edital de chamada pública FAPESC nº 29/2021.

A todos que, de forma direta ou indireta, contribuíram para a concretização deste trabalho, expresso meu mais sincero e respeitoso agradecimento.

RESUMO

Este estudo teve como objetivo desenvolver uma rota de extração de nióbio por meio de solubilização utilizando carbonato de sódio e ácido bórico. Avaliou-se a influência da composição química, condições de fusão e parâmetros de solubilização e precipitação na formação de fases solúveis e obtenção de Nb_2O_5 . As matérias-primas foram caracterizadas por distribuição de tamanho de partícula, FRX, ICP-OES, DRX e DSC. Seis formulações foram testadas quanto à solubilidade em água, com base nas proporções entre óxidos ácidos e básicos. As amostras fundidas a $900\text{ }^\circ\text{C}$ por 60 minutos foram resfriadas em água, filtradas e caracterizadas para identificação das fases solúveis e insolúveis. Os melhores resultados foram utilizados em um planejamento experimental baseado em modelo de misturas para otimização da composição entre Na_2O e B_2O_3 . A rota proposta envolveu fusão alcalina, separação magnética e solubilização em água, avaliando-se temperatura, tempo e razão sólido/líquido. O licor gerado foi submetido à precipitação com carbonato de guanidina, seguido de calcinação para obtenção dos óxidos de nióbio e tântalo, com análises por ICP-OES, DRX e MEV. Os resultados mostraram que a composição 10C70Na20B foi a mais promissora na fusão alcalina, com boa solubilidade em água e predominância de fases solúveis como NaNb_3O_8 , NaNbO_2 e Na_3NbO_8 . As composições 20C69,5Na10,5B e 20C68Na12B alcançaram teores relevantes de Nb em solução (89,62 e 46,90 mg/L, respectivamente), destacando-se o papel do ácido bórico na redução da temperatura de fusão e viscosidade da mistura. A razão sólido/líquido foi a variável mais significativa na solubilização, com destaque para a composição 20C69,5Na10,5B, que atingiu 90,4% de solubilidade em razão S/L de 1:50. Na etapa final, a composição 20C68Na12B apresentou maior pureza na formação de Nb_2O_5 após a calcinação, enquanto 20C69,5Na10,5B resultou em fases indesejadas como NaNbO_3 , atribuídas ao excesso de sódio.

Palavras-chave: Extração de nióbio; Fusão alcalina; carbonato de sódio; Ácido bórico.

ABSTRACT

This study aimed to develop a niobium extraction route through alkaline leaching using sodium carbonate and boric acid, evaluating the influence of chemical composition, melting conditions, and solubilization and precipitation parameters on the formation of soluble phases and the recovery of Nb₂O₅. Initially, raw materials were characterized by particle size analysis, XRF, ICP-OES, XRD, and DSC. Six formulations were tested for water solubility, based on the ratio between acidic and basic oxides, supported by simulations using the Factsage software. Samples were fused at 900 °C for 60 minutes, quenched in water, filtered, and characterized to identify soluble and insoluble phases. The best-performing formulations were used in an experimental design based on a mixture model to optimize the composition between Na₂O and B₂O₃. The proposed route included alkaline fusion, magnetic separation, and water leaching, with temperature, time, and solid/liquid ratio being evaluated. The resulting leachate was subjected to precipitation with guanidine carbonate, followed by calcination to obtain niobium and tantalum oxides, with analyses by ICP-OES, XRD, and SEM. The results showed that the 10C70Na20B composition was the most promising for alkaline fusion, exhibiting good water solubility and a predominance of soluble phases such as NaNb₃O₈, NaNbO₂, and Na₃NbO₈. The compositions 20C69,5Na10,5B and 20C68Na12B achieved significant Nb concentrations in solution (89.62 and 46.90 mg/L, respectively), highlighting the role of boric acid in lowering the melting temperature and viscosity of the mixture. The solid/liquid ratio was the most significant variable in solubilization, with the 20C69,5Na10,5B composition achieving 90.4% solubility at a 1:50 S/L ratio. In the final stage, the 20C68Na12B composition yielded higher purity Nb₂O₅ after calcination, while 20C69,5Na10,5B resulted in undesirable phases such as NaNbO₃, attributed to excess sodium.

Keywords: Niobium extraction; Alkaline fusion; Sodium carbonate; Boric acid.

LISTA DE FIGURAS

Figura 01 - Distribuição global dos depósitos economicamente importantes de Ta e Nb com os respectivos minerais principais.	21
Figura 02 – Localização das principais reservas minerais brasileiras.	24
Figura 03 – Fluxograma com as etapas extrativas metalúrgicas, solubilização e purificação.	27
Figura 04 - Forno poço basculante utilizado para a etapa de fusões.	43
Figura 05– Fluxograma das etapas a serem realizadas para obtenção dos óxidos de nióbio.	44
Figura 06 - Diagrama $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ com identificação das composições. Ponto a) Limite mínimo de B_2O_3 nas formulações; Ponto b) limite máximo de B_2O_3 nas formulações..	46
Figura 07 - Método de determinação (quantificação)OK de materiais magnéticos em matérias primas	48
Figura 08 - Produtos obtidos na etapa de precipitação com sal de guanidina.	52
Figura 09 - Difração de raio X do minério Columbita.....	54
Figura 10 – Distribuição granulométrica do minério columbita.	54
Figura 11 - Análise térmica do minério Columbita.	56
Figura 12 – Fusões Preliminares. a) material vertido na água após a fusão; b) cadinho com material retido da fusão; b₁) material removido do cadinho por meio da solubilização em água após 24 horas; c) resultado da remoção do material retido do cadinho após a solubilização em água.	58
Figura 13 – DRX da composição retida pelo filtro. Indicar os cartões das fases cristalina	58
Figura 14 – DRX da composição passante pelo filtro. Cartões de identificação das fases	59
Figura 15 - Gráfico de ATG/ATD das amostras.	61
Figura 16 - Diagrama de Pareto para as variáveis razão sólido/líquido, temperatura e tempo sobre o teor de materiais diluídos em água da amostra 20C69,5Na10,5B.	69
Figura 17 - Diagrama de Pareto para as variáveis razão sólido/líquido, temperatura e tempo sobre o teor de materiais diluídos em água da amostra 20C68Na12B.	71
Figura 18 – Difração de raios x da fase solúvel proveniente da solubilização aquosa da formulação 20C69,5Na10,5B.....	73

Figura 19 – Espectro de difração de raios X da fase retida na filtração da formulação 20C69,5Na10,5B proveniente da etapa de solubilização aquosa.	74
Figura 20 - Diagrama de Pareto da solubilização em água da amostra 20C68Na12B. ..	76
Figura 21 - Espectro de difração de raios X da fase solúvel em água proveniente da etapa de solubilização aquosa da formulação 20C68Na12B.....	77
Figura 22 - Espectro de difração de raios X da fase retida na filtração da formulação 20C68Na12B proveniente da etapa de solubilização aquosa. Cartões de identificação..	77
Figura 23 - Difração raio x da composição 20C69,5Na10,5B	79
Figura 24 - Difração raio x da composição 20C68Na12B	80
Figura 25 - a) Imagem de microscopia eletrônica de varredura da composição 20C69,5Na10,5B . b) Espectro EDS da figura 20C69,5Na10,5B	82
Figura 26 - a) Imagem de microscopia eletrônica de varredura da composição 20C68Na12B. b) Espectro EDS da figura 20C68Na12B	82

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Minerais primários contendo Ta e Nb e composições.	21
Tabela 2– Principais depósitos mundiais de Ta e Nb.	22
Tabela 3 – Produção Nb bruta, beneficiada e comercializada em 2021.	23
Tabela 4 - Etapas e atividades realizadas no desenvolvimento experimental.	38
Tabela 5 - Análise química do Carbonato de Sódio.	40
Tabela 6 - Análise química do Ácido Bórico.	41
Tabela 7 - Formulações adotadas nos testes preliminares.	42
Tabela 8 - programação experimental 2 ³ +2 elaborada para investigar o processo de solubilização em água do nióbio dos produtos obtidos na solubilização alcalina.	50
Tabela 9 - Análise Química do Minério Columbita.	53
Tabela 10 - Análise química do material magnético obtido na separação magnética após a fusão alcalina.	65
Tabela 11 - Análise química do material não magnético obtido na separação magnética após a fusão alcalina.	66
Tabela 12 - Teores de materiais insolúveis e solúveis obtidos por filtração da formulação 20C69,5Na10,5B após a etapa de solubilização aquosa.	67
Tabela 13 - Teores de materiais insolúveis e solúveis obtidos por filtração da formulação 20C68Na12B após a etapa de solubilização aquosa.	68
Tabela 14 - Análise estatística da solubilização em água da amostra 20C69,5Na10,5B.	69
Tabela 15 - Análise estatística da solubilização em água da amostra 20C68Na12B.	70
Tabela 16 - Composição química da fase solúvel da solubilização aquosa da formulação 20C69,5Na10,5B.	72
Tabela 17 – Composição química da fase solúvel da solubilização aquosa da formulação 20C68Na12B.	75
Tabela 18 – Análise estatística da solubilização em água da amostra 20C68Na12B.	76
Tabela 19 - Análise Química do Material Calcinado (% massa).	79

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	15
2 OBJETIVOS.....	18
2.1 Objetivo geral.....	18
2.2 Objetivos específicos	18
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	19
3.2 Origem dos recursos minerais de Tântalo-Nióbio	20
3.3 Os recursos minerais de Tântalo-Nióbio no Brasil	23
3.4.1 Pré-Tratamento do Minério	26
3.4.2 Recuperação do Tântalo e Nióbio pelos métodos físicos	26
3.4.3 Flotação	27
3.4.5 Solubilização alcalina.....	30
3.7 Ácido bórico	33
3.8 Carbonato de Sódio	34
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	38
4.1.2 Caracterização do Carbonato de sódio, Ácido bórico, Albita.....	40
4.2 Testes preliminares de fusão	41
4.2.3 Caracterização dos produtos da fusão preliminar	44
4.3.1 Formulações.....	45
4.3.3 Separação Magnética.....	48
4.3.4 Solubilização em água.....	49
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	53
5.4.1 Separação magnética	65
5.5.1 Análise estatística	69
5.5.2 Caracterização das composições calcinadas	78
5.5.3 - Análises da Microscopia Eletrônica Varredura (MEV).....	81

6 CONCLUSÃO.....	83
Sugestões de trabalhos futuros	84
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	85

1 INTRODUÇÃO

Os óxidos de nióbio são materiais que apresentam aplicações voltadas para alta tecnologia, como por exemplo, na fabricação de capacitores, células solares e setor aeroespacial (Inami; Ishigaki; Ogata, 2019; Sotillo *et al.*, 2021). A concentração de nióbio na crosta terrestre é de apenas 20 ppm, sendo este dispersos em mais de 150 minerais (Allain *et al.*, 2019; Shikika *et al.*, 2021). Dentro deste número, apenas o pirocloro, microlita, tantalita, columbita, columbo-tantalita apresentam viabilidade econômica. O pirocloro ($\text{NaCaNb}_2\text{O}_6\text{F}$) se apresenta como a principal fonte de óxido de nióbio, entre 40-65%. Já a columbita ($\text{Fe,Mn(Nb,Ta)}_2\text{O}_6$) pode apresentar entre 40–75% de Nb_2O_5 (Nguyen; Lee, 2019).

O Brasil é responsável por 90% da produção mundial de nióbio, e junto com o tântalo, está listado como um grupo crítico de materiais. Conforme noticiado no diário oficial da união (Brasil, 2021), o minério de nióbio está classificado como um bem mineral que tem importância pela sua aplicação em produtos e processos de alta tecnologia. Portanto, estudos que explorem rotas de beneficiamento de óxidos de nióbio são vistos como estratégicos para o Brasil.

De acordo com o Agência Nacional de Mineração (2020), o Brasil registrou, em 2019, a extração de 24,6 milhões de toneladas de *run of mine* de minério contendo nióbio, produzindo 239.568,00 toneladas de Nb_2O_5 , que movimentou R\$ 822.179.637,00. As principais reservas de tântalo brasileiras estão localizadas nos estados de Goiás, Minas Gerais, Amazonas e Rondônia com reservas de Pirocloro e Columbita Tantalita. Destaca-se ainda o baixo teor de nióbio destes minérios, que apresentam uma porcentagem média de Nb_2O_5 da ordem de 1,05%.

O nióbio é visto como um metal estratégico para o desenvolvimento tecnológico do mundo. O Brasil é o maior produtor deste metal, portanto, é um setor que necessita de estudos para desenvolvimento de tecnologias que tornem a exploração deste bem mais acessível ao mercado.

Minerais contendo tântalo e nióbio são classificados como refratários, de difícil ataque por ácidos, sendo necessário uso de ácido fluorídrico e/ ou sulfúrico (Zhu; Cheng, 2011). Makanyire *et al.* (2016) complementa dizendo que outra rota para a extração do nióbio, pode ser feita a partir da cloração, carbocloração ou fusão com fundente alcalino, para posterior extração do nióbio.

As rotas atuais são a base de ácidos (HF, HCl e H₂SO₄) ou fusão alcalina (NaOH, bifluoreto de amônio fundido, KOH e borato de lítio) que geram impactos ambientais devido à geração de fluoretos de metal volátil e SO₃ (Ibrahim; Orabi; Falila, 2020; Nete; Purcell; Nel, 2014; Rodríguez *et al.*, 2015 Vik *et al.*, 2001). Nota-se que o setor traz um desafio que se refere ao desenvolvimento de rotas que possam tornar a extração do nióbio com menor geração de passivos ambientais alinhado com vantagens econômicas.

A obtenção de nióbio é realizada em etapas sequenciais que envolvem a solubilização do nióbio, purificação, precipitação, calcinação e a recuperação final do metal na forma de óxido. Wang *et al.* (2009) diz que entre 6 a 7 % do ácido fluorídrico utilizado no processo de extração do nióbio é volatilizado. O autor ainda menciona que uma grande quantidade de efluentes líquidos são gerados, necessitando de tratamentos posteriores. Ressalta-se ainda que a utilização de rotas que empregam ácidos é economicamente viável somente para minérios com alto teores de nióbio.

Rotas de fusão também são empregadas para a extração do nióbio. Neste processo, a dissolução dos minerais contendo nióbio pode ser feita com pirossulfato de potássio, bissulfato de potássio, Na₂O₂, KOH, Li₂B₄O₇ e mistura de NaF e KHF₂. Entretanto, a utilização destes compostos resulta em hidrólise de Nb e Ta, formação de fluoretos de metal volátil, formação de SO₃ e soluções pouco estáveis (Ibrahim; Orabi; Falila, 2020). Para Shikika *et al.* (2021) a extração de nióbio representa um desafio operacional para a produção em escala industrial, e o desenvolvimento de tecnologias para a extração do nióbio é uma ação que caminha em consonância com o que o país vê como estratégia de crescimento.

Assim, torna-se necessário integrar o desenvolvimento de pesquisas voltadas ao avanço de elaboração de novas rotas que possibilitem a extração do nióbio, que possibilitem criar alternativas para a extração de um metal que é dito como estratégico para a continua busca do desenvolvimento tecnológico.

Desta forma, propõe-se a elaboração de uma possível nova estratégia para a extração do óxido de nióbio com a utilização de matérias primas contendo óxido de boro, visando criar alternativas para a extração deste metal estratégico. Esta premissa traz a possibilidade do aumento da produção de óxido de nióbio no Brasil e consolidando-o como o País detentor do Nióbio. Além disso, a possibilidade do desenvolvimento de novas rotas pode possibilitar um barateamento, mesmo não sendo objetivo desta pesquisa,

no processo produtivo, tornando o nióbio um metal mais acessível, e por consequência, podendo ser empregado em produtos de alta tecnologia com menor custo, o que pode tornar a acessibilidade às tecnologias para populações de menor poder aquisitivo, além de potencializar o desenvolvimento econômico. Além disso, a proposta de estudo se alinha ao objetivo da ONU indústria, inovação e infraestrutura visto que a possibilidade do desenvolvimento de uma rota tecnológica para a extração do óxido de nióbio poderá apresentar uma série de vantagens econômicas e ambientais frente a outras rotas já existentes, para um metal que é aplicado em setores que envolvem o avanço tecnológico da sociedade.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Desenvolver e avaliar uma rota alternativa para a extração de nióbio, a partir do minério columbita, utilizando carbonato de sódio e ácido bórico como agentes de fusão, com foco na obtenção de Nb_2O_5 . O estudo abordará a influência da composição química, das condições de fusão e dos parâmetros de solubilização e precipitação na formação de fases solúveis, visando otimizar a recuperação seletiva do óxido de nióbio.

2.2 Objetivos específicos

- Investigar as variáveis de processo (razão ácido/base e razão sólido/líquido) que influenciam a formação de fases solúveis e a eficiência da fusão, da composição 10C70Na20B, na extração do nióbio.
- Analisar o papel do ácido bórico + carbonato de sódio na redução da viscosidade do fundido e da temperatura de fusão, correlacionando com a solubilização dos elementos de interesse.
- Identificar e caracterizar as fases formadas nas etapas de fusão e solubilização, avaliando sua influência na eficiência global do processo para diferentes composições.
- Validar uma rota inédita para a obtenção de Nb_2O_5 , utilizando ácido bórico + carbonato de sódio, como fundente alternativo, com foco na eficiência da precipitação com carbonato de guanidina, na etapa de calcinação e na redução do impacto ambiental.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Aspectos gerais

O tântalo (Ta) e o nióbio (Nb) são considerados metais estratégicos devido às suas propriedades excepcionais, como resistência à corrosão, supercondutividade, alta capacidade elétrica e biocompatibilidade. Esses metais ocorrem geralmente de forma associada em diversos minerais, com mais de 80 tipos conhecidos, os quais apresentam combinações de impurezas que dificultam seu processamento metalúrgico eficiente (Nzeh *et al.*, 2022). O interesse pela extração desses metais permanece elevado devido à sua importância na indústria moderna e, por consequência, o estudo de novos métodos de obtenção continua sendo um campo de pesquisa essencial.

Os principais minerais econômicos para a extração de nióbio e tântalo incluem a tantalita, microlita, columbita, estruverita e uodignita. A forma mais comum de ocorrência está na série columbita-tantalita (coltan) e microlita, sendo que a tantalita representa os minerais com uma relação de óxidos tântalo/nióbio de pelo menos 1:1, enquanto a columbita é predominante em nióbio, com uma razão nióbio/tântalo variando de 10:1 até 6:1. A semelhança nas propriedades químicas e físicas entre esses dois metais torna o processo de separação e purificação particularmente desafiador (Ayanda; Adekola, 2011).

Ademais, a ocorrência desses metais na crosta terrestre é bastante limitada: o tântalo é encontrado a cerca de 2 ppm, enquanto o nióbio aparece em torno de 24 ppm (Allain *et al.*, 2019; Bose; Gupta, 2002; Makanyire; Sutcliffe, 2016). As principais fontes minerais de nióbio incluem o pirocloro e a columbita, sendo que o pirocloro contém exclusivamente nióbio, enquanto a columbita, além de nióbio, também contém tântalo, o que torna a conversão econômica possível.

A grande importância do coltan, que é o maior recurso natural de tântalo, tem gerado impactos ambientais significativos, especialmente em regiões como a África Central e a República Democrática do Congo, onde os depósitos de minério são expressivos (Shikika *et al.*, 2021). O processo de extração do nióbio e tântalo envolve etapas pirometalúrgicas e hidrometalúrgicas, sendo a pirometalurgia geralmente utilizada para a conversão de nióbio a partir do pirocloro em ferronióbio, por meio de processos como a redução aluminotérmica ou carbotérmica. Já os processos hidrometalúrgicos, como a solubilização e a purificação das

soluções, são aplicados para a recuperação de ambos os metais, tântalo e nióbio, da colombo-tantalita (Nzeh *et al.*, 2022).

Contudo, a operação desses processos de solubilização apresenta desafios ambientais consideráveis, especialmente no uso de agentes como o ácido fluoreto (HF) e o ácido sulfúrico (H₂SO₄). A presença contínua de HF e H₂SO₄ nas operações de solubilização levanta sérias preocupações devido à sua toxicidade e ao impacto ambiental que esses reagentes podem causar, o que torna a produção em larga escala de nióbio e tântalo uma questão desafiadora e delicada (Zhu; Cheng, 2010).

Diversas alternativas para a solubilização desses metais têm sido estudadas, no intuito de mitigar os danos ambientais associados aos processos tradicionais. No entanto, apesar dos avanços na pesquisa, ainda não existe uma abordagem amplamente aplicada e sistemática para a extração de nióbio e tântalo, especialmente em relação à separação desses metais nas soluções de solubilização. A literatura sobre a recuperação hidrometalúrgica de nióbio e tântalo é escassa e carente de detalhes sobre a viabilidade ambiental e econômica desses métodos (Shikira *et al.*, 2020).

Embora algumas pesquisas, como as de Agulyansky (2004), Ayanda e Adekola (2011), tenham investigado diferentes processos de extração e separação, a maioria das abordagens ainda se concentra em soluções ácidas, negligenciando alternativas alcalinas ou até mesmo as operações a montante e a jusante, que são igualmente relevantes na hidrometalurgia do nióbio e tântalo. Isso implica que, apesar do crescente volume de estudos sobre a solubilização e purificação desses metais, há uma lacuna considerável na implementação de práticas mais sustentáveis e eficientes.

Portanto, embora os avanços na extração de nióbio e tântalo tenham sido substanciais, a crescente demanda por esses metais e os desafios ambientais associados à sua obtenção exigem uma reavaliação urgente dos processos atuais de lavra e refino. A busca por alternativas mais limpas e sustentáveis não é apenas uma questão de viabilidade tecnológica, mas uma necessidade premente para mitigar os impactos ambientais e garantir uma exploração responsável desses recursos tão valiosos.

3.2 Origem dos recursos minerais de Tântalo-Nióbio

Pode-se dizer que quase todos os metais são extraídos de recursos minerais e concentrados. A pureza do nióbio (e da maioria dos metais refratários) é altamente dependente

da natureza e qualidade da fonte mineral, das rotas do processo de beneficiamento e das técnicas de separação/extração do mineral Nb envolvido (Nzeh *et al.*, 2022). Dessa forma, compostos de óxido (penta-óxidos) de metais Nb e Ta (Nb_2O_5 e Ta_2O_5 respectivamente) são encontrados principalmente em minérios complexos de óxido ou hidróxido de minerais como columbita, tantalita, columbita-tantalita (coltan), pirocloro, microlita e euxenita. como seus principais minerais do minério e fontes primárias (Ayanda; Adelola, 2011; Nzeh *et al.*, 2022; Ghambi *et al.*, 2021; Shikika *et al.*, 2020). A composição de algumas fontes minerais primárias de Nb e Ta são mostradas na

Tabela 1. Na

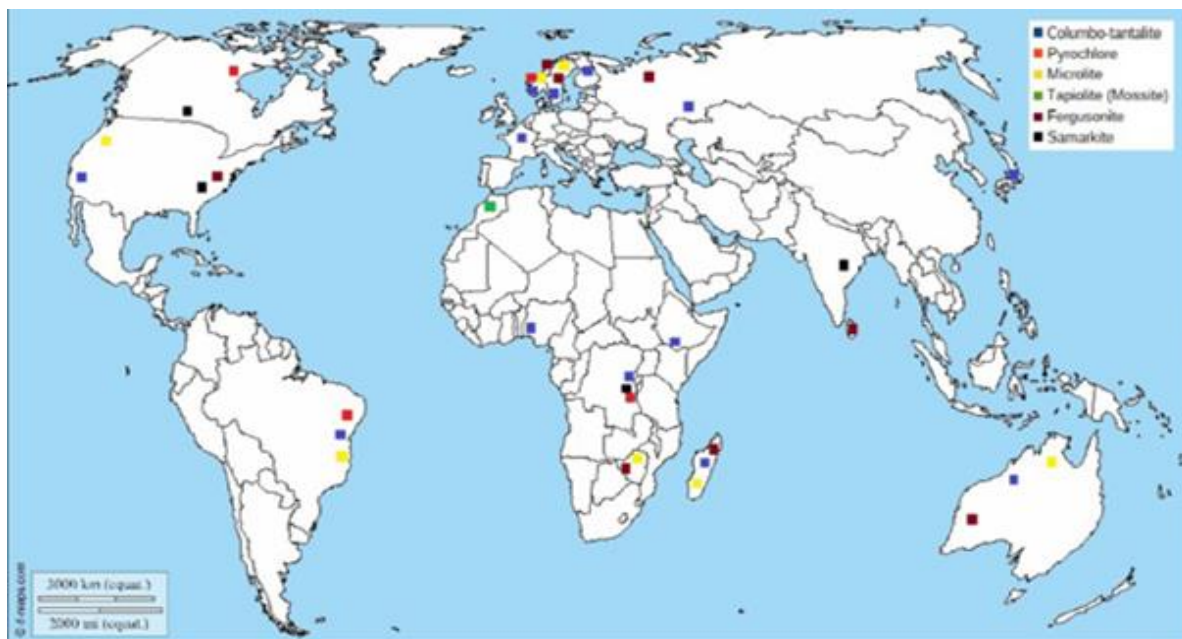
Figura 1 é apresentada a distribuição global dos depósitos de minério contendo estes minerais.

Tabela 1 - Minerais primários contendo Ta e Nb e composições.

Minério	Fórmula química geral	Sistema cristalino	Nb_2O_5 (%)	Ta_2O_5 (%)	TiO_2 (%)	Fe_2O_3 (%)	MnO (%)	SnO_2 (%)
Columbita	$(\text{Fe},\text{Mn})(\text{Nb},\text{Ta})_2\text{O}_6$	Ortorrômbico	40-75	1-40	0,5-3	10-20	2,6	2
Coltan	$(\text{Fe},\text{Mn})(\text{Nb},\text{Ta})_2\text{O}_6$	Ortorrômbico	25-60	20-50	0,5-3	10-20	2,6	2
Tantalita	$(\text{Fe},\text{Mn})(\text{Nb},\text{Ta})_2\text{O}_6$	Ortorrômbico	2-40	42-84	0,5-3	10-20	2,6	2
Pirocloro	$(\text{Na},\text{Ca})\text{Nb}_2\text{O}_6(\text{O},\text{OH},\text{F})$	Isométrico	40-65	0-2	1-6	0,2	-	-
Microlita	$(\text{Na},\text{Ca})\text{Ta}_2\text{O}_6(\text{O},\text{OH},\text{F})$	Isométrico	0-7	68-77	-	-	-	-
Euxenita	$(\text{Y},\text{Ca},\text{Ce},\text{U},\text{Th})(\text{Nb},\text{Ta},\text{Ti})_2\text{O}_6$	Ortorrômbico	4-47	0-47	-	-	-	-
Struverita	$(\text{Ti},\text{Ta},\text{Nb},\text{Fe})_2\text{O}_6$	Tetragonal	12-13	12-13	56-57	-	-	5
Loparita	$(\text{Ce},\text{Na},\text{Ca})_2(\text{Ti},\text{Nb})_2\text{O}_6$	Isométrico	5-20.	0,5-3.	-	-	-	-
Semarskita	$(\text{Fe},\text{Ca},\text{U},\text{Y},\text{Ce})_2(\text{Nb},\text{Ta})_2\text{O}_6$	Ortorrômbico	40-55	15-30	-	-	-	-
Tapiolita	$(\text{Fe},\text{Mn})(\text{Nb},\text{Ta},\text{Ti})_2\text{O}_6$	Tetragonal	8-15	40-85	-	-	-	-
Fergusonita	$(\text{REE})(\text{Ba},\text{Nb},\text{Ta})\text{O}_4$	Tetragonal	14-46	4-43	-	10-20	-	-

Fonte: Adaptado de Nete, Purcell e Nel (2009) e Sanchez-Segado *et al* (2015).

Figura 1 - Distribuição global dos depósitos economicamente importantes de Ta e Nb com os respectivos minerais principais.



Fonte: Adaptado de Shikika *et al* (2021).

A Tabela 2 descreve os principais depósitos mundiais de Ta e Nb, bem como as empresas correspondentes que os exploram.

Tabela 2– Principais depósitos mundiais de Ta e Nb.

Depósito	Mineradora	País	Tipo de minério	Reservas (Mt)	Média Percentual (%)		Processamento de minério
					Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	
Araxá	CBMM	Brasil	Carbonatito	462	2,48	-	Flutuação, redução aluminotérmica
Mina de Catalão	China Molybdenum	Brasil	Carbonatito	42	1,2	-	Flutuação, redução aluminotérmica
Mina de Nicobec	Magris Resources Inc.	Canadá	Carbonatito	630	0,42	-	Flutuação, redução aluminotérmica
Aley	Teseko Mines Ltd.Corp.	Canadá	Carbonatito	84	0,5	-	Redução Aluminotérmica
Minas de Greenbushes	Global Advanced Metais	Austrália	Pegmatito	68	0,023	0,026	Concentração de minério
Minas de Wodgina	Global Advanced Metais	Austrália	Pegmatito	28	-	0,042	Concentração de minério
Mina de Volta Grande	Grupo Metalúrgico Avançado	Brasil	Pegmatito	6	0,009	0,038	Flutuação
Monte Cattlin	Galaxy Resources Ltd.	Austrália	Pegmatito	10	-	0,015	-
Tanco	Carbot Corporation	Canadá	Pegmatito	2	-	0,22	-
Mina de Pitinga	Mineração Taboca	Brasil	Granito Alcalino	267	0,22	0,027	Redução Aluminotérmica

Mina de Kenticha	Elenilto Mining	Etiópia	Pegmatito	116	-	0,02	Concentração de Tantalita
Tabba	Pilabara	Austrália	Pegmatito	0,318	-	0,095	-
Tabba	Minerais						
Abu Dabbab	Gippsland Ltd.	Egito	Granito	32	-	0,027	Flutuação
Mina de Yichun	Ningxia Non-ferrous Metais	China	Granito Aluminoso	75	-	0,025	Concentração física

Fonte: Adaptado de Shikika *et al* (2021).

3.3 Os recursos minerais de Tântalo-Nióbio no Brasil

O nióbio desempenha um papel crucial na indústria mundial, com sua produção e consumo intimamente ligados ao desempenho do setor siderúrgico, além de impactar indiretamente os setores automobilístico, aeroespacial e petrolífero. Nesse contexto, o Brasil, detentor das maiores reservas conhecidas do metal, possui uma posição estratégica, com o potencial de influenciar a produção e os preços no mercado global. No entanto, é importante destacar que o nióbio, apesar de sua relevância, pode ser substituído por outros elementos, como titânio, vanádio e tântalo, na composição de superligas.

Entre esses substitutos, o tântalo é o que mais se assemelha ao nióbio em termos de características químicas, embora seja mais denso, raro e caro. O titânio, por sua vez, destaca-se por ser o elemento mais abundante dentre os quatro. Esse cenário cria um paradoxo: embora o nióbio seja essencial para diversas aplicações industriais, pode ser substituído por outros metais exigindo que o mercado esteja em constante adaptação, com a busca por inovações tecnológicas e novos projetos. Dessa forma, é fundamental que o Brasil, como líder na produção de nióbio, mantenha-se atento às dinâmicas globais e desenvolva estratégias para consolidar e expandir sua posição no mercado (Rodríguez *et al.*, 2020).

As empresas responsáveis pela extração, beneficiamento e comercialização do minério, em parceria com instituições de pesquisa e ensino no Brasil e no exterior, seguem em busca de novos usos e alternativas que possibilitem a redução de custos, a diminuição do consumo de combustíveis e o melhor aproveitamento dos recursos de forma ambientalmente sustentável (CBMM, 2017).

As reservas medidas de nióbio (Nb_2O_5) aprovadas pelo DNPM e contabilizadas, totalizaram 23.032,4 Ton (ROM - "run-of-mine"), conforme tabela 3.

Tabela 3 – Produção Nb bruta, beneficiada e comercializada em 2021.

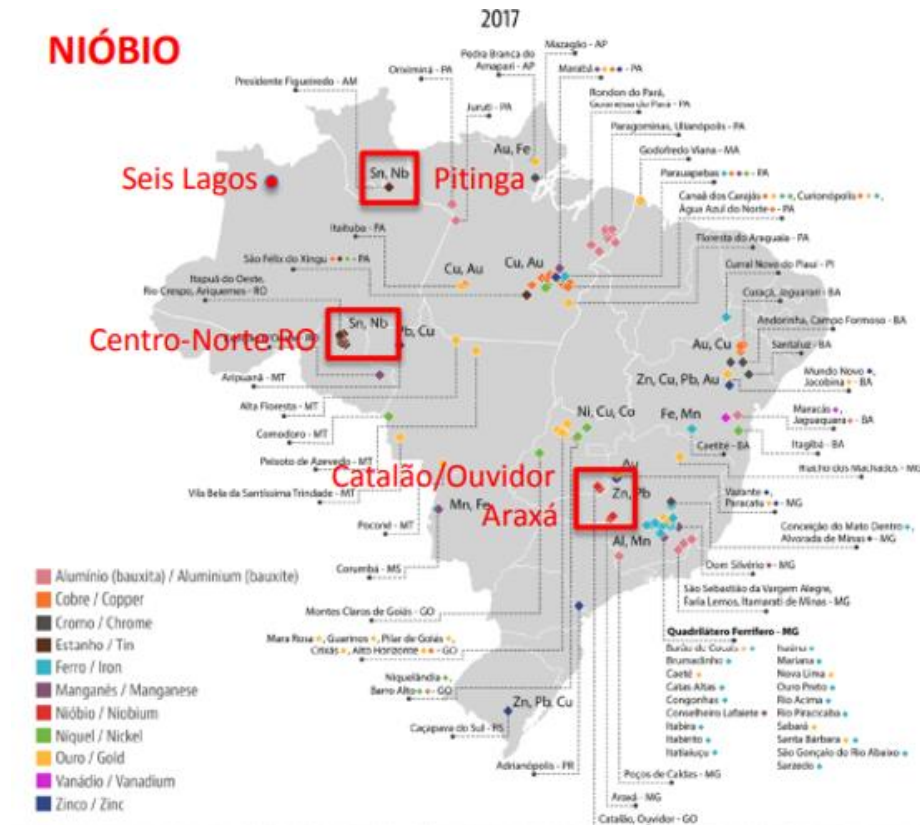
Produção Bruta	Produção Beneficiada
----------------	----------------------

Minério	ROM (t)	Produto contido (t)	Teor do produto (%)	Quantidade (t)	Produto Contido (t)	Teor (%)	Quantidade comercializada (t)
NIÓBIO	23.032,4	206.283	0,90 Nb ₂ O ₅	209.299	112.623	53,81Nb ₂ O ₅	208.250
Goiás (pirocloro)	8.669,1	49.807	0,58 Nb ₂ O ₅	26.431	13.323	50,40Nb ₂ O ₅	26.431
Minas Gerais (pirocloro)	5.500,9	139.979	2,54 Nb ₂ O ₅	172.346	95.503	55,41Nb ₂ O ₅	170.930
Amazonas (columbita- tantalita)	7.446,65	15.637	0,21 Nb ₂ O ₅	9.620	3.304	34,34Nb ₂ O ₅	9.940
Rondônia (columbita- tantalita)	1.416,6	814	0,06 Nb ₂ O ₅	830	447	53,82Nb ₂ O ₅	876
Pará (columbita- tantalita)	99.500	47	0,05 Nb ₂ O ₅	73	47	64,27Nb ₂ O ₅	73

Fonte: Adaptado de Anuário Mineral Brasileiro (2022).

O Brasil detém as maiores reservas mundiais de nióbio, seguido pelo Canadá e Austrália. As principais reservas de Nb no Brasil estão assim distribuídas conforme Figura 2. Localização das principais reservas minerais brasileiras de Al, Cu, Cr, Sn, Fe, Mn, Nb, Ni, Au, V e Zn (Cbmm, 2019).

Figura 2 – Localização das principais reservas minerais brasileiras.



Fonte: Adaptado de Cbmm (2019).

- Araxá- MG (CBMM)
 - 462 Mt de pirocloro (2,5% teor médio de Nb_2O_5);
 - 560 Mt de fosfato (11,8% de P_2O_5);
 - 800 mil toneladas de terras raras (13,5% de O_3TR_2)
- Catalão/Ouvidor – GO (NIOBRAS)
 - 35 Mt de pirocloro (1,2% teor médio de Nb_2O_5);
 - 79 Mt de terras raras (2% O_3TR_2);
 - 200 Mt de anatásio (10% de TiO_2);
 - 120 Mt de fosfatos (10% de P_2O_5);
 - 6 Mt vermiculita (14% teor).
- Pitinga – AM (Grupo Minsur)
 - 170 mil toneladas de columbita (351t de nióbio metálico), associada a cassiterita.

- Seis Lagos – AM (superdepósito de nióbio)

2,9 Bt de minério (2,81% teor de Nb_2O_5) - 81,4 Mt de Nb_2O_5 contido o que equivale 14x as atuais reservas existentes no planeta). Está presente em áreas de preservação ambiental, território indígena (exploração inviabilizada).

3.4 Metalurgia dos recursos minerais de Tântalo e Nióbio

Na literatura técnico-científica, os termos tratamento, beneficiamento e processamento de minérios são frequentemente empregados como sinônimos, conforme apontado por (Hayes, 1993). Essas operações têm como objetivo modificar características físicas dos minerais como granulometria, forma ou concentração relativa das espécies minerais presentes – sem, contudo, alterar sua identidade química ou estrutural (Hayes, 1993).

As diversas operações envolvidas no processamento mineral são aplicadas de maneira integrada e sequencial, com o intuito de maximizar a recuperação dos minerais de interesse. Dentre essas etapas, destacam-se as seguintes:

3.4.1 Pré-Tratamento do Minério

O pré-tratamento de minérios de colombo-tantalita envolve, principalmente, as etapas de cominuição (britagem e moagem) e classificação granulométrica. Essas operações visam à liberação das fases metálicas, à redução do tamanho de partícula e ao aumento da área superficial, favorecendo, assim, os processos subsequentes como a calcinação e a solubilização (Shikika *et al.*, 2020).

Na etapa de britagem, são comumente utilizados britadores de mandíbulas, impacto ou rolo, muitas vezes operando em conjunto. A moagem, por sua vez, tem papel crucial na eficiência do processo e no consumo energético, exigindo estudos cuidadosos para sua otimização. Entre os equipamentos mais usuais estão os moinhos de bolas, barras, martelo, discos e moinhos cilíndricos (Hayes, 1993).

3.4.2 Recuperação do Tântalo e Nióbio pelos métodos físicos

A concentração do minério colombo-tantalita (COLTAN) pode ser realizada por métodos físicos como separação gravimétrica e magnética, os quais possibilitam a separação das fases colombo-tantalita dos minerais acompanhantes (Shikika *et al.*, 2021). A eficiência da separação gravimétrica está diretamente relacionada ao teor de tântalo presente, uma vez que a

densidade da colombo-tantalita (entre 5,3 e 7,8 g/cm³) é o principal parâmetro de separação (Dutta *et al.*, 2021).

Entretanto, quando os teores de tântalo são baixos, a presença de minerais de densidade semelhante, como cassiterita e volframita, pode comprometer a eficácia do processo. Nesses casos, a separação magnética pode ser uma alternativa eficiente, não apenas para minerais ferrosos, mas também para colombo-tantalita (Heizmann; Liebetrau, 2017), devido às diferentes suscetibilidades magnéticas das espécies minerais.

Geralmente, o COLTAN está associado a minerais úteis como volframita, cassiterita, ilmenita e rutilo, além de minerais de ganga como magnetita, hematita, muscovita e quartzo. Dentre esses, colombo-tantalita e volframita são paramagnéticos, ao passo que cassiterita, muscovita e quartzo são diamagnéticos ou não magnéticos.

3.4.3 Flotação

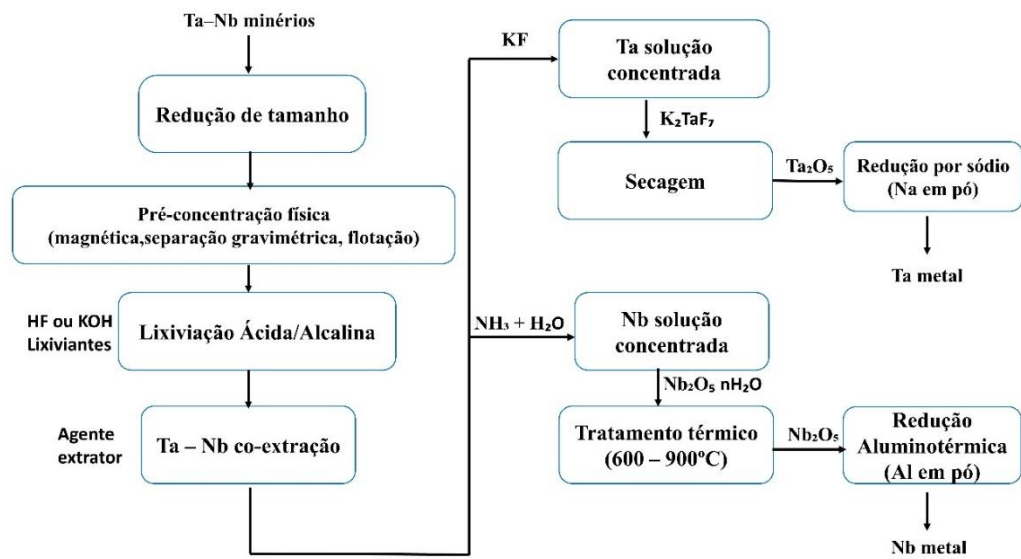
Para os minérios colombo-tantalita, este processo de recuperação do tântalo e nióbio encontra-se em estágios iniciais. Mas para o pirocloro, a flotação do Nb₂O₅ já se realiza em escala industrial (Burt, 2016). A flotação ocorre em pH ácido (2,5-3,5), usando um coletor catiônico à base de amina e ácido oxálico como dispersante (Gibson; Kelebek; Aghamirian, 2015). O pH da polpa é geralmente mantido em 3 usando dispersantes tais como ácidos fluorsilícico, oxálico e clorídrico. Durante o processo, a maioria dos minerais da ganga contidos no pirocloro são lixiviados e removidos. Os concentrados finais deste método são geralmente classificados entre 55-65% em (Gibson; Kelebek; Aghamirian, 2015).

3.4.4 Práticas de solubilização mais empregadas

Após o pré-tratamento, a matéria-prima normalmente segue para a etapa seguinte, onde é submetida a solubilização com ácidos ou alcalinos para separação Ta e Nb. Posteriormente, as soluções produzidas são direcionadas para extração com solventes e separação de complexos de Ta e Nb, seguido de sua precipitação com hidróxidos.

A Figura 3 fornece uma visão geral dos processos praticados desde o pré-tratamento com as sequências das etapas extrativas metalúrgicas como solubilização e purificação.

Figura 3 – Fluxograma com as etapas extrativas metalúrgicas, solubilização e purificação.



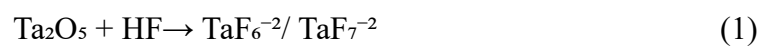
Fonte: Adaptado de Shikika *et al* (2021).

3.4.4.1 Solubilização de com ácido fluorídrico

O ácido fluorídrico altamente agressivo foi considerado o mais eficiente agente para solubilização de Ta e Nb de minérios de colombo-tantalita (Deblonde *et al.*, 2016; Nete; Purcell; Nel, 2014).

Foi relatado que um ácido fluorídrico de 40–48% poderia trazer até 90% de Ta e Nb em solução (Agulyanski, 2004). A razão por trás disso é que Nb(V) e Ta(V) são altamente solúveis em meio de flúor e prontamente formam complexos distintos dependendo do pH e da concentração do metal.

Os complexos formados, geralmente são de dois tipos, conforme as equações 1 e 2:



As equações 1 e 2 não são balanceadas (Agulyansky; Travkin, 2004; Zhu; Cheng, 2010). Os complexos TaF_6^{-2} e NbF_6^{-} são os mais desejados devido à sua estabilidade na fase orgânica. Para obter esses complexos, muitos estudos recomendam que a reação seja realizada sob altas temperaturas (80–100 °C) e com concentrações elevadas de ácido (até 20% HF) (Htwe; Lwin, 2008; Rodríguez *et al.*, 2020; Ungerer *et al.*, 2014).

As fases resultantes após a solubilização são separadas por filtração e os filtrados são submetidos à extração por solvente. Mas esse método possui várias desvantagens:

- É apropriado apenas para minérios de tântalo-nióbio de alto teor, enquanto para minérios de baixo teor (tipicamente menos de 20% Ta e 20% Nb) causa problemas práticos (Berhe *et al.*, 2018; Zhou; Zheng; Zhang, 2005). Uma vez que o ácido fluorídrico dissolve muito da ganga.
- O uso de ácido fluorídrico é acompanhado por perdas de massa de cerca de 6 a 7% devido à volatilização (Ayandra; Adekola, 2012; Berhe *et al.*, 2018; Kabangu; Crouse, 2012).
- Essas emissões de gases produzidas são prejudiciais ao meio ambiente, tóxicas para os seres humanos (Shikika *et al.*, 2021; Nzeh *et al.*, 2022). Corrosivas para equipamentos industriais (Shikika *et al.*, 2020). Além disso, o processo de solubilização com HF está levando a efluentes contendo íons fluoreto que requerem tratamento prévio antes da disposição final (Deblonde *et al.*, 2016; Kabangu; Crouse, 2012; Xiaohui *et al.*, 2009).

Deve-se notar que as fases resultantes após a solubilização são separadas por filtração e os filtrados são submetidos à extração por solvente. As soluções de solubilização resultantes podem conter entre 10 e 50 g/L Ta e 15–65 g/L Nb (Irfan *et al.*, 2018; Purcell *et al.*, 2018).

3.4.4.2 Outros tipos de lixiviações ácidas

3.4.4.2.1 Ácido Fluorídrico + Ácido Sulfúrico

Este processo é baseado em uma mistura de ácido fluorídrico dopado por outro ácido mineral forte, o ácido sulfúrico. O ácido sulfúrico diminui a pressão parcial de HF, reduz as perdas por volatilização e dessa forma reduz o consumo de ácido, o que facilita também as questões ambientais do processo (Shikika *et al.*, 2020). Os sulfatos nos lixiviados podem ser eliminados juntamente com os íons de flúor por precipitação através de agentes como a cal. A mistura de HF-H₂SO₄ também melhora a digestão de Ta/Nb sobressaindo-se ao uso do HF apenas (Zhu; Cheng, 2010). Além disso, para minerais ricos em cálcio, é preferível usar o HF-H₂SO₄ para manter o cálcio na forma de um sulfato de cálcio insolúvel. O Esquema de reação de solubilização de colombo-tantalita no meio HF-H₂SO₄ é complexo. Foi notado que o ácido sulfúrico provavelmente dissolve ferro e manganês, enquanto o ácido fluorídrico converte Ta e Nb em fluoretos solúveis (Agulyansky, 2004).

3.4.4.2 Solubilização usando difluoreto de amônio fundido

Proposta por Agulyansky (2004) e Kabangu e Crouse (2012) foi baseada na fusão de colombo-tantalita com difluoreto de amônio seguido por solubilização em água.

A principal vantagem do uso de difluoreto de amônio consiste em que o HF é totalmente excluído do processo. A quantidade de flúor necessária para a decomposição da matéria-prima pode ser calculada e ajustada o mais próximo possível do requisito estequiométrico (Kabangu; Crouse, 2012). O lixiviado resultante apresenta baixa acidez (Agulyansky, 2004; Kabangu; Crouse, 2012). Dessa forma pode-se usar a extração por solvente para recuperar o Ta e Nb dissolvido de forma coletiva ou seletiva. O difluoreto é aproximadamente 70% mais barato, muito mais seguro, mais fácil de manusear e armazenar do que o HF (Cao *et al.*, 2021). Mas, a principal desvantagem deste processo são as emissões de gases tóxicos que contêm NH₃ e HF.

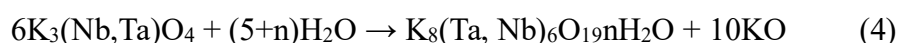
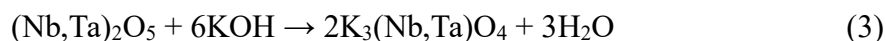
3.4.5 Solubilização alcalina

São empregados muitos compostos químicos, como a soda cáustica, hidróxido de potássio, carbonato de potássio ou suas misturas. Estes lixiviantes também podem ser usados em combinação com agentes oxidantes, como nitrato de sódio e peróxido de sódio para lixiviar Ta e Nb de seus minérios (Ayanda; Adekola, 2011). Pode ser realizada por fusão ou por direta dissolução em meio a soluções alcalinas concentradas:

No caso de fusão, o processo é combinado com a solubilização usando soluções alcalinas diluídas ou água. O primeiro estágio é projetado para lixiviar ferro, manganês, estanho, titânio e silício e produzir concentrados de columbita e tantalita que são então convertidos a Ta e Nb. No entanto, esta rota só foi testada em minérios de Ta e Nb de baixo teor (Nguyen; Lee, 2019).

- A solubilização alcalina direta de colombo-tantalita requer grande quantidade de reagentes que precisam ser evaporados e reciclados de volta ao sistema (Berhe *et al.*, 2018; Wang *et al.*, 2009). A dissolução dos óxidos de Ta e Nb em soluções alcalinas leva a formação de complexos de íons hexaniobato e hexatantalato (Nb₆O₁₉⁸⁻ e Ta₆O₁₉⁸⁻). A taxa de dissolução dos elementos dispersos em solução aumenta na seguinte ordem: Li<Na<K<Rb<Cs (Zhou; Zheng; Zhang, 2005). O mecanismo de solubilização alcalina de minerais contendo Ta e Nb revelou que quando Nb₂O₅ ou Ta₂O₅ reagem com óxido de potássio, se forma K₃NbO₄/K₃TaO₄ ou KNbO₃/KTaO₃ (Wang *et al.*, 2010). A

natureza dos produtos da reação depende da razão molar de K_2O para Nb_2O_5 ou Ta_2O_5 . Na razão molar menor ou igual a 1: 1, o produto da reação é principalmente $KNbO_3$ ($KTaO_3$); quando a razão molar é maior ou igual a 4:3, o principal produto da reação é K_3NbO_4 (K_3TaO_4). Enquanto $KNbO_3$ (ou $KTaO_3$) é insolúvel em água, K_3NbO_4 (K_3TaO_4) é hidrolisável para produzir $K_8Nb_6O_{19}^{8-}$ e $K_8Ta_6O_{19}^{8-}$ que pode ser lixiviado pela água. Essas reações ocorrem de acordo com as equações 3 e 4:



Sendo assim, a mineralogia e a qualidade dos recursos ditam a escolha da rota de solubilização e determinam a economia do processo. Embora os vários sistemas de base alcalina se mostrem eficientes para solubilização de Ta e Nb, as abordagens para separar os dois metais das impurezas que acompanham necessitam ser melhoradas (Wang *et al.*, 2009).

3.5 O processamento pirometalúrgico

A pirometalurgia corresponde ao ramo da metalurgia que emprega temperaturas elevadas — geralmente entre 500 °C e 2000 °C — para transformar ou purificar minérios metálicos. De acordo com Lee e seus colaboradores (1993), o uso de calor intenso nesse tipo de processo se justifica principalmente por três razões:

- Estabilidade relativa dos compostos: A estabilidade química dos metais e seus compostos varia significativamente com a temperatura, o que permite induzir transformações químicas e estruturais nas fases presentes;
- Aumento na cinética das reações: A elevação da temperatura intensifica a difusão e acelera as reações químicas, reduzindo o tempo necessário para que elas ocorram;
- Facilidade na separação de fases: O processamento de fases líquidas e gasosas em condições térmicas elevadas favorece reações mais rápidas e facilita a separação entre produtos e impurezas.

Apesar de sua eficácia, os processos pirometalúrgicos são frequentemente associados à geração de emissões atmosféricas. Segundo Li e seus colaboradores (2010), o controle rigoroso dessas emissões é imprescindível, especialmente pela presença de compostos particulados e gases tóxicos. Ilankoon *et al.* (2018) acrescentam que, em comparação aos processos

hidrometalúrgicos, os métodos térmicos apresentam como principal desvantagem a necessidade de sistemas complementares de tratamento de gases.

Elementos como ferro (Fe), cobre (Cu), zinco (Zn), cromo (Cr), estanho (Sn) e manganês (Mn) são comumente extraídos por rotas pirometalúrgicas, devido à sua menor reatividade química. A lógica subjacente ao processo consiste na aplicação de calor para promover a separação das fases: os metais valiosos são concentrados em uma fase (geralmente fundida), enquanto as impurezas e a ganga são segregadas em outra.

A fase gasosa, por sua vez, também pode ser explorada no processo — seja para remover impurezas voláteis indesejadas, seja para recuperar componentes de interesse. Essas transformações térmicas fundamentam as principais técnicas de fusão e refino metalúrgico.

De maneira geral, os processos pirometalúrgicos podem ser classificados nas seguintes categorias:

- **Calcinação:** refere-se à decomposição térmica de compostos, como hidróxidos e carbonatos metálicos. Exemplos incluem a conversão de CaCO_3 em CaO e CO_2 , e de FeCO_3 em Fe_2O_3 . Essa etapa pode ser realizada em diversos tipos de reatores, como fornos de eixo, rotativos ou de leito fluidizado;
- **Torrefação:** abrange reações gás-sólido, como oxidação, redução, cloração, sulfatação e piro-hidrólise. Um caso clássico é a oxidação de minérios sulfetados, frequentemente utilizada na purificação de metais não ferrosos;
- **Fusão (ou fundição):** envolve reações térmicas nas quais pelo menos uma das fases é fundida. Por exemplo, óxidos metálicos podem ser fundidos na presença de agentes redutores, como coque ou carvão vegetal, para a extração do metal livre por redução térmica;
- **Refino:** corresponde à purificação do metal obtido, visando à remoção de impurezas residuais por meio de tratamento térmico. Essa etapa pode ser realizada em diversos tipos de fornos e, em alguns casos, associada a processos eletrolíticos. Quando exclusivamente térmico, o procedimento é chamado de "refino a fogo". Metais como níquel e cobalto são tradicionalmente processados por essas técnicas.

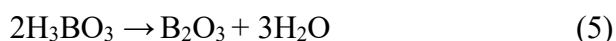
É importante observar que a maior parte das operações pirometalúrgicas demanda suprimento externo de energia para manter as condições térmicas apropriadas. Essa energia pode ser fornecida pela queima de combustíveis fósseis, por reações exotérmicas do próprio

material processado ou por fontes elétricas. Quando o calor gerado pela própria reação é suficiente para sustentar o processo sem aporte energético adicional, o sistema é denominado autógeno.

3.7 Ácido bórico

O ácido bórico (H_3BO_3) é amplamente utilizado como fonte de B_2O_3 devido à sua baixa temperatura de fusão ($325\text{ }^\circ\text{C}$), excelente fluidez acima de $500\text{ }^\circ\text{C}$ e elevada solubilidade em água, cuja variação depende da temperatura (Navarro; Medall; Others, 1994).

Durante o processo de fusão, o ácido bórico se decompõe conforme a equação 5.



Existem outras fontes de B_2O_3 , como bórax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) e colemanita ($3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CaO} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), contudo, estas requerem temperaturas mais elevadas de fusão e podem introduzir simultaneamente outros elementos, como sódio e cálcio, influenciando diretamente a estrutura e as propriedades das misturas (Navarro; Medall; Others, 1994).

O óxido de boro (B_2O_3) é reconhecido como um eficiente formador de rede vítrea, desempenhando papel estrutural crucial em vidros. Apesar de sua utilidade, sua elevada higroscopicidade e solubilidade em água limitam sua aplicação isolada. Portanto, é comum sua combinação com outros óxidos para aumentar a durabilidade da rede vítrea e a estabilidade química do material, especialmente quando exposto a ambientes úmidos ou agressivos (Navarro; Medall; Others, 1994). Em formulações industriais, o B_2O_3 é utilizado tanto como formador de rede quanto como fundente, contribuindo para a redução da viscosidade da sílica fundida, acelerando o processo de fusão (Carvalho, 2019).

O boro pode assumir diferentes estados de coordenação, alternando entre unidades triangulares (BO_3) e tetraédricas (BO_4). A presença de óxidos modificadores da rede, como Na_2O , Li_2O , CaO e BaO , influencia diretamente essa conversão. Em concentrações crescentes desses óxidos, há uma tendência à formação de BO_4 , mais estável, o que fortalece a estrutura da rede (Nascimento, 2000). Quando a proporção molar de óxidos modificadores alcança cerca de 30%, observa-se um aumento expressivo na quantidade de unidades BO_4 . Esse comportamento resulta em propriedades como maior resistência mecânica e térmica, menor dilatação térmica e maior resistência química — fenômeno conhecido como "Anomalia Bórica" (Navarro; Medall; Others, 1994).

Estudos utilizando espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) do boro, especialmente com experimentos de duplo quantum ($2Q-1Q$), demonstraram que ligações do tipo BO_4-O-BO_4 são abundantes, em várias composições, especialmente na presença de cátions modificadores com alto poder polarizante, como Li^+ e Mg^{2+} , contribuindo para a formação de redes tridimensionais mais densas e conectadas, contradizendo a antiga "regra de evitação BO_4 ", conceito estrutural clássico proposto nas décadas de 1960-1970 (Lv *et al.*, 2023). Esses achados mostram que a formação de estruturas tridimensionais mais densas e interligadas depende significativamente da composição e da natureza dos cátions modificadores

A chamada “regra de evitação do boro” foi proposta nos modelos estruturais e postulava que as ligações do tipo BO_4-O-BO_4 seriam energeticamente desfavorecidas, de modo que unidades tetraédricas de boro tenderiam a se conectar apenas a estruturas triangulares BO_3 ou a tetraedros de silício, mas não entre si. Essa hipótese se apoiava em observações espectroscópicas iniciais e na suposição de que a baixa carga nuclear e o caráter covalente do boro dificultariam a formação de redes extensas compostas por tetraedros BO_4 interligados (Moncke *et al.*, 2015; Yu; Stevansson; Éden, 2018). Contudo, nas últimas décadas, avanços em RMN de estado sólido e em técnicas de simulação computacional mostraram que a regra não é universal. Assim, a antiga regra de evitação do boro deve ser entendida mais como uma tendência observada em determinados sistemas vítreos do que como um princípio estrutural universal.

Esses avanços científicos reforçam, expandem e, em certos casos, reformulam os conceitos clássicos estabelecidos por Vogel (1994), que apresentava uma abordagem mais qualitativa sobre a estrutura dos vidros. A integração entre as técnicas experimentais RMN, computacionais (MD) e teóricas, tem possibilitado o design racional de vidros com propriedades ajustadas para aplicações específicas, especialmente no contexto de vidros borossilicatados utilizados em ambientes extremos, optoeletrônica e processos nucleares (Bertani *et al.*, 2022; Sundararaman *et al.*, 2020).

3.8 Carbonato de Sódio

O carbonato de sódio (Na_2CO_3), também conhecido como barrilha, é um sal alcalino amplamente utilizado na indústria química e de materiais. Apresenta-se como um sólido branco, solúvel em água, com propriedades alcalinizantes. É classificado como uma base fraca e atua como um fundente em diversos processos térmicos. Devido à sua versatilidade, o carbonato de

sódio desempenha papéis fundamentais tanto na formulação de vidros quanto em processos hidrometalúrgicos de extração e purificação de metais.

O carbonato de sódio, cujo ponto de fusão é de 851°C conhecido como matéria-prima que introduz o óxido de sódio denominado óxido modificador da rede, pois ocupa os interstícios da mesma, enfraquecendo as ligações (diminuindo, portanto, a energia necessária para rompê-las), desta forma atuando como fundente

O Na_2CO_3 é utilizado principalmente como fundente, seu ponto de fusão é de 851°C. Sua função é reduzir a temperatura de fusão da sílica (SiO_2), facilitando o processo de fusão e promovendo a formação de uma fase líquida a temperaturas mais baixas. Ao ser aquecido, o carbonato de sódio se decompõe liberando CO_2 e formando óxido de sódio (Na_2O), que se incorpora à rede vítrea. O Na_2O atua como um modificador de rede, quebrando ligações Si–O–Si e formando unidades não ligadas (NBOs – *non-bridging oxygens*), o que reduz a viscosidade e melhora a trabalhabilidade do vidro (Vogel, 1994). Em composições borossilicatadas, sua interação com o B_2O_3 também contribui para estabilizar a rede vítrea, ajustando propriedades como resistência química e coeficiente de expansão térmica (Rawson, 1980).

Já na hidrometalurgia, o carbonato de sódio é amplamente empregado como agente alcalinizante em processos de fusão alcalina, solubilização e precipitação seletiva. Em sistemas de fusão, por exemplo, ele reage com minérios contendo óxidos ou silicatos de nióbio, tântalo, vanádio, entre outros, formando sais solúveis como metaniobato ou metavanadato de sódio. Essa reação ocorre geralmente entre 800°C e 1000°C, permitindo a conversão de fases metálicas refratárias em compostos solúveis em água, os quais podem posteriormente ser separados por filtração e purificação (Liu *et al.*, 2022; Ma *et al.*, 2024).

Além disso, em etapas de solubilização alcalina, o Na_2CO_3 pode ser usado para manter o pH básico da solução, favorecendo a solubilização de determinados metais sob forma de complexos de carbonato ou hidroxicarbonato. Esse mecanismo é particularmente útil na extração de urânio, vanádio, molibdênio e terras raras, onde a seletividade da solubilização pode ser ajustada pelo controle da alcalinidade e da presença de complexantes (Liu *et al.*, 2022; Ma *et al.*, 2024).

Por fim, o uso de carbonato de sódio também está associado à precipitação de metais, pois ele fornece íons carbonato e hidroxila que reagem com cátions metálicos, resultando na formação de sais pouco solúveis, como carbonatos ou hidróxidos metálicos. Isso o torna uma

opção viável e menos agressiva ambientalmente em relação a outras bases fortes, como o hidróxido de sódio (NaOH), especialmente quando se busca um controle mais moderado do pH ou menor agressividade ao sistema.

3.9 Carbonato de guanidina

O carbonato de guanidina $[(\text{NH}_2)_2\text{CNH}\cdot\text{H}_2\text{CO}_3]$ é um sal orgânico branco, altamente solúvel em água, obtido geralmente pela reação entre guanidina e ácido carbônico. Essa substância apresenta caráter básico forte devido à presença de grupos amino, sendo frequentemente utilizada como agente precipitante ou complexante em processos químicos e metalúrgicos. Seu interesse crescente em processos hidrometalúrgicos, especialmente na recuperação seletiva de metais como nióbio, tântalo e terras raras, se deve à sua capacidade de formar complexos pouco solúveis com certos íons metálicos em soluções aquosas ácidas ou neutras (Melo *et al.*, 2014).

Nos processos de solubilização e precipitação seletiva, o carbonato de guanidina atua promovendo a formação de precipitados com metais específicos, como Nb^{5+} e Ta^{5+} , de acordo com a Equação genérica 6 formando de hidróxidos ou sais mistos, reduzindo sua solubilidade e facilitando sua separação do meio líquido (Pope, 1983). Isso se mostra vantajoso em sistemas onde o uso de bases inorgânicas tradicionais (como NaOH ou NH_4OH) pode gerar precipitados menos seletivos ou co-precipitações indesejadas (Kumar *et al.*, 2020). O uso de guanidinas, nesse contexto, favorece a seletividade da precipitação e melhora a pureza dos produtos finais, contribuindo para uma rota mais eficiente de purificação.



Além disso, por apresentar estabilidade em soluções aquosas e baixa toxicidade comparada a outros agentes precipitantes orgânicos, o carbonato de guanidina é uma alternativa promissora para rotas mais sustentáveis na recuperação de metais estratégicos. Em estudos recentes, sua aplicação mostrou eficiência na separação de nióbio e tântalo provenientes de soluções lixiviadas de columbita-tantalita, promovendo a precipitação seletiva do nióbio sob condições controladas de pH e temperatura (Zhu; Cheng, 2011).

O controle do pH e da temperatura é fundamental para otimizar a eficiência do processo, pois o carbonato de guanidina também atua como tampão, estabilizando o meio reacional. Assim, além de favorecer a precipitação, contribui para evitar variações bruscas de pH que

comprometeriam a seletividade do sistema. Em linhas gerais, sua aplicação visa não apenas a recuperação de metais de interesse, mas também a purificação de soluções residuais, ampliando seu potencial para a economia circular e o reaproveitamento de resíduos industriais contendo metais de alto valor agregado (Weberg *et al.*, 2022).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

A Tabela 4 apresenta as etapas e as atividades que foram desenvolvidas neste trabalho.

Tabela 4 - Etapas e atividades realizadas no desenvolvimento experimental.

Etapas	Atividades
4.1) Obtenção das matérias-primas	-Columbita, Carbonato de Sódio, Ácido Bórico, Albita -Formulações preliminares: Foram realizadas 6 formulações objetivando material solúvel em água, com o óxido de nióbio disperso;
4.2) Testes Preliminares de Fusão.	-Caracterização: física (granulometria); química (Fluorescência de Raios-X (FRX)); além da Difração de Raios-X (DRX); -Aplicação das regras básicas para formulação de materiais vítreos com base na relação de seus óxidos ácidos (formadores de rede vítrea) e básicos (modificadores de rede vítrea);
4.3) Rota de Extração do Óxido de Nióbio	Fig 13 - Fluxograma das etapas a serem realizadas para obtenção do óxido de nióbio.
4.3.1) Escolha da formulação com melhor resultado em termos de solubilidade em água	-Planejamento Experimental de misturas com o melhor resultado das formulações preliminares empregando o software estatística 14 versão <i>Trial</i> . Optou-se pelo modelo estatístico com 3 fatores e 4 centróides; -Diagrama de fases binário ((Na ₂ O - B ₂ O ₃); -Análises DSC
4.3.2) Fusão Alcalina	- A temperatura adotada nesta etapa foi corrigida a partir das análises térmicas de DSC. A fusão foi realizada a 900°C. O tempo de patamar foi de 60 min.
4.3.3) Separação Magnética	-Utilizou-se o método de determinação de materiais magnéticos em matérias primas com imã de 7000 Gauss.
4.3.4) Solubilização em água	- Foi efetuada nas formulações que apresentaram maior potencial de extração de nióbio no material não magnético. - Para isso, foi elaborada uma programação experimental 2 ³ +2, com três variáveis e dois pontos centrais.

- Para as composições passantes no filtro(filtrado) foi adicionado carbonato de guanidina para precipitar o Nb₂O₅.

- O percentual de guanidina adicionado nas composições foi mantido de forma proporcional a literatura:

(15g/L → 20g de guanidina)

- Foi realizada a caracterização por ICP-OES das amostras passantes no filtro e retidas, bem como DRX das mesmas.

4.3.5) Calcinação dos melhores resultados.

- Caracterização: Química (Fluorescência de Raios-X (FRX)); além da Difração de Raios-X (DRX).

- Obtenção do óxido de nióbio e/ou tântalo.

Fonte: Do autor (2025).

4.1 Obtenção das matérias-primas

4.1.1 Columbita

A columbita empregada neste estudo foi obtida por meio de fornecimento direto de uma empresa localizada na região de Criciúma. Para garantir a precisão das análises e a adequada compreensão das propriedades do minério, foram realizadas diversas etapas de caracterização, descritas a seguir.

4.1.1.1 Análise de tamanho de partícula

A granulometria da columbita foi determinada por difração a laser utilizando o equipamento CILAS 1064 Líquido. A análise foi realizada em meio aquoso (água como meio líquido) na modalidade via úmida, abrangendo uma faixa granulométrica de 0,04 a 500 µm. Não foi utilizado nenhum agente dispersante para evitar alterações no tamanho das partículas.

4.1.1.2 Análise Química e Mineralógica

As análises químicas e mineralógicas foram conduzidas no Centro Regional para o Desenvolvimento Tecnológico e Inovação (CRTI) da Universidade Federal de Goiás (UFG), em Goiânia, Brasil. As técnicas empregadas foram:

- Fluorescência de Raios X (FRX): A análise dos principais óxidos presentes no minério foi realizada com o espectrômetro (*Rigaku ZSX Primus IV*), equipado com tubo de ródio (Rh). Os elementos analisados incluíram SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, MnO, P₂O₅, Nb₂O₅, SnO₂, Ta₂O₅, ZrO₂ e ThO₂. A calibração do equipamento foi feita com curvas geradas a partir de padrões naturais certificados, compostos por rochas e minerais. Os resultados foram apresentados em porcentagem (%) de massa, base úmida.
- Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado (*ICP-MS*): Para a determinação de elementos-traço, como Se, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Sr, Y, Mo, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, W e U, utilizou-se o equipamento Perkin Elmer NexION 350D. As condições operacionais incluíram uma potência de plasma de 1500 W, fluxo de argônio de 15 L/min e fluxo de gás nebulizador de 1,2 mL/min. A calibração seguiu o padrão de rochas e minerais naturais certificados. Os resultados foram expressos em partes por milhão (ppm), também em base úmida.

4.1.1.3 Difração de Raios X (DRX)

A análise mineralógica qualitativa do minério de columbita foi realizada por difração de raios X (Rigaku Miniflex 300), com radiação Cu K α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). As condições foram: 30 kV de voltagem, 8 mA de corrente, varredura angular de 10° a 80° em 2 θ , com passo de 0,02° e tempo de passo de 5 segundos. Essa técnica permitiu a identificação dos principais minerais presentes no minério.

4.1.1.4 Análise Térmica (DSC)

A caracterização térmica da columbita foi realizada por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) (Netzsch). O experimento foi conduzido na faixa de temperatura entre 35°C e 1000°C, com uma taxa de aquecimento constante de 10°C/min. A análise ocorreu sob atmosfera inerte, com fluxo contínuo de nitrogênio a 50 mL/min, visando evitar reações de oxidação durante o aquecimento.

4.1.2 Caracterização do Carbonato de sódio, Ácido bórico, Albita

O Carbonato de sódio, Ácido bórico, Albita, também foram fornecidos por empresas da região de Criciúma, com as especificações apresentadas na Tabela 5, tabela 6 e **Error! Reference source not found.** respectivamente.

Tabela 5 - Análise química do Carbonato de Sódio.

Análise	Especificação	Lote: BSC0122-004
		Quantidade %
Aspecto	Sólido fino branco	Conforme
Pureza (%)	Mín. 99,00	99,70
Cloretos (%)	Máx. 0,2	0,2
Ferro como Fe ₂ O ₃ (%)	Máx. 0,005	0,003
Insolúveis (%)	Máx. 0,04	0,02
Sulfatos (%)	Máx. 0,05	0,01
Densidade aparente (g/cm ³)	950 – 1150	Conforme

Fonte: Adaptado de Ômega e Cristal (2025).

Tabela 6 - Análise química do Ácido Bórico.

Ácido bórico		
Óxido bórico	(B ₂ O ₃)	56,3%
Boro	(B)	17,5%
Cloretos	(Cl)	18 ppm
Sulfatos	(SO ₄)	331 ppm
Ferro	(Fe)	3 ppm

Fonte: Adaptado de Ômega e Cristal (2025).

4.2 Testes preliminares de fusão

4.2.1 Determinação das composições com melhores resultados de solubilidade em água

Foram formuladas 6 composições contendo columbita, óxido de boro, carbonato de sódio e albita, conforme a Tabela . Adotou-se a seguinte nomenclatura: C indica a columbita, Na representa o óxido de sódio, B é o óxido de boro e a letra A indica a albita. Os números subscritos indicam o teor, em massa, de cada componente da formulação. Por exemplo, a formulação 25C25Na50B indica que a mistura contém 25% de columbita, 25% carbonato de sódio e 50% de ácido bórico.

A partir das formulações, foi realizado, um balanceamento estequiométrico das composições, com intuito de encontrar entre as mesmas, uma composição solúvel em água, para realizar as fusões (tabela 8). Utilizou-se nesta análise, duas regras (Navarro; Medall; Others, 1994):

- A relação entre óxidos ácidos (formadores de rede) e óxidos básicos (modificadores de rede) deve estar compreendido entre $1:1$ a $1:3n$ (óxidos ácidos) / n (óxidos básicos) = x , onde $1 < x < 3$;
- O grupo de óxidos básicos não deverá ser formado exclusivamente por óxidos alcalinos, já que neste caso, a composição formada se solubiliza facilmente em água.

Tabela 7 - Formulações adotadas nos testes preliminares.

Matérias primas	Formulações					
	25C25Na50B	30C0Na70B	10C20Na70B	10C10Na70B10A	10C40Na50B	10C70Na20B
Ácido Bórico	50	70	70	70	50	20
Carbonato de Sódio (#75µm)	25	-	20	10	40	70
Albita (#75µm)	-	-	-	10	-	-
Columbita (425 ≤ θ ≤ 300µm)	25	30	10	10	10	10
n óxido ácido/n óxido básicos=x	1,76	24,5	2,79	2,79	1,03	0,25
Em que: $1 < x < 3$; se for < 1 = Solubiliza; se for > 3 = Aumenta Temperatura Fusão						

4.2.2 Determinação da temperatura x tempo de patamar de fusão

Nesta etapa, partindo-se da formulação pré-determinada da etapa 4.2.1 foram feitos testes de fusão em um forno tipo poço a fim de verificar quais seriam as melhores condições (temperatura x tempo) de fusão.

Foi inserido pela tampa na parte de cima do forno, um termopar tipo k (pode ser visto na figura 14), com faixa de operação de -200°C à 1250°C , com uma margem de erro de escala de aproximadamente 0,75% do valor medido, com sonda tipo junção de transição moldada para alta temperatura (Ômega). Desta forma foi aferido a temperatura real dentro do forno (cadinho). O termopar foi posicionado a uma distância de 7 cm acima do total da amostra no cadinho para fusão, no centro do cadinho, sem encostar nas laterais do mesmo.

Na primeira fusão foi adotada a temperatura de 860°C , partindo da temperatura de 30°C até 860°C , com uma taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. O primeiro tempo de patamar estudado foi de 30 min. Neste momento, as observações visuais a fim de verificar o tempo de escoamento do material fundido, foram adotadas. Se a fusão não apresentasse taxa de escoamento suficiente para ser vazada do forno, um aumento de 30 min no patamar de temperatura era adotado. O equipamento utilizado para a medida da taxa de escoamento, foram leituras visuais do escoamento com a determinação do tempo em segundos utilizando o cronômetro (Herweg 8910). Após os testes, o forno basculante era vertido e o líquido era vazado em um recipiente contendo água à temperatura ambiente, sob agitação a ar comprimido (0,5 bar de pressão), visando obter um resfriamento brusco com o menor respingo possível. O processo de fusão ocorreu em forno elétrico tipo poço (Jung LF0421310007), que pode ser visto na Figura 04.

Figura 4 - Forno poço basculante utilizado para a etapa de fusões.



Fonte: Autor (2025).

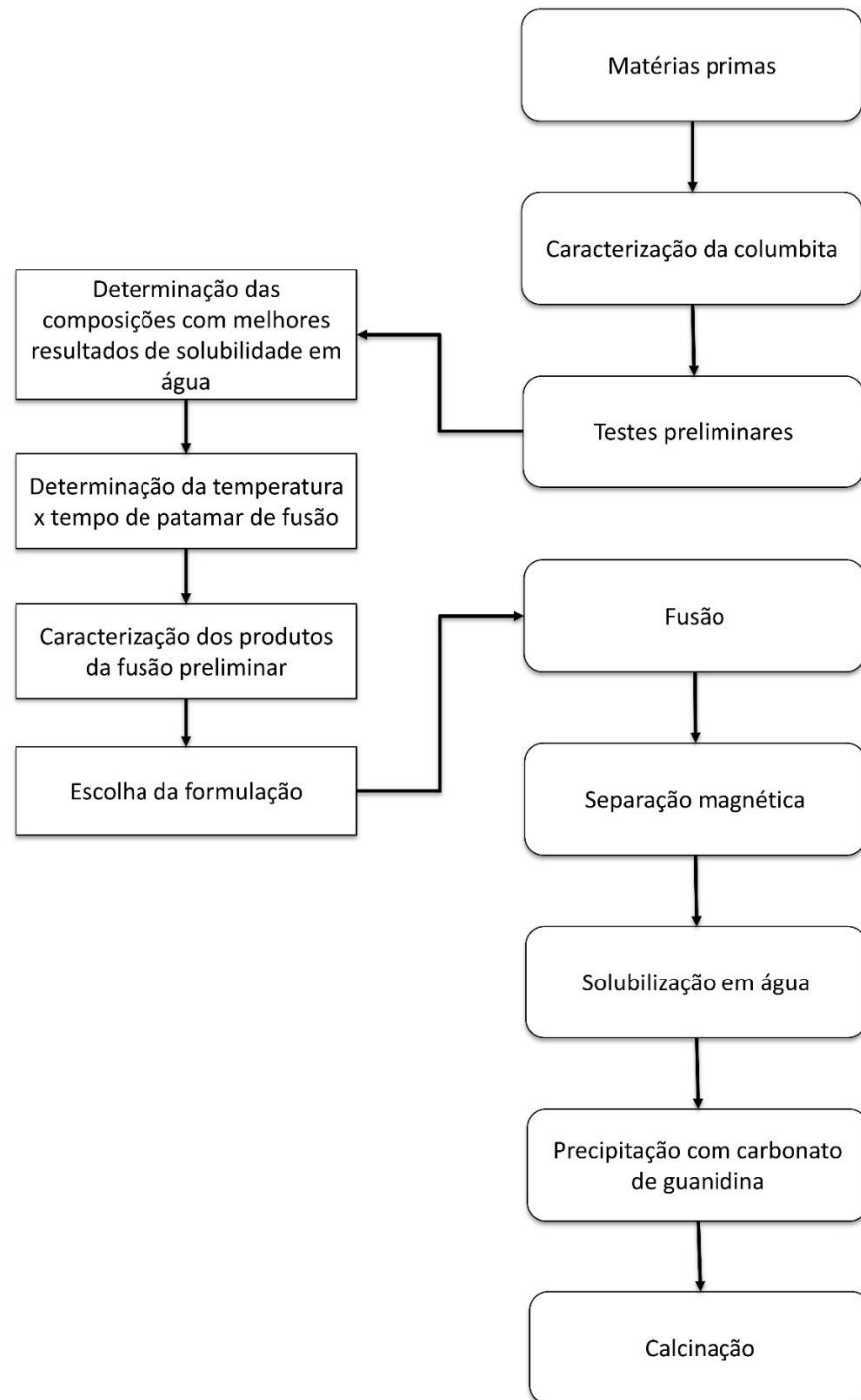
4.2.3 Caracterização dos produtos da fusão preliminar

Após o processo de resfriamento brusco, em água, todo o material obtido foi colocado sob agitação em 300 rpm por 30min em agitador de laboratório (CT054) com hélice de inox 304, visando solubilizar as fases contendo o nióbio. Após, foi realizada filtragem a vácuo de todo o conteúdo visando separar a fase sólida (não solúvel) e a fase líquida (solúvel em água). Utilizou-se filtragem à vácuo e filtros (Nalgon, referência 3552), diâmetro 11cm e teor de cinza de 0,00007g. O material retido no filtro foi seco em uma estufa a 150°C por 24h, sendo em seguida desagregado com auxílio de um almofariz e pistilo até que todo o material passasse na peneira de malha de 75 μ m. Já o material passante pelo filtro foi seco em chapa aquecedora a 150°C. Após, o sólido obtido foi cominuído manualmente em um almofariz e pistilo até que todas as partículas passassem na peneira de malha de 75 μ m. Após a secagem, os materiais retidos e passantes foram analisados por análise química via ICP-OES, difração de raios x nas mesmas condições adotadas no item 4.1.

4.3 Rota de extração do óxido de nióbio

A figura 05 demonstra a rota elaborada para a extração do óxido de nióbio da columbita.

Figura 5 – Fluxograma das etapas a serem realizadas para obtenção dos óxidos de nióbio.



Fonte: Autor (2025).

4.3.1 Formulações

Para entender como diferentes composições interagem e maximizar o conhecimento com o menor número de experimentos possível, foi utilizado o planejamento experimental de misturas, de maneira que se possa investigar como uma resposta específica é afetada por

diferentes proporções dos componentes em estudo. Desta forma, o objetivo foi encontrar as proporções de óxido de boro e óxido de sódio para extrair o máximo de óxido de nióbio da columbita por meio da rota proposta.

A partir do diagrama de fases binário ($\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3$) apresentado na Figura , foram determinados dois pontos (a e b) como limitantes das composições que foram estudadas. O ponto “a” foi definido a partir dos testes preliminares, sendo este a relação entre óxido de sódio e óxido de boro da formulação 10C70Na20B. Lembrando que esta relação foi obtida levando-se em conta o seguinte:

O ácido bórico funde à 325°C , mas é fluido a partir de 500°C , fundamental para molhamento das partículas nos mecanismos de sinterização do pó, sendo que participa com 56% de B_2O_3 , o restante forma água, liberado na reação, conforme equação 6:

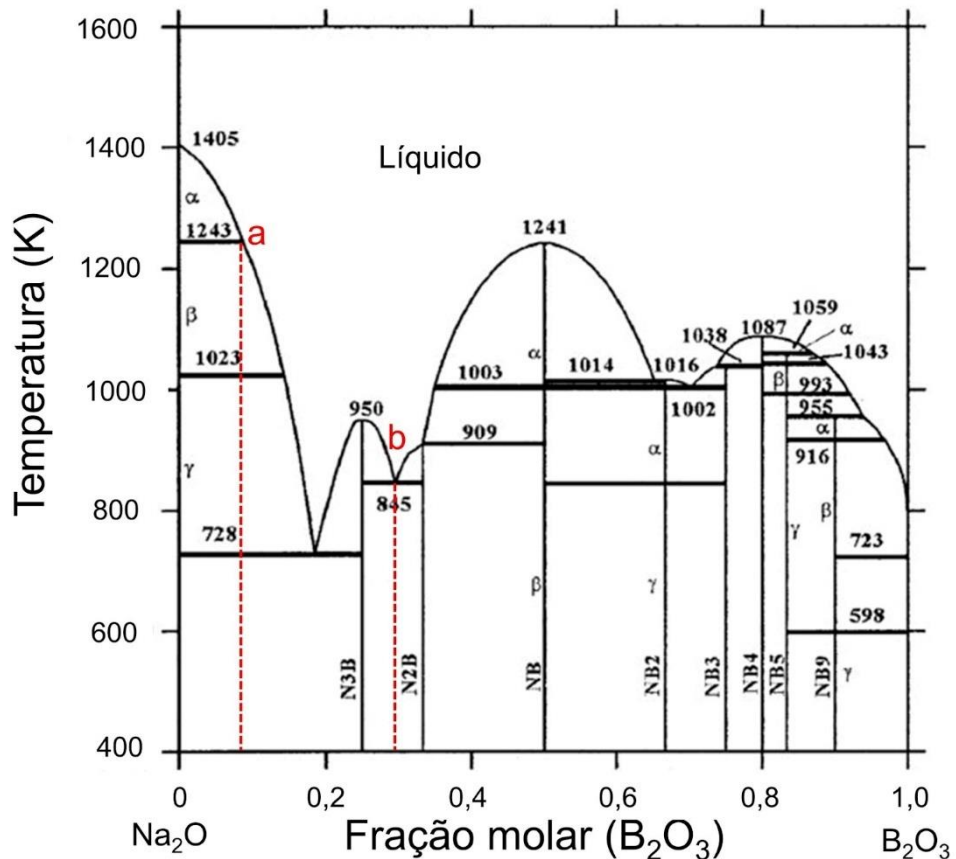


O carbonato de sódio funde à 851°C , participando com 58% de Na_2O o restante forma CO_2 liberado na reação, conforme equação 7:



Chama-se a atenção que o teor de óxido de sódio e óxido de boro do diagrama da Figura é apresentado em fração molar. Já o ponto “b” foi escolhido por apresentar um ponto eutético, próximo a temperatura que buscávamos, 900°C justificado pela tentativa de obter um processo com menor ponto de fusão, o que é interessante do ponto de vista industrial.

Figura 06 - Diagrama $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ com identificação das composições. Ponto a) Limite mínimo de B_2O_3 nas formulações; Ponto b) limite máximo de B_2O_3 nas formulações.



Fonte: Adaptado de Wang, Yu e Liu (2003).

A quantidade de columbita nas formulações foi estipulada entre 10% a 20%, em peso. As formulações da tabela 10 foram definidas com auxílio do software estatístico (*Statistica* 14 versão *Trial*), visando determinar a influência do óxido de boro e óxido de sódio na extração do óxido de nióbio do minério columbita. Optou-se pelo modelo estatístico com 3 fatores e 4 centróides.

As formulações foram encaminhadas para análise de DSC visando determinar a temperatura de fusão das formulações, visto que, com alteração da composição química altera a temperatura de fusão. Os testes foram realizados em uma termobalança (Netzsch, 449F3, Júpiter), entre 35°C à 1200°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min e atmosfera de ar sintético de 50 mL/min.

4.3.2 Fusão

A etapa de fusão foi realizada a fim de extrair o óxido de nióbio por meio da fusão das formulações contendo o Na_2O e B_2O_3 . Investigou-se também a influência desses óxidos sobre a solubilização alcalina.

Esta etapa foi realizada com o mesmo forno descrito na seção 4.2.2. A temperatura adotada nesta etapa foi corrigida a partir das análises térmicas de DSC. A fusão foi realizada a 900°C visto que foi a menor temperatura que permitia a fusão de todas as misturas. O tempo de patamar foi de 60 min determinado nos testes de fusão preliminar.

Após a fusão alcalina, o líquido foi vertido em um recipiente contendo 0,6 L de água a fim de promover um resfriamento rápido.

Se o resfriamento fosse realizado lentamente, a viscosidade do fundido (das formulações), aumentaria drasticamente dificultando a mobilidade dos constituintes e com isto, o material não escorreria, permanecendo preso (solidificado) no cadinho de fusão do forno.

4.3.3 Separação Magnética

Após o resfriamento em água, o produto obtido (ainda no meio líquido) foi encaminhado para a etapa de separação magnética. Esta etapa visa separar as fases magnéticas formada durante a solubilização alcalina. O aparato para a separação magnética pode ser visto na Figura 07 - Método de determinação (quantificação) de materiais magnéticos em matérias primas.

Figura 07 - Método de determinação (quantificação) de materiais magnéticos em matérias primas.



Fonte: Autor (2025).

Inicialmente o volume do material vindo da solubilização alcalina foi corrigido para 3L de água. Em seguida, iniciou-se o processo de agitação com uma rotação de 1500 rpm por 2 min com o objetivo de manter o material em suspensão. Após, a velocidade de agitação foi diminuída para entre 1290 a 1300 rpm, por um período de 10 min. Esta diminuição na velocidade de agitação foi feita para que não haja decantação da amostra e nem o arraste do material já aderido ao imã. Em seguida, um imã de 7000 Gauss foi introduzido no líquido, sob agitação constante. A cada 5 minutos o imã era retirado e o material magnético era removido, visando melhorar o processo de separação magnética. O processo era finalizado quando não se observava materiais magnéticos aderidos ao imã.

A separação magnética da columbita foi realizada com uma massa de minério de 300g. Os demais parâmetros foram idênticos ao descrito anteriormente.

O percentual de materiais magnéticos foi calculado por meio da equação 9:

$$\%M = (Pf/Pi) \times 100 \quad (9)$$

Em que:

$\%M$ = magnético (%)

Pf = Massa material magnético (retido do imã)

Pi = Massa da amostra inicial

Os produtos magnéticos e não magnéticos foram secos com auxílio de uma chapa aquecedora a 150°C. Em seguida, estes foram caracterizados por ICP-OES, (Agilent, 710), para determinar os teores de nióbio e tântalo. Para isso, 0,5 g da amostra foi digerida, em um forno microondas, utilizando 4 mL de ácido nítrico (PA) e 2 mL de ácido fluorídrico (PA). Após a digestão foi acrescentado 6 mL de ácido bórico saturado, e realizada a filtragem com filtro faixa branca. Por fim, a amostra foi avolumada para 100 mL e encaminhada para a análise química.

Também foi realizada a caracterização por meio de difração de raios X, utilizando o equipamento Rigaku (miniflex 300) com radiação de cobre Kalfa, ($\lambda=1,5418$ angstrom), potência de 30 kV e 8 mA. As análises foram realizadas entre 10 a 80°, com passo de 0,02° e tempo de passo 5 segundos.

4.3.4 Solubilização em água

A solubilização em água foi efetuada para as formulações que apresentaram maior potencial de extração de nióbio, ou seja, que após a análise química tenham apresentado maior teor de nióbio no material não magnético.

Para esta etapa foi realizada a cominuição manualmente do material não-magnético seco para obter uma granulometria passante na malha de $75\mu\text{m}$ (Shikika *et al.*, 2020).

Foram estudados nesta etapa as variáveis temperatura, tempo e razão sólido/líquido sobre o processo de solubilização em água do nióbio. Para isso, foi elaborada uma programação experimental 2^3+2 , com três variáveis e dois pontos centrais. A faixa de temperatura adotada na programação experimental foi de 30 a 80°C . Já o tempo variou entre 1 e 3 horas. Por fim, a razão sólido/líquido foi entre 1/10 a 1/50 g/mL (Anes, 2023; Oliveira, 2022). A

Tabela 7 mostra a relação das variáveis para cada teste decorrente da programação experimental. Na análise estatística adotou-se significância de 95%.

Adotou-se a seguinte nomenclatura: T indica a temperatura, Te representa o tempo e a R indica a relação sólido/líquido. Os números subscritos indicam os valores de cada parâmetro. Por exemplo, o teste T30Te1R1:10 indica que a temperatura foi de 30°C , com tempo de 1 hora e razão sólido/líquido de 1:10 (g/mL).

Tabela 7 - Programação experimental 2^3+2 elaborada para investigar o processo de solubilização em água do nióbio dos produtos obtidos na solubilização alcalina.

Testes	Temperatura ($^\circ\text{C}$)	Tempo (horas)	Razão S/L (g/mL)
T30Te1R1:10	30	1	1: 10
T30Te3R1:10	30	3	1: 10
T80Te1R1:10	80	1	1: 10
T80Te3R1:10	80	3	1: 10
T30Te1R1:50	30	1	1: 50
T30Te3R1:50	30	3	1: 50
T80Te1R1:50	80	1	1: 50

T80Te3R1:50	80	3	1: 50
T55Te2R1:30	55	2	1: 30
T55Te2R1:30	55	2	1: 30

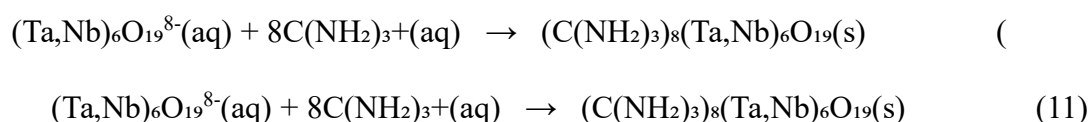
Fonte: Autor (2025).

Após o fim de cada teste foi realizada a filtragem a vácuo, com o uso de um filtro de papel faixa azul, filtragem lenta, marca Nalgon, diâmetro 11cm, porosidade 2 μ m. Os materiais passantes e retidos foram secos em chapa aquecedora a 150°C, e encaminhados para caracterizados por ICP-OES (modelo 710 da Agilent), para determinar os teores de nióbio e tântalo em cada produto. Para a leitura no ICP-OES das amostras sólidas, retidas no filtro, foi pesado 0,5 g da amostra sólida acrescentado 20mL de ácido nítrico 65%, aquecido em chapa aquecedora entre 100°C a 130°C por 30min. Em seguida foi acrescentado 10mL de ácido clorídrico 37% e levado à chapa aquecedora por 2h. Após, foi resfriado à temperatura ambiente, o material foi avolumado para 100mL, sendo após filtrado à vácuo com papel filtro faixa branca, grade EXPDRQNM, CAT N° 99-292-125 qualitativo, anel duplo, circular, 12,5cm marca J.Prolab.

Também foi realizada a caracterização por meio de difração de raios X, utilizando o equipamento Rigaku (miniflex 300) com radiação de cobre K α , ($\lambda=1,5418$ Å), potência de 30 kV e 8 mA. As análises foram realizadas entre 10 a 80°, com passo de 0,02° e tempo de passo 5 segundos.

4.3.5 Calcinação

Após o processo de solubilização em água, o licor de solubilização foi processado para recuperar nióbio (Nb) e tântalo (Ta). A recuperação desses metais foi realizada através da precipitação usando o sal de carbonato de guanidina, conforme a Equação 10.



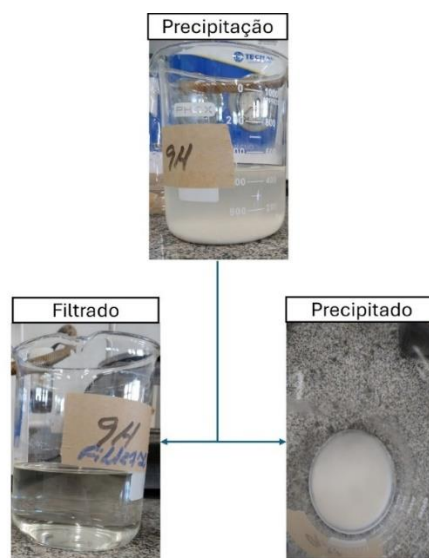
Nesta etapa, as precipitações foram realizadas nas amostras 20C69,5Na10,5B e 20C68Na12B, que apresentaram os maiores teores de nióbio nas análises químicas conforme tabela 15. Com base em estudos de Habinshuti *et al.* (2020), a precipitação ocorreu utilizando

para cada formulação, a seguinte relação: 15,0g de amostra, diluídas em 1L de água, sob agitação de 900rpm por 30min. Como agente de precipitação 20,0 g de sal de carbonato de guanidina para esta relação para cada formulação, mantendo a mesma agitação e tempo.

O precipitado foi separado da fração líquida por filtração a vácuo, filtro faixa azul, filtragem lenta N° 3552, diâmetro de poro de 2 microns, papel filtro diâmetro 11,0cm, marca Nalgon e seco em estufa a 100°C. Esse precipitado de Nb-Ta-guanidina, após ser seco, foi analisado usando técnicas como ICP-OES e DRX. O processo de calcinação seguiu a metodologia proposta por Nandiyanto *et al.* (2020). O material retido no filtro foi calcinado em forno elétrico tipo forno de queima rápida (Fortelab MC 1200/450) até 900 °C durante 60 min, com taxa de aquecimento de 15 °C/min. Após o processo de calcinação foi realizada a caracterização por meio de análise química por ICP-OES, DRX e MEV a fim de determinar as fases e pureza dos óxidos obtidos.

A precipitação com sal de guanidina e sua respectiva filtragem é apresentada na figura 14.

Figura 6 - Produtos obtidos na etapa de precipitação com sal de guanidina.



Fonte: Autor (2025).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização do minério

A

Tabela 8 mostra que o minério columbita, usado neste estudo, apresenta 56,80% de Nióbio, 13,07% de Tântalo e 16,67% de Ferro. Outros elementos tais como, Silício, Titânio, Alumínio, Manganês, Fósforo, Estanho, Zircônio e Tório também foram identificados. De acordo com Mackay e Simandl (2015), a composição química da columbita é variada e depende do local de extração. Os autores mencionam que o teor de óxido de nióbio da columbita varia entre 46,8 a 81,2%, enquanto o teor de óxido de tântalo varia entre 5,3-31,2%.

Tabela 8 - Análise Química do Minério Columbita.

Óxidos	(%)
SiO ₂	2,84
TiO ₂	2,06
Al ₂ O ₃	2,97
Fe ₂ O ₃	16,67
MnO	2,59
P ₂ O ₅	0,23
Nb ₂ O ₅ **	56,80
SnO ₂ **	1,63
Ta ₂ O ₅ **	13,07
ZrO ₂ **	0,36
ThO ₂ **	0,07
Total	99,29

Fonte: Autor (2025).

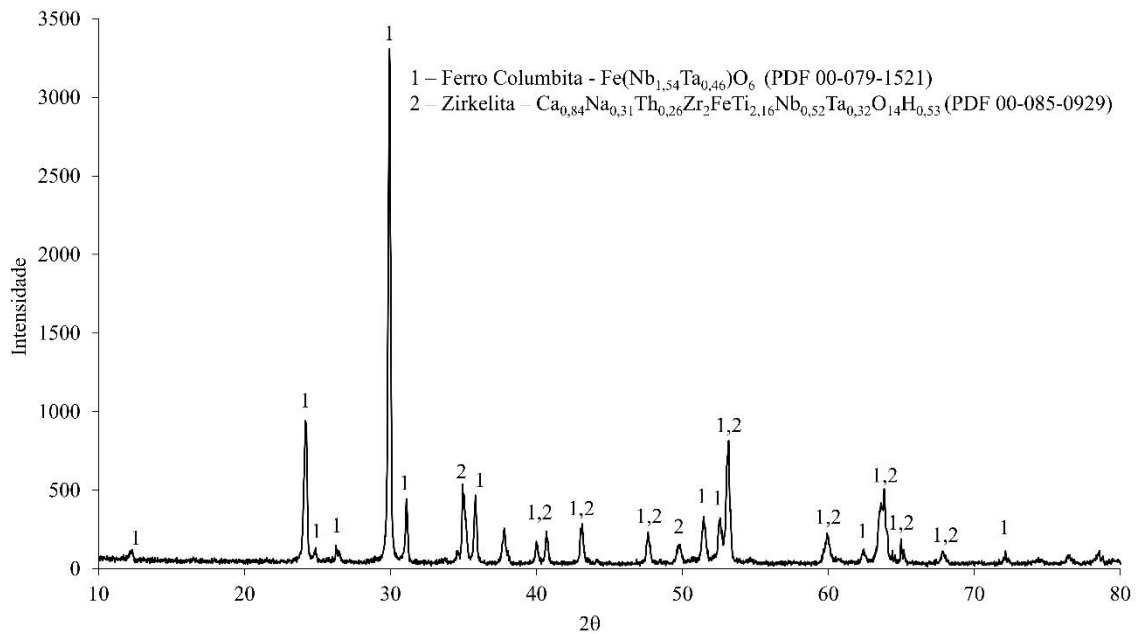
**Análise realizada por espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado.

A (Lumpkin; Aughterson, 2021).

Figura 7 mostra a difração de raio x do minério columbita que foi utilizada neste trabalho. Esta amostra foi cedida por uma empresa da região apresentando um tamanho de partícula abaixo de 125 μm , conforme encontrado em outros trabalhos como Tanvar *et al.* (2023) e Shikika *et al.* 2021. As fases identificadas na difração de raios X do minério columbita

apresentam semelhanças com compostos já estudados na literatura científica, assim, foi possível observar a presença das fases Ferro Columbita – $\text{Fe}(\text{Nb}_{1,54}\text{Ta}_{0,46})\text{O}_6$. Esta fase pertence ao grupo dos óxidos do tipo columbita, caracterizados por uma estrutura cristalina ortorrômbica. A substituição parcial de Nb por Ta é comum e pode influenciar propriedades como a condutividade elétrica e a estabilidade térmica (Lumpkin; Augherson, 2021) e Zirkelita – $\text{Ca}_{0,84}\text{Na}_{0,31}\text{Th}_{0,26}\text{Zr}_2\text{FeTi}_{2,16}\text{Nb}_{0,52}\text{Ta}_{0,32}\text{O}_{14}\text{H}_{0,53}$ (Lumpkin; Augherson, 2021).

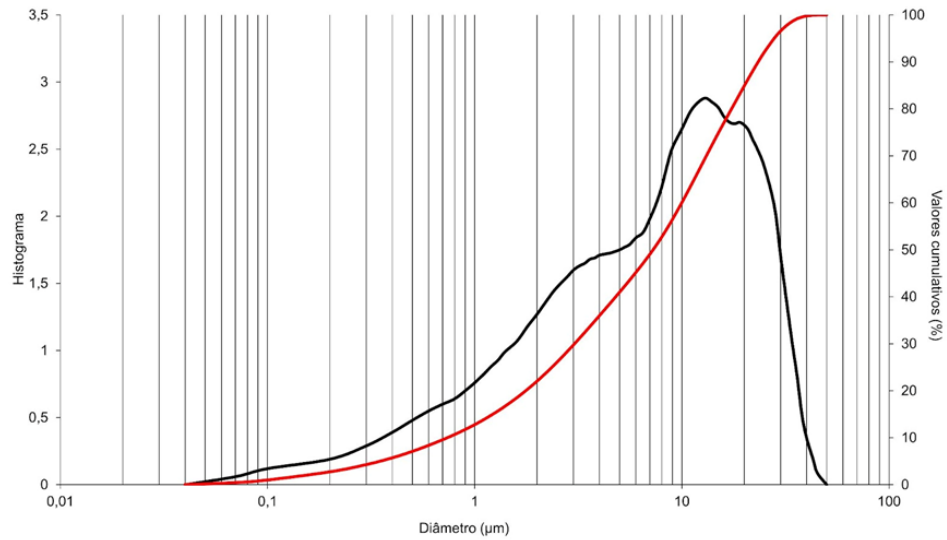
Figura 7 - Difração de raio X do minério Columbita.



Fonte: Autor (2025).

A distribuição granulométrica Figura 8, mostrou que o minério columbita está entre 0,04 à 71 μm , com D10 de 1,13 μm , D50 de 12,28 μm , D90 de 37,67 μm .

Figura 8 – Distribuição granulométrica do minério columbita.



Fonte: Autor (2025).

A Resultados similares foram relatados por Gutiérrez-Morales e seus colaboradores (2012), que verificaram estabilidade estrutural dos minerais do grupo columbita até temperaturas superiores a 800 °C. De modo complementar, Zhang *et al.* (2020) identificaram, por meio de DSC/TG, fenômenos relacionados à oxidação superficial e decomposição de impurezas, ressaltando a utilidade da técnica para monitoramento de reações térmicas em condições de processamento. Pan, Nie e Zhou. (2022) destacaram ainda a relevância da análise térmica como ferramenta preditiva no beneficiamento, pois permite determinar condições ideais de aquecimento para remoção de fases secundárias, contribuindo para a otimização de rotas de lixiviação e purificação.

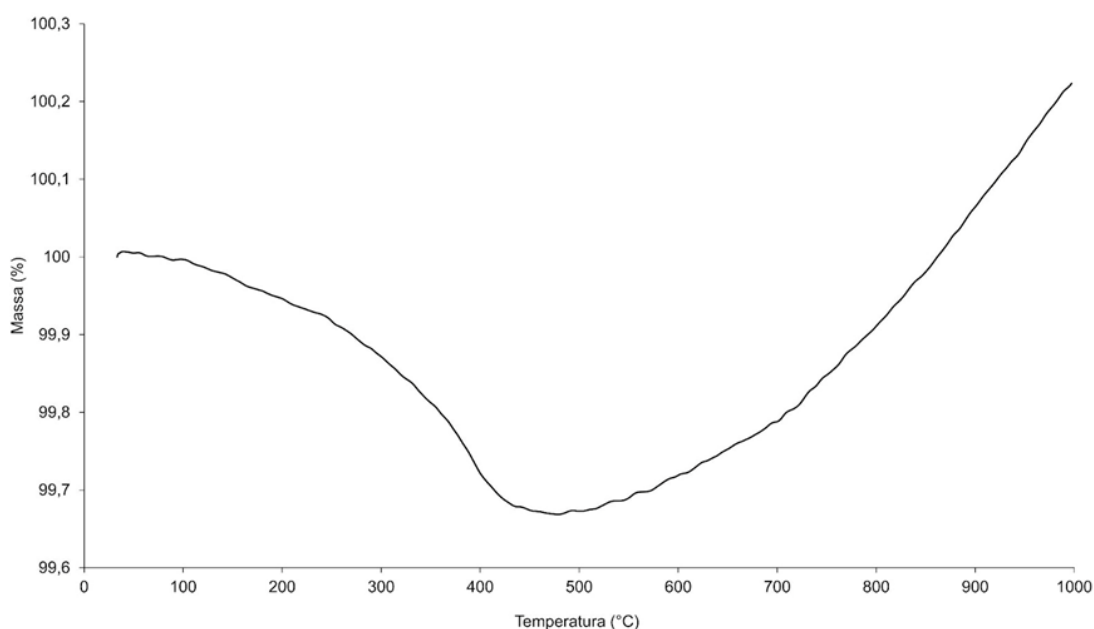
Do ponto de vista prático, a estabilidade observada indica que a columbita pode ser submetida a tratamentos térmicos em altas temperaturas sem risco de decomposição estrutural, sendo a pequena perda inicial de massa relacionada apenas à eliminação de impurezas voláteis. Assim, a aplicação de DSC/TG se mostra estratégica não apenas para caracterização mineralógica, mas também para o desenvolvimento de rotas industriais voltadas à síntese e purificação de óxidos de nióbio (Nb_2O_5) e tântalo (Ta_2O_5) (Gutiérrez-Morales, 2012)

Figura 9 - Análise térmica do minério Columbita. mostra que não houve perda de massa durante o ciclo térmico. Se observamos a curva DSC na figura 17, nota-se uma perda de massa muito pequena de (0,67% aproximadamente à 500°C), ligada a perda de água adsorvida no minério (Ngamjarujana *et al.*, 2006). Esse comportamento confirma a elevada estabilidade térmica do mineral, característica determinante para sua utilização em processos metalúrgicos e de beneficiamento. (Hayes, 1993).

Resultados similares foram relatados por Gutiérrez-Morales e seus colaboradores (2012), que verificaram estabilidade estrutural dos minerais do grupo columbita até temperaturas superiores a 800 °C. De modo complementar, Zhang *et al.* (2020) identificaram, por meio de DSC/TG, fenômenos relacionados à oxidação superficial e decomposição de impurezas, ressaltando a utilidade da técnica para monitoramento de reações térmicas em condições de processamento. Pan, Nie e Zhou. (2022) destacaram ainda a relevância da análise térmica como ferramenta preditiva no beneficiamento, pois permite determinar condições ideais de aquecimento para remoção de fases secundárias, contribuindo para a otimização de rotas de lixiviação e purificação.

Do ponto de vista prático, a estabilidade observada indica que a columbita pode ser submetida a tratamentos térmicos em altas temperaturas sem risco de decomposição estrutural, sendo a pequena perda inicial de massa relacionada apenas à eliminação de impurezas voláteis. Assim, a aplicação de DSC/TG se mostra estratégica não apenas para caracterização mineralógica, mas também para o desenvolvimento de rotas industriais voltadas à síntese e purificação de óxidos de nióbio (Nb_2O_5) e tântalo (Ta_2O_5) (Gutiérrez-Morales, 2012)

Figura 9 - Análise térmica do minério Columbita.



Fonte: Autor (2025).

5.2 Resultados dos testes preliminares

Observou-se que a formulação 30C0Na70B, teoricamente, apresenta a relação entre número de óxidos ácidos/ número de óxidos básicos com o maior valor (24,5), dentre as composições estudadas nos testes preliminares, como pode ser observado na Tabela 8, o que indica que esta composição distancia-se do que se buscava, composição solúvel em água (Navarro; Medall; Others, 1994). Outro fator, a viscosidade do fundido, especialmente quando o óxido de boro (B_2O_3) é o fundente majoritário, pode ser influenciada por vários elementos ou óxidos, como: SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , elevando sua viscosidade do fundido, prevista no balanceamento da sua formulação, o que prejudicaria a mobilidade dos constituintes, prejudicando sua difusão como também, conseqüentemente, aumentando a viscosidade no escorrimento da composição durante o vazamento na etapa de resfriamento brusco em água (Navarro; Medall; Others, 1994). A columbita

Tabela 8, deste estudo, apresenta estes óxidos que são conhecidos por aumentarem a viscosidade do fundido (SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2).

Assim, a composição 10C70Na20B foi escolhida para iniciar as etapas de fusão experimental, sua relação entre número de óxidos ácidos/ número de óxidos básicos com o menor valor (0,25), como pode ser observado na tabela 8. Isto indica que esta composição seria a melhor para atingir os objetivos de uma composição solúvel em água (Navarro; Medall; Others, 1994).

A Figura 10 mostra imagens do processo das etapas de fusão preliminares, visando determinar o tempo de patamar. Na primeira fusão, foi escolhida a temperatura de $860^\circ C$ com 30 min de patamar, com base no diagrama de fases da Figura 06 e literaturas pesquisadas (Nico; *et al.*, 2016).

Conforme pode ser observado nas imagens da Figura 10, o tempo de patamar foi insuficiente para a completa fusão (Figura 10b). O material aderido no cadinho, nas paredes e fundo do cadinho, Figura 10b, foi totalmente removido Figura 19b₁, o que corrobora com os valores obtidos na tabela 8 após deixar o cadinho imerso em água por 24h, Figura 10c, removendo toda a composição 10C70Na20B.

Dessa maneira, programou-se uma nova fusão, alterando-se somente o patamar de fusão de 30min para 60min e foi obtido, conforme DRX das figuras 19 e 20 a extração do óxido de nióbio, tanto da composição retida no filtro (insolúvel), como da passante (solúvel) foram obtidas, mostrando que o processo com carbonato de sódio mais ácido bórico empregados na fusão, pode ser utilizado para a extração.

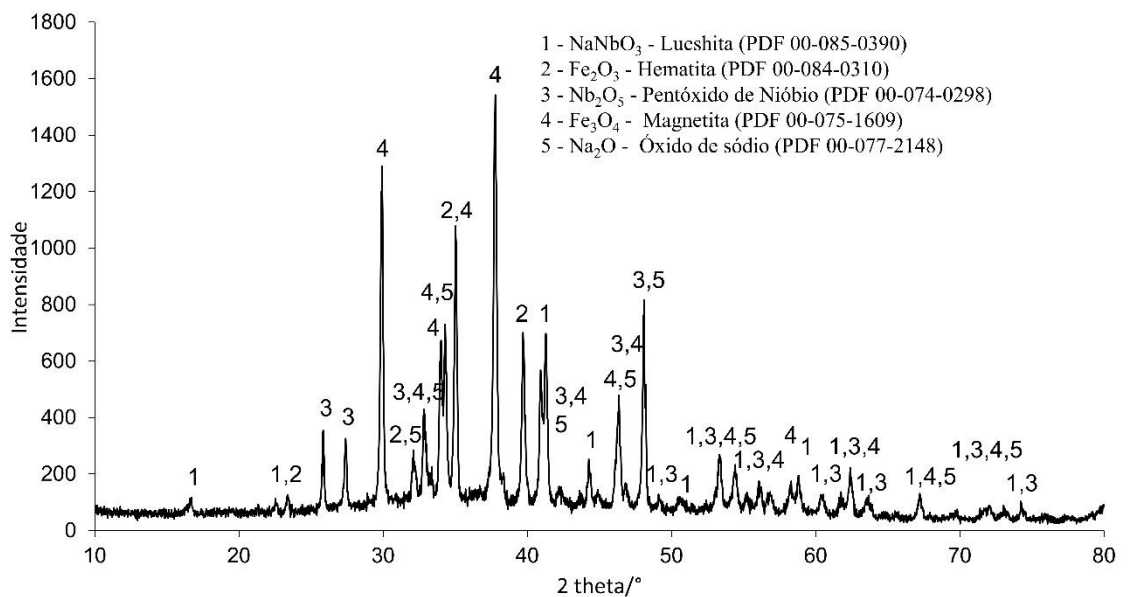
Figura 10 – Fusões Preliminares. a) material vertido na água após a fusão; b) cadinho com material retido da fusão; b₁) material removido do cadinho por meio da solubilização em água após 24 horas; c) resultado da remoção do material retido do cadinho após a solubilização em água.



Fonte Autor (2025).

O produto da fusão (fase sólida e líquida) foi filtrado e encaminhado para análise de difração de raios X. A Figura 11 mostra que o principal pico da amostra retida no filtro é a magnetita, sendo esta possível de ser removida via separação magnética. Observou-se também a formação da Lueshita (NaNbO_3), e pentóxido de Nióbio (Nb_2O_5), sendo estas fases insolúveis em água.

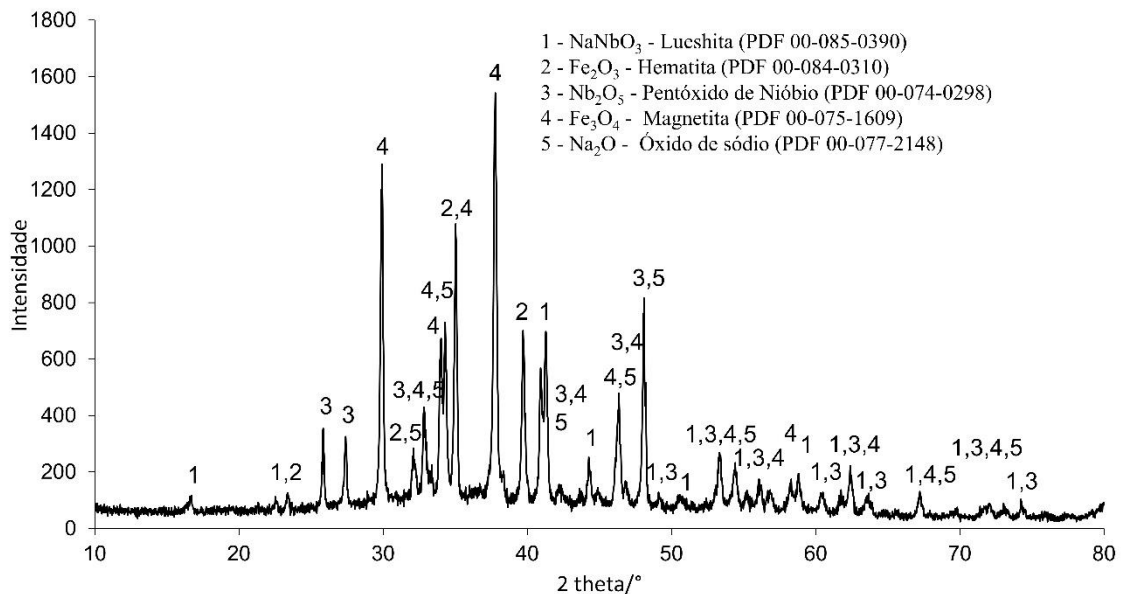
Figura 11 – DRX da composição retida pelo filtro.



Fonte: Autor (2025).

A Figura 12 mostra a difração de raio X que foi obtida do produto passante pelo filtro. Observa-se a formação de fases solúveis em água de Niobatos (NaNb_3O_8 , NaNbO_2 , Na_3NbO_8), indicando a possibilidade de extrair o nióbio do minério columbita.

Figura 12 – DRX da composição passante pelo filtro.



Fonte: Autor (2025).

5.3 Rota de extração do óxido de nióbio

5.3.1 Caracterização das misturas

No primeiro momento foram feitas caracterizações por DSC (

Figura 13) das formulações determinadas pelo software 14 versão *Trial*.

Conforme as literaturas pesquisadas Tanvar *et al.*, 2023 para temperaturas de 900°C , ou mais altas, resulta a formação de complexos de nióbios e tântalo solúveis em água. Observa-se pelas caracterizações dos DSC da

Figura 13, que todas as composições iniciaram as fusões em temperaturas abaixo dos 900°C . Dessa forma, foram realizadas as fusões das oito composições com patamar de 60 min e temperatura de 900°C , buscando a formação dos complexos de nióbio e tântalo solúveis em água. Observa-se também, que com exceção das composições "b" e "d" que possuem pico exotérmico a temperatura inferior a 900°C , todas as demais composições têm reações exotérmicas acima da temperatura de 900°C . Dessa forma, como o resfriamento das

composições fundidas em água sob agitação, com ar comprimido, o que amenizou a liberação de calor em contato com o líquido, ajudou a diminuir as perdas de material pelo respingo.

Para os gráficos da Figura 22, foram analisadas as curvas térmicas diferencial (DTA) e termogravimétricas (TG) para as oito composições formuladas. Todas composições foram secas anteriormente em estufa à 105°C, até estabilização da massa.

Nas curvas termogravimétricas (TG), observou-se dois principais eventos de perda de massa:

Ponto 1: relacionado à perda de água absorvida e adsorvida, geralmente observada abaixo de 150 °C (Ngamjarrojana *et al.*, 2006).

Ponto 2: associado à decomposição térmica do carbonato de sódio (Na₂CO₃) e à desidratação do ácido bórico (H₃BO₃).

A reação térmica do carbonato de sódio pode ser representada por:



(Emmerich; Steudel, 2016).

Para o ácido bórico, ocorre a transformação em óxido de boro com liberação de água:



(Ramos Filho, 2016).

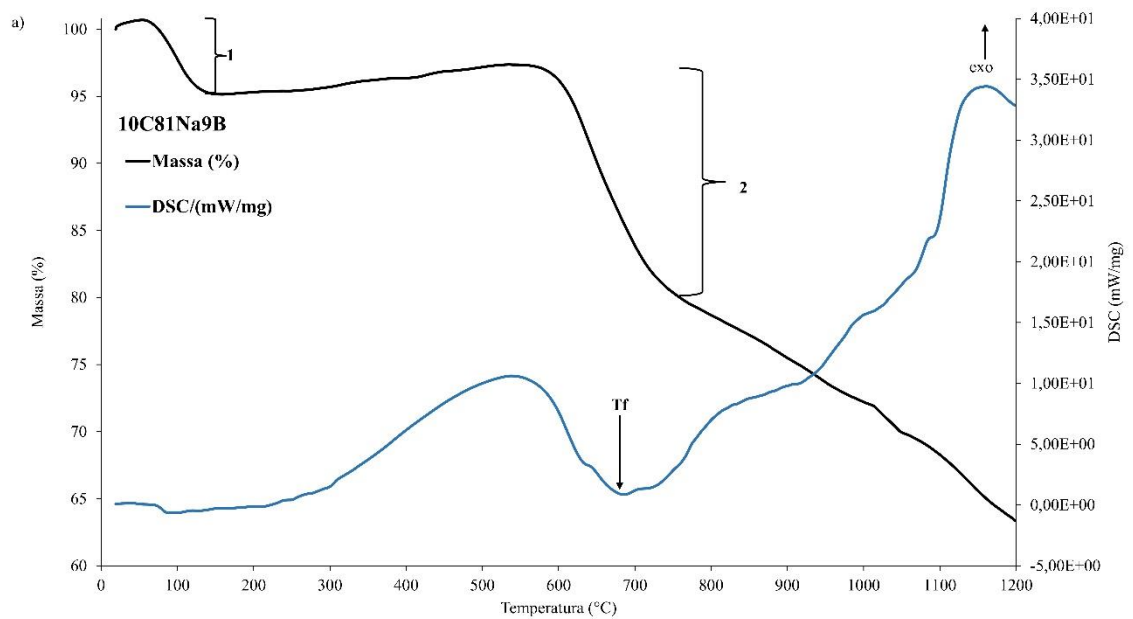
Nas curvas calorimétricas (DSC), destacam-se: eventos endotérmicos iniciais relacionados às perdas de massa citadas (pontos 1 e 2).

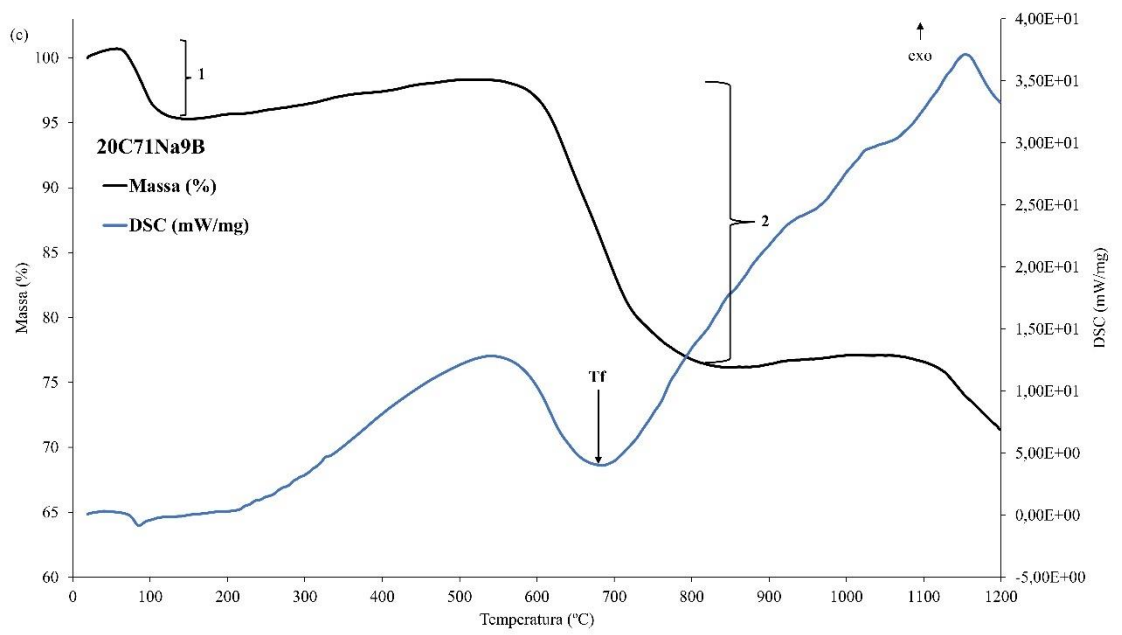
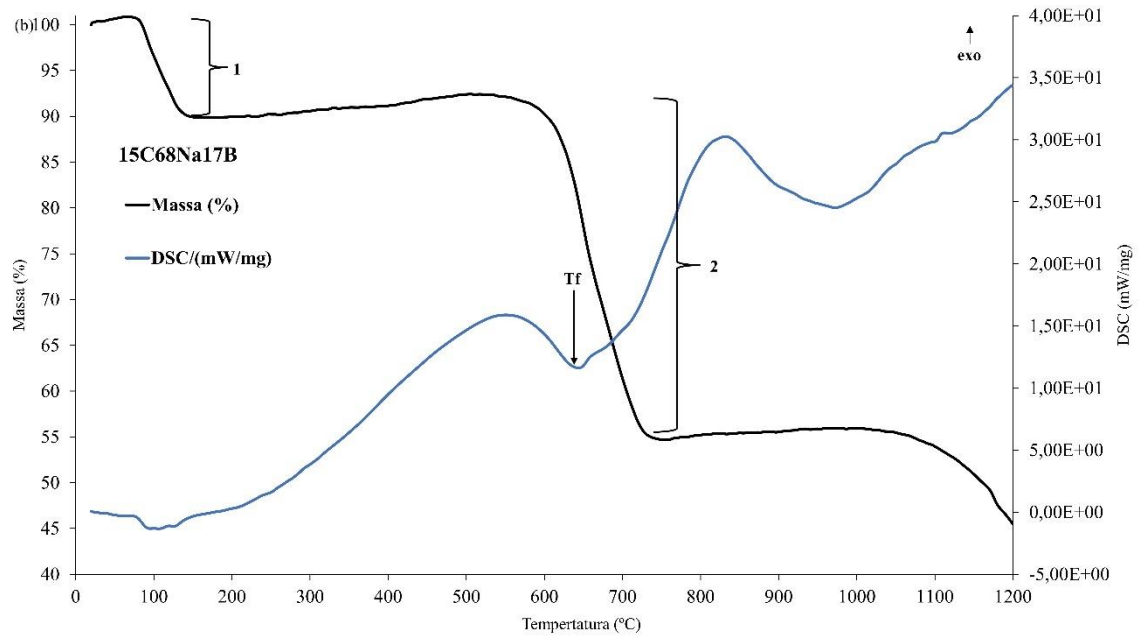
Eventos exotérmicos registrados em temperaturas elevadas (entre 700 °C e 1100 °C, dependendo da composição) indicam mudanças de fase sólida. Tais reações são típicas de sistemas contendo óxidos metálicos complexos, como os baseados em nióbio, sendo compatíveis com as observações de transições estruturais descritas por (Vittayakorn *et al.* 2004) e Nico, Monteiro e Graça (2016). Esses picos podem indicar formação de fases intermediárias, cristalização ou transformações polimórficas, embora não haja uma interpretação única devido à complexidade do sistema.

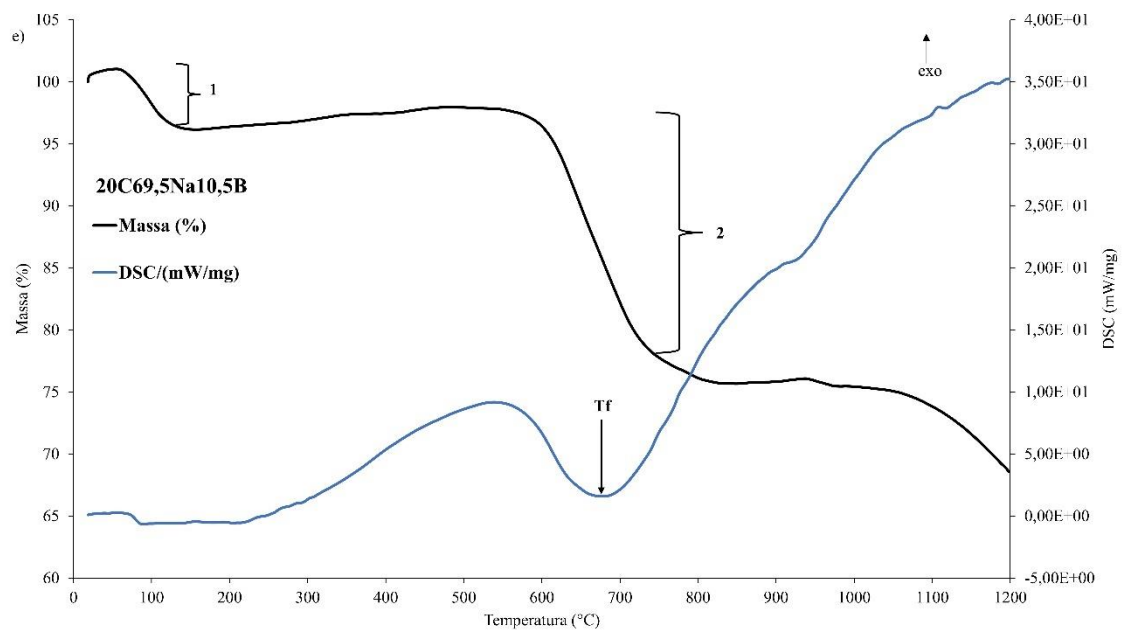
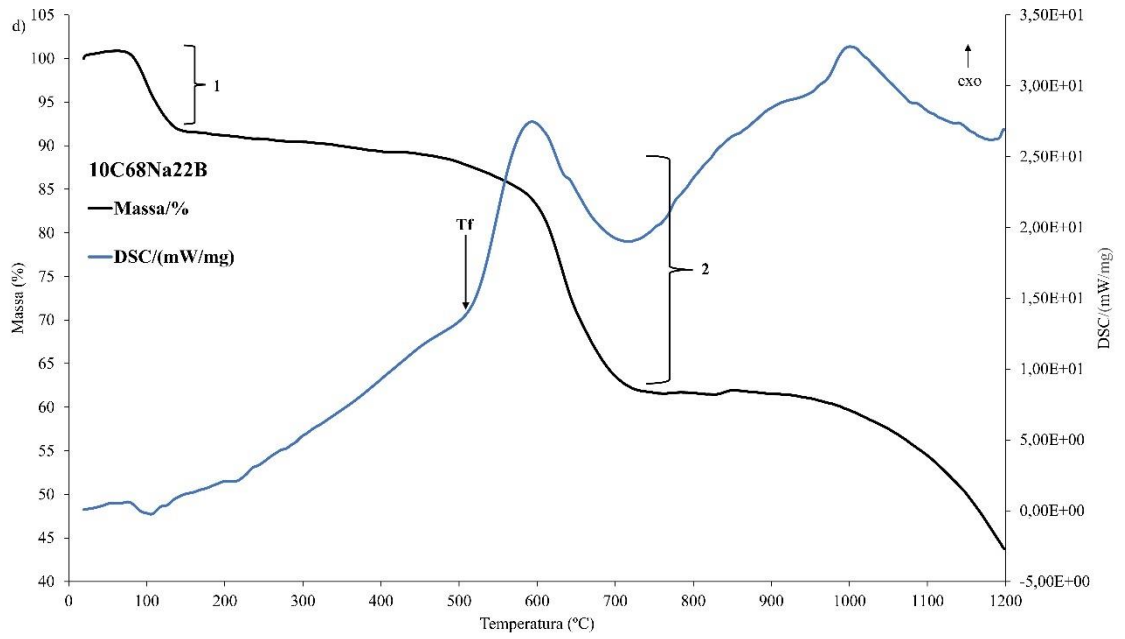
Temperatura de fusão (Tf): é o ponto característico no qual ocorre a transição do estado sólido para o estado líquido da composição, evidenciado por um pico endotérmico acentuado nas curvas DSC.

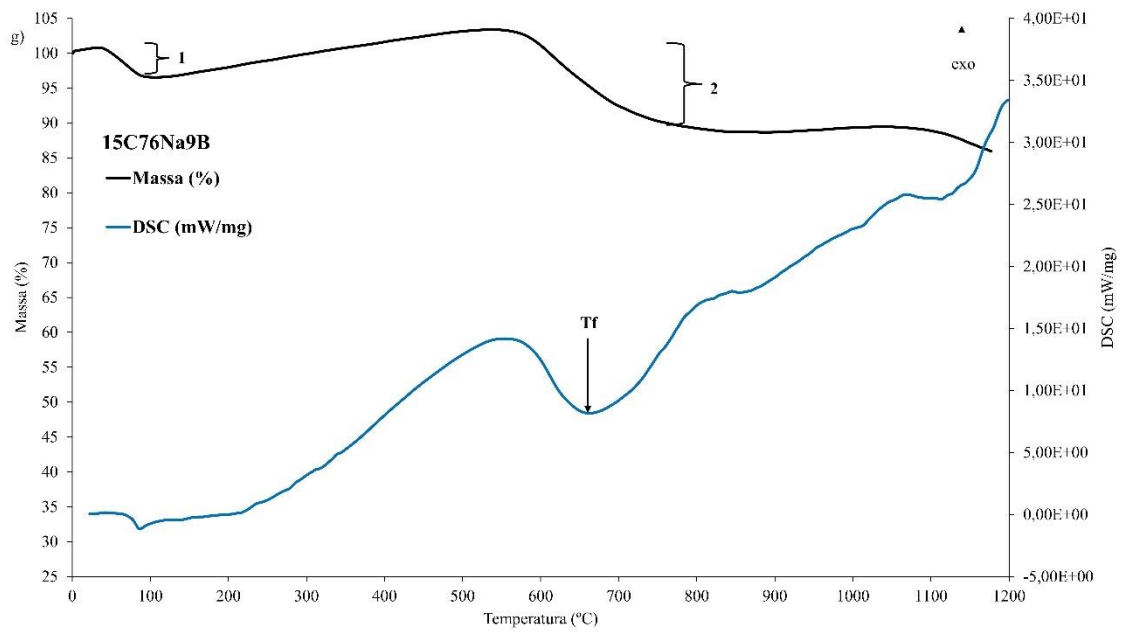
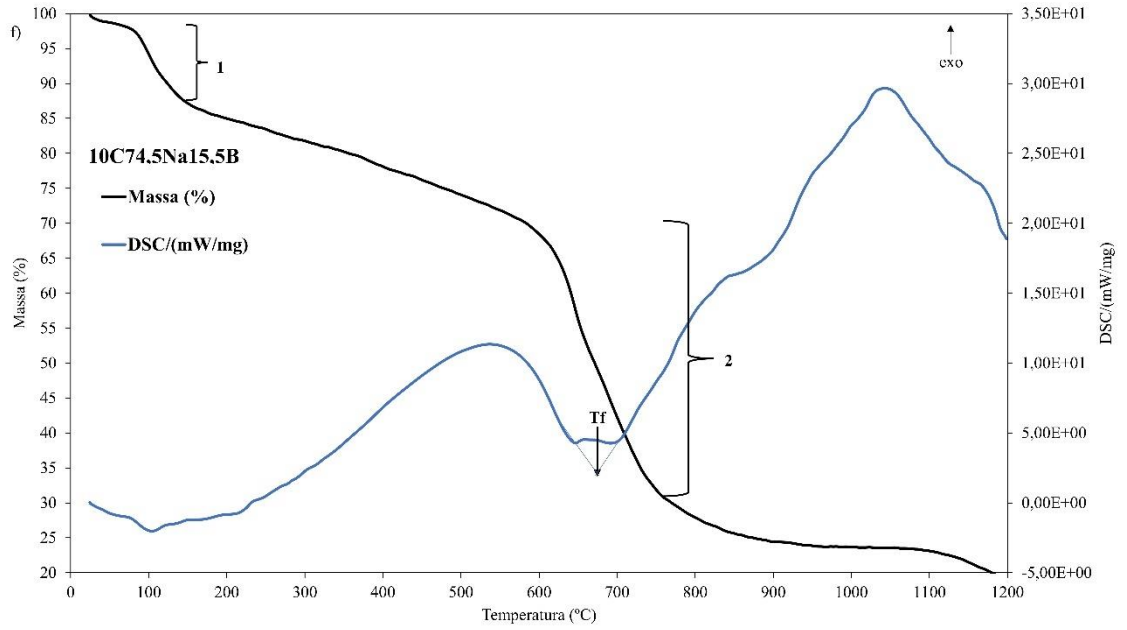
Assim, a análise conjunta das curvas TG-DSC permite concluir que as composições passam por etapas térmicas bem definidas, começando pela eliminação de umidade, seguida por decomposição térmica dos reagentes, e culminando em reações de formação de fases ou fusão, fundamentais para a obtenção de fases solúveis e posterior recuperação de óxidos metálicos como o Nb_2O_5 .

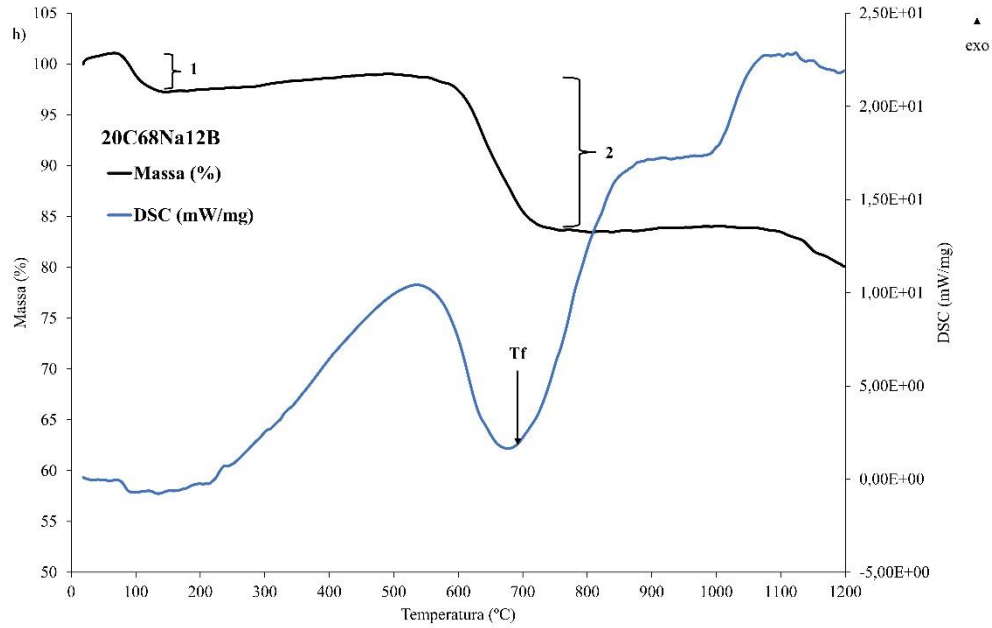
Figura 13 - Gráfico de ATG/ATD das amostras.











Fonte: Autor (2025).

5.4 Fusão

5.4.1 Separação magnética

Os resultados da composição química da parte magnética podem ser vistos na Tabela 9 - Análise química do material magnético obtido na separação magnética após a fusão alcalina.

Tabela 9 - Análise química do material magnético obtido na separação magnética após a fusão alcalina.

Amostra	Concentração (mg/L)									
	Al	B	Fe	Mn	Na	Nb	Si	Sn	Ta	Ti
15C68Na17B	8,88	38,09	153,18	22,82	623,70	16,98	1,77	1,93	2,89	9,10
10C68Na22B	24,25	4,89	17,51	1,87	58,58	5,74	1,43	<1,00	1,04	1,53
20C69,5Na10,5B	3,52	27,99	88,81	13,85	644,84	58,21	1,29	<1,00	9,36	14,75
10C74,5Na15,5B	81,64	63,07	125,53	11,44	730,62	35,15	1,67	2,00	6,23	7,54
15C76Na9B	22,00	6,13	9,82	1,30	144,36	4,50	1,57	<1,00	<1,00	1,06
20C68Na12B	299,55	11,57	49,37	2,61	171,46	9,36	1,85	<1,00	1,19	2,36

Fonte: Autor (2025).

Observou-se que o menor teor de nióbio na fração magnética foi para a formulação 15C76Na9B, com 4,5 mg/L. O teor de nióbio para a formulação 10C68Na22B e 20C68Na12B também apresentaram valores baixos, 5,74 mg/L e 9,36 mg/L, respectivamente. Por outro lado, observou-se que a formulação 15C68Na17B apresentou 16,98 mg/L de nióbio, e a formulação

20C69,5Na10,5B apresentou um teor de nióbio de 58,21 mg/L. Isso indica que parte do nióbio ainda permanece retido na fração magnética, dependendo da formulação, principalmente quando há menor teor de ácido bórico ou as condições de fusão (patamar de fusão 1h e temperatura no patamar 900°C) para estas formulações foram menos eficientes, ou seja, o processo precisa ser ajustado, determinando novas condições de temperatura e/ou tempo na fusão.

A Tabela 10 mostra a análise química da parte não magnética de cada formulação após a fusão alcalina.

Tabela 10 - Análise química do material não magnético obtido na separação magnética após a fusão alcalina.

Amostra	Concentração (mg/L)									
	Al	B	Fe	Mn	Na	Nb	Si	Sn	Ta	Ti
10C81Na9B	190,79	93,10	123,36	43,60	2113,30	12,09	2,04	6,79	1,33	17,65
15C68Na ₁₇ B	136,93	179,73	326,54	66,78	2091,84	13,82	9,36	23,67	2,43	17,98
20C71Na9B	272,65	114,49	144,26	40,22	2099,05	19,97	5,41	5,58	3,24	16,12
10C68Na22B	201,69	316,93	301,14	60,83	1738,02	35,95	3,20	19,85	7,26	16,37
20C69,5Na10,5B	84,21	136,77	219,72	69,61	1844,75	89,62	7,70	5,65	10,44	22,68
10C74,5Na15,5B	122,06	88,27	345,72	68,22	1832,62	21,59	10,78	21,50	4,31	16,97
15C76Na9B	30,05	139,50	204,34	57,40	1831,29	18,00	2,64	5,74	3,12	20,46
20C68Na12B	44,89	108,37	377,01	63,81	1755,84	46,90	2,78	7,14	9,62	18,70

Fonte: Autor (2025).

Os resultados da fusão alcalina mostram que a mistura 20C69,5Na10,5B e 20C68Na12B alcançaram as maiores concentrações de nióbio (89,62 e 46,90 mg/L, respectivamente), na fração não magnética. Esses resultados indicam maior eficiência na liberação e posterior separação desses elementos do restante da matriz do minério.

Apesar de não ter sido observada significância estatística para as variáveis isoladas, os dados sugerem que o ácido bórico teve papel determinante na eficiência da fusão. A comparação entre as formulações evidencia que a simples elevação do teor de carbonato de sódio (Na₂CO₃) não garante aumento proporcional na extração de nióbio. Por exemplo:

- 10C81Na9 B (com 81% de Na₂CO₃ e 9% de H₃BO₃) apresentou apenas 12,09 mg/L de Nb.
- 10C68Na22 B (com 68% de Na₂CO₃ e 22% de H₃BO₃) apresentou 35,95 mg/L de Nb.

Essa comparação reforça que o aumento do teor de ácido bórico favorece a extração do nióbio. Um exemplo adicional é:

- 20C68Na12B (12% de H₃BO₃) apresentou 46,90 mg/L de Nb.
- 20C71Na9 B (9% de H₃BO₃) apresentou 19,97 mg/L de Nb.

Portanto, observa-se uma tendência de que o ácido bórico melhora a mobilidade iônica durante a fusão, favorecendo a liberação de nióbio e sua posterior solubilização na fase não magnética. Esse comportamento pode ser atribuído às propriedades do ácido bórico de reduzir a temperatura de fusão e a viscosidade do sistema, facilitando a formação de fases solúveis em água, como já descrito na literatura.

Além disso, a menor viscosidade do fundido proporciona maior mobilidade dos íons metálicos, promovendo reações mais eficazes com o sódio e formação de fases contendo nióbio e tântalo, como também corroborado por estudos recentes (Efa *et al.*, 2024; Khoeini; Hesarak; Kolahi, 2021; Lv *et al.*, 2023).

Dessa forma, para as etapas subsequentes do processo, optou-se pelas formulações 20C69,5Na10,5B e 20C68Na12B por apresentarem os melhores resultados de extração de nióbio e tântalo na fração não magnética:

- 20C69,5Na10,5B: 89,62 mg/L de Nb e 10,44 mg/L de Ta
- 20C68Na12B: 46,90 mg/L de Nb e 9,62 mg/L de Ta

5.5 Solubilização em água

A partir das formulações 20C69,5Na10,5B e 20C68Na12B foram realizadas as lixiviações em água. Nesta etapa foram investigadas as variáveis razão sólido/líquido, temperatura e tempo. A Tabela 11 e tabela 17 mostram a porcentagem, em peso, de amostra que foram lixiviadas em água e a porcentagem de amostras não solúveis em água.

Tabela 11 - Teores de materiais insolúveis e solúveis obtidos por filtração da formulação 20C69,5Na10,5B após a etapa de solubilização aquosa.

Amostra	Teor insolúvel em água (%)	Teor solúvel em água (%)
T30Te1R1:10	29,2	70,8
T30Te3R1:10	31,0	69,0

T80Te1R1:10	29,6	70,4
T80Te3R1:10	26,6	73,4
T30Te1R1:50	20,0	80,0
T30Te3R1:50	20,4	79,6
T80Te1R1:50	9,6	90,4
T80Te3R1:50	9,6	90,4
T55Te2R1:30	29,6	70,4
T55Te2R1:30	26,0	74,0

Fonte: Autor (2025).

Na tabela 16 apresenta a análise estatística dos resultados de solubilização da amostra fundida. Dessa forma, a amostra com maior razão sólido/líquido (T80Te1R1:50 e T80Te3R1:50) alcançou solubilidade de 90,4%, respectivamente. Por outro lado, a amostra com menor solubilidade foi T30Te3R1:10 (69,0%), confirmando que condições de menor razão sólido/líquido podem limitar o processo de solubilização.

Tabela 12 - Teores de materiais insolúveis e solúveis obtidos por filtração da formulação 20C68Na12B após a etapa de solubilização aquosa.

Amostra	Teor insolúvel em água (%)	Teor solúvel em água (%)
T30Te1R1:10	32,40	67,60
T30Te3R1:10	35,20	64,80
T80Te1R1:10	38,60	61,40
T80Te3R1:10	39,20	60,80
T30Te1R1:50	19,00	81,00
T30Te3R1:50	21,80	78,20
T80Te1R1:50	14,80	85,20

T80Te3R1:50	13,80	86,20
T55Te2R1:30	21,80	78,20
T55Te2R1:30	22,40	77,60

Fonte: Autor (2025).

Na tabela 17 apresenta a análise estatística dos resultados de solubilização da amostra fundida. Dessa forma, a amostra com maior razão sólido/líquido (T80Te3R1:50) alcançou solubilidade de 86,2%. Por outro lado, a amostra com menor solubilidade foi T80Te3R1:10 (60,8%), confirmando que condições de menor razão sólido/líquido podem limitar o processo de solubilização.

5.5.1 Análise estatística

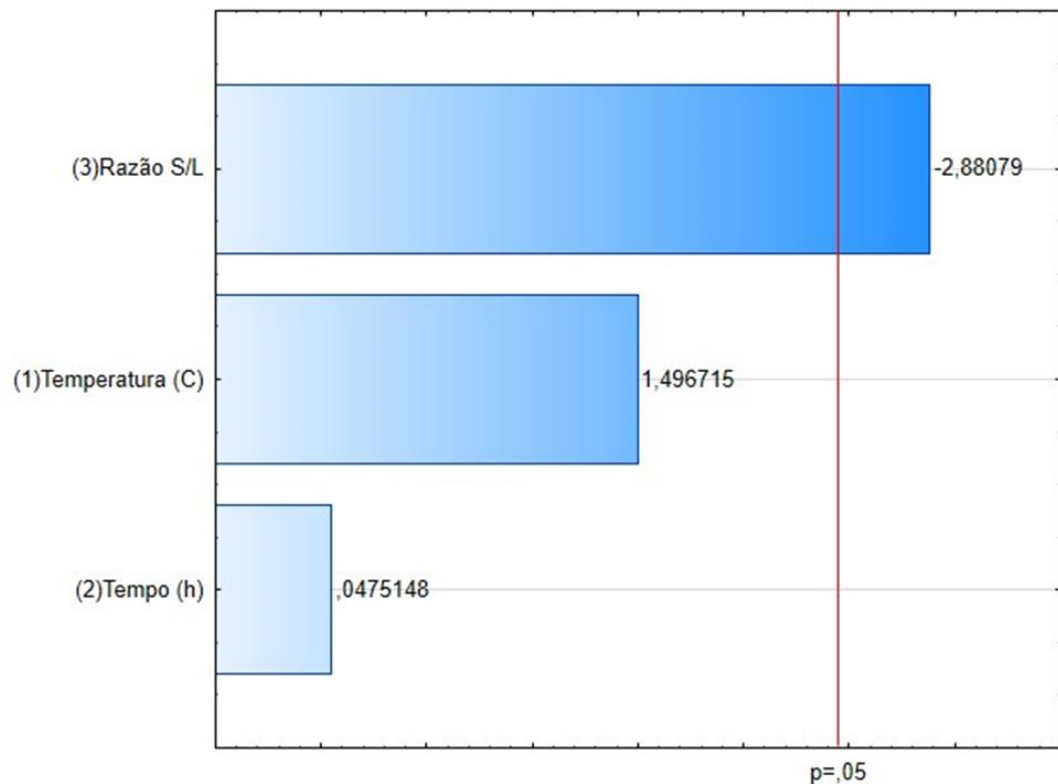
A Tabela 13 mostra que a razão sólido/líquido apresentou significância estatística acima de 95% ($p=0,028029$). Já os parâmetros temperatura e tempo não apresentaram significância estatística visto que apresentaram valor de $p>0,05$ (0,185107 e 0,0963645, respectivamente). A figura 23 mostra o diagrama de Pareto da análise estatística da solubilização aquosa da formulação 20C69,5Na10,5B.

Tabela 13 - Análise estatística da solubilização em água da amostra 20C69,5Na10,5B.

Fator	SS	Df	MS	F	P
Temperatura (°C)	79,3800	1	79,380	2,240156	0,185107
Tempo(h)	0,0800	1	0,0800	0,002258	0,963645
Razão S/L	294,0738	1	294,0738	8,298956	0,028029
Erro	212,6102	6	35,4350		
Total SS	586,1440	9			

Fonte: Autor (2025).

Figura 14 - Diagrama de Pareto para as variáveis razão sólido/líquido, temperatura e tempo sobre o teor de materiais diluídos em água da amostra 20C69,5Na10,5B.



Fonte: Autor (2025).

Os resultados mostram novamente que a razão sólido/líquido é a que apresentou significância estatística, $p < 0,05$. O índice para esta variável foi de -2,88079 indicando que o aumento da razão sólido/líquido diminui a fração solúvel da amostra fundida. Assim, é possível notar que uma maior quantidade de líquido em relação ao sólido favorece uma maior solubilização dos componentes. Esse comportamento pode ser explicado pela maior disponibilidade de água para interagir com as partículas sólidas, facilitando o transporte e difusão dos componentes solúveis para o meio líquido. Dessa forma, realizando uma combinação dos parâmetros analisados para a composição 20C69,5Na10,5B pode-se dizer que a amostra que apresentou maior solubilidade foi T80Te1R1:50 (90,4%). Em contraste, a amostra com menor solubilidade foi T30Te3R1:10 (69%), confirmando que condições de menor razão sólido/líquido podem limitar o processo de solubilização.

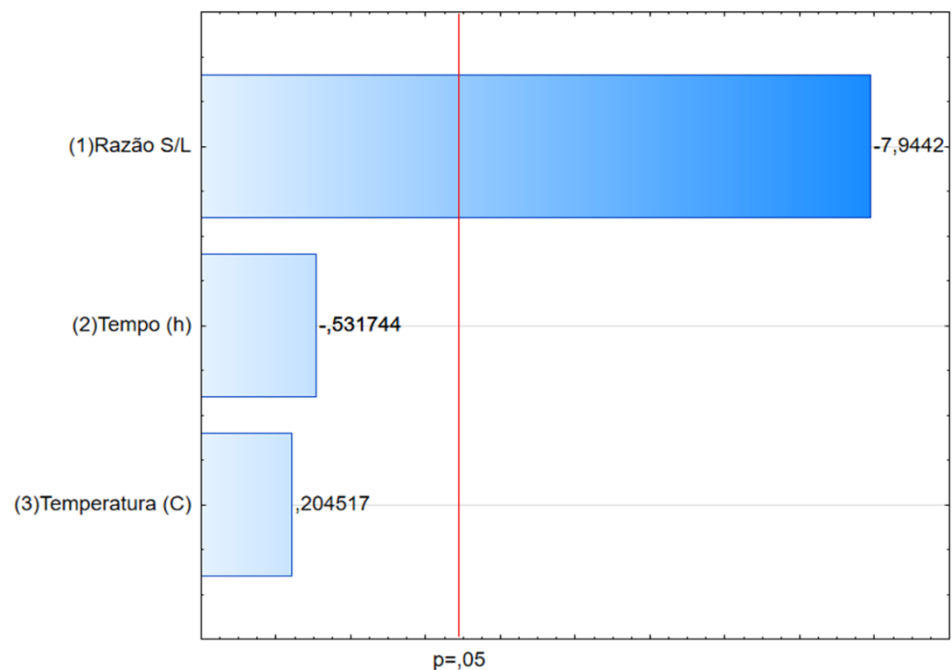
Tabela 14 - Análise estatística da solubilização em água da amostra 20C68Na12B.

Fator	SS	df	MS	F	p
Temperatura(°C)	0,5000	1	0,5000	0,04183	0,844711
Tempo(h)	3,3800	1	3,3800	0,28275	0,614006

Razão S/L	754,4163	1	754,4163	63,11024	0,000212
Erro	71,7237	6	11,9539		
Total SS	830,0200	9			

Fonte: Autor (2025).

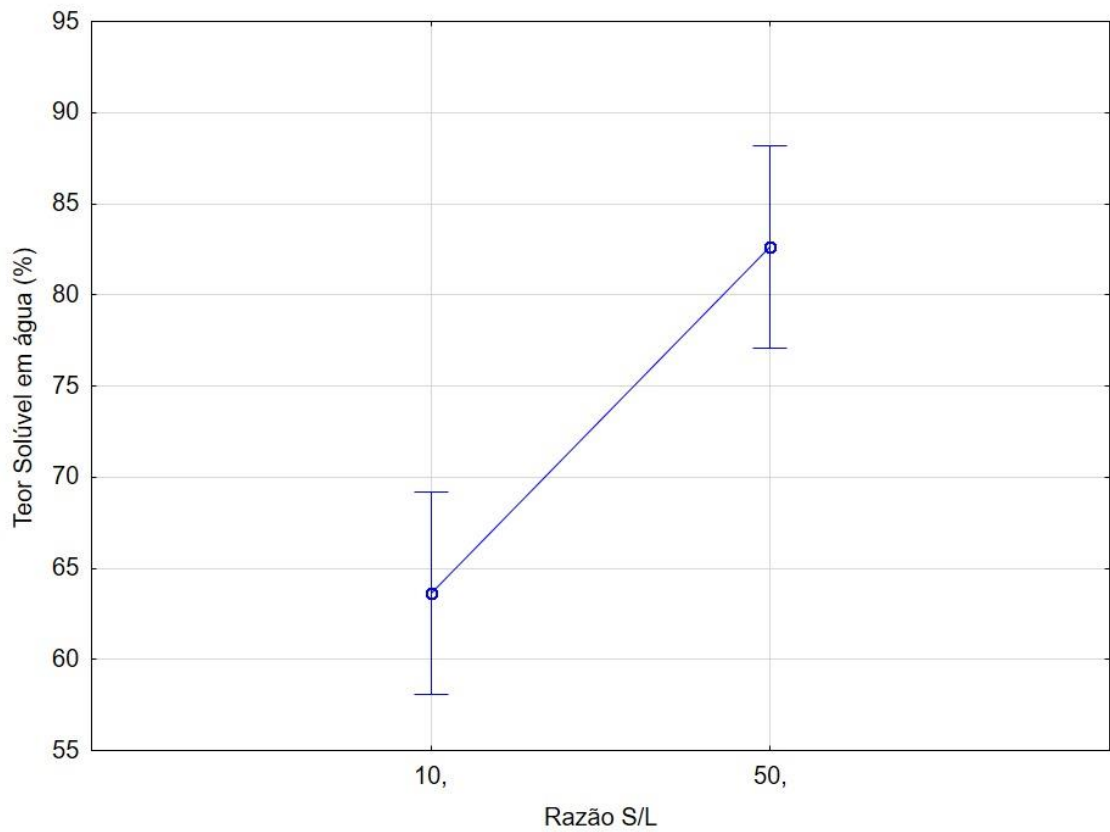
Figura 15 - Diagrama de Pareto para as variáveis razão sólido/líquido, temperatura e tempo sobre o teor de materiais diluídos em água da amostra 20C68Na12B.



Fonte: Autor (2025).

A análise estatística Tabela 14 mostra que novamente a razão sólido/líquido apresentou significância estatística acima de 95% ($p=0,000212$). Já os parâmetros temperatura e tempo não apresentaram significância estatística visto que apresentaram valor de $p>0,05$ (0,844711 e 0,614006, respectivamente). O diagrama de Pareto reforça que a razão sólido/líquido é a variável que apresentou significância estatística, $p<0,05$. O índice para esta variável foi de -7,9442 indicando que o aumento da razão sólido/líquido diminui a fração solúvel da amostra (Figura 15).

Figura 25 - Gráfico de médias para Razão S/L para o teor Solúvel em água.



Fonte: Autor (2025).

O gráfico de médias Figura 25, corrobora com os resultados encontrados para os diagramas de pareto das composições 20C69,5Na10,5B e 20C68Na12B, ou seja, a medida que a razão S/L aumenta de 1:10 para 1:50, o teor solúvel em água aumenta significativamente, passando de aproximadamente 63% para 83%.

A

Tabela 15 mostra os resultados da análise química da fase solúvel da solubilização em água da amostra 20C69,5Na10,5B.

Tabela 15 - Composição química da fase solúvel da solubilização aquosa da formulação 20C69,5Na10,5B.

Amostra	Porcentagem (%)								
	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	Na ₂ O	Nb ₂ O ₅	SiO ₂	Ta ₂ O ₅	TiO ₂
T30Te1R:10	0,21	12,16	0,01	0,00	84,68	2,34	0,06	0,51	0,01

T30Te3R:10	0,33	13,78	0,03	0,00	83,82	1,61	0,07	0,35	0,01
T80Te1R1:10	0,39	13,83	0,01	0,00	84,00	1,40	0,06	0,28	0,01
T80Te3R1:10	0,45	13,46	0,01	0,01	82,43	2,93	0,08	0,61	0,02
T30Te1R1:50	0,34	14,38	0,01	0,02	73,81	9,31	0,21	1,89	0,03
T30Te3R1:50	0,53	14,13	0,01	0,02	75,12	8,27	0,24	1,66	0,03
T80Te1R1:50	0,45	10,29	0,01	0,03	71,33	14,73	0,17	2,93	0,05
T80Te3R1:50	0,55	12,65	0,02	0,03	64,85	18,03	0,22	3,58	0,07
T55Te2R1:30	0,44	14,28	0,00	0,00	82,48	2,30	0,08	0,41	0,01
T55Te2R1:30	0,46	14,17	0,01	0,01	78,63	5,57	0,08	1,06	0,02

Fonte: Autor (2025).

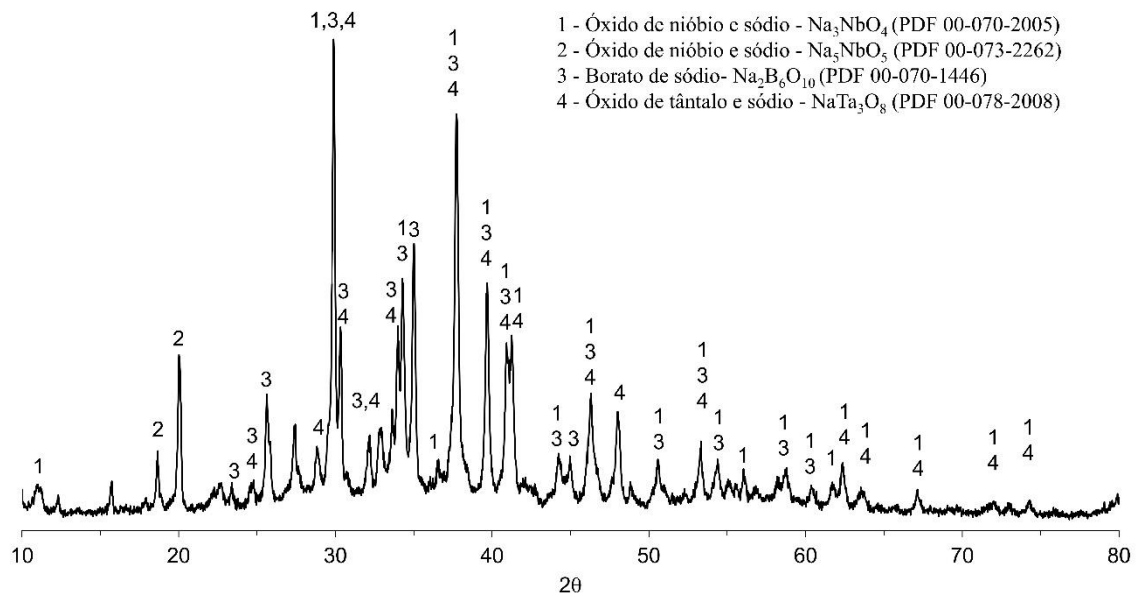
A composição das amostras da

Tabela 15 apresenta variações nas concentrações de Na_2O e B_2O_3 , o que se justifica pela natureza dos reagentes usados no processo de fusão e de extração dos elementos do minério columbita. Na_2O é o principal componente, com valores variando entre 64,85% e 84,68%. B_2O_3 também está presente em quantidades com variações entre 10,29% e 14,38%, que também provém dos reagentes adicionados. Para o Nb_2O_5 foram encontrados teores entre 1,40% e 18,03%. Já para o Ta_2O_5 , os resultados mostram valores que variaram de 0,28% a 3,58%.

A

Figura 16 mostra a difração de raios x da fase solúvel proveniente da solubilização aquosa da formulação 20C69,5Na10,5B.

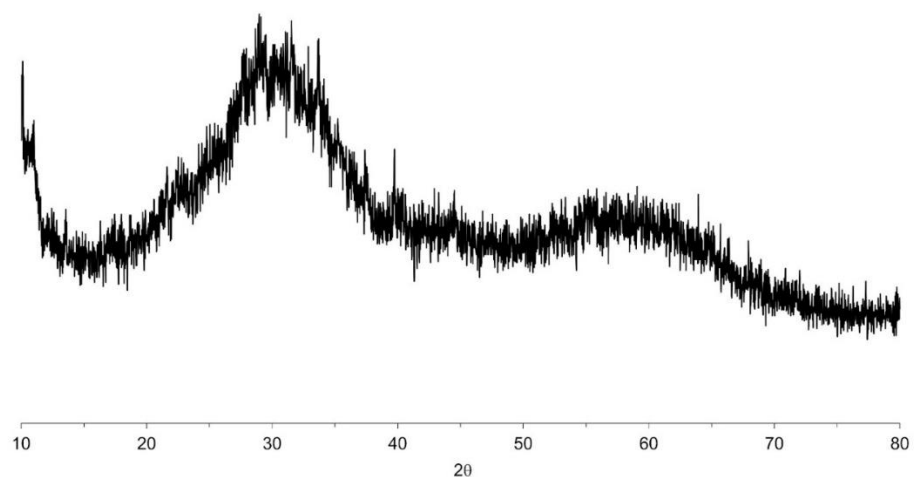
Figura 16 – Difração de raios x da fase solúvel proveniente da solubilização aquosa da formulação 20C69,5Na10,5B.



Fonte: Autor (2025).

Observou-se a formação, principalmente, da fase Na_3NbO_4 , que é solúvel em água, indicando que as condições da fusão alcalina foram propícias para a extração do nióbio e tântalo do minério columbita. Além disso, a figura 26 mostra que a fração retida na etapa de filtragem é amorfa, devido ao resfriamento rápido, em água.

Figura 17 – Espectro de difração de raios X da fase retida na filtragem da formulação 20C69,5Na10,5B proveniente da etapa de solubilização aquosa.



Fonte: Autor (2025).

A Tabela 16 mostra os resultados das análises químicas da etapa de solubilização aquosa da amostra 20C68Na12B. Observa-se variações nas concentrações de Na_2O e B_2O_3 , o que se justifica pela natureza dos reagentes usados no processo de fusão e de extração dos elementos do minério columbita. O teor de Na_2O chegou a 77,71%, enquanto o teor de B_2O_3 alcançou valores de até 18,50%. Esses altos valores são esperados, já que esses óxidos provêm dos reagentes adicionados no processo de solubilização. Para os componentes de interesse, o teor de Nb_2O_5 variou entre 2,90% a 18,09%. Já o teor de Ta_2O_5 variou de 0,59% a 4,55%.

Tabela 16 – Composição química da fase solúvel da solubilização aquosa da formulação 20C68Na12B.

Amostras	Porcentagem (%)								
	Al_2O_3	B_2O_3	Fe_2O_3	MnO	Na_2O	Nb_2O_5	SiO_2	Ta_2O_5	TiO_2
T30Te1R1:10	0,29	17,49	0,04	0,02	72,83	7,70	0,08	1,53	0,04
T30Te3R1:10	0,33	18,50	0,04	0,01	74,50	5,39	0,09	1,10	0,03
T80Te1R1:10	0,48	18,34	0,03	0,01	76,92	3,43	0,07	0,69	0,03
T80Te3R1:10	0,44	18,22	0,03	0,01	77,71	2,90	0,07	0,59	0,03
T30Te1R1:50	0,30	13,65	0,07	0,04	65,85	16,41	0,14	3,47	0,07
T30Te3R1:50	0,26	11,22	0,06	0,03	71,92	13,47	0,13	2,86	0,06
T80Te1R1:50	0,94	12,90	0,06	0,04	64,44	17,67	0,14	3,73	0,08
T80Te3R1:50	0,90	12,63	0,06	0,04	64,29	18,09	0,14	3,76	0,09
T55Te2R1:30	0,42	13,92	0,05	0,04	65,96	16,02	0,07	3,48	0,05
T55Te2R1:30	0,44	14,27	0,05	0,04	65,30	15,23	0,07	4,55	0,06

Fonte: Autor (2025).

A Tabela 17 mostra que a razão sólido/líquido apresentou significância estatística acima de 95% ($p=0,034796$). Já os parâmetros temperatura e tempo não apresentaram significância estatística visto que apresentaram valor de $p>0,05$ (0,915031 e 0,744965, respectivamente). Anes (2023) também encontrou que a razão sólido/líquido influenciou na solubilização de nióbio contido em resíduo da produção de estanho.

Tabela 17 – Análise estatística da solubilização em água da amostra 20C68Na12B.

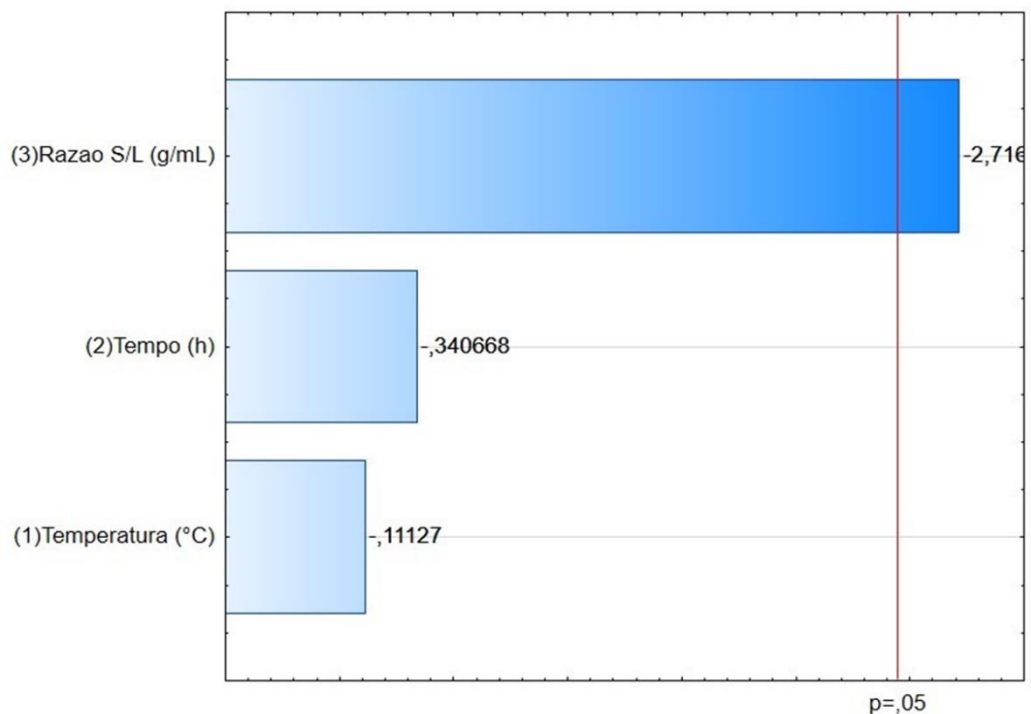
Fator	SS	df	MS	F	p
Temperatura(°C)	851,8	1	851,8	0,012381	0,915031
Tempo(h)	7984,9	1	7984,9	0,116055	0,744965
Razão S/L	507786,3	1	507786,3	7,380311	0,034796
Erro	412817,0	6	68802,8		
Total SS	929440,0	9			

Fonte: Autor (2025).

A

Figura 18 mostra novamente que a razão sólido/líquido é a que apresentou significância estatística, $p < 0,05$. O índice para esta variável foi de -2,716 indicando que o aumento da razão sólido/líquido diminui a extração de nióbio.

Figura 18 - Diagrama de Pareto da solubilização em água da amostra 20C68Na12B.

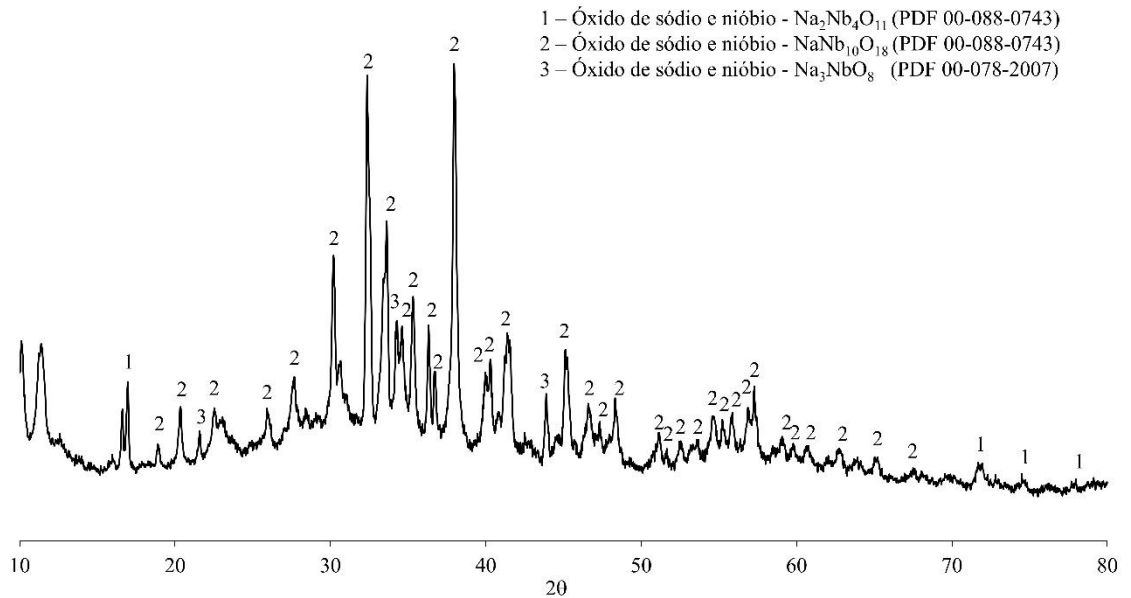


Fonte: Autor (2025).

A Figura 19 mostra a difração de raios x da fase solúvel proveniente da solubilização aquosa da formulação 20C68Na12B. Nota-se a predominância da fase $\text{NaNb}_{10}\text{O}_{18}$, sendo está

uma fase solúvel em água. Foram encontradas também as fases $\text{Na}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$ e Na_3NbO_8 , também solúveis em água.

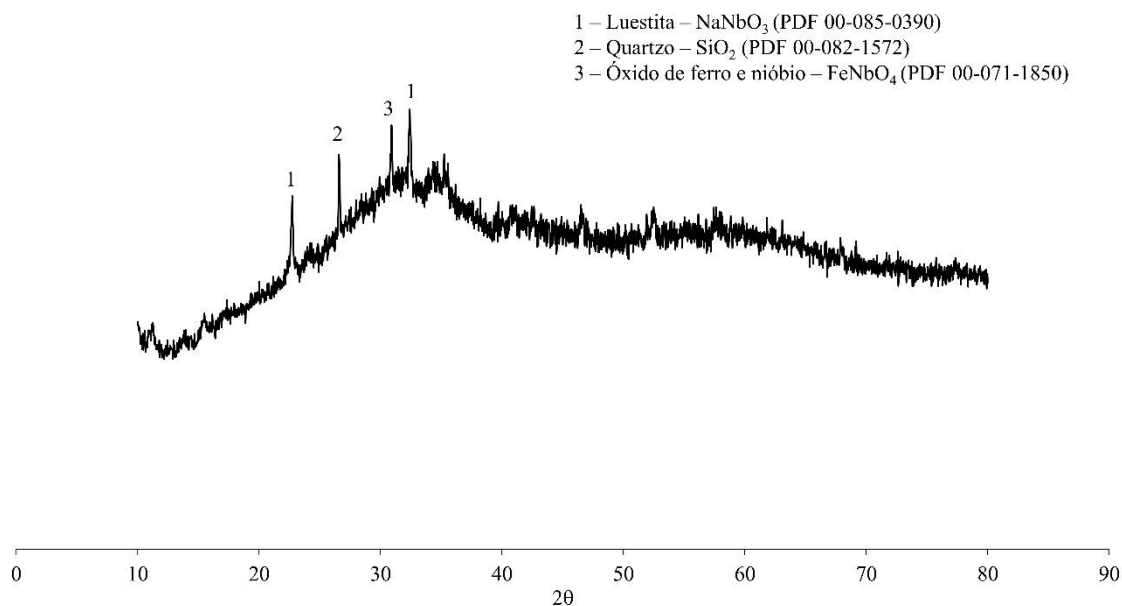
Figura 19 - Espectro de difração de raios X da fase solúvel em água proveniente da etapa de solubilização aquosa da formulação 20C68Na12B.



Fonte: Autor (2025).

Já a Figura 20 mostra o espectro de difração de raios x do material retido no filtro (não solúvel), em que é possível observar uma estrutura predominantemente amorfa, devido ao resfriamento em água. Entretanto, picos de NaNbO_3 , quartzo e óxido de ferro e nióbio foram evidenciados. Estas fases são coerentes no material retido da filtragem pois são insolúveis em água.

Figura 20 - Espectro de difração de raios X da fase retida na filtragem da formulação 20C68Na12B proveniente da etapa de solubilização aquosa.



Fonte: Autor (2025).

5.5.2 Caracterização das composições calcinadas

5.5.2.1 Análise química

As composições foram submetidas a um tratamento preliminar de filtração, secagem e dissolução, seguidos de precipitação com carbonato de guanidina. Esse agente precipitante interage com cátions metálicos em solução, promovendo a formação de precipitados de metais como Nb e Ta. O objetivo do processo final de calcinação a 900°C é decompor o produto de filtragem para obter o óxido de nióbio (Nb_2O_5).

É possível observar pelo resultado da análise química Tabela 18, que a concentração de Nb é ligeiramente maior na amostra 20C69,5Na10,5B, sugerindo que, após o processo de calcinação, essa amostra poderia produzir uma maior quantidade de Nb_2O_5 em comparação à 20C68Na12B. Contudo, o teor relativamente próximo (41,27% versus 38,05%) indica que ambas as formulações possuem elevado potencial para produzir o óxido de nióbio.

Observa-se também, que a concentração de Ta é ligeiramente maior na amostra 20C69,5Na10,5B (9,55%) em relação à 20C68Na12B (8,46%). Assim, a amostra 20C69,5Na10,5B poderia gerar uma quantidade maior de óxido de tântalo (Ta_2O_5), o que pode influenciar a pureza do Nb_2O_5 final ou abrir a possibilidade de recuperação do tântalo como subproduto de interesse também comercial.

A calcinação a 900°C é uma temperatura apropriada para garantir a decomposição completa do agente precipitante (formados com carbonato de guanidina) e a formação de óxidos estáveis como Nb₂O₅ e Ta₂O₅. Foi realizada a escolha de tratar ambas as amostras no mesmo forno de calcinação, lado a lado, garantindo que as condições de temperatura sejam uniformes, minimizando variações no processo.

A amostra 20C69,5Na10,5B, com maior teor de Nb (41,27%) e Ta (9,55%), pode ser ligeiramente mais vantajosa para a obtenção de Nb₂O₅ em termos de quantidade, mas a diferença em relação à 20C68Na12B é pequena. Ambas as composições, após o tratamento térmico, são adequadas para a produção de óxidos de nióbio e tântalo. O processo empregado (precipitação e calcinação) mostra-se eficaz na concentração desses metais, atestando que este processo de extração dos metais, utilizando Na₂O + B₂O₃ como fundentes foi eficaz. O nióbio é instável e pode ser facilmente oxidado a Nb (V) pelo oxigênio na atmosfera (Gibalo, 1970).

Tabela 18 - Análise Química do Material Calcinado (% massa).

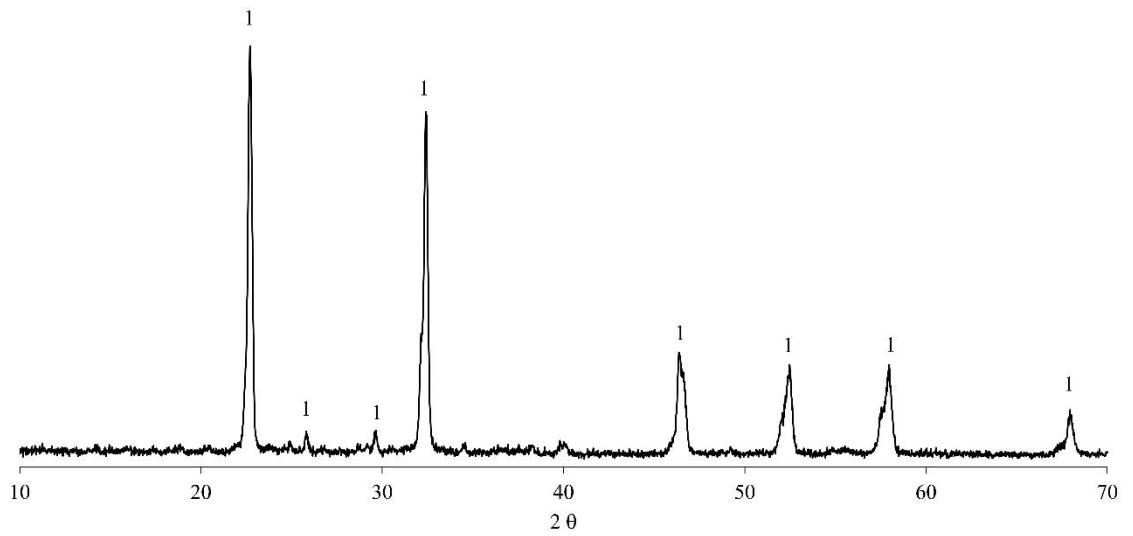
Elemento (%)	20C69,5Na10,5B	20C68Na12B
Al	0,8	1,3
B	0,3	0,3
Sn	0,0	0,0
Fe	0,1	0,4
Mn	0,0	0,0
Na	14,7	2,5
Nb	64,1	73,3
Si	4,8	5,4
Ta	14,8	16,3
Ti	0,4	0,5

Fonte: Autor (2025).

5.5.2.2 Difração de raios x

Os produtos da precipitação e calcinação foram encaminhados para análise de difração de raios X. A Figura 21 mostra que o principal pico da amostra retida no filtro é a formação da Lueshita (NaNbO₃).

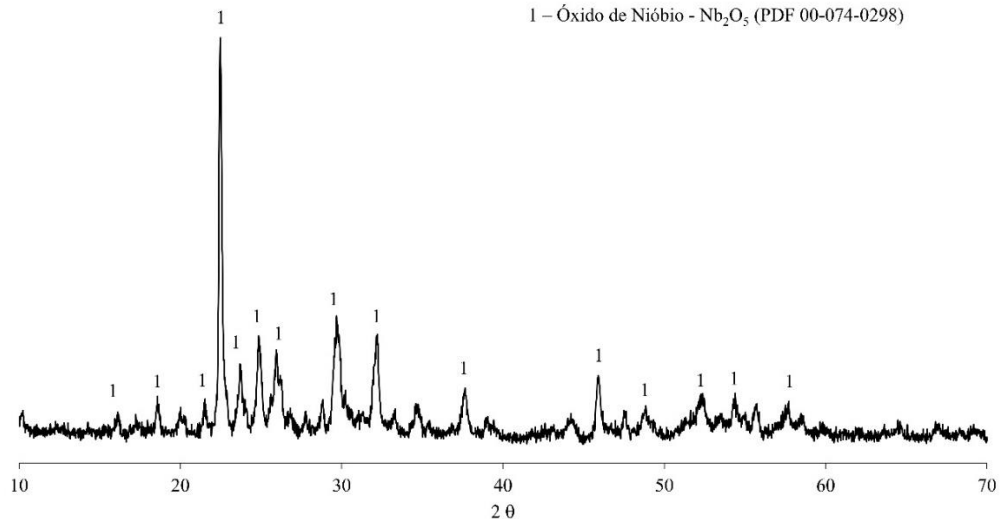
Figura 21 - Difração raio x da composição 20C69,5Na10,5B

1 - Luestita – NaNbO_3 (PDF00-085-0390)

Fonte: Autor (2025).

Os produtos da precipitação e calcinação foram encaminhados para análise de difração de raios X. A Figura 22 mostra que o principal pico da amostra retida no filtro a formação do pentóxido de Nióbio (Nb_2O_5).

Figura 22 - Difração raio x da composição 20C68Na12B

1 – Óxido de Nióbio - Nb_2O_5 (PDF 00-074-0298)

Fonte: Autor (2025).

A análise dos resultados de DRX das amostras 20C69,5Na10,5B e 20C68Na12B associada às observações anteriores sobre a composição química (Tabela 18), permite levantar algumas interpretações importantes sobre o comportamento do nióbio e o processo de precipitação e calcinação:

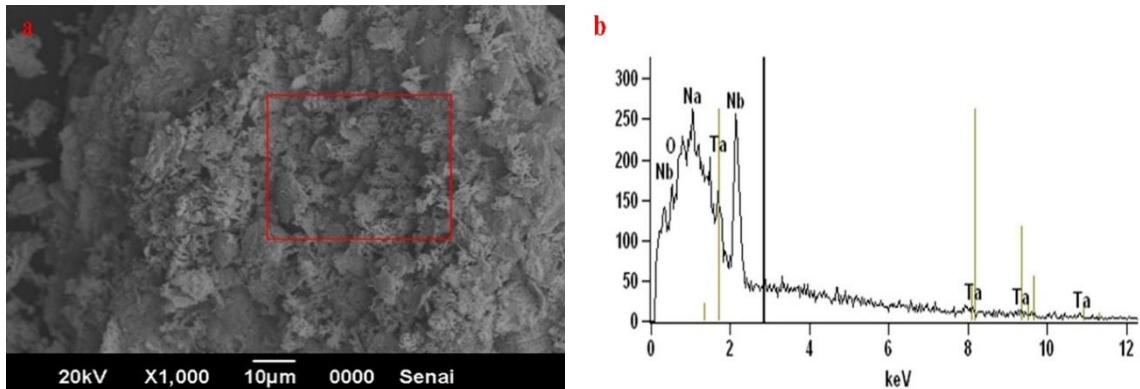
1. Análise da Amostra 20C68Na12B (Pentóxido de Nióbio - Nb_2O_5): A detecção de Nb_2O_5 na amostra 20C68Na12B confirma que o processo de calcinação foi bem-sucedido, alcançando a fase desejada. O pentóxido de nióbio é o produto esperado da oxidação do nióbio em condições adequadas de temperatura, tempo e atmosfera do forno, o que sugere que a combinação entre a precipitação com carbonato de guanidina e a posterior calcinação a $900^\circ C$, por 1 hora, foi eficaz para essa amostra. A menor concentração de sódio (1,31%) e boro (0,18%) permitiu que o nióbio estivesse em uma forma mais disponível para se oxidar completamente a Nb_2O_5 .
2. Análise da Amostra 20C69,5Na10,5B (Lueshita - $NaNbO_3$): Por outro lado, a presença majoritária de Lueshita ($NaNbO_3$) na amostra 20C69,5Na10,5B sugere que o processo de calcinação para essa amostra não resultou predominantemente em Nb_2O_5 , mas sim na formação de um composto de sódio e nióbio. O que pode estar relacionado com o alto teor de sódio, evidenciado na análise química da amostra 20C69,5Na10,5B onde pode-se observar uma concentração considerável de sódio (9,48% em massa), significativamente maior do que na amostra 20C68Na12B (1,31%). Esse excesso de sódio pode ter facilitado a formação de $NaNbO_3$, ao invés de permitir que todo o nióbio fosse convertido em Nb_2O_5 . O sódio pode estar interferindo na oxidação completa do nióbio, resultando na estabilização da fase $NaNbO_3$ (Lueshita) durante a calcinação. Como potássio e sódio são metais alcalinos com comportamento semelhante, observações que podem ser válidas para este processo, comparado aos estudos realizados por (Shikika *et al.*, 2021).

Dessa forma, a presença de $NaNbO_3$ (Lueshita) na amostra 20C69,5Na10,5B, mostra que o processo de precipitação foi menos eficaz em remover o sódio, resultando na formação de uma fase indesejada durante a calcinação. Em contrapartida, a amostra 20C68Na12B com menor teor de sódio, alcançou a formação de Nb_2O_5 , indicando um processo mais eficiente, e demonstrando mais uma vez que o boro e sódio funcionam para este processo extração.

5.5.3 Análises da Microscopia Eletrônica Varredura (MEV)

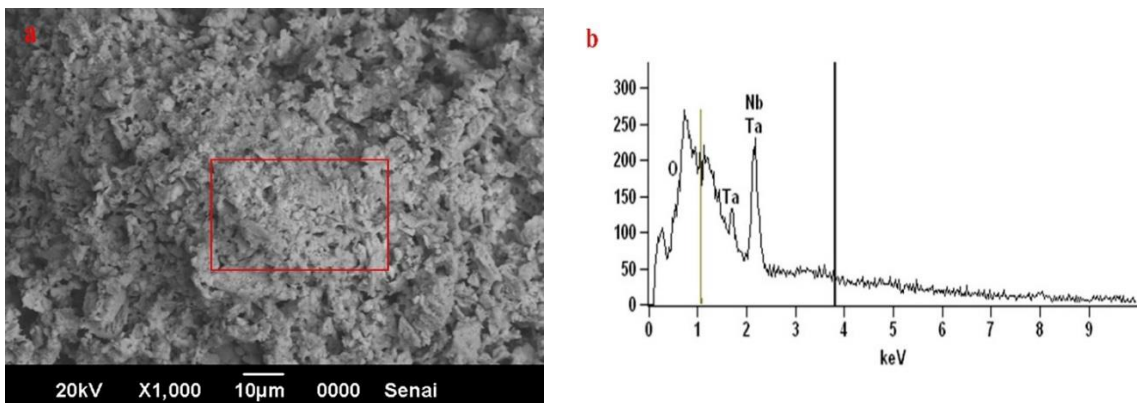
As imagens de MEV, Figura 23 e Figura 24 revelam uma morfologia irregular com poros submicrométricos com formas e tamanhos variados para as composições 20C69,5Na10,5B e 20C68Na12B.

Figura 23 - a) Imagem de microscopia eletrônica de varredura da composição 20C69,5Na10,5B. b) Espectro EDS da figura 20C69,5Na10,5B.



Fonte: Autor (2025).

Figura 24 - a) Imagem de microscopia eletrônica de varredura da composição 20C68Na12B. b) Espectro EDS da figura 20C68Na12B.



Fonte: Autor (2025).

Tanvar *et al.* (2023) e Tanvar e Mishra (2024) encontraram imagens similares às que foram encontradas neste trabalho, com partículas de óxido de nióbio apresentando poros submicrométricos. O espectro de EDS da figura 20C69,5Na10,5B mostra picos de nióbio, tântalo, sódio e oxigênio, provavelmente devido à formação de niobatos. Já no espectro de EDS da figura 20C68Na12B são observados picos de nióbio, tântalo e oxigênio, provavelmente devido a formação de óxidos.

6 CONCLUSÃO

O presente estudo teve como objetivo o desenvolvimento de uma rota alternativa para a obtenção do óxido de nióbio (Nb_2O_5) por meio do processo de fusão alcalina, utilizando como matérias-primas o óxido de sódio e o óxido de boro. Essa abordagem tem o potencial de minimizar os impactos ambientais típicos das rotas de fusão convencionais, uma vez que não há liberação de fluoretos, substâncias tóxicas frequentemente associadas aos processos tradicionais. A proposta está alinhada com os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável da ONU, especialmente no que se refere à inovação e sustentabilidade industrial, contribuindo para um avanço tecnológico menos agressivo ao meio ambiente. Assim, as conclusões são:

A composição 10C70Na20B apresentou-se como a mais promissora na etapa de fusão alcalina, boa solubilidade em água, atribuída à sua baixa razão óxidos ácido/óxidos básico (0,25). Entretanto, para alcançar a fusão completa, foi necessário um tempo de patamar de 60 minutos a 900°C . Durante esse processo, formaram-se fases solúveis como NaNb_3O_8 , NaNbO_2 e Na_3NbO_8 , fases solúveis que viabilizam a extração do nióbio.

As formulações 20C69,5Na10,5B e 20C68Na12B alcançaram concentrações de Nb de 89,62 mg/L e 46,90 mg/L, respectivamente. O ácido bórico teve um papel fundamental na eficiência do processo, contribuindo para a redução da viscosidade e da temperatura de fusão das misturas.

A razão sólido/líquido foi a variável estatisticamente mais significativa para o aumento da solubilização dos componentes, com $p < 0,05$. A composição 20C69,5Na10,5B alcançou até 90,4% de solubilidade com uma razão S/L de 1:50. As fases solúveis formadas, como Na_3NbO_4 na composição 20C69,5Na10,5B, e $\text{NaNb}_{10}\text{O}_{18}$ e $\text{Na}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$ na 20C68Na12B, foram confirmadas por difração de raios X (DRX).

Após a etapa de precipitação com carbonato de guanidina e posterior calcinação a 900°C , a amostra 20C68Na12B apresentou formação predominante de Nb_2O_5 , com menor teor de sódio residual, o que favoreceu a oxidação completa do nióbio. Em contraste, a composição 20C69,5Na10,5B resultou na formação da fase NaNbO_3 (Lueshita), atribuída ao excesso de sódio (9,48%), o que limitou a obtenção de Nb_2O_5 em sua forma pura.

SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Com base nos resultados obtidos, recomenda-se o aprimoramento do processo de fusão, com ênfase no envase da composição e na homogeneização da mistura inicial, a fim de garantir maior eficiência e reprodutibilidade.

Ajustes nas condições de calcinação, especialmente na relação tempo-temperatura e no controle da granulometria do pó, também podem contribuir para a obtenção de Nb_2O_5 com maior pureza e menor teor de sódio residual.

Sugere-se ainda a otimização das variáveis operacionais, como a razão sólido/líquido e o tempo de solubilização, além da caracterização mais detalhada das fases formadas durante o processo.

Por fim, estudos de viabilidade técnico-econômica e ambiental poderão consolidar esta rota como uma alternativa sustentável para a produção de óxido de nióbio.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICA

AGÊNCIA NACIONAL DE MINERAÇÃO (ANM). **Anuário Mineral Brasileiro: principais substâncias metálicas 2022**. Brasília, 2022. Disponível em: <https://www.gov.br/anm/pt-br/assuntos/economia-mineral/publicacoes/anuario-mineral/anuario-brasileiro/PreviaAMB2022.pdf>. Acesso em: 29 set. 2025.

ALLAIN, E. *et al.* Development of a process for the concentration of the strategic tantalum and niobium oxides from tin slags. **Minerals Engineering**, v. 134, p. 97-103, 2019. <Http://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2019.01.029>.

ANES, Iara Alves. **Lixiviação de nióbio contido em resíduo da produção de estanho**. 2023. 113 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2023. Disponível em: <https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3137/tde-31072023-150328/publico/IaraAlvesAnesCorr23.pdf>. Acesso em: 16 mar. 2025.

AGULYANSKY, Anatoly. **The Chemistry of Tantalum and Niobium Fluoride Compounds**. Amsterdam: Elsevier, 2004. ISBN: 9780444516046.

AYANDA, Olushola S.; ADEKOLA, Folahan A. A review of niobium–tantalum separation in hydrometallurgy. **Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering**, v. 10, n. 3, p. 245–256, 2011. <Http://dx.doi.org/10.4236/jmmce.2011.103016>.

BERHE, G. G. *et al.* Green extraction of niobium and tantalum from Kenticha tantalite ore using 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride ionic liquid. **Journal of Mining and Environment**, v. 9, n. 4, p. 785–794, 2018. <Http://dx.doi.org/10.22044/jme.2018.6091.1425>.

BERTANI, Marco *et al.* A new self-consistent empirical potential model for multicomponent borate and borosilicate glasses. **Journal Of The American Ceramic Society**, v. 105, n. 12, p. 7254-7271, 15 ago. 2022. <Http://dx.doi.org/10.1111/jace.18681>.

BOSE, D. K.; GUPTA, C. K. Extractive metallurgy of tantalum. **Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review**, v. 22, n. 4–6, p. 389–412, 2002. <Http://dx.doi.org/10.1080/08827500208547422>.

CAO M. *et al.* A mixed collector system for columbite-tantalite flotation. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 625, p. 126967, 2021. <Http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.126967>.

CARVALHO, Maisa Azevedo Dalbone de. **Síntese e caracterização de uma matriz vítrea para a produção de um vidro com nanopartículas de cobre**. 2019. 100 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Industrial Metalúrgica de Volta Redonda, Universidade Federal Fluminense, Volta Redonda, 2019. Disponível em: https://ole.uff.br/wp-content/uploads/sites/182/2020/10/24Disserta%C3%A7%C3%A3o-Maisa-Azevedo.pdf?utm_source=chatgpt.com. Acesso em: 10 abr. 2025.

COMPANHIA DE PESQUISA DE RECURSOS MINERAIS (CPRM). **Plano Estratégico CPRM/SGB 2019–2023**. Brasília, 2022. Disponível em: https://www.cprm.gov.br/documents/d/guest/plano_estrategico_2019_2023_jul22-pdf. Acesso em: 29 set. 2025.

COMPANHIA BRASILEIRA DE METALURGIA E MINERAÇÃO (CBMM). **Relatório de Sustentabilidade 2017**. Araxá, 2017. Disponível em: <https://cbmm.com/relatorio->

sustentabilidade/assets/files/2018/cbmm-sustainability-report-2018-en.pdf. Acesso em: 29 set. 2025.

DEBLONDE, G. J.-P. *et al.* Direct precipitation of niobium and tantalum from alkaline solutions using calcium-bearing reagents. **Hydrometallurgy**, v. 165, p. 345–350, 2016. [Http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2015.12.009](http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2015.12.009).

DUTTA, S.; *et al.* Process development for the separation of niobium and tantalum from fluoride medium using trioctylamine and application of Taguchi's method to optimize solvent extraction parameters. **Hydrometallurgy**, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2020.105522>.

EFA, Abdelkader Mohammed *et al.* Effect of B₂O₃ on the Physical and Mechanical Properties of Calcium Fluoroaluminosilicate Glass System. **Silicon**, v. 16, n. 13-14, p. 5327-5336, 10 jul. 2024. [Http://dx.doi.org/10.1007/s12633-024-03072-y](http://dx.doi.org/10.1007/s12633-024-03072-y).

EMMERICH, Katja; STEUDEL, Annett. Análise Térmica de Matérias-primas Argilosas. **Cerâmica Industrial**, v. 21, n. 2, p. 14-19, 2016. [Http://dx.doi.org/10.4322/cerind.2016.009](http://dx.doi.org/10.4322/cerind.2016.009).

FU, Qiang *et al.* Silicate, borosilicate, and borate bioactive glass scaffolds with controllable degradation rate for bone tissue engineering applications. I. Preparation and in vitro degradation. **Journal Of Biomedical Materials Research Part A**, v. 95, n. 1, p. 164-171, 19 ago. 2010. [Http://dx.doi.org/10.1002/jbm.a.32824](http://dx.doi.org/10.1002/jbm.a.32824).

GHAMBI, Steven; et al. An investigation on hydrofluoric (HF) acid-free extraction for niobium oxide (Nb₂O₅) and tantalum oxide (Ta₂O₅) from columbite/tantalite concentrates using alkali roasting. **Hydrometallurgy**, 2021. [Http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2021.105412](http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2021.105412).

GIBALO, I. N.. **Analytical Chemistry of Niobium & Tantalum**. Humphrey Science Publishers, 1970. 346 p.

GIBSON, C.e.; KELEBEK, S.; AGHAMIRIAN, M.. Niobium oxide mineral flotation: a review of relevant literature and the current state of industrial operations. **International Journal Of Mineral Processing**, v. 137, p. 82-97, abr. 2015. [Http://dx.doi.org/10.1016/j.minpro.2015.02.005](http://dx.doi.org/10.1016/j.minpro.2015.02.005).

GUTIÉRREZ-MORALES, Andrés Felipe. **Proceso minero del coltán en Colombia: estudio sobre la explotación de columbita-tantalita y sus implicaciones**. 2012. 120 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas) – Universidad Distrital Francisco José de Caldas, Bogotá, 2012. Disponível em: <https://repository.udistrital.edu.co/bitstreams/811331f5-4a1a-4b7f-abbc-ce94087c10ba/download>. Acesso em: 30 set. 2025.

HABINSHUTI, Jean Baptiste *et al.* Caustic potash assisted roasting of the Nigerian ferro-columbite concentrate and guanidine carbonate-induced precipitation: a novel technique for extraction of nb:ta mixed-oxides. **Results In Engineering**, v. 14, p. 100415, jun. 2022. [Http://dx.doi.org/10.1016/j.rineng.2022.100415](http://dx.doi.org/10.1016/j.rineng.2022.100415).

HAYES, P. C. **Process Principles in Minerals and Materials Production**. 2. ed. Hayes Publishing Co., 1993.

HEIZMANN, J.; LIEBETRAU, M. **Efficiency of mineral processing in Rwanda's artisanal and small-scale mining sector — quantitative comparison of traditional techniques and basic mechanized procedures**. Hannover: Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR), fev. 2017. ISBN: 978-3-943566-86-4.

HTWE, Htet Htike; LWIN, Kay Thi. Study on Extraction of Niobium Oxide from Columbite–Tantalite Concentrate. **International Journal Of Chemical And Molecular Engineering**, L, v. 2, n. 10, p. 235-238, 2008.

IBRAHIM, M. E.; ORABI, A. H.; FALILA, N. I.; ISMAIEL, D. A. Processing of the mineralized Black Mica for the recovery of uranium, rare earth elements, niobium and tantalum. **Hydrometallurgy**, v. 197, 2020. [Http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2020.105474](http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2020.105474).

ILANKOON, I.M.s.K. *et al.* E-waste in the international context – A review of trade flows, regulations, hazards, waste management strategies and technologies for value recovery. **Waste Management**, v. 82, p. 258-275, dez. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2018.10.018>.

INAMI, Eiichi; ISHIGAKI, Takamasa; OGATA, Hironori. Sol-gel processed niobium oxide thin-film for a scaffold layer in perovskite solar cells. **Thin Solid Films**, v. 674, p. 7-11, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2019.01.010>

IRFAN M. *et al.* Experimental and statistical study for leaching of niobium pentoxide from Pakistani ore. **Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly**, v. 24, n. 1, p. 51–58, 2018. [Http://dx.doi.org/10.2298/CICEQ160518018I](http://dx.doi.org/10.2298/CICEQ160518018I).

ISHIHARA, Daisuke *et al.* Borosilicate sol–gel bioactive glasses and the effect of borate content on structure-property relationships. **Journal Of Sol-Gel Science And Technology**, v. 114, n. 1, p. 106-116, 6 abr. 2023. [Http://dx.doi.org/10.1007/s10971-023-06075-0](http://dx.doi.org/10.1007/s10971-023-06075-0).

KABANGU, M. J.; CROUSE, P. L. Separation of niobium and tantalum from Mozambican tantalite by ammonium bifluoride digestion and octanol solvent extraction. **Hydrometallurgy**, v. 129-130, p. 151-155, 2012. [Http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2012.06.008](http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2012.06.008).

KHOEINI, Mohammad; HESARAKI, Saeed; KOLAHI, Alireza. Effect of BaO substitution for CaO on the structural and thermal properties of SiO₂–B₂O₃–Al₂O₃–CaO–Na₂O–P₂O₅ bioactive glass system used for implant coating applications. **Ceramics International**, v. 47, n. 22, p. 31666-31680, nov. 2021. [Http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.08.046](http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.08.046).

LEE, Sung-Hun *et al.* Single Crystalline NbO₂ Nanowire Synthesis by Chemical Vapor Transport Method. **Bulletin Of The Korean Chemical Society**, v. 33, n. 3, p. 839-842, 20 mar. 2012. [Http://dx.doi.org/10.5012/BKCS.2012.33.3.839](http://dx.doi.org/10.5012/BKCS.2012.33.3.839).

LI, Sun-Chol *et al.* The extraction of Ta, Nb and rare earths from fergusonite by using KOH sub-molten salt leaching. **Hydrometallurgy**, v. 201, p. 105358, maio 2021. [Http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2020.105358](http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2020.105358).

LUMPKIN, Gregory R.; AUGHTERSON, Robert D.. Perspectives on Pyrochlores, Defect Fluorites, and Related Compounds: building blocks for chemical diversity and functionality. **Frontiers In Chemistry**, v. 9, n. 10, p. 156-190, 12 nov. 2021. [Http://dx.doi.org/10.3389/fchem.2021.778140](http://dx.doi.org/10.3389/fchem.2021.778140).

LV, Peng *et al.* BO₃/BO₄ Intermixing in Borosilicate Glass Networks Probed by Double-Quantum 11B NMR: what factors govern bo₄:bo₃ formation?. **The Journal Of Physical Chemistry C**, v. 127, n. 40, p. 20026-20040, 3 out. 2023. <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcc.3c03577>.

MA, Jin *et al.* Recovery of Vanadium from Rapid-Cooling Converter Vanadium Slag by Sodium Roasting and Water Leaching. **Jom**, v. 76, n. 12, p. 7047-7059, 18 abr. 2024. [Http://dx.doi.org/10.1007/s11837-024-06546-x](http://dx.doi.org/10.1007/s11837-024-06546-x).

MACKAY, D.A.R; SIMANDL, G.J. Niobium and tantalum: Geology, markets, and supply chains. **British Columbia Geological Survey Paper**, v. 3, n. 1, p. 13-23, 2015.

MAKANYIRE, Terence; JHA, Animesh; SUTCLIFFE, Stephen. Kinetics of hydrochloric acid leaching of niobium from TiO₂ residues. **International Journal of Mineral Processing**, v. 157, p. 1-6, 2016. <http://dx.doi.org/10.1016/j.minpro.2016.09.001>.

NANDIYANTO, Asep Bayu Dani *et al.* Amorphous content on the photocatalytic performance of micrometer-sized tungsten trioxide particles. **Arabian Journal Of Chemistry**, v. 13, n. 1, p. 2912-2924, jan. 2020. <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2018.07.021>.

NASCIMENTO, Marcio Luis Ferreira. **Condutividade elétrica de vidros de boratos, silicatos e sílico-sulfatos de íons alcalinos**. 200. 207 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2000.

NAVARRO, Jose Enrique; MEDALL, Francisco Negre; OTHERS. **Apostila Tecnologia Cerâmica, Volume VI.4 – Fritas Cerâmicas**: Instituto de Tecnologia Cerâmica – Universidad de Valencia, 1994.

NETE, M.; PURCELL, W.; NEL, J. T. Separation and isolation of tantalum and niobium from tantalite using solvent extraction and ion exchange. **Hydrometallurgy**, v. 149, p. 31–40, 2014. <http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.06.006>.

NGAMJARUJANA, A. *et al.* Effect of calcination conditions on phase formation and particle size of zinc niobate powders synthesized by solid-state reaction. **Materials Letters**, v. 60, n. 23, p. 2867-2872, out. 2006. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2006.02.004>.

NICO, C. *et al.* Sintered NbO Powders for Electronic Device Applications. **The Journal Of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 11, p. 4879-4886, 3 mar. 2011. <http://dx.doi.org/10.1021/jp110672u>.

NICO, C.; MONTEIRO, T.; GRAÇA, M.P.F. Niobium oxides and niobates physical properties: review and prospects. **Progress In Materials Science**, v. 80, p. 1-37, jul. 2016. <http://dx.doi.org/10.1016/j.pmatsci.2016.02.001>.

NZEH, Nnaemeka Stanislaus *et al.* Process Applications and Challenges in Mineral Beneficiation and Recovery of Niobium from Ore Deposits – A Review. **Mineral Processing And Extractive Metallurgy Review**, v. 43, n. 7, p. 833-864, 18 ago. 2021. <http://dx.doi.org/10.1080/08827508.2021.1964965>.

OLIVEIRA, Juliana Mendes de. **Estudo de rota hidrometalúrgica para extração de nióbio e tântalo contidos na escória de estanho**. 2022. 132 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2022.

OLIVEIRA, Jhonny Dias; ROCHA, Renan Carreiro; GALDINO, André Gustavo de Sousa. Effect of Al₂O₃ particles on the adhesion, wear, and corrosion performance of epoxy coatings for protection of umbilical cables accessories for subsea oil and gas production systems. **Journal Of Materials Research And Technology**, v. 8, n. 2, p. 1729-1736, abr. 2019. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmrt.2018.10.016>.

PAN, Jinhe *et al.* The effect of calcination on the occurrence and leaching of rare earth elements in coal refuse. **Journal Of Environmental Chemical Engineering**, v. 10, n. 5, p. 108355, out. 2022. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2022.108355>.

POPE, M.T. **Heteropoly and Isopoly Oxometalates**. Springer Berlin, 2013. 193 p.

PURCELL, W.; POTGIETER, H.; NETE, M.; MNCULWANE, H. Possible methodology for niobium, tantalum and scandium separation in ferrocolumbite. **Minerals Engineering**, v. 119, p. 180–187, 2018. [Http://dx.oj.org/10.1016/j.mineng.2018.01.023](http://dx.oj.org/10.1016/j.mineng.2018.01.023).

RAMOS FILHO, Antonio Itamar. **DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITO MAGNÉTICO MOLE COM REVESTIMENTOS DE COMPOSTOS DE BORO EM PARTÍCULAS DE FERRO**. 2016. 75 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2016.

RAWSON, Harold. **Properties and Applications of Glass (Glass science & technology)**. Elsevier Science Ltd, 1980. 330 p.

RODRÍGUEZ, O *et al.* Recovery of niobium and tantalum by solvent extraction from Sn–Ta–Nb mining tailings. **RSC Advances**, v. 10, p. 21406-21412, 2020. [Http://dx.doi.org/10.1039/D0RA03331F](http://dx.doi.org/10.1039/D0RA03331F).

SANCHEZ-SEGADO, S *et al.* Characterization of physico-chemical changes during the alkali roasting of niobium and tantalum oxides. In: *Drying, Roasting, and Calcining of Minerals* (TMS book chapter), pp. 51–58, 2015. (TMS — The Minerals, Metals & Materials Society).

SHIKIKA, A. *et al.* A review on extractive metallurgy of tantalum and niobium. **Hydrometallurgy**, v. 198, p. 105496, dez. 2020. [Http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2020.105496](http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2020.105496).

SHIKIKA, A. *et al.* Extraction of Nb and Ta from a coltan ore from South Kivu in the DRC by alkaline roasting – thermodynamic and kinetic aspects. **Minerals Engineering**, v. 163, p. 106751, mar. 2021. [Http://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2020.106751](http://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2020.106751).

SOTILLO, B *et al.* Niobium oxide and tantalum oxide micro- and nanostructures grown using material recovered from mining tailings. **Materials Proceedings**, v. 3, n. 1, p. 1, 2021. <https://doi.org/10.3390/materproc2021003001>

SUNDARARAMAN, Siddharth *et al.* New interaction potentials for borate glasses with mixed network formers. **The Journal Of Chemical Physics**, v. 152, n. 10, p. 104501, 9 mar. 2020. [Http://dx.doi.org/10.1063/1.5142605](http://dx.doi.org/10.1063/1.5142605).

TANVAR, Himanshu *et al.* Extraction of Niobium and Tantalum Oxides From Columbite Concentrate Using Microwave Processing and Solvent Extraction. **Metallurgical And Materials Transactions B**, v. 54, n. 2, p. 621-634, 3 jan. 2023. [Http://dx.doi.org/10.1007/s11663-022-02713-0](http://dx.doi.org/10.1007/s11663-022-02713-0).

TANVAR, Himanshu; MISHRA, Brajendra. Fluoride-Free Processing of Columbite Concentrate for Selective Recovery of Niobium and Tantalum Oxides. **Mining, Metallurgy & Exploration**, v. 41, n. 2, p. 515-523, 23 mar. 2024. [Http://dx.doi.org/10.1007/s42461-024-00969-5](http://dx.doi.org/10.1007/s42461-024-00969-5).

UNGERER, Maria J *et al.* Separation of tantalum and niobium with solvent extraction. Suid-Afrikaanse. **Tydskrif vir Natuurwetenskap en Tegnologie**, v. 33, n. 1, art. a997, 2014. [Http://dx.doi.org/10.4102/satnt.v33i1.997](http://dx.doi.org/10.4102/satnt.v33i1.997).

VITTAYAKORN, W *et al.* Perovskite phase formation and ferroelectric properties of the lead nickel niobate–lead zinc niobate–lead zirconate titanate ternary system. *Journal of Materials Research*, v. 18, p. 2882–2889, 2003. [Http://dx.doi.org/10.1557/JMR.2003.0402](http://dx.doi.org/10.1557/JMR.2003.0402).

VIK, A. F.; DRACOPOULOS, V.; PAPANTHEODOROU, G. N.; ØSTVOLD, T. Solubility and Raman spectra of Nb(V) in LiF–NaF–KF–Na₂O melts. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 321, p. 284–299, 2001. [http://dx.doi.org/10.1016/S0925-8388\(01\)00968-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0925-8388(01)00968-9).

VOGEL, Werner. **Glass Chemistry**. 2. ed. Springer, 1994. 478 p.

WANG, Chong; YU, Hao; LIU, Huashan; JIN, Zhanpeng. Thermodynamic Optimization of the Na₂O–B₂O₃ Pseudo-Binary System. **Journal Of Phase Equilibria**, v. 24, n. 1, p. 12–20, 1 fev. 2003. <http://dx.doi.org/10.1361/105497103770330965>.

WANG, Xiao-Hui *et al.* Dissolution behaviors of Ta₂O₅, Nb₂O₅ and their mixture in KOH and H₂O system. **Transactions Of Nonferrous Metals Society Of China**, v. 20, n. 10, p. 2006–2011, out. 2010. [http://dx.doi.org/10.1016/s1003-6326\(09\)60409-x](http://dx.doi.org/10.1016/s1003-6326(09)60409-x).

WANG, Xiaohui; ZHENG, Shili; XU, Hongbin; ZHANG, Yi. Leaching of niobium and tantalum from a low-grade ore using a KOH roast–water leach system. **Hydrometallurgy**, v. 98, p. 219–223, 2009. <http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2009.05.002>.

WASTES. **Química Nova**, v. 5, n. 37, p. 1–11, 2014. <http://dx.doi.org/10.5935/0100-4042.20140138>

WEBER, Alexander B. *et al.* Tantalum, easy as Pi: understanding differences in metal•:imido bonding towards improving ta/nb separations. **Chemical Science**, v. 13, n. 23, p. 6796–6805, 2022. <http://dx.doi.org/10.1039/d2sc01926d>.

YU, Yang; STEVENSSON, Baltzar; EDÉN, Mattias. Direct Experimental Evidence for Abundant BO₄–BO₄ Motifs in Borosilicate Glasses From Double-Quantum ¹¹B NMR Spectroscopy. **The Journal Of Physical Chemistry Letters**, v. 9, n. 21, p. 6372–6376, 16 out. 2018. <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcclett.8b02907>.

ZHANG, Kai *et al.* Surface Properties and Denitrification Performance of Impurity-Removed Rare Earth Concentrate. **Materials**, v. 13, n. 3, p. 580, 26 jan. 2020. <http://dx.doi.org/10.3390/ma13030580>.

ZHOU, Hongming; ZHENG, Shili; ZHANG, Yi. **Leaching of a low-grade niobium–tantalum ore by highly concentrated caustic potash solution**. *Hydrometallurgy*, v. 80, p. 83–89, 2005. <http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2005.07.006>.

ZHU, Z.; CHENG, C. Y. **Solvent extraction technology for the separation and purification of niobium and tantalum: A review**. *Hydrometallurgy*, 2011.