

OBTENÇÃO DE ÓXIDOS MISTOS DE NIÓBIO E TÂNTALO OBTIDOS POR MEIO DA PURIFICAÇÃO DO MINERAL TANTALITA

Cleonilson M. Barbosa¹⁻²⁻³; Ellen B. de O. C. Freitas¹; Ana K. C. Oliveira¹; José B. E. Ramos¹
Jilian N. de Freitas³

¹Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Norte (IFRN), Diretoria Acadêmica de Recursos Naturais (DIAREN), campus Natal Central, Rio Grande do Norte, Brasil

²Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Instituto de Química, Campinas, São Paulo, Brasil

³Centro de Tecnologia da Informação Renato Archer (CTI Renato Archer), Campinas, São Paulo, Brasil

Palavras-Chave: Fusão Alcalina, Lixiviação, Processamento

Introdução

A descoberta nas últimas décadas de importantes reservas do mineral columbita-tantalita no Brasil fez surgir o interesse pelo desenvolvimento de uma rota de extração e processamento para este minério, tendo em vista o potencial para aplicações tecnológicas que apresentam o nióbio e o tântalo, elementos presentes em sua composição. O Brasil é líder mundial na produção de minério com nióbio e tântalo, dispondo de 842.460.000 toneladas de columbita-tantalita, o que se configura como a maior reserva mundial desse minério, sendo (PAPP, 2013; RODRIGUES, 2009).

A columbita-tantalita, também encontrada na região do Seridó no Brasil, constitui uma solução-sólida com composição química que varia entre columbita pura [(Fe,Mn)Nb₂O₆] e tantalita pura [(Fe,Mn)Ta₂O₆] (BAUMGARTNER *et al.*, 2006; FOUCAULT; RAOULT, 1995). Além dos elementos químicos citados, a columbita-tantalita ainda pode conter pequenas quantidades de Sn, W e U (DANA; HURIBUT, 1976; GAINES *et al.*, 1997).

O nióbio e o tântalo, elementos de maior interesse econômico apresenta na composição da columbita-tantalita, possuem propriedades de interesse ao desenvolvimento de novos produtos. Por possuírem propriedades físico-químicas semelhantes, existe uma tendência para que o nióbio e o tântalo sejam encontrados juntos na natureza. O tântalo consiste em um metal cinzento, maleável e denso como excelente ductilidade, resistência à corrosão, elevados pontos de fusão e ebulição e boas condutividades térmica e elétrica, sendo empregado em capacitores elétricos, catalisadores e sensores químicos e biológicos (ANDRADE; CUNHA; SILVA, 2002; SOUZA *et al.*, 2013). Atualmente, o nióbio conta com aplicações em diferentes áreas tecnológicas como na produção de superligas, implantes médicos, capacitores eletrolíticos e cerâmicos, supercondutores e filmes finos (DEBLONDE *et al.*, 2016; PURCELL *et al.*, 2018; ALVES; COUTINHO, 2019).

O processo de separação e purificação desses materiais não se constitui de processos simples, sendo necessárias diferentes etapas com seletividade química específica. É recorrente na literatura o uso de ácidos fortes como o ácido sulfúrico, ácido fluorídrico, ou ainda uma mistura destes para a solubilização de impurezas na etapa de lixiviação, no entanto, o uso apenas de uma etapa de lixiviação, seja ela ácida ou básica, nem sempre é suficiente para purificar o minério, sendo necessária a realização prévia do processo de fusão alcalina (PURCELL *et al.*, 2018; YANG *et al.*, 2018).

O processamento do minério pode ocorrer por meio de ciclos de lixiviação ácida e básica, no qual é utilizada uma solução ácida composta por ácido clorídrico e ácido fluorídrico e uma solução básica concentrada de hidróxido de sódio (ALLAIN *et al.*, 2019) ou ainda o

uso do ácido sulfúrico em detrimento do uso de ácido fluorídrico, visando o desenvolvimento de etapas livre de fluoretos no rejeito do processo (DEBLONDE *et al.*, 2016). Contudo, algumas dessas rotas de processamento requerem que a etapa inicial seja realizada sob pressão (DEBLONDE *et al.*, 2016; YANG *et al.*, 2018).

Diante dos processos descritos na remoção das impurezas do minério tantalita-columbita para obtenção de nióbio e tântalo, este estudo propõe à avaliação de diferentes tipos de fusão alcalina com pirossulfato de potássio, pirossulfato de potássio com bissulfato de potássio, e bissulfato de potássio, seguido por lixiviação com ácido clorídrico para purificação total do minério tantalita-columbita, resultado apenas em nióbio e tântalo.

Material e Métodos

Amostras Minerais

O material utilizado foi obtido no município de Currais Novos – RN. A representação das etapas envolvidas no processo de purificação do minério é mostrada na Figura 1. Inicialmente se deu o processo a moagem do material em um moinho planetário de alta energia. O minério permaneceu sob processo de moagem durante 1 hora buscando-se a homogeneização e diminuição dos tamanhos dos grãos, seguido pelo peneiramento realizado na peneira vibratória (Produtest). A granulometria das peneiras com malhas variando de 170 a 400 mesh. A obtenção do peneirado ocorreu a partir do material passante na abertura de 400 mesh, equivalente à peneira ABNT n°400, o que corresponde a uma abertura de 0,037 mm.

Caracterização

Por conseguinte, foi realizado o processo de quarteamento da amostra, com o objetivo de reduzi-la a pequenas porções representativas. Ao término desta etapa, o material foi caracterizado por meio da fluorescência de raios EDX-720 da marca Shimadzu propiciando a identificação de sua composição. Para identificação das fases foi usado o difratômetro de Raios- X modelo MiniFlex II da Rigaku com radiação de Cu-K α com comprimento de onda λ igual a 1,5406Å, programado a 30 kV e 30 mA com a varredura na faixa de 2θ de 20° a 80° em varredura de 1°/min em passos de 0,02°.

Fusão Alcalina

Posteriormente, foi realizado o tratamento do minério por meio de diferentes tipos de fusão alcalina, para avaliar o efeito na purificação do minério, com base em trabalhos anteriormente desenvolvidos por Medeiros (2002) e Ciaravino *et al.* (2002). Foram realizadas 3 fusões: apenas pirossulfato de potássio (K₂S₂O₇ – Impex – 99%); uma mistura equimolar de pirossulfato de potássio com bissulfato de potássio (KHSO₄ – Merck – 99%); e por fim outra fusão com apenas bissulfato de potássio, conforme exposto na figura 1.

O minério foi submetido a três processos de fusão alcalina. No qual foi obtido um líquido homogêneo com coloração verde amarelada. O líquido foi depositado em um recipiente de quartzo para resfriamento e cristalização, sendo posteriormente moído para obtenção de um pó com baixa granulometria.

Experimentos de Lixiviação

O material foi adicionado a um béquer contendo ácido clorídrico P. A. (HCl – 37% - SYNTH) a quente sob agitação, permanecendo nessas condições por intervalos de tempos variados, seguido por um período de repouso. Em seguida, foi realizada a lavagem para o controle de pH e condutividade e eliminação de impurezas. Ao final desta etapa foram feitas

análises de difração de raios X e fluorescência de raios X.

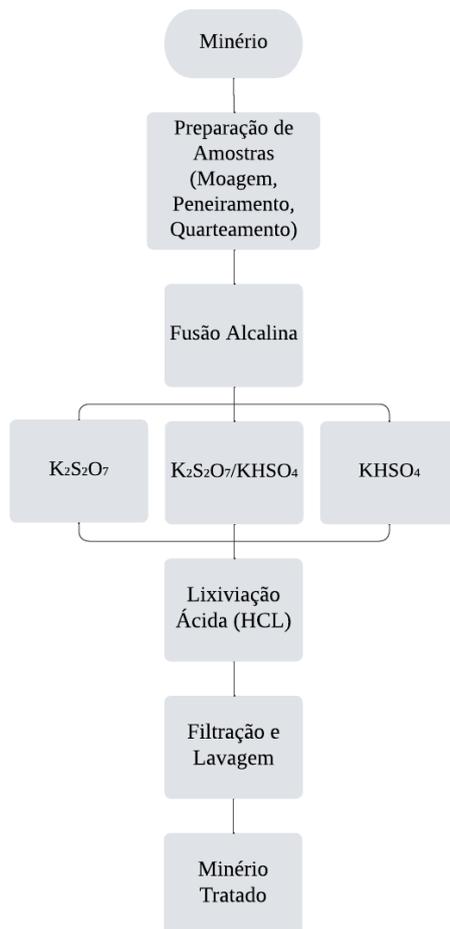


Figura 1. Fluxograma do processo de purificação do mineral

Resultados e Discussão

O minério bruto depois de moído, peneirado e quarteado foi submetido a caracterização de fluorescência de raios X e difração de raios X para identificar a composição química, fase cristalina e processo mais adequado na purificação do minério.

Para determinar a composição mineralógica do material na forma de óxidos, a análise inicial do minério bruto através da fluorescência de raios X é mostrada na Tabela 1.

Tabela 1 – Composição química do minério associado à columbita-tantalita.

<i>Composição</i>	<i>Teor (wt.%)</i>	<i>Composição</i>	<i>Teor (wt.%)</i>
Ta ₂ O ₅	35,773	P ₂ O ₅	2,178
NbO	30,730	Al ₂ O ₃	1,990
Fe ₂ O ₃	14,323	ZrO ₂	0,681
SnO ₂	5,839	ZnO	0,368
TiO ₂	4,680	K ₂ O	0,303
MnO	3,135		

Nota-se uma maior concentração dos óxidos de tântalo, nióbio e ferro correspondendo aproximadamente a 36%, 31 % e 14%, respectivamente. Observa-se que, aproximadamente

66% é constituída de tântalo e nióbio. Os demais elementos presentes na amostra são características da geologia da região onde o minério é obtido, como é o caso do estanho, titânio, manganês, fósforo e alumínio. Os demais elementos foram considerados irrelevantes nesse estudo por apresentarem composição inferior a 1%.

A matéria prima foi analisada também através da difração de raios X (Figura 2), buscando-se identificar as fases cristalográficas presentes na amostra.

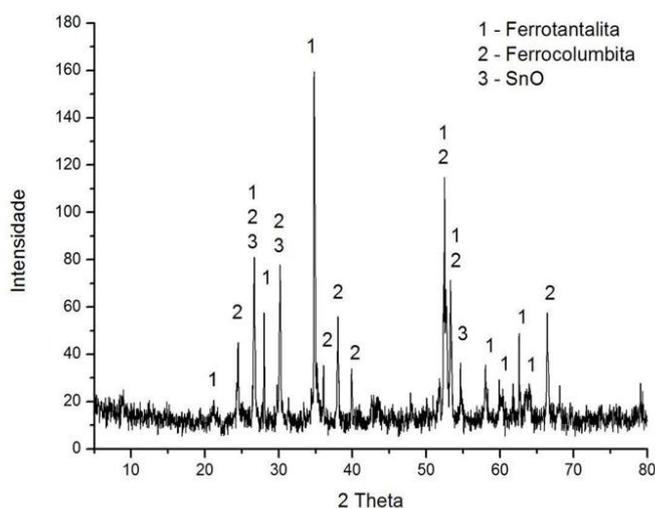


Figura 2. DRX do minério bruto

Com difratograma foi possível identificar os picos referentes a duas fases majoritárias, sendo elas a ferrocolumbita e ferrotapiolita, com sistema cristalino ortorrômbico e tetragonal, respectivamente. Tal resultado entra em conformidade com os dados obtidos por meio da fluorescência de raios X, pois os óxidos dos elementos de tântalo, nióbio, ferro e manganês são constituintes destas duas fases. Contudo, em menor concentração há cassiterita e óxido de titânio, ambos tetragonal. As demais impurezas identificadas na fluorescência de raios X não puderam ser detectadas na difração de raios X devido às limitações apresentadas por essa técnica.

Para purificação do minério foi avaliado o feito da fusão alcalina, seguido da lixiviação em solução de ácido clorídrico P. A. a quente. A porcentagem dos óxidos em função dos ensaios no processo de lixiviação utilizando a fusão alcalina com pirossulfato de potássio (Figura 3a), mistura equimolar de pirossulfato de potássio com bissulfato de potássio (Figura 3b) e bissulfato de potássio (Figura 3c).

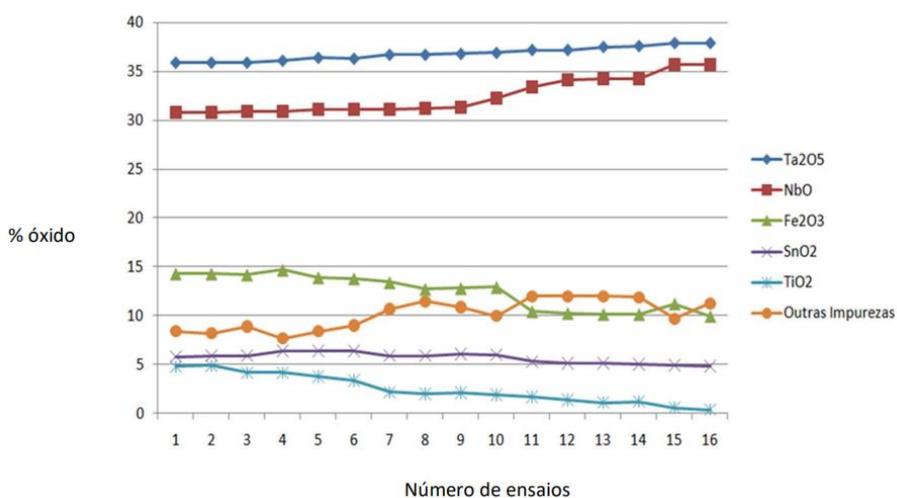


Figura 3a. Porcentagem dos elementos em função do tempo número-de-ensaios na lixiviação do minério fundido com pirossulfato de potássio.

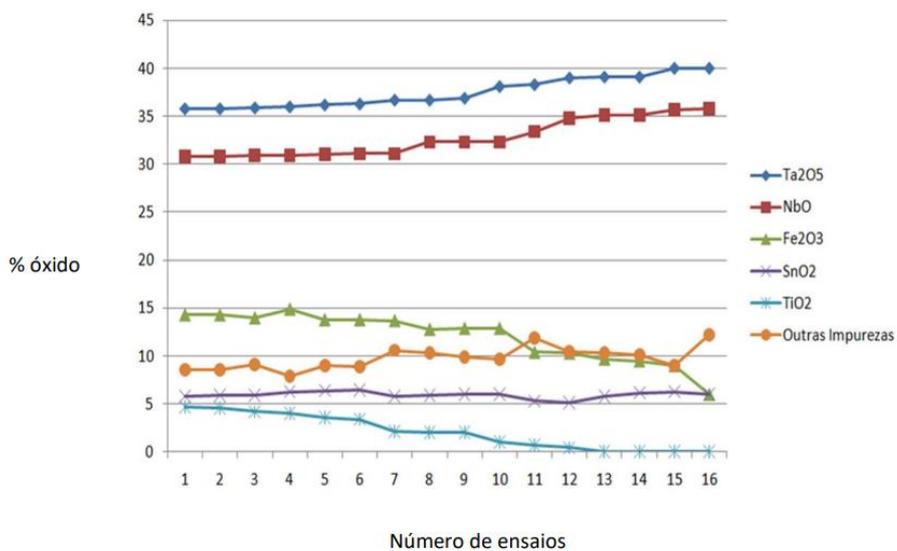


Figura 3b - Porcentagem de óxido em função do número de ensaios realizados para a purificação com mistura equimolar de pirossulfato de potássio e bissulfato de potássio

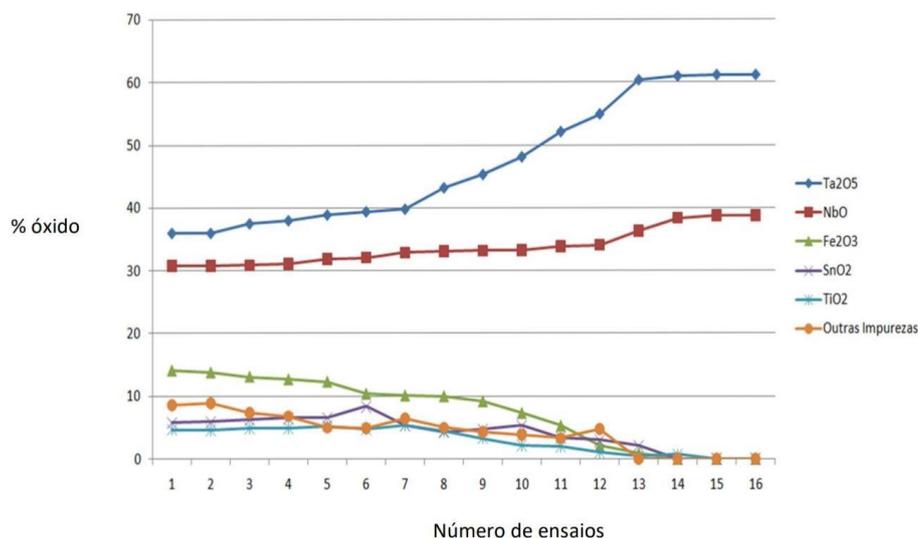
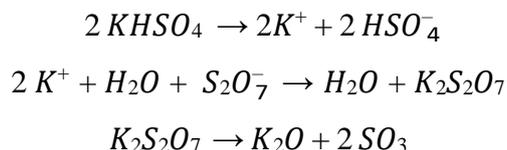


Figura 3c. Porcentagem de óxido em função do número de ensaios realizados para a purificação com bissulfato de potássio

As reações do processo de fusão alcalina com bissulfato de potássio pode ser descrito pelas equações abaixo. É observado que a formação do pirossulfato de potássio é uma etapa intermediária da decomposição do bissulfato de potássio.



Com o tratamento ácido, os óxidos de ferro e estanho foram convertidos em cloretos solúveis em água, sendo eliminados através da filtração e lavagem com solução aquosa de ácido acético em ebulição, seguido por água quente, a fim de eliminar também possíveis fases orgânicas remanescentes no material.

Os resultados (Figura 3a), obtidos com a fusão alcalina de pirossulfato de potássio, mostram a eliminação total apenas do óxido de titânio, estando ainda presente nas amostras em torno de 25% de óxidos indesejados, o que mostra que a utilização da fusão alcalina com pirossulfato de potássio na purificação do minério em estudo é inadequada para as condições de análises.

A utilização da fusão alcalina com pirossulfato de potássio e bissulfato de potássio equimolar apresenta resultados (Figura 3b) semelhantes àqueles alcançados com a utilização apenas do pirossulfato de potássio no tratamento de purificação do minério. A eliminação total só pode ser obtida para o óxido de titânio, permanecendo ainda cerca de 25% de impurezas na amostra, contudo o emprego da mistura equimolar de pirossulfato de potássio e bissulfato de potássio é inadequada para as condições de estudo.

A partir do resultado expostos na Figura 3c, pode-se perceber que o uso do bissulfato de potássio na fusão alcalina no tratamento do minério possibilitou a purificação total dele. A partir do ensaio de número 15, nota-se a ausência total de impurezas, sendo, portanto, estas condições as mais adequadas para a purificação do minério em estudo. O produto resultante deste processo é um óxido de nióbio e tântalo puro que dispõem de inúmeras possibilidades de aplicação de interesse industrial como na catálise e sensores. É importante salientar que a

etapa de lavagem foi bem empregada e não havendo a presença de íons de potássio.

A fim de se verificar os resultados obtidos a partir do décimo quinto ensaio para a utilização do bissulfato de potássio, a Figura 3c mostra o resultado para a análise da fluorescência de raios X. Nota-se a presença dos óxidos de tântalo e nióbio, com 61,176% e 38,824%, respectivamente, confirmando a purificação total do minério e consequente eliminação de todas as impurezas.

Tabela 2 - FRX do mineral tratado.

<i>Composição</i>	<i>Teor (wt.%)</i>
Ta ₂ O ₅	61,176
NbO	38,824

A difração de raios X foi realizada na amostra tratada com bissulfato de potássio como fundente com 15 hora de lixiviação, em solução aquosa de ácido clorídrico P. A. a quente, uma vez que estes apresentaram os resultados mais favoráveis na purificação do mineral. O difratograma do mineral tratado (Figura 4) mostra a ausência das fases encontradas no minério, além disso, a ausência de picos no difratograma é característico de materiais amorfos e por isso, não sendo possível a identificação de seus planos cristalográficos.

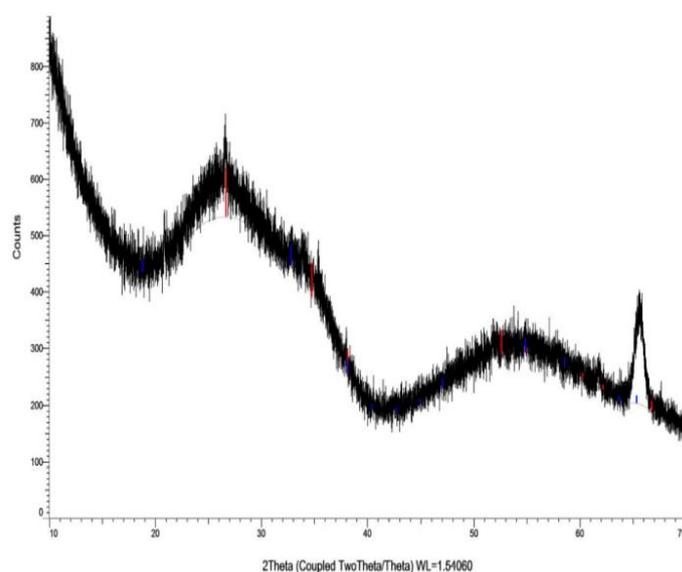


Figura 4. DRX do mineral tratado

Conclusões

O estudo de purificação do minério columbita-tantalita foi bem sucedido. Com ele pode-se constatar que a amostra do minério submetida a fusão alcalina com pirossulfato de potássio ou com a mistura de pirossulfato de potássio e bissulfato de potássio equimolar não apresentam resultados satisfatórios para a purificação do mineral nas condições estudadas, alcançando-se a eliminação total apenas do óxido de titânio, permanecendo nas amostras cerca de 25% de impurezas.

O tratamento do mineral realizado com a fusão alcalina de bissulfato de potássio, seguido com o tratamento a quente em solução aquosa de ácido clorídrico P. A., em duplicata, apresentou, a partir do décimo quinto ensaio, a eliminação total de todas as impurezas presentes

na amostra, se mostrando eficiente na eliminação dos óxidos de estanho, alumínio, titânio, manganês, fósforo e ferro.

Portanto, a avaliação dos dois reagentes nas três diferentes etapas indica que o reagente mais adequado para utilização como fundente no processo de purificação total do mineral columbita-tantalita é o bissulfato de potássio, tendo como produto final desse processo um óxido misto de nióbio e tântalo puro.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao IFRN, Centro de Tecnologia Mineral do Rio Grande do Norte, UNICAMP, CTI Renato Archer e à Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP) pelo apoio técnico e financeiro prestado.

Referências

- ALLAIN, E. et al. Development of a process for the concentration of the strategic tantalum and niobium oxides from tin slags. **Minerals Engineering**, [s.l.], v. 134, p.97-103, abr. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2019.01.029>.
- ANDRADE, M. L. A.; CUNHA, L. M. S.; SILVA, M. C. Tântalo: A relevância da produção brasileira. **Boletim Mineração e Metalurgia da parceria entre BNDES, FINAME e BNDESPAR**, n. 4, ago. 2002.
- ALVES, Adilson Rangel; COUTINHO, Aparecido dos Reis. Life cycle assessment of niobium: A mining and production case study in Brazil. **Minerals Engineering**, [s.l.], v. 132, p.275-283, mar. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2018.11.041>.
- BARBOSA, C. M. **Síntese e caracterização de eletrocatalisadores mistos de nióbio e tântalo dopados com Co, Cu e Ni a partir da columbita/tantalita**. 105 f. 2017. Tese (Doutorado – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte). Natal, 2017.
- CIARAVINO, C. et al. Elaboration of mixed tantalum and niobium carbides from tantalite mineral (Fe,Mn)(Ta1-xNbx)2O6. **Journal of Materials Science**, v. 37, n. 10, p. 2117–2123, 2002.
- DANA, J. D.; HURLBUT JR, C. S.. **Manual de Mineralogia**. 3 ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Ed. S.A., 1976. v. 1
- DEBLONDE, Gauthier J.-p. et al. Selective recovery of niobium and tantalum from low-grade concentrates using a simple and fluoride-free process. **Separation And Purification Technology**, [s.l.], v. 162, p.180-187, abr. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2016.02.025>.
- FOUCAULT, A.; RAOULT, J. F. **Dictionnaire de Géologie**. 4. ed. Paris: Masson, 1995.
- GAINES, R. V. et al. **Dana's New Mineralogy**. 8 ed. New York: John Wiley & Sons, 1997.
- MACHADO, T. G. **Estudo da adição de resíduo de scheelita em matriz cerâmica: formulação, propriedades físicas e microestrutura**. 143 f. 2012. Tese (Doutorado – Programa de Pós-Graduação de Ciências e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte). Natal, 2012.
- MEDEIROS, F. F. P. **Síntese de carbetos de tungstênio e nióbio a baixa temperatura, através de reações gás-sólido em reator de leito fixo**. 144f. 2002. Tese (Doutorado em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte). Natal, 2002
- PAPP, J. F. 2013 Minerals Yearbook - Salt. U.S. **Geological Survey**, n. April, 2013.
- PURCELL, W. et al. Possible methodology for niobium, tantalum and scandium separation in ferrocolumbite. **Minerals Engineering**, [s.l.], v. 119, p.57-66, abr. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2018.01.031>.
- RODRIGUES, Antônio Fernando da Silva (coord.). **Economia Mineral do Brasil**. Brasília: DNPM, 2009.
- SOUZA, Raquel Maria Ferreira de et al. Tântalo: Breve histórico, propriedades e aplicações. **Educación Química**, México, v. 24, n. 3, p.343-346, jul. 2013.
- YANG, Xiuli et al. Pressure leaching of manganotantalite by sulfuric acid using ammonium fluoride as an assistant reagent. **Hydrometallurgy**, [s.l.], v. 175, p.348-353, jan. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2017.12.020>.