

Universidade Federal do Triângulo Mineiro
Instituto de Ciências Tecnológicas e Exatas
Programa de Mestrado Profissional em Inovação Tecnológica

Pedro Henrique do Nascimento Pereira

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE UM MATERIAL SOLÚVEL À BASE DE
NIÓBIO**

Uberaba-MG

2019

Pedro Henrique do Nascimento Pereira

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE UM MATERIAL SOLÚVEL À BASE DE
NIÓBIO**

Dissertação apresentada ao Programa de Mestrado Profissional em Inovação Tecnológica da Universidade Federal do Triângulo Mineiro como requisito parcial para obtenção do título de Mestre.

Orientador: Prof. Dr. Geoffroy Roger Pointer Malpass

Coorientador: Prof. Dr. Evandro Roberto Alves

Uberaba-MG

2019

**Catálogo na fonte: Biblioteca da Universidade Federal do
Triângulo Mineiro**

P489s Pereira, Pedro Henrique do Nascimento
 Síntese e caracterização de um material solúvel à base de nióbio /
 Pedro Henrique do Nascimento Pereira. -- 2019.
 129 f. : il., graf., tab.

 Dissertação (Mestrado Profissional em Inovação Tecnológica) --
 Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Uberaba, MG, 2019
 Orientador: Prof. Dr. Geoffroy Roger Pointer Malpass

 1. Nióbio. 2. Nióbio - Materiais. 3. Catalisadores. I. Malpass, Geoffroy
 Roger Pointer. II. Universidade Federal do Triângulo Mineiro. III. Título.

CDU 669.293

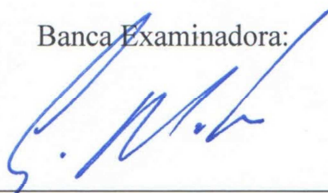
PEDRO HENRIQUE DO NASCIMENTO PEREIRA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE UM MATERIAL SOLÚVEL À BASE
DE NIÓBIO

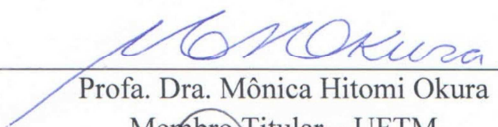
Trabalho de conclusão apresentado ao
Programa de Mestrado Profissional em
Inovação Tecnológica da Universidade Federal
do Triângulo Mineiro, como requisito para
obtenção do título de mestre.

Uberaba, 30 de julho de 2019

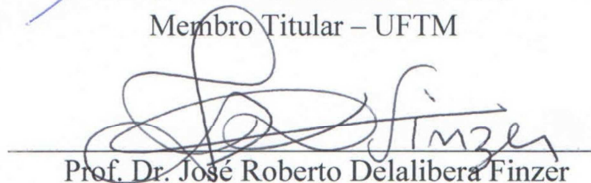
Banca Examinadora:



Prof. Dr. Geoffroy Roger Pointer Malpass
Orientador – UFTM



Profa. Dra. Mônica Hitomi Okura
Membro Titular – UFTM



Prof. Dr. José Roberto Delalibera Finzer
Membro titular – UFU

AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de agradecer à Deus pelo dom da vida e por me conceder esta oportunidade de desenvolver este trabalho através do qual tive o grande privilégio de conhecer pessoas extraordinárias que me ensinaram e me ajudaram na execução deste.

Agradeço ao meu orientador e coorientador pela confiança no trilhar deste caminho, agradeço ao professor Dr. Alexandre de Faria Lima pela imprescindível ajuda nas análises laboratoriais, agradeço a todos os professores que ministraram as aulas durante o curso, ao Dr. Mário Sérgio da Luz, pela amostra de nióbio, e as amizades que se construíram durante as inúmeras viagens realizadas entre Araxá e Uberaba.

Agradeço também à minha família e em especial aos meus pais por todo o apoio essencial nesta longa etapa, sempre me incentivando a perseguir os meus sonhos.

Agradeço ao Uniaraxá, Cleber e professora Azilmar por ceder o espaço e equipamentos necessários à realização dos experimentos.

Agradeço ao laboratório ATELPE por realizar parte das análises.

Agradeço à FAPEMIG e ao CNPq.

Enfim deixo aqui registrado os meus sinceros agradecimentos a todos que contribuíram direta e indiretamente não só na execução deste trabalho, mas pelos conhecimentos, experiências e amizades compartilhados.

“O futuro não é um lugar onde estamos indo, mas um lugar que estamos criando. O caminho para ele não é encontrado, mas construído e, o ato de fazê-lo, muda tanto o realizador quanto o destino.”

Antoine de Saint-Exupéry

RESUMO

PEREIRA, Pedro Henrique do Nascimento. **Síntese e Caracterização de um material solúvel à base de Nióbio**. 2019. 129 p. Dissertação (Mestre em Inovação Tecnológica) – Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Uberaba, 2019.

Nos dias atuais com a crescente evolução da tecnologia para atender as necessidades humanas, o aumento na demanda por novos materiais que as incorporam é um fato. Neste cenário um elemento químico vem ganhando destaque: o nióbio. Podendo formar vários compostos que possuem propriedades refratárias, mecânicas e catalíticas, o elemento tem chamado atenção de indústrias das mais variadas categorias como siderúrgica, eletrônica, de baterias e petroquímica. No entanto materiais precursores que possuem o elemento e que são solúveis em água, não são de grande número, sendo que alguns possuem baixa estabilidade ou são tóxicos. Este trabalho expõe o estudo do processo de síntese, otimização, caracterização e viabilidade econômica de um material que é solúvel em água oriundo da reação do Nb_2O_5 com H_3PO_3 , tendo em sua composição como único elemento metálico o nióbio. Foram utilizadas diversas ferramentas e técnicas em cada etapa deste trabalho: as otimizações seguiram planejamentos experimentais do tipo Taguchi, caracterizações foram feitas por fluorescência de raios-x (ED-XRF), espectrometria no infra vermelho (IR), espectrometria óptica por plasma indutivo de micro-ondas acoplado (MIP-AES), espectrofotometria na região do visível (UV-VIS) do complexo vanadomolibdico de fósforo, e cálculos termodinâmicos. Os resultados demonstraram que o material é solúvel em água, apresentando boa estabilidade em uma ampla faixa de pH (1,2 até 8,9), tendo um custo relativamente competitivo com baixa produção de resíduos e por fim apresentando fórmula química calculada NbPO_4 , composto cujo nome é fosfato de nióbio III. Devido as características apresentadas do composto estudado, conclui-se que o material apresenta potencial para aplicações de alta tecnologia, como catalisadores e precursores de materiais funcionalizados.

Palavras-chave: Nióbio, Materiais Solúveis de Nióbio, Fosfato de Nióbio (III), Ácido Fosforoso.

ABSTRACT

PEREIRA, Pedro Henrique do Nascimento. **Sythesis and characterization of a soluble niobium-based material**. 2019. 129 p. Dissertation (Masters in Technological Innovation) – Federal University of Triângulo Mineiro, Uberaba, 2019.

With the increasing evolution of technology to meet human needs, an increase in the demand for new materials is a fact. In this scenario the chemical element niobium has been gaining prominence. By forming various compounds that have refractory, mechanical and catalytic properties, the element has attracted attention from the most varied areas such as steel, electronics, battery and petrochemical sectors. However, materials that contain niobium and are soluble in water, some of which have low stability or are toxic, are not common. This study presents the process of synthesis, optimization, characterization and economic viability of a niobium-containing material that is soluble in water from a reaction of Nb_2O_5 and H_3PO_3 , having in its composition niobium as the only metallic element. In this work was used several tools and techniques in each step: in optimizations were used Taguchi experimental designs, in characterizations were used x-ray fluorescence (ED-XRF), infrared spectrometry (IR), atomic emission spectrometry with microwave induced plasma coupled (MIP-AES), spectrometry in visible region of a phosphorus-vanadomolibdic complex, and thermodynamic calculations. The results showed the material has presented good pH stability in a wide range (from 1,2 to 8,9), having a competitive relatively cost, with small residue and presenting NbPO_4 as the calculated chemical formula called niobium phosphate III. Owing this features, it is concluded that the material shows good potential for high technological applications as catalysts and precursor for functionalized materials.

Keywords: Niobium, Soluble Niobium-Based Materials, Niobium Phosphate (III), Phosphorous Acid.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Estrutura cristalina de uma perovskita ideal ABX_3	23
Figura 2 - Perfil mundial dos depósitos de nióbio.....	23
Figura 3 - Columbita-tantalita e pirocloro	24
Figura 4 - Proporções entre tapiolita e tantalita.....	25
Figura 5 - Relação entre os teores de Ta/Nb e Fe/Mn na columbita-tantalita	26
Figura 6 - Estrutura ideal do bariopirocloro, um tipo de pirocloro.....	27
Figura 7 - Divisão do grupo pirocloro e espécies constituintes.....	28
Figura 8 - Elementos do sítio “A” nos pirocloros em diferentes rochas	28
Figura 9 - Elementos do sítio “B” nos pirocloros em diferentes rochas	29
Figura 10 - Esquema geral de produção de produtos de Nb.....	30
Figura 11 - Esquema geral com extração por hidrometalurgia.....	31
Figura 12 - Corte transversal de uma pilha do tipo chevron.....	32
Figura 13 - Processo de homogeneização do minério	32
Figura 14 - Processo de classificação e britagem	33
Figura 15 - Efeito do pH de flotação com EAG-2 e tratamento ácido.....	34
Figura 16 - Efeito dos coletores aniônicos de pirocloro.....	36
Figura 17 - Processo de concentração da Niobec e complexo de Oka.....	38
Figura 18 - Processo de concentração de Mrima Hill.....	40
Figura 19 - Efeito de diferentes adições de AQ4.....	41
Figura 20 - Efeitos de alguns agentes flotantes na columbita-tantalita	42
Figura 21 - Efeito do pH de flotação utilizando alquil-sulfonato de sódio	43
Figura 22 - Processo de concentração por gravidade.....	45
Figura 23 - Processo de recuperação nos rejeitos	46
Figura 24 - Processo de concentração de minério contendo Zr.....	48
Figura 25 - Efeito do acetato de amina na flotação	49
Figura 26 - Efeito do ácido fluorsilícico e pH de trabalho do ácido oxálico.....	50
Figura 27 - Relação entre Nb/Ta e Zr.....	50
Figura 28 - Processo de flotação de misturas de pirocloro e columbita-tantalita.....	51
Figura 29 - Efeito do HCl na separação magnética do Nb/Ta do Zr.....	52
Figura 30 - Processo de flotação de Zr	53
Figura 31 - Influência do hidróxido de ferro na flotação	54
Figura 32 - Processo de remoção de hidróxido de ferro	55

Figura 33 - Processo de refino químico 1.....	57
Figura 34 - Processo de refino químico 2.....	57
Figura 35 - Processo de refino pirometalurgico 1.....	59
Figura 36 - Processo de refino pirometalurgico 2.....	60
Figura 37 - Esquema simplificado do beneficiamento hidrometalúrgico.....	61
Figura 38 - Processo de redução aluminotérmica	64
Figura 39 - Processo de produção de óxido de Nb via extração por solvente	65
Figura 40 - Produção de óxido de Nb por cloração	66
Figura 41 - Produção de óxido de Nb por hidretação e nitretação	67
Figura 42 - Fluxograma de produção por fusão alcalina	68
Figura 43 - Redução por eletrólise	70
Figura 44 - Reator Kroll	72
Figura 45 - Bomba de calcio.....	73
Figura 46 - Reação aluminotérmica em microrreator	74
Figura 47 - Fusão à arco	75
Figura 48 - Esquema simplificado de fusão em zona.....	76
Figura 49 - Refino em zona flutuante	76
Figura 50 - Forno de bombardeio de elétrons	77
Figura 51 - Fluxograma de produção de ANO.....	78
Figura 52 - Método de execução dos ensaios.....	82
Figura 53 - Material sintetizado	83
Figura 54 - Capilar e termômetro	85
Figura 55 - Comparação dos efeitos dos fatores no tempo – 1ºplanejamento experimental.....	86
Figura 56 - Comparação dos efeitos dos fatores na turbidez – 1ºplanejamento experimental.....	87
Figura 57 - Comparação dos efeitos dos fatores no tempo – 2ºplanejamento experimental.....	88
Figura 58 - Comparação dos efeitos dos fatores na turbidez – 2ºplanejamento experimental.....	88
Figura 59 - Diagrama ternário das frações de reagentes a 150°C	89
Figura 60 - Aspecto visual das soluções em diferentes valores de pH	90
Figura 61 - Espectros Infravermelhos	92
Figura 62 - Espectro de ED-XFR do material.....	93

Figura 63 - Energia livre de Gibbs e espontaneidade da reação.....	97
--	----

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Remoção de CaO e MgO utilizando diferentes reagentes	34
Tabela 2 - Efeito dos ácidos oxálico e fluossilícico na flotação	35
Tabela 3 - Efeito de aminas na flotação de pirocloro	35
Tabela 4 - Efeito de quinolinas na flotação de pirocloro	36
Tabela 5 - Proporções dos agentes	37
Tabela 6 - Resultados da flotação com PLV28	37
Tabela 7 - Reagentes utilizados na flotação - Plantas de Oka e Niobec.....	39
Tabela 8 - Resultados da planta da Niobec com 6 meses de operação	39
Tabela 9 - Recuperação de Nb na deslamagem	41
Tabela 10 - Efeito do tipo de coletor na recuperação de Nb	42
Tabela 11 - Resultados do beneficiamento do minério de Mrima Hill.....	42
Tabela 12 - Efeito de coletores da série SM500.....	44
Tabela 13 - Resultados da operação da planta de Greenbushes	44
Tabela 14 - Resultados da operação da planta de Bernic Lake	44
Tabela 15 - Resultados da recuperação nos rejeitos	45
Tabela 16 - Efeito de aminas na recuperação de Ta/Nb	47
Tabela 17 - Efeito do coletor PL519 na flotação de Ta, Nb e Zr.....	47
Tabela 18 - Resultados operacionais	47
Tabela 19 - Efeito de diferentes coletores na flotação de Nb/Ta - Zr	49
Tabela 20 - Resultados dos testes em diferentes pontos do processo	51
Tabela 21 - Resultados da separação de Nb/Ta de Zr utilizando HGMS.....	52
Tabela 22 - Resultados da separação de Nb/Ta de Zr.....	54
Tabela 23 - Reagentes utilizados na flotação de Nb/Ta	55
Tabela 24 - Resultados finais da separação de Nb/Ta de Zr	56
Tabela 25 - Teores máximos de S, P, Pb e Sn no ferronióbio	56
Tabela 26 - Proporções dos componentes.....	58
Tabela 27 - Composição do concentrado antes e após o refino pirometalúrgico	58
Tabela 28 - Composição da alimentação da planta hidrometalúrgica	60
Tabela 29 - Composição da escória.....	62
Tabela 30 - Composição final do ferronióbio	63
Tabela 31 - Progressão da reação de síntese do ferronióbio.....	64
Tabela 32 - Teores máximos das impurezas no Nb metálico.....	74

Tabela 33 - Composição típica de Nb refinado por bombardeio de elétrons.....	77
Tabela 34 - Propriedades do Nb	79
Tabela 35 - Fatores do 1º planejamento	81
Tabela 36 - 1º Planejamento experimental Taguchi - $L_4(2^3)$	82
Tabela 37 - Fatores 2º planejamento	82
Tabela 38 - 2º Planejamento experimental Taguchi - $L_4(2^2)$	82
Tabela 39 - Fatores do 3º planejamento	83
Tabela 40 - 3º Planejamento experimental Taguchi - $L_4(2^2)$	83
Tabela 41 - Ensaios finais	83
Tabela 42 - Resultados do 1º planejamento experimental	86
Tabela 43 - Resultados do 2º planejamento experimental	88
Tabela 44 - Resultados dos ensaios finais de otimização dos reagentes	89
Tabela 45 - Ensaios de verificação do diagrama ternário	90
Tabela 46 - Teores de Nb e P calculados do material sintetizado.....	91
Tabela 47 - Teores de Nb e P analisados do material sintetizado	91
Tabela 48 - Teores de P nas formas de PO_4 e PO_3	93
Tabela 49 - Fórmulas químicas propostas	94
Tabela 50 - Massas para produção de ANO	98
Tabela 51 - Valores dos reagentes	98
Tabela 52 - Massas para produção de material	99

LISTA DE SIGLAS

ANO – *Ammonium Niobium Oxalate*

pH – Potencial hidrogeniônico

IUPAC – *International Union of Pure and Applied Chemistry*

ETR – Elementos de terras-raras

LCT – Lítio-césio-tântalo

HFSE – *High Field Strength Energy*

MG – Minas Gerais

GO – Goiás

AM – Amazonas

CPRM – Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais

EAG – Emulsão de ácido graxo

PLV – Sigla de série comercial

PM – Sigla de série comercial

NC – Sigla de série comercial

CS – Sigla de série comercial

AQ – Sigla de série comercial

SHQ – Sigla de série comercial

30A – Sigla de série comercial

MEA – Monoetanolamina

DEA – Dietanolamina

TEA – Trietanolamina

HGMS – *High Gradient Magnetic Separator*

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

ASTM – *American Society for Testing and Materials*

ppm – partes por milhão

MIBC – metil-isobutil-cetona

mmHg – milímetros de mercúrio

CCC – cúbico de corpo centrado

JCPDS – *Joint Committee on Powder Diffraction Standards*

MIP-AES – *Microwave-Induced Plasma Atomic Emission Spectrometry*

IR – *Infra Red*

ED-XRF – *Energy Dispersive X-Ray Fluorescence*

NTU – *Nephelometric Turbidity Unit*

nm – nanômetro

CAQUI – Central de Análises Químicas e Instrumentais

LISTA DE SÍMBOLOS

A – Massa atômica

Z – Número atômico

u – Unidade de massa atômica

Å – Ângstrom

Δ – delta (variação)

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	18
2 OBJETIVOS.....	19
2.2 OBJETIVO GERAL	19
2.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	19
3 JUSTIFICATIVA.....	19
4 REFERENCIAL TEÓRICO.....	21
4.1 HISTÓRICO DO NIÓBIO	21
4.2 OCORRÊNCIAS NA NATUREZA	21
4.2.1 Columbita-tantalita	24
4.2.2 Pirocloro.....	26
4.3 PROCESSOS DE PRODUÇÃO.....	29
4.3.1 Mina e pátio de homogeneização.....	31
4.3.2 Classificação e britagem	32
4.3.3 Concentração	33
4.3.3.1 Reagentes de flotação de pirocloro originário de carbonatitos.....	33
4.3.3.2 Reagentes de flotação de pirocloro originário de pegmatitos.....	36
4.3.3.3 Operações na concentração de pirocloro.....	37
4.3.3.4 Concentração de pirocloro de granulometria fina	39
4.3.3.5 Parâmetros da flotação de columbita-tantalita	42
4.3.3.6 Concentração por gravidade de columbita-tantalita	44
4.3.3.7 Concentração de minérios de Ta/Nb contaminados com Zr.....	46
4.3.3.8 Concentração de Nb/Ta - misturas de pirocloro e columbita-tantalita	49
4.3.3.9 Separação magnética de Nb/Ta de Zr.....	51
4.3.3.10 Separação do Nb/Ta de Zr por flotação	53
4.3.4 Refino do concentrado	56
4.3.4.1 Refino químico	56
4.3.4.2 Refino pirometalúrgico.....	58
4.3.5 Hidrometalurgia.....	60
4.3.6 Metalurgia	63
4.3.7 Óxido de Nb	64
4.3.7.1 Produção via extração por solvente	64
4.3.7.2 Produção por recuperação em ligas ferrometálicas	66

4.3.7.3 Produção por fusão alcalina	67
4.3.8 Óxidos especiais	68
4.3.9 Nb metálico	69
4.3.9.1 Processos de redução	69
4.3.9.1.1 Eletrólise	69
4.3.9.1.2 Redução com carbono	71
4.3.9.1.3 Redução com sódio metálico	71
4.3.9.1.4 Deposição por vapor	71
4.3.9.1.5 Redução com liga de cobre	71
4.3.9.1.6 Processo Kroll	71
4.3.9.1.7 Bomba de cálcio	72
4.3.9.1.8 Método de Van Arkel-de Boer	73
4.3.9.1.9 Redução com alumínio	73
4.3.9.2 Processos de refino	74
4.3.9.2.1 Refino por metalurgia do pó	75
4.3.9.2.2 Refino por fusão à arco	75
4.3.9.2.3 Refino zonal	75
4.3.9.2.4 Refino zonal flutuante	76
4.3.9.2.5 Refino por bombardeio (feixe) de elétrons	77
4.3.10 Oxalato amoniacal de Nb	77
4.4 PROPRIEDADES	78
4.5 COMPOSTOS DE NIÓBIO	79
5 MATERIAL E MÉTODOS	81
5.1 QUANTIFICAÇÃO ÓTIMA DOS REAGENTES E TEMPERATURA	81
5.2 DETERMINAÇÃO DA FAIXA DE ESTABILIDADE DE PH	84
5.3 ANÁLISE DOS TEORES DE Nb E P POR MIP-AES	84
5.4 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO	84
5.5 ANÁLISE POR ED-XRF	84
5.6 DETERMINAÇÃO DE FOSFATO E FOSFITO	84
5.7 DETERMINAÇÃO DO PONTO DE FUSÃO	85
6 RESULTADOS E DISCUSSÃO	86
6.1 CONDIÇÕES DE SÍNTESE	86
6.2 FAIXA DE ESTABILIDADE DE PH	90
6.3 TEORES DE Nb E P POR MIP-AES	90

6.4 ESPECTRO INFRAVERMELHO	91
6.5 ESPECTRO FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X	92
6.6 TEORES DE FOSFATO E FOSFITO	93
6.7 PONTO DE FUSÃO	94
6.8 CÁLCULOS TERMODINÂMICOS E FORMULA QUÍMICA PROPOSTA	94
6.9 ESTIMATIVA DE CUSTO	97
7 CONCLUSÃO	101
REFERÊNCIAS.....	102
APÊNDICE A – SIMULAÇÕES DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.....	110
ANEXO A – PARÂMETROS DAS CÉLULAS UNITÁRIAS.....	112
ANEXO B – LAUDO ANÁLISE DO TEOR DE P	114
ANEXO C – MINERAIS DE NIÓBIO.....	115
ANEXO D – ESTRUTURAS CRISTALINAS.....	117
ANEXO E – COMPOSTOS DE NIÓBIO	120

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, o elemento químico nióbio (Nb) vem se destacando nas indústrias de diversas áreas devido a suas propriedades refratárias, resistência à corrosão em altas temperaturas e baixa densidade em comparação com os usuais, além de formar óxidos, sulfetos, oxofosfatos, carbetos e nitretos (KUMAR et al., 2013; SANTOS; SILVA; ALBUQUERQUE, 2017). Suas características são bastante atrativas em setores tecnológicos, destacando-se a seletividade catalítica, alta dureza, propriedades ópticas e piezoelétricas (PAULINO; CORTEZ, 2007; WANG et al., 2007; CUPPARI; SANTOS, 2016; JIANG; TIAN; SHI, 2016).

Devido a estas singularidades o Nb é um elemento de grande interesse para diversos países, sendo até mesmo considerado estratégico nos setores de energia, defesa, indústrias *high-tech* e de medicina, como é o caso dos Estados Unidos (SILVEIRA, 2013; SCHULZ; PIATAK E PAPP, 2017). O território brasileiro contém cerca de 98% em massa das jazidas de Nb, sendo, então responsável por 92,81% da produção mundial, seguido pelo Canadá com cerca de 6,30% e os demais países correspondendo a 0,89% (AGÊNCIA NACIONAL DE MINERAÇÃO, 2014).

A concentração de Nb na crosta terrestre é baixa, atingindo aproximadamente, 24 mg.kg^{-1} (P. JÚNIOR, 2014) sendo, portanto, sua exploração viável apenas em regiões específicas onde se localizam os depósitos de minerais. Na natureza, existem mais de 90 tipos de minerais em que o Nb está presente sendo os mais conhecidos a columbita-tantalita (76% Nb_2O_5) associada aos pegmatitos, pirocloro (71% Nb_2O_5) e bariopirocloro (67% Nb_2O_5) associado aos carbonatitos de maciços alcalinos, loparita (20% Nb_2O_5) e a pandaíta (P. JÚNIOR, 2014; SILVA, 2018).

Os pirocloros, cujo nome de origem grega significa “fogo e verde”, é a fonte mais importante de Nb atualmente explorada, tendo como exemplo as jazidas de Oka no Canadá e de Araxá, no Brasil (BROCCHI et al., 1976; ANDRADE, 2007). Esses minerais apresentam uma elevada resistência ao ataque de ácidos, como demonstrado por Brocchi et al. (1976) que utilizaram os ácidos clorídrico (HCl), nítrico (HNO_3), fosfórico (H_3PO_4), sulfúrico (H_2SO_4) e fluorídrico (HF), além da água pura, para tentar decompor a rede cristalina do mineral, objetivando extrair o Nb. Os autores tiveram êxito somente com a utilização de HF. Outro estudo semelhante também foi conduzido por Abrão e Attala (1962) que descreveram os pirocloros

como sendo minerais de difícil solubilização nos ácidos anteriormente citados apresentando como proposta o ataque utilizando HF ou uma fusão alcalina com hidróxido de potássio (KOH) e/ou bissulfato de potássio (KHSO₄) e posterior lixiviação ácida.

A partir do processamento do pirocloro, o pentóxido de nióbio (Nb₂O₅) de alta pureza é obtido podendo este ser utilizado como produto final ou como matéria-prima para a produção de outros materiais, tais como óxidos especiais, nióbio metálico, ligas especiais e oxalato amoniacal de nióbio (ANO - *ammonium niobium oxalate*), material que é solúvel em água (SOUSA; GUIMARÃES; BOTELHO, 2013).

2 OBJETIVOS

2.2 OBJETIVO GERAL

O presente estudo tem como objetivo sintetizar um novo material solúvel em água à base de Nb a partir do Nb₂O₅.

2.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Otimizar as proporções dos reagentes;
- Caracterizar o material quanto ao teor de Nb;
- Determinar a faixa de estabilidade de pH do composto à temperatura ambiente;
- Estudar o efeito da temperatura no tempo de síntetização do material;
- Estimar e avaliar o custo de produção do material.

3 JUSTIFICATIVA

Compostos solúveis de Nb apresentam uma infinidade de aplicações tecnológicas, tais como precursores de catalisadores, filmes finos, cerâmicas e lentes óticas utilizadas nas indústrias das mais distintas áreas, como petrolífera e eletrônica (PEREIRA; OLIVEIRA; MONTEIRO, 2004; SANTOS; SILVA; ALBUQUERQUE, 2017). O ANO apresenta uma série de vantagens em relação a outros materiais que contém Nb, como pentacloreto (NbCl₅), pentafluoretos (NbF₅), niobatos de metais alcalinos ((K,Na,Li)NbO₃), pentaetóxidos (Nb(OEt)₅) e pentametóxidos (Nb(OMe)₅) (PEREIRA; OLIVEIRA; MONTEIRO, 2004; MARANA, 2013), no entanto, sua faixa estável de pH está entre 0 e 4 e, valores maiores

promovem o deslocamento do equilíbrio químico, favorecendo a reação de polimerização dos íons oxalato de Nb, produzindo um precipitado (PEREIRA; OLIVEIRA; MONTEIRO, 2004). Diante dessa estreita faixa de estabilidade de pH do ANO e pelo Brasil possuir as maiores reservas conhecidas de Nb do mundo, o presente estudo se justifica no desenvolvimento de um material solúvel contendo Nb com maior estabilidade em faixa ampla de pH, visando melhorar e ampliar as aplicações do elemento.

4 REFERENCIAL TEÓRICO

4.1 HISTÓRICO DO NIÓBIO

O elemento químico de número atômico 41, representado pelo símbolo Nb, foi descoberto em 1801, pelo químico inglês Charles Hatchett enquanto classificava amostras minerais originárias de terras americanas no Museu Britânico batizando-o inicialmente de colúmbio em homenagem a Cristóvão Colombo, descobridor da América (ALFENAS, 2008). Em 1802, o químico Anders Gustaf Ekeberg isolou o óxido de um novo elemento, nomeando-o de tântalo (Ta), em homenagem ao deus grego Tântalo (CERNIAK, 2011). Segundo Alfenas (2008), os elementos colúmbio e tântalo eram muito semelhantes e bastante confundidos, até que o cientista alemão Heinrich Rose provou a diferença entre ambos em 1844. Heinrich Rose e Jean Charles Galissard de Marignac estudaram o mineral columbita e encontraram dois elementos, em que em um deles foi atribuído o nome de tântalo e o outro de nióbio, em homenagem a Níobe filha do deus grego Tântalo. Posteriormente, descobriu-se que os nomes colúmbio e nióbio referenciavam o mesmo elemento, até que em 1950, a IUPAC¹ reconheceu como nióbio o nome oficial do elemento (CERNIAK, 2011).

4.2 OCORRÊNCIAS NA NATUREZA

Na natureza, o Nb é comumente encontrado junto ao Ta. Apesar de esses elementos possuírem massas e números atômicos bastante distintos, ($A = 92,9$ u, $Z = 41$ para o Nb e $A = 180,95$ u, $Z = 73$ para o Ta) a grande afinidade geoquímica de ambos pode ser justificada por possuírem raios iônicos muito próximos em estados de valência idênticos ($\text{Nb}^{+5} = 0,69 \text{ \AA}$, $\text{Ta}^{+5} = 0,68 \text{ \AA}$), cujos parâmetros afetam a alocação dos átomos nas estruturas cristalinas (PARKER; FLEISHER, 1968). Ainda, de acordo com Parker e Fleisher (1968) tanto o Nb e o Ta possuem grande afinidade pelo oxigênio, razão pela qual na maioria das vezes são encontrados sob a forma de óxidos nos minerais, entretanto, em alguns casos raros estão associados à boratos, silicatos, tungstatos e fosfatos. Nestes três últimos, o Nb e/ou Ta, podem estar ligados também ao titânio (Ti), tungstênio (W), estanho (Sn), zircônio (Zr) e háfnio (Hf) devido, principalmente, à similaridade de seus raios iônicos. Outros elementos como tório (Th), urânio (U), elementos de terras-raras (ETR), ferro (Fe), bismuto (Bi)

¹ União Internacional de Química Pura e Aplicada (*International Union of Pure and Applied Chemistry*)

e manganês (Mn) podem ser também encontrados no mesmo mineral que o Nb ou podem coexistir na mesma rocha sob a forma de minerais diferentes (PARKER; FLEISHER, 1968).

O nióbio é encontrado principalmente em três tipos de rochas: os carbonatitos², sienitos³ e granitos⁴ alcalinos e granitos e pegmatitos⁵ LCT⁶.

Nos carbonatitos, os minerais mais comuns onde o Nb está presente são os do grupo do pirocloro e minerais com estruturas cristalinas do tipo perovskita (Fig. 1). Durante o resfriamento desta rocha, o Nb é preferencialmente alocado nos cristais em relação ao Ta, isso pode justificar o porquê de os carbonatitos apresentarem baixo teor de Ta em relação ao Nb. Em sienitos e granitos alcalinos, muitos são os fatores que contribuem para a concentração do Nb. Este tipo de rocha é considerado como tendo sua formação derivada de uma solidificação do magma alcalino oriundo de uma massa litosférica subcontinental. Elementos de alta força de campo (HFSE) como o Nb e o Zr são incompatíveis neste tipo de meio formando aglomerados durante a solidificação. Posteriormente, pode ocorrer uma segunda aglomeração causada principalmente pelo fator densidade, formando camadas de minerais. Os granitos e pegmatitos LCT, são formados a partir de um magma proveniente do derretimento de uma rocha pré-existente oriunda da crosta terrestre. Essas rochas apresentam um elevado teor de lítio (Li), rubídio (Rb), célio (Cs), berílio (Be), estanho (Sn), Nb e Ta, com este último predominante ao Nb, fato que as maiores fontes de Ta se encontram nestes depósitos (SHAW; GOODENOUGH, 2011).

Há diversos depósitos de Nb, distribuídos pelo planeta (Fig. 2), no entanto a maior massa está localizada em território brasileiro (cerca de 98%, correspondendo a aproximadamente de 842,46 milhões de toneladas) podendo se destacar os carbonatitos presentes na região de Araxá e Tapira (MG), na região dos Seis Lagos (AM), em Catalão e Ouvidor (GO) e os granitos e sienitos alcalinos na região de Pitinga, município de Presidente Figueiredo (AM). Canadá ocupa segunda posição com depósitos nas províncias de Quebec e Ontário, seguido pela Austrália, Egito,

² Rocha ígnea composta por mais de 50% de minerais carbonáticos (SHAW; GOODENOUGH, 2011).

³ Rocha ígnea plutônica originária da lenta cristalização do magma. Composta principalmente por minerais de sódio e potássio (feldspato) (SHAW; GOODENOUGH, 2011).

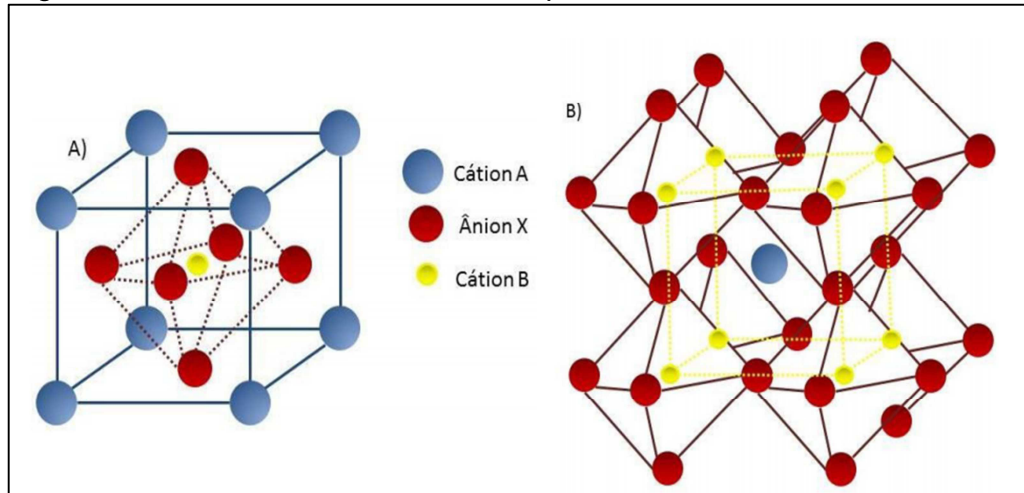
⁴ Rocha ígnea plutônica composta por quartzo, mica e feldspato (SHAW; GOODENOUGH, 2011).

⁵ Mesmo constituinte do granito só que com cristais maiores e mais grosseiros (SHAW; GOODENOUGH, 2011).

⁶ Rochas ricas em lítio, célio e tântalo (SHAW; GOODENOUGH, 2011).

República Democrática do Congo, Groenlândia, Rússia, Finlândia, Gabão e Tanzânia (Fig. 2) (LIMA, 2010; P. JÚNIOR, 2014; BRANCO, 2016).

Figura 1 - Estrutura cristalina de uma perovskita ideal ABX_3



Fonte: Santos, Silva e Passos (2015)

Nota: a) Perspectiva com o cátion "B" no centro da célula; b) Perspectiva com o cátion "A" no centro da célula.

Figura 2 - Perfil mundial dos depósitos de nióbio

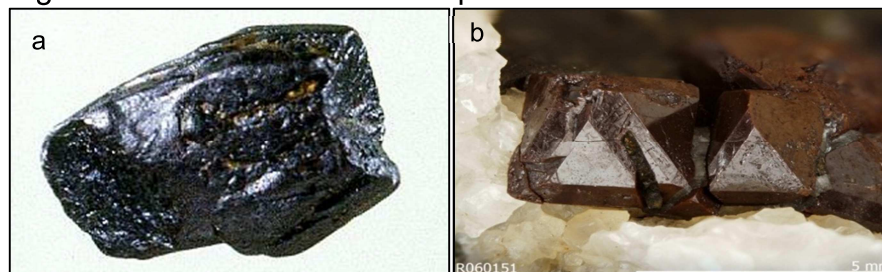


Fonte: Schulz, Piatak e Papp (2017)

Diversos são os minerais que apresentam Nb em sua composição, somando mais de 90 tipos (Anexo C), sendo os mais importantes sob o ponto de vista

econômico, a columbita-tantalita (Fig. 3-a) e os pirocloros (Fig. 3-b) (CROCKETT; SUTPHIN, 1993).

Figura 3 - Columbita-tantalita e pirocloro



Fonte: Webmineral (2018) e RRUFF (2018)

Nota: a) columbita-tantalita; b) pirocloro (marrom) associado à calcita (branco)

4.2.1 Columbita-tantalita

De acordo com Santos et al. (2001), o mineral columbita-tantalita pode apresentar teoricamente duas fases cristalinas: uma ortorrômbica e outra tetragonal. O sistema ortorrômbico é organizado de tal modo que os eixos da célula primitiva possuem comprimentos distintos, mas perpendiculares entre si, sendo os compostos desta fase nomeados da seguinte forma: FeTa_2O_6 (Ferrotantalita), MnTa_2O_6 (Manganotantalita), FeNb_2O_6 (Ferrocolumbita), e MnNb_2O_6 (Manganocolumbita). Por outro lado, em um sistema tetragonal, os eixos são perpendiculares entre si e somente um eixo possui tamanho diferente. Nesta fase os compostos recebem outra nomenclatura: FeTa_2O_6 (Ferrotapiolita), FeNb_2O_6 (Ferromossita), MnTa_2O_6 (Manganotapiolita) e MnNb_2O_6 (Manganomossita) – Estruturas representadas no Anexo D.

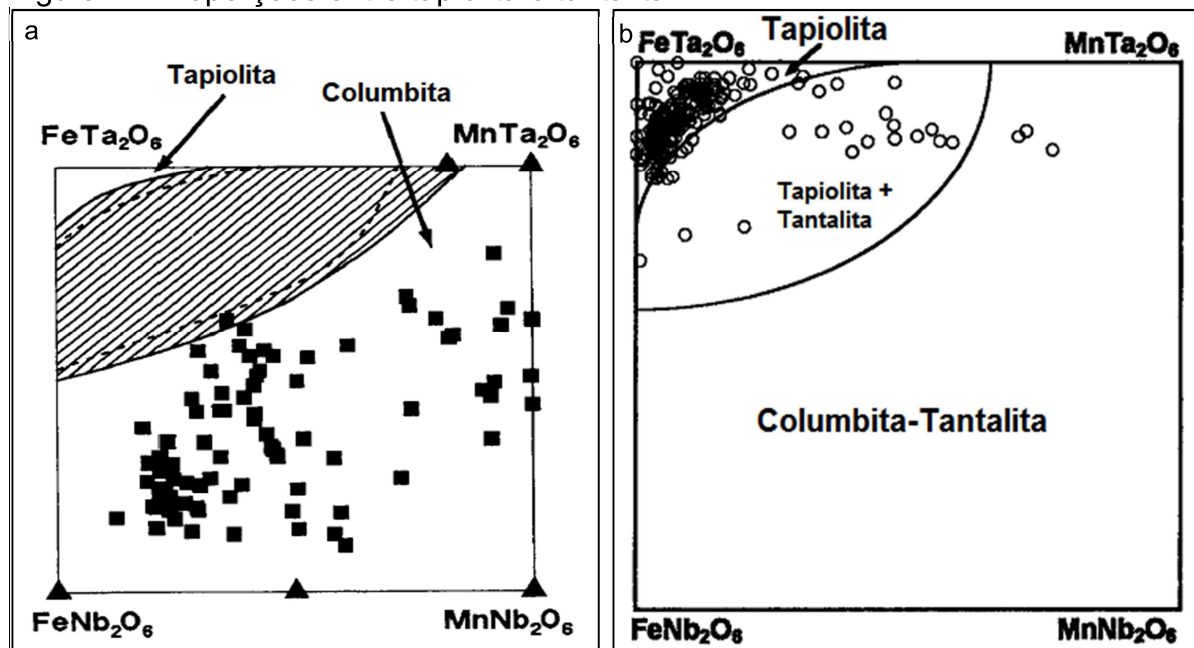
Assim, como também demonstrado por Santos et al. (2001), as projeções das fases ortorrômbicas mostram que os oxigênios formam vértices de estruturas octaédricas fechadas nos quais em seus centros estão alocados os íons metálicos. No plano c-b, das estruturas do Anexo D pode-se notar a sobreposição dos octaedros formando hexágonos irregulares tendo também os oxigênios em seus vértices. Ao longo do plano “a-c”, nota-se que a organização dos octaedros formando cadeias alternadas seguindo um padrão do tipo “x-yy-x-...”.

Tomando os sistemas tetragonais também representados no Anexo D, e Wise e Cerny (1996), pode-se observar a formação de octaedros semelhantes aos das estruturas ortorrômbicas, porém organizados de forma diferente. Nessas estruturas

ditas ideais e ordenadas, os cátions metálicos ocupam posições específicas dentro dos octaedros formando também padrões do tipo “x-yy-x...”, mas naturalmente, o que ocorre é a formação de estruturas desordenadas tendo os átomos de Fe e Ta ocupando a mesma posição.

A proporção natural entre as fases ortorrômbica e tetragonal é bem sucinta, conforme ilustrado na Figura 4-a, sendo até mesmo duvidada a existência da mossita. No entanto, Santos et al. (2001) cita que foi observada uma amostra sintética que apresentou uma fase tetragonal desordenada, com a composição da ferromossita. Ao contrário, como se pode observar na Figura 4-b, a maior parte da fase tetragonal natural se encontra sob o domínio da tapiolita. Com o passar do tempo, a fase tetragonal passou a ser chamada de somente tapiolita, englobando os seus 4 compostos e a fase ortorrômbica de columbita-tantalita englobado também os seus 4 compostos.

Figura 4 - Proporções entre tapiolita e tantalita

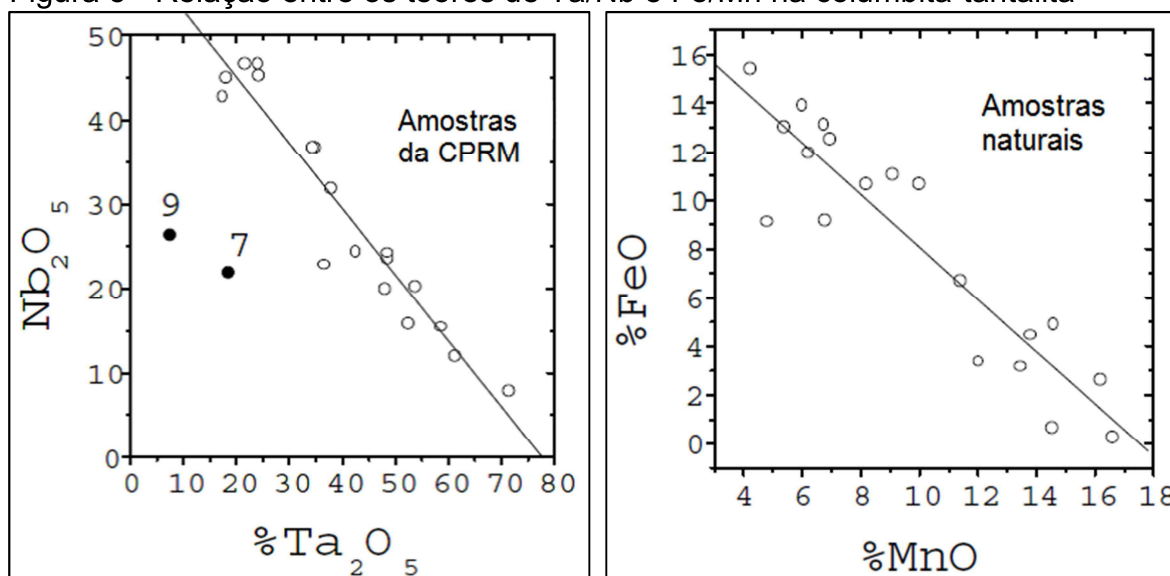


Fonte: Ercit, Wise e Cerny (1995) e Wise e Cerny (1996)

Nota: Quadrados e Círculos: amostras naturais; Triângulos: amostras sintéticas.

Em relação à composição química da columbita-tantalita, pode-se estabelecer uma relação entre o teor Fe e Mn e o teor de Nb e Ta, visto que estruturas com composições químicas bem definidas não são muito comuns. Analisando amostras naturais pode observa-se que quando o teor de Nb aumenta, o de Ta diminui, e o mesmo ocorre para os elementos Fe e Mn conforme Figura 5.

Figura 5 - Relação entre os teores de Ta/Nb e Fe/Mn na columbita-tantalita



Fonte: Santos et al. (2001)

Nota: As amostras 7 e 9, são ricas em Sn e Ti (7: 1,9% SnO₂ / 20% TiO₂ ; 9: 7,9% SnO₂ / 23,3% TiO₂).

Para ilustrar esse comportamento, Santos et al. (2001) citam duas amostras em que uma apresenta composição $Mn_{0,88}Fe_{0,09}Ta_{1,72}Nb_{0,28}O_6$ e outra com composição $Fe(Ta_{0,4}Nb_{0,6})_2O_6$ (Simulações de difração de raios-x no Apêndice A).

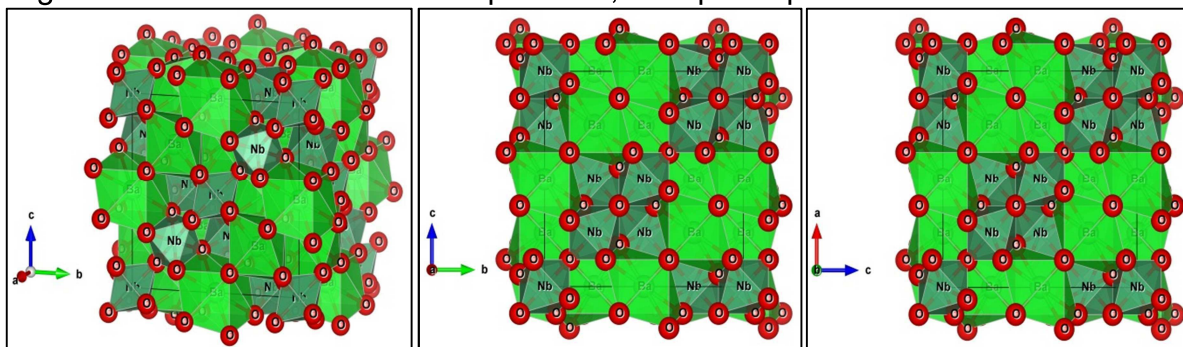
4.2.2 Pirocloro

O pirocloro, grupo que apresenta fórmula geral definida por $A_{2-m}B_2X_{6-w}Z_{1-n}.pH_2O$ possui fase cristalina do tipo cúbica, é composto naturalmente por diversos elementos que ocupam variadas posições. O sítio “A” é ocupado por elementos, como Ca, Na, As, Cs, Mg, Sb, Th, Y, K, Mn, Sr, Fe²⁺, Sn, Ba, Pb, Bi, U, elementos de terras-raras ou H₂O, podendo o índice “m” variar de 0 a 1,7. O sítio “B” é ocupado por Nb, Ta e Ti, Mn e Fe³⁺, fazendo seis ligações coordenadas formando poliedros semelhantes a octaedros (Fig. 6) O “X”, representa os ânions O²⁻, OH⁻ e F⁻ podendo o índice “w” variar de 0 a 0,7, “Z” contendo também ânions como O²⁻, OH⁻, F⁻, cátions com raio iônico grandes como o K⁺ ou H₂O, com o índice “n” variando de 0 a 1,0. O índice “p” restante referente a moléculas de água, varia de 0 a 1,75 (SUBRAMANIAN; ARAVAMUDAN; SUBBA RAO, 1983; HODGSON; LEBAS, 1992; ANDRADE, 2007).

Hogarth (1977) menciona que este grupo por sua vez pode ser dividido em três subgrupos: pirocloro, microlita e betafita. Os critérios para a classificação dos

minerais nesses três subgrupos seguem regras baseadas nas proporções atômicas dos elementos ocupantes do sítio “B”, sendo elas:

Figura 6 - Estrutura ideal do bariopirocloro, um tipo de pirocloro



Fonte: Do Autor, 2018 utilizando parâmetros do anexo-A e software VESTA

Nota: Os círculos vermelhos representam átomos de oxigênio, enquanto os átomos de bário estão localizados no centro dos poliedros verdes claros. Os átomos de Nb estão localizados no centro dos poliedros verdes-escuros.

Pirocloro: O mineral a ser classificado nesse subgrupo, deve apresentar a soma das frações de nióbio e tântalo maior do que duas vezes a fração de titânio além do teor de nióbio ser maior do que o de tântalo ($Nb + Ta > 2Ti$ e $Nb > Ta$);

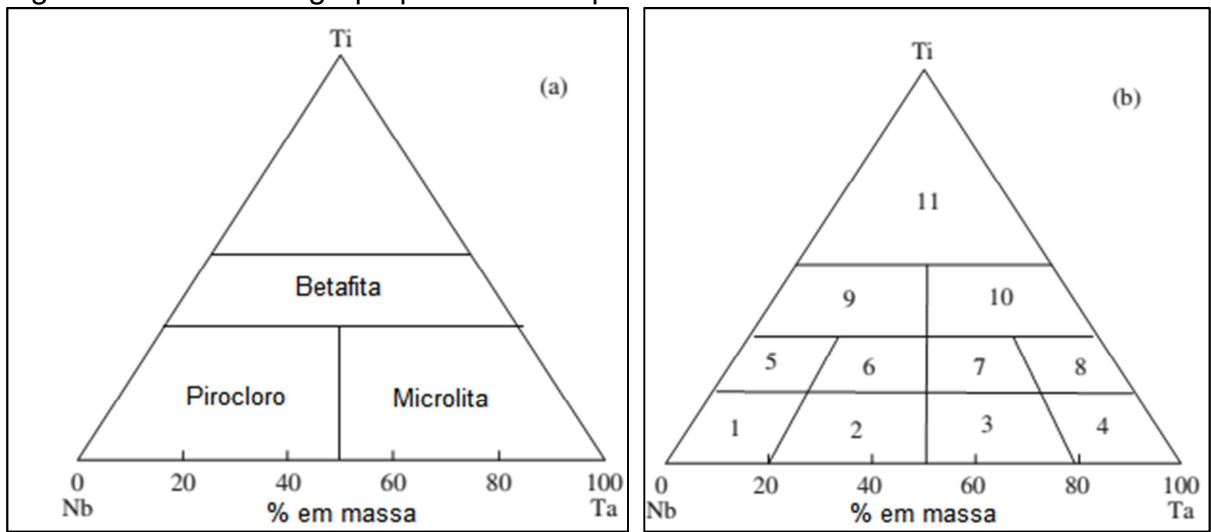
Microlita: Neste subgrupo o mineral deve apresentar a soma das frações de nióbio e tântalo maior do que duas vezes a fração de titânio além do teor de tântalo ser maior ou igual ao teor de nióbio ($Nb + Ta > 2Ti$ e $Ta \geq Nb$);

Betafita: Neste ultimo subgrupo o mineral deve apresentar um teor de titânio, duas vezes maior ou igual à soma das frações de nióbio e tântalo ($2Ti \geq Nb + Ta$).

A partir destas regras de classificação, pode-se estabelecer um diagrama ternário geral (Fig. 7-a) para facilitar a categorização de amostras. Dentro de cada subgrupo, pode-se ainda estabelecer uma nova subdivisão (Fig. 7-b), desta vez baseada em um refinamento da composição química. Os nomes correspondentes às espécies da nova subdivisão são descritos na nota da Figura 7.

Como visto anteriormente, os pirocloros apresentam em sua composição diversos elementos que coexistem na mesma estrutura (YAROSHEVSKII; BAGDASAROV, 2008). Utilizando diagramas ternários pode-se ilustrar esse comportamento, por exemplo, como alguns elementos do sítio “A” (Fig. 8) e “B” (Fig. 9) estão distribuídos em função do tipo de rocha em que estão localizados.

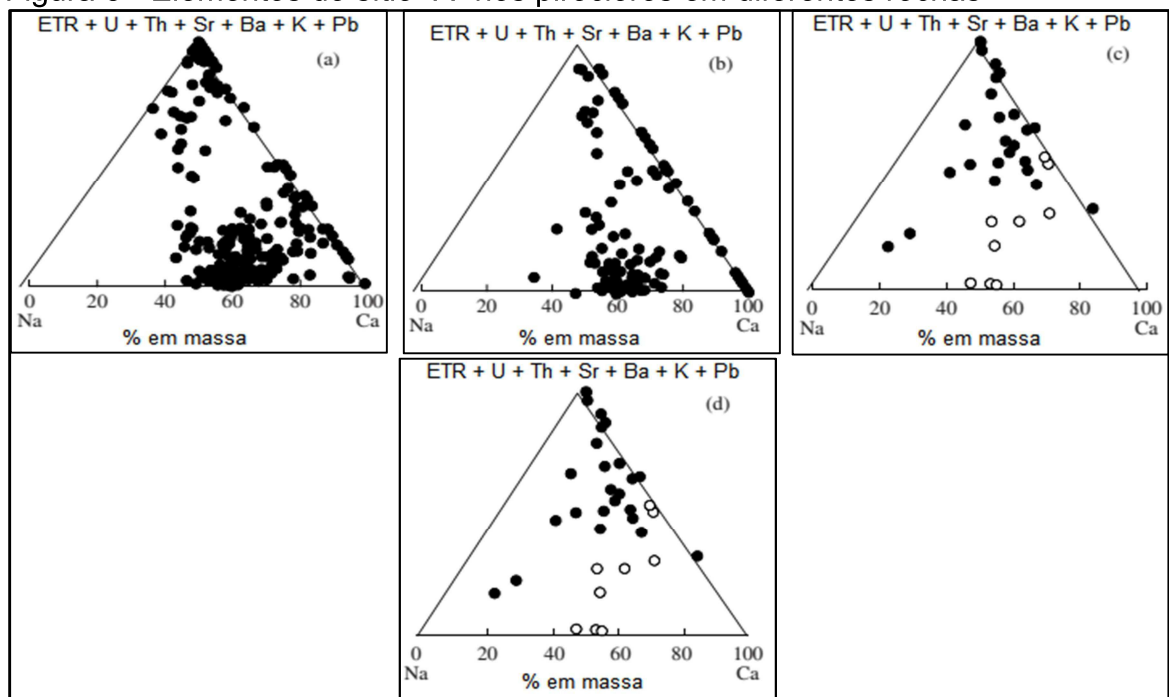
Figura 7 - Divisão do grupo pirocloro e espécies constituintes



Fonte: Yaroshevskii e Bagdasarov (2008)

Nota: (1) pirocloro, (2) Ta-pirocloro, (3) Nb-microlita, (4) microlita, (5) Ti-pirocloro, (6) Ti-Ta-pirocloro, (7) Ti-Nb-microlita, (8) Ti-microlita, (9) Nb-betafita, (10) Ta-betafita e (11) Ti-betafita

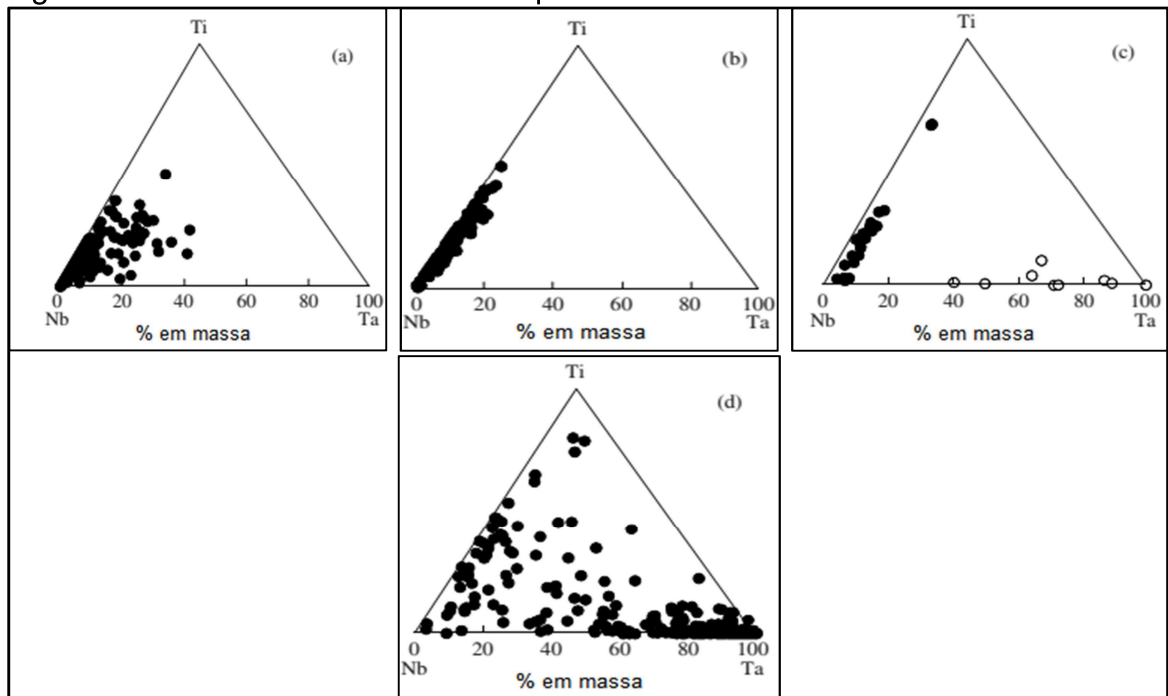
Figura 8 - Elementos do sítio "A" nos pirocloros em diferentes rochas



Fonte: Yaroshevskii e Bagdasarov (2008)

Nota: (a) carbonatitos e fenitos, (b) sienitos e pegmatitos, (c) granitos albitados e metassomáticas alcalinas e (d) granitos pegmatitos. Círculos vazios: Ta-granitos.

Figura 9 - Elementos do sítio “B” nos pirocloros em diferentes rochas



Fonte: Yaroshevskii e Bagdasarov (2008)

Nota: (a) carbonatitos e fenitos, (b) sienitos e pegmatitos, (c) granitos albitados e metassomáticas alcalinas e (d) granitos pegmatitos. Círculos vazios: Ta-granitos.

4.3 PROCESSOS DE PRODUÇÃO

Existem diversos processos para fazer o beneficiamento do Nb, sendo que a seleção de um método é altamente dependente do tipo de produto a se produzir, da variedade do minério e quais as impurezas que existem junto a ele (BULATOVIC, 2010). Dois processos que são normalmente utilizados pelas indústrias, são descritos por Sousa, Guimarães e Botelho (2013) e SRK Consulting et al. (2017).

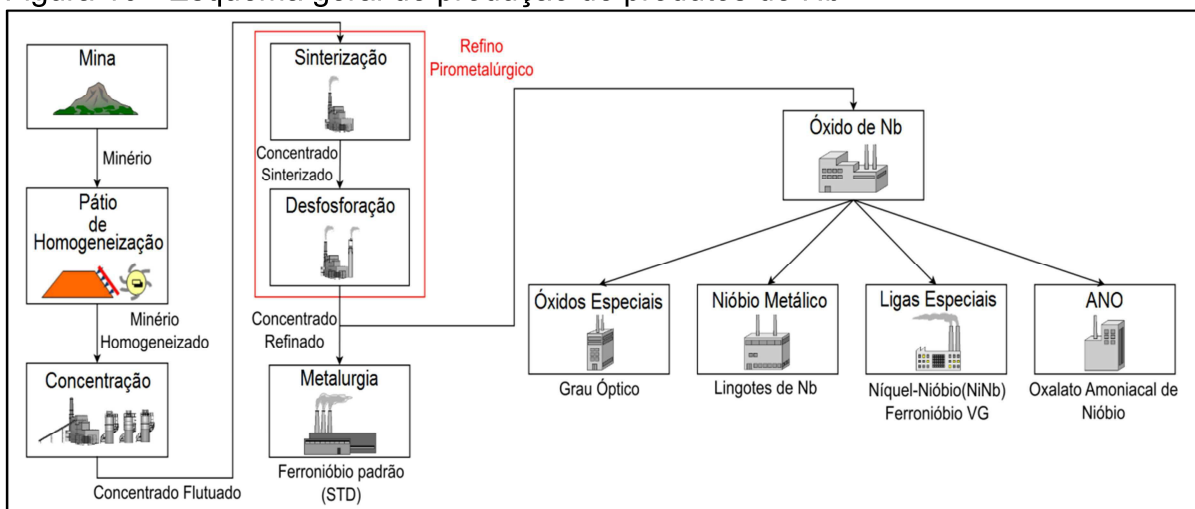
No processo descrito por Sousa, Guimarães e Botelho (2013) (Fig. 10), a cadeia de produção tem início na mina, onde o processo de lavra do minério acontece. Após a lavra, o minério é transportado para um pátio, onde se realiza a homogeneização (*blend*), para que se obtenha um material com teor de Nb mais estável, devido ao fato de ele estar associado a muitas impurezas. Na etapa seguinte, a concentração, o minério homogeneizado é processado através de uma série de operações unitárias com a finalidade de elevar o teor de Nb.

O material final após esta etapa é chamado de “concentrado flutuado”. Logo depois da etapa de concentração, o concentrado flutuado é processado em duas plantas industriais: sinterização e após, desfosforação. Ambas as etapas compõe o chamado “refino pirometalúrgico”, que tem o objetivo de retirar elementos como

enxofre, chumbo, estanho e fósforo. O material final produzido é chamado de “concentrado refinado”. Neste ponto, o processo se divide em dois: metalúrgico e químico. No processo metalúrgico, o concentrado refinado é misturado com alumínio e outros materiais em um forno de arco elétrico onde ocorrem a fusão e a reação de redução do Nb dando origem a um produto chamado ferronióbio padrão, que contém em torno 65% de Nb. No químico, o concentrado refinado é submetido a um processo no qual se obtém o óxido de Nb de elevada pureza. Este por sua vez, é direcionado a outras plantas industriais que são responsáveis por produzir outros produtos de Nb como Nb metálico, ligas especiais (níquel-nióbio, ferronióbio grau vácuo), óxidos especiais (grau óptico) e o ANO.

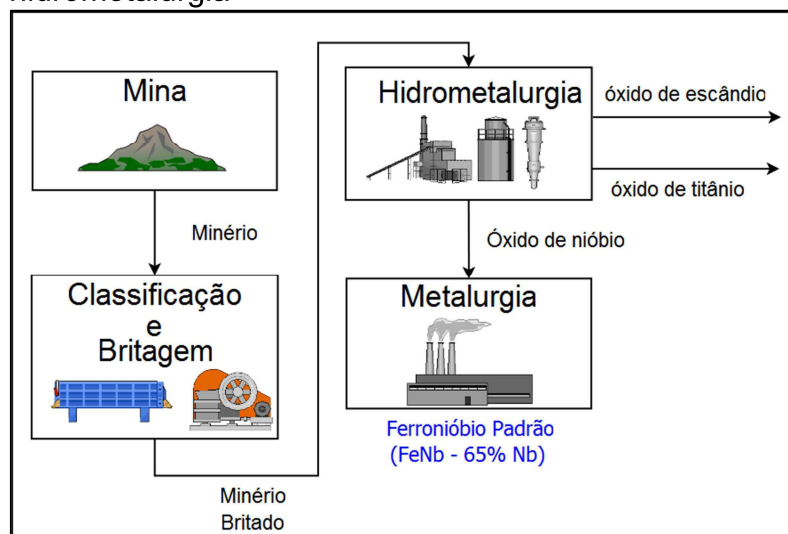
Já no processo relatado por SRK Consulting et al. (2017) (Fig. 11), o minério depois de lavrado, é cominuado em um britador de rolos de alta pressão sendo posteriormente classificado em peneiras. Após, ele é direcionado a uma planta hidrometalúrgica onde ocorre diretamente a etapa de extração, sendo o minério inicialmente lixiviado com ácidos HCl e H₂SO₄, seguido por lixiviação com água, redução de íons metálicos, precipitação do Nb sob a forma de óxido, calcinação e lixiviação alcalina. O óxido de Nb extraído na etapa hidrometalúrgica, é então direcionado a planta metalúrgica, onde utilizando também um forno a arco elétrico e alumínio é produzido o ferronióbio padrão. Além da produção de Nb, há também a produção de mais dois óxidos: o de titânio (TiO₂) e de escândio (Sc₂O₃).

Figura 10 - Esquema geral de produção de produtos de Nb



Fonte: Adaptado de Sousa, Guimarães e Botelho (2013)

Figura 11 - Esquema geral com extração por hidrometalurgia



Fonte: Adaptado de SRK Consulting et al. (2017)

4.3.1 Mina e pátio de homogeneização

Como todo processo de produção mineral, a primeira etapa se inicia em uma região delimitada chamada de depósito, local onde se encontra o mineral de interesse a ser explorado. Nesse local será então construída a mina após serem feitos estudos que englobam vários fatores como econômicos, sociais, ambientais, políticos e técnicos (MACÊDO; BAZANTE; BONATES, 2001). A construção da mina está intimamente ligada ao método de lavra e equipamentos disponíveis (caminhões, carregadeiras e escavadeiras) além também de procurar satisfazer critérios que garantam a segurança de operação, minimização de impactos ambientais, estabilidade durante a vida útil, máxima recuperação do minério, flexibilidade para a realização de adaptações nas diferentes condições geológicas, atingir a máxima produtividade com redução do custo e ser ajustável para uma dada variação econômica (MACÊDO; BAZANTE; BONATES, 2001; PINTO; MERSCHMANN, 2001).

Durante a operação de lavra, flutuações do teor de Nb são observadas, como no exemplo citado por Torres (2008), da mina de bariopirocloro de Araxá, que varia de 1 a 7% em Nb_2O_5 , fator este que afeta diretamente a operação adequada dos processos seguintes (COSTA et al., 2008). Para garantir uma baixa variação, é adotada uma etapa de homogeneização na qual camadas de minério de diferentes teores são depositadas uma sobre as outras formando pilhas do tipo “chevron” (Fig.

12) que em seguidas serão recuperadas e direcionadas à próxima operação (Fig. 13) (ABICHEQUER et al., 2012).

Figura 12 - Corte transversal de uma pilha do tipo chevron



Fonte: Adaptado de Costa et al., (2008)

Nota: A alternância entre as cores preto e branco representam as camadas de minério.

Figura 13 - Processo de homogeneização do minério



Fonte: Adaptado de Abichequer et al.(2012)

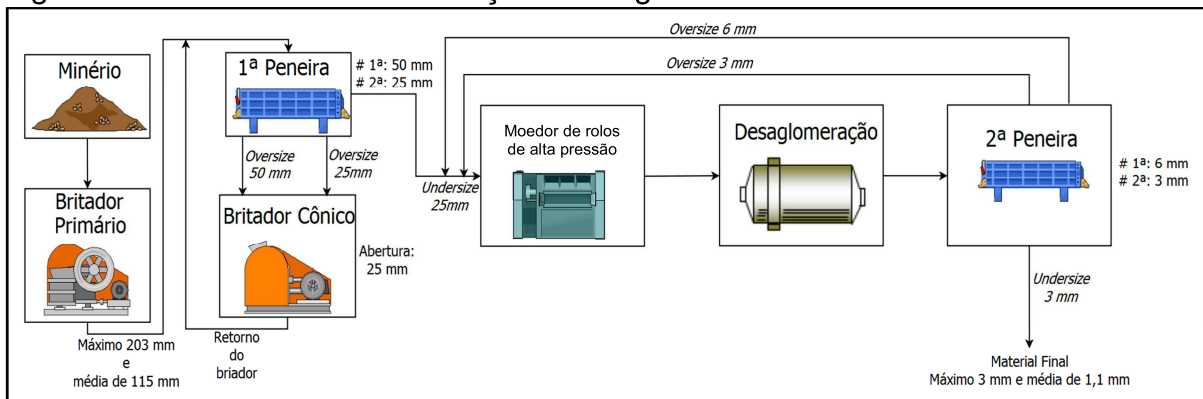
Nota: a e b: Construção da pilha; c e d: Recuperação da pilha.

4.3.2 Classificação e britagem

Na etapa de classificação e britagem (Fig. 14), o minério, depois de lavrado, é fragmentado em um britador até atingir uma granulometria máxima de 203 mm (média de 115 mm). Após, ele é peneirado em uma peneira vibratória de duas malhas (malha superior de 50 mm e inferior 25 mm) sendo as duas frações *oversize* direcionadas a um segundo britador, cônico, que possui uma abertura de 25 mm,

para serem cominuídos. Logo após, o material é redirecionado a mesma peneira para segunda classificação. A fração *undersize* é então levada para outro circuito fechado de moagem que tritura as partículas até atingirem uma granulometria de máxima de 3 mm e média de 1,1 mm. Este novo circuito é composto de um moedor de rolos de alta pressão, um tambor rotativo de desaglomeração, e outra peneira vibratória de duas malhas (superior 6 mm e inferior 3 mm). Novamente assim como no estágio anterior, as duas frações *oversize* da peneira são redirecionadas ao moedor, desta vez o de rolos (SRK CONSULTING et al., 2017).

Figura 14 - Processo de classificação e britagem



Fonte: Adaptado de SRK Consulting et al. (2017)

4.3.3 Concentração

Como citado anteriormente, o processamento do Nb, é altamente dependente do tipo de minério com o qual se está trabalhando, logo, técnicas que processam carbonatitos, pegmatitos, columbita-tantalita e pirocloros serão abordadas por serem as mais comuns.

4.3.3.1 Reagentes de flotação de pirocloro originário de carbonatitos

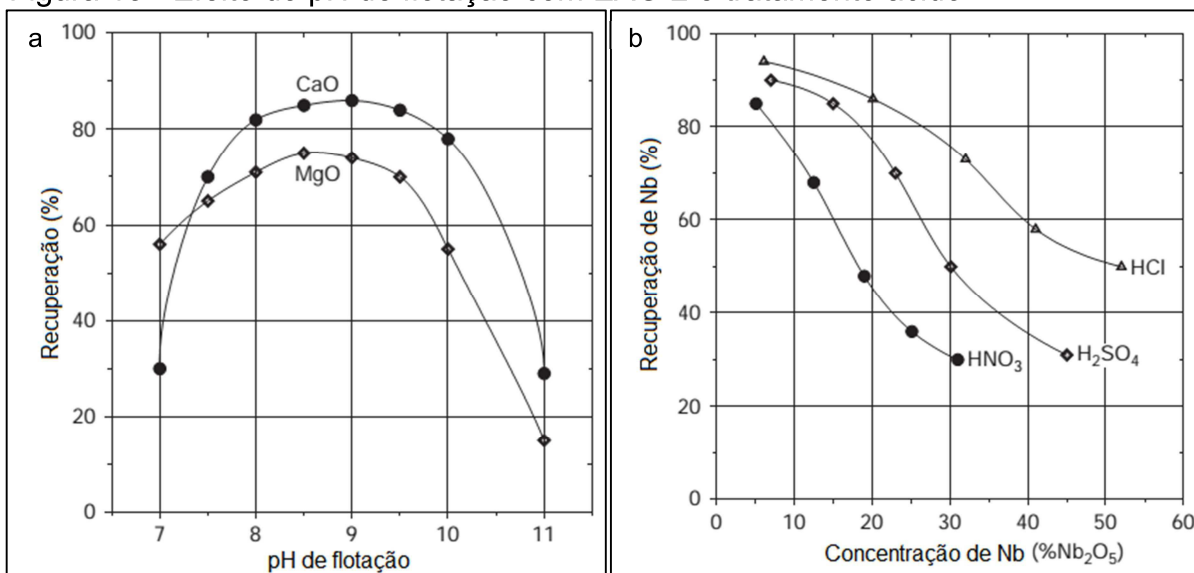
A flotação do pirocloro encontrado neste tipo de rocha depende basicamente da eficiência da remoção de calcita (CaO) e dolomita (MgO) em uma pré-flotação. Estudos foram realizados utilizando diversos ácidos graxos como coletores de CaO e MgO, amido e dextrinas⁷ como agentes depressores de pirocloro (Tabela 1) e o efeito do pH na pré-flotação (Fig. 15-a), sendo observado que uma combinação de EAG-2 numa proporção de 400 g/ton. como coletor, amido de milho como depressor

⁷ Não demonstrou boa eficiência logo não aparece na tabela 1.

e pH de trabalho em 8,5 apresentaram uma maior eficiência na remoção de tais impurezas (BULATOVIC, 2010). Ainda de acordo com Bulatovic (2010), após essa remoção seguido de um tratamento com HCl por um tempo de 15 minutos, houve uma melhora na recuperação de Nb nas etapas seguintes (Fig. 15-b). Tal efeito pode ser atribuído à remoção de resíduos desses ácidos graxos.

Outros agentes depressores de pirocloro foram também testados, obtendo-se ótimos resultados como o silicato de sódio hidrosol⁸ na proporção de 100 g/ton. e ortodihidroxibenzeno, conhecido como Catecol. Esse ultimo, além de ser mais seletivo, teve um efeito mais acentuado em uma granulometria mais fina (BULATOVIC, 2010).

Figura 15 - Efeito do pH de flotação com EAG-2 e tratamento ácido



Fonte: Bulatovic (2010)

Nota: No estudo de tratamento com os ácidos, foram utilizados 1000 g de ácido para cada tonelada de material.

Tabela 1 - Remoção de CaO e MgO utilizando diferentes reagentes

Coletor de CaO-MgO	% de Recuperação		Depressor de Nb ₂ O ₅ usado na flotação de CaO	% de Nb ₂ O ₅ no concentrado de CaO	pH de flotação
	CaO	MgO			
Ácido Oleico	65	58	Amido de milho cáustico	10,0	8,5
Ácido graxo de cadeia longa	70	62	Amido de milho cáustico	8,4	8,0
Óleo de cadeia longa emulsionado	72	66	Amido de milho cáustico	7,5	8,2
EAG-1 ⁹	88	80	Amido de milho cáustico	4,6	8,5
EAG-2 ¹⁰	89	85	Amido de milho cáustico	4,2	8,3

Fonte: Adaptado de Bulatovic (2010)

⁸ Preparado utilizando cloreto férrico e silicato de sódio.

⁹ Emulsão de ácido graxo 1: óleo de cadeia longa/Na₂CO₃/Na₂SiO₃ = 60:20:20

¹⁰ Emulsão de ácido graxo 2: óleo de cadeia longa/Na₂CO₃/Na₂SiO₃ = 65:15:20

Continuando com Bulatovic (2010), após a remoção de CaO e MgO, alguns compostos foram estudados na fase de flotação do pirocloro para a separação de outras impurezas. Foram utilizados os ácidos oxálico, fluorídrico e fluorsilícico como depressores de ganga, sendo o ácido oxálico o que demonstrou maior recuperação além de que incrementos na adição deste influenciam diretamente na recuperação e pureza dos concentrados (Tabela 2). Testes utilizando junto hexametáfosfato de sódio (nome comercial Calgon) e pirofosfato de sódio também foram benéficos como agente depressor de ganga, utilizando uma quantidade bem modesta, cerca de 50 g/ton.

Tabela 2 - Efeito dos ácidos oxálico e fluosilícico na flotação

Reagentes (g/ton.)		Alimentação (% de Nb ₂ O ₅)	Concentrado mais grosseiro		Concentrado mais limpo	
Ácido Oxálico	Ácido Fluorsilícico		% de pureza (Nb ₂ O ₅)	% de Recuperação (Nb ₂ O ₅)	% de pureza (Nb ₂ O ₅)	% de Recuperação (Nb ₂ O ₅)
300	200	0,85	5,8	70,2	50,2	61,3
500	200	0,83	6,7	75,4	52,3	66,5
700	200	0,85	8,5	78,8	55,6	69,6
700	300	0,89	9,3	75,6	57,4	65,4
700	400	0,85	8,3	70,3	57,2	60,0
700	500	0,86	8,5	66,6	58,1	55,2

Fonte: Adaptado de Bulatovic (2010)

Agentes coletores de pirocloro também foram utilizados nesta etapa, sendo os mais comuns, monoaminas (CES 109) e diaminas (Ethofat C25) alifáticas, ácido caprílico (ou octanóico) condensado parcialmente neutralizado com diaminas, cebo com acetato-diamino (Duomac T), cebo com propileno-diamino (TAP 100) e quinolinas com óleo combustível como agente co-coletor (BULATOVIC, 2010). Resultados desses testes estão demonstrados nas Tabelas 3 e 4 e, como se pode observar nas quinolinas o aumento do número de carbonos influencia diretamente na efetiva coleta de pirocloro, mas o uso destes compostos em escala industrial não se mostrou interessante devido ao seu elevado custo.

Tabela 3 - Efeito de aminas na flotação de pirocloro

Coletor	Fabricante	Alimentação (% Nb ₂ O ₅)	Concentrado Final - % de Nb ₂ O ₅
Duomac T	Akzo Nobel	0,92	54,3
Duomac T/Ethofat C25	Akzo Nobel	0,90	55,4
CES 109	Akzo Nobel	0,89	57,4
CES 109/Duomac T	Akzo Nobel	0,90	56,6
TAP 100	Clariant	0,91	50,0

Fonte: Bulatovic (2010)

Tabela 4 - Efeito de quinolinas na flotação de pirocloro

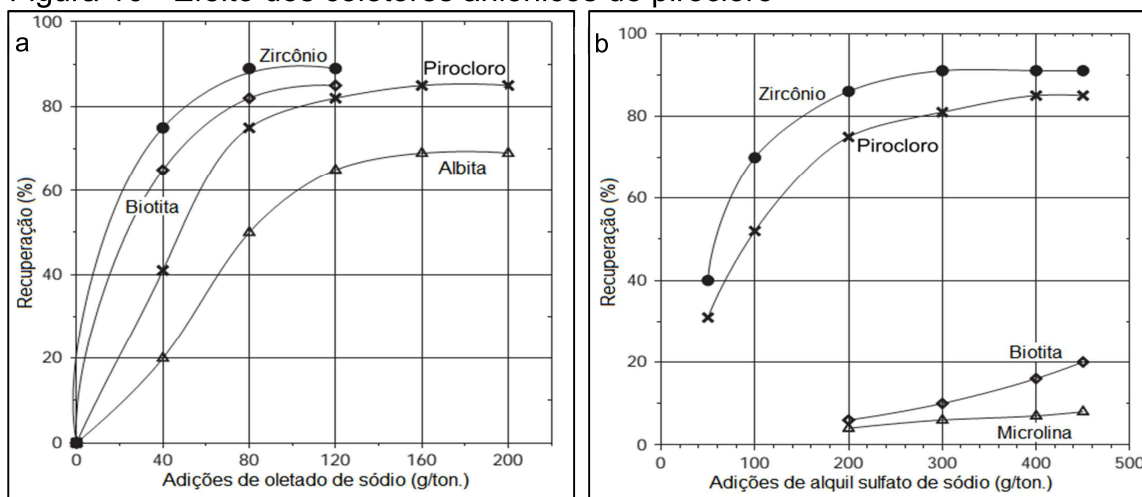
Coletor	Tipo de óleo	Alimentação (% Nb ₂ O ₅)	Concentrado Final - % de Nb ₂ O ₅
8-Quinolinol	Óleo de forno	1,3	10,36
2-metil 8-quinolinol	Óleo de queimador	1,3	9,21
4-metil 8-quinolinol	Óleo de queimador	1,3	19,3
6-metil 8-quinolinol	Óleo de queimador	1,3	5,59

Fonte: Bulatovic (2010)

4.3.3.2 Reagentes de flotação de pirocloro originário de pegmatitos

Pirocloros encontrados em pegmatitos podem apresentar junto alguns minerais que tornam o processo de separação um pouco mais complexo como biotita, enargita, feldspato e zirconita, mas também há casos, não muito comuns, em que as impurezas são basicamente quartzo tornando o processo um pouco mais simples (BULATOVIC, 2010). Para realizar então a concentração de pirocloro nestas condições, são empregados coletores aniônicos e/ou catiônicos. Enquanto os coletores catiônicos (aminas C-14 e cloridratos de aminas) não apresentaram seletividade, os aniônicos citados também por Bulatovic (2010), oleato de sódio (Fig. 16-a) e alquil sulfato de sódio (Fig. 16-b), apresentaram boa recuperação, sendo que a flotação utilizado alquil sulfato de sódio, é altamente dependente do pH de trabalho.

Figura 16 - Efeito dos coletores aniônicos de pirocloro



Fonte: Bulatovic (2010)

Nota: O pH utilizado no experimento relatado na figura b, é de 1,4.

Com o passar do tempo, coletores específicos para flotação de pirocloro foram desenvolvidos, sendo estes divididos em duas categorias: PLV e PM. Os coletores PLV mais especificamente o PLV28, (mistura de alquil sulfosucinamato,

ésteres fosfatados e alquil sulfato de sódio) são utilizados em minérios que contêm feldspato, sendo também adicionando ácido oxálico, fluorsilicato de magnésio e pequenas quantidades de ácido acrílico como agentes depressores de ganga. Os resultados da separação utilizando esses compostos se mostraram eficientes conforme Tabelas 5 e 6, onde se observa que 83,5% do Nb e 83,9% do Zr alimentado são recuperados no limpador de concentrado Nb/Zr. Já a categoria PM (ésteres fosfatados misturados com ácido fosfônico tratados com octanol), é utilizada em minérios ricos em nefelina/cianita. Testes nesses minérios com 0,5% de Nb_2O_5 foram realizados, alcançando uma recuperação de Nb_2O_5 de 73% e um concentrado com teor de 49% em Nb_2O_5 (BULATOVIC, 2010).

Tabela 5 - Proporções dos agentes

Reagentes	Adições (g/ton.)		pH
	Concentrado grosseiro	Concentrado limpo	
Depressores e Modificadores			
Ácido Oxálico	700-900	200-300	4,5
Fluorsilicato de Mg	300-400	150-200	
Accumer 9400	150	100-200	
Coletores			
PLV28	80	150	50
Óleo Diesel	150-200	50	

Fonte: Bulatovic (2010)

Tabela 6 - Resultados da flotação com PLV28

Descrição	% em massa	Composição (%)		Distribuição (%)	
		Nb_2O_5	ZrO_2	Nb_2O_5	ZrO_2
Limpador de concentrado Nb/Zr	2,85	20,5	25,6	83,5	83,9
Nb/Zr saída <i>tailing</i>	86,25	0,07	0,05	9,1	4,8
Magnéticos	2,50	0,40	2,5	1,4	7,1
Lamas	8,40	0,44	1,5	6,0	4,2
Alimentação	100,00	0,70	2,25	100,0	100,0

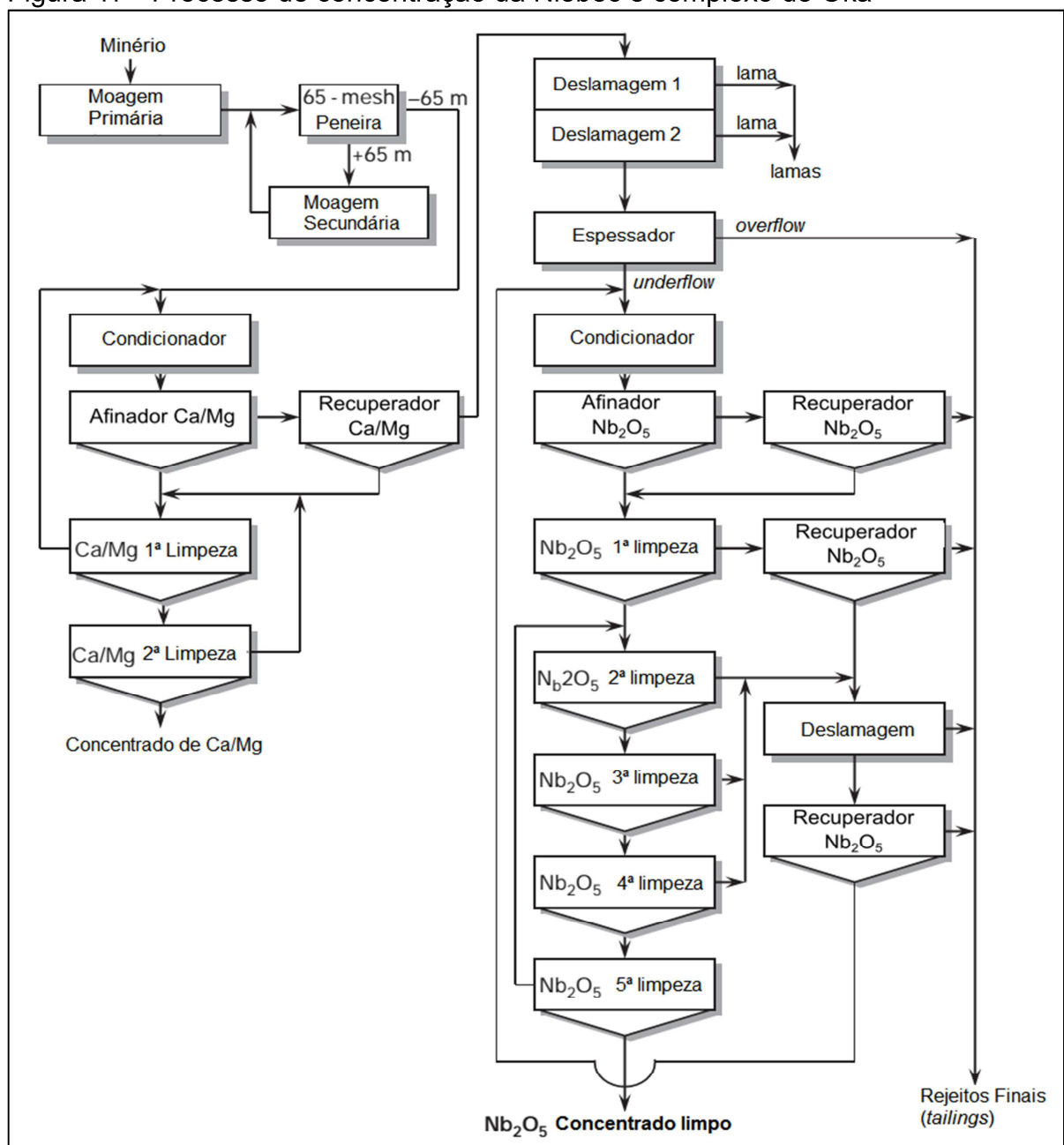
Fonte: Bulatovic (2010)

4.3.3.3 Operações na concentração de pirocloro

A etapa de concentração é composta por uma série de operações unitárias como mostrado na Figura 17, por exemplo, da planta utilizada pela Niobec e no complexo de Oka localizados no Canadá, em que o material processado é o pirocloro com origem de rocha carbonática, apresentando 0,75% de Nb_2O_5 (BULATOVIC, 2010). O processo se inicia com uma moagem primária seguida por uma classificação em uma peneira de malha 65, sendo que partículas maiores que este diâmetro são submetidas a uma moagem secundária até a adequação do seu tamanho. Em um tanque chamado condicionador, são misturados os agentes

flotantes de CaO/MgO ao minério e esta polpa então submetida a etapas de flotação em células afinadoras e recuperadoras. O material não flotado, que contém Nb, é então submetido a uma deslamagem seguido de espessamento. A polpa resultante é então direcionada a outro tanque condicionador ao qual são adicionados agentes flotantes de pirocloro e depressores de ganga. Após as etapas de flotação em série e deslamagens, é obtido o concentrado de pirocloro, apresentando 61,2% de Nb_2O_5 (BULATOVIC, 2010).

Figura 17 - Processo de concentração da Niobec e complexo de Oka



Fonte: Bulatovic (2010)

Apesar do elevado teor de Nb_2O_5 no concentrado final, a recuperação fica na faixa de 55 à 63%, valor relativamente baixo. Foi identificado que a maior perda de pirocloro ocorre sob a forma de finos nas etapas de deslame, flotação de CaO/MgO e nos rejeitos finais (BULATOVIC, 2010). Com o objetivo de aumentar a recuperação destes finos foi introduzido um segundo estágio de deslame (Fig. 17) que diminuiu o diâmetro de corte de 12 μm para 5 μm reduzindo assim a perda nesta etapa de 6% a 15%, a adição de uma emulsão de ácidos graxos, carbonato de sódio, silicato de potássio e xantatos na etapa de flotação de CaO/MgO refletiu em um aumento da recuperação destes passando de 55% para 80% além de flotar também a pirita. A substituição de diaminas alifáticas por monoaminas alifáticas parcialmente neutralizadas (CS 109) aumentou também a recuperação de pirocloro nos estágios de flotação (BULATOVIC, 2010).

Tabela 7 - Reagentes utilizados na flotação - Plantas de Oka e Niobec

Reagentes	Adições (g/ton.)		
	Flotação de CaO/MgO	Nb (afinador)	Limpeza de Nb
Depressores e Modificadores			
Ácido oxálico	-	600-700	300-500
H_2SiF_6	-	300-400	100-200
Na_2SiO_3	200-300	-	-
CuSO_4	200	-	-
Coletores			
CS 109	-	400-500	100-150
NC3	500	-	-

Fonte: Bulatovic (2010)

Tabela 8 - Resultados da planta da Niobec com 6 meses de operação

Descrição	% em massa	Nb_2O_5 (%)	SiO_2 (%)	Fe (%)	Recuperação (% Nb_2O_5)
Concentrado final de Nb_2O_5	0,92	61,2	2,2	1,8	75,4
Rejeitos combinados de Nb_2O_5	53,38	0,14	-	-	10,6
Lamas	10,20	0,33	-	-	4,5
Concentrado de CaO/MgO + magnéticos (pirita)	35,50	0,20	-	-	9,5
Alimentação	100,00	0,75	-	-	100,0

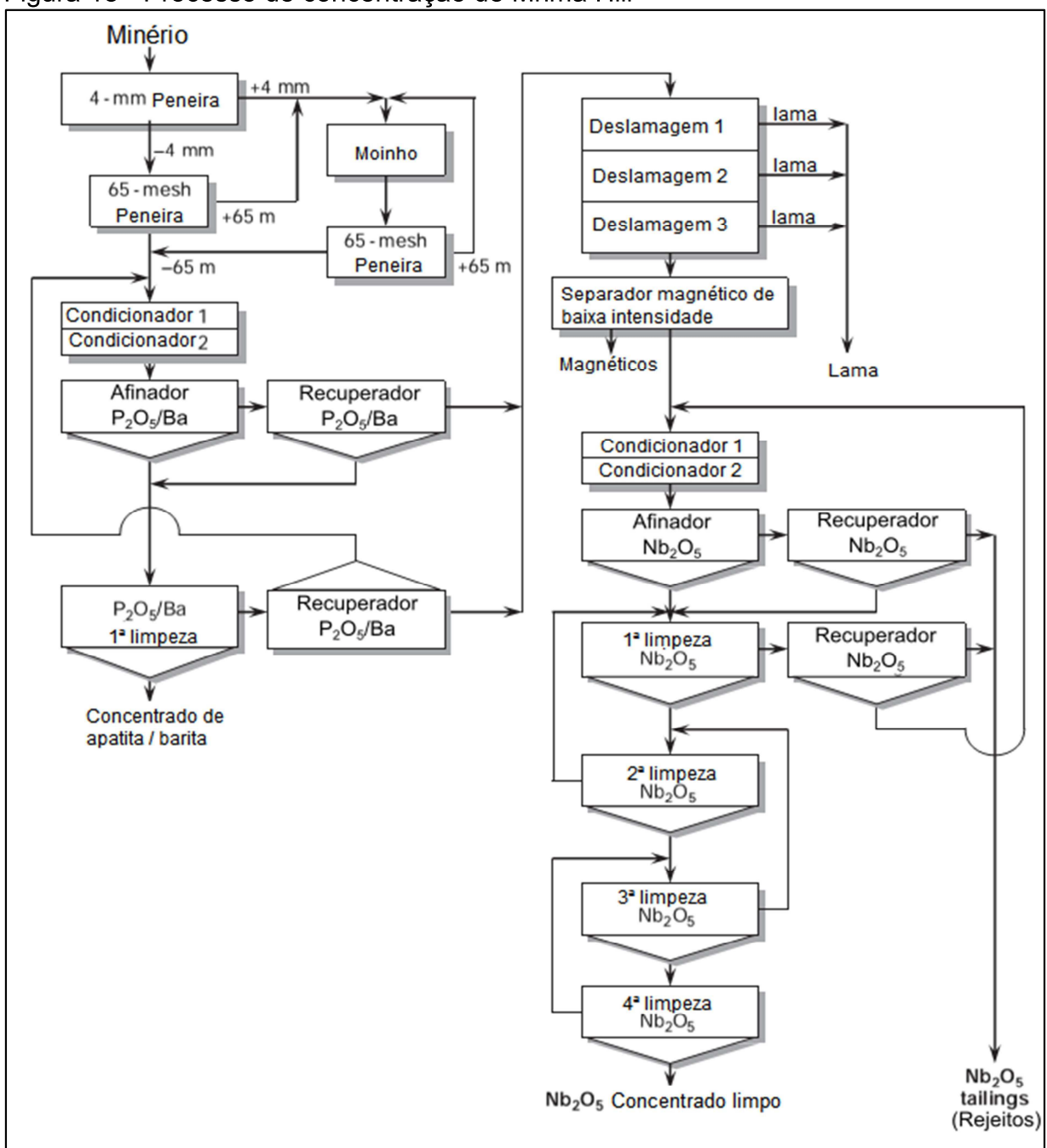
Fonte: Bulatovic (2010)

4.3.3.4 Concentração de pirocloro de granulometria fina

Alguns depósitos de Nb ao redor do mundo sofreram processos de intemperismo que causaram a cominuição dos cristais de pirocloro tornando-os bastante pequenos, tendo seus tamanhos inscritos na casa dos micrômetros. É o caso de Mrima Hill, localizada no sudeste do Quênia citado por Bulatovic (2010) em que estudos indicaram a viabilidade do depósito, mas a fina granulometria do

minério, implicava em uma recuperação de 18 a 20%. A maior parte da perda de Nb no processo estava nas frações abaixo de 8 μm o que corresponde a cerca de 34 a 43% da alimentação. Um estudo conduzido neste tipo de material objetivou desenvolver um processo que buscava a recuperação desses finos, o qual se apoiou em duas condições: 1ª - Utilização de equipamentos que minimizariam as perdas dos finos (Fig. 18) e 2ª - O desenvolvimento de reagentes coletores que flotariam esses finos.

Figura 18 - Processo de concentração de Mrima Hill



Fonte: Bulatovic (2010)

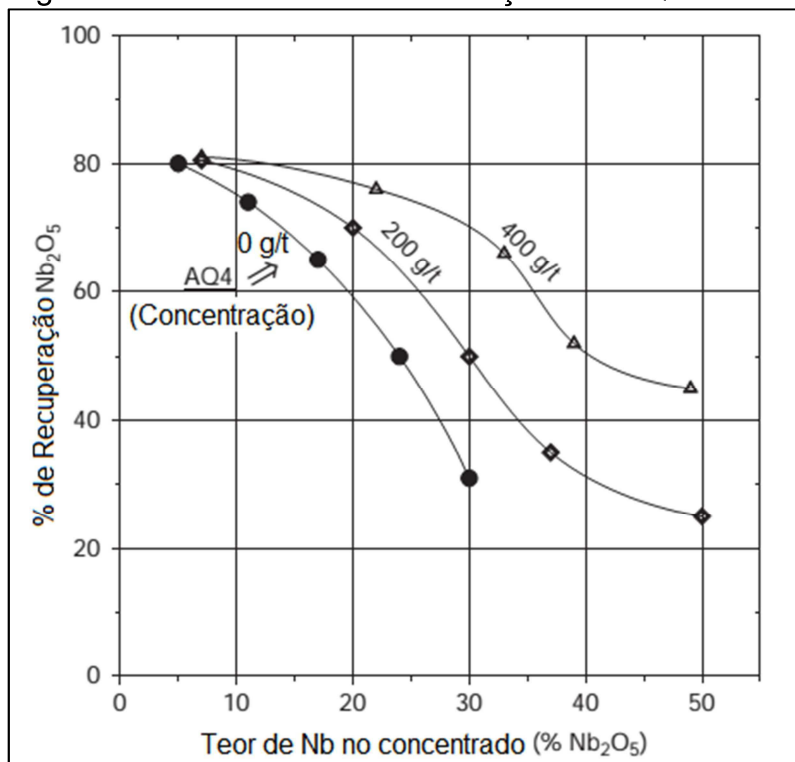
Para recuperar os finos, primeiramente na etapa de flotação da barita/apatita foram utilizados uma mistura de ácidos graxos e sulfonatos (Aero 827) em um pH alcalino como agente coletor e uma mistura de silicato de sódio com amido como depressor de pirocloro. Na fase de deslamagem, além de operar com 2 e 3 estágios, foram estudados alguns dispersantes e coletores (Tabelas 9 e 10) os quais mostraram uma recuperação de pirocloro até em frações de 3 μm . Na flotação, foi também adicionado dispersante, sendo composto por 60% de ortodihidroxibenzeno (Catecol), 30% de ácido acrílico de baixo peso molecular (Accumer 2400) e 10% de hexametáfosfato. Essa mistura nomeada de AQ4 teve um excelente efeito dispersante (Fig. 19) ao mesmo tempo em que atuava como depressor de ganga (BULATOVIC, 2010).

Tabela 9 - Recuperação de Nb na deslamagem

Nº de estágios deslamagem	Dispersante	Diâmetro da partícula no deslame (μm)	Recuperação de Nb_2O_5 (%) nas lamaz
2	Na_2SiO_3 /Calgon (1:1)	6	44
2	Na_2SiO_3 /Calgon (1:2)	5	32
3	AQ2	4	22
3	AQ2	3	14

Fonte: Bulatovic (2010)

Figura 19 - Efeito de diferentes adições de AQ4



Fonte: Bulatovic (2010)

Tabela 10 - Efeito do tipo de coletor na recuperação de Nb

Coletor	Dispersante	Concentrado de Nb grosseiro	
		Teor (%)	Recuperação (%)
Duomac T	AQ4	6,6	33,5
Duomac T/Ethofat C25	AQ4	3,8	39,6
PLV28	AQ4	7,2	72,2
PLV29	AQ4	6,6	78,5

Fonte: Bulatovic (2010)

Ao final, destas modificações, 65,1% do Nb_2O_5 alimentado é recuperado no concentrado limpo com um teor de 46,3% (Tabela 11).

Tabela 11 - Resultados do beneficiamento do minério de Mrima Hill

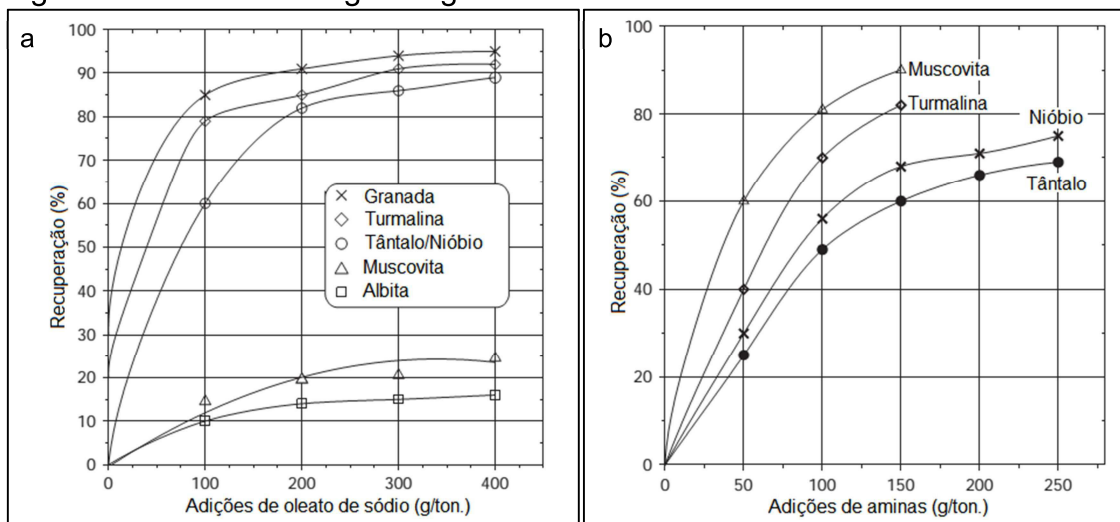
Descrição	% em massa	% de Nb_2O_5	
		Teor	Distribuição
Concentrado Limpo de Nb_2O_5	3,37	46,3	65,1
Rejeitos combinados Nb_2O_5	51,5	0,71	15,9
Concentrado de $\text{P}_2\text{O}_5/\text{BaSO}_4$	12,0	0,20	0,1
Magnéticos	18,0	0,6	4,5
Lamas	15,5	2,2	14,2
Alimentação	100,0	2,4	100,0

Fonte: Bulatovic (2010)

4.3.3.5 Parâmetros da flotação de columbita-tantalita

Estudos citados por Bulatovic (2010) demonstraram que a flotação de columbita-tantalita, é possível de ser realizada utilizando oleato de sódio podendo a recuperação alcançar patamares de até 90%, mas não somente a columbita-tantalita é recuperada neste caso, alguns outros materiais são também flotados como a granada e turmalina (Fig. 20-a).

Figura 20 - Efeitos de alguns agentes flotantes na columbita-tantalita

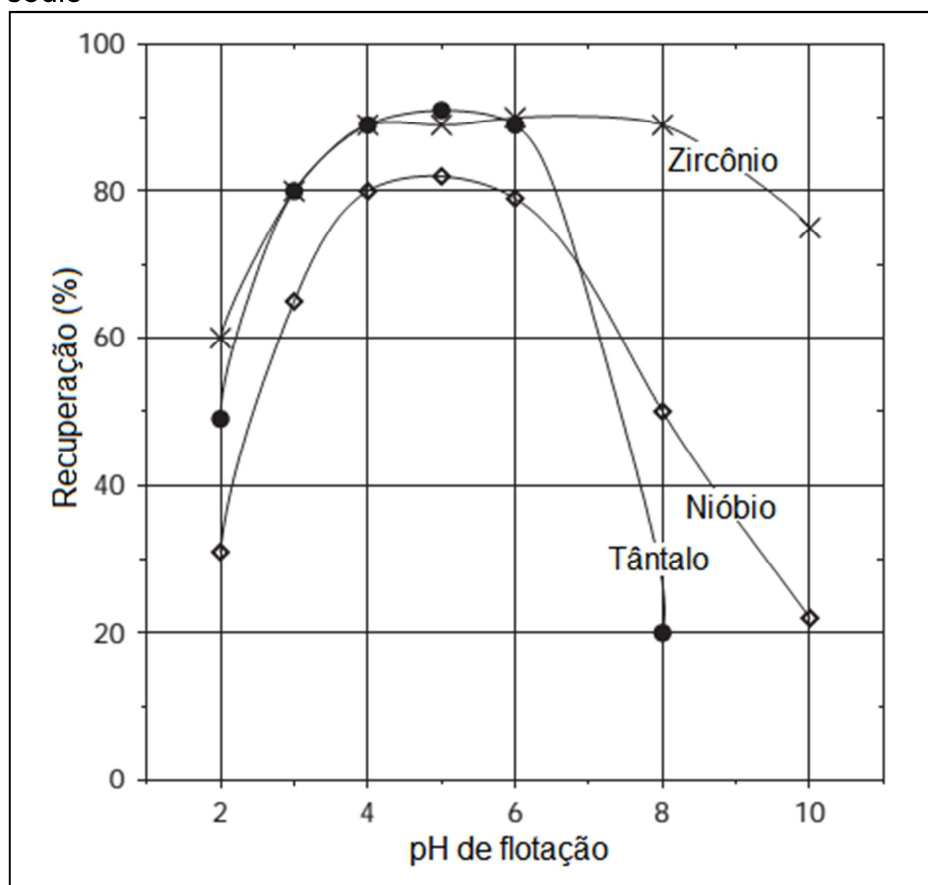


Fonte: Bulatovic (2010)

Agentes coletores catiônicos mencionados por Bulatovic (2010), como monoaminas alifáticas, apresentaram também uma boa recuperação, mas como foi observado no oleato de sódio, ocorre também a flotação de turmalina acrescida de muscovita (Fig.20-b).

Alquil-sulfonato de sódio foi utilizado da mesma forma em testes de flotação exibindo resultados promissores em valores de pH abaixo de 3. Acima deste número, o percentual de recuperação decresce rapidamente como demonstrado na Figura 21. Outro fator importante é que este composto não é seletivo, flotando também materiais como zircão, granada e turmalina (BULATOVIC, 2010).

Figura 21 - Efeito do pH de flotação utilizando alquil-sulfonato de sódio



Fonte: Bulatovic (2010)

Outros coletores como ésteres fosfatados (série SM, fabricante Clariant) e sucinatos modificados com alquil sulfatos foram testados em minérios originários de pegmatitos com pouca presença de strüverita, sendo observados bons resultados na separação de columbita-tantalita (Tabela 12) (BULATOVIC, 2010).

Tabela 12 - Efeito de coletores da série SM500

Coletor	Depressor	Concentrado grosso		Concentrado limpo	
		Composição (%)		Composição (%)	
		Ta ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅
SM502 (500 g/t)	Ácido Cítrico, MgSiF ₆	1,1	5,5	7,2	42,2
SM504 (500 g/t)	Ácido Cítrico, MgSiF ₆	0,9	4,6	6,1	37,3
SM510 (500 g/t)	Ácido Cítrico, MgSiF ₆	2,1	8,5	9,2	46,6
SM515 (500 g/t)	Ácido Cítrico, MgSiF ₆	1,2	6,0	6,8	37,0

Fonte: Bulatovic (2010)

4.3.3.6 Concentração por gravidade de columbita-tantalita

Esta técnica apesar de possuir baixa recuperação (média de 50 - 55%) é largamente utilizada no beneficiamento de columbita-tantalita, devido ao fato de esta apresentar massa específica maior do que as impurezas (4,0 - 4,4 g.cm⁻³ para o minério e 2,8 - 3,0 g.cm⁻³ para impurezas como quartzo, calcita, feldspato e aluminossilicatos) (BULATOVIC, 2010). Frações de minério abaixo de 150 mesh não são separadas neste processo sendo necessária uma flotação nos rejeitos para sua recuperação (Fig. 23). O processo demonstrado na Figura 22 é utilizado em depósitos como o de Greenbushes (Austrália) e Bernic Lake (Canadá) e se inicia com uma moagem seguida de classificação em peneiras, sendo que cada fração *oversize* e *underzise* são diretamente direcionadas para as mesas densimétricas, com exceção da ultima fração *undersize* de 100 mesh que passa primeiramente por um processo de deslamagem. Após sucessivas passagens por mesas densimétricas e lavadores, o concentrado final é obtido tendo sua composição variável conforme o tipo de depósito, como demonstra as Tabelas 13 e 14 (BULATOVIC, 2010).

Tabela 13 - Resultados da operação da planta de Greenbushes

Descrição	% em massa	Teor (%)		Distribuição (%)	
		Ta ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅
Concentrado	0,84	25,4	11,97	64,5	50,3
Rejeitos	99,16	0,12	0,10	35,5	49,7
Alimentação	100,00	0,33	0,20	100,0	100,0

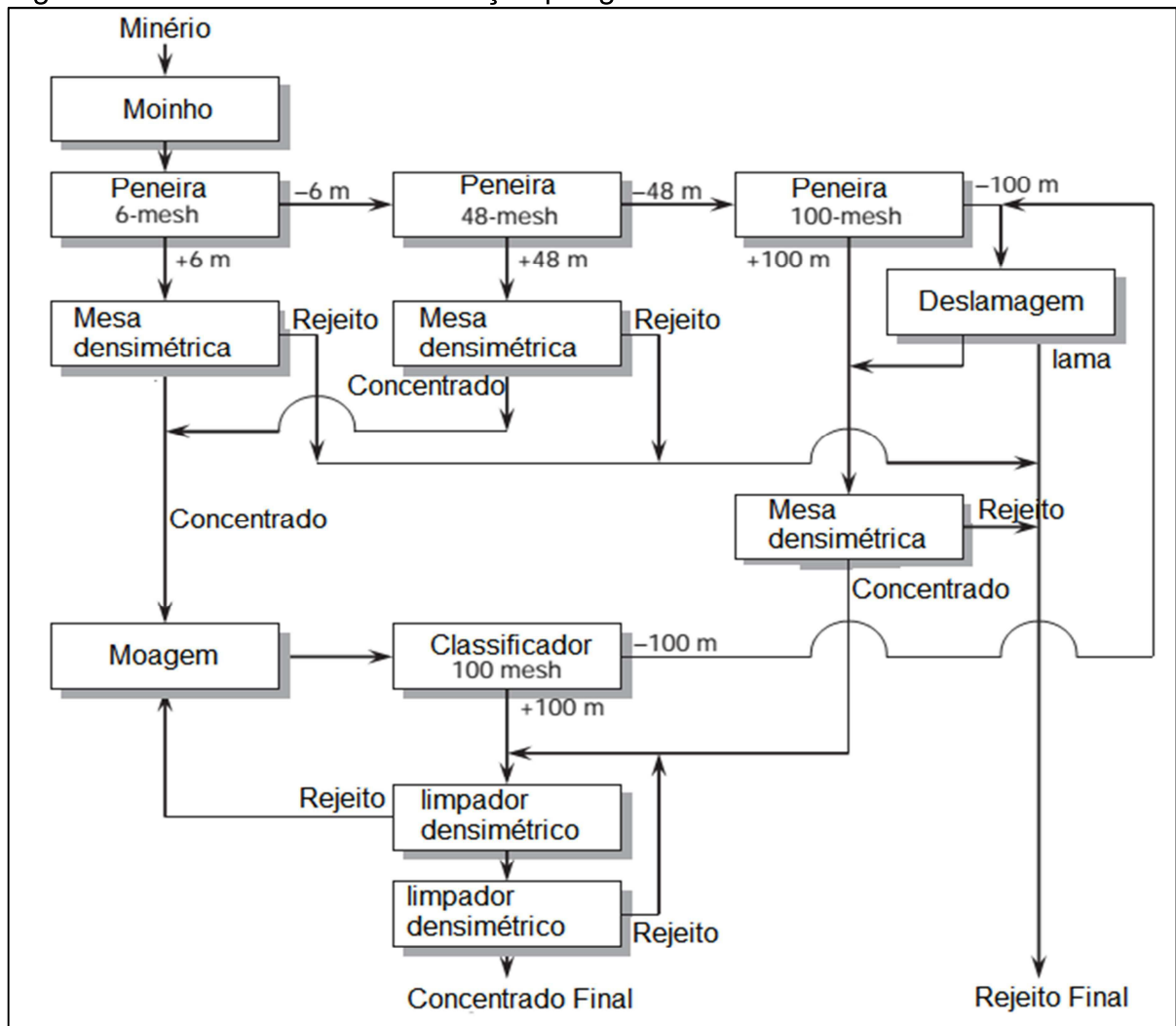
Fonte: Bulatovic (2010)

Tabela 14 - Resultados da operação da planta de Bernic Lake

Descrição	% em massa	Teor (%)		Distribuição (%)	
		Ta ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅
Concentrado	0,78	34,8	9,0	68,2	47,3
Rejeitos	99,22	0,13	0,08	31,8	52,7
Alimentação	100,00	0,40	0,15	100,0	100,0

Fonte: Bulatovic (2010)

Figura 22 - Processo de concentração por gravidade



Fonte: Bulatovic (2010)

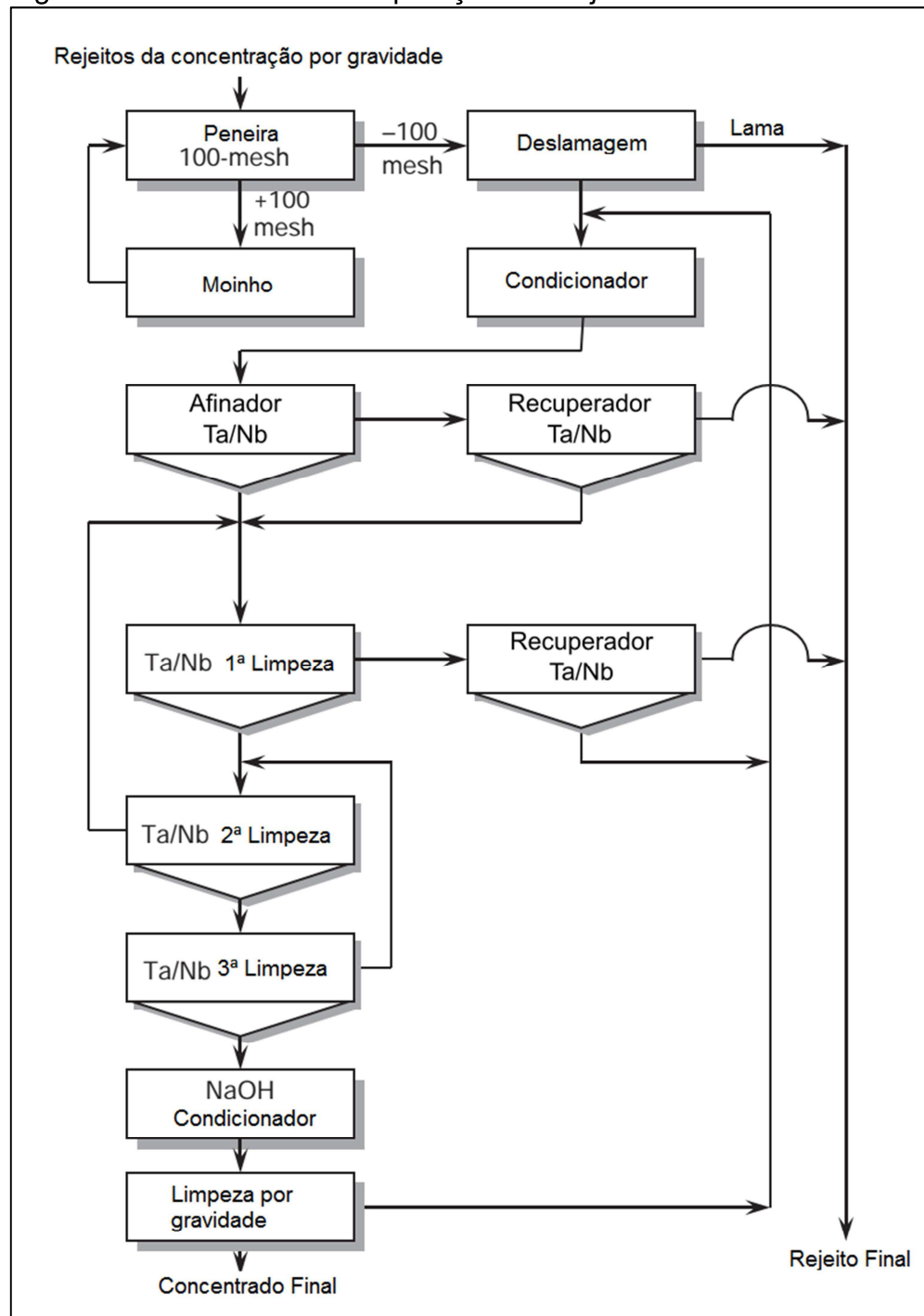
A flotação do rejeito da concentração por gravidade (Fig. 23) como o utilizado no depósito de Greenbushes é precedida de uma moagem, classificação e deslamagem sendo depois adicionados agentes depressores de ganga como ácido oxálico e fluorsilicato de sódio, e coletor composto por uma mistura de ésteres fosfatados, alquil sulfato modificado com óleo mineral. A recuperação neste caso, ficou em 36% de Nb_2O_5 , (Tabela 15) produzindo um concentrado com 8 % de Nb_2O_5 (BULATOVIC, 2010).

Tabela 15 - Resultados da recuperação nos rejeitos

Descrição	% em massa	Teor (%)		Distribuição (%)	
		Ta_2O_5	Nb_2O_5	Ta_2O_5	Nb_2O_5
Concentrado	0,45	14,8	8,0	55,3	36,0
Rejeitos	99,55	0,053	0,064	44,7	64,0
Alimentação	100,00	0,12	0,10	100,0	100,0

Fonte: Bulatovic (2010)

Figura 23 - Processo de recuperação nos rejeitos



Fonte: Bulatovic (2010)

4.3.3.7 Concentração de minérios de Ta/Nb contaminados com Zr

O processo de flotação em minérios que contém um alto teor de zircônia é também, como visto anteriormente nos outros métodos, altamente dependente do tipo de agentes coletores, modificadores e depressores utilizados no processo. Estudos citados por Bulatovic (2010) descreveram que aminas não tiveram efeito

significativo no beneficiamento (Tabela 16), já misturas de sucianamatos e ésteres fosfatados modificados com ácido fosfônico (série PL500) como coletores, ácido oxálico, ácido fluorsilícico e depressor SHQ (mistura de ácido acrílico de baixo peso molecular e condensados de ácido dissulfônico) como depressor apresentaram bons resultados quando comparados com aminas (Tabela 17).

Tabela 16 - Efeito de aminas na recuperação de Ta/Nb

Descrição	Teor do concentrado (%)	
	Ta ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅
Aminas hidrogenadas de cebo	0,02	0,33
I-H Imidazol-Amina	0,04	0,45
N- Acetato de aminas de cebo	0,009	0,11
Acetato de cocoamina	0,01	0,12
Diamina de cebo	0,01	0,13

Fonte: Adaptado de Bulatovic (2010)

Tabela 17 - Efeito do coletor PL519 na flotação de Ta, Nb e Zr

Adições (g/ton.)	Teor do concentrado (%)		
	Ta ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅	ZrO ₂
200	0,18	2,62	9,7
400	0,11	1,69	5,75
600	0,08	1,10	2,60
800	0,10	1,22	3,80

Fonte: Adapado de Bulatovic (2010)

Nota: O estudo foi conduzido em pH 5

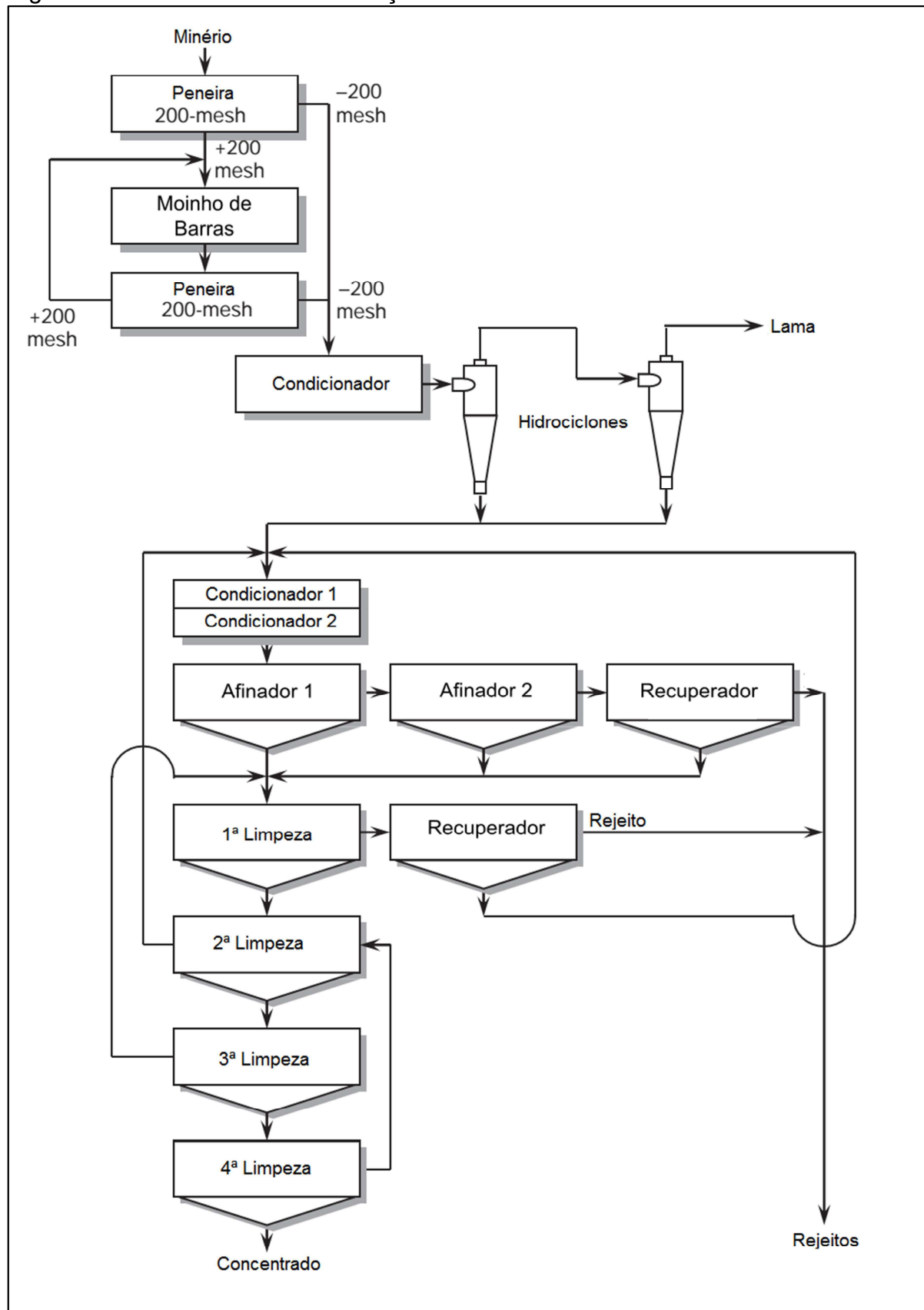
Utilizando o processo demonstrado na Figura 24, e agentes citados anteriormente, têm-se no final uma recuperação de 86,8% de Ta₂O₅, 82,9% de Nb₂O₅ e 93,7% de ZrO₂ no concentrado em um primeiro teste, já em um segundo esses valores sofrem pequenas variações: 84,3% de Ta₂O₅, 80,8% de Nb₂O₅ e 95,3% de ZrO₂, o que demonstra bom desempenho do processo apesar da maior parte da massa de minério alimentada ser descartada – 89,98% no 1º teste e 90,49% no 2º (Tabela 18).

Tabela 18 - Resultados operacionais

Descrição	% em massa	Teor (%)			Distribuição (%)		
		Ta ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅	ZrO ₂	Ta ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅	ZrO ₂
1-Concentrado	4,34	0,45	5,49	16,3	86,8	82,9	93,7
1-Rejeitos	89,98	0,002	0,033	0,033	7,6	10,4	3,9
1-Lamas	5,68	0,022	0,34	0,32	5,6	6,7	2,4
1-Alimentação (calc.)	100,00	0,022	0,27	0,78	100,0	100,0	100,0
2-Concentrado	3,58	0,46	6,22	23,5	84,3	80,8	95,3
2-Rejeitos	90,49	0,002	0,035	0,024	8,7	11,5	2,4
2-Lamas	5,93	0,023	0,36	0,33	7,0	7,8	2,2
2-Alimentação (calc.)	100,00	0,020	0,28	0,84	100,0	100,0	100,0

Fonte: Adaptado de Bulatovic (2010)

Figura 24 - Processo de concentração de minério contendo Zr

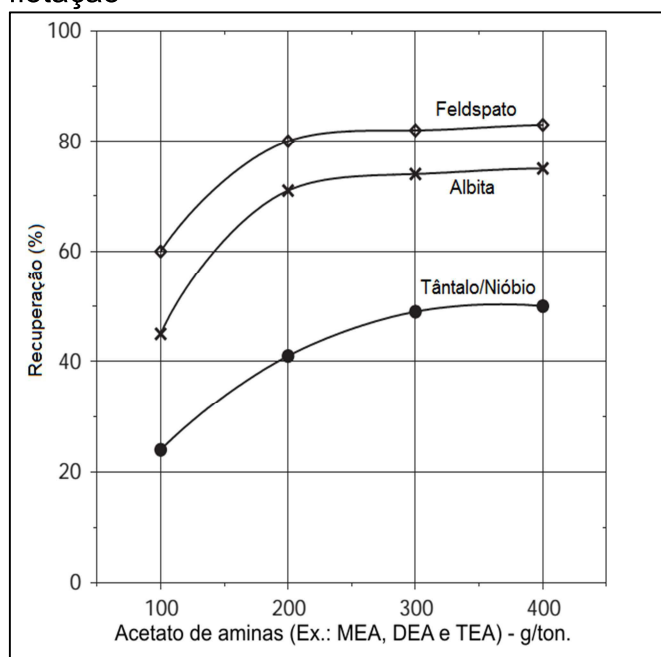


Fonte: Bulatovic (2010)

4.3.3.8 Concentração de Nb/Ta - misturas de pirocloro e columbita-tantalita

No beneficiamento de minérios por flotação contendo misturas de pirocloro e columbita-tantalita como no do depósito de Malawi, foram estudados diversos coletores catiônicos de minérios de Nb como sulfatos de metais alcalinos, alquil sulfatos, sulfosucinamatos, e ésteres fosfatados. O coletor catiônico apresentou uma recuperação modesta de Nb/Ta, mas devido ao fato de flotar também feldspato e albita (Fig. 25), o mesmo não foi indicado para este tipo de tratamento. No entanto, misturas desses com ácido 1-octanossulfônico (PLV26 e PLV28) apresentaram resultados promissores como demonstrado na Tabela 19 (BULATOVIC, 2010).

Figura 25 - Efeito do acetato de amina na flotação



Fonte: Bulatovic (2010)

Tabela 19 - Efeito de diferentes coletores na flotação de Nb/Ta - Zr

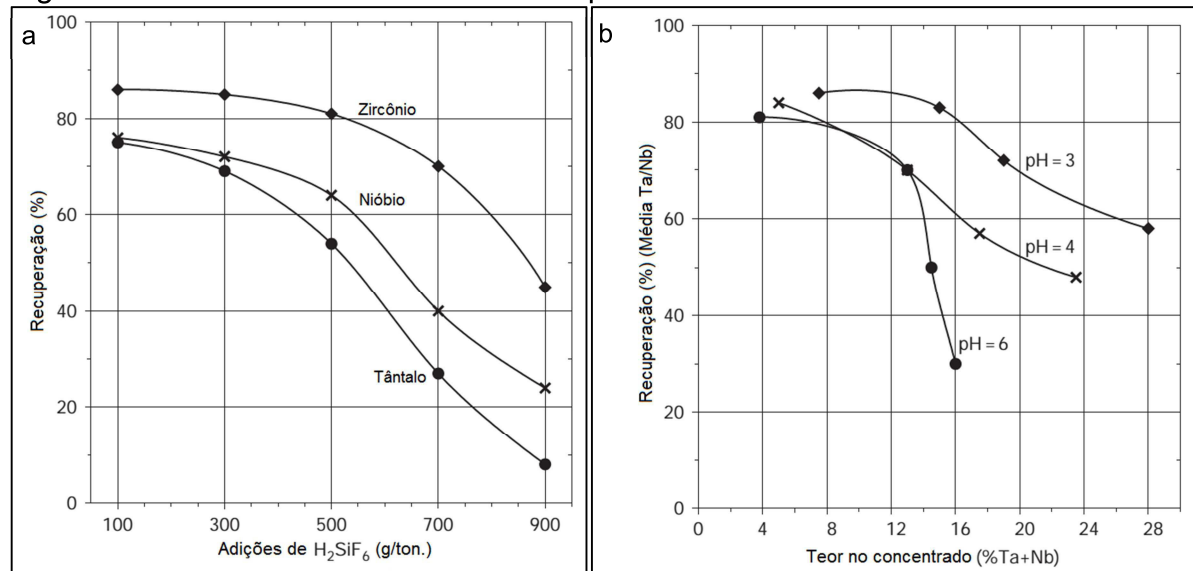
Coletor	Teor (%)		
	Ta ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅	ZrO ₂
Sulfatos de metais alcalinos	0,2	2,5	6,6
Sulfosucinamatos	0,3	3,3	8,2
Ésteres fosfatados	0,35	3,80	8,8
Coletor PLV26	0,44	6,20	12,8
Coletor PLV28	0,50	6,90	14,3

Fonte: Adaptado de Bulatovic (2010)

Ácido oxálico, fluorsilícico e suas misturas foram utilizados como agentes depressores de ganga, mas elevadas adições de ácido fluorsilícico influenciam

diretamente na recuperação do Nb/Ta sendo dosagens entre 200 e 300 g/ton. as mais recomendadas (Fig. 26-a). Já para o ácido oxálico a influência do pH de trabalho é mais significativa de modo que valores abaixo de 5 são os mais sugeridos (Fig 26-b) (BULATOVIC, 2010).

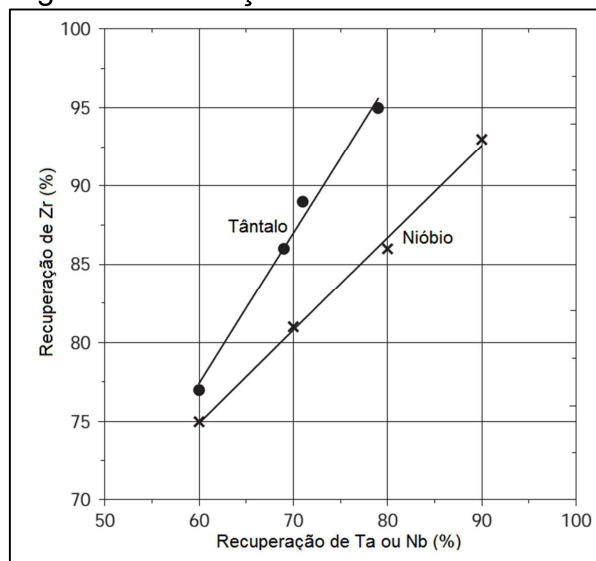
Figura 26 - Efeito do ácido fluorsilícico e pH de trabalho do ácido oxálico



Fonte: Adaptado de Bulatovic (2010)

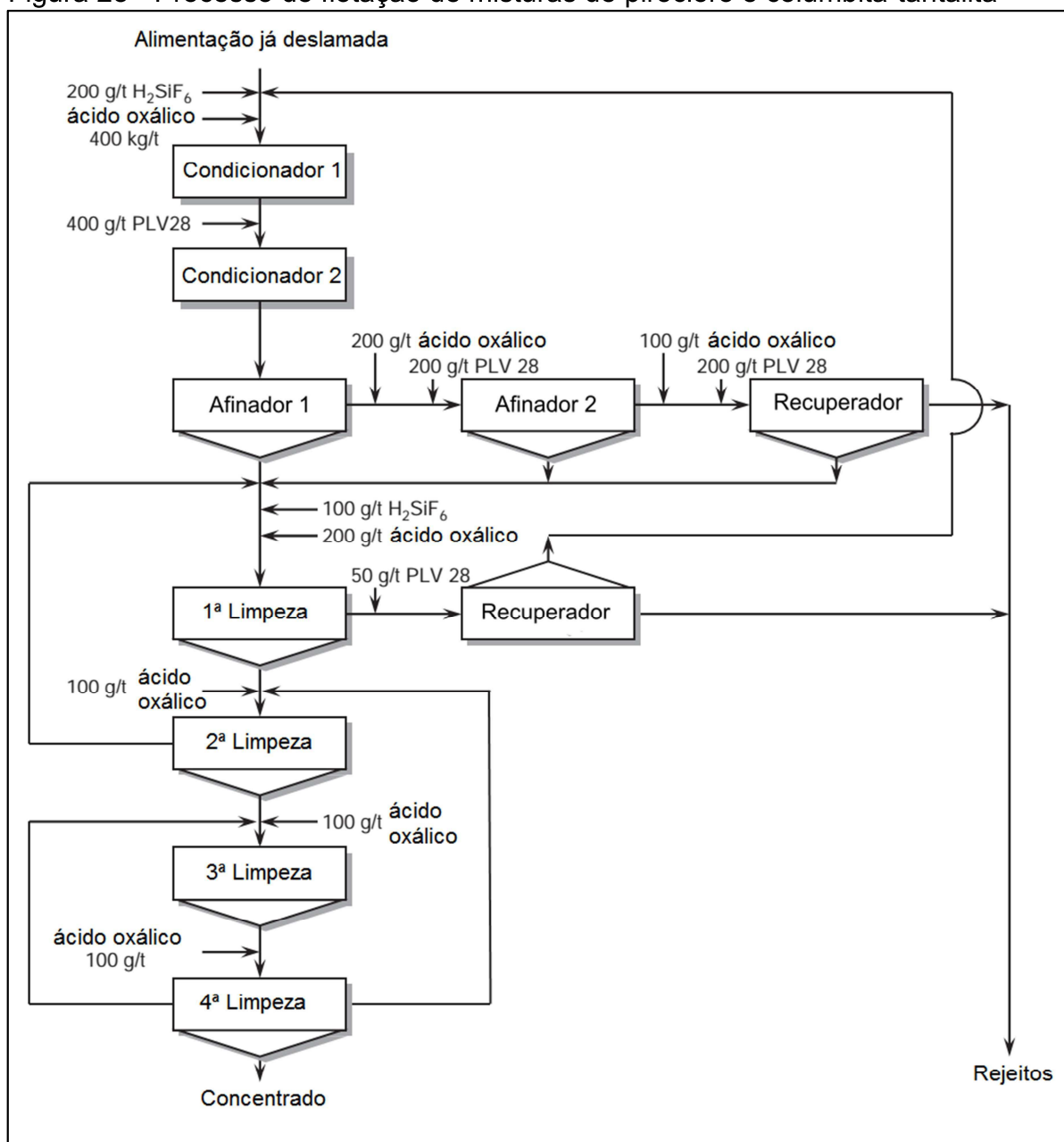
Os reagentes citados anteriormente foram utilizados no processo descrito pela Figura 28, sendo que a recuperação de Nb/Ta em cada uma está intimamente ligada à taxa de recuperação de Zr como demonstrado na Figura 27 nas fases de recuperação, afinação e em outros pontos (Tabela 20) (BULATOVIC, 2010).

Figura 27 - Relação entre Nb/Ta e Zr



Fonte: Adaptado de Bulatovic (2010)

Figura 28 - Processo de flotação de misturas de pirocloro e columbita-tantalita



Fonte: Adaptado de Bulatovic (2010)

Tabela 20 - Resultados dos testes em diferentes pontos do processo

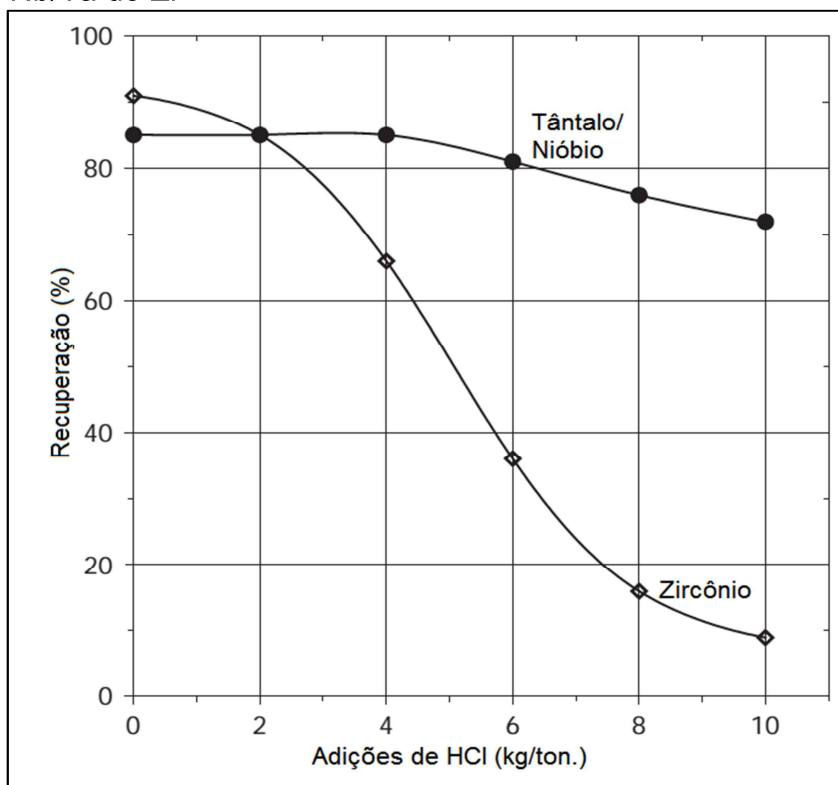
Descrição	% em massa	Teor (%)			Distribuição (%)		
		Ta ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅	ZrO ₂	Ta ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅	ZrO ₂
Concentrado	1,92	1,17	23,5	20,36	75,0	82,2	93,1
Rejeitos	92,07	0,007	0,08	0,02	21,0	12,8	4,5
Lama	6,01	0,02	0,46	0,17	4,0	5,0	2,4
Alimentação	100,00	0,03	0,55	0,42	100,0	100,0	100,0

Fonte: Traduzido de Bulatovic (2010)

4.3.3.9 Separação magnética de Nb/Ta de Zr

Bulatovic (2010) cita um breve estudo utilizando magnetismo (HGMS) para realizar a separação entre Nb/Ta do Zr. Nestes estudos foram analisados alguns fatores que influenciam na separação como pré-tratamento com ácido, a força do campo magnético e a eficiência da remoção de lama. O tratamento ácido foi o que mais demonstrou pertinência, pois conforme demonstrado na Figura 29 quando se aumenta a dosagem há uma maior remoção do Zr no concentrado pela técnica. Testes também foram conduzidos em pontos intermediários do processo, conforme resultados demonstrados na Tabela 21.

Figura 29 - Efeito do HCl na separação magnética do Nb/Ta do Zr



Fonte: Bulatovic (2010)

Tabela 21 - Resultados da separação de Nb/Ta de Zr utilizando HGMS

Descrição	% em massa	Teor (%)		
		Ta ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅	ZrO ₂
30A concentrado limpo	21,27	1,82	24,5	6,05
30A concentrado do afinador	28,57	1,42	19,1	12,2
30A não magnéticos combinados	71,43	0,07	1,47	30,6
Alimentação (calc.)	100,00	0,46	6,49	25,4

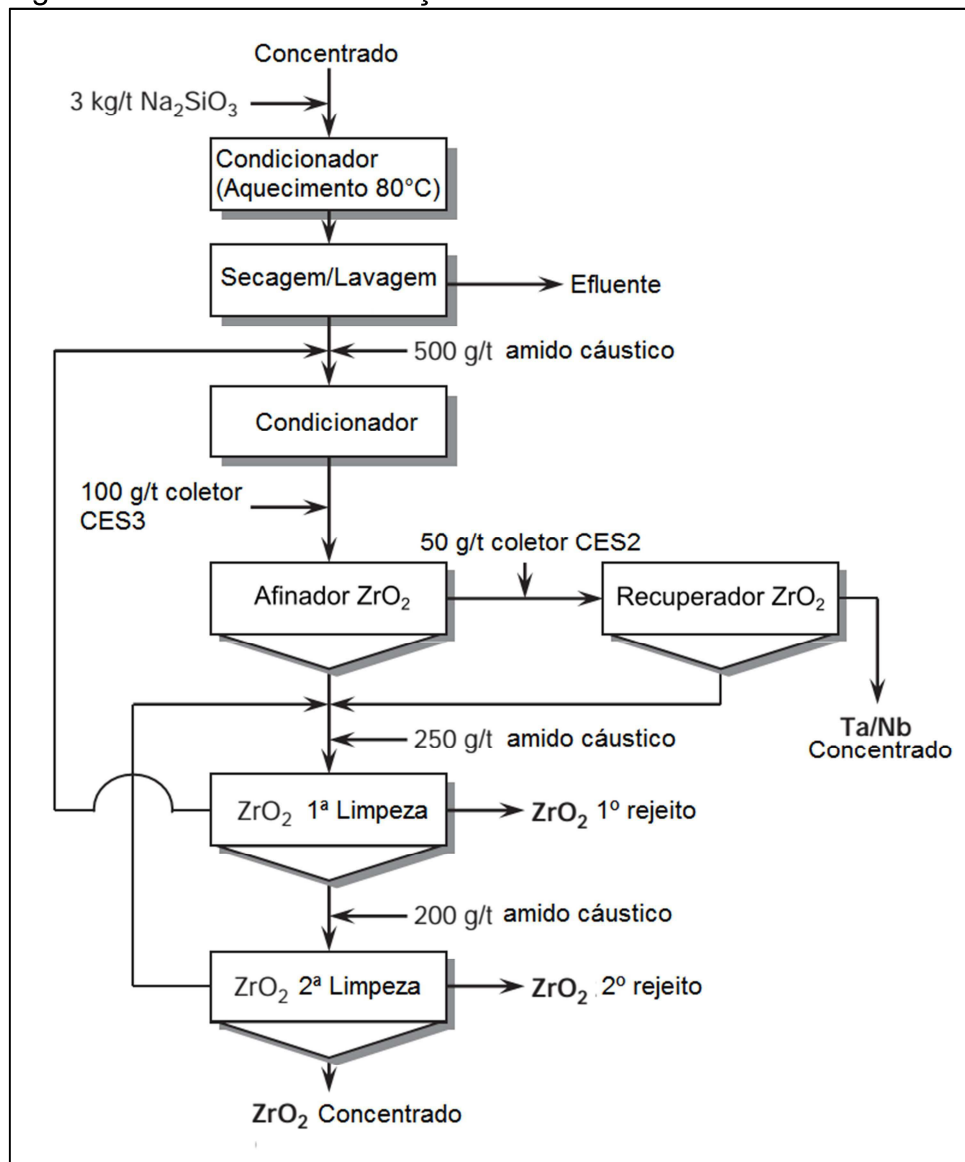
Fonte: Adaptado de Bulatovic (2010)

4.3.3.10 Separação do Nb/Ta de Zr por flotação

Dois métodos de separação de Nb/Ta de Zr são citados por Bulatovic (2010): um em que ocorre a flotação de Zr e depressão de Nb/Ta e outro o contrário deste.

O processo de flotação de Zr (Fig. 30) utiliza amido cáustico como agente depressor de Nb/Ta e um coletor de Zr composto de misturas de amins primárias e secundárias (CES3). Neste método, o concentrado contendo Nb, Ta e Zr é submetido a um aquecimento com silicato de sódio sendo posteriormente misturado com amido cáustico e coletor CES3. Após é realizado uma série de flotações com refluxos para a separação dos elementos obtendo no final uma percentual de remoção que soma 89,8% de Zr (Rejeitos combinados + Concentrado - Tabela 22).

Figura 30 - Processo de flotação de Zr



Fonte: Bulatovic (2010)

Tabela 22 - Resultados da separação de Nb/Ta de Zr

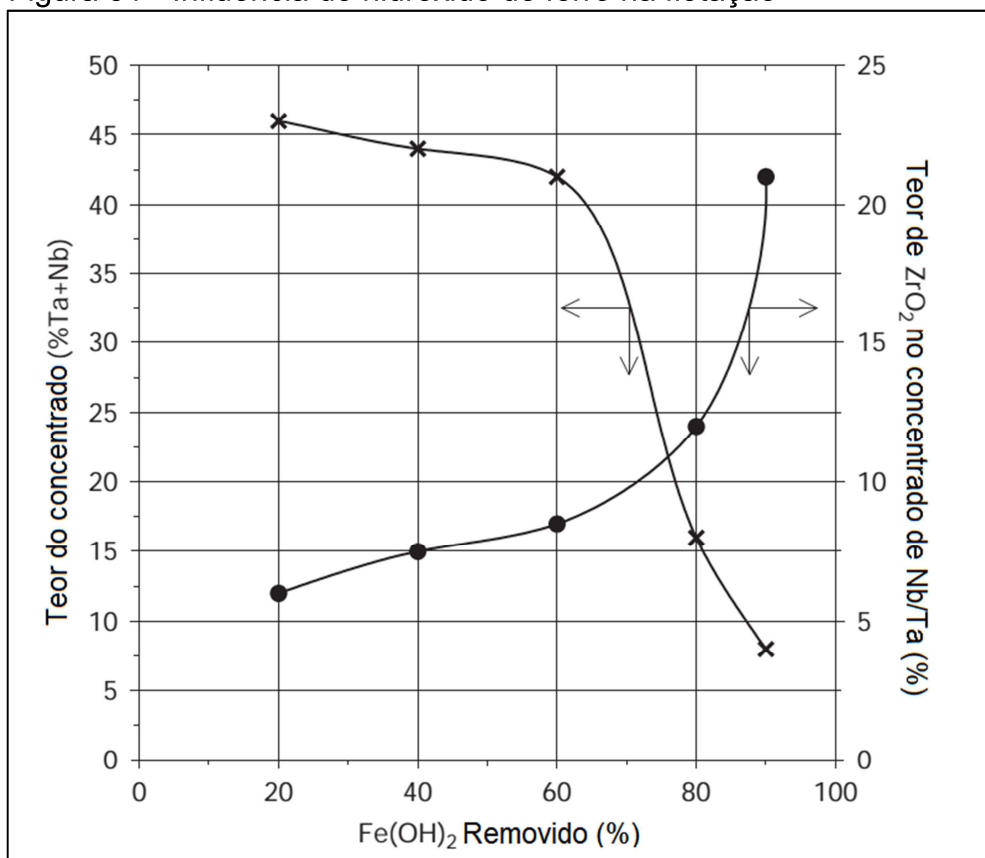
Descrição	% em massa	Teor (%)			Distribuição (%)		
		Ta ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅	ZrO ₂	Ta ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅	ZrO ₂
Concentrado de Nb/Ta	46,19	2,10	42,2	0,47	80,1	85,5	10,2
Rejeitos combinados ZrO ₂	6,7	0,1	3,82	7,7	0,6	11,2	22,6
Concentrado de ZrO ₂	47,11	0,50	0,16	32,8	19,3	3,3	67,2
Alimentação	100,00	1,21	22,8	21,3	100,0	100,0	100,0

Fonte: Bulatovic (2010)

A técnica em que ocorre o contrário, ou seja, a flotação do Nb/Ta e a depressão do Zr foi desenvolvida na mina de Pitinga, utilizando ácido oxálico, ácido fluorsilícico e misturas de ácidos algínico, cítrico e acrílico de baixo peso molecular (AAC10) como depressores de Zr (Tabela 23). O Uso de AAC10 é específico para ganga contendo Fe. Como coletor, foi utilizado uma mistura de acetato de amina, ésteres fosfatados e hidroxamatos (RS702) (BULATOVIC, 2010).

Seguindo com Bulatovic (2010), antes do processo de flotação há a necessidade de remoção de hidróxido de ferro (Fig.32), sendo este fator ligado intimamente à eficiência da separação (Fig. 31), pois o hidróxido forma uma película na superfície dos minerais que influencia na flotabilidade do minério.

Figura 31 - Influência do hidróxido de ferro na flotação



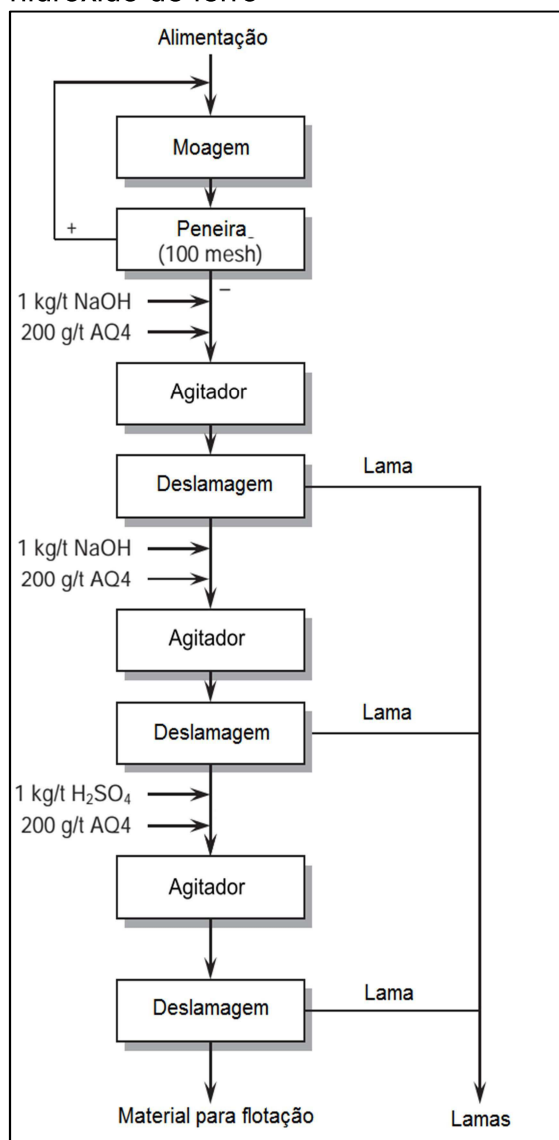
Fonte: Bulatovic (2010)

Tabela 23 - Reagentes utilizados na flotação de Nb/Ta

Reagente	Adições (g/ton.)		
	Pré-tratamento	Nb/Ta rougher	Nb/Ta limpeza
Modificadores e Depressores			
NaOH	3000	-	-
H ₂ SO ₄	1000	-	-
H ₂ SiF ₆	-	1500	800
Ácido Oxálico	-	1300	800
AQ4	500	-	-
AAC10	-	100	350
Coletor			
RS702	-	600	250

Fonte: Bulatovic (2010)

Figura 32 - Processo de remoção de hidróxido de ferro



Fonte: Bulatovic (2010)

A remoção do Zr no final do processo atinge valores maiores do que 99% conforme demonstrado na Tabela 24.

Tabela 24 - Resultados finais da separação de Nb/Ta de Zr

Descrição	% em massa	Teor (%)			Distribuição (%)		
		Ta ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅	ZrO ₂	Ta ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅	ZrO ₂
Concentrado de Nb/Ta	5,62	4,93	38,6	1,6	76,9	77,5	0,3
Magnéticos	1,87	0,13	1,55	6,65	0,9	1,0	0,4
Rejeitos	92,51	0,09	0,64	36,8	22,2	21,5	99,3
Alimentação	100,00	0,36	2,80	34,3	100,0	100,0	100,0

Fonte: Bulatovic (2010)

4.3.4 Refino do concentrado

A etapa de refino consiste na atenuação dos teores de fósforo (P), enxofre (S), chumbo (Pb) e estanho (Sn), visto que estes elementos não são benéficos para a principal aplicação do Nb, a siderurgia (TAGUSAGAWA; TAKANO, 2003). Os teores máximos destes elementos são especificados nas normas ABNT 5910¹¹ e ASTM A550 (Tabela 25).

Tabela 25 - Teores máximos de S, P, Pb e Sn no ferronióbio

Elemento	ABNT 5910 (% máx.)		ASTM A550 (% máx.)		
	FeNb - 1	FeNb - 2	Aço baixa liga	Aço inoxidável e ligado	Alta pureza
Enxofre	0,10	0,05	0,10	0,05	0,02
Fósforo	0,20	0,05	0,10	0,05	0,02
Estanho	n.d.	n.d.	0,25	0,15	0,02
Chumbo	n.d.	n.d.	0,25	0,01	0,01

Fonte: Tagusagawa e Takano (2003)

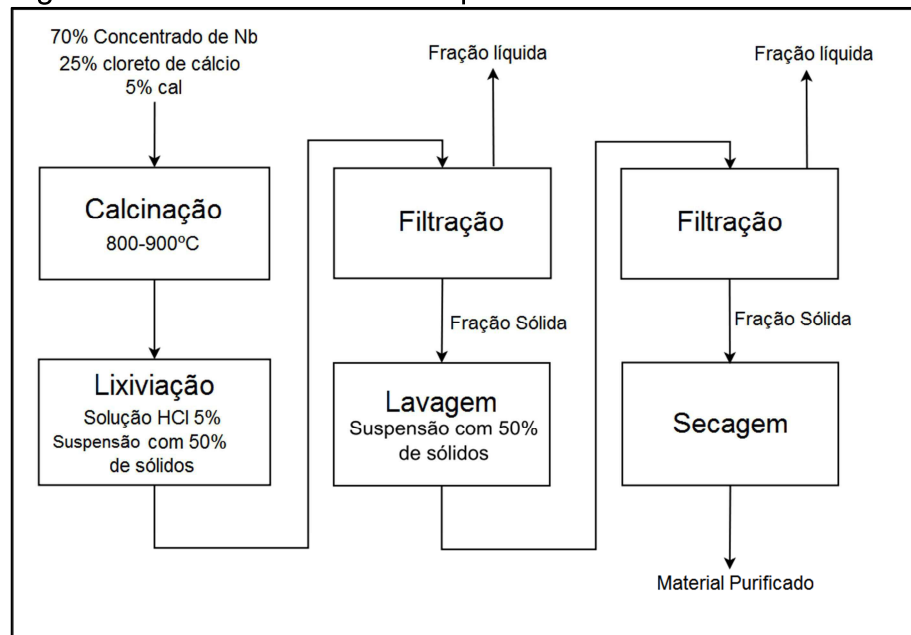
Para se reduzir o teor destes elementos, são empregados processos químicos ou pirometalúrgicos que serão abordados a seguir.

4.3.4.1 Refino químico

A redução dos teores de P, Pb e S, é realizada seguindo o processo da Figura 33, que se inicia com a calcinação de uma mistura composta de 25% de cloreto de cálcio (CaCl₂), 5% de cal e 70% de concentrado de Nb, a uma temperatura na faixa de 800 à 900°C. Após a calcinação o material resultante é lixiviado em uma solução a 5% de HCl formando uma pasta com 50% de sólidos sendo posteriormente filtrado. O material sólido resultante da filtração é então lavado em um tanque onde é adicionada água até formar uma suspensão com 50% de sólidos, sendo novamente filtrado e seco. O material resultante deste processo segue para a produção de produtos de Nb (TAGUSAGAWA; TAKANO, 2003).

¹¹ Substituída atualmente pela ABNT NBR 16417:2015

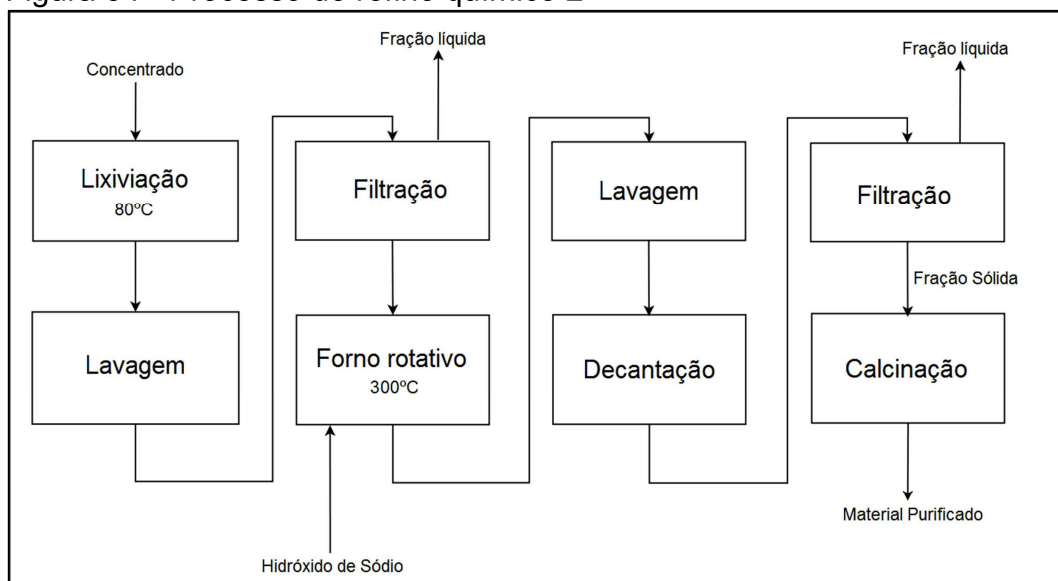
Figura 33 - Processo de refino químico 1



Fonte: Adaptado de Tagusagawa e Takano (2003)

Outro processo de refino químico semelhante ao anterior é citado por Takano, et al. (2014) (Fig. 34) em que o concentrado é lixiviado com uma solução de HCl por cerca de algumas horas a uma temperatura de 80°C. Após a lixiviação, o sólido é lavado e filtrado para a remoção do excesso de ácido. Posteriormente, o material é misturado com hidróxido de sódio sendo tratado em um forno rotativo à 300°C. O material é submetido à lavagem, decantação, filtração e calcinação, sendo produto resultante direcionado a produção de produtos à base de Nb.

Figura 34 - Processo de refino químico 2



Fonte: Adaptado de Takano et al. (2014)

4.3.4.2 Refino pirometalúrgico

Neste processo (Fig. 35) o concentrado é misturado com agentes aglomerantes (açúcar, melaço, amido de cereais, carboxi-metil-celulose, piche de petróleo, bentonita, cimento, silicato de sódio), fluxantes (cal, fluorita, minério de ferro, ferro metálico em pó) e agente redutor em pó (coque, finos de carvão vegetal e mineral) em várias proporções (Tabela 26), sendo após peletizados em pratos ou tambores granuladores sob aspersão de água produzindo pelotas em uma faixa de 3 a 10 mm de diâmetro. Em seguida, as pelotas são condicionadas em uma grelha de um forno de sinterização sendo dispersa em cima do material, uma camada uniforme de agente redutor para que ocorra uma ignição homogênea. O material é então direcionado ao forno, onde ocorre a redução do teor de S, umidade, cozimento e coalescimento das partículas. O material resultante, concentrado sinterizado juntamente com uma nova carga de agente redutor e fluxantes é direcionado para um forno a arco elétrico onde ocorre a fusão do material em uma temperatura de cerca de 1300°C. Durante fusão ocorre a separação de duas fases: a primeira composta por Fe, P, Pb e Sn metálicos e a segunda constituída de óxidos de Nb, Si, Al, Ti, Mg, Ba e outros. A fase que contém o óxido de Nb é então granulada com jato de água sendo esta o concentrado refinado, apresentando composição conforme demonstrado na Tabela 27 (TAGUSAGAWA; TAKANO, 2003).

Tabela 26 - Proporções dos componentes

Etapa	Concentrado flutuado (%)	Concentrado Sinterizado (%)	Aglomerante (%)	Fonte de C (%)	Fluxantes (%)
Sinterização	87,7 - 92,6	-	2,63 - 2,78	4,63 - 6,36	0,0 - 4,39
Desfosforação	-	85,0 - 94,0	-	1,05 - 4,99	4,95 - 9,98

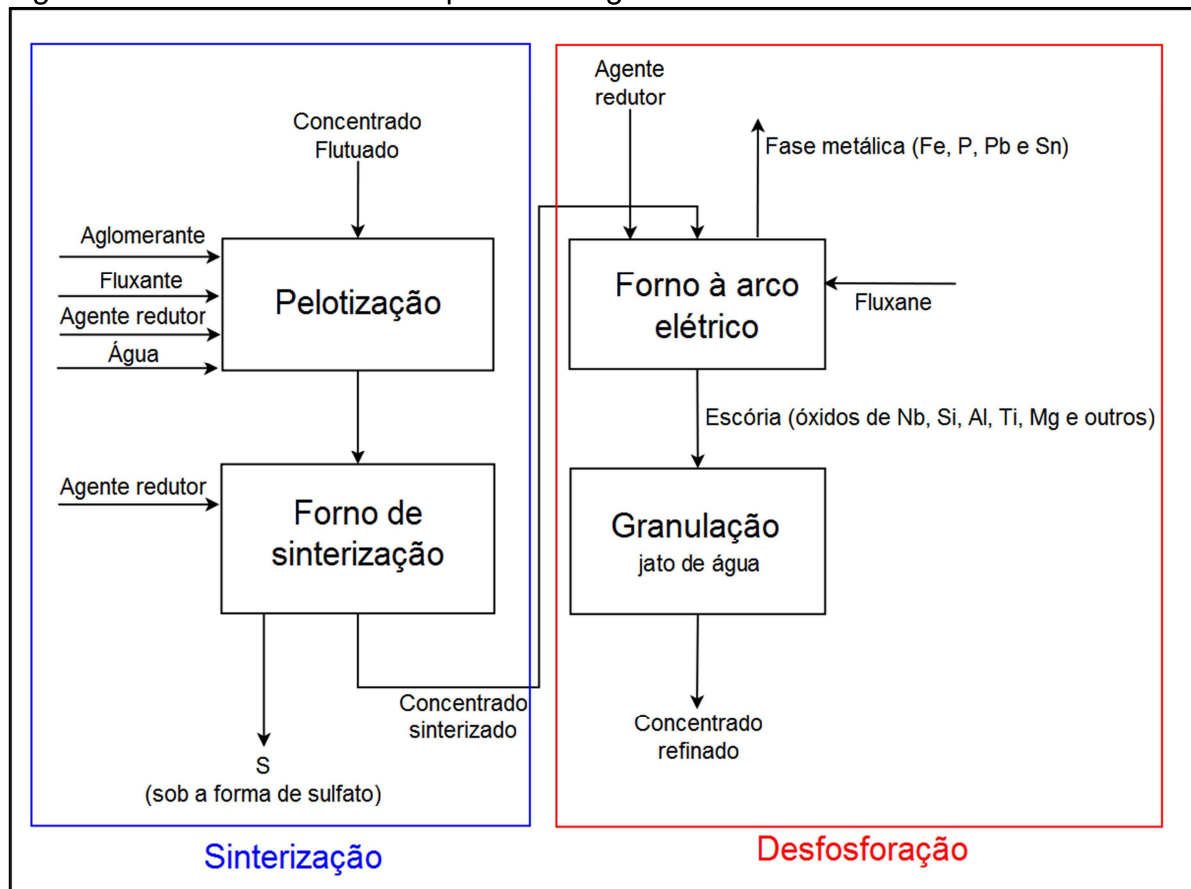
Fonte: Adaptado de Tagusagawa e Takano (2003)

Tabela 27 - Composição do concentrado antes e após o refino pirometalúrgico

Material	Nb ₂ O ₅ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	SiO ₂ (%)	P (%)	Pb (%)	S (%)	C (%)
Concentrado Flutuado	55,3	6,80	0,25	0,969	1,004	0,507	0,003
Concentrado Sinterizado	56,5	10,02	0,25	0,791	0,539	0,010	0,109
Concentrado Refinado	57,2	1,32	0,33	0,035	<0,001	0,035	0,172

Fonte: Adaptado de Tagusagawa e Takano (2003)

Figura 35 - Processo de refino pirometalurgico 1



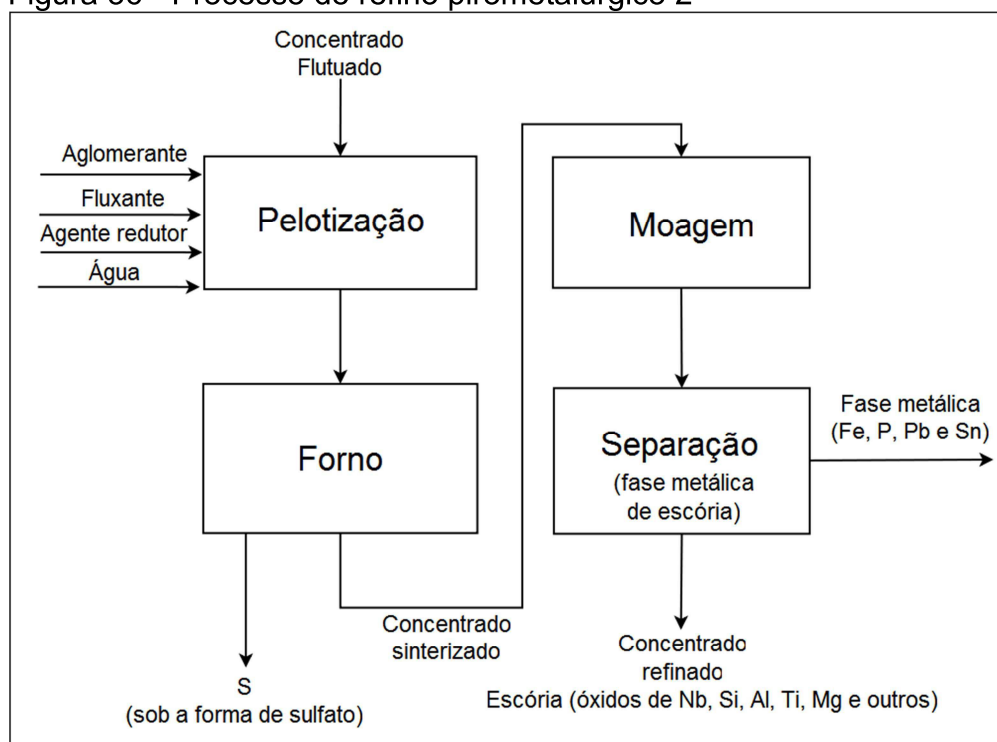
Fonte: Adaptado de Tagusagawa e Takano (2003)

Um segundo processo de refino pirometalúrgico análogo ao anterior é descrito por Takano, et al. (2014) em que basicamente se elimina o processo de desfosforação. Nesta técnica, o concentrado flutuado é aglomerado utilizando aglomerantes orgânicos (gelatina, metil-celulose, amido de milho, de mandioca, dextrina, melaço, açúcar, lignina, resina fenólica, furfurílica, formaldeído, polivinila e termoplástica) e/ou aglomerantes inorgânicos (cimento Portland, cal, dolomita, argilas, bentonita, caolinita, silicato de sódio, ácido fosfórico, hidróxido de sódio e potássio) na proporção de 0,1 a 10% da massa total, agentes redutores (coque de petróleo, coque mineral, carvão vegetal, negro de fumo, carvão mineral, carvão sub-betuminoso, carvão betuminoso, grafita, piche de petróleo, antracito, turfa, e linhito) na proporção de 0,1 a 20% da massa total e agentes fluxantes (óxido de cálcio, óxido de magnésio, sílica, dolomita, barita, fluorita, bórax e ácido bórico) na proporção de 0,1 a 8% da massa total.

Após a produção dos aglomerados com diâmetros entre 2 e 60 mm, o material é acondicionado em um forno de atmosfera controlada no qual ocorre a

redução e formação da fase metálica composta de P, Pb, Sn e Fe sob uma temperatura de 700 a 1400°C. Ao final do processo, tem-se um material composto de fase metálica em uma matriz de óxidos (Nb e outros elementos) o qual é direcionado a moinhos (bolas ou barras) para que se possa posteriormente separar as fases metálicas e escória. A separação final pode ser realizada por diversas técnicas, como separação magnética e mesa densimétrica. (Figura 36).

Figura 36 - Processo de refino pirometalúrgico 2



Fonte: Adaptado de Takano et al. (2014)

4.3.5 Hidrometalurgia

O processo de beneficiamento hidrometalúrgico descrito por SRK Consulting et al. (2017) (Fig. 37) opera diretamente com o minério já britado, sem previa concentração. Esta técnica foi desenvolvida para uma alimentação com a composição destacada na Tabela 28.

Tabela 28 - Composição da alimentação da planta hidrometalúrgica

Elemento	% m/m	Elemento	% m/m	Elemento	% m/m	Elemento	% m/m
Nb ₂ O ₅	0,79	CaO	16,98	MnO	0,62	ZrO ₂	270,0 ppm
TiO ₂	2,84	FeO	7,36	Na ₂ O	0,24	CO ₃	34,0
Sc ₂ O ₃	109,80 ppm	Fe ₂ O ₃	9,60	P ₂ O ₅	0,83	ThO ₂	472,0 ppm
Al ₂ O ₃	2,24	K ₂ O	1,60	SiO ₂	9,68	UO ₃	58,5 ppm
BaO	4,41	MgO	8,66	SrO	0,27	ETR ₂ O ₃	0,363

Fonte SRK Consulting et al. (2017)

A técnica se inicia com a lixiviação utilizando HCl para solubilizar a maioria das impurezas e o Sc, formando uma polpa final com aproximadamente 9% de sólidos, sendo após filtrada, lavada com água para retirar o excesso de ácido e filtrada novamente. As frações aquosas tanto da filtragem primária quanto da filtragem secundária são combinadas e direcionadas para a extração por solvente do Sc, enquanto a torta é encaminhada para o aquecimento com H_2SO_4 . Esta etapa, tem o objetivo de converter parte do material não lixiviado pelo HCl em compostos sulfatados. Após o aquecimento com sulfúrico, o material é novamente lixiviado com água em tanques sendo posteriormente descarregados em centrifugas que separam a fração aquosa da fração sólida. A parte sólida é rejeitada, enquanto a fração aquosa é conduzida para a etapa de redução aquosa com Fe metálico. Neste estágio busca-se reduzir o Fe^{3+} ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) para Fe^{2+} (FeSO_4) e o Ti^{4+} (TiOSO_4) para Ti^{3+} ($\text{Ti}_2\text{O}(\text{SO}_4)_2$) (SRK CONSULTING et al., 2017)..

Seguindo o processo, o sulfato de Nb é então precipitado sob a forma de oxohidróxido utilizando hidrolização seletiva em água quente por meio de diluição. O Nb precipitado é então filtrado e depois calcinado à 950°C convertendo-se em Nb_2O_5 sendo removido nesse ponto parte do P. Para reduzir ainda mais os teores de P a níveis aceitáveis para seguir o processo, o material é lixiviado com uma solução de NaOH sendo depois lavado, filtrado, seco, peletizado e sinterizado (SRK CONSULTING et al., 2017).

Apresentando uma composição final de 30,5 % de Nb_2O_5 , 63,5 % de TiO_2 , 0,4 % de P_2O_5 e 0,4 % de Al_2O_3 , este material é direcionado à planta metalúrgica onde através da reação aluminotérmica se produz o ferronióbio. Neste caso, como o Ti é o metal de maior teor frente ao Nb, ocorre a separação dos dois sendo o Ti incorporado na escória (Tabela 29) e o Nb na fase metálica, conforme Tabela 30 (SRK CONSULTING et al., 2017).

Tabela 29 - Composição da escória

Elemento (ou composto)	% m/m	Elemento (ou composto)	% m/m
Nb_2O_5	1,0	CaO	3,2
Fe_2O_3	1,1	Na_2O	1,5
TiO_2	62,3	P_2O_5	0,02
Al_2O_3	30,9	-	-

Fonte: SRK Consulting et al. (2017)

Tabela 30 - Composição final do ferronióbio

Elemento	% m/m	Elemento	% m/m
Nb	63,3	P	0,3
Fe	33,2	Al	1,4
Ti	0,9	-	-

Fonte: SRK Consulting et al. (2017)

Neste processo como se pode observar existem várias ramificações durante a produção de Nb sendo que através de tratamentos semelhantes obtêm-se também os óxidos de Ti e Sc.

4.3.6 Metalurgia

Na etapa de metalurgia (Fig. 38) é onde acontece a produção do ferronióbio padrão, onde a técnica utilizada é a de redução aluminotérmica (Equação 1) e algumas variações desta (TAGUSAGAWA; GUIMARÃES, 2004). Continuando com Tagusagawa e Guimarães (2004), o processo em que se utiliza um reator autógeno para a produção, se inicia com a homogeneização dos reagentes em um misturador sendo, por exemplo, 18 toneladas de concentrado refinado (60% Nb_2O_5), 4 toneladas de hematita, 6 toneladas de alumínio em pó, 750 kg de fluorita e 500 kg de cal. Após cerca de uma hora e meia de mistura, o material é acondicionado em um vaso aberto revestido com tijolo de magnesita (refratário) com cama de areia refratária. Iniciada a ignição da mistura, procede-se uma reação extremamente exotérmica, onde o calor gerado é suficiente para fundir todo material. Durante a reação, são formadas duas fases: uma metálica e outra a escória. A fase metálica é composta por cerca de 65% de Nb e a escória rica em Al_2O_3 . Na Tabela 31 pode-se observar como a reação se processa em função do tempo. Neste processo, a utilização de pó de alumínio requer um cuidado acentuado na sua manipulação, devido à geração de hidrogênio decorrente da reação do alumínio com umidade do ar o que pode ocasionar explosão. Uma variante deste processo que busca solucionar este problema é a utilização de uma liga de ferro-alumínio que extingue essa geração de hidrogênio, bem como a utilização de fornos trifásicos a arco em substituição aos vasos autógenos que deixam o processo mais seguro. Após a reação a fase metálica é vazada em fôrmas, resfriada e britada (TAGUSAGAWA; GUIMARÃES, 2004).

Tabela 31 - Progressão da reação de síntese do ferronióbio

Amostra	Escória		Metal		Tempo desde o início (min.)
	%Nb	%Fe	%Nb	%Fe	
1	2,87	0,19	53,21	31,36	2
2	1,43	0,15	53,89	32,64	12
3	0,45	0,15	54,49	28,33	32
4	<0,001	0,17	60,94	27,28	42

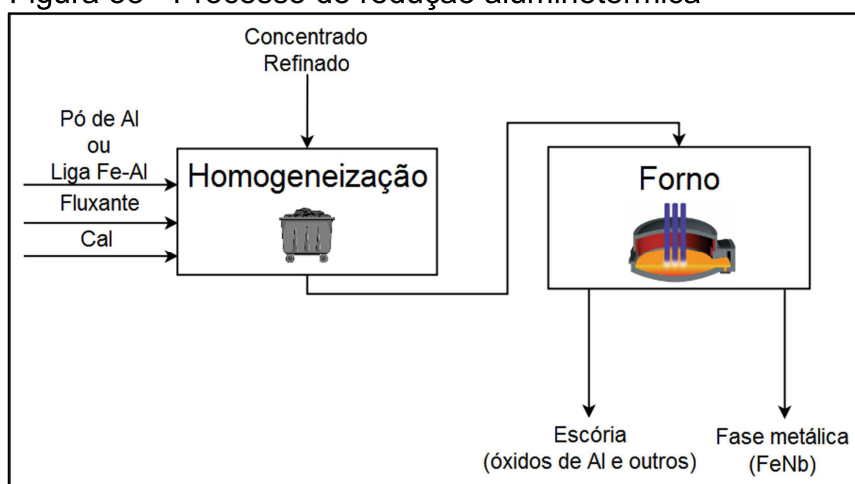
Fonte: Tagusagawa e Guimarães (2004)



Outras técnicas utilizadas para a redução do Nb, porém menos utilizadas devido ao alto custo e dificuldade de manuseio, são a redução carbotérmica (Equação 2) e calciotérmica (Equação 3) (MENDES, 2004). Ainda de acordo com Mendes (2004) na redução carbotérmica tem-se a possibilidade de formação carbeto de Nb.



Figura 38 - Processo de redução aluminotérmica



Fonte: Adaptado de Tagusagawa e Guimarães (2004)

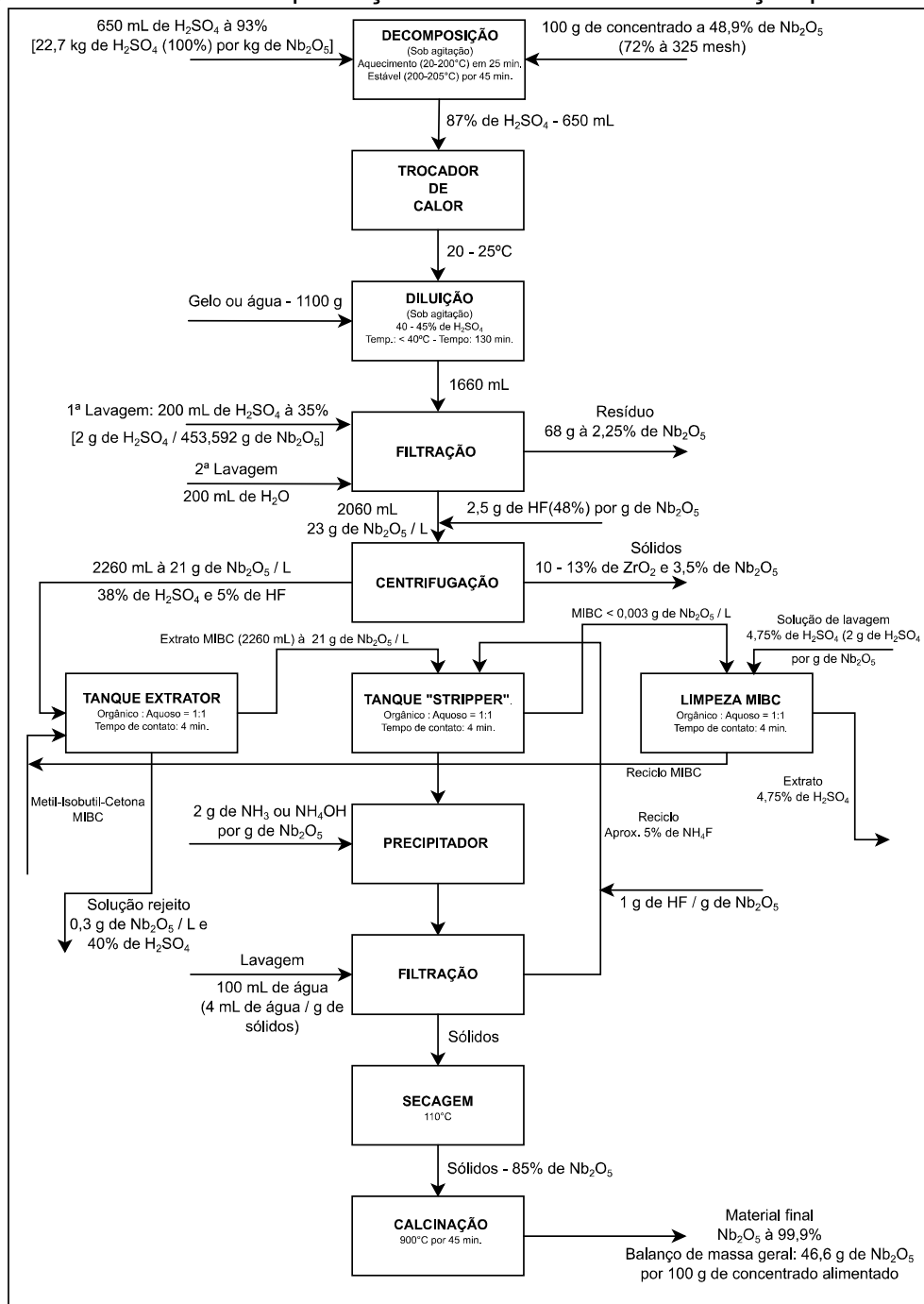
4.3.7 Óxido de Nb

4.3.7.1 Produção via extração por solvente

A produção de Nb_2O_5 , através desta técnica, é descrita por Kelly e Gow (1964) e demonstrada na Figura 39 onde o processo se inicia na decomposição do “concentrado de minério” com H_2SO_4 concentrado. Após a decomposição, a polpa é

então diluída com a adição de água e/ou gelo até que a concentração de ácido atinja valores entre 40 a 45%. Depois da diluição, o material é então filtrado e a torta (*filter cake*) é lavada com H_2SO_4 a 35% e depois com água.

Figura 39 - Processo de produção de óxido de Nb via extração por solvente



Fonte: Adaptado de Kelly e Gow (1964)

A solução de lavagem é então misturada à filtrada, sendo a essa nova polpa adicionada HF. A polpa final é processada em uma centrífuga para a separação dos

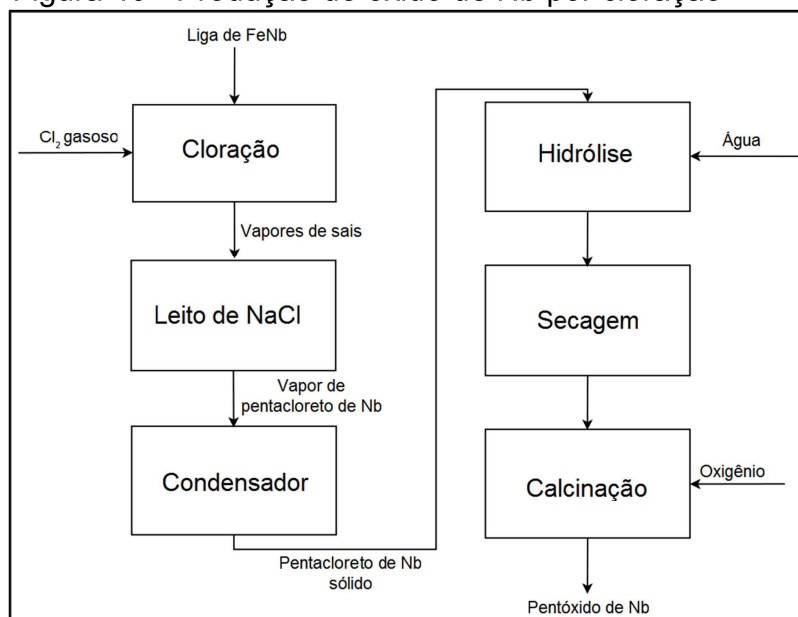
sólidos precipitados, e a parte aquosa é transferida a um reator com agitação ao qual também é adicionado metil-isobutil-cetona (MIBC). Após um tempo de descanso, a solução se separa em duas fases: uma aquosa e outra orgânica. A fase aquosa é direcionada para a neutralização enquanto a fase orgânica é direcionada a outro reator para a extração de Nb utilizando fluoreto de amônio (NH_4F). O extrato de MIBC é tratado para reutilização enquanto o extrato de NH_4F é direcionado para a precipitação do Nb sob a forma de óxido utilizando amônia anidra ou hidróxido de amônio (NH_3 ou NH_4OH). Após a precipitação, o óxido é separado em um filtro, seco e calcinado.

Como alternativa ao uso da MIBC, Bourgeois, Andreiadis e Lambert (2017) estudaram os compostos ciclohexanona, 2-octanol e fosfato de tributíla na extração líquido-líquido, obtendo resultados iguais e até superiores à MIBC.

4.3.7.2 Produção por recuperação em ligas ferrometálicas

Neste tipo de produção uma liga de Nb, por exemplo, o ferronióbio é submetido a uma cloração produzindo cloreto férrico (FeCl_3) e pentacloreto de Nb (NbCl_5). Esses sais são então vaporizados e passados através de um leito de cloreto de sódio (NaCl), onde o FeCl_3 fica retido com o NaCl formando uma mistura eutética sólida. Posteriormente o vapor de NbCl_5 é condensado, hidrolisado em água, seco e calcinado sob atmosfera de oxigênio (O_2) (SOMMERS; PERKINS, 2000).

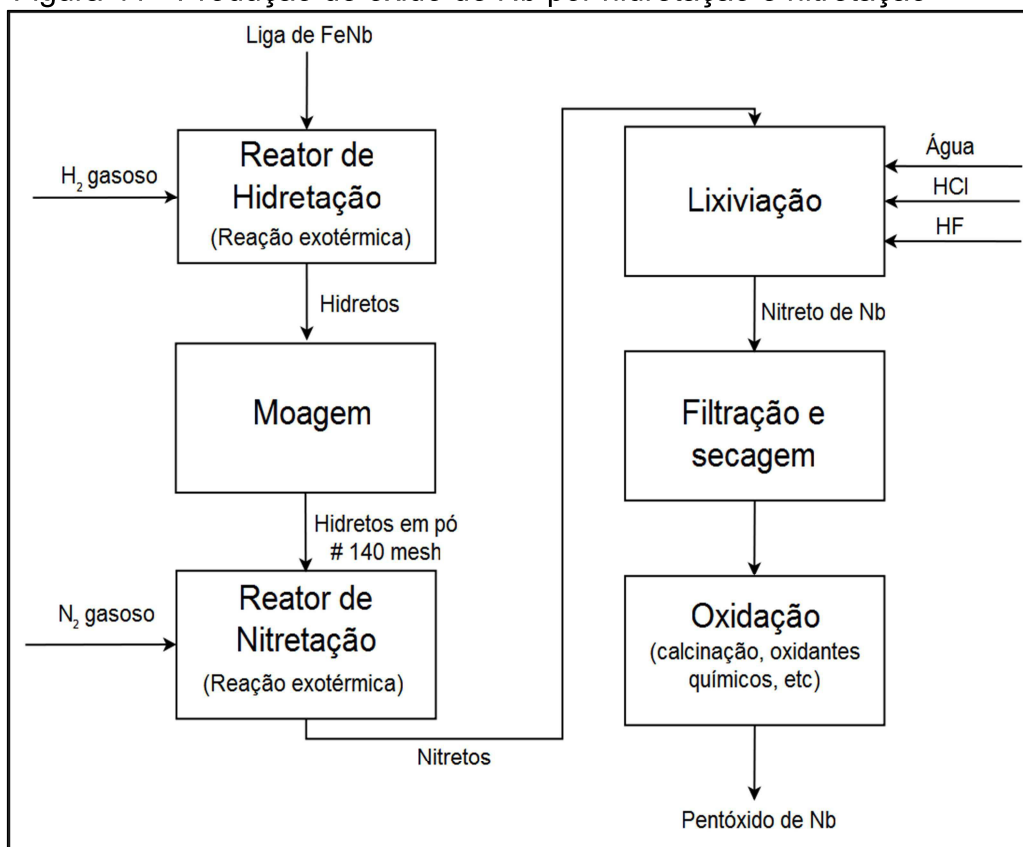
Figura 40 - Produção de óxido de Nb por cloração



Fonte: Adaptado de Sommers e Perkins (2000)

Continuado com Sommers e Perkins (2000), os autores desenvolveram um processo alternativo à cloração visto que a manipulação de gás Cl_2 requer cuidados especiais. Neste método, o ferronióbio é reagido com gás hidrogênio (H_2) formando hidretos de Fe e Nb. Este material é então moído até uma granulometria de 140 mesh e direcionado para um reator que será evacuado e preenchido com gás nitrogênio (N_2). O sistema é aquecido até 800°C e após início da reação, o escoamento de N_2 é controlado até a que a temperatura alcance cerca 1400°C (reação exotérmica). Os nitretos de Fe e Nb formados são tratados com uma solução de HCl e HF, ao passo que o nitreto de Fe é solubilizado enquanto que o nitreto de Nb permanece sólido. O nitreto de Nb é lavado com água e soluções de HCl 1N várias vezes sendo depois filtrado e seco. A conversão para Nb_2O_5 pode acontecer em um forno calcinador ou utilizado agentes oxidantes químicos.

Figura 41 - Produção de óxido de Nb por hidretação e nitretação



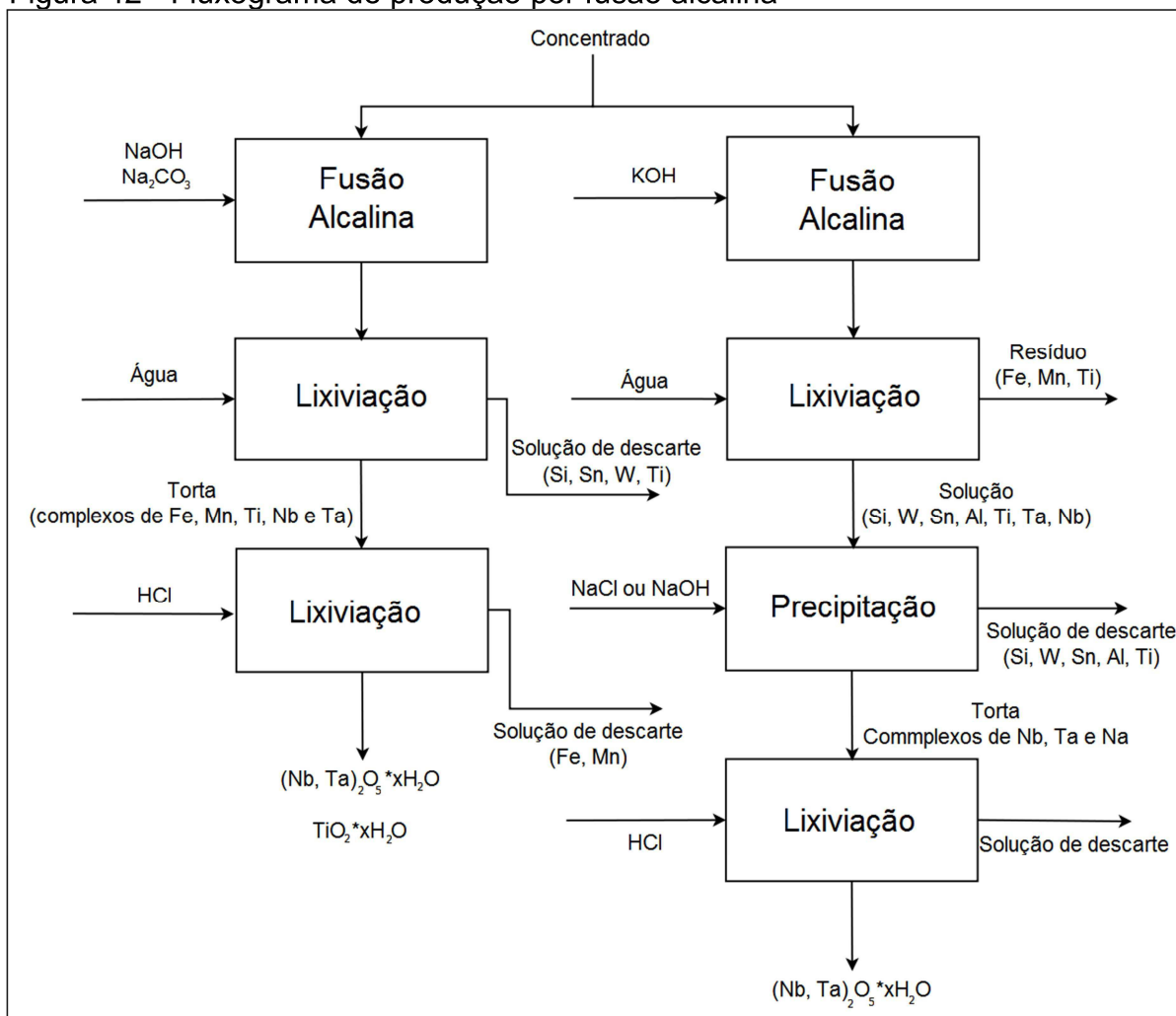
Fonte: Adaptado de Sommers e Perkins (2000)

4.3.7.3 Produção por fusão alcalina

Nesta técnica o concentrado de Nb é misturado com NaOH, KOH, carbonato de sódio e/ou bissulfato de potássio e aquecidos até a fusão - cerca de 600°C . Após

cessar a reação, o material é resfriado e lixiviado com água e HCl à 70°C para remoção dos óxidos e cloretos de impurezas. Após a lixiviação, dependendo do tipo de minério, o material pode ser filtrado e seco ou passar por um processo de precipitação com NaOH ou NaCl, e uma segunda lixiviação com HCl (Fig. 42) (BOURGEOIS; ANDREIADIS; LAMBERT, 2017)

Figura 42 - Fluxograma de produção por fusão alcalina



Fonte: Adaptado de Bourgeois, Andreiadis e Lambert (2017)

4.3.8 Óxidos especiais

Esses materiais são óxidos que recebem um tratamento para adicionar, modificar ou eliminar características como acidez superficial, pureza, forma ou estrutura cristalina. Um exemplo de tratamento que aumenta a acidez superficial e estabilidade a temperaturas mais elevadas (acima de 600°C) é descrito por Okazaki, Kado e Iizuka (1991) em que se adiciona cerca de 10 g de ácido nióico (óxido de

Nb hidratado), em uma solução 0,5 a 1,0 mol.L⁻¹ de ácido fosfórico (H₃PO₄) seguido de repouso por 48 horas. Após, a solução é filtrada, o sólido lavado, seco com ar atmosférico à 120°C e depois de endurecido, triturado até uma granulometria inferior a 100 mesh. Este material segundo os autores não apresentou cristalização em temperaturas mais elevadas frente ao ácido nióbico (550°C ocorre rápida cristalização sem o tratamento) e também quanto aos sítios ácidos que os autores atribuíram a uma possível formação do ácido polifosfórico não volátil na sua superfície. Esse material é utilizado como catalisador em, por exemplo, hidrolização de oleofinas, reações de esterificação e rearranjo de Beckman.

Outro exemplo de óxido especial é exposto por Blutssus et al. (1996) que prepara um pó com forma esférica através de tratamento com carbonato de amônio e solução de amônia. Neste trabalho, os autores adicionaram uma solução 25% de amônia em uma solução de fluoreto de Nb 120 g Nb₂O₅ /L até atingir pH 6, seguida pela adição de outra solução saturada de carbonato de amônio até o sistema atingir pH 9. O hidrato precipitado é filtrado, lavado com solução diluída de amônia, seco e calcinado à 850°C, tendo tanto o material hidratado quanto o calcinado apresentado forma esférica.

Tendo como ultimo exemplo desta classe, pode-se citar o trabalho desenvolvido por Yoneda, Yashima e Ogura (2007), que produziram monóxido de Nb (NbO) com 90% de pureza para utilização em capacitores eletrônicos. Neste processo o Nb₂O₅ é reduzido em uma temperatura de 1000°C à 1800°C utilizando agentes redutores à base de carbono, como monóxido (CO), carbonetos metálicos, metano, etano, propano e o próprio carbono sólido.

4.3.9 Nb metálico

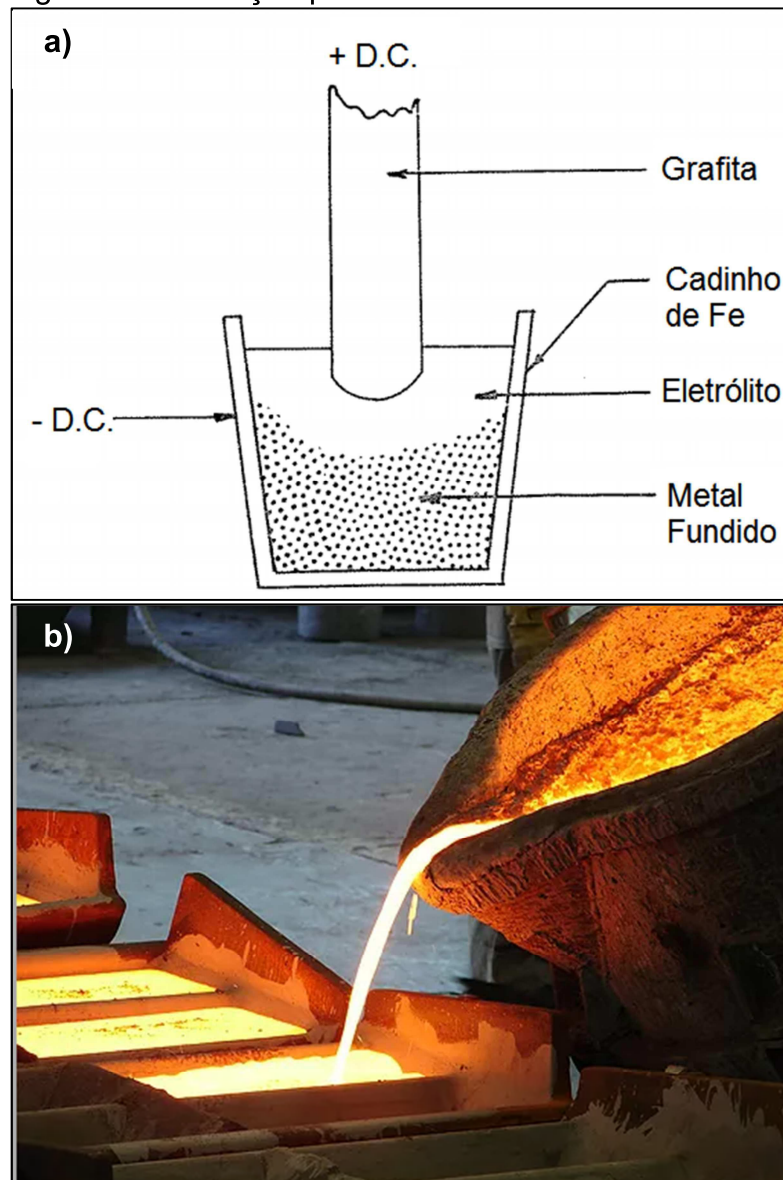
A preparação de Nb puro sob forma metálica encontra uma série de desafios devido à tendência do metal em formar compostos parcialmente reduzidos e ligas com o agente redutor (MARKS, 1929). Devido a estes comportamentos, o processo para a obtenção de Nb metálico com alto grau de pureza é dividido em duas partes: a de redução e a de refino.

4.3.9.1 Processos de redução

4.3.9.1.1 Eletrólise

Nesta técnica citada por Barton (1962) Ta é reduzido utilizando como material de partida, o fluortantalato de potássio (K_2TaF_7), no entanto como Ta e Nb possuem propriedades muito semelhantes, a técnica pode ser estendida ao Nb. Neste processo (Fig. 43 a e b), o sal duplo puro é colocado em um cadinho de Fe que servirá também como cátodo e um ânodo composto por um bastão de grafita. Porções de óxido do metal são adicionadas a fim de se evitar o “efeito anódico”. O sistema foi aquecido à 900°C e a reação foi processada até que a massa resultante se ajuste ao cadinho. Após o resfriamento, o material é triturado, pulverizado e lavado com ácidos fortes, como HCl, para separar o metal dos resíduos apresentando ao final uma pureza de 99,8%.

Figura 43 - Redução por eletrólise



Fonte: Barton (1962) e Química... ([ca. 2019])

4.3.9.1.2 Redução com carbono

O método foi iniciado por uma compactação de uma mistura estequiométrica de óxido e carbeto de Nb (NbC) seguida de aquecimento à vácuo por radiação a uma temperatura na faixa de 1600°C à 2000°C. A radiação é proveniente de uma resistência de grafite ou Ta. O material final é um metal poroso com cerca de 99,8% de Nb (BARTON, 1962).

4.3.9.1.3 Redução com sódio metálico

Nesta rota a redução foi realizada utilizando uma mistura de K_2TaF_7 , ou K_2NbF_7 e *pellets* de Na metálico. A massa foi submetida a um aquecimento à 700°C sendo a reação iniciada rapidamente (exotérmica). O material após resfriado foi lavado com água e ácido para remoção de NaF e KF. Tem-se ao final um material com baixo teor de carbono (C) e um pouco oxigênio (O) (BARTON, 1962).

4.3.9.1.4 Deposição por vapor

Ta ou Nb metálico foi depositado em chapas de outros metais a partir da vaporização de $TaCl_5$ ou $NbCl_5$ em uma atmosfera de H_2 sob temperatura à 1100°C. O metal sintetizado além de perder ductilidade é também poroso (BARTON, 1962).

4.3.9.1.5 Redução com liga de cobre

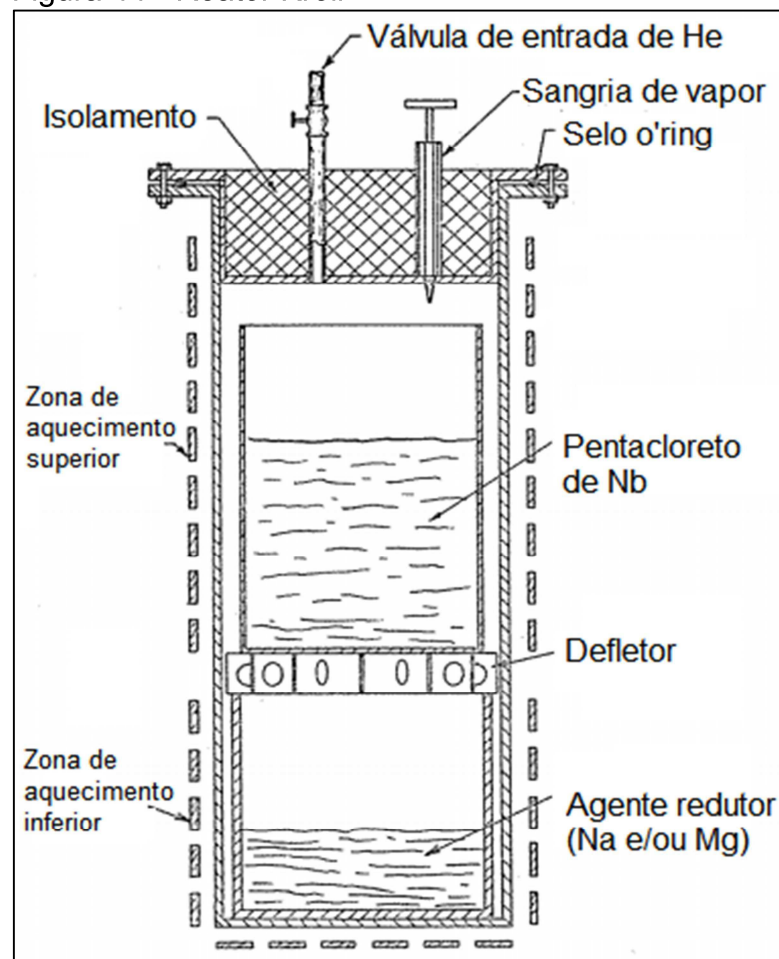
Análogo ao Nb uma mistura de K_2TaF_7 e Al metálico é aquecida a 1100°C. Durante o processo, ocorre a formação da liga Al_3Ta que foi separada dissolvendo o material resultante da fusão em ácido como HCl. A liga produzida foi então misturada com Cu metálico e novamente fundida à 1100°C. O novo material resultante é tratado com ácido recuperando o Ta metálico da matriz Al-Cu que é dissolvida (BARTON, 1962).

4.3.9.1.6 Processo Kroll

Neste processo um precursor de Nb, como exemplo NbC, é inicialmente submetido a um processo de cloração para se obter $NbCl_5$. Este material é então acondicionado na parte superior do reator Kroll (Fig. 44) previamente preenchido

com Mg e/ou Na metálico, que atuam como agente redutor. O sistema é aquecido até a completa fusão do metal e evaporação do NbCl_5 sendo que após um certo período ocorre a deposição de Nb metálico na parte inferior do reator. Cessada a reação, o sistema é resfriado e o material resultante aquecido em uma câmara de vácuo para que as impurezas possam ser separadas do Nb metálico (BARTON, 1962).

Figura 44 - Reator Kroll

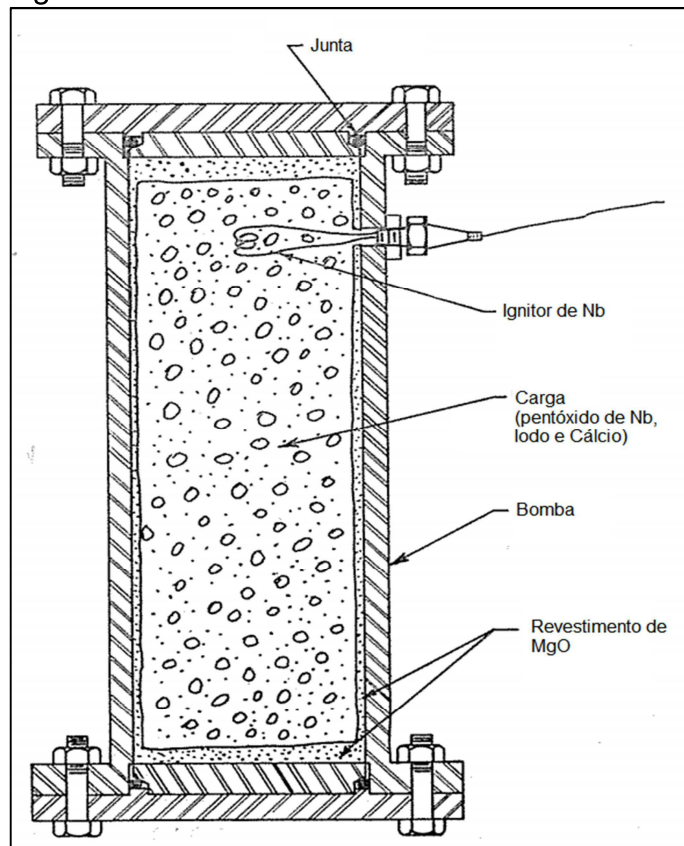


Fonte: Barton (1962)

4.3.9.1.7 Bomba de cálcio

Barton (1962) descreve este método como uma maneira rápida de se obter Nb metálico. Inicialmente uma mistura de Nb_2O_5 , I_2 e Ca metálico, é acondicionada em um vaso de pressão previamente revestido de MgO . Introduz-se também um filamento de Nb metálico que será utilizado como ignitor passando uma corrente elétrica pelo mesmo. Realizada a reação, o Nb metálico líquido é coletado pela parte inferior do vaso.

Figura 45 - Bomba de calcio



Fonte: Barton (1962)

4.3.9.1.8 Método de Van Arkel-de Boer

Nb metálico de alta pureza pode ser obtido utilizando esta técnica, porém com um custo relativamente alto. Nela, uma mistura vapor de NbCl_5 e H_2 é circulada em um reator que contém um fio de Nb metálico, aquecido eletricamente à uma temperatura na faixa de 1200 a 2000°C. O depósito de Nb no fio ocorre rapidamente sendo necessário o constante ajuste da corrente para que o sistema mantenha a temperatura ideal de trabalho (BARTON, 1963).

4.3.9.1.9 Redução com alumínio

Processo semelhante ao da produção de ferronióbio. Neste, o Nb_2O_5 é misturado com Al metálico seguido de aquecimento até que a reação (aluminotérmica) se inicie (Fig. 46). Encerrada a reação, o Nb metálico fundido é recolhido na parte inferior do reator, abaixo da escória composta majoritariamente por Al_2O_3 (MENDES, 2005).

Figura 46 - Reação aluminotérmica em microrreator



Fonte: Brito (2011)

4.3.9.2 Processos de refino

Após a redução do Nb para o estado metálico, é necessário o refino do mesmo para a remoção das impurezas que influenciam nas propriedades do material como dureza e fragilidade (MOURA, 2011). Assim sendo, os teores dessas impurezas são normatizados pela ASTM B391-03 para algumas aplicações industriais (Tabela 32).

Tabela 32 - Teores máximos das impurezas no Nb metálico

Elemento	Tipo 1 (Nb Grau Reator sem liga) R04200	Tipo 2 (Nb Grau comercial sem liga) R04210	Tipo 3 (Nb Grau Reator – 1% Zr) R04251	Tipo 4 (Nb grau comercial – 1% Zr) R04261
% máximo em massa				
Cada lingote				
C	0,01	0,01	0,01	0,01
N	0,01	0,01	0,01	0,01
O	0,015	0,025	0,015	0,025
H	0,0015	0,0015	0,0015	0,0015
Zr	0,02	0,02	0,8 – 1,2	0,8 – 1,2
Ta	0,1	0,3	0,1	0,5
Fe	0,005	0,01	0,005	0,01
Si	0,005	0,005	0,005	0,005
W	0,03	0,05	0,03	0,05
Ni	0,005	0,005	0,005	0,005
Mo	0,010	0,020	0,010	0,050
Hf	0,02	0,02	0,02	0,02
Ti	0,02	0,03	0,02	0,03
Quando Especificado				
B	2 ppm	...	2 ppm	...
Al	0,002	0,005	0,002	0,005
Be	0,005	...	0,005	...
Cr	0,002	...	0,002	...
Co	0,002	...	0,002	...

Fonte: Moura (2011)

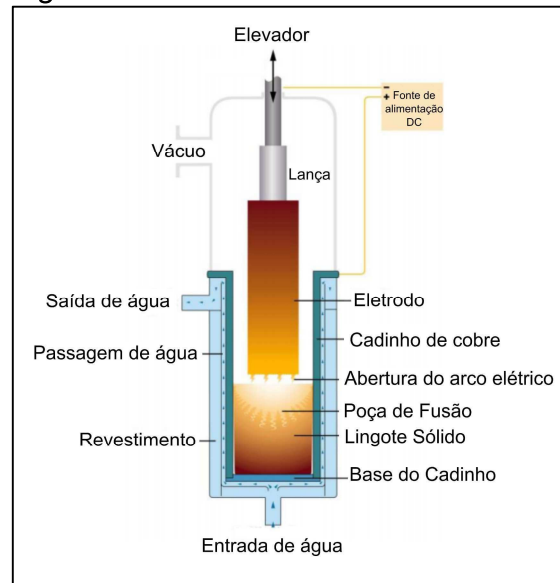
4.3.9.2.1 Refino por metalurgia do pó

Pó seco oriundo da redução eletrolítica é prensado em forma de barras com uma pressão de 50 ton./pol², a barra é então sinterizada em uma temperatura entre 2100 e 2600°C em um ambiente de alto vácuo, utilizado fornos de elétricos com resistência de tungstênio (W) ou passando diretamente uma alta corrente através da barra de Nb, sendo as impurezas volatilizadas (BARTON, 1963).

4.3.9.2.2 Refino por fusão à arco

Neste método (Fig. 47), o material é acondicionado em um cadinho de Cu resfriado a água sendo o sistema colocado em uma câmara onde um vácuo é produzido. O processo de fusão ocorre no arco elétrico entre um eletrodo constituído de carbono ou tungstênio e o material a ser fundido. Após a fusão as impurezas volatilizadas e coletadas pelo sistema de vácuo (BARTON, 1963).

Figura 47 - Fusão à arco



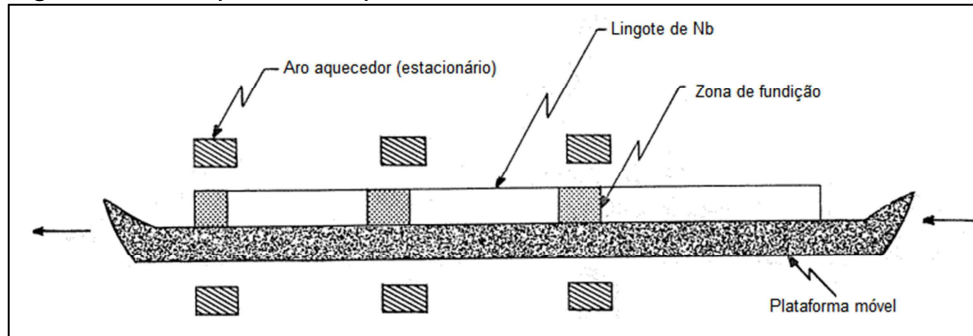
Fonte: Leibel (2014)

4.3.9.2.3 Refino zonal

O lingote acomodado em uma plataforma é atravessado em zonas cuja temperatura é suficiente para fundir o material. Conforme a plataforma se move, as impurezas são concentradas nas extremidades do lingote podendo ser então removidas. O processo de fusão é executado sob vácuo ou atmosfera de gás inerte,

utilizando diversas técnicas de aquecimento como emprego de resistências elétricas, campos indutivos ou dielétricos (BARTON, 1963).

Figura 48 - Esquema simplificado de fusão em zona

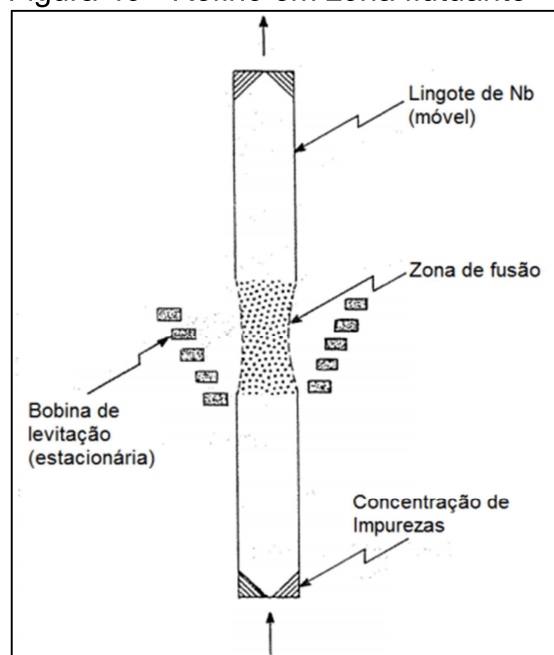


Fonte: Barton (1962)

4.3.9.2.4 Refino zonal flutuante

Metodologia semelhante ao refino em zona, mas com a diferença de que o lingote é posicionado na vertical. Nesta técnica executada sob vácuo ou atmosfera de gás inerte, o lingote ou a bobina de indução é movimentado lentamente na vertical promovendo a completa fusão da região. Por causa do forte campo magnético, a parte fundida flutua o que impede qualquer contaminação oriunda da parte não fundida. Neste tipo de refino, teores de O e N ficam extremamente baixos com valores de 0,005 e 0,002 mg/kg⁻¹ respectivamente (BARTON, 1963).

Figura 49 - Refino em zona flutuante

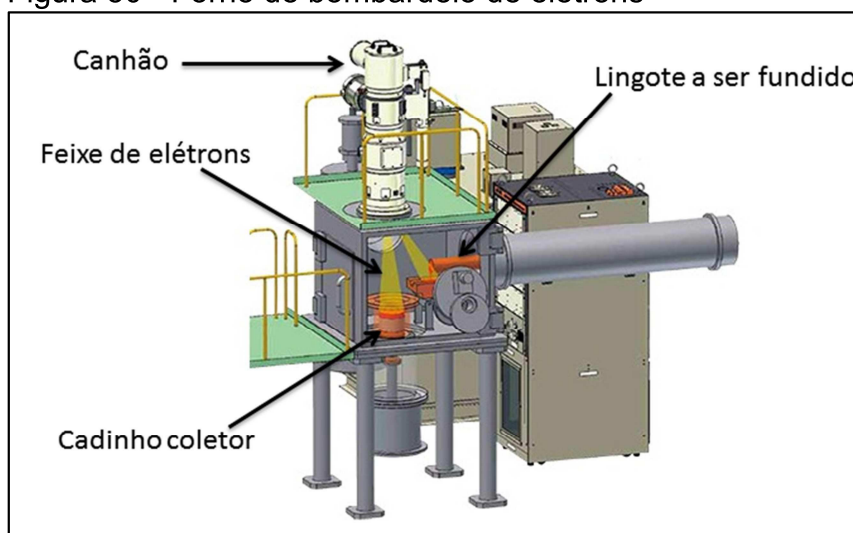


Fonte: Barton (1962)

4.3.9.2.5 Refino por bombardeio (feixe) de elétrons

O forno de bombardeio (Fig. 50) basicamente é constituído de um grande tubo onde um vácuo na faixa de 10^{-4} a 10^{-6} mmHg é criado. Neste ambiente, elétrons de um cátodo incandescente de W são acelerados através de uma diferença de potencial variando de 5000 a 10000 volt, e direcionados ao lingote de Nb (ânodo) a ser purificado. Nesta colisão a energia é transferida ao lingote fundindo-o e vaporizando as impurezas que são coletadas pelo sistema de vácuo. O metal líquido é então coletado em um cadinho metálico refrigerado (BARTON, 1963).

Figura 50 - Forno de bombardeio de elétrons



Fonte: Jeol... (2019)

O Nb refinado por este método apresenta uma composição com baixíssimo teor de impurezas (Tabela 33) enquadrando assim em alguns tipos de lingotes conforme ASTM B391-03.

Tabela 33 - Composição típica de Nb refinado por bombardeio de elétrons

Impureza	% m/m	Impureza	% m/m
O	0,0106	Zr	0,03
N	0,0130	Ti	0,008
C	0,0095	Fe	0,007
Ta	0,171	-	-

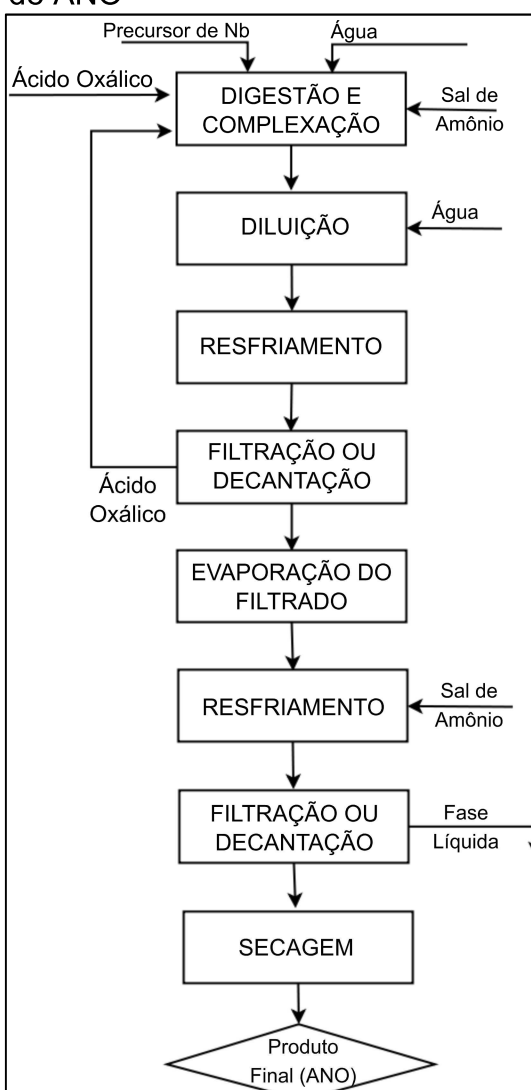
Fonte: Barton (1962)

4.3.10 Oxalato amoniacal de Nb

O processo de produção de ANO (Fig.51) se inicia com a digestão de um precursor de Nb (óxido, pentóxido, niobatos de Na e K, sulfato ou hidróxido)

utilizando ácido oxálico e oxalato de amônio. Após a digestão é feita uma diluição, seguida de resfriamento e filtragem para a precipitação do ácido oxálico que não reagiu, o qual é reciclado. A solução filtrada é então aquecida para atingir a densidade adequada, sendo, posteriormente adicionada uma nova quantidade de oxalato de amônio com objetivo de reintroduzir íons amônio perdidos durante a evaporação. A solução obtida é resfriada e novamente filtrada, sendo que o sólido obtido é o ANO (PEREIRA; OLIVEIRA; MONTEIRO, 2004).

Figura 51 - Fluxograma de produção de ANO



Fonte: Pereira, Oliveira e Monteiro (2004).

4.4 PROPRIEDADES

O Nb apresenta diversas propriedades como resistência ao ataque de ácidos fortes à temperatura ambiente, mas em meio alcalino pode sofrer fragilização especialmente em temperaturas baixas. Seu aspecto visual é brilhante, cinza e reage com o oxigênio do ar formando uma película de óxido com um tom azulado quando exposto por muito tempo. O metal apresenta massa específica um pouco maior ao do Fe (8,57 e 7,87 g.cm⁻³ respectivamente) ponto de fusão à 2468°C e de ebulição 4744°C (AZEVEDO, 2010). Outras propriedades do elemento são demonstradas na Tabela 34.

Tabela 34 - Propriedades do Nb

Propriedade	Valor	Unidade
Número Atômico	41	-
Peso Atômico	92,91	u.a
Volume Atômico	1,47	cm ³ .g-átomo ⁻¹
Densidade (20°C)	8,57	g.cm ⁻³
Estrutura Cristalina	CCC	-
Parâmetro de Rede (20°C)	3,294	Å
Ponto de Fusão	2468	°C
Ponto de Ebulição	4744	°C
Calor específico (15°C)	0,268	J.g ⁻¹ .°C ⁻¹
Condutividade térmica (0°C)	0,523	J.cm ⁻¹ .s ⁻¹ .°C
Coeficiente Expansão Linear	6,8 - 7,0 .10 ⁻⁶	°C ⁻¹
Calor de Sublimação (20°C)	170,9	kcal.g-átomo ⁻¹
Calor de Combustão (20°C)	2379	cal.g ⁻¹
Resistividade Elétrica (20°C)	13,2 - 14,8	μΩ.cm
Choque para nêutrons térmicos	1,1	barns
Módulo de Elasticidade	1,034	GPa
Coeficiente de Poisson	0,38	-
Dureza	77 - 170	HV
Tensão de Escoamento	100 - 275	MPa
Limite de Resistência à Tração	170 - 550	MPa
Alongamento	15 - 40	%
Temperatura crítica de Supercondutividade	-264	°C

Fonte: Azevedo (2010)

4.5 COMPOSTOS DE NIÓBIO

Compostos de Nb basicamente se resume em algumas combinações com os elementos F, N, H, C, S, O, Cl podendo conter ou não em sua estrutura metais formando sais duplos, como demonstrados no Anexo E.

Dentre esses compostos, um dos mais importantes são os óxidos, pois a partir deles é que são sintetizados os demais (MARKS, 1929). Os óxidos podem se apresentar sob diversas estequiometrias sendo deles o mais estável termodinamicamente o Nb₂O₅ (ROMERO et al., 2016). Ainda de acordo com Romero

et al., (2016) o Nb_2O_5 pode apresentar ou não estrutura cristalina, sendo a estrutura ortorrômbica (T- Nb_2O_5 – JCPDS n°:00-027-1313) formada quando calcinada uma amostra amorfa à 600°C , estrutura monoclinica com traços de ortorrômbica e tetragonal (B- Nb_2O_5 - JCPDS n°:00-015-0166) quando calcinada à 800°C e uma fase puramente monoclinica quando calcinada á 1000°C (H- Nb_2O_5 - JCPDS n°:01-072-1121).

5 MATERIAL E MÉTODOS

No presente trabalho foram utilizados Nb_2O_5 amorfo, água e ácido fosforoso (H_3PO_3) um sólido à temperatura ambiente. A otimização dos reagentes, o estudo do efeito da temperatura, determinação do ponto de fusão e faixa de estabilidade de pH foram realizados no laboratório de química geral do Centro Universitário do Planalto de Araxá (UNIARAXÁ). Análises de espectrometria por plasma indutivo de micro-ondas (MIP-AES) e espectroscopia de infravermelho foram realizadas nas dependências da UFTM, já a fluorescência de raios-x por dispersão de energia (ED-XRF) foi realizada pela Central de Análises Químicas e Instrumentais (CAQI) pertencente ao Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo (USP). A análise de fósforo na forma de fosfato e fosfito foi realizada pelo laboratório agroquímico ATELPE, localizado na cidade de Araxá-MG.

5.1 QUANTIFICAÇÃO ÓTIMA DOS REAGENTES E TEMPERATURA

Para o estudo da otimização dos reagentes e o efeito da temperatura na síntese do material proposto, inicialmente foi realizado um planejamento experimental do tipo Taguchi em uma matriz $L_4(2^3)$, em que a massa de Nb_2O_5 hidratado permanece constante nos ensaios e 3 fatores de controle são variados em dois níveis (Tabelas 35 e 36). As variáveis-respostas examinadas foram o tempo até a dissolução do Nb_2O_5 hidratado e a turbidez da solução avolumada em balões volumétricos de 200 ou 50 mL, sendo a escolha deste dependente do aspecto visual da solução pós-abertura. Após a avaliação dos resultados do 1º experimento, um segundo (Tabelas 37 e 38) e após, um terceiro (Tabelas 39 e 40) planejamento Taguchi foram novamente realizados, desta vez em uma matriz $L_4(2^2)$ variando dois fatores em dois níveis além de ter como variáveis-respostas as mesmas do 1º planejamento. A execução dos ensaios seguiu o roteiro do fluxograma representado na Figura 52. Os equipamentos utilizados foram um turbidímetro de bancada marca Tecnopon modelo TB-1000, balança analítica marca Bel modelo M214AiH, chapa aquecedora com agitador magnético e câmera infravermelho FLIR acoplada a smartphone CAT S60 para monitoramento da temperatura.

Tabela 35 - Fatores do 1º planejamento

Nível	Temperatura (°C)	Massa de Ácido Fosforoso (g)	Massa de Água (g)
1	70	5,00	3,50
2	150	10,00	7,00

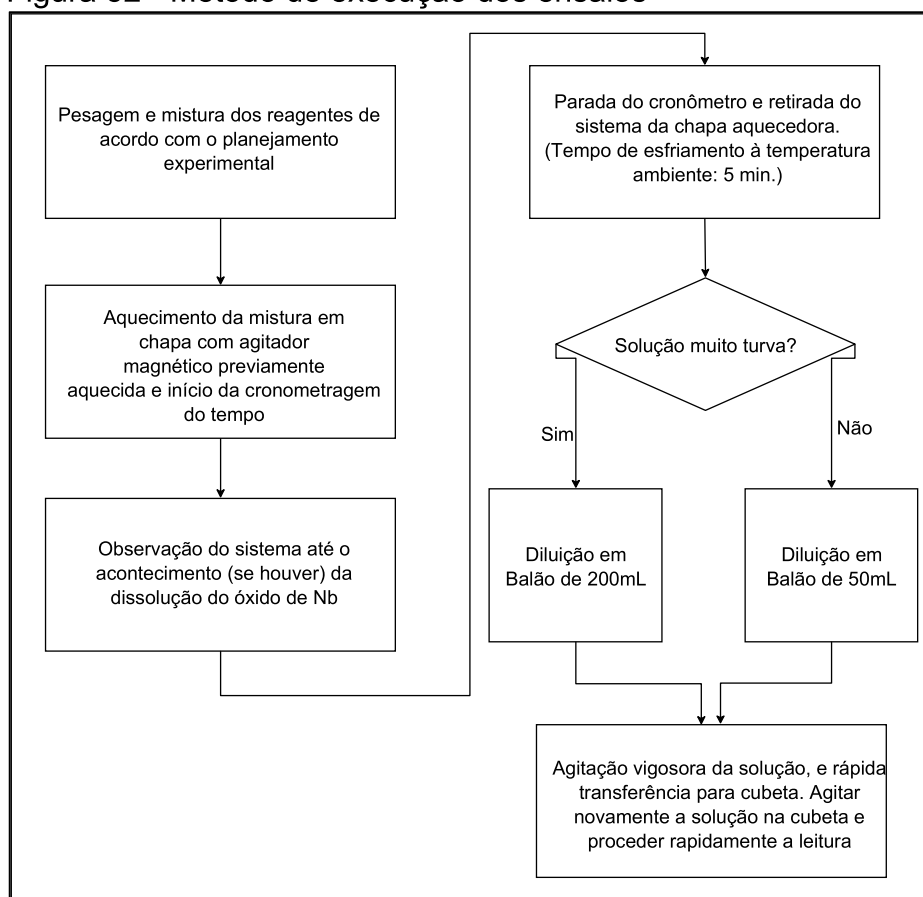
Fonte: Do autor, 2019

Tabela 36 - 1º Planejamento experimental Taguchi - $L_4(2^3)$

Ensaio	Massa Nb_2O_5 hidratado (g)	Temperatura (°C)	Massa de Ácido Fosforoso (g)	Massa de Água (g)
1	0,166	70	5,00	3,50
2		70	10,00	7,00
3		150	5,00	3,50
4		150	10,00	7,00

Fonte: Do autor, 2019

Figura 52 - Método de execução dos ensaios



Fonte: Do autor, 2019

Tabela 37 - Fatores 2º planejamento

Nível	Massa de Ácido Fosforoso (g)	Massa de Água (g)
1	5,00	3,50
2	2,50	7,00

Fonte: Do autor, 2019

Tabela 38 - 2º Planejamento experimental Taguchi - $L_4(2^2)$

Ensaio	Massa Nb_2O_5 hidratado (g)	Temperatura (°C)	Massa de Ácido Fosforoso (g)	Massa de Água (g)
1	0,166	150	5,00	3,50
2			5,00	7,00
3			2,50	3,50
4			2,50	7,00

Fonte: Do autor, 2019

Tabela 39 - Fatores do 3° planejamento

Nível	Massa de Ácido Fosforoso (g)	Massa de Água (g)
1	1,00	3,50
2	0,50	7,00

Fonte: Do autor, 2019

Tabela 40 - 3° Planejamento experimental Taguchi - $L_4(2^2)$

Ensaio	Massa Nb_2O_5 hidratado (g)	Temperatura (°C)	Massa de Ácido Fosforoso (g)	Massa de Água (g)
1	0,200	150	1,00	3,50
2			1,00	7,00
3			0,50	3,50
4			0,50	7,00

Fonte: Do autor, 2019

Após a análise dos resultados do 2° e 3° planejamento, realizaram-se quatro ensaios finais, como demonstrados na Tabela 41.

Tabela 41 - Ensaios finais

Ensaio	Massa Nb_2O_5 hidratado (g)	Temperatura (°C)	Massa de Ácido Fosforoso (g)	Massa de Água (g)
1	0,200	150	2,50	3,50
2			2,00	3,50
3			1,50	3,50
4			1,50	0,00

Fonte: Do autor, 2019

Encontrada a proporção ótima de reagentes e temperatura, foi sintetizada uma massa maior de material utilizando 30 g de ácido fosforoso e 4 g de óxido de Nb hidratado. A massa líquida resultante semelhante ao mel tanto em cor como em viscosidade foi transferida para uma forma de plástico, resfriada à -20°C por 24 horas, desenformada, quebrada e acondicionada em frascos de vidro selados (Fig. 53), sendo a partir desta realizadas as análises descritas a seguir.

Figura 53 - Material sintetizado



Fonte: Do autor, 2019

5.2 DETERMINAÇÃO DA FAIXA DE ESTABILIDADE DE pH

Nesta investigação, foram utilizados uma bureta de 100 mL, solução de NH_4OH como titulante, agitador magnético e pHmetro de bancada marca TECNOPON mPA 210A.

Na preparação da solução contendo íons de Nb, 0,8130 g do material sintetizado foi solubilizado em um erlemeyer com 5 mL de água destilada. Sob constante agitação e monitoramento do pH, a solução foi lentamente titulada com NH_4OH 5,8% até que ela deixasse de ter um aspecto cristalino e apresentasse uma aparência intensamente leitosa.

5.3 ANÁLISE DOS TEORES DE Nb E P POR MIP-AES

Inicialmente efetuou-se a calibração do espectrômetro óptico com plasma indutivo de micro-ondas acoplado (MIP-AES), marca Agilent modelo 4200 utilizando soluções padrão de Nb e P de 2,8 e 16 mg.L^{-1} oriundas de um padrão comercial marca Specsol. Após a calibração, uma massa de 0,9127 g de material foi solubilizado com água destilada em um balão de 1000 mL. Desta solução, uma alíquota de 10 mL foi pipetada e transferida para um balão de 100 mL, o qual foi posteriormente avolumado também com água destilada. Desta ultima solução procedeu-se a análise no equipamento.

5.4 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO

Neste ensaio, o material foi diretamente introduzido no espectrômetro de IR, marca Bruker modelo Alpha-P, e a análise executada.

5.5 ANÁLISE POR ED-XRF

Na análise realizada pela CAQI, a amostra foi diretamente acondicionada no porta amostra do equipamento marca PANalytical modelo MiniPal4 e os resultados tratados pelo software Omnian.

5.6 DETERMINAÇÃO DE FOSFATO E FOSFITO

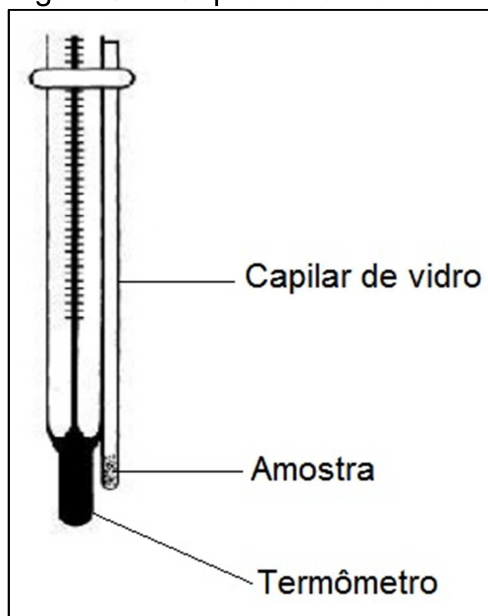
Para determinação de P nas formas de fosfato e fosfito, foi utilizada a técnica descrita pela Secretaria de Defesa Agropecuária (2017) sendo executada pelo

laboratório ATELPE. Nesta técnica duas análises são feitas: uma realizada sem oxidação do fosfito a fosfato e outra com a oxidação. O teor de fosfato é calculado a partir do método sem oxidação utilizando espectrofotometria do complexo fosfato vanadomolibdico em um comprimento de onda de 400-420 nm, já o fosfito é calculado convertendo a diferença entre o teor de fosfato da amostra oxidada e sem oxidação. A oxidação é feita através de um tratamento utilizando os ácidos nítrico (HNO_3) e clorídrico (HCl) sob aquecimento.

5.7 DETERMINAÇÃO DO PONTO DE FUSÃO

Nesta metodologia, um capilar de vidro com uma das extremidades fechada foi previamente preenchido com a amostra sendo depois fechada a outra, ficando o material isolado do ambiente. O capilar foi fixado a um termômetro de Hg com o auxílio de uma borracha (Fig. 54) sendo o sistema imerso em água que foi aquecida utilizando chapa aquecedora com agitador magnético. Durante o ensaio foi feito um acompanhamento visual, sendo que a partir do momento em que o material começou a se fundir, foi feita a leitura e registro do valor indicado no termômetro.

Figura 54 - Capilar e termômetro



Fonte: Adaptado de UFJF (2019).

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 CONDIÇÕES DE SÍNTESE

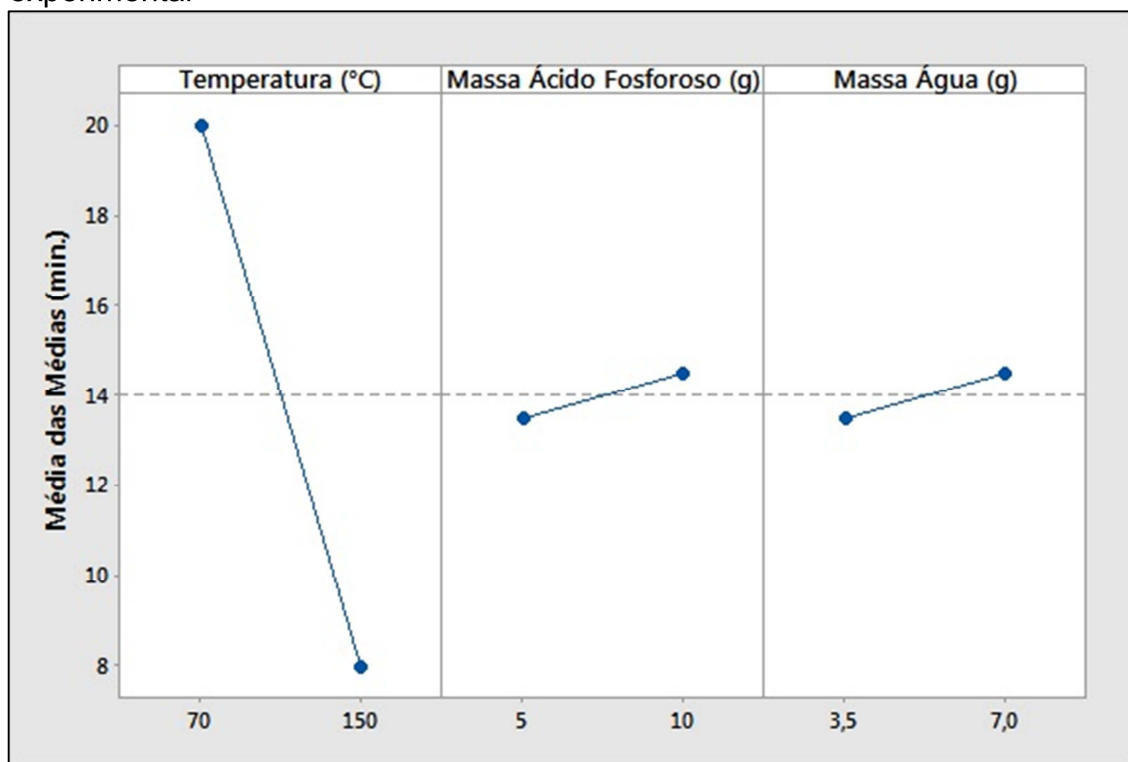
A Tabela 42 mostra os resultados do 1º planejamento experimental. Como pode ser observada, a temperatura atua de forma significativa na taxa de dissolução do Nb_2O_5 sendo seus efeitos refletidos no tempo e na turbidez (Figuras 55 e 56), tendo encontrado então um valor de 150°C sendo que valores acima deste ocorre a decomposição do ácido fosforoso em fosfina (MULTICHEMIE, 2019). O efeito no tempo pode ser atribuído a uma influência na cinética que causa a ativação do sistema para que ocorra reação entre o H_3PO_3 e o Nb_2O_5 e tendo essa solubilização um reflexo também na turbidez das soluções.

Tabela 42 - Resultados do 1º planejamento experimental

Temperatura (°C)	Massa Ácido Fosforoso (g)	Massa Água (g)	Efeito Tempo (min.)	Efeito turbidez (NTU)	Balão de diluição (mL)
70	5	3,5	19	651,75	200
70	10	7,0	21	670,75	200
150	5	7,0	8	79,00	50
150	10	3,5	8	73,75	50

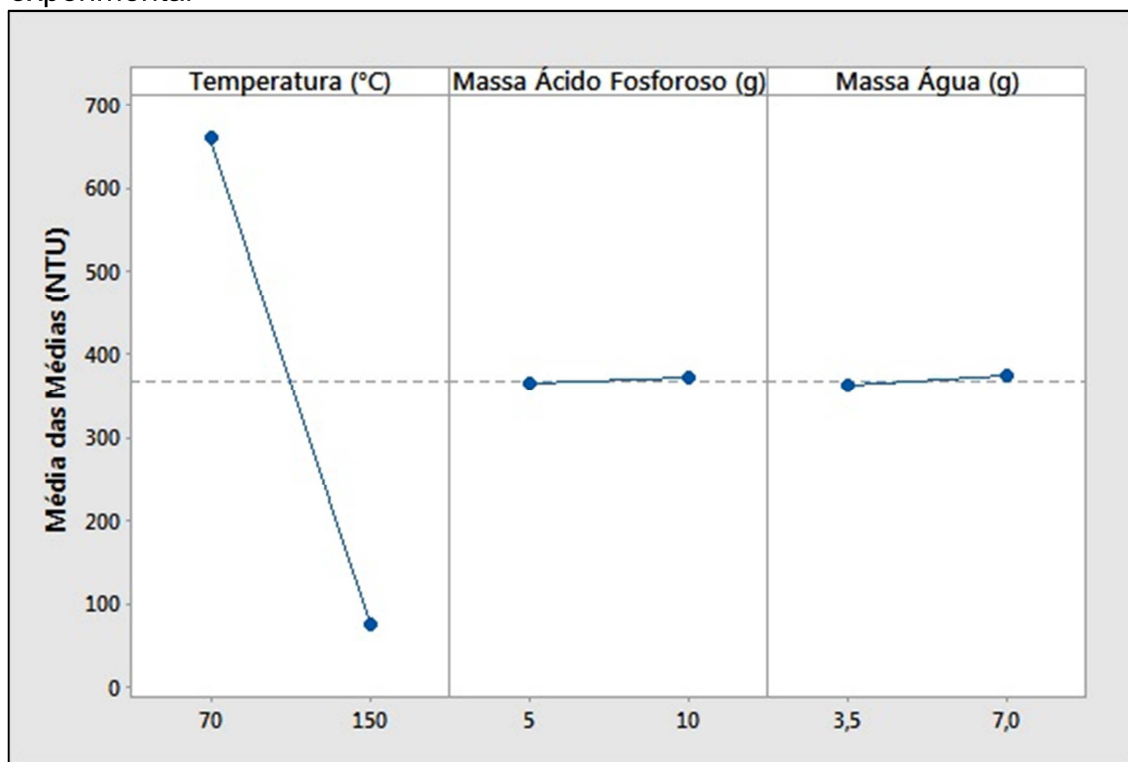
Fonte: Do autor, 2019

Figura 55 - Comparação dos efeitos dos fatores no tempo – 1º planejamento experimental



Fonte: Do autor, 2019

Figura 56 - Comparação dos efeitos dos fatores na turbidez – 1º planejamento experimental

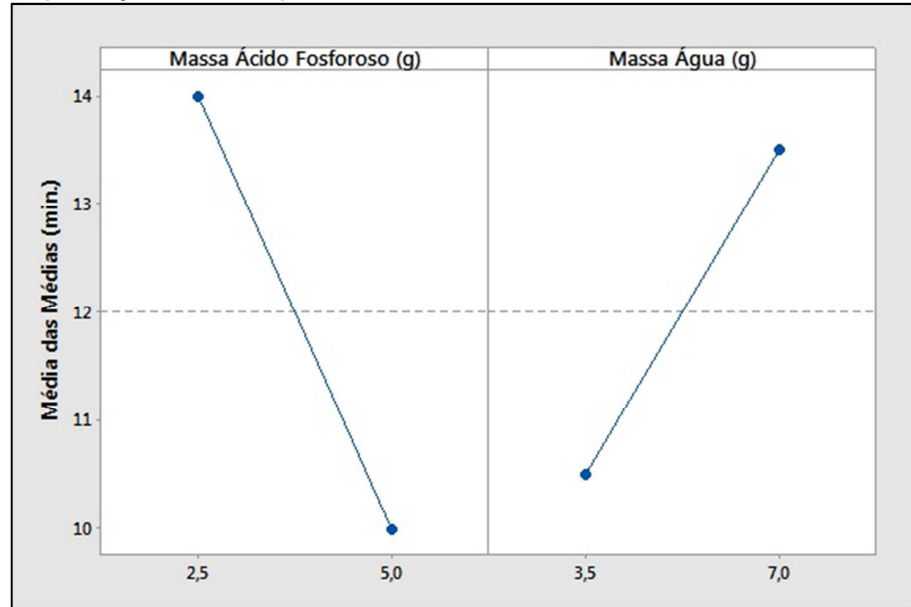


Fonte: Do autor, 2019

Selecionada a melhor temperatura de trabalho, prosseguiu-se para a otimização dos reagentes, realizando assim o 2º planejamento experimental. Os resultados deste planejamento (Figuras 57 e 58 e Tabela 43) demonstraram que a diferença entre os níveis dos fatores teve pouco efeito no tempo e na turbidez devido a escala dos resultados em comparação com os dados do 1º planejamento, instigando assim, a executar o 3º planejamento experimental a fim de se observar alguma variação significativa. Na realização do 1º ensaio do 3º planejamento, verificou-se que não houve reação mesmo após 30 minutos, logo como este seria o caso que a solução ácida estaria mais concentrada optou-se por descartar os demais experimentos desta etapa visto que nos outros ensaios a solução estaria mais diluída o que logicamente faria com que não ocorresse nenhuma reação. Após esta constatação prosseguiu-se então para os ensaios finais de otimização.

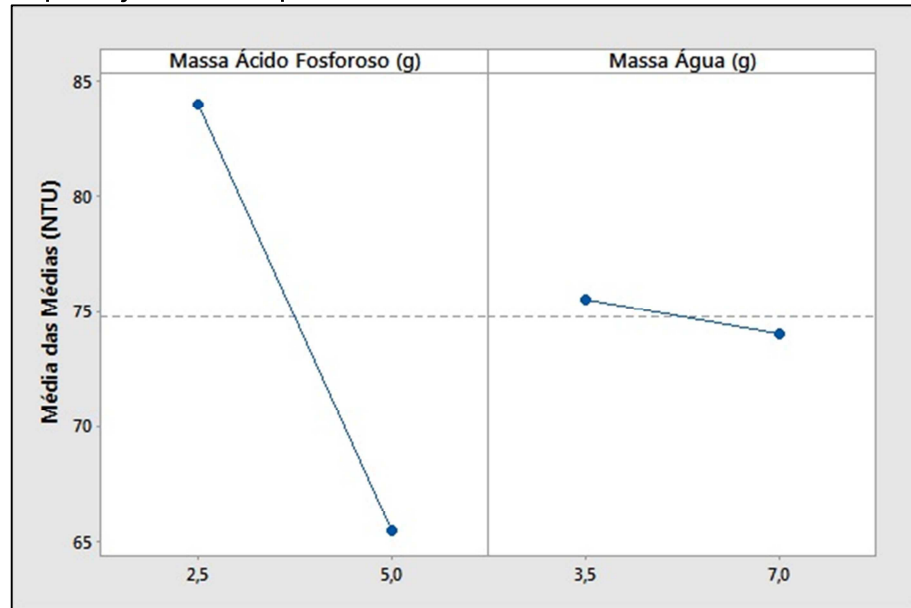
Nos resultados dos ensaios finais de otimização (Tabela 44), constatou-se que a água não era necessária para a dissolução do Nb_2O_5 , porém com a adição da mesma observou-se que a reação era mais lenta devido à diluição do H_3PO_3 , o que tornou o controle da reação mais fácil.

Figura 57 - Comparação dos efeitos dos fatores no tempo – 2º planejamento experimental



Fonte: Do autor, 2019

Figura 58 - Comparação dos efeitos dos fatores na turbidez – 2º planejamento experimental



Fonte: Do autor, 2019

Tabela 43 - Resultados do 2º planejamento experimental

Massa Ácido Fosforoso (g)	Massa Água (g)	Efeito Tempo (min.)	Efeito turbidez (NTU)	Balão de diluição (mL)
5,0	3,5	10	68	50
5,0	7,0	10	63	50
2,5	3,5	11	83	50
2,5	7,0	14	85	50

Fonte: Do autor, 2019

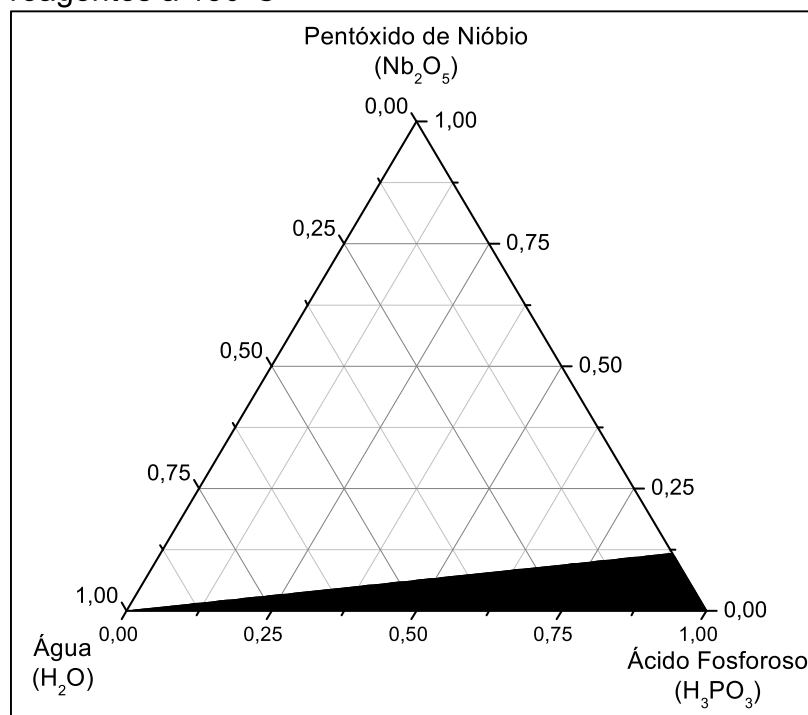
Utilizado os dados dos planejamentos experimentais e dos ensaios finais, um diagrama ternário foi elaborado (Fig. 59) sendo a área escura utilizada para o cálculo das proporções dos reagentes em diferentes condições em que há reação entre o H_3PO_3 e o Nb_2O_5 . Para verificar se o diagrama satisfaz as condições de síntese, alguns pontos (Tabela 45) foram selecionados dentro e fora da área e os experimentos realizados utilizando a mesma metodologia dos planejamentos experimentais. Nestes ensaios, verificou-se que as reações obedeceram ao diagrama, sendo que os ensaios A e B estando fora da área escura apresentaram elevada turbidez em um tempo maior do que 30 minutos, o que indica que não houve reação, ao contrário de C e D que estão dentro da área e apresentaram uma turbidez bem menor em um tempo de reação também menor.

Tabela 44 - Resultados dos ensaios finais de otimização dos reagentes

Ensaio	Massa Nb_2O_5 hidratado (g)	Temperatura (°C)	Massa de Ácido Fosforoso (g)	Massa de Água (g)	Efeito Tempo (min.)	Efeito turbidez (NTU)	Balão de diluição (mL)
1	0,200	150	2,5	3,5	10	88	50
2			2,0	3,5	11	92	50
3			1,5	3,5	13	110	50
4			1,5	0,0	4	119	50

Fonte: Do autor, 2019

Figura 59 - Diagrama ternário das frações de reagentes a 150°C



Fonte: Do autor, 2019

Tabela 45 - Ensaios de verificação do diagrama ternário

Ensaio	Fração Água	Fração Nb ₂ O ₅	Fração H ₃ PO ₃	Efeito Tempo (min.)	Efeito Turbidez (NTU)	Balão de diluição (mL)
A	0,740	0,100	0,160	>30	607	500
B	0,800	0,150	0,050	>30.	708	500
C	0,390	0,010	0,600	13	109	500
D	0,411	0,009	0,580	19	105	500

Fonte: Do autor, 2019

6.2 FAIXA DE ESTABILIDADE DE pH

Nesta análise foi estudada a estabilidade de pH de uma solução de 13 g.L⁻¹ de Nb utilizando como fonte do metal o material sintetizado. O resultado deste estudo mostrou que a solução do material é estável em uma ampla faixa partindo de um valor de pH de 1,2 (Fig. 60-a) e precipitando o Nb sob forma de Nb₂O₅ em pH de 9,1 (Fig. 60-b), intervalo maior do que a faixa de estabilidade do oxalato amoniacal de Nb que varia de 0,2 a 4,0 (PEREIRA; OLIVEIRA; MONTEIRO, 2004).

Figura 60 - Aspecto visual das soluções em diferentes valores de pH



Fonte: Do autor, 2019

Nota: Em valores de pH variando de 1,2 até 8,9 o aspecto é igual a figura A. Em valores acima de 8,9 o aspecto é igual a figura B.

6.3 TEORES DE Nb e P POR MIP-AES

Nas análises realizadas por MIP-AES, observou-se que o material apresentou um teor Nb de 8,152% e 31,686% de P (Tabela 47), resultados estes que quando comparados aos teores calculados – 8,21% de Nb e 32,86% de P (Tabela 46)

indicam que 99,2% do Nb e 96,4% do P calculados foram recuperados nas análises, o que indica uma alta eficiência da reação.

Tabela 46 - Teores de Nb e P calculados do material sintetizado

Material	Pureza (%)	Massa de síntese (g)	Teor laudo (% m/m)		Teor calculado (% m/m)	
			Nb	P	Nb	P
Ácido Fosforoso	98,6	30,0	-	37,24	-	-
Nb ₂ O ₅	99,9	4,0	69,83	-	-	-
Material sintetizado	-	-	-	-	8,21	32,86

Fonte: Do autor, 2019

Tabela 47 - Teores de Nb e P analisados do material sintetizado

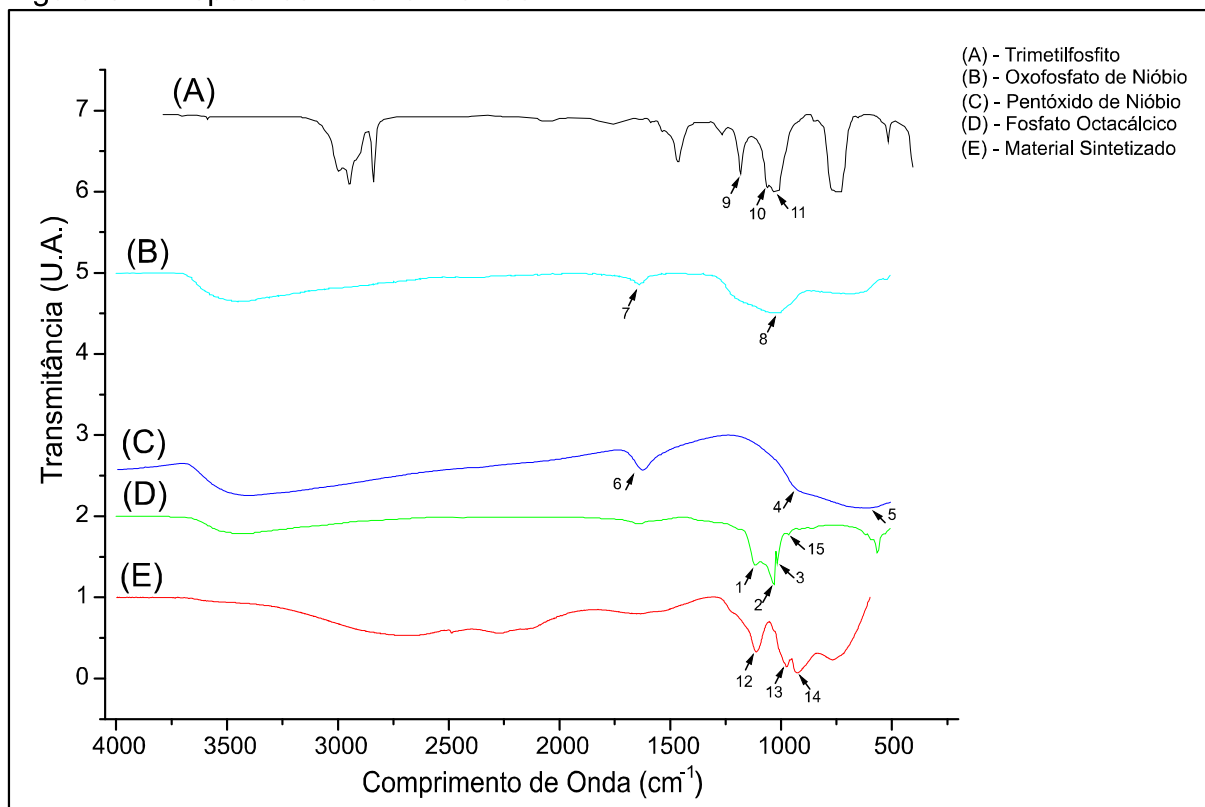
Massa analisada (g)	Concentração analisada (mg.L ⁻¹)		Teor (% m/m)		Recuperação (%)	
	Nb	P	Nb	P	Nb	P
0,9127	7,44	28,92	8,152	31,686	99,2	96,4

Fonte: Do autor, 2019

6.4 ESPECTRO INFRAVERMELHO

Na Figura 61, é apresentado o espectro do material sintetizado comparado com alguns materiais de referência que apresentam grupos funcionais em que os elementos podem fazer parte. Observa-se inicialmente que o material sintetizado apresentou menor transmitância nos locais 12 (1100 cm⁻¹) e 13 (975 cm⁻¹) cujas regiões coincidem com 1 e 15 de respectivamente sendo esses representantes de grupos PO₄ presentes no fosfato octacálcico estudado por Mateus (2012). Observa-se também que a região 12 coincide com a região 10 do composto trimetilfosfito ((CH₃)₃PO₃), que segundo Chaouche et al. (2010) o estiramento da ligação P-O presentes em grupos PO₃ ocorre em comprimentos de onda na faixa de 1050 à 1175 cm⁻¹, no entanto, no material sintetizado não foi detectado outras regiões referentes a essa ligação como ocorre em 9 (1170 cm⁻¹) e 11. As regiões 2 (1051 cm⁻¹) e 3 (1017 cm⁻¹) correspondentes também aos grupos PO₄ do fosfato octacálcico, não foram detectadas no material, mas 2 coincide com 11 do trimetilfosfito. Regiões correspondentes ao estiramento da ligação Nb-O delimitadas por 4 (950 cm⁻¹) e 5 (600 cm⁻¹) (PAWLICKA; ATIK; AEGERTER, 1997) e grupos Nb-O-P representados por 8 (1052 cm⁻¹) (ZHANG et al., 2012) não foram detectadas nitidamente no espectro do material em razão da sobreposição das bandas de absorção de grupos PO₄, no entanto observa-se faixas em que ocorre excitação no material como em comprimentos de onda menores do que 14 (920cm⁻¹).

Figura 61 - Espectros Infravermelhos



Fonte: Do autor, 2019

Por fim as regiões destacadas por 6 e 7 são referências a excitação de grupos OH provenientes de moléculas de água (PAWLICKA; ATIK; AEGERTER, 1997).

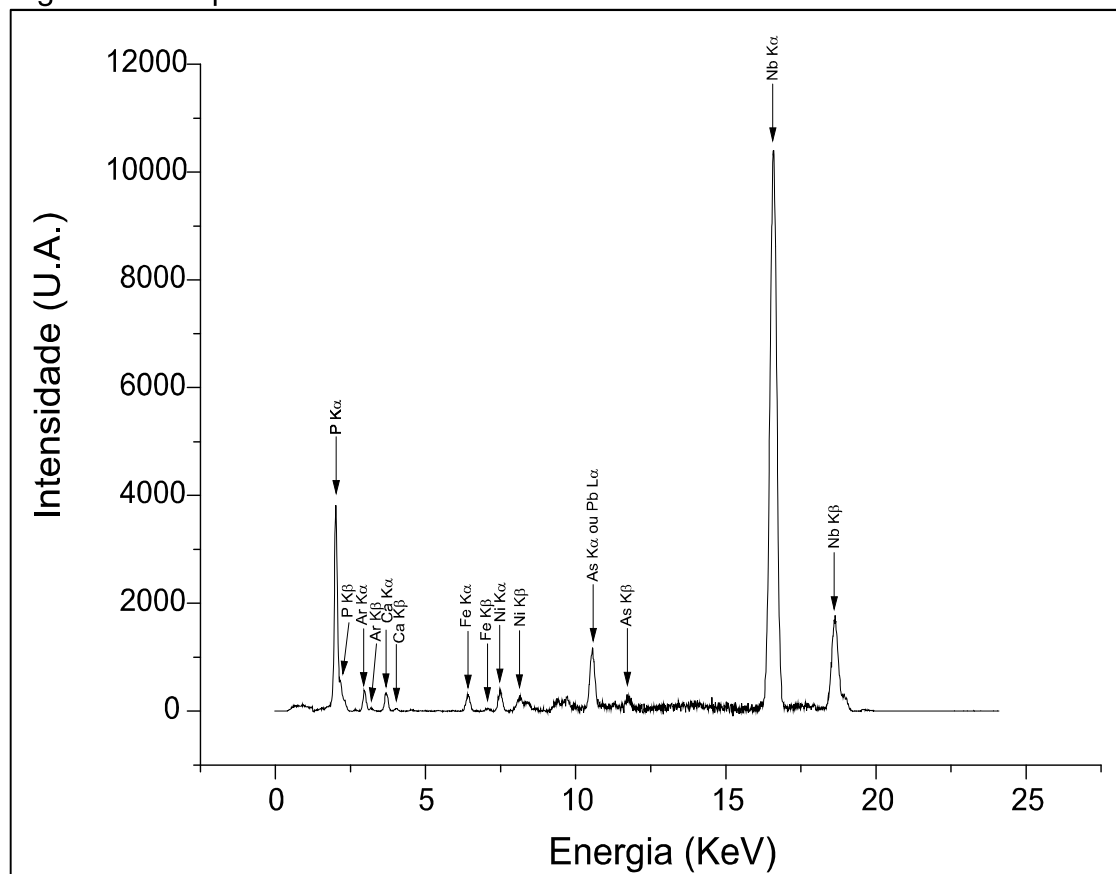
Através da comparação desses espectros, pode-se concluir que foi possível identificar nitidamente somente ligações do tipo P-O presente em grupos PO_4 e PO_3 não podendo fazer nenhuma distinção entre esses dois através desta técnica.

6.5 ESPECTRO FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X

Na Figura 62 é apresentado o espectro de fluorescência de raios-x por dispersão de energia em que se observa nitidamente os picos referentes ao Nb ($K\alpha = 16,6 \text{ KeV}$ e $K\beta = 18,6 \text{ KeV}$) e ao P ($K\alpha = 2,0 \text{ KeV}$ e $K\beta = 2,1 \text{ KeV}$). O teor de Nb analisado por esta técnica se mostrou relativamente alto (14,302% m/m) enquanto que o de P baixo (8,997% m/m) quando comparados com os resultados da técnica de MIP-AES. Essa diferença pode ser justificada pelo efeito matriz e também pelo fato de que nesta técnica ocorre um aquecimento da amostra e como ela possui um baixo ponto de fusão (Seção 6.7), pode ter ocorrido volatilização de parte do P o que

reflete na baixa intensidade do sinal detectado do elemento. Os picos referentes aos elementos Ca, Fe, Ni, As e Pb são condizentes com os contaminantes presentes no H_3PO_3 enquanto que o Ar provém do ar atmosférico.

Figura 62 - Espectro de ED-XFR do material



Fonte: Do autor, 2019

6.6 TEORES DE FOSFATO E FOSFITO

No resultado da análise dos teores de P nas formas PO_4 e PO_3 (Tabela 48), observou-se que houve uma reação de oxirredução, no entanto, não ocorreu a oxidação total da massa de H_3PO_3 utilizada na síntese do material. Esse comportamento sugere que a reação ocorre entre o Nb_2O_5 e o H_3PO_3 , pois a proporção de H_3PO_3 oxidado é condizente com a proporção estequiométrica de Nb_2O_5 disponível no meio reacional (Seção 6.8).

Tabela 48 - Teores de P nas formas de PO_4 e PO_3

Forma	% em P_2O_5	% em P
PO_4	5,82	2,54
PO_3	72,01	31,42

Fonte: Do autor, 2019

6.7 PONTO DE FUSÃO

O ponto de fusão do material se mostrou baixo, atingindo um valor de 71,4°C, temperatura próxima ao do H_3PO_3 que possui 73°C (MULTICHEMIE, 2019), indicando assim como na Seção 6.6, que grande parte do ácido fosforoso não reagiu.

6.8 CÁLCULOS TERMODINÂMICOS E FORMULA QUÍMICA PROPOSTA

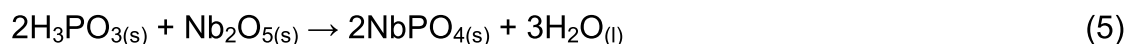
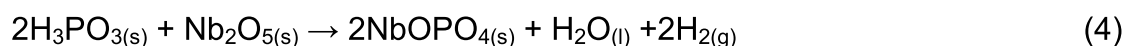
Com os resultados das análises do teor de P na forma de PO_4 , e do teor de Nb, foram realizados os cálculos dos balanços de massa para duas fórmulas químicas: NbOPO_4 citado por Sousa (2016) e NbPO_4 . Como demonstrado na Tabela 49, foram comparadas as relações Nb/P das fórmulas químicas citadas e do material sintetizado, sugerindo que as duas propostas são plausíveis. Para justificar a diferença numérica de 0,21 entre as relações Nb/P do material sintetizado e as fórmulas propostas, pode-se atribuir aos erros analíticos.

Tabela 49 - Fórmulas químicas propostas

Material	Percentual (m/m)		Relação Nb/P
	Nb	P	
NbOPO_4	45,57	15,19	2,999
NbPO_4	49,45	16,48	2,999
Material Sintetizado	8,152	2,54	3,209

Fonte: Do autor, 2019

Continuando com a análise dos dados dos teores de P nas duas formas, propõem-se dois mecanismos que são mostrados nas Equações 4 e 5 para a síntese dos respectivos compostos.



Na Equação 4, nota-se que o Nb não sofreu redução mas sim o hidrogênio que se desprende sob forma gasosa, permanecendo a espécie Nb^{+5} tanto nos reagentes quanto no produto. No entanto, o cálculo do potencial padrão de redução do Nb (Equação 11) utilizando a energia livre padrão de reação (Equação 6) a partir de dois pares relacionados citados por Vany'sek (2006) (Equações 7 e 8) percebe-

se que há a tendência de redução do íon Nb^{+5} para Nb^{+3} preferencialmente ao H^+ , como demonstrado a seguir:

$$\Delta G^\circ_r = -nFE^\circ \quad (6)$$

Em que:

n: número de elétrons envolvidos na reação

F: Constante de Faraday (96485 C.mol^{-1})

E° : Diferença de Potencial da Reação (Volt)



Balanceando as equações acima, tomando o inverso da Equação 8 (Equação 9) e depois somando-as de modo que se tenha Nb^{3+} nos produtos:



Aplicando o cálculo da energia livre padrão de reação para se calcular o E° da Equação (11):

$$\Delta G^\circ_{r(\text{Equação } 11)} = \Delta G^\circ_{r(\text{Equação } 9)} + \Delta G^\circ_{r(\text{Equação } 10)} \quad (12)$$

Como $\Delta G^\circ_r = -nFE^\circ$, tem-se a seguinte igualdade:

$$-nFE^\circ_{(\text{Equação } 11)} = (-nFE^\circ_{(\text{Equação } 9)}) + (-nFE^\circ_{(\text{Equação } 10)}) \quad (13)$$

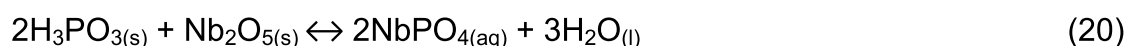
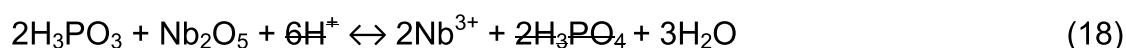
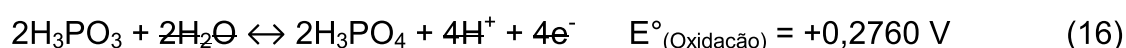
Substituindo os valores na Equação 13, tem-se:

$$-4.F.E^{\circ}_{(\text{Equação 11})} = (-10.F.(-0,644)) + (-6.F.(+1,099)) \quad (14)$$

Resolvendo a Equação 14, tem-se um valor de $E^{\circ}_{(\text{Equação 11})} = +0,0385 \text{ V}$, maior do que o potencial padrão de redução do H^+ ($E^{\circ}_{(\text{Redução})} = 0,0000 \text{ V}$). Com esse valor, descarta-se então o primeiro mecanismo (Equação 4) para o estudo do material em questão, além também do fato de que o material é solúvel em água, sendo o NbOPO_4 citado por Beneke e Lagaly (1983), Bruque et al. (1987), Moreno-Real et al. (1998) e Sousa (2016) não apresenta caráter solúvel, pois como descrito em todos os casos lava-se o material com água destilada.

Utilizando a reação química descrita pela Equação 5 e ajustando os teores de Nb e P na forma de PO_4 analisados nos índices da fórmula química do NbPO_4 , tem-se então uma fórmula com a seguinte composição: $\text{Nb}_{1,07}\text{PO}_4$, que se aproxima muito da fórmula teórica.

O cálculo da força eletromotriz do sistema utilizando as semi-reações dos reagentes que originam o NbPO_4 são descritas pelas Equações 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22 e 23 que indicam uma reação espontânea com uma diferença potencial elétrico de $+0,3145 \text{ V}$ e uma energia livre de $-1213 \text{ kJ.mol}^{-1}$. No entanto, como descrito na seção 6.1 é necessário aquecimento do sistema para que a reação ocorra, logo, essa energia seria utilizada para a fusão do H_3PO_3 e ativação do sistema, sendo os produtos resultantes portadores de menor energia como demonstrado da Figura 63.



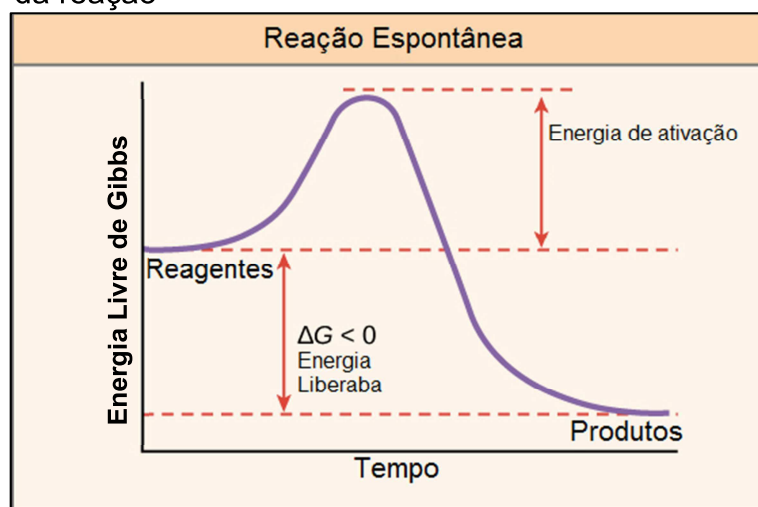
¹² Vany'sek (2006)

$$\Delta E = E^{\circ}_{(\text{agente redutor})} + E^{\circ}_{(\text{agente oxidante})} \quad (21)$$

$$\Delta E = (+0,276) + (+0,0385) \rightarrow \Delta E = +0,3145 \text{ V} \quad (22)$$

$$\Delta G_r = -nFE \rightarrow \Delta G_r = -4.(9,6485.10^4).(0,3145) \rightarrow \Delta G_r = -1213 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad (23)$$

Figura 63 - Energia livre de Gibbs e espontaneidade da reação



Fonte: Adaptado de Khan Academy (2019).

6.9 ESTIMATIVA DE CUSTO

A análise a seguir é atribuída ao custo por kg de Nb no material utilizando preços de reagentes, sendo que para uma análise mais aprofundada, um processo-piloto seria ideal.

Seguindo o exemplo de preparação do ANO descrito por Pereira, Oliveira e Monteiro (2004), inicialmente prepara-se uma solução utilizando 298 litros de água deionizada e 320 kg de ácido oxálico ($C_2H_2O_4$), em seguida após o aquecimento desta a $90^{\circ}C$, adiciona-se 82 kg de oxalato de amônio ($(NH_4)_2C_2O_4$) e 190 kg de Nb_2O_5 mantendo o sistema aquecido e sob agitação até dissolução de todos os materiais. Após a dissolução, a solução é diluída com 720 litros de água deionizada, seguida de resfriamento à $12^{\circ}C$ para precipitação do ácido oxálico em excesso que é separado em um filtro. A solução filtrada é então novamente aquecida até atingir uma densidade de 1300 g/L. Na sequência, são adicionados 12 kg de oxalato de amônio sob agitação até a sua completa dissolução, sendo após esta, a solução é

novamente resfriada à 10°C para a precipitação do ANO que é separado em um filtro e seco com ar comprimido.

Admitindo-se que a reação tenha rendimento de 100%, densidade da água de 1000 kg.m⁻³ e a equação estequiométrica balanceada seja a Equação 24, ao final tem-se a produção de 510 kg de ANO (Tabela 50) utilizando as massas anteriormente descritas.

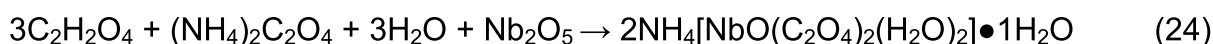


Tabela 50 - Massas para produção de ANO

Material	Massa Molar (kg.kmol ⁻¹)	Massa Estequiométrica (kg)	Massa Utilizada (kg)	Massa reagida (kg)	Massa não reagida (kg)	Massa Produto (kg)
C ₂ H ₂ O ₄	90	270	320	192,85	127,15	-
(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄	124	124	94	88,57	5,43	-
H ₂ O	18	54	1018	38,57	979,43	-
Nb ₂ O ₅	266	266	190	190	0,00	-
NH ₄ [NbO(C ₂ O ₄) ₂ (H ₂ O) ₂].H ₂ O	357	714	-	-	-	510,00

Fonte: Do autor, 2019

Considerando que a massa não reagida é reciclada em uma nova produção, o custo calculado através das massas reagidas (Equação 25) utilizando valores da Tabela 51, totaliza em um valor de R\$ 307,28 por kg de ANO com teor de 26,05% (calculado pela fórmula química) de Nb ou ainda R\$ 11,79 por percentual de Nb (Equação 26).

$$\begin{array}{ccccccc}
 \text{Ácido Oxálico} & \text{Oxalato de Amônio} & \text{Água} & & \text{Óxido de Nióbio} & & \\
 \downarrow & \downarrow & \downarrow & & \downarrow & & \\
 (192,85 \text{ kg} \times \text{R\$ } 19,90) & + & (88,57 \text{ kg} \times \text{R\$ } 57,78) & + & (38,57 \text{ kg} \times \text{R\$ } 8,30) & + & (190 \text{ kg} \times \text{US\$ } 200,00 \times 3,88 \text{ R\$/US\$}) \\
 \hline
 & & 510 \text{ kg de ANO} & & & & = \text{R\$ } 307,28
 \end{array} \quad (25)$$

Tabela 51 - Valores dos reagentes

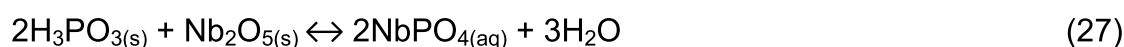
	Ácido Oxálico (R\$ / kg)	Oxalato de Amônio (R\$ / kg)	Água Deionizada (R\$ / kg)	Óxido de Nb (US\$ / kg) ¹³	Ácido Fosforoso (R\$ / kg)
Custo	19,90	57,78	8,30	200,00	9,05
Local de Cotação	Casa dos Químicos	Orion Produtos Científicos	Loja do Óptico	James Xing Beijing Loyaltarget Technology Co., Limited	Indústria Química Anastácio

Fonte: Do autor, 2019

¹³ Cotação dólar PTAX do dia 10/06/2019: US\$ 1,00 = R\$ 3,88.

$$\frac{\text{R\$ } 307,78}{26,05\% \text{ de Nb}} = \text{R\$ } 11,79 \quad (26)$$

Para calcular o custo do material sintetizado, serão utilizadas as proporções encontradas na Seção 6.1 e a Equação 27. De acordo com a equação, 30 kg de H_3PO_3 reagindo com 4 kg de Nb_2O_5 produzirão 5,66 kg de material. Considerando que a massa não reagida será reciclada, o custo totalizará em R\$ 552,34 (Equação 28) com teor de 49,46% de Nb ou R\$ 11,16 por percentual de Nb (Equação 29).



$$\begin{array}{ccc} \text{Ácido Fosforoso} & & \text{Óxido de Nióbio} \\ \downarrow & & \downarrow \\ (2,46 \text{ kg} \times \text{R\$ } 9,05) + (4,00 \text{ kg} \times \text{US\$ } 200,00 \times 3,88 \text{ R\$/US\$}) & & \\ \hline & & = \text{R\$ } 552,34 \end{array} \quad (28)$$

5,65 kg de Material

$$\frac{\text{R\$ } 552,34}{49,46\% \text{ de Nb}} = \text{R\$ } 11,16 \quad (29)$$

Tabela 52 - Massas para produção de material

Material	Massa Molar (kg.kmol ⁻¹)	Massa Estequiométrica (kg)	Massa Utilizada (kg)	Massa reagida (kg)	Massa não reagida (kg)	Massa Produto (kg)
H_3PO_3	82	164	30,00	2,46	27,54	-
H_2O	18	54	-	-	-	0,81
Nb_2O_5	266	266	4,00	4,00	0,00	-
NbPO_4	188	376	-	-	-	5,65

Fonte: Do autor, 2019

No entanto, sabe-se que o material final possui um teor próximo de 8% de Nb, devido às condições de síntese, logo, contabilizando todo o valor da massa utilizada de H_3PO_3 e Nb_2O_5 ao material final tem-se um custo de R\$ 99,27 por kg de material (Equação 30) ou R\$ 12,40 por percentual de Nb (Equação 31).

$$\begin{array}{ccc} \text{Ácido Fosforoso} & & \text{Óxido de Nióbio} \\ \downarrow & & \downarrow \\ (30,00 \text{ kg} \times \text{R\$ } 9,05) + (4,00 \text{ kg} \times \text{US\$ } 200,00 \times 3,88 \text{ R\$/US\$}) & & \\ \hline & & = \text{R\$ } 99,27 \end{array} \quad (30)$$

34,00 kg de Material

$$\frac{\text{R\$ 99,27}}{8,00\% \text{ de Nb}} = \text{R\$ 12,40} \quad (31)$$

Comparando o custo do ANO (R\$ 11,79 por percentual de Nb) e o custo do material sintetizado (R\$ 12,40 por percentual de Nb), observa-se que em termos de reagentes o custo se eleva em 5%, mas como o processo de síntese é mais simples, demandando menos etapas e equipamentos comparados ao ANO, estima-se que o preço possa sofrer redução, igualando ou até mesmo ficando abaixo.

Outro aspecto relevante é o fato do *E-factor* (*Environment factor*) ou fator ambiental apresentar um valor de 4,87 (Equação 32), valor relativamente próximo de 0, o que indica que o processo produz pouco resíduo quando comparado, por exemplo, com indústrias farmacêuticas que possuem um *E-factor* entre 25 e 100 (GREEN CHEMISTRY, 2019). Além dessa marcante característica, o resíduo produzido pode ser separado do produto e reciclado para o mesmo fim o que pode impactar também na redução dos custos.

$$\text{E-factor} = \frac{27,54 \text{ kg (massa de material não reagido)}^{14}}{5,65 \text{ kg (massa de produto)}} = 4,87 \quad (32)$$

¹⁴ Não se considera a massa de água produzida (GREEN CHEMISTRY, 2019).

7 CONCLUSÃO

A partir da análise dos resultados deste trabalho, conclui-se que os objetivos propostos foram alcançados. O material apresentou solubilidade em água e estabilidade em uma ampla faixa de pH, maior do que o ANO, o que resulta na possibilidade de novas aplicações e síntese de novos materiais funcionalizados. Quanto às condições de síntese, conclui-se que a temperatura é o fator que tem o maior efeito. Se tratando dos reagentes, o material pode ser sintetizado sem água, no entanto a síntese aquosa implica em uma menor velocidade de reação o que torna o processo mais controlado e seguro. Quanto à caracterização, conclui-se que a espécie sintetizada apresenta a fórmula química NbPO_4 sendo que o Nb sofre redução do seu número de oxidação, passando de Nb^{+5} para Nb^{+3} , e o nome do material fosfato de nióbio (III). Em relação ao custo de produção, conclui-se que o valor ficou 5% mais alto do que o ANO, porém como o processo de síntese é mais simples, o custo pode ser reduzido ficando igual ou até mesmo menor.

Como trabalhos futuros, sugere-se a realização de estudos relacionados à sua atividade catalítica ou como precursor para síntese de materiais funcionalizados utilizados na produção de biodiesel, bioquerosene, reforma à vapor para produção de hidrogênio e remediação de águas tomando como referência por exemplo, o estudo realizado por Neves-jr et al. (2014). Sugere-se ainda o estudo de sua estrutura cristalina por difração de raios-x, a determinação experimental do potencial elétrico da pilha formada na reação de síntese, para se comparar com a teoria proposta neste trabalho e a determinação da solubilidade em água em diferentes temperaturas.

REFERÊNCIAS

ABICHEQUER, Luciana Arnt et al. Reconciliação dos resultados do planejamento de pilhas de homogeneização auxiliada por simulação geoestatística dos teores de minério. **Rem: Rev. Esc. Minas**, Ouro Preto, v. 65, n. 3, p. 371-376, Set. 2012. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0370-44672012000300014&lng=en&nrm=iso>. Acesso em: 16 Jan. 2019.

ABRÃO, Alcídio; ATTALA, Laura T. **Determinação de Urânio, Tório, Nióbio e Tântalo em Alguns Minérios Uraníferos de Araxá**. 1962. 36 p. Apresentação (XIV Reunião Anual da Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência)- Instituto de Energia Atômica, São Paulo, 1962. Disponível em: <https://www.ipen.br/biblioteca/iea/IEA_PUB_53.pdf>. Acesso em: 26 jan. 2018.

AGÊNCIA NACIONAL DE MINERAÇÃO. Departamento Nacional de Produção Mineral. **Nióbio - Sumário Mineral 2014**. 2014. Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br/dnpm/sumarios/niobio-sumario-mineral-2014>>. Acesso em: 14 ago. 2018.

ALFENAS, Claudiomiro dos Santos. **Obtenção de um novo material de nióbio empregando o processo sol-gel não hidrolítico (nhg) e suas aplicações em catálise e atividade antibacteriana**. 2008. 91 p. Dissertação (Mestrado em Ciências)- Universidade de Franca, Franca, 2008.

ALMEIDA, Leandro Fernandes de. **Estudo Cristaloquímico de Minerais de Nióbio e Tântalo: Desordem e Mudança de Simetria Cristalográfica em Ixiolita do Pegmatito de Volta Grande - MG**. 2014. 126 p. Dissertação (Mestre em Química - Físico-Química)- Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2014. Disponível em: <http://www.bibliotecadigital.ufmg.br/dspace/bitstream/handle/1843/SFSA-9WXUUE/leandro_fernandes_de_almeida_fim.pdf?sequence=1>. Acesso em: 24 set. 2018.

ANDRADE, Marcelo Barbosa de. **Estudo cristaloquímico de minerais do grupo do pirocloro no Brasil**. 2007. 207 p. Tese (Doutor em Mineralogia e Petrologia)- Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/44/44135/tde-30072007-165039/pt-br.php>>. Acesso em: 16 jul. 2018.

AMERICAN MINERALOGIST CRYSTAL STRUCTURE DATABASE: Tapiolite-(Fe). Disponível em: <http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/AMC_text_files/18122_amc.txt>. Acesso em: 09 out. 2018.

AMERICAN MINERALOGIST CRYSTAL STRUCTURE DATABASE: Bariopyrochlore. Disponível em: <http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/AMC_text_files/15925_amc.txt>. Acesso em: 09 out. 2018.

AZEVEDO, Luciana Maria dos Santos. **Síntese do niobato de sódio a partir do óxido de nióbio e do nióbio metálico**. 2010. 97 p. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais)- Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2010.

BARTON, William R. **Columbium and Tantalum**: A material survey. Washington: [s. n.], U.S. Department of Interior, Bureau of Mines, 1962. 110 p.

BENEKE, K.; LAGALY, G. Intercalation into NbOPO₄·3H₂O and Comparison with VOPO₄·2H₂O. **Inorganic Chemistry**, [S. l.], ano 1983, v. 22, n. 10, p. 1503-1507, 1 mar. 1983.

BLUDSSUS, Walter et al. **Processos para a preparação de hidrato de óxido de tântalo e/ou de nióbio e de tantalatos e/ou de niobatos de metal esféricos** PI 9502973-7 A2. Depósito: 28 jun. 1995. Concessão: 12 mar. 1996.

BRANCO, Pércio de Moraes. **Nióbio Brasileiro**. [S. l.], 19 out. 2016. Disponível em: <http://www.cprm.gov.br/publique/Redes-Institucionais/Rede-de-Bibliotecas---Rede-Ametista/Canal-Escola/Niobio-Brasileiro-2616.html?from%5Finfo%5Findex=6>. Acesso em: 23 abr. 2019.

BRITO, R. A. de. **Estudo sobre a redução aluminotérmica de Ta₂O₅ e TiO₂ usando descarga de cátodo oco**. 2011. 120 f. Tese (Doutorado) – Programa de Pós Graduação de Ciências e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal – RN, 2011.

BROCCHI, Eduardo de Albuquerque et al. **Estudos Preliminares em Abertura do Pirocloro de Araxá por Lixiviação**. [1976?]. 16 p. Departamento de Ciências dos Materiais e Metalurgia, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, [S. l.], [1976?]. Disponível em: <[http://artigos.entmme.org/download/1976\(3\)/volume_1/68%20-%20Eduardo%20Brocchi_Helio%20Marques%20Kohler_Luiz%20Alberto%20C.%20Teixeira_%20Mohamed%20Mondouh%20El%20Naggar%20-%20Estudos%20Preliminares%20em%20Abertura%20do%20Pirocloro%20de%20Arax%C3%A1%20por%20Lixivia%C3%A7%C3%A3o.pdf](http://artigos.entmme.org/download/1976(3)/volume_1/68%20-%20Eduardo%20Brocchi_Helio%20Marques%20Kohler_Luiz%20Alberto%20C.%20Teixeira_%20Mohamed%20Mondouh%20El%20Naggar%20-%20Estudos%20Preliminares%20em%20Abertura%20do%20Pirocloro%20de%20Arax%C3%A1%20por%20Lixivia%C3%A7%C3%A3o.pdf)>. Acesso em: 16 jul. 2018.

BRUQUE, S. et al. Characterization of the interlayer water in niobyl phosphate hydrates by IR and NMR spectroscopies. **Inorganic Chemistry**, [S. l.], ano 1987, v. 26, n. 6, p. 847-850, 1 mar. 1987.

BULATOVIC, SRDjan M. Flotation of Niobium. In: BULATOVIC, SRDjan M. **Handbook of Flotation Reagents**. 1. ed. [S. l.]: Elsevier B. V., 2010. cap. 22, p. 111-149. v. 2.

BOURGEOIS, Florent; ANDREIADIS, Eugen; LAMBERT, Jean-Marie. **Tantalum and Niobium production: state of the art**. 9 mar. 2017. Slide. Disponível em: http://prometia.eu/wp-content/uploads/2017/03/9_MSP-REFRAM-Tantalum-Niobium-production-SotA_F.-Bourgeois.pdf. Acesso em: 1 mar. 2019.

CERNIAK, Samuel Nogueira. **Estudo e desenvolvimento de um capacitor eletrolítico de nióbio**. 2011. 121 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais)- Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2011. Disponível em: <https://repositorio.ufrn.br/jspui/bitstream/123456789/12713/1/SamuelNC_DISSE RT.pdf>. Acesso em: 24 jan. 2018.

CHAOUCHE, Souad et al. $\text{Li}_2\text{HPO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$: Crystal Structure and IR Spectrum. **J Chem Crystallogr**, [S. l.], vol 40. p. 526-530, 19 jan. 2010.

COSTA, João Felipe Coimbra Leite et al. Aperfeiçoamento da estratégia de homogeneização em pilhas chevron utilizando simulação geoestatística. **Rev. Esc. Minas**, Ouro Preto, v. 61, n. 3, p. 291-296, Sept. 2008. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0370-44672008000300005&lng=en&nrm=iso>. Acesso em: 16 Jan. 2019.

CROCKETT, Richard N. SUTPHIN, David M. International Strategic Minerals Inventory Summary Report – Niobium (Columbium) and Tantalum. U.S. Geological Survey Circular 930-M. **U.S. Department of the Interior**. 1993. Disponível em: <<https://pubs.usgs.gov/circ/1993/0930m/report.pdf>>. Acesso em 18 ago. 2018.

CUPPARI, Marcio Gustavo Di Vernieri; SANTOS, Sydney Ferreira. Physical Properties of the NbC Carbide. **Metals**, [S.l.], v. 6, n. 10, p. 1-17, out. 2016. Disponível em: <<http://www.mdpi.com/2075-4701/6/10/250>>. Acesso em: 13 ago. 2018.

ERCIT, T. Scott; WISE, Michael A.; CERNY, Petr. Compositional and structural systematics of the columbite group. **American Mineralogist**, [S.l.], v. 80, p. 613-619, [jan.?] 1995. Disponível em: <http://www.minsocam.org/msa/ammin/toc/articles_free/1995/ercit_p613-619_95.pdf>. Acesso em: 24 set. 2018.

GREEN CHEMISTRY. [S. l.], 2019. Disponível em: <https://www.organic-chemistry.org/topics/green-chemistry.shtm>. Acesso em: 8 jul. 2019.

HODGSON, N.A; LEBAS, M.J. The geochemistry and cryptic zonation of pyrochlore from San Vicente, Cape Verde Islands. **Mineralogical Magazine**, [S.l.], v. 56, p. 201-214, jul. 1992. Disponível em: <http://www.minersoc.org/pages/Archive-MM/Volume_56/56-383-201.pdf>. Acesso em: 13 ago. 2018.

HOGARTH, D.D. Classification and nomenclature of the pyrochlore group. **American Mineralogist**, [S.l.], v. 62, p. 403-410, [jan.?] 1977. Disponível em: <http://rruff.info/uploads/AM62_403.pdf>. Acesso em: 16 out. 2018.

JEOL. BS-EBM series Multipurpose Electron Beam Melting Furnace., 2019. Disponível em: <https://www.jeol.co.jp/en/products/detail/BS-EBMseries.html>. Acesso em: 13 mar. 2019.

JIANG, Chunyu; TIAN, Xiaoxiao; SHI, Guodong. $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ piezoelectric ceramics and its composites fabricated from hydrothermal powders. **Advances in Intelligent Systems Research, Atlantis Press**, [S.l.], v. 136, p. 321-327, dez. 2016. Disponível em: <<https://www.atlantispress.com/proceedings/icsma-16/25866827>>. Acesso em: 13 ago. 2018.

KHAN ACADEMY - Energia livre. [S. l.], 2019. Disponível em: <https://pt.khanacademy.org/science/biology/energy-and-enzymes/free-energy-tutorial/a/gibbs-free-energy>. Acesso em: 8 jul. 2019.

KELLY, F.J; GOW, W.A. The Production of High-Purity Niobium Oxide from Pyrochlore-Perovskite Concentrate. **Department of Energy, Mines and Resources**, Ottawa, 6 p. abr. 1964. Disponível em: <http://publications.gc.ca/collections/collection_2017/mncan-nrcan/M38-8/M38-8-24-eng.pdf>. Acesso em: 16 jul. 2018.

KUMAR, T. Satish et al. Issues and Challenges in the Preparation of Niobium for Strategic Applications. **International Journal of Chemical Studies**, Hyderabad, India, v. 1, n. 2, p. 86-89, [jan?]. 2013. Disponível em: <<http://www.chemijournal.com/vol1Issue2/august2013/7.1.pdf>>. Acesso em: 13 ago. 2018.

LEIBEL, Raphael Lopes. **Estudo de viabilidade da refusão a arco sob vácuo de tubos de liga de zircônio**. 2014. Monografia (Bacharel em Engenharia de Materiais) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.

LIMA, José Maria Gonçalves. **Relatório Técnico 20: Perfil da Mineração do Nióbio**. JMendo Consultoria. mar 2010. Disponível em: <http://www.mme.gov.br/documents/1138775/1256650/P11_RT20_Perfil_da_Minerao_do_Nixbio.pdf/48860760-63f2-489e-b4b9-e16236fd1413>. Acesso em 14 set. 2018.

MACEDO, Alexandre José Buril de; BAZANTE, Arlindo José; BONATES, Eduardo Jorge Lira. Seleção do método de lavra: arte e ciência. **Rem, Rev. Esc. Minas**, Ouro Preto, v. 54, n. 3, p. 221-225, July 2001. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0370-44672001000300010&lng=en&nrm=iso>. Acesso em: 16 Jan. 2019.

MATEUS, Juliana Araujo. **Síntese e caracterização físico-química do fosfato octacálcico em diferentes temperaturas**. 2012. Trabalho de Conclusão de Curso (Tecnólogo em Química) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.

MARANA, Naiara Letícia. **Preparação e Caracterização Estrutural de Complexos Quirais de Nióbio, utilizando Álcoois Terpênicos Quirais como Ligantes**. 2013. 101 p. Dissertação (Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais)- Ciência e Tecnologia de Materiais, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Bauru, 2013. Disponível em: <<https://repositorio.unesp.br/handle/11449/99713?show=full>>. Acesso em: 02 jan. 2019.

MARKS, Sydney. **A Text-Book of Inorganic Chemistry**: Vanadium, Niobium and Tantalum. London: J. Newton Friend, 1929. 222 p. v. 6.

MENDES, Marcio Willians Duarte. **Obtenção de pós de Nb a partir da redução aluminotérmica com ignição por plasma**. 2005. Dissertação (Mestre em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2005.

MORENO-REAL, Laureano *et al.* A Peroxonioibium Phosphate Derived from $\text{NbOPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. **JOURNAL OF SOLID STATE CHEMISTRY**, [S. l.], 1998, v. 137, n. 2, p. 289-294, 05/1998.

MOURA, Lourenço de. **Influência do Teor de Ta na RRR do Nióbio Metálico Utilizado na Produção de Cavidades Ressonantes Supercondutoras**. 2011. Dissertação (Mestre em engenharia de materiais) - REDE TEMÁTICA EM ENGENHARIA DE MATERIAIS - UFOP-CETEC-UEMG, Ouro Preto, 2011.

MULTICHEMIE. **Ficha de Informação e Segurança de Produto Químico – FISPQ Ácido Fosforoso**. 6 p. Disponível em: <<http://www.multichemie.com.br/images/pdf/69c45c9db7d7b473fcd75a4bbd05e4e6.pdf>>. Acesso em: 09 jun 2019.

NEVES-JÚNIOR, L.F. *et al.* Remediação de águas contaminadas com agrotóxicos utilizando pentóxido de nióbio nanoparticulado sintetizado a partir do oxalato amoniacal de nióbio por diferentes rotas. **Simpósio Nacional de Instrumentação Agropecuária**, São Carlos, p. 463-466, 16 dez. 2014. Disponível em: <https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/115723/1/463siagro-2014-print01.pdf>. Acesso em: 8 jul. 2019.

OKAZAKI, Susumu; KADO, Satoshi; IIZUKA, Tokio. **Processo para produção de catalisador de ácido sólido de óxido de nióbio hidratado ou anidrido de nióbio** PI 8503415-0 B1. Depósito: 17 jul. 1985. Concessão: 30 jul. 1991.

P.JÚNIOR, Rui Fernandes. **Nióbio**. 2014. Disponível em: <https://sistemas.dnpm.gov.br/publicacao/mostra_imagem.asp?IDBancoArquivoArquivo=3976>. Acesso em: 26 jan. 2018.

PAWLICKA, A.; ATIK, M.; AEGERTER, M.A. Synthesis of multicolor Nb O coatings for electrochromic devices. **Thin Solid Films**, [S. l.], p. 236-241, 1997.

PARKER, Raymond L.; FLEISHER, Michael. Geochemistry of Niobium and Tantalum: Geological Survey Professional Paper 612. **United States Government Printing Office. U.S. Department of the Interior**. Washington 1968. Disponível em: <<https://pubs.usgs.gov/pp/0612/report.pdf>>. Acesso em: 29 ago. 2018.

PAULINO, Priscilla N.; CORTEZ, Gilberto G. Preparação e avaliação das propriedades catalíticas de catalisadores à base de óxido de vanádio suportado em alumina-nióbia. **XI Encontro Latino Americano de Iniciação Científica e VII Encontro Latino Americano de Pós-Graduação**, [S.l.], p. 606-609, [jan?]. 2007. Disponível em: <http://www.inicepg.univap.br/cd/INIC_2007/trabalhos/engenharias/inic/INICG00465_01C.pdf>. Acesso em: 13 ago. 2018.

PEREIRA, Antônio Telhado; OLIVEIRA, Kensley Alves de; MONTEIRO, Robson de Souza. **Processo de Produção de Oxalato Amoniacal de Nióbio, Oxalato Amoniacal de Nióbio e uso do mesmo**. PI 0403891-6 A. 15 de set. de 2004. [S.l.], p. 24 Disponível em: <<https://gru.inpi.gov.br/pePI/servlet/PatenteServletController?Action=detail&CodPedi>>

do=662532&SearchParameter=OXALATO%20AMONIACAL%20DE%20NIOBIO%20%20%20%20%20&Resumo=&Titulo=>. Acesso em: 06 nov. 2018.

PINTO, Luiz Ricardo; MERSCHMANN, Luiz Henrique de Campos. Planejamento operacional da lavra de mina usando modelos matemáticos. **Rem, Rev. Esc. Minas**, Ouro Preto, v. 54, n. 3, p. 211-214, July 2001. Disponível em <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0370-44672001000300008&lng=en&nrm=iso>. Acesso em: 16 Jan. 2019

QUÍMICA. [S. l.: s. n.], [ca. 2019]. Disponível em: <<https://quimica12aesl.wixsite.com/quimica/produto-do-metal>>. Acesso em: 21 ago. 2019.

ROMERO, R.P.P. et al. **Estudo da morfologia do pentóxido de nióbio.**, 2016. 22º CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais 06 a 10 de Novembro de 2016, Natal, RN, Brasil.

RRUFF: Pyrochlore R060151. Disponível em: <<http://rruff.info/Pyrochlore/R060151>>. Acesso em: 19 out. 2018.

SANTOS, Dayana P. B.; SILVA, Caroline T.; ALBUQUERQUE, Rodrigo V. T. de. Preparação e Caracterização do Óxido de Nióbio obtido a partir do Ácido Nióbico ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) por Decomposição Térmica Direta. **Exatas Online**, Bahia, v. 8, n. 2, p. 1-8, ago. 2017. Disponível em: <<http://www2.uesb.br/exatasonline/images/V8N2pag1-8.pdf>>. Acesso em: 13 ago. 2018.

SANTOS, C.A dos et al. Crystal Chemistry and Structure of the Orthorhombic (Fe,Mn)(Ta,Nb) 2O_6 Family of Compounds. **Brazilian Journal of Physics**, [S.l.], v. 31, n. 4, p. 616-631, dez. 2001. Disponível em: <http://www.sbfisica.org.br/bjp/files/v31_616.pdf>. Acesso em: 20 set. 2018.

SANTOS, H.; SILVA, L. P. C.; PASSOS, F. B. Plicação de Óxidos Mistos do Tipo Perovskita para Obtenção de Gás de Síntese a Partir da Conversão do Metano. **Revista Virtual de Química**, [S.l.], v. 7, n. 4, p. 1441-1468, mar. 2015. Disponível em: <<http://rvq.s bq.org.br/imagebank/pdf/v7n4a24.pdf>>. Acesso em: 03 jan. 2019.

SCHULZ, Klaus J.; PIATAK, Nadine M.; PAPP, John F. Niobium and tantalum. **U.S. Geological Survey**, Reston, VA, n. VIII, 34 p. [jan.?] 2017. Disponível em: <<https://pubs.er.usgs.gov/publication/pp1802M>>. Acesso em: 24 set. 2018.

SECRETARIA DE DEFESA AGROPECUÁRIA. MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO. **MANUAL DE MÉTODOS ANALÍTICOS OFICIAIS PARA FERTILIZANTES E CORRETIVOS**. Brasília: [s. n.], 2017. 240 p. Disponível em: <http://www.agricultura.gov.br/assuntos/insumos-agropecuarios/insumos-agricolas/fertilizantes/legislacao/manual-de-metodos_2017_isbn-978-85-7991-109-5.pdf>. Acesso em: 15 maio 2019.

SILVA, Cristina Socorro da. **Nióbio**. 17 p. Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br/dnpm/paginas/balanco-mineral/arquivos/balanco-mineral-brasileiro-2001-niobio>>. Acesso em: 26 jan. 2018.

SILVA, M. Moutinho da; PRAES, P.E. **Estudos preliminares da síntese e purificação do penta-etóxido de nióbio como intermediário para obtenção de insumos cerâmicos**. In: A. ASS. BRASIL QUÍM. 41-42 (1-4) 39-42, 1992-1993, [S. l.: s. n.], 1992.

SILVEIRA, Jáilson Weilly. **Competição no Mercado Internacional de Nióbio: Um Estudo Econométrico**. 2013. 76 p. Dissertação (Mestre em Ciências, em Economia)- Instituto de Economia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013. Disponível em: <http://www.ie.ufrj.br/images/pos-graduacao/ppge/Jailison_Silveira.pdf>. Acesso em: 14 ago. 2018.

SHAW, Richard; GOODENOUGH, Kathryn. Niobium-Tantalum. **British Geological Survey**, [S.l.], 27p., abr. 2011. Disponível em: <<http://nora.nerc.ac.uk/id/eprint/14327/>>. Acesso em: 12 set. 2018.

SOMMERS, James A.; PERKINS, Verlin Q. **Processo para produção de óxido de nióbio** PI 9206195-8 B1. Depósito: 26 jun. 1992. Concessão: 8 mar. 2000.

SOUSA, Clovis Antonio de Faria; GUIMARÃES, Rogerio Contato; BOTELHO, Marcos Henrique Mattje. **Desenvolvimento de Processo e Produtos de Terras Raras na CBMM**. 29 nov. 2013. Disponível em: <<http://www.cetem.gov.br/images/palestras/2013/iisbtr/15-clovis-antonio.pdf>>. Acesso em: 19 nov. 2018.

SOUSA, Fabiana Pereira de. **Produção de biodiesel, diesel verde e bioquerosene de aviação via catálise heterogênea**. 2016. Tese (Doutor em Ciências - Química) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2016.

SRK CONSULTING et al. **Revised NI 43-101**: Technical Report Feasibility Study Elk Creek Niobium Project Nebraska. 2017. Disponível em: <http://www.niocorp.com/images/ElkCreek_FS_NI43-101_Revised_TechnicalReport_241900-040_Rev25_20171215.pdf>. Acesso em: 18 jan. 2019.

SUBRAMANIAN, M.A; ARAVAMUDAN, G.; SUBBA RAO, G.V. Oxide Pyrochlores - A review. **Progress in Solid State Chemistry**, Great Britain, v. 15, n. 2, p. 55-143, 1983. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0079678683900018>>. Acesso em: 16 jul. 2018.

TAGUSAGAWA, Solon Yasuhiko; TAKANO, Cyro. **Processo de Purificação de Concentrado de Nióbio e/ou Tântalo** PI 9801975-9 B1. Depósito: 29 abr. 1998. Concessão: 30 set. 2003.

TAGUSAGAWA, Solon Yasuhiko; GUIMARÃES, José Roberto Costa. **Processo de redução aluminotérmica de concentrado de nióbio com uma liga à base de**

ferro-alumínio para produção de ferronióbio PI97001040A. Depósito: 15 jan. 1997. Concessão: 13 abr. 2004.

TAKANO, Cyro et al. **Processo para produção de concentrado refinado de minério de nióbio; aglomerados de concentrado de minério de nióbio; e processo para produção de aglomerados de concentrado de minério de nióbio** BR 10 2012 027128-1 A2. Depósito: 23 out. 2012. Publicação: 15 jul. 2014.

TORRES, Murilo Gomes. **Composição química superficial e nanotopográfica da apatita do proto-minério da mina do barreiro araxá-mg..** 2008. 270 p. Tese (Doutor em Geociências)- Instituto de Geociências, Universidade de Brasília, Brasília, 2008. Disponível em: <http://repositorio.unb.br/bitstream/10482/8935/1/2008_MuriloGomesTorres.pdf>. Acesso em: 16 jan. 2019.

UFJF: Universidade Federal de Juiz de Fora. Instituto de Ciências e Exatas. Departamento de Química. Laboratório de Química Orgânica I. Disponível em: <<http://www.ufjf.br/quimica/files/2014/08/Apostila-Laboratorio-QO1-vers%C3%A3o-1.3-2016.pdf>> Acesso em: 15 maio 2019.

VANY'SEKV, Petr. ELECTROCHEMICAL SERIES. *In*: LIDE, David R. **CRC Handbook of Chemistry and Physics**. 86. ed. [S. l.]: Taylor and Francis, 2006. p. 1111-1120.

WANG, Ying et al. Hydrothermal synthesis of potassium niobate powders. **Ceramics International**, [S.l.], v. 33, n. 8, p. 1611-1615, dez. 2007. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884206002331>>. Acesso em: 13 ago. 2018.

WEBMINERAL: Tantalite-(Fe). Disponível em: <[http://webmineral.com/specimens/picshow.php?id=1792&target=Tantalite-\(Fe\)](http://webmineral.com/specimens/picshow.php?id=1792&target=Tantalite-(Fe))>. Acesso em: 10 out. 2018.

WISE, Michael A.; CERNY, Petr. The crystal chemistry of the tapiolite series. **The Canadian Mineralogist**, [S.l.], v. 34, p. 631-647, [jan.?] 1996. Disponível em: <http://rruff.info/uploads/CM34_631.pdf>. Acesso em: 01 out. 2018.

YAROSHEVSKII, A. A.; BAGDASAROV, Yu. A. Geochemical Diversity of Minerals of the Pyrochlore Group. **Geochemistry International**, [S.l.], v. 46, n. 12, p. 1245-1266, dez. 2008. Disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.1134/S0016702908120045>>. Acesso em: 16 out. 2018.

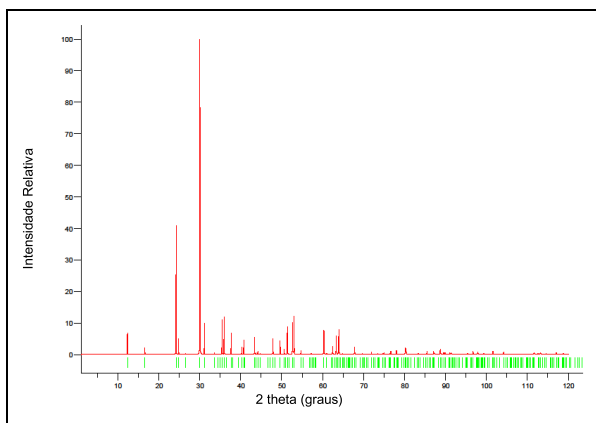
YONEDA, Yoshihiro; YASHIMA, Isamu; OGURA, Shuji. **Óxido de nióbio e método para produção do mesmo** PI 0508759-7 A. Depósito: 26 dez. 2005. Publicação: 28 ago. 2007.

ZHANG, Yu et al. Mesoporous niobium phosphate: an excellent solid acid for the dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural in water. **Catalysis Science & Technology**, [S. l.], p. 2485-2491, 2012.

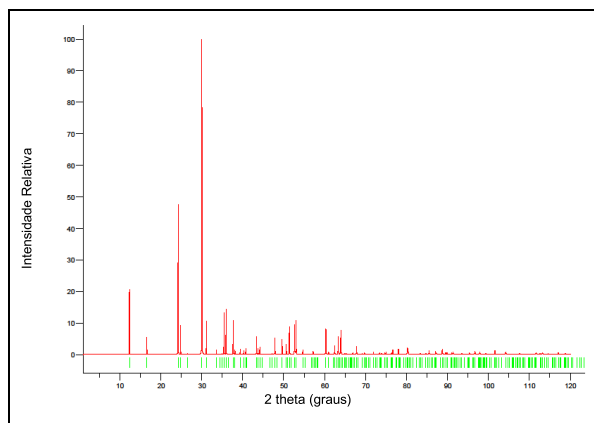
APÊNDICE A – SIMULAÇÕES DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Nota: Para a realização das simulações, foram utilizados parâmetros do anexo-A e o software VESTA.

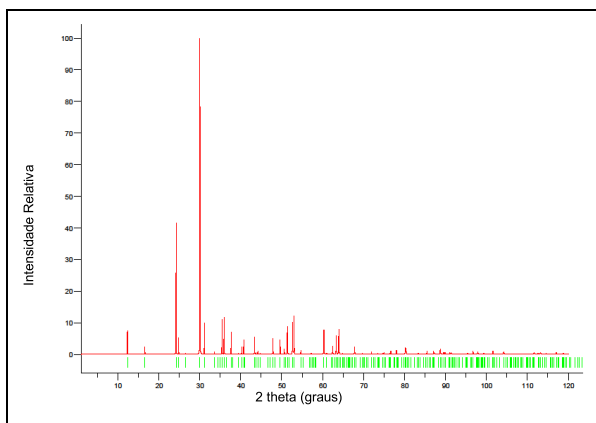
Ferrocolumbita



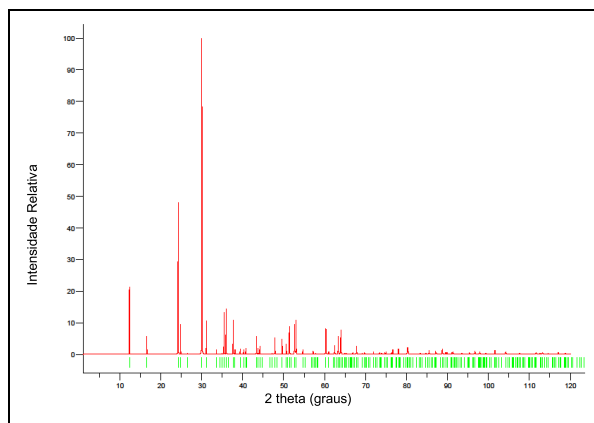
Ferrotantalita



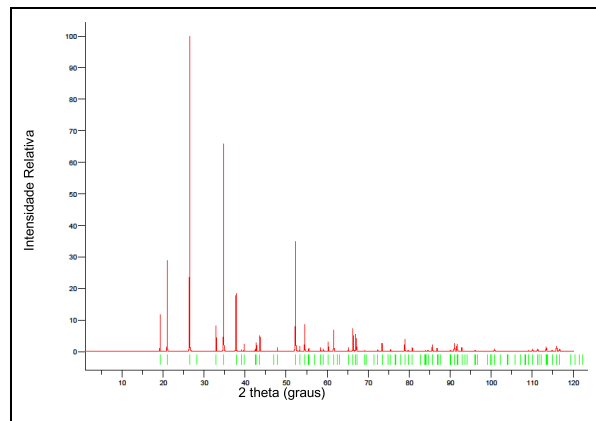
Manganocolumbita



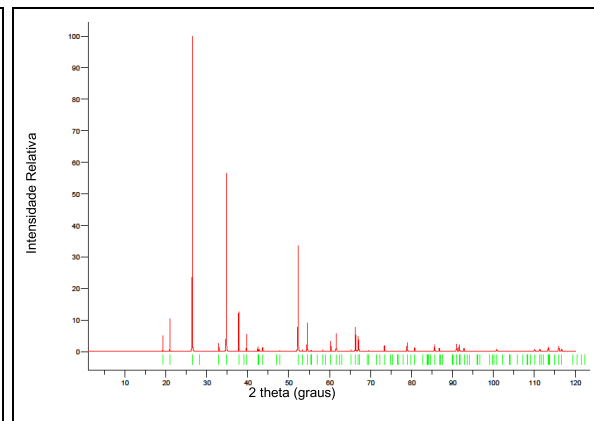
Manganotantalita



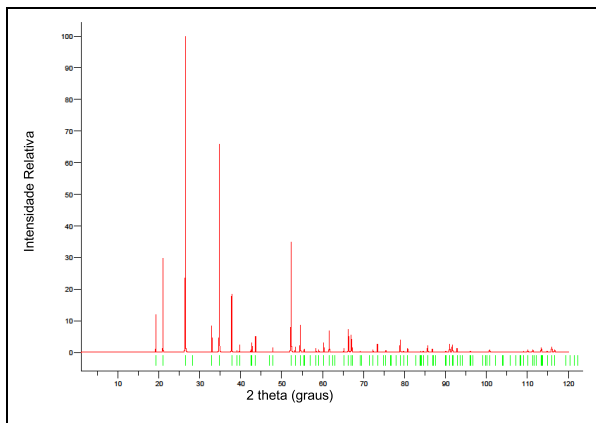
Ferrotapiolita



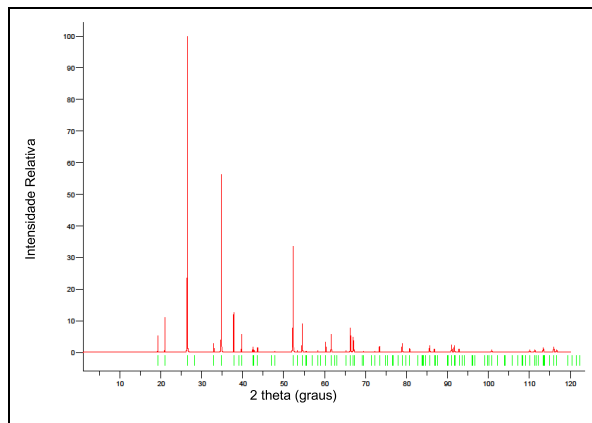
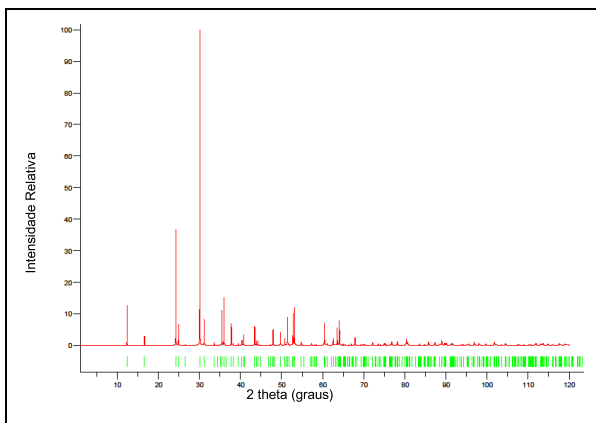
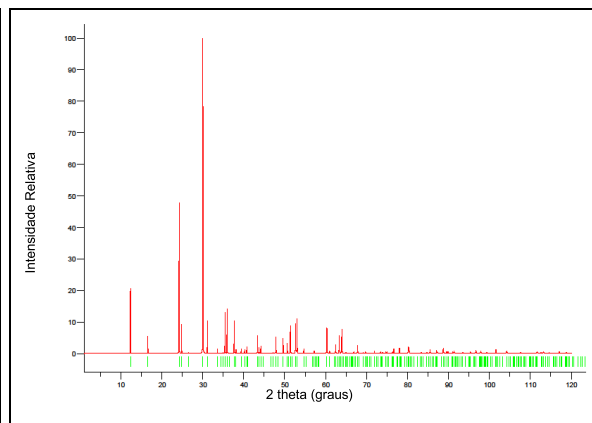
Ferromossita



Manganotapiolita



Manganomossita

Columbita-tantalita - $\text{Fe}(\text{Ta}_{0,4}\text{Nb}_{0,6})_2\text{O}_6$ Columbita-tantalita - $\text{Mn}_{0,88}\text{Fe}_{0,09}\text{Ta}_{1,72}\text{Nb}_{0,28}\text{O}_6$ 

ANEXO A – PARÂMETROS DAS CÉLULAS UNITÁRIAS

Nota: Para o cálculo, foram consideradas ocorrências 100% dos elementos na estrutura para estruturas ideais, ou seja, não foram incluídas impurezas.

Parâmetros atômicos de estruturas ideais - ferrotantalita, manganotantalita, ferrocolumbita e manganocolumbita (Sistema cristalino: ortorrômbico; Grupo espacial: Pbcn; $a=14.3196$, $b=5,7413$, $c=5,0624$, $\alpha=90^\circ$, $\beta=90^\circ$, $\gamma=90^\circ$)

Átomo	X(a)	Y(b)	Z(c)
Mn	0,0000	0,3270	0,2500
Fe	0,0000	0,3270	0,2500
Ta	0,1618	0,1812	0,7430
Nb	0,1618	0,1812	0,7430
O	0,0990	0,1020	0,0670
O	0,4190	0,1150	0,0720
O	0,7690	0,1260	0,0990

Fonte: Santos, et al. (2001)

Parâmetros atômicos de estruturas ideais - ferrotapiolita, manganotapiolita⁹, ferromossita e manganomossita¹⁵ (Sistema cristalino: tetragonal; Grupo espacial: P42/mnm Z=2; $a=4.75610$, $b=4,75610$, $c=9,20300$, $\alpha=90^\circ$, $\beta=90^\circ$, $\gamma=90^\circ$)

Átomo	X(a)	Y(b)	Z(c)
Fe	0,00000	0,00000	0,00000
Ta	0,00000	0,00000	0,33116
Nb	0,00000	0,00000	0,33116
O	0,31180	0,31180	0,00000
O	0,29430	0,29430	0,32190

Fonte: Adaptado de American Mineralogist Crystal Structure Database (2018)

Parâmetros atômicos $Mn_{0,88}Fe_{0,09}Ta_{1,72}Nb_{0,28}O_6$ (Sistema cristalino: ortorrômbico; Grupo espacial: Pbcn; $a=14.3196$, $b=5,7413$, $c=5,0624$, $\alpha=90^\circ$, $\beta=90^\circ$, $\gamma=90^\circ$)

Átomo	X(a)	Y(b)	Z(c)	Proporção
Mn	0,0000	0,3270	0,2500	0,88
Fe	0,0000	0,3270	0,2500	0,09
Ta	0,1618	0,1812	0,7430	0,86
Nb	0,1618	0,1812	0,7430	0,14
O	0,0990	0,1020	0,0670	1,00
O	0,4190	0,1150	0,0720	1,00
O	0,7690	0,1260	0,0990	1,00

Fonte: Santos, et al. (2001)

¹⁵ Para a manganomossita e manganotapiolita, foram considerados as posições $X=0,00000$, $Y=0,00000$ e $Z=0,00000$ para o átomo de manganês.

Parâmetros atômicos $\text{Fe}(\text{Ta}_{0,4}\text{Nb}_{0,6})_2\text{O}_6$ (Sistema cristalino: ortorrômbico; Grupo espacial: Pbcn; $a=14,2737$, $b=5,73543$, $c=5,0554$, $\alpha=90^\circ$, $\beta=90^\circ$, $\gamma=90^\circ$)

Átomo	X(a)	Y(b)	Z(c)	Proporção
Fe	0,0000	0,3350	0,2500	1,00
Ta	0,1618	0,1790	0,7440	0,40
Nb	0,1618	0,1790	0,7440	0,60
O	0,0960	0,1100	0,0600	1,00
O	0,4180	0,1100	0,0700	1,00
O	0,7650	0,1100	0,0800	1,00

Fonte: Santos, et al. (2001)

Parâmetros atômicos de estruturas ideais - bariopirocloro (Sistema cristalino: cúbico; Grupo espacial: $\text{Fd}3\text{m}$ $Z=8$; $a=10,607$, $b=10,607$, $c=10,607$, $\alpha=90^\circ$, $\beta=90^\circ$, $\gamma=90^\circ$)

Átomo	X(a)	Y(b)	Z(c)
Nb	0,00000	0,00000	0,00000
Ba	0,50000	0,50000	0,50000
O	0,37500	0,37500	0,37500
O	0,30700	0,12500	0,12500

Fonte: Adaptado de American Mineralogist Crystal Structure Database (2018)

ANEXO B – LAUDO ANÁLISE DO TEOR DE P



AGROQUÍMICO

ANÁLISES DE:
 . SOLO
 . FOLIAR
 . CORRETIVO
 . ADUBO etc...

LAUDO DE ANÁLISE : FERTILIZANTE

CLIENTE: PEDRO HENRIQUE N. PEREIRA	PROP.: N/ CONSTA
SOLICIT.: O PRÓPRIO	MUN.: N/ CONSTA
PROCEDÊNCIA: N/ CONSTA	

CÓDIGO LAB.	IDENTIFICAÇÃO AMOSTRA
---	01- TESTE

DETERMINAÇÕES (%)		01
P ₂ O ₅ (FOSFATO)	(P ₂ O ₅)	5,82
P ₂ O ₅ (FOSFITO)	(P ₂ O ₅)	72,01

OBS: ND = NÃO DETECTADO

ENTRADA DA AMOSTRA : 08/04/19
 EMISSÃO DO LAUDO : 10/04/19

RESPONSÁVEL TÉCNICO
 ADMA MARIA DUARTE REIS
 CRQ: 02406315- 2ª Região

ATELPE – LABORATÓRIO E ASSESSORIA AGRÍCOLA LTDA
 RCRQ 10.767
 AVENIDA CASSIANO DE PAULA NASCIMENTO, 365
 BAIRRO SANTO ANTÔNIO - 38182-132 - ARAXÁ - MG
 FONE : (34) 3662-7666 / FAX: (34) 3662-7778
 E-mail: atelp@terra.com.br

ANEXO C – MINERAIS DE NIÓBIO

Série	Nome	Fórmula Química
Óxidos, hidróxidos e óxidos múltiplos		
Ilmenorutila-struverita BX_2 , B_2X_4	Ilmenorutila	$(Ti,Nb,Ta,Fe)_2O_4$
	Strüverita	$(Ti,Ta,Nb,Fe)_2O_4$
Tapiolita-mossita BB_2X_6	Tapiolita	$(Fe,Mn)(Ta,Nb)_2O_6$
	Mossita	$(Fe,Mn)(Nb,Ta)_2O_6$
Perovskitas ABX_3	Dysanalita	$(Ca,Ce,Na)(Ti,Nb,Ta)O_3$
	Latrappita	$(Ca,Na)(Nb,Ti,Fe)O_3$
	Loparita	$(Na,Ce,Ca)(Ti,Nb)O_3$
	Metaloparita	Loparita hidratada
	Nioboloparita	Loparita nióbica
	Irinita	Loparita tórica
	Lueshita	$NaNbO_3$
	Natroniobita	$NaNbO_3$ ou $NaNb_2O_5OH$
	Fergusonita	$(Y,Er,Ce,Fe)(Nb,Ta,Ti)O_4$
Fergusonita-formanita ABX_4	Risörite	$(Y,Er,Ce,Fe)(Nb,Ti,Ta)O_4$
	Beta-Fergusonita	Fergusonita polimórfica
	Formanita	$(Y,Er,U,Th,Ca)(Ta,Nb,Ti)O_4$
Stibiotantalita- stibiocolumbita ABX_4	Stibiotantalita	$Sb(Ta,Nb)O_4$
	Stibiobismutotantalita	Stibiotantalita bismútica
	Stibiocolumbita	$Sb(Nb,Ta)O_4$
	Bismutotantalita	$Bi(Ta,Nb)O_4$
Columbita-tantalita AB_2X_6	Columbita	$(Fe,Mn)(Nb,Ta)_2O_6$
	Ferrocolumbita	$(Fe,Mn)(Nb,Ta)_2O_6$
	Manganocolumbita	$(Mn,Fe)(Nb,Ta)_2O_6$
	Magnocolumbita	$(Mg,Fe)(Nb,Ta)_2O_6$
	Tantalita	$(Fe,Mn)(Ta,Nb)_2O_6$
	Ferrotantalita	$(Fe,Mn)(Ta,Nb)_2O_6$
	Manganotantalita	$(Mn,Fe)(Ta,Nb)_2O_6$
	Ixiolita	$(Ta,Fe,Sn,Nb,Mn)_4O_8$
	Wodginita	$(Ta,Sn,Mn,Nb,Fe,Ti)_{16}O_{32}$
	Olovotantalita	Sn-Mn tantalato≈wodginita
Euxenita-polycrase AB_2X_6	Euxenita	$(Y,Ca,Ce,U,Th)(Nb,Ti,Ta)_2O_6$
	Tanteuxenita	$(Y,Ca,Ce,U,Th)(Ta,Ti,Nb)_2O_6$
	Polycrase	$(Y,Ca,Ce,U,Th)(Ti,Nb,Ta)_2O_6$
	Tantpolycrase	$(Y,Ca,Ce,U,Th)(Ti,Ta,Nb)_2O_6$
	Kobeite	$(Y,Fe,U)(Ti,Nb,Ta)_2(O,OH)_6$
	Fersmita	$(Ca,Ce)(Nb,Ti)_2(O,F)_6$
Aeschynite-priorita AB_2X_6	Aeschynite	$(Ce,Ca,Fe,Th)(Ti,Nb)_2O_6$
	Sinicita	$(Ce,Nd,Th,U)(Ti,Nb)_2O_6$
	Niobo-aeschynite	$(Ce,Ca,Th)(Nb,Ti)_2O_6$
	Lyndochite	Niobo-tório aeschynite
	Polymignyte	$(Ca,Fe,Ce)(Zr,Ti,Nb,Ta)_2O_6$
	Priorita	$(Y,Er,Ca,U,Th)(Ti,Nb)_2O_6$
Pirocloro-betafitita- microlita $A_{2-x}B_2X_7$	Pirocloro	$(Na,Ca,Ce)_2(Nb,Ti,Ta)_2(O,OH,F)_7$
	Koppite	Cério-ferro pirocloro
	Marignacita	$(Ce,Ca,Na)_2(Nb,Ti,Ta)_2(O,OH,F)_7$
	Niobozirconolita	$CaZr(Ti,Nb)_2O_7$
	Obruchevita	$(Y,U,Ca)_2(Nb,Ti,Ta)_2(O,OH,F)_7$
	Pandaita	$(Ba,Sr)_2(Nb,Ti,Ta)_2(O,OH,F)_7$
	Priazovita	Uranio-ítrio pirocloro
	Scheteligita	Mn,Y,Sb,Ti pirocloro
	Yttrobetafitita	Intermédio entre obruchevita e pirocloro
	Yttrohatchettolita	$(Ca,Y,U)_2(Nb,Ta,Ti)_2(O,OH,F)_7$
	Betafitita	$(U,Ca)_2(Nb,Ti,Ta)_2(O,OH,F)_7$

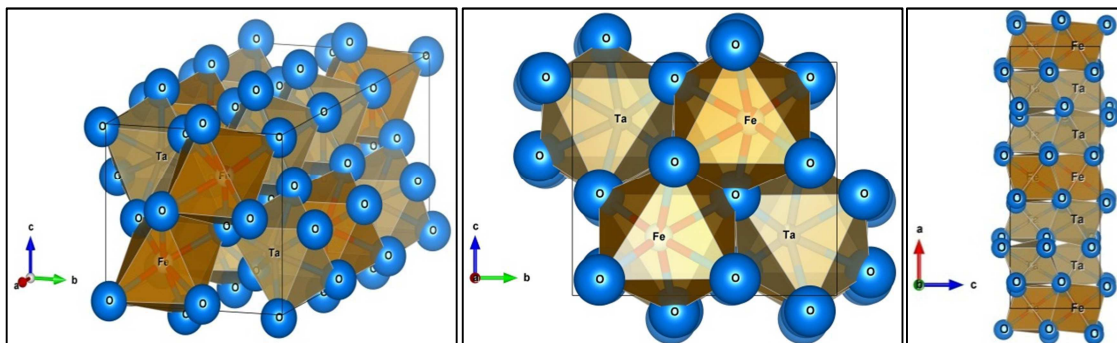
(continuação)

Série	Nome	Fórmula Química
Pirocloro-betafita-microlita $A_{2-x}B_2X_7$	Hatchettolita	$(Ca,U)_2(Nb,Ti,Ta)_2(O,OH,F)_7$
	Betafita terras-raras(RE)	$(RE,U,Ca)_2(Nb,Ti,Ta)_2(O,OH,F)_7$
	Samiresite	$(RE,U,Ca)_2(Nb,Ti,Ta)_2(O,OH,F)_7$
	Titanobetafita	$(U,Ca)_2(Ti,Nb,Ta)_2(O,OH,F)_7$
	Zirconio-betafita	$(U,Ca)_2(Ti,Nb,Zr)_2(O,OH,F)_7$
	Microlita	$(Ca,Na)_2(Ta,Nb,Ti)_2(O,OH,F)_7$
	Bismuto-microlita	Bismuto-microlita
	Djalmaíta	Microlita
	Plumbomicrolita	$(Pb,Ca)(Ta,Nb)_2(O,OH,F)_7$
	Rijkeboerita	$(Ba,Fe,Pb,U)(Ta,Nb,Ti,Sn)_2(O,OH,H_2O)_7$
Samrskita AB_2X_6	Westgrenita	$(Bi,Ca)(Ta,Nb)_2O_6(OH)$
	Samarskita	$(Y,Fe,U)(Nb,Ti,Ta)_2(O,OH)_6$
	Calciosamarskita	Samarskita cálcica
	Vietinghofite	$(Fe,U,Y)(Nb,Ti,Ta)_2O_6$
	Khlopinita	$(Fe,Y,U)_2(Ti,Nb,Ta)_2O_6$
	Ishikawaita	$(U,Fe,Y)(Nb,Ta,Ti)_2O_6$
	Plumboniobita	$(Ca,Pb,Fe,Y,U)Nb_2O_6$
	Yttrotantalita	$(Y,Fe)(Nb,Ta)O_4$ aprox.
Outros tantaloniobatos	Hjelmita	Provavelmente Mn-Ca yttrotantalita
	Thoreaullita	$Sn(Ta,Nb)_2O_7$
	Pisekita	Complexo de múltiplos óxidos
	Belyankinita	$Ca(Ti,Zr,Si,Nb)_6O_{13} \bullet 14H_2O$
	Gerasimovskita	$(Mn,Ca)_2(Nb,Ti)_5O_{12} \bullet 9H_2O$
	Simpsonita	$Al_4(Ta,Nb)_3(O,OH,F)_{14}$
Silicatos		
$A_mB_n(Si_2O_7)_pX_{0-1}$	Nenadkevichita	$(Na,Ca)(Nb,Ti)(Si_2O_7) \bullet 2H_2O$
	Niobolabuntsovita	$(Ca,Ba)(Ti,Nb)(Si_2O_7) \bullet 2H_2O$
	Shcherbakovita	$(K,Na,Ba)_3(Ti,Nb)_2(Si_2O_7)_2$
	Wöhlerita	$NaCa_2(Zr,Nb)(Si_2O_7)(O,F)$
	Karnasurtita	$(Ce,La,Th)(Ti,Nb)(Al,Fe)(SiP)_2O_7(OH)_4 \bullet 3H_2O$
$A_4BSi_2O_{10}X$	Niocalita	$Ca_4NbSi_2O_{10}(OH,F)$
$nA_2B_2Si_2O_9(n-x)Na_3PO_4 \bullet xH_2O$	Lomonosovita	$Na_2(Ti,Nb)_2Si_2O_9 \bullet Na_3PO_4$
	Beta lomonosovita	Variedade hidratada da Lomonosovita
	Murmanita	$Na_2(Ti,Nb)_2Si_2O_9 \bullet nH_2O$
	Beta murmanita	Betalomonosovita intemperizada
A_2BSiO_5X	Epistolita	$(Na,Ca)_{2-x}(Nb,Ti)_2Si_2O_9 \cdot x(OH)_x \bullet n(H_2O,Na_3PO_4)$
	Fersmanita	$(Ca,Na)_2(Ti,Nb)(SiO_5)(F,OH)$
$A_4B_8(Si_4O_{12})X_{17}$	Baotita	$Ba_4(Ti,Nb)_8(Si_4O_{12})ClO_{16}$
Outros	Niobophyllita	$(K,Na)_3(Fe,Mn)_6(Nb,Ti)_2(Si,Al)_8(O,OH,F)_{31}$
	Ilmaussita	$Na_4Ba_2CeFeNb_2Si_8O_{28} \bullet 5H_2O$
Boratos		
-	Behierita	$(Ta,Nb)BO_4$

Fonte: Adaptado de Crockett e Sutphin (1993)

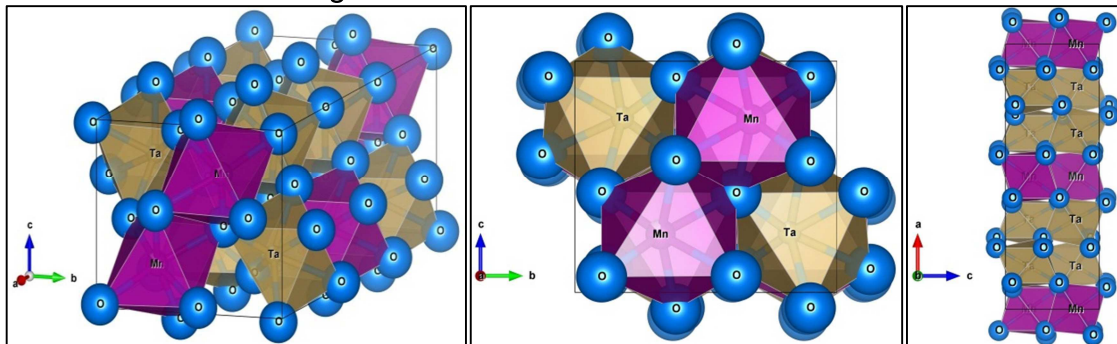
ANEXO D – ESTRUTURAS CRISTALINAS

Estrutura ideal da ferrotantalita



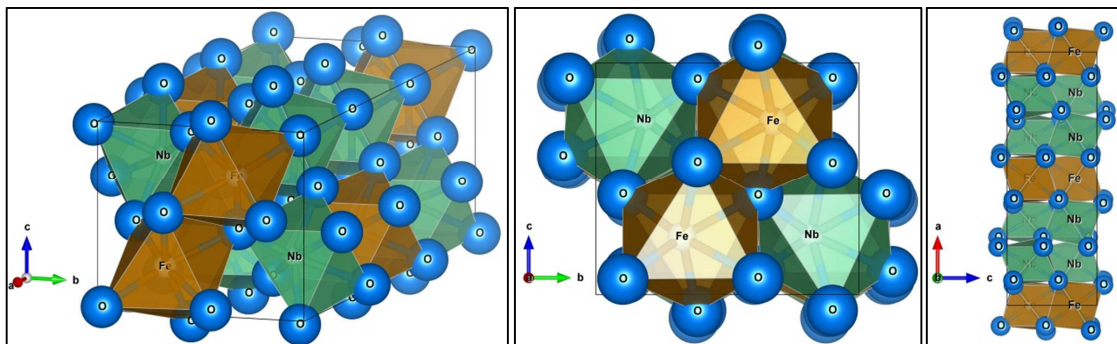
Fonte: Do Autor, 2018 utilizando parâmetros do anexo-A e software VESTA¹⁶

Estrutura ideal da manganotantalita



Fonte: Do Autor, 2018 utilizando parâmetros do anexo-A e software VESTA

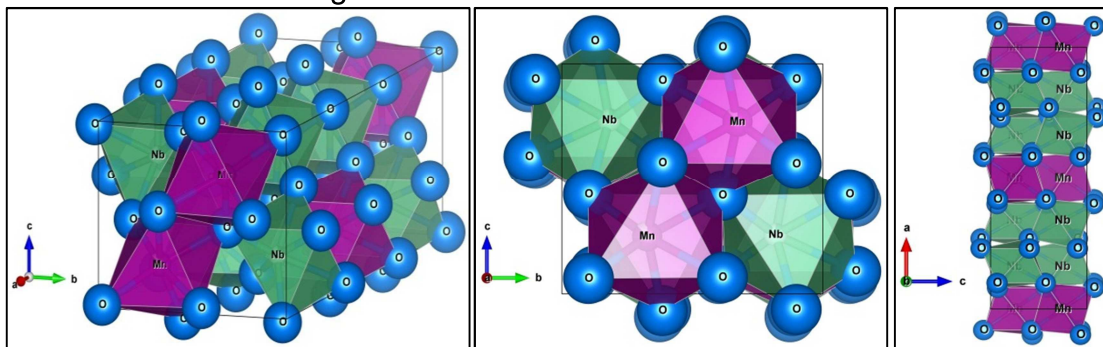
Estrutura ideal da ferrocolumbita



Fonte: Do Autor, 2018 utilizando parâmetros do anexo-A e software VESTA

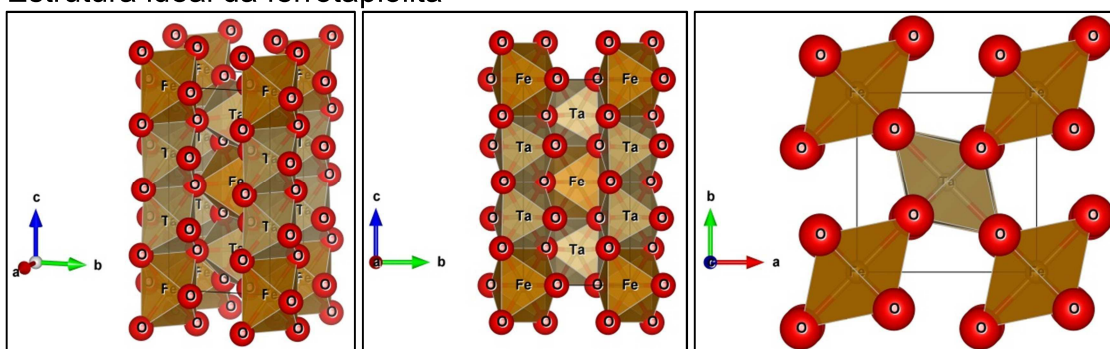
¹⁶ K. Momma and F. Izumi, "VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data," J. Appl. Crystallogr., 44, 1272-1276 (2011).

Estrutura ideal da manganocolumbita



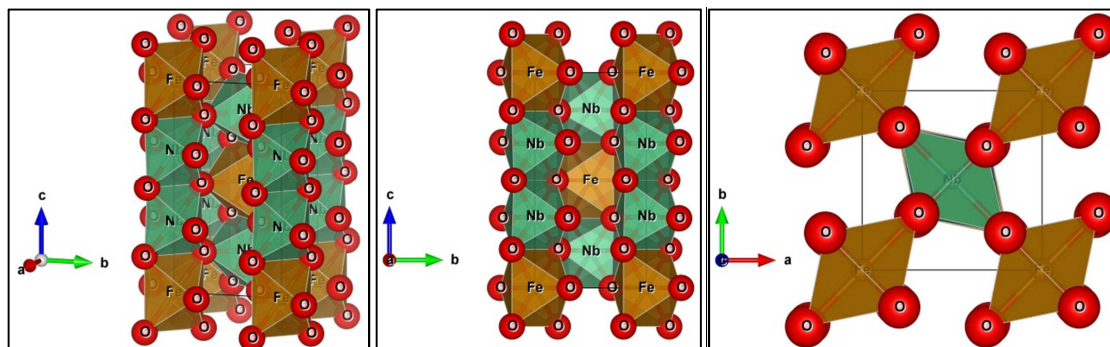
Fonte: Do Autor, 2018 utilizando parâmetros do anexo-A e software VESTA

Estrutura ideal da ferrotapiolita



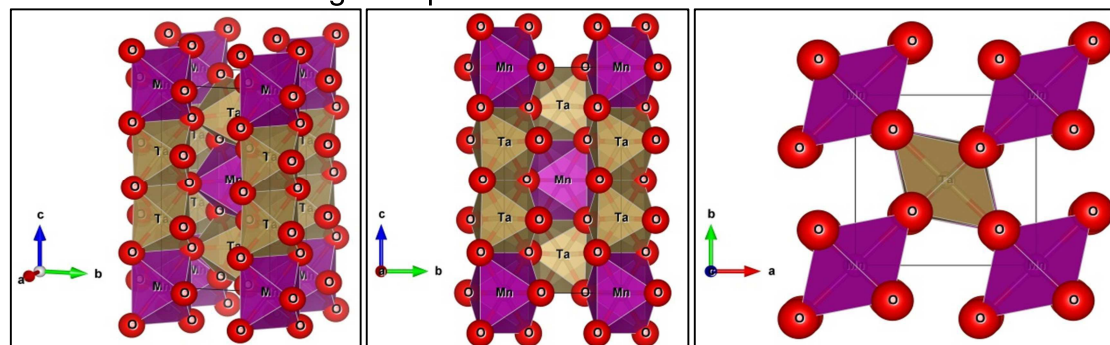
Fonte: Do Autor, 2018 utilizando parâmetros do anexo-A e software VESTA

Estrutura ideal da ferromossita



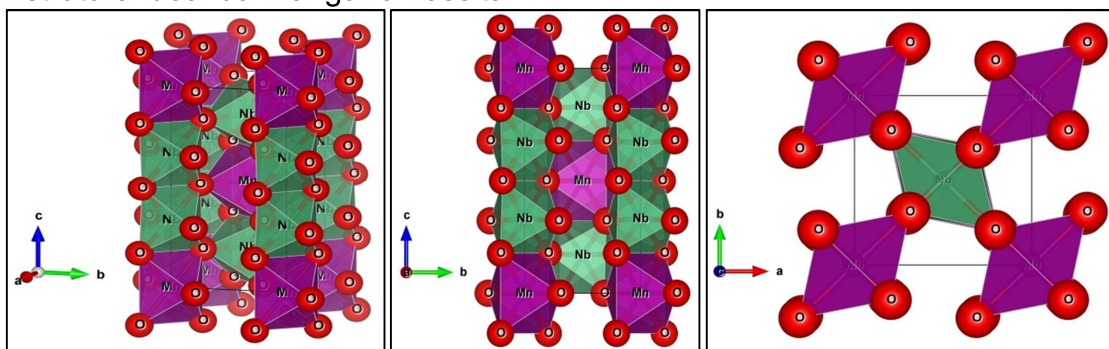
Fonte: Do Autor, 2018 utilizando parâmetros do anexo-A e software VESTA

Estrutura ideal da manganotapiolita



Fonte: Do Autor, 2018 utilizando parâmetros do anexo-A e software VESTA

Estrutura ideal da manganomossita



Fonte: Do Autor, 2018 utilizando parâmetros do anexo-A e software VESTA

ANEXO E – COMPOSTOS DE NIÓBIO

Composto	Fórmula Química	Método de Síntese	Características
Hidreto de Nióbio	NbH	Fusão de uma mistura de K_2NbF_7 com KF e posterior redução com Na metálico sob alta temperatura. Lixiviar a mistura com H_2O e HF dissolvido	Pó preto e/ou cinza escuro
		Redução de $NbOCl_3$ com H_2	
		Utilizando Nb metálico como cátodo em uma eletrólise de H_2SO_4 diluído	
		Aquecimento do metal sob atmosfera de H_2	
Fluoretos			
Pentafluoreto de Nióbio	NbF_5	Dissolução de Nb_2O_5 em HF	Presente apenas em solução aquosa, ao evapora-la volta a formar o óxido
		Reação de Nb metálico quente com vapor de HF anidro	Cristais incolores de alta refração
		Tratamento de $NbCl_5$ com HF anidro em baixa temperatura	
Fluoreto de Amônio e Nióbio	$2NH_4F.NbF_5.NH_4F.NbOF_3$ ou $(NH_4)_3NbF_8.NbOF_3$	Dissolução de $3NH_4F.NbOF_3$ em HF	Precipitado no formato de pequenos prismas
Fluoreto de Cádmio e Nióbio	$3NbF_5.5CdF_2.5HF.28H_2O$ ou $Nb_3Cd_5F_{25}.5HF.28H_2O$	Adição de carbonato de cádmio em um HF concentrado e posterior adição de ácido nióbico ao meio	Longos, transparentes e insolúveis prismas
Fluoreto de Césio e Nióbio	$CsF.NbF_5$ ou $CsNbF_6$	Repetidas cristalizações de Cs_2NbOF_5 em HF	Cristais do formato de finas agulhas
	$7CsF.NbF_5$ ou Cs_7NbF_5	Neutralização de hidróxido de césio em HF e posterior adição em ácido nióbico	
Fluoreto de Cobalto e Nióbio	$3NbF_5.5CoF_2.5HF.28H_2O$ ou $Nb_3Co_5F_{25}.5HF.28H_2O$	Preparação similar ao Fluoreto de césio e nióbio , utilizando hidróxido de cobalto	Prismas vermelho-escuro
Fluoreto de Cobre e Nióbio	$NbF_5.2CuF_2.HF.9H_2O$ ou $NbCuF_9.HF.9H_2O$	Preparação similar ao Fluoreto de cádmio e nióbio, utilizando carbonato de cobre	Cristais azul-escuro
Fluoreto de Ferro e Nióbio	$2NbF_5.3FeF_2.4HF.19H_2O$ ou $Nb_2Fe_3F_{16}.4HF.19H_2O$	Dissolução de Fe e ácido nióbico em HF em proporções equivalentes	Prismas amarelo-esverdeado
Fluoreto de Manganês e Nióbio	$3NbF_5.5MnF_2.5HF.28H_2O$ ou $Nb_3Mn_5F_{25}.28H_2O$	Preparação similar ao Fluoreto de cádmio e nióbio, utilizando carbonato de manganês	Prismas rosas
Fluoreto de Mercúrio e Nióbio	$NbF_5.3HgF_2.8H_2O$ ou $NbHg_3F_{11}.8H_2O$	Dissolução de óxido de mercúrio e ácido nióbico em HF seguida de concentração da solução	Pequenos prismas brancos em formato de agulhas
Fluoreto de Níquel e Nióbio	$2NbF_5.3NiF_2.4HF.19H_2O$ ou $Nb_2Ni_3F_{16}.4HF.19H_2O$	Dissolução de ácido nióbico e carbonato de níquel em ácido fluorídrico nas proporções equivalentes	Formação de finas agulhas verdes
Fluoreto de Níquel e Nióbio	$3NbF_5.5NiF_2.5HF.28\ H_2O$ ou $Nb_3Ni_5F_{25}.5HF.28H_2O$	Concentração da solução preparada pelo método anterior	Formação de prismas verde-escuro achatados
Fluoreto de Potássio e Nióbio	$NbF_5.2KF$ ou K_2NbF_7	Resfriamento de uma solução de $NbOF_3.2KF.H_2O$ ou $K_2NbOF_5.H_2O$ e HF	Pequenos e brilhantes cristais em formato de agulhas Obs: em contato com ar úmido forma-se K_2NbOF_5 e o aquecimento da solução precipita-se o $K_2NbOF_5.H_2O$

(Continuação)

Composto	Fórmula Química	Método de Síntese	Características
Fluoreto de Rubídio e Nióbio	RbNbF_6 ou RbF.NbF_5	Repetidas cristalizações de Rb_2NbOF_5 em HF	Obs.: Pode formar o sal duplo Rb_2NbF_7 ou 2RbF.NbF_5
Fluoreto de Zinco e Nióbio	$3\text{NbF}_5.5\text{ZnF}_2.5\text{HF}.28\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{Nb}_3\text{Zn}_5\text{F}_{25}.5\text{HF}.28\text{H}_2\text{O}$	Dissolução de zinco e ácido nióbico em HF em quantidades equivalentes	Prismas longos
Oxifluoretos			
Oxifluoreto de Nióbio	NbO_2F	Lixiviação de uma mistura fundida de pentóxido de nióbio e fluoreto de cálcio com ácido clorídrico	Pequenos cristais
Oxitrifluoreto de Nióbio	NbOF_3		
Oxifluoreto de Amônio e Nióbio	$\text{NH}_4\text{F.NbOF}_3$ ou NH_4NbOF_4 ; $5\text{NH}_4\text{F}.3\text{NbOF}_3.\text{H}_2\text{O}$ ou $(\text{NH}_4)_5\text{Nb}_3\text{O}_3\text{F}_{14}.\text{H}_2\text{O}$; $2\text{NH}_4\text{F.NbOF}_3$ ou $(\text{NH}_4)_2\text{NbOF}_5$; $3\text{NH}_4\text{F.NbOF}_3$ ou $(\text{NH}_4)_3\text{NbOF}_6$	Adição de fluoreto de amônio em uma mistura de pentóxido de nióbio e HF	---
Oxifluoreto de Césio e Nióbio	2Cs.F.NbOF_3 ou CsNbOF_5	Preparo semelhante ao do oxifluoreto de potássio	Cristais trigonais
Oxifluoreto de Cobre e Nióbio	$\text{CuF}_2.\text{NbOF}_3.4\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{CuNbOF}_5.4\text{H}_2\text{O}$	Adição de fluoreto de cobre a uma mistura de pentóxido de nióbio e HF	Prismas azuis monoclinicos solúveis em água
Oxifluoreto de Potássio e Nióbio	$4\text{KF}.3\text{NbOF}_3.2\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{K}_4\text{Nb}_3\text{O}_3\text{F}_{13}.2\text{H}_2\text{O}$; $5\text{KF}.3\text{NbOF}_3.\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{K}_5\text{Nb}_3\text{O}_3\text{F}_{14}.\text{H}_2\text{O}$; $2\text{KF.NbOF}_3.\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{K}_2\text{NbOF}_5.\text{H}_2\text{O}$ (mais comum); 3KF.NbOF_3 ou K_3NbOF_6	Adição de fluoreto de potássio em uma solução de HF e pentóxido de nióbio.	---
Oxifluoreto de Rubídio e Nióbio	2RbF.NbOF_3 ou Rb_2NbOF_5	Preparação similar ao oxifluoreto de potássio porém utiliza-se carbonato de rubídio	---
Oxifluoreto de Sódio e Nióbio	$2\text{NaF.NbOF}_3.2\text{H}_2\text{O}$; $\text{NaF.NbOF}_3.\text{H}_2\text{O}$	Preparação similar ao oxifluoreto de potássio porém utiliza-se carbonato de sódio	---
Oxifluoreto de Tállo e Nióbio	2TlF.NbOF_3 ou Ti_2NbOF_5	Adição de fluoreto de tállo em solução de fluoreto de nióbio	Cristais transparentes com estrutura rômica
Oxifluoreto de Zinco e Nióbio	$\text{ZnF}_2.\text{NbOF}_3.6\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{ZnNbOF}_5.6\text{H}_2\text{O}$	Adição de fluoreto de zinco em uma mistura de HF e ácido nióbico	Cristais rômicos e hexagonais
Cloretos			
Dicloronióbio ou Cloreto de cloronióbio	$\text{Nb}_6\text{Cl}_{14}.7\text{H}_2\text{O}$ ou $(\text{Nb}_6\text{Cl}_{12})\text{Cl}_2.7\text{H}_2\text{O}$	Aquecer em vácuo de 1 parte de pentacloreto de nióbio com 7 partes de amálgama de sódio 3%. Lixiviar com água quente seguido de filtração	Cristais pretos brilhantes
Hidróxido de Cloronióbio	$(\text{Nb}_6\text{Cl}_{12})(\text{OH})_2.8\text{H}_2\text{O}$	Tratamento do dicloronióbio com quantidade equivalente de hidróxido de sódio	Microcristais escuros
Brometo de Cloronióbio	$\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}\text{Br}_2.7\text{H}_2\text{O}$	Evaporação de dicloronióbio com ácido brômico	Cristais Escuros
Tricloreto de Nióbio	NbCl_3	Passagem de vapor de pentacloreto de nióbio através de um tubo aquecido	Cristais pretos com brilho
		Ação do vapor de tetracloreto de carbono em pentóxido de nióbio	
		Redução eletrolítica de uma solução de pentacloreto de nióbio	
Tetracloreto de Nióbio	NbCl_4	Redução eletrolítica de uma solução de niobato de sódio e HCl	---

(Continuação)

Composto	Fórmula Química	Método de Síntese	Características
Pentacloreto de Nióbio	NbCl ₅	Aquecimento de nióbio metálico em atmosfera de cloro	Cristais em formato de agulhas longas transparentes e amarelas. Solúvel em éter e álcool
		Aquecimento de uma mistura de pentóxido de nióbio e carbono em atmosfera de cloro	
		Reação do vapor de tetracloreto de carbono em pentóxido de nióbio sob temperatura de 230-250°C	
		Aquecimento de sulfeto de nióbio em atmosfera de cloro livre de oxigênio	
Oxicloreto			
Oxtricloreto de Nióbio	NbOCl ₃	Redução eletrolítica de uma solução de pentóxido de nióbio em HCl concentrado	Cristais em formato de agulhas com cor branca
		Reação de tetracloreto de carbono em pentóxido de nióbio	
		Reação de vapor de cloro em mistura de carbono e pentóxido de nióbio	
Oxtricloreto de Amônio e Nióbio	NbOCl ₃ .2NH ₄ Cl	Adição de hidróxido de amônio em solução de ácido nióbico e HCl concentrado	Extremamente instável
Oxtricloreto de Rubídio e Nióbio	NbOCl ₃ .2RbCl	Adição de hidróxido de rubídio em solução de ácido nióbico e HCl concentrado	Amarelo
Oxtricloreto de Césio e Nióbio	NbOCl ₃ .2CsCl	Adição de hidróxido de césio em solução de ácido nióbico e HCl concentrado	---
Oxtricloreto de Piridina e Nióbio	NbOCl ₃ .C ₅ H ₅ N.HCl ; NbOCl ₃ .C ₅ H ₅ N.HCl.H ₂ O ; NbOCl ₃ .2C ₅ H ₅ N.HCl	Adição de Piridina em solução de ácido nióbico e HCl concentrado	Cristais incolores
Oxtricloreto de Quinolina e Nióbio	NbOCl ₃ .C ₉ H ₇ N.HCl	Adição de Quinolina em solução de ácido nióbico e HCl concentrado	Cristais transparentes levemente amarelo-esverdeado
	NbOCl ₃ .2C ₉ H ₇ N.HCl		Cristais incolores
Brometo			
Pentabrometo de Nióbio	NbBr ₅	Ação do vapor de bromo em nióbio metálico em pó	Pó roxo-avermelhado semelhante ao fósforo vermelho, quando aquecido a altas temperaturas torna-se amarelo e volatiliza
		Ação do vapor de bromo em uma mistura de pentóxido de nióbio e carbono	
Oxibrometos			
Oxtribrometo de Nióbio	NbOBr ₃	Ação do vapor de bromo em uma mistura de pentóxido de nióbio e carbono (a quantidade de carbono neste caso é menor do que no pentabrometo de nióbio)	Sólido brilhante e amarelo
Oxtribrometo de Rubídio e Nióbio	NbOBr ₃ .2RbBr	Adição de hidróxido de rubídio em solução de ácido nióbico e HBr concentrado	Pequenos cristais vermelho-escuro
Oxtribrometo de Césio e Nióbio	NbOBr ₃ .2CsBr	Adição de hidróxido de césio em solução de ácido nióbico e HBr concentrado	Cristais amarelo-pálido

(Continuação)

Composto	Fórmula Química	Método de Síntese	Características
Oxitribrometo de Piridina e Nióbio	NbOBr ₃ .C ₅ H ₅ N.HBr	Adição de piridina em solução de ácido nióbico e HBr concentrado	Cristais alaranjados
Oxitribrometo de Quinolina e Nióbio	NbOBr ₃ .C ₉ H ₇ N.HBr	Adição de quinolina em solução de ácido nióbico e HBr concentrado	---
Oxidos			
Monóxido de Nióbio	NbO	Redução de oxicloreto de nióbio ou oxi triflureto de niíbio com magnésio	Pó preto
		Tratamento do pentóxido de nióbio com hidrogênio sob 2500°C e 150 atm (neste caso forma-se uma mistura de NbO e NbO ₂)	
Sesquióxido de Nióbio	Nb ₂ O ₃	Redução de pentóxido de nióbio com pó de magnésio e posteriormente remoção de óxido de magnésio com HCl	Pó preto-azulado
		Aquecimento de pentóxido de nióbio em atmosfera de hidrogênio	Pó cinza brilhante levemente azulado
Dióxido de Nióbio	NbO ₂	Redução do pentóxido de nióbio com hidrogênio sob alta temperatura	Pó preto
		Eletrólise de oxifluoreto de potássio e nióbio fundido em um cadinho de platina	
Pentóxido de Nióbio	Nb ₂ O ₅	Tratamento de minerais de nióbio (ver seção processos de produção)	Pó branco, amorfo, que pode assumir uma cor amarelada quando aquecido à altas temperaturas. Quando aquecido a altas temperaturas, sofre cristalização.
		Aquecimento de nióbio metálico, sulfeto, carbeto, nitreto ou qualquer óxido de baixo numero de oxidação no ar ou oxigênio	
		Evaporação de mistura de oxifluoreto ou pentafluoreto de nióbio com ácido sulfúrico	
Pentóxido de Nióbio Hidratado (Ácido Nióbico)	Nb ₂ O ₅ .xH ₂ O	Diluição de pentacloreto ou oxicloreto de nióbio em água	Pó branco, amorfo
		Adição de ácido sulfúrico ou ácido clorídrico em niobatos alcalinos	
		Lixiviação com água de uma mistura fundida de niobatos alcalinos insolúveis com hidrogenossulfato de potássio	
Niobatos			
Niobato de alumínio	Al ₂ O ₃ .3Nb ₂ O ₅ .12H ₂ O	Adição de uma solução de alúemen em metaniobato de sódio	Precipitado branco
Niobato de Bário	7BaO.6Nb ₂ O ₅ .18H ₂ O	Adição de solução diluída de cloreto de bário em uma solução quente de niobato de sódio	---
Metaniobato de Cádmio anidro	CdO.Nb ₂ O ₅	Fusão de niobato de potássio com cloreto de cálcio	Cristais brilhantes marrom-amarelado
Metaniobato de Cádmio hidratado	CdO.Nb ₂ O ₅ .3 $\frac{1}{2}$ H ₂ O	Adição de uma solução de cloreto de cádmio á metaniobato de sódio	Precipitado Amarelo pálido

(Continuação)

Composto	Fórmula Química	Método de Síntese	Características
Niobato de Césio	$4\text{Cs}_2\text{O} \cdot 3\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$	Fusão de pentóxido de nióbio com carbonato de césio e posterior lixiviação com água	Cristais monoclinicos
	$7\text{Cs}_2\text{O} \cdot 6\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 30\text{H}_2\text{O}$	Adição de etanol na solução aquosa	
Metaniobato de Cálcio	$\text{CaO} \cdot \text{Nb}_2\text{O}_5$	Fusão de pentóxido de nióbio com fluoreto de cálcio e fluoreto de potássio	Cristais brilhantes, avermelhado, longos e finos
		Fusão de pirometaniobato de cálcio com ácido bórico e posterior lixiviação com solução de HCl	
Pirometaniobato de Cálcio	$2\text{CaO} \cdot \text{Nb}_2\text{O}_5$	Fusão de cloreto de cálcio com pentóxido de nióbio e posterior tratamento com solução de HCl	Pequenos cristais brilhantes e incolores
		Adição de cloreto de cálcio em solução de niobato de potássio	
Metaniobato de Cobalto	$\text{CoO} \cdot \text{Nb}_2\text{O}_5$	Fusão de pentóxido de nióbio com óxido de cobalto (1100°C)	Cristais azul-escuro
Metaniobato de Cobre anidro	$\text{CuO} \cdot \text{Nb}_2\text{O}_5$	Preparação similar ao metaniobato de cobalto	Cristais brilhantes de cor preta
Metaniobato de Cobre Hidratado	$\text{CuO} \cdot \text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	Adição de sulfato de cobre a uma solução de metaniobato de sódio	Precipitado verde
Metaniobato de Cobre Dihidratado	$\text{CuO} \cdot \text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Secagem do metaniobato de cobre hidratado a 100°C	---
Metaniobato de Ferro	$\text{FeO} \cdot \text{Nb}_2\text{O}_5$	Fusão de pentóxido de nióbio com fluoreto de ferro e cloreto de potássio	Prismas longos e cinzas
Niobato Férrico	$2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Ação do cloreto férrico em uma solução de metaniobato de sódio	---
Niobato de Lítio	$7\text{Li}_2\text{O} \cdot 6\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$	Adição de nitrato de lítio em uma solução concentrada de niobato de potássio	---
Metaniobato de Magnésio Anidro	$\text{MgO} \cdot \text{Nb}_2\text{O}_5$	Fusão do precipitado oriundo da adição de cloreto de magnésio em uma solução de niobato de potássio, com ácido bórico	Pequenos cristais prismáticos
Metaniobato de Magnésio Heptahidratado	$\text{MgO} \cdot \text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Adição de cloreto de magnésio a uma solução de metaniobato de sódio e posterior secagem em banho-maria	Escamas brancas
Metaniobato de Magnésio Tetra hidratado	$\text{MgO} \cdot \text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Secagem do metaniobato de magnésio heptahidratado a 100°C	---
Metaniobato de Manganês	$\text{MnO} \cdot \text{Nb}_2\text{O}_5$	Fusão de uma mistura de pentóxido de nióbio com fluoreto de manganês e cloreto de potássio	Prismas vermelhos e transparentes
	$3\text{MnO} \cdot 5\text{Nb}_2\text{O}_5$	Fusão do precipitado oriundo da adição de sulfato de manganês a uma solução de niobato de potássio, com ácido bórico.	Bastões cinza-amarelado
Niobato de Mercúrio	$\text{HgO} \cdot \text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Adição de nitrato de mercúrio em solução de niobato de sódio	---
Metaniobato de Potássio	KNbO_3 ou $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Nb}_2\text{O}_5$	Fusão de fluoreto de cálcio ácido nióbico e carbonato de potássio com posterior lixiviação com ácido sulfúrico diluído quente	Escamas amarelo-palha

(Continuação)

Composto	Fórmula Química	Método de Síntese	Características
Niobato de Potássio	Ver a seguir	No geral pela fusão do metal ou pentóxido com hidróxido, carbonato ou nitrato de potássio ou reação de solução de hidróxido ou carbonato de potássio com ácido nióbico	---
Niobato de Potássio 1:2	$K_2O \cdot 2Nb_2O_5 \cdot 5 \frac{1}{2} H_2O$	Lixiviação do material resultante da fusão proporcional em massa de ácido nióbico e carbonato de potássio com água	---
Niobato de Potássio 1:3	$K_2O \cdot 3Nb_2O_5 \cdot 5H_2O$	Aquecimento de uma solução de oxifluoreto de potássio com bicarbonato de sódio	---
Niobato de Potássio 2:1	$2K_2O \cdot Nb_2O_5 \cdot 11H_2O$	Fusão de ácido nióbico com carbonato de potássio nas proporções	Pó insolúvel
Niobato de Potássio 3:2	$3K_2O \cdot 2Nb_2O_5 \cdot 13H_2O$	Adição de hidróxido de potássio a uma solução de niobato de potássio 4:3 com lenta evaporação	Cristais Rômnicos
Niobato de Potássio 3:4	$3K_2O \cdot 4Nb_2O_5$	Fusão de ácido nióbico com sulfato de potássio e posterior lixiviação com água	Escamas finas e transparentes
Niobato de Potássio 4:3	$4K_2O \cdot 3Nb_2O_5 \cdot 16H_2O$	Fusão de ácido nióbico com carbonato de potássio nas proporções estequiométricas	Prismas monoclinicos
Niobato de Potássio 8:7	$8K_2O \cdot 7Nb_2O_5 \cdot 32H_2O$	Lenta evaporação de solução de niobato de potássio 4:3 ou 7:6	Cristais bipirâmides rômnicas
Niobato de Rubídio	$3Rb_2O \cdot 4Nb_2O_5 \cdot 9 \frac{1}{2} H_2O$ (3:4); $4Rb_2O \cdot 3Nb_2O_5 \cdot 14H_2O$ (4:3)	Fusão de pentóxido de nióbio com carbonato de rubídio e posterior lixiviação com água	Cristais em formato de agulhas
Metaniobato de Prata	$Ag_2O \cdot Nb_2O_5 \cdot 2H_2O$	Adição de nitrato de prata em uma solução de metaniobato de sódio	Precipitado branco que se torna amarelo-pálido quando seco e escurece lentamente quando exposto ao sol
	$7Ag_2O \cdot 6Nb_2O_5$	Adição de solução diluída de nitrato de prata a uma solução de $7Na_2O \cdot 6Nb_2O_5$	Material branco e insolúvel em água
Niobato de Sódio	Ver a seguir	No geral a preparação é feita através de uma fusão de pentóxido de nióbio com hidróxido de sódio e posterior lixiviação com água para remoção do excesso de hidróxido	---
Niobato de Sódio 2:3	$2Na_2O \cdot 3Nb_2O_5 \cdot 9H_2O$	Fusão de pentóxido de nióbio com hidróxido de sódio nas respectivas proporções com posterior lixiviação com água quente	---
Metaniobato de Sódio	$Na_2O \cdot Nb_2O_5$ ou $NaNbO_3$	Ignição de niobato de sódio 7:6	Cristais cúbicos, brancos com alto índice de refração
		Fusão de ácido nióbico e carbonato de sódio em um fluxo de fluoreto de sódio. O excesso de fluoreto é eliminado através da lixiviação com água	
Metaniobato de Sódio Hidratado	$Na_2O \cdot Nb_2O_5 \cdot 6H_2O$ ou $7H_2O$	Adição de água fria à solução de lixívia de metaniobato de sódio	Cristais brilhantes triclinicos

(Continuação)

Composto	Fórmula Química	Método de Síntese	Características
Metaniobato de Sódio Hidratado	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ou $7\text{H}_2\text{O}$	Dissolução hidrotérmica de pentóxido de nióbio em solução de NaOH	Cristais brilhantes triclinicos
Niobato de Sódio 7:6	$7\text{Na}_2\text{O} \cdot 6\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 31\text{H}_2\text{O}$, $32\text{H}_2\text{O}$ ou $36\text{H}_2\text{O}$	Adicionar NaOH em excesso em uma solução de oxifluoreto de potássio e nióbio. O precipitado é então lavado com água fria e depois cristalizado em água fervente Fusão de pentóxido de nióbio com hidróxido ou carbonato de sódio nas proporções 1:4, seguida de lixiviação com água fria e cristalização do precipitado em água fervente Fusão de pentóxido de nióbio com carbonato de potássio e posterior lixiviação com água. Precipitar o material da solução de lixívia com NaCl.	Microcristais prismáticos solúveis em água.
Niobato de Sódio e Amônio	$5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 30\text{H}_2\text{O}$ ou $(\frac{5}{6}(\text{NH}_4)_2 \cdot \frac{1}{6}\text{Na}_2)\text{O} \cdot 4\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Adição de sulfato ou cloreto de amônio em uma solução de niobato de sódio	---
Niobato de Sódio e Potássio	$\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Adição de hidróxido de sódio a uma solução de niobato de potássio	---
Niobato de Tório	$5\text{ThO}_2 \cdot 16\text{Nb}_2\text{O}_5$	Adição de sulfato de tório a uma solução de niobato de potássio. Fundir o precipitado com borax e ferver o material com solução de HCl	Prismas em formato de agulhas com lata refração
Metaniobato de Ítrio	$\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{Nb}_2\text{O}_5$	Fusão de pentóxido de nióbio com cloreto de ítrio e excesso de cloreto de potássio. Adição de cloreto de ítrio a uma solução de niobato de potássio. O precipitado é então fundido com cloreto de ítrio anidro	Cristais octaedros brancos
Metaniobato de Zinco	$\text{ZnO} \cdot \text{Nb}_2\text{O}_5$; $7\text{ZnO} \cdot 6\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 25\text{H}_2\text{O}$	Adição de sulfato de zinco a uma solução de niobato de sódio 7:6	Precipitado branco insolúvel
Niobato de Zircônio	$\text{ZrO}_2 \cdot 5\text{Nb}_2\text{O}_5$	Preparação similar ao niobato de tório	Cristais e formato de agulhas
Niobato de Hidroxilamina	$3\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HNB}_3\text{O}_3$; $5\text{NH}_2\text{OH} \cdot 2\text{HNB}_3\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Digestão durante dias de niobato de potássio 4:3 com uma mistura de cloreto de hidroxilamina e hidróxido de amônio	Precipitado branco
Oxaloniobatos			
Oxaloniobato de Amônio (Oxalato Amoniacal de Nióbio)	$3(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 6\text{C}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Inicialmente, funde-se pentóxido de nióbio com carbonato de potássio. O material é então dissolvido em água seguido de precipitação com HCl. O precipitado (ácido nióbico) é então dissolvido em hidrogenoxalato de amônio. Através do resfriamento ou saturação com álcool da solução, precipita-se o oxaloniobato de amônio.	Cristais brilhantes

(Continuação)

Composto	Fórmula Química	Método de Síntese	Características
Oxaloniobato de Potássio	3K ₂ O.Nb ₂ O ₅ .6C ₂ O ₃ .4H ₂ O	Inicialmente, funde-se 1 parte de pentóxido de nióbio com 3 partes de carbonato de potássio. O material é então lixiviado em água e o extrato transferido para uma solução de ácido oxálico quente. Após concentração por evaporação, precipita-se o material reduzindo a temperatura da solução ou saturando-a com álcool ou acetona	Os cristais perdem duas moléculas de água ao serem aquecidos entre 60 e 65°C
Oxaloniobato de Potássio	3Rb ₂ O.Nb ₂ O ₅ .6C ₂ O ₃ .4H ₂ O	Processo similar ao oxaloniobato de potássio porem com a utilização de carbonato de rubídio	Cristais em formato de agulhas
Oxaloniobato de Bário	5BaO.Nb ₂ O ₅ .10C ₂ O ₃ .20H ₂ O	Adição de cloreto de bário em uma solução de oxaloniobato de potássio	Cristais solúveis em ácido oxálico porém insolúveis em água, HCl e HNO ₃
		Digestão de uma mistura de oxalato de bário e pentóxido de nióbio hidratado em uma solução de ácido oxálico	
Ácido Oxalonióbico	Nb ₂ (C ₂ O ₄) ₅	Dissolução de ácido nióbico com excesso de ácido oxálico	Compostos instáveis no estado seco porém estáveis em solução fracamente ácida
	Nb ₂ O ₅ .C ₂ O ₃ .3H ₂ O ou 4H ₂ O	Dissolução de ácido nióbico (em excesso) em uma solução de ácido oxálico	
Ácido Pernióbico			
Ácido Pernióbico	HNbO ₄ .XH ₂ O	Tratamento de ácido nióbico seco com peróxido de hidrogênio	Pó amorfo amarelado insolúvel em água
		Adicionar lentamente ácido sulfúrico em uma solução de perniobato de potássio seguido de remoção do sulfato e sódio por diálise	
Perniobatos			
Perniobato de Potássio	K ₄ Nb ₂ O ₁₁ .3H ₂ O	Fundir uma mistura de pentóxido de nióbio com excesso de hidróxido de potássio. Lixiviar o material com peróxido de hidrogênio em pequena quantidade. Filtrar o material e adicionar à solução peróxido de hidrogênio. Precipitar o material com álcool e purificar os cristais com lavagens sucessivas com peróxido, hidróxido de sódio e álcool.	Pó branco solúvel em água
	KNbO ₄ .XH ₂ O	Deixar uma solução de K ₄ Nb ₂ O ₁₁ .3H ₂ O descansar até a precipitação do material	
		K ₃ NbO ₈	Adição de uma solução de hidróxido de sódio e peróxido de hidrogênio 3% ao niobato de potássio 4:3
Perniobato de Sódio	Na ₃ NbO ₈	Adição de uma solução de hidróxido de sódio e peróxido de hidrogênio 3% ao niobato de sódio 7:6	Pó branco

(Continuação)

Composto	Fórmula Química	Método de Síntese	Características
Pernibato de Rubídio	Rb ₃ NbO ₈	Adição de carbonato de rubídio e peróxido de hidrogênio em excesso ao niobato de rubídio 4:3	Pó cristalino branco
Perniobarato de Césio	Cs ₃ NbO ₈	Adição de carbonato de césio e peróxido de hidrogênio em excesso ao niobato de césio	---
Peroxofluoretos			
Peroxofluoreto de Potássio e Nióbio	K ₂ NbO ₂ F ₅ .H ₂ O ou 2KF.NbO ₂ F ₃ .H ₂ O	Adição de peróxido de hidrogênio 3% em oxifluoreto de potássio e nióbio	Pó branco fino, estável ao ar. Perde água quando aquecido `100°C e oxigênio à 150°C
Peroxofluoreto de Sódio e Nióbio	Na ₃ NbO ₂ F ₆ .H ₂ O ou 3NaF.NbO ₂ F ₃ .H ₂ O	Adição de peróxido de hidrogênio em oxifluoreto de sódio e nióbio	Cristais transparentes amarelados
Peroxofluoreto de Rubídio e Nióbio	Rb ₂ NbO ₂ F ₅ .H ₂ O ou 2RbF.NbO ₂ F ₃ .H ₂ O	Adição de peróxido de hidrogênio em oxifluoreto de rubídio e nióbio	Cristais amarelados em formato de escamas
Sulfeto			
Dissulfeto de Nióbio	NbS ₂	Aquecimento de uma mistura de nióbio metálico e enxofre	Pó preto
		Aquecimento de hidreto de nióbio em vaor de enxofre	
Oxissulfeto			
Oxissulfeto de Nióbio	Nb _x O _y S _z (fórmula não confirmada pois varia com as condições experimentais)	Reação do vapor de dissulfeto de carbono em ou sulfeto de hidrogênio em pentóxido de nióbio, niobato de sódio ou oxitricloreto de nióbio	Pó preto bom condutor de eletricidade
Sulfatos			
Sulfato de nióbio e amônio	(NH ₄) ₂ SO ₄ .Nb ₂ (SO ₄) ₃ .6H ₂ O	Redução eletrolítica de mistura de ácido nióbico, ácido sulfúrico e hidróxido de amônio	Cristais marrom-avermelhados
Sulfato Ácido de nióbio e amônio	(NH ₄) ₂ SO ₄ .Nb ₂ (SO ₄) ₃ .H ₂ SO ₄ .6H ₂ O		Pó marrom solúvel em água e estável em ambiente seco. Quando dissolvido em água, forma solução marrom que rapidamente se oxida ficando azul, verde e por ultimo incolor.
Nitretos			
Mononitreto de Nióbio	NbN	Aquecimento de uma mistura de nióbio metálico com lampblack a temperaturas entre 1200 – 1300°C sob atmosfera de nitrogênio	Pó cinza brilhante com lustre amarelado
Pentanitreto de Trinióbio	Nb ₃ N ₅	Aquecimento de um pó fino de nióbio metálico em atmosfera seca de nitrogênio – 1000°C	Pó preto
		Reação do gás amônia em pentacloreto de nióbio dissolvido em éter	
Ferrocianeto			
Ferrocianeto de nióbio	KNb[Fe(CN) ₆] ₂	Reação de HCl, ferrocianeto de potássio e ácido nióbico	Pó marrom
	K ₂ Nb ₁₂ [Fe(CN) ₆]		
	K ₉ (NbO) ₅ . [Fe(CN) ₆] ₆ .10H ₂ O		
Carbetos			
Carbeto de Nióbio	NbC	Dissolução de grafite em nióbio metálico fundido	Material cinza-violeta, alta dureza, risca vidro, quartzo e resistente a ácidos inclusive HF.

(Continuação)

Composto	Fórmula Química	Método de Síntese	Características
Carbeto de Níobio	NbC	Aquecimento de uma mistura de sesquióxido de níobio e carbono sob uma atmosfera de hidrogênio à 1200°C	Material cinza-violeta, alta dureza, risca vidro, quartzo e resistente a ácidos inclusive HF.
Cianogênio			
Cianogênio de Níobio	Nb ₂ O ₅ .N ₂ C	Reação de cianogênio em pentóxido de níobio sob alta temperatura	Pó preto
Alcóxido			
Etóxido de Níobio	Nb(OC ₂ H ₅) ₅	Reação sob atmosfera inerte de pentacloreto de níobio e etanol	Líquido

Fonte: Adaptado de Sydney (1929); Silva e Praes (1992)