

PREPARAÇÃO DE HEPTAFLUOTANTALATO DIPOTÁSSICO A PARTIR DE HIDRÓXI  
DO DE TÂNTALO

FLÁVIO TEIXEIRA DA SILVA<sup>1</sup>  
AÍDA ESPÍNOLA<sup>2</sup>  
AQUILLES JUNQUEIRA BOURDOU DUTRA<sup>3</sup>

RESUMO

O heptafluotantalato dipotássico ( $K_2TaF_7$ ) é um produto intermediário no processamento de materiais tântalíferos, sendo o insumo básico para ambos os processos de redução mais usados atualmente: redução por sódio metálico e eletrólise em meio de haletos fundidos. Ele é normalmente obtido a partir de uma solução de ácido fluotantalico à qual se adiciona íons potássio para a precipitação dos cristais brancos de  $K_2T_2F_7$  de formato acicular.

Os outros estudaram as condições de precipitação e de recristalização bem como caracterizaram os produtos através de microscopia eletrônica de varredura, difração de raios-X, e análises termogravimétrica e termodiferencial.

ABSTRACT

Potassium tantalum fluoride ( $K_2TaF_7$ ) is an intermediary product in the processing of tantaliferous materials; it is the basic raw material for both reduction processes in use presently: reduction by metallic sodium and electrolysis in molten halides. It is normally obtained from a fluorotantallic acid solution to which potassium ions are added the precipitation of white acicular crystals of  $K_2TaF_7$ .

The authors established the conditions for precipitation and recrystallization, as well as characterized the products through scanning electron microscopy, X-ray diffraction and thermogravimetric and thermodifferential analyses.

<sup>1</sup> Engº Metalúrgico, D.Sc. - Professor Adjunto da COPPE/UFRJ

<sup>2</sup> Engº Química, Ph.D. - Professor Titular da COPPE/UFRJ

<sup>3</sup> Engº Metalúrgico, M.Sc. - Professor Assistente da COPPE/UFRJ

## 1.0 - INTRODUÇÃO

O elemento tântalo é encontrado na natureza quase que exclusivamente na forma de óxidos complexos como é o caso da tantalita, da microlita e de outros minerais tantalíferos. Os minérios de tântalo contêm normalmente cerca de 0,1% de  $Ta_2O_5$  e seu processamento, geralmente está associado à produção de estanho (1,2).

O Brasil, juntamente com a Tailândia e a Austrália estão entre os maiores produtores de concentrados tantalíferos, contribuindo com 75% da produção mundial de concentrados em 1983, excluindo-se os países de economia centralizada.

Via de regra, os minérios de tântalo são concentrados através de processos gravimétricos, com o auxílio de espirais e mesas, e eventualmente utilizando flotação na fração mais fina do minério (1). Os concentrados que são processados industrialmente têm um teor médio de 35% de  $Ta_2O_5$ .

A rota usual de extração de tântalo a partir dos concentrados tantalíferos é bastante laboriosa; um fluxograma simplificado de produção de tântalo metálico é mostrado na Figura 1. A primeira etapa no processamento químico dos materiais tantalíferos é a sua digestão, que pode requerer operações como fusão alcalina do concentrado ou lixiviação com ácido fluorídrico, eventualmente misturado com ácido sulfúrico. A etapa seguinte é a purificação do licor, normalmente realizada por extração com solventes, com metilisobutil cetona (MIBK) e precipitação dos compostos de tântalo com hidróxido de amônio ou com uma substância contendo íons potássio para a obtenção de hidróxido de tântalo e de heptafluotantalato dipotássio, respectiva-

mente. O óxido de tântalo obtido após a calcinação do hidróxido é usado para a produção de carbeto de tântalo e o heptafluotantalato dipotássio é o principal insumo nos dois processos de redução mais usados para a produção de tântalo metálico: a redução pelo sódio e a eletrólise em sais fundidos.

Pouca ênfase tem sido dada à etapa de produção do heptafluotantalato dipotássio nos processos de produção de tântalo metálico, a despeito de sua importância. Alguns artigos técnicos (3,7) tratam do superficialmente da obtenção do sal em questão são encontrados na literatura. Nestes trabalhos, é descrito de modo sucinto o procedimento usado, sem quaisquer considerações sobre o efeito das variáveis envolvidas no processo e sem comparações entre os procedimentos normalmente adotados. MILLER (8) ressalta a importância da obtenção de um sal isento de oxifluoretos, a fim de não contaminar com oxigênio o metal obtido a partir deste sal. Segundo COTTON e WILKINSON (9) os oxianions, em solução aquosa, só são estáveis em pH elevado. FAIRBROTHER (10) ressalta que um outro sal, o hexafluotantalato de potássio ( $\text{K}_2\text{TaF}_6$ ), só é obtido a partir de soluções fortemente ácidas. Assim, o heptafluotantalato dipotássio deve ser obtido numa faixa de pH controlada, a qual não deve ser muito ácida, para evitar a precipitação do  $\text{K}_2\text{TaF}_6$ , nem muito básica, para evitar a hidrólise do  $\text{K}_2\text{TaF}_7$ .

Outra questão importante, e pouco esclarecida, é a determinação do ponto de fusão do  $\text{K}_2\text{TaF}_7$ . Este assunto foi abordado por KONSTANTINOV (11) mas ainda é muito controverso. A literatura consultada (11,12) fornece temperaturas que variam de 630 a 820°C.

O objetivo deste trabalho é a caracterização dos parâmetros de precipitação e recristalização do  $K_2TaF_7$  de alta pureza, a partir de um hidróxido de tântalo comercial. Este sal foi testado na célula eletrolítica em escala de laboratório do P.E.M.M. da COPPE/UFRJ, tendo apresentado excelentes resultados durante a produção de tântalo metálico em fluoretos fundidos.

## 2.0 - MATERIAIS E MÉTODOS

O material de partida foi um hidróxido de tântalo comercial produzido pela Companhia de Estanho Minas Brasil (Tabela I), o qual foi dissolvido com ácido fluorídrico de pureza analítica (50% p/v, marca Reagen) em becher de Teflon à temperatura ambiente com agitação magnética. Usou-se um excesso de 20% de ácido fluorídrico em relação à quantidade estequiometricamente necessária para dissolver o hidróxido de tântalo, segundo a reação (1).



A solução de ácido fluotantalico obtida foi filtrada para remoção do resíduo insolúvel. A precipitação do heptafluotantalato de potássio foi efetuada com a adição de ions potássio à solução de ácido fluotantalico, segundo a reação (2).



onde X representa os anions  $OH^-$ ,  $F^-$  ou  $Cl^-$ .

Tabela 1 - Composição Média do Hidróxido de Tântalo Fornecido pela Companhia de Estanho Minas Brasil.

SUBSTÂNCIA	TEOR (% Peso)
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	86,68
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,068
Al	0,0005
W	0,005
Mn	0,0003
Si	0,005
Pb	0,002
Ca	< 0,0005
Co	0,001
Na	0,033
Ti	0,006
K	0,0002
Sn	0,005
Sb	0,009
Fe	0,009
Perda de Peso por Calcinação	13,13

Foram testados três reagentes analíticos distintos para a precipitação do heptafluotantalato dipotássico: KOH, KF e KCl (Riedel-de-Hain AG), em solução aquosa com 50% em peso de KX, utilizando-se um excesso de 10% de K<sup>+</sup> em relação à quantidade estequiométrica evidenciada pela reação (2). O precipitado obtido foi filtrado a vácuo, lavado com água bidestilada seguido de álcool etílico e secagem em dessecador à temperatura ambiente.

A recristalização foi realizada promovendo-se a redissolução do precipitado com ácido fluorídrico (1 molar) ou ácido clorídrico (1 molar) e 75°C, utilizando-se 90 ml da solução para 10 g de sal. Após o resfriamento sem agitação durante cerca de 60 minutos, resultaram cristais aciculares de  $K_2TaF_7$ . Após a recristalização o sal obtido foi filtrado à vácuo, lavado com água bidestilada e posteriormente com álcool etílico. A secagem foi realizada em dessecador sob vácuo à temperatura ambiente. A Figura 2 mostra o fluxograma utilizado na obtenção do  $K_2TaF_7$ . A morfologia dos cristais e dos resíduos obtidos através dos diversos procedimentos, foi analisada com o auxílio de microscopia eletrônica de varredura. As temperaturas de desidratação, fusão e decomposição do sal em questão e dos resíduos da recristalização foram determinadas, através de análises termogravimétricas e termica diferenciais sob a atmosfera de argônio comercial. As amostras do sal obtido foram analisadas por difração de raios-X visando à caracterização do sal produzido.

### 3.0 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 2 mostra a notação dos produtos obtidos segundo os diversos procedimentos adotados. Como visto anteriormente, as reações (1) e (2) sintetizam a química do processo de produção do  $K_2TaF_7$ . Independentemente da natureza do reagente (XX) usado na precipitação, o produto cristalino obtido é basicamente  $K_2TaF_7$ ; todavia, como mostram as Tabelas 3 e 4 e a Figura 3, o reagente utilizado na precipitação do heptafluotantalato dipotássio apresenta grande influência na recuperação, morfologia e pureza do sal obtido. Este fato está relacionado com a natureza do segundo produto da reação (2), que pode ser  $H_2O$ , HF ou HCl, dependendo, naturalmente, do reagente XX utilizado. Foi observado que a recuperação do  $K_2TaF_7$  depende for

Tabela 2 - Notação Utilizada

NOTAÇÃO	PROCEDIMENTO
A.1	Sal precipitado com KOH
A.2	Sal precipitado com KF
A.3	Sal precipitado com KCl
A.11	Sal precipitado com KOH e recristalizado em HF
A.12	Sal precipitado com KOH e recristalizado em HCl
A.21	Sal precipitado com KF e recristalizado em HF
A.22	Sal precipitado com KF e recristalizado em HCl
A.31	Sal precipitado com KCl e recristalizado em HF
A.32	Sal precipitado com KCl e recristalizado em HCl
R	Resíduo dos tratamentos A.12, A.22, A.31 e A.32

Tabela 3 - Influência do Procedimento para Obtenção do  $K_2TaF_7$  na sua Recuperação

PROCEDIMENTO	RECUPERAÇÃO DO SAL PRECIPITADO (%)	RECUPERAÇÃO DO SAL RECRISTALIZADO
A.1	85,52	-
A.2	84,62	-
A.3	76,30	-
A.11	-	52,27
A.12	-	19,27
A.21	-	59,67
A.22	-	27,77
A.31	-	21,72
A.32	-	20,53

Tabela 4 - Resultados da Difração de Raios-X

MATERIAL	SUBSTÂNCIAS IDENTIFICADAS	CARTÃO ASTM	OBSERVAÇÕES
A.1	$K_2TaF_7$	19.997	Predomina $K_2TaF_7$ , com alguns picos atenuados, inversões de intensidade e ausentes alguns picos de baixa intensidade
A.2	$K_2TaF_7$	19.997	Predomina $K_2TaF_7$ , estando ausentes alguns picos de baixa intensidade
A.3	$K_2TaF_7$	19.997 1.602	Predomina $K_2TaF_7$ , estando ausentes alguns de seus picos de baixa intensidade e presentes alguns picos característicos do $KTaF_6$
A.11	$K_2TaF_7$	19.997	Contém apenas $K_2TaF_7$ , muito bem cristalizado, apresentando todos os picos do $K_2TaF_7$
A.12	$K_2TaF_7$ $KTaF_6$	19.997 1.602	Predomina $K_2TaF_7$ , estando ausentes alguns picos de baixa intensidade e presentes alguns picos característicos do $KTaF_6$
A.21	$K_2TaF_7$	19.997	Contém basicamente $K_2TaF_7$ , muito bem cristalizado
A.22	$K_2TaF_7$ $K_4Ta_2F_{12}O$ $K_3TaF_7Cl$ $KTaF_6$	19.997 27.441 25.682 1.602	Predomina $K_2TaF_7$ , estando ausentes alguns picos de baixa intensidade e presentes alguns picos característicos do $K_4Ta_2F_{12}O$ , $K_3TaF_7Cl$ e $KTaF_6$
A.31	$K_2TaF_7$ $K_4Ta_2F_{12}O$	19.997 27.441	Predomina $K_2TaF_7$ , estando ausentes alguns picos de baixa intensidade e presentes alguns picos característicos do $K_4Ta_2F_{12}O$
A.32	$K_2TaF_7$ $K_3TaOF_6$	19.997 18.1059	Predomina $K_2TaF_7$ , estando ausentes alguns picos de baixa intensidade e presentes alguns picos característicos do $K_3TaOF_6$
R	$K_4Ta_2F_{12}O$ $K_2TaF_7$ $KTaF_6$ $K_3TaF_7Cl$ $K_3TaOF_6$	27.441 19.997 1.602 25.682 18.1059	Contém os principais picos característicos do $K_4Ta_2F_{12}O$ , $K_2TaF_7$ , e $KTaF_6$ , além de alguns do $K_3TaF_7Cl$ e $K_3TaOF_6$

tenente da acidez do meio, sendo tanto maior quanto menor a acidez; isso se deve possivelmente à maior solubilidade do  $K_2TaF_7$  em meio fortemente ácido. As microestruturas A1 e A2, na Figura 3, indicam semelhança na morfologia dos precipitados com KOH e KF, com o aparecimento de cristais aciculares mais bem formados do que na precipitação com KCl (A3, Figura 3). De outra parte, foi observada uma violenta elevação da temperatura no início da precipitação com KOH, sugerindo que o processo se inicie pela neutralização do ácido livre, com a conseqüente geração local de KF no meio. Seria, então, em princípio indiferente o tratamento com KOH ou KF, restando como elemento decisório na seleção do reagente o seu custo.

A recristalização do  $K_2TaF_7$  melhorou sensivelmente tanto a pureza quanto a morfologia dos cristais obtidos; a recristalização realizada em ácido fluorídrico produziu cristais de  $K_2TaF_7$  excepcionalmente bem cristalizado, como pode ser visto na Figura 3. A Figura 4 ilustra os mapeamentos de Ta e K em um cristal de  $K_2TaF_7$ . Como pode-se observar não foi evidenciada nenhuma segregação de quaisquer dos dois elementos no interior do cristal. A presença de cloreto, tanto na forma de KCl como na forma de HCl, durante o processamento ilustrado pela Figura 2, foi maléfica, impurificando o  $K_2TaF_7$  com oxissais, e outros compostos, como pode ser observado na Tabela 3. A Figura 3 mostra que a superfície dos cristais recristalizados na presença de  $Cl^-$  é rugosa, possivelmente devido à coalescência de outras fases na superfície destes cristais. O íon cloreto também parece prejudicar o crescimento dos cristais aciculares de  $K_2TaF_7$ .

Os produtos A.11 e A.21 evidenciaram uma alta pureza e excelente cristalização. Suas recuperações de 52,57% e 59,67% podem ser aumentadas através da reciclagem da solução usada durante a recristalização. Estas recuperações foram as mais altas, provavelmente devido à ausência de compostos insolúveis formados durante a precipitação do sal em questão e durante sua recristalização. O produto A.21 exibe uma morfologia muito semelhante à dos cristais com formato de prisma romboédrico reto.

Os produtos recristalizados apresentavam duas características marcantes nos testes termogravimétricos e térmico diferenciais, como pode ser observado na Tabela 5:

- 1 - A temperatura de desidratação do sal foi de 220°C.
- 2 - A temperatura de fusão situou-se em 700 ± 20°C. A volatilização do sal se acentuou marcadamente imediatamente após a temperatura de fusão.

Por outro lado, os resíduos das recristalizações tiveram um comportamento acentuadamente distinto, não tendo sido evidenciado um pico de fusão característico, como no caso do material recristalizado, mesmo para elevadas temperaturas (≈ 1000°C). No que concerne aos resíduos das recristalizações, foi possível caracterizar a presença de grande quantidade de oxissais, bem como  $K_2TaF_7$ ,  $KTaF_6$  e  $K_3TaF_7Cl$ ; a presença destes oxissais altera por completo a morfologia (Figuras 3 e 5) e o comportamento do sal durante o aquecimento em atmosfera inerte.

Cumpra salientar portanto, que o acoplamento análise termogravimétrica e térmica diferencial - difração de raios-X demonstrou ser uma ferramenta importante para a caracterização do sal produzido.

Tabela 5 - Resultados da Termogravimetria e Análise Térmico Diferencial.

MATERIAL	TEMPERATURA DE DESIDRATAÇÃO (°C)	TEMPERATURA DE FUSÃO (°C)
A.1	220	700
A.2	220	710
A.3	230	710
A.11	240	710
A.12	220	720
A.21	220	680
A.22	220	720
A.31	220	720
A.32	220	720
R	220	-

#### 4.0 - CONCLUSÕES

1. A sequência proposta no fluxograma da Figura 2 pode resultar numa boa síntese do heptafluotantalato dipotássico.
2. A seleção do agente precipitante pode ser decisivo na qualidade do produto final. O uso de KOH e KF levou a bons resultados, restando como elemento decisório na seleção do reagente o seu custo.

3. O íon cloreto foi detrimental tanto na precipitação quanto na recristalização, diminuindo a recuperação do sal e impurificando-o.
4. Formas cristalinas perfeitas em cristais aciculares só foram obtidas após a recristalização, especialmente em meio fluorídrico.
5. Pela termogravimetria foi verificado que a desidratação do  $K_2TaF_7$  deve ser efetuada a temperaturas superiores a  $220^\circ C$ . A temperatura de fusão do  $K_2TaF_7$  situou-se em  $700 \pm 20^\circ C$ .
6. Os difratogramas mostraram que o resíduo das recristalizações contém uma mistura de óxissais, o que justifica seu ponto de fusão indefinido.

#### BIBLIOGRAFIA

1. FUERSTENAU, E.W., "Developments in Mineral Processing", vol. 5, Elsevier, Amsterdam, 1984.
2. CAMPBELL, G.T., Tantalum: Availability and Use, In: Refractory Alloying Elements in Superalloys: Effects and Availability. Araxá, 1984 Proceedings, pp. 27-34.
3. U.S. PATENT, nº 3051547, Aug. 28, 1962.
4. ANON., T.I.C. Quaterly Bulletin, (10), June 1977.
5. Lipsett, C.H., "Metals Reference and Encyclopedia", Atlas Publishing Company, Inc., New York, 1968.
6. ZELIKMAN, A.N. et al., "Metallurgy of Rare Metals", Israel Program for Scientific Translations, Jerusalem, 1966.
7. BHATTACHARYA, H., Journal Indian Chem. Soc., 29 (11), 871-879 (1952).
8. MILLER, G.L., Meta. Industry, 92, 507-509 (1958)
9. COTTON, F.A. & WILKINSON, G., "Basic Inorganic Chemistry", John Wiley & Sons, Inc., New York, 1976.
10. FAIRBROTHER, F., "The Chemistry of Niobium and Tantalum", Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 1967.
11. KONSTANTINOV, V.I. & PING-HSIM, T., Russian Journal of Inorganic Chemistry, 8 (1), 23-25, (1963).
12. ANON., T.I.C. Quaterly Bulletin (7), Sept. 1976.

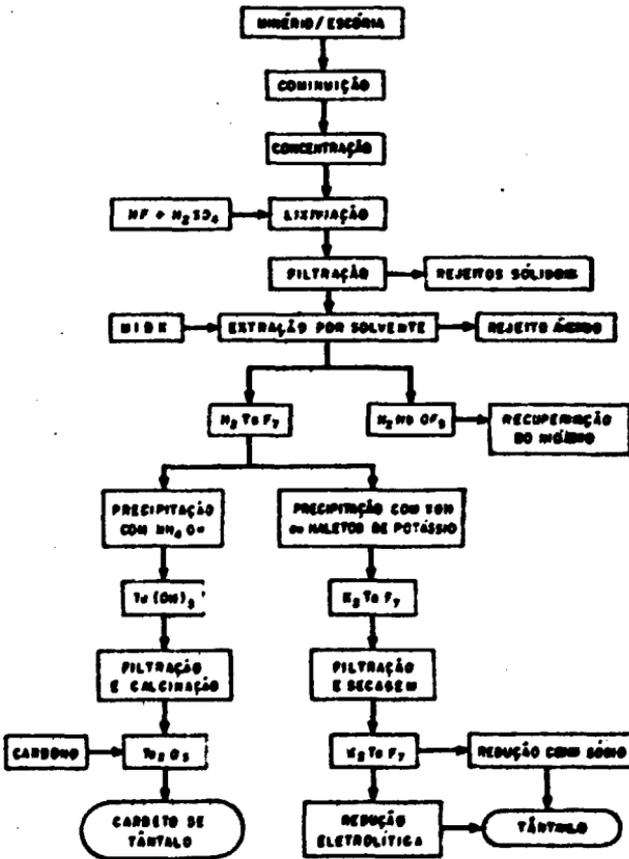


Figura 1 - Fluxograma simplificado para a produção de tântalo metálico.



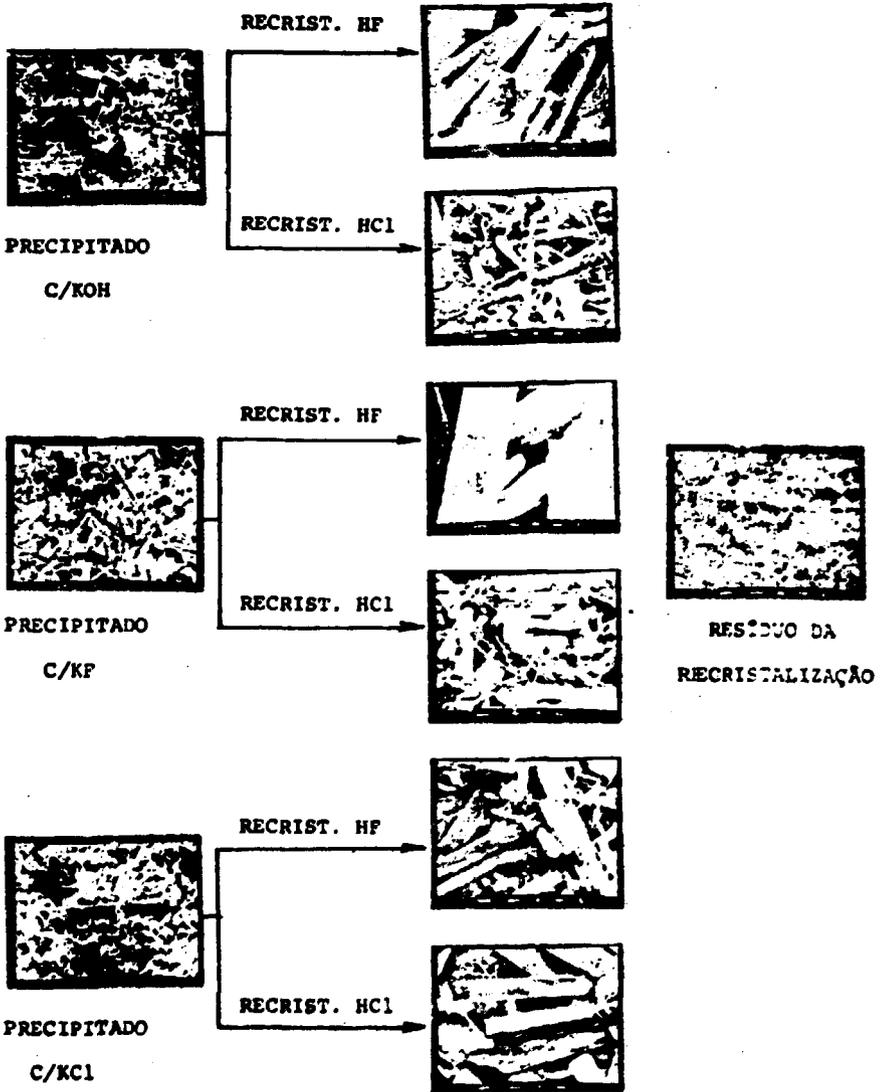
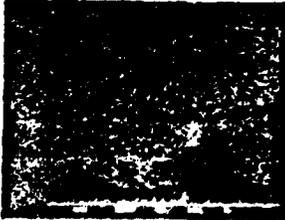


Figura 3 - Micrografias ilustrativas da influência do tipo de procedimento na morfologia do  $K_2TaF_7$ .



IMAGEM ELETRÔNICA  
 $K_2TaF_7$  RECRISTALIZADO

A-21



MAPEAMENTO Ta



MAPEAMENTO K

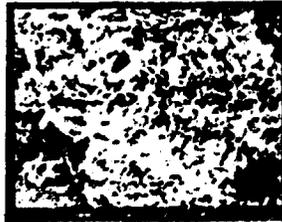
4  $\mu m$ 

IMAGEM ELETRÔNICA  
 RESÍDUO DA RECRISTALIZAÇÃO



MAPEAMENTO DO Ta



MAPEAMENTO DO K

10  $\mu m$ 

Figura 4 - Imagem eletrônica e mapeamentos de Ta e K do recristaliza  
 do e do resíduo da recristalização.