

ESTUDIO COMPARATIVO DE LA DISOLUCION DE FERROCOLUMBITAS EN DIFERENTES MEDIOS LIXIVIANTES

Mario H. Rodriguez y María del Carmen Ruiz

**Instituto de Investigaciones en Tecnología en Química (INTEQUI), UNSL-CONICET
CC 290, 5700 San Luis, mhrodri@unsl.edu.ar; mruiz@unsl.edu.ar**

RESUMEN

Un estudio comparativo de la disolución de una ferrocolumbita de la Provincia de San Luis, en diferentes medios lixiviantes, ha sido realizado utilizando un autoclave de 450 ml de capacidad. Los agentes lixiviantes utilizados fueron soluciones acuosas de ácido fluorhídrico (HF) y mezclas de ácido fluorhídrico-ácido oxálico (HF-H₂C₂O₄), ácido fluorhídrico-oxalato de sodio (HF-Na₂C₂O₄) y ácido oxálico-fluoruro de sodio (H₂C₂O₄-NaF). El rango de temperatura de trabajo investigado estuvo comprendido entre 75 y 123°C. Los demás parámetros del proceso fueron mantenidos constantes en todos los ensayos, así la velocidad de agitación fue de 330 rpm, el tiempo de reacción de 80 min y la relación sólido líquido de 1,8% p/v.

Los resultados obtenidos indican que es necesaria la presencia de los iones H⁺ y F⁻ en la solución de lixiviación para que se produzca una disolución apreciable del mineral y que el agregado del ión C₂O₄²⁻ favorece la reacción de disolución. Por otro lado, se observó que tanto el incremento en la concentración de los iones antes mencionados, como el aumento de la temperatura llevan a lograr una mayor extracción del Nb y del Ta presentes en el mineral como componentes mayoritarios.

El análisis de los residuos de la lixiviación con las mezclas HF-Na₂C₂O₄ y H₂C₂O₄-NaF, mediante difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (SEM) y microanálisis con sonda de electrones (EPMA), mostró la deposición de compuestos sólidos sobre el residuo. Este hecho es atribuido a la presencia del ión Na⁺ que conduce a la formación de complejos insolubles de Nb y Ta.

El agregado del ión C₂O₄²⁻, en determinadas condiciones de trabajo, produce un doble efecto, por un lado aumenta la recuperación de Nb y Ta y por otro disminuye la recuperación de Mn y hace nula la de Fe, debido a la precipitación sobre el mineral sin reaccionar de MnC₂O₄ y FeC₂O₄, respectivamente. La formación del oxalato de hierro fue comprobada mediante DRX, observándose en los espectros la aparición de una nueva estructura que corresponde a la ficha JPDFS de dicho compuesto.

Palabras claves: Ferrocolumbita, Disolución a presión, HF, HF-H₂C₂O₄, HF-Na₂C₂O₄ y HF-NaF.

INTRODUCCION

Niobio y tantalio tienen un amplio espectro de aplicaciones en aleaciones y superaleaciones usadas en la industria nuclear y aeroespacial; en la producción de microaleaciones usadas en la industria automotriz, naval, minera y de transporte; en aceros de alta resistencia al desgaste y a la corrosión; en la industria química en general; y en electrónica, para la construcción de capacitores y conductores. Tantalio además es usado en medicina, y niobio en óptica; Gupta (1994) y Habashi (1997).

Las metodologías más usadas en el tratamiento de los materiales que contienen niobio y tantalio pueden agruparse en dos grandes tipos, métodos secos o piro-metalúrgicos, y métodos húmedos o hidrometalúrgicos. Dentro de los primeros encontramos a la cloración, método ampliamente estudiado por diversos autores entre ellos González (1999), Gupta (1994) y Habashi (1997). En cuanto a los métodos hidrometalúrgicos, si bien su uso en la extracción de metales se remonta a épocas antiquísimas, es poco aplicado a presiones mayores a la atmosférica.

La hidrometalurgia a presión es una tecnología viable para el tratamiento de materiales conteniendo metales, ya sea con el objeto de eliminar impurezas o de extraer metales de interés. Esta metodología permite, por un lado, trabajar a altas velocidades de reacción minimizando así el tamaño del reactor requerido para una dada alimentación, y, por otro lado, la alta temperatura del proceso produce generalmente residuos más fáciles de filtrar. Además, debe considerarse que al trabajar en recipientes cerrados, se produce una menor contaminación ambiental, Habashi (1971) y Sarkar (1983).

Si bien la lixiviación a presión de materiales conteniendo Nb y Ta ha sido poco estudiada, podemos mencionar algunos autores que han investigado en el tema. Baram (1965) estudió la cinética de la disolución de una tantalita en medio HF-H₂SO₄ y determinó que la velocidad de disolución del mineral está controlada por una etapa difusional. Unos años más tarde Baram (1972) realizó estudios cinéticos sobre la lixiviación de los pentóxidos de niobio y tantalio en HF, determinando que la disolución del óxido de Ta ocurre con control físico y la disolución del óxido de Nb a través de un control químico con energías aparentes de activación de 23,85 kJ/mol y 49,79 kJ/mol, respectivamente. La lixiviación de pirocloro con HCl en un autoclave para la obtención de Nb₂O₅ de grado técnico fue investigada por Habashi and Toromanoff (1983). La disolución de columbita y tantalita en medio HF, para determinar la influencia de los iones F⁻ y H⁺, llevó a Majima y colaboradores (1988) a concluir que ambos iones son necesarios para una rápida disolución de los minerales y además que el incremento de la concentración de éstos y de la temperatura aumentan la disolución del mineral. Krasilshchik y colaboradores (1991) utilizaron la lixiviación a presión para la disolución de materiales poco solubles, entre ellos los óxidos de Nb y Ta. Welham (2001) estudió el efecto del grado de molienda sobre la disolución de concentrados de niobio y tantalio, encontrando que el tratamiento mecánico previo afectó la velocidad y la extensión de la disolución en medio HF y NaF-HCl.

El uso de ácidos carboxílicos en la lixiviación de pirocloro llevó a obtener extracciones de Nb considerables cuando se los utilizó en concentraciones elevadas. La lixiviación con ácido oxálico mostró ser la más efectiva, obteniéndose un 80% de recuperación de Nb, de acuerdo con los resultados experimentales obtenidos por Rossvskii y Urosova (1964).

En el presente trabajo se ha investigado el efecto de los iones H^+ , F^- y $C_2O_4^{2-}$ en la disolución de una ferrocolumbita y además, se está estudiando la influencia del agregado de NaF y $Na_2C_2O_4$ al medio lixivante.

DESARROLLO DEL TRABAJO

Los ensayos experimentales fueron realizados en un reactor Parr, construido en aleación Monel, de 450 ml de capacidad, provisto de agitación electromagnética, un manto calefactor y una unidad de control.

El mineral usado fue una ferrocolumbita proveniente de la mina "Las Cuevas", San Luis, Argentina, cuya composición global se muestra en la Tabla 1. La superficie específica, determinada por adsorción de Kr a 77 K en un Micromeritics Acusorb 2100 E, varió entre 1,2 y 0,103 m^2/g , para tamaños de partícula comprendidos entre -50+80 y -325 mesh, respectivamente. La composición de la ferrocolumbita, obtenida por fluorescencia de rayos X (FRX), en un equipo Philips PW 1400, es la siguiente: $(Mn_{0,46} Fe_{0,54}) (Nb_{0,65} Ta_{0,35})O_6$.

Tabla 1. Composición global del mineral

Compuesto	% p/p	Compuesto	% p/p
Nb ₂ O ₅	41,20	K ₂ O	0,143
Ta ₂ O ₅	36,80	U	0,22
TiO ₂	1,16	Zn	0,060
MnO	6,83	Sn	0,020
FeO	9,58	V	<0,020
SiO ₂	1,48	Pb	0,015
Al ₂ O ₃	1,13	Ce	0,005
CaO	0,38	La	0,003

La caracterización del mineral mediante difracción de rayos X (DRX) fue llevada a cabo en un difractor Rigaku D-Max III C, operado a 35 kV y 30 mA, usando la radiación K_{α} del Cu y filtro de Ni, $\lambda = 0,15418$ nm. El diagrama de DRX del mineral indicó la presencia de ferrocolumbita, feldespato, cuarzo y mica. La morfología del mineral, fue estudiada mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) en un microscopio LEO 1450VP equipado con espectrómetros de rayos X dispersivos en energía y longitudes de onda, EDAX Génesis 2000 y INCA Wave 700, respectivamente. Se observó que las partículas de mineral sin tratar exhiben una forma irregular y presentan caras planas.

Todos los demás reactivos utilizados fueron de calidad analítica.

Procedimiento

Una masa de 5 g del mineral se colocó en el reactor y se le añadió un volumen de 275 ml de la solución lixivante. Luego, se hizo burbujear N_2 con el objeto de eliminar el aire y disminuir así los efectos corrosivos sobre el reactor del O_2 disuelto en el medio HF caliente. La mezcla fue posteriormente calentada con agitación, usando un programa de calentamiento comprendido entre 5 y 10°C/min, según la temperatu-

ra de trabajo. El tiempo de reacción se tomó a partir del momento en que se alcanzó la temperatura fijada para cada ensayo. Luego de transcurrido este lapso, se dejó enfriar el reactor durante aproximadamente 25 min, sin agitación, filtrando después su contenido. Las cantidades de Nb, Ta, Fe y Mn remanentes en el residuo fueron determinados por FRX, utilizando la técnica desarrollada por Ruiz y colaboradores (2002). Algunos residuos fueron caracterizados mediante DRX, SEM y EPMA.

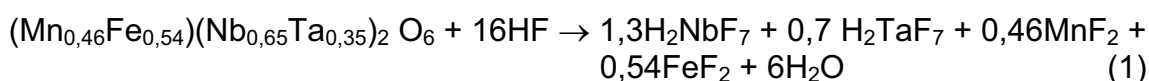
En todos los ensayos se mantuvieron constantes la relación sólido-líquido, 1,82% p/v; la velocidad de agitación, 330 rpm y el tiempo de reacción, 80 min.

Los agentes lixiviantes fueron: HF; HF-H₂C₂O₄; HF-NaF y HF-Na₂ C₂O₄.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La disolución de la ferrocolumbita con HF concentrado puede ser representada por la siguiente reacción, Gupta (1994):

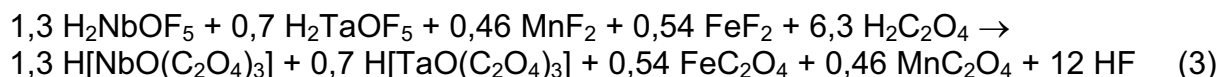
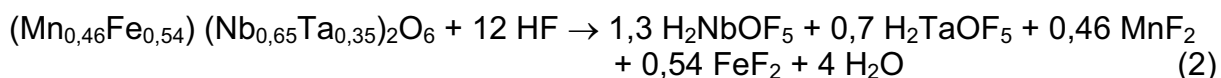
Mineral-HF (< 50% v/v).



Por otro lado, la reacción (1) está de acuerdo con lo expuesto por Gibalo (1970) quien propone que las especies que se forman cuando se disuelven los óxidos de Nb y Ta en HF concentrado son los complejos ácidos H₂[NbF₇] y H₂[TaF₇]; cuando hay deficiencia de HF pueden aparecer los complejos [NbF₆] y [TaF₆] que en solución acuosa hidrolizan a los oxifluoruros [MeOF₅]²⁻, [MeOF₄]⁻, [MeOF₆]³⁻ y [MeO₂ F₆]⁴⁻; y en medio ácido oxálico y en presencia del ión oxalato se forma H[MeO(C₂O₄)₂].

Lo propuesto por los autores antes mencionados y las condiciones operativas usadas en este trabajo permiten proponer las siguientes reacciones para la disolución de ferrocolumbita en medio HF-H₂C₂O₄:

Mineral-HF (< 9% v/v)-H₂C₂O₄ (entre 5-20% v/v).



Las reacciones anteriores muestran que el ácido oxálico no interviene en la apertura del mineral, la cual es llevada a cabo por el HF. La función del ácido oxálico es la de formar complejos, a través C₂O₄²⁻, sustituyendo parcial o totalmente al anión flúor, es decir actuar como un complejante adicional. Un comportamiento similar al explicado anteriormente ocurre cuando en el medio se añade Na₂C₂O₄.

Los resultados experimentales obtenidos en los ensayos de lixiviación han sido expresados en función de los valores de conversión porcentual (X%) de los óxidos de Nb, Ta, Fe y Mn presentes en el mineral, definida como:

$$X\% = \frac{m_i - m_f}{m_i} \times 100 \quad (4)$$

donde, m_i , es la masa inicial de cada uno de los óxidos presentes en el mineral y m_f , es la masa final de cada óxido en el residuo.

Disolución en medio HF

El rango de concentración de HF utilizado en estos ensayos está comprendido entre 5 y 20% v/v. Los resultados experimentales se muestran en la Tabla 2, para una temperatura de 123°C.

Tabla 2. Efecto de la concentración de HF, a 123°C.

Concentración de HF (% v/v)	Conversión porcentual (X%)			
	Ta ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅	MnO	FeO
5	52	52	56	48
9	70	67	69	60
15	77	85	84	77
20	84	90	90	85

Los resultados de la Tabla 2 muestran el aumento en la extracción de los óxidos de Nb, Ta, Fe y Mn con el incremento de la concentración de HF. Esto indica la importancia de la influencia de los iones H⁺ y F⁻ para que tenga lugar la disolución del mineral, coincidiendo con lo encontrado por otros autores, Majima (1988), El Hussaini y colaboradores (2002) y Rodriguez (2006). Cabe destacar, que la concentración de HF en todos los ensayos es mayor a la requerida estequiométricamente, de acuerdo a la reacción (2).

Disolución en medio HF-H₂C₂O₄

La Tabla 3 muestra los resultados experimentales obtenidos a 123°C, trabajando en un medio lixivante formado por HF al 9% v/v y diferentes concentraciones de H₂C₂O₄.

Tabla 3. Efecto de la concentración de H₂C₂O₄, a 123°C.

Medio	Conversión porcentual (X%)			
	Ta ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅	MnO	FeO
HF (9%)	70	80	78	67
HF (9%)-H ₂ C ₂ O ₄ (5%)	81	86	82	68
HF (9%)-H ₂ C ₂ O ₄ (10%)	83	87	82	64
HF (9%)-H ₂ C ₂ O ₄ (15%)	86	89	63	<1
HF (9%)-H ₂ C ₂ O ₄ (20%)	85	88	74	38

Los resultados expuestos en la Tabla 3, indican que al aumentar la concentración de ácido oxálico, también lo hace levemente la recuperación de niobio y tantalio. Resultados similares han sido informados en otros trabajos, en los cuales se observó que, al aumentar la relación Ta⁵⁺:C₂O₄²⁻, aumentan la disolución del metal y la

estabilidad del complejo formado, Navibanets (1963) y Gibalo (1970).

En la Tabla 3 también se observaron algunas anomalías en la recuperación de Fe y Mn cuando se trabaja con concentraciones de ácido oxálico comprendidas entre el 15 y el 20%, esto es debido a que ambos elementos forman compuestos insolubles con el $C_2O_4^{2-}$ proveniente de ácido oxálico, Cotton y Wilkinson (1988). En el caso particular de Fe, se observó experimentalmente la formación de un precipitado que se depositó sobre el mineral sin reaccionar, Rodríguez y colaboradores (2004). Por otro lado, se debe tener en cuenta que en las reacciones de precipitación existe una relación metal:ligando para la cual la formación del precipitado es máxima. Un aumento en la concentración del ligando, en nuestro caso ácido oxálico, puede conducir a la redisolución del precipitado, Inczédy (1976).

La Tabla 3 también indica que, cuando se trabaja con una concentración de ácido oxálico del 15% (p/v), se obtienen extracciones de niobio y tantalio altas, mientras que la recuperación de hierro es casi nula.

El hecho de que exista un valor de concentración de ácido oxálico que conduzca a una mínima extracción de hierro, es debido a que en aquellas reacciones de complejación en las cuales uno de los complejos sucesivos que se forman posee una solubilidad intrínseca baja, siempre aparece una concentración del complejante para la cual la solubilidad es mínima, Laitinen (1975).

3.3. Disolución en medio HF-NaF y HF-Na₂C₂O₄

El estudio del efecto del agregado de NaF y Na₂C₂O₄ al medio lixivante fue realizado a 75 y 123°C, para una concentración constante de HF del 5% (v/v). Los resultados experimentales se muestran en las Tablas 4 y 5.

Tabla 4. Efecto de la concentración de NaF sobre la lixiviación del mineral.

Medio	T (°C)	Conversión porcentual (X%)			
		Ta ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅	MnO	FeO
HF (5%)	75	28	27	29	25
HF (5%)-NaF (2%)		12	<1	<1	<1
HF (5%)-NaF (5%)		14	<1	12	<1
HF (5%)	123	52	52	56	48
HF (5%)-NaF (2%)		54	<1	<1	<1
HF (5%)-NaF (5%)		54	44	44	<1

Tabla 5 Efecto de la concentración de Na₂C₂O₄ sobre la lixiviación del mineral.

Medio	T (°C)	Conversión porcentual (X%)			
		Ta ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅	MnO	FeO
HF (5%)	75	28	27	29	25
HF (5%)-Na ₂ C ₂ O ₄ (2%)		30	2	8	<1
HF (5%)-Na ₂ C ₂ O ₄ (6 %)		30	<1	<1	<1
HF (5%)	123	52	52	56	48
HF (5%)-Na ₂ C ₂ O ₄ (2%)		84	72	62	39
HF (5%)-Na ₂ C ₂ O ₄ (6%)		47	34	<1	<1

Los valores de extracción de Nb, Ta, Fe y Mn observados para las diferentes condiciones de trabajo indican que tanto la temperatura como la concentración de

NaF y $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ afectan notablemente la disolución del mineral. Estos resultados observados son atribuidos a la ocurrencia de reacciones sólido-líquido de complejación en las cuales la magnitud de la disolución de los metales depende de la temperatura y de la concentración de los agentes complejantes. Además, no debe descartarse la formación de complejos mixtos entre el metal, el HF y los otros iones presentes en el medio de reacción, como ya fue señalado anteriormente.

Un análisis detallado de los resultados experimentales muestra que, en algunas condiciones de trabajo la extracción de Ta es cercana al 50% y la Nb, Fe y Mn es prácticamente nula. Con el objeto de investigar este fenómeno se realizó la caracterización de algunos residuos de la lixiviación, mediante DRX, SEM y EPMA.

La Figura 1 muestra los difractogramas del mineral sin reaccionar y de los residuos proveniente de distintos medios lixiviantes, calcinados a 900°C luego de la lixiviación.

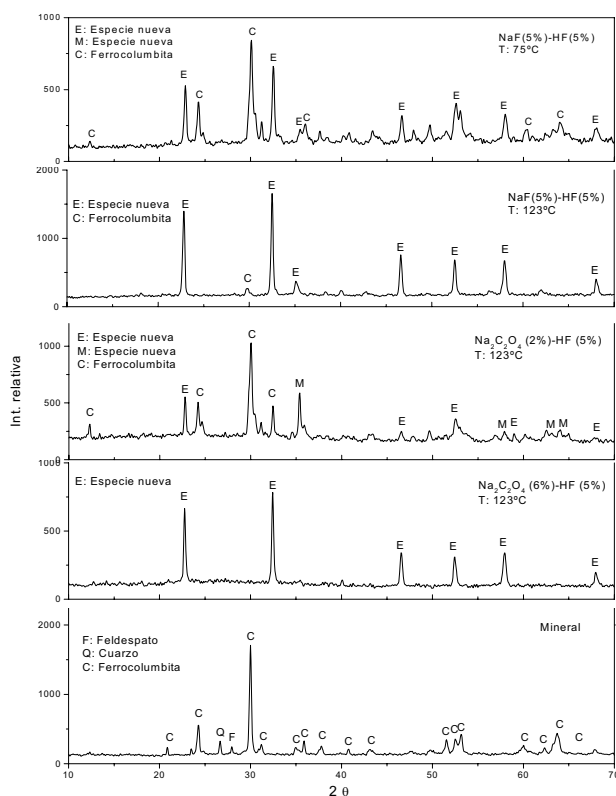


Figura 1. Difractogramas del mineral y de residuos provenientes de diferentes condiciones de lixiviación.

E: NaNbO_3 , NaTaO_3 y/o $\text{NaNb}_{0,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_3$. M: Fe_3O_4 y Mn_3O_4 .

En los difractogramas de los residuos se puede observar la formación de nuevas especies distintas a la ferrocolumbita; y también, en algunas condiciones de trabajo, la desaparición completa o casi completa de esta última. Los picos de estas nuevas estructuras corresponden a las fichas de Mn_3O_4 (JCPDS 13-162), Fe_3O_4 (JCPDS 19-629) y de un complejo mixto de Nb y Ta, $\text{NaNb}_{0,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_3$, (JCPDS 38-1249). También Nb y Ta podrían estar presentes como NaTaO_3 (JCPDS 19-1221) y

NaNbO_3 (JCPDS 25-863).

Los difractogramas de los residuos de la lixiviación del mineral en medio NaF-HF muestran la formación de una nueva fase la cual provendría de los complejos oxiflorurados que se forman durante la lixiviación y precipitan sobre el mineral sin reaccionar, y finalmente son convertidos por efecto de la temperatura a Fe_3O_4 , Mn_3O_4 , y $\text{NaNb}_{0,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_3$ ó NaNbO_3 y NaTaO_3 . En los difractogramas provenientes de la lixiviación en un medio HF- $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ocurre un proceso similar, pero aquí los productos intermedios que se forman son los complejos con el anión $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, que luego precipitan sobre el mineral sin reaccionar y posteriormente por efecto de la calcinación se transforman en estructuras similares a las obtenidas en el medio anterior.

Las Figuras 2 y 3 muestran las micrografías SEM de electrones retrodifundidos de dos residuos provenientes de la disolución del mineral en distintos medios lixiviantes, calcinados a 900°C .

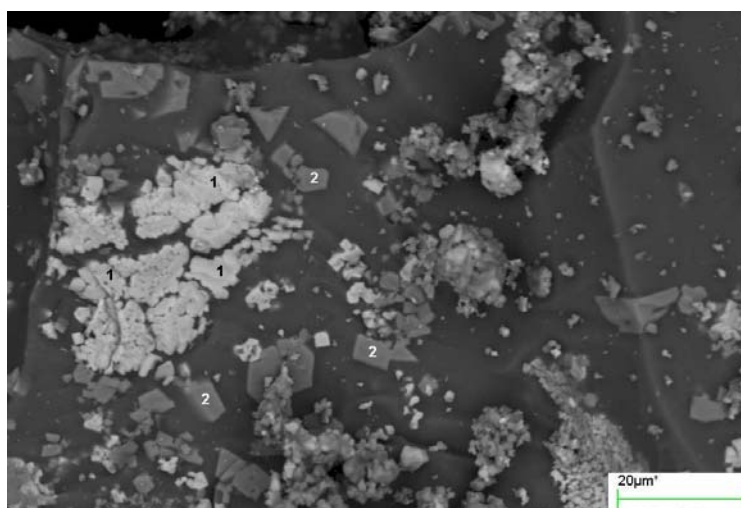


Figura 2. Residuo de la lixiviación en medio NaF (5%)-HF (5%), a 123°C .

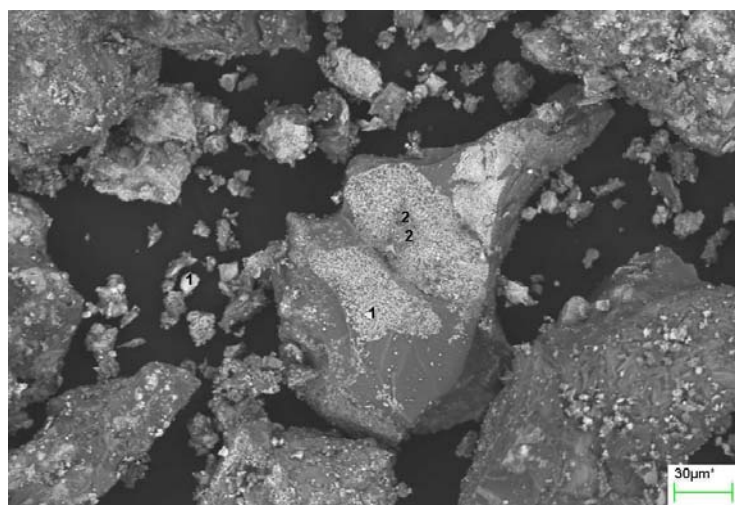


Figura 3. Residuo de la lixiviación en medio $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (6%)-HF(5%), a 123°C .

En estas Figuras se observa un notable contraste químico entre las partículas

constituyentes del residuo, debido a la diferente composición elemental que ellas presentan. El análisis por EPMA de las partículas marcadas con el número 1, indica que éstas poseen un alto contenido en Nb y Ta y trazas de Fe y Mn, ello corresponde a la aparición de $\text{NaNb}_{0,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_3$ o de una mezcla de NaNbO_3 y NaTaO_3 . Las partículas marcadas con el número 2 tienen altos contenidos de Fe y Mn y trazas de Nb y Ta, hecho que puede ser atribuido a la presencia de una mezcla de Fe_3O_4 y Mn_3O_4 .

Estas nuevas estructuras observadas son obtenidas por descomposición térmica de los oxalatos u oxifluoruros complejos precipitados durante el período de lixiviación del mineral. Estos resultados concuerdan con los encontrados mediante DRX al analizar los residuos.

CONCLUSIONES

1. La lixiviación a presión de ferrocolumbita con HF al 20% permite la extracción de Nb y Ta desde el mineral en una extensión cercana al 85%, a una temperatura de 123°C y en un tiempo de reacción de 80 minutos.
2. El agregado de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ al medio lixivante permite, regulando las condiciones de operación, obtener una disolución de Nb y Ta del 90%, disminuir la extracción de Mn e inhibir la de Fe, debido a la formación de FeC_2O_4 insoluble que se deposita sobre el residuo.
3. El agregado de NaF y $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ al medio lixivante puede conducir en determinadas condiciones de trabajo a la separación parcial de Ta, debido a la formación de compuestos insolubles de Nb, Fe y Mn, quedando el Ta en la solución.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Universidad Nacional de San Luis, al Fondo para la Investigación Científica y Tecnológica (FONCyT) y al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) por el soporte financiero brindado.

REFERENCIAS

- AGULYANSKY, A. The chemistry of tantalum and niobium fluoride compounds. Elsevier Inc., Amsterdam. 2004.
- BARAM, I.I. Cinética de la disolución de los pentóxidos de niobio y tantalio en ácido fluorhídrico (traducido al Español). Zh. Prikl. Khim., 38 (10), 2181-2188, 1965.
- BARAM, I.I. Cinética de la disolución de tantalita en una mezcla de ácidos fluorhídrico y sulfúrico (traducido al Español). Tsvet. Met., 15, 97-99, 1972.
- COTTON, F.A., WILKINSON, G. Advanced inorganic chemistry. John Wiley and Sons, New York. 1988.
- EL HUSSAINI, O.M., MAHDY, M.A. Sulfuric acid leaching of Kab Amiri-niobium-tantalum bearing minerals, Central Eastern Desert, Egypt. Hydrometallurgy, Vol. 64, 219-229, 2002.

- GIBALO, I. M.. Analytical chemistry of niobium and tantalum. Ann Arbor, London, 1970.
- GONZALEZ J.A. Estudio cinético químico de la cloración de los óxidos mixtos sintéticos y naturales de Nb y Ta. Tesis Doctoral, Fac. de Qca. Bqca. y Fcia, UNSL, 1999.
- GUPTA, C.K., SURI, A.K. Extractive metallurgy of niobium. CRC Press, Inc., Florida, 1994.
- HABASHI, F. Pressure hydrometallurgy: key to better and nopoluting processes. Engng. Min. J. 172, 96-100, 1971.
- HABASHI, F., TOROMANOFF, I. Hydrometallurgical production of technical niobium oxide from pyrochlore concentrates. J. Less Common Metals, 91, 71-82, 1983.
- HABASHI, F. Handbook of extractive metallurgy, Wiley-VCH, República Federal de Alemania, 1403-1429, 1997.
- INCZÉDY, D. Analytical applications of complex equilibria. Ellis Horwood Limited Budapest, 1976.
- KRASILSHCHIK, V.Z., ZHITELEVA, O.G., SOKOL´SKAYA, N.N., CHUPAKIN, M.S. Autoclave vapor-phase decomposition of some difficulty soluble substances. Zh. Anal. Khim., 41,4, 586-590, 1991.
- LAITINEN, H. A., HARRIS, W. E. Chemical analysis. Mac-Graw-Hill Kogakusha, Ltd., 1975.
- MAJIMA, H., AWAKURA Y., MASHIMA, M., HIRATO, T. Dissolution of columbite-tantalite in acidic fluoride media. Metall. Trans. B, 19B. 355-363, 1988.
- NAVIBANETS, B.I. State of tantalum (V) in solutions of oxalic, tartaric, and hydrofluoric acids and hydrogen peroxide. Russian J. Inorg. Chem., 8, (10), 1205-1209, 1963.
- ROSSOVSKII, S.N., UROSOVA, S.M. Leaching of niobium from ores and lean concentrates. Tr. Tsentr. Nauchn. Issled. Gornorazved Inst., 60, C.A., 63, 2664d, 1964.
- RODRIGUEZ, M. H., RIVAROLA, J. B., RUIZ, M. DEL C. The effect of carboxylic acids addition on hydrofluoric acid autoclave leaching of ferrocolumbite. Hydrometallurgy, 74; 39-46, 2004.
- RODRIGUEZ, M.H. Estudio cinético químico de la lixiviación de los óxidos de Nb y Ta en condiciones de alta presión. Tesis Doctoral, Fac. de Qca. Bqca. y Fcia, UNSL, 2006.
- RUIZ, M. DEL C., RODRIGUEZ, M., PERINO, E., OLSINA, R. Determination of Nb, Ta, Fe and Mn by X-ray fluorescence. Min. Eng., 15, 373-375, 2002.
- SARKAR, K.M. Selection of autoclaves in hydrometallurgical operations. Trans. Instn. Min. Metall. Section C, 94, 184-194, 1983.
- WELHAM, N.J. Effect of extended grinding on the dissolution of a Ta/Nb concentrate. Can. Metall. Q., 40 (2) , 143-154, 2001.
- Card N° 13-162, JCPDS Powder Diffraction File, 1993.
- Card N° 19-629, JCPDS Powder Diffraction File, 1993.
- Card N° 38-1249, JCPDS Powder Diffraction File, 1993.
- Card N° 19-1221, JCPDS Powder Diffraction File, 1993.
- Card N° 25-863, JCPDS Powder Diffraction File, 1993.