

# **XIII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Hidrometalurgia**

**Departamento de Engenharia de Minas  
da Escola Politécnica da USP**

**APEMI**

**Associação Paulista  
de Engenheiros de Minas**

**ABM**

**Associação Brasileira de Metais**

**São Paulo**

**26 a 29 de setembro de 1988**

**DOAÇÃO DA ABM  
Associação Brasileira de Metais**

13063

## ELETORRECUPERAÇÃO DE TÂNTALO EM FLUORETOS FUNDIDOS

Aída Espínola (1)  
Achilles Junqueira Bourdot Dutra (2)  
Flávio Teixeira da Silva (3)

## RESUMO

Tendo em vista a situação privilegiada do Brasil em termos de minerais tantalíferos, este trabalho tem por objetivo desenvolver uma tecnologia para a produção de tântalo metálico através de eletrólise em sais fundidos, de modo que seja agregado um maior valor econômico aos produtos de interesse para exportação, adicionalmente ao óxido de tântalo e aos concentrados de tantalita. Visando à determinação preliminar das melhores condições de temperatura, composição do eletrólito e densidade de corrente do processo, foram realizadas algumas eletrólises utilizando uma mistura eutética de fluoretos de lítio, sódio e potássio fundidos como solvente para o fluotantalato dipotássico e eventualmente para o óxido de tântalo. Eficiências de corrente de até 83% foram obtidas em condições favoráveis.

## ABSTRACT

Considering the privileged situation of Brazil as a producer of tantaliferous minerals, the authors have in view the development of a technology for production of metallic tantalum via molten salts electrolysis; this has the advantage of improving the aggregate value of exportation products, additionally to tantalum oxide and tantalum concentrates. Having in view the preliminary determination of better conditions of temperature, electrolyte composition and current density for this process, electrolysis were conducted with a solvent composed of an eutetic mixture of lithium, sodium and potassium fluoride for dipotassium fluotantalate and occasionally for tantalum oxide. Current efficiencies as high as 83% were obtained in favoured conditions.

- 
- (1) Eng<sup>o</sup> Químico, Ph.D. - COPPE/UFRJ  
(2) Eng<sup>o</sup> Metalúrgico, M.Sc. - COPPE/UFRJ  
(3) Eng<sup>o</sup> Metalúrgico, D.Sc. - COPPE/UFRJ

## 1.0 - INTRODUÇÃO

O tântalo é um metal refratário largamente empregado na indústria de componentes eletrônicos, possuindo grande importância na fabricação de capacitores eletrolíticos. Ele também é aplicado na produção de superligas refratárias e em equipamentos de processamento de produtos químicos, devido à sua quase imunidade à corrosão. Na forma de carbeto, é usado em ferramentas de corte<sup>(1)</sup>.

O Brasil é o terceiro maior produtor de concentrados tantalíferos, incluindo as escórias do processamento da cassiterita, entretanto ainda é dependente do mercado externo no que diz respeito ao tântalo metálico. O óxido de tântalo já é produzido industrialmente no Brasil<sup>(2)</sup>, o que constitui um avanço no sentido de exportar produtos com maior valor agregado.

Para a produção de tântalo metálico, existem basicamente duas rotas tecnológicas<sup>(3)</sup>: a redução do fluotantalato de potássio ( $K_2TaF_7$ ) pelo sódio e a eletrólise deste mesmo sal dissolvido num banho de haletos fundidos. A primeira delas é a mais usada na atualidade, entretanto apresenta a desvantagem de contaminar o produto metálico com o agente redutor<sup>(4)</sup>. A segunda, num âmbito nacional, tem como atrativo o fato de não usar matérias-primas importadas e de manuseio delicado, como é o caso do sódio metálico.

O tântalo, por ter um potencial de redução muito menor que o do hidrogênio, não pode ser obtido eletroliticamente em meio aquoso, por isso os solventes usados na eletrodeposição de tântalo devem ser constituídos de haletos de metais alcalinos. Os eletrólitos mais usados são as misturas eutéicas  $KF-KCl$  e  $LiF-NaF-KF$  (flinak) às quais são adicionados  $K_2TaF_7$  e  $Ta_2O_5$ . O flinak é

mais usado em banhos isentos de óxidos, no eletrorrefino e em aplicações que necessitem de depósitos coerentes, como é o caso do eletrorrecobrimento<sup>(6)</sup>.

A densidade de corrente, a temperatura e a composição do banho, como na maioria dos processos eletrolíticos, são as variáveis mais importantes na eficiência de corrente e na qualidade do depósito obtido. Apesar disto, os artigos disponíveis na literatura<sup>(5,7)</sup> tratando deste assunto, são poucos; ademais, as condições experimentais nas quais os diversos autores executaram seus testes, são tão distintas, que se torna muito difícil ou mesmo impossível a comparação dos resultados por eles obtidos.

O objetivo deste trabalho é determinar a influência da densidade de corrente, da temperatura e da adição de óxido de tântalo a um banho constituído de flinak com 7,5% em peso de  $K_2TaF_7$ , na eficiência de corrente da eletrorrecuperação de tântalo.

## 2.0 - MATERIAIS E MÉTODOS

### Materiais :

Os reagentes utilizados foram todos de pureza analítica (Riedel-de-Haen AG), exceto o  $K_2TaF_7$  que foi produzido in loco a partir de hidróxido de tântalo comercial da Cia. Industrial Fluminense, segundo procedimento descrito em trabalho anterior<sup>(8)</sup>, e o  $Ta_2O_5$  que foi obtido a partir da calcinação deste hidróxido a 800°C durante três horas.

O anodo empregado foi um bastão de carbono de 10 mm de diâmetro e o catodo um bastão de aço inoxidável AISI 304 de 6 mm de diâmetro, fornecendo 14 cm<sup>2</sup> e 6 cm<sup>2</sup> de área anódica e catódica,

respectivamente.

Procedimento Experimental:

O eletrólito foi seco sob vácuo de  $10^{-2}$  torr a  $400^{\circ}\text{C}$  durante várias horas no mesmo cadinho de níquel onde foram realizadas as eletrólises, para então ser fundido sob atmosfera de argônio. Os catodos foram polidos com lixa 600 e em seguida desengordurados com tetracloreto de carbono, solução de NaOH (5%) a  $80^{\circ}\text{C}$  durante dez minutos e em seguida decapados com HCl (5%) durante um minuto. Os anodos foram polidos com lixa 600 e feltro, para remover as partículas mal agregadas e em seguida desengordurados com acetona.

Todos os experimentos foram realizados sob fluxo de argônio, numa câmara de aço inoxidável AISI 310 com 100 mm de diâmetro interno e 600 mm de altura, hermeticamente fechada, posicionada no interior de um forno elétrico de 4,6 kW de potência, como mostra a Figura 1. O eletrólito - cerca de 500 g - ficava contido num cadinho de níquel, com 150 mm de altura e 90 mm de diâmetro externo, no interior da câmara.

As eletrólises foram realizadas com o auxílio de uma fonte de corrente contínua estabilizada marca Tectrol modelo TCA 50-40 A; a corrente e a tensão da célula, medidas com o auxílio de um amperímetro e um voltímetro, ambos da marca Hartman & Braun. A temperatura do eletrólito foi medida com o auxílio de um termômetro digital marca Arotec, modelo TPD 1200 (sensor tipo K), inserido no interior de um poço de aço inoxidável níquelado, imerso no banho.

Antes de iniciar os experimentos propriamente ditos,

foram realizadas pré-eletrólises, com o objetivo de purificar o eletrólito, eliminando as impurezas mais nobres que o tântalo; essa pré-eletrólise foi realizada a  $650^{\circ}\text{C}$ , com uma densidade de corrente catódica de  $0,2 \text{ A/cm}^2$  num banho constituído de flinak (92,5%) e  $\text{K}_2\text{TaF}_7$  (7,5%) durante duas horas. Após a pré-eletrólise, os eletrodos foram suspensos e o forno desligado até que o eletrólito se solidificasse, para em seguida substituírem-se os eletrodos e ajusta-se a composição do banho com a adição de 7 gramas de  $\text{K}_2\text{TaF}_7$ , além de 4 gramas de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  no caso dos testes de números 2,4,6 e 8. A duração dos testes foi de 90 minutos. As temperaturas usadas foram  $600^{\circ}\text{C}$  e  $700^{\circ}\text{C}$  e as densidades de corrente catódica  $0,1 \text{ A/cm}^2$  e  $0,3 \text{ A/cm}^2$ . Foram realizadas 8 eletrólises, sem contar com os experimentos preliminares que demonstraram a necessidade de uma purificação prévia do banho.

Após as eletrólises e suspensão dos eletrodos, o forno foi desligado, com o depósito, no interior da câmara, mantido sob atmosfera de argônio, até que a temperatura caísse para cerca de  $200^{\circ}\text{C}$ . O depósito arrancado mecanicamente do catodo foi então lavado com água quente e água régia para dissolver o sal aderido ao tântalo e as impurezas que por acaso tivessem se co-depositado. Após a execução deste procedimento, o pó de tântalo obtido foi lavado com água, para remoção de vestígios de ácido, e em seguida secado em estufa e pesado.

### 3.0 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 2 mostra o aspecto típico de um catodo de aço inoxidável após a eletrólise. Nele podem ser observadas as dendritas de tântalo e o eletrólito solidificado que fica retido en

tre elas, principalmente na parte inferior do catodo. As Figuras 3 e 4, obtidas com o auxílio de microscópio eletrônico de varredura (MEV), mostram aspectos típicos dos pós obtidos após a pré-eletrólise e após a eletrólise propriamente dita, respectivamente. O pó da Figura 3 (aumento: 14X) é constituído basicamente de grãos quebradiços de cor cinza claro. O pó da Figura 4 (aumento: 44X) possui aspecto bastante diferente do produto da pré-eletrólise, apresentando grãos de tamanho bem menor, mais consistentes e de cor cinza escuro.

As Figuras 5 e 6 mostram os espectros dos pós relativos às Figuras 3 e 4 respectivamente, obtidos com sistema de microanálise por dispersão de energia acoplado ao MEV.

O espectro da Figura 5 (pré-eletrólise) acusou a presença de potássio, ferro e níquel, além do tântalo. O potássio, originário do eletrólito, é um indício da presença de compostos de tântalo e potássio, pouco solúveis mesmo no meio ácido usado na lavagem do produto catódico. O ferro e o níquel devem ser produtos de corrosão dos materiais de construção da câmara, cadinho, eletrodo, etc, que durante a secagem do eletrólito podem cair na célula, e sendo mais nobres que o tântalo são co-depositados durante a pré-eletrólise.

O espectro da Figura 6 (eletrólise) acusou apenas a presença de tântalo com traços de hólmio. O hólmio é uma impureza originária do hidróxido de tântalo, que parece acompanhar o tântalo, pois não é eliminada na síntese do  $K_2TaF_7$  e se deposita juntamente com o tântalo no catodo.

A Tabela I mostra as condições e os resultados dos testes executados.

Tabela I - Influência da temperatura, densidade de corrente catódica e adição de  $Ta_2O_5$  ao eletrólito na eficiência de corrente ( $\epsilon$ )

Experimento	1	2	3	4	5	6	7	8
T(°C)	700	700	600	600	700	700	600	600
$i_c$ (A/cm <sup>2</sup> )	0,3	0,3	0,3	0,3	0,1	0,1	0,1	0,1
Adição de $Ta_2O_5$ (g)	-	4	-	4	-	4	-	4
$\epsilon$ (%)	41,7	24,6	*	1,8	83,7	77,5	51,1	49,4

\* Teste interrompido devido ao aparecimento de efeito anódico.

As condições experimentais foram escolhidas à luz de dados existentes na literatura<sup>(5-7,9,10)</sup>. Ao invés da mistura eutética KF-KCl (ponto de fusão: 605°C), solvente normalmente usado na eletrorrecuperação de tântalo, optou-se pelo flinak (ponto de fusão: 454°C), normalmente usado no eletrorrefino e no eletrorrecobrimento com anodos solúveis, o que possibilita uma diminuição considerável na temperatura do processo. Assim, foram testadas duas temperaturas: uma delas, cerca de 100°C acima da temperatura de fusão do eletrólito (600°C) como recomenda a literatura<sup>(10)</sup> e outra um pouco mais elevada (700°C) mas ainda assim inferior à usada em banhos contendo cloretos. A faixa de densidade de corrente testada situa-se entre a usada no eletrorrefino e a eletrorrecuperação. Em alguns testes foram feitas pequenas adições de óxido de tântalo para despolarizar o anodo e evitar o efeito anódico<sup>(11)</sup>.

Tendo em vista a dissimilaridade das condições experimentais dos trabalhos encontrados na literatura<sup>(5,7,9)</sup>, torna-se difícil comparar os resultados aqui obtidos com os da literatura. As-



sim, a influência das variáveis estudadas neste trabalho na eficiência de corrente será analisada à luz da teoria da eletrocristalização<sup>(12)</sup> e do fato, já aceito<sup>(5-7)</sup>, de que existe redissolução do metal depositado no catodo.

Pela Tabela I observa-se, portanto, que as maiores eficiências são obtidas para densidades de corrente mais baixas, porque estas favorecem a formação de um depósito mais compacto, com menos dendritas e por conseguinte menos sujeito à redissolução química. Raciocínio semelhante pode ser feito para analisar a influência do óxido de tântalo, que favorece a formação de depósitos dendríticos, apesar de dificultar o aparecimento do efeito anódico. A temperatura inferior ( $600^{\circ}\text{C}$ ) parece não ser suficiente para dissolver todo o soluto adicionado ao banho, já que foi observada, no eletrólito solidificado, a presença de um pó branco de aspecto não cristalino, provavelmente  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ . A escassez de tântalo dissolvido no eletrólito torna o processo catódico mais suscetível à polarização por concentração, que favorece o crescimento de depósitos dendríticos, mais sujeitos à redissolução química, ocasionando um decréscimo na eficiência de corrente.

#### 4.0 - CONCLUSÕES

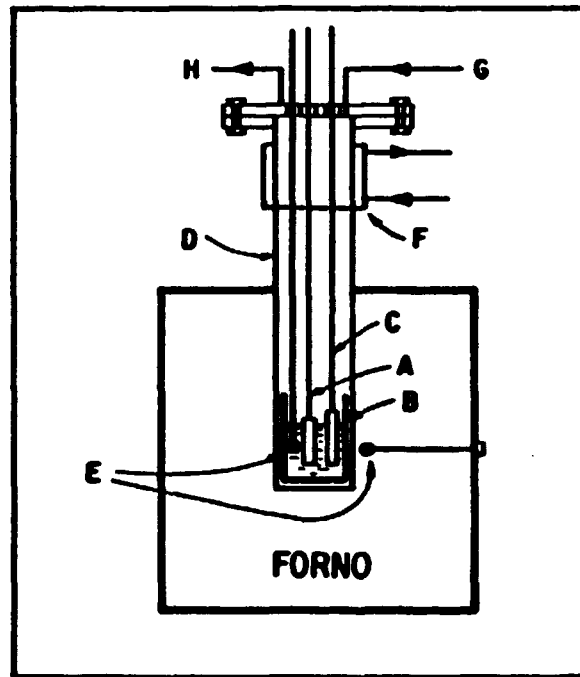
1. O banho de flinak é adequado à eletrorrecuperação de tântalo com eficiência elevada e alta pureza, com a vantagem de permitir a utilização de temperaturas menores do que as usuais.
2. As eficiências de corrente obtidas são comparáveis favoravelmente com registros da literatura, tendo sido atingido o valor de 83%, nas seguintes condições: temperatura de  $700^{\circ}\text{C}$ , densidade de corrente de  $0,1 \text{ A/cm}^2$  e banho isento de óxido de tântalo.

## AGRADECIMENTOS

Ao CNPq e ao PADCT/FINEP pelo suporte financeiro e ao bolsista de Iniciação Científica Joselito Cabral Vazquez pela participação na execução experimental.

## BIBLIOGRAFIA

- 1 - CUNNINGHAM, L.D. - Tantalum. In: Mineral facts and problems. Washington, U.S. Bureau of Mines, 1985. 12p.
- 2 - PEGURIER, F.J.H. - "Tântalo - Perspectivas brasileiras", *Meta-lurgia - ABM*, 37 (357), 479-481, 1987.
- 3 - GUPTA, C.K. - "Extractive Metallurgy of Niobium, Tantalum and Vanadium", *International Metals Reviews*, 29 (6), 405-444, 1984.
- 4 - JAMRACK, W.D - Rare Metal Extraction by Chemical Engineering Techniques, Vol. 2, Pergamon Press, Oxford, 1963.
- 5 - KONSTANTINOV, V.I. & KARPENKO, O.A. - "Electrolytic Production of Tantalum from Oxyfluoride-Chloride Electrolytes", *The Soviet Journal of Non-Ferrous Metals*, 19(7), 65-68, 1978.
- 6 - SENDEROFF, S. - "Electrodeposition of Refractory Metals", *Metallurgical Reviews*, 11, 97-112, 1966.
- 7 - DECROLY, C. et al. - "Comparative Study of the Electro - crystallization of Tantalum and Niobium from Molten Fluoride Mixtures", *Journal of the Electrochemical Society*, 115 (9), 905-912, 1968.
- 8 - SILVA, F.T. et al. - "Preparação da heptafluotantalato dipotássico a partir de hidróxido de tântalo", *Anais do II Encontro do Hemisfério Sul sobre Tecnologia Mineral*, V. 2, p. 235 - 250, Rio de Janeiro, 1987.
- 9 - SERTN, K.H. & GADOMSKI, S.T. - "Electrodeposition of Tantalum Carbide Coatings from Molten Salts", *Journal of the Electrochemical Society*, 130 (2), 300-305, 1983.
- 10 - British Patent, nº 791.151, Feb. 26, 1958.
- 11 - ESPINOLA, A. & DUTRA, A.J.B. - "Influência da concentração de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> na eletrorrecuperação de tântalo em fluoretos fundidos", *Anais do VI Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica*, p. 517-524, São Paulo, 1988.
- 12 - BOCKRIS, J. O'M & RAZUMNEY, G.A. - Fundamental Aspects of Electrocrystalization, Plenum Press, New York, 1967.



**Figura 1 - Aparelhagem utilizada na eletrorecuperação**

(A) Anodo; (B) Cadinho de níquel; (C) Catodo; (D) Câmara de aço inox; (E) Termopares; (F) Anel de refrigeração; (G) Entrada de argônio; (H) Saída dos gases.



**Figura 2 - Aspecto típico de um catodo de aço inoxidável após a eletrólise**



**Figura 3 - Produto típico da pré-eletrólise (14X)**



**Figura 4 - Produto típico da eletrólise (44X)**

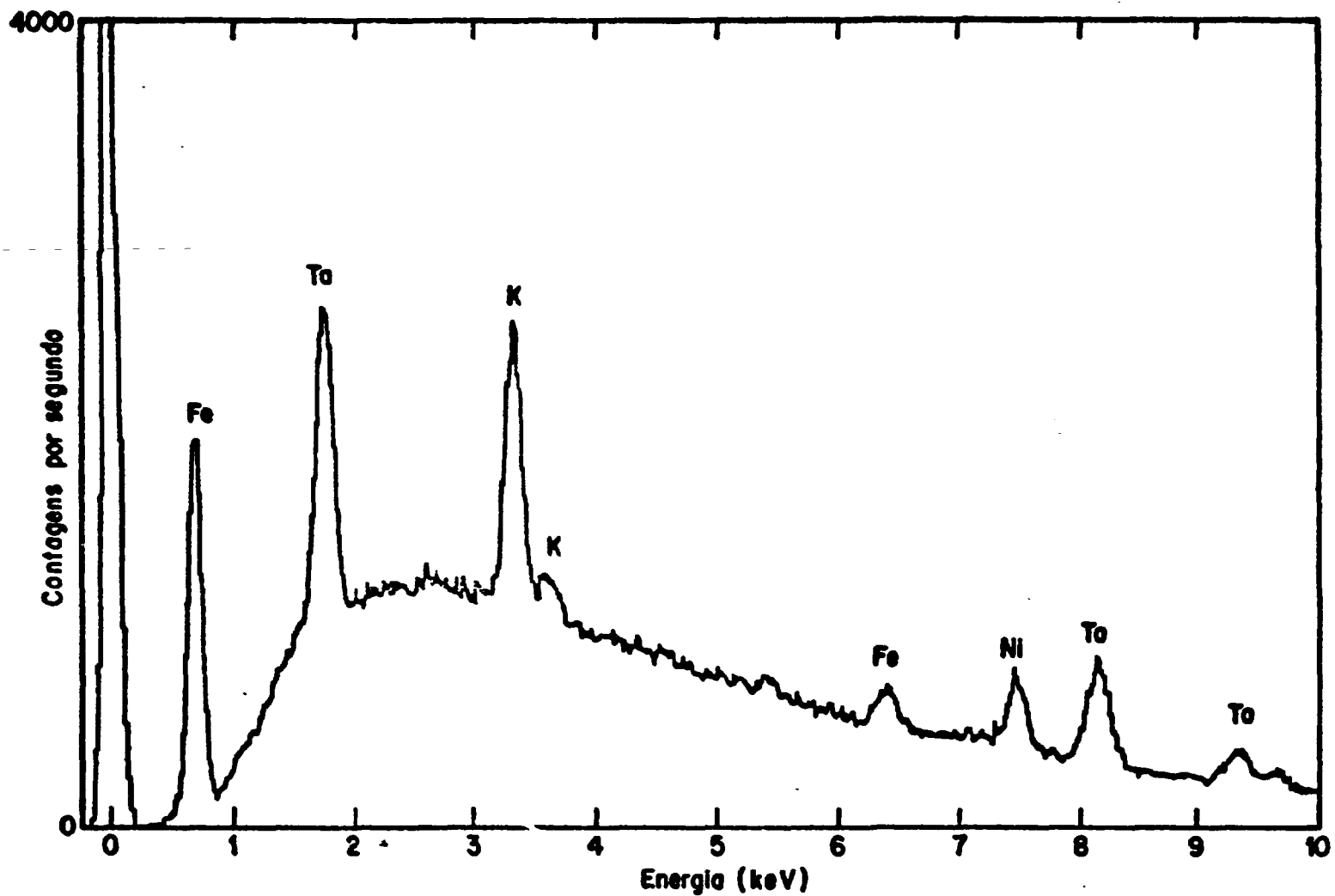


Figura 5 - Espectro típico do pó metálico, produzido na pré-eletrólise, obtido com sistema de microanálise por dispersão de energia.

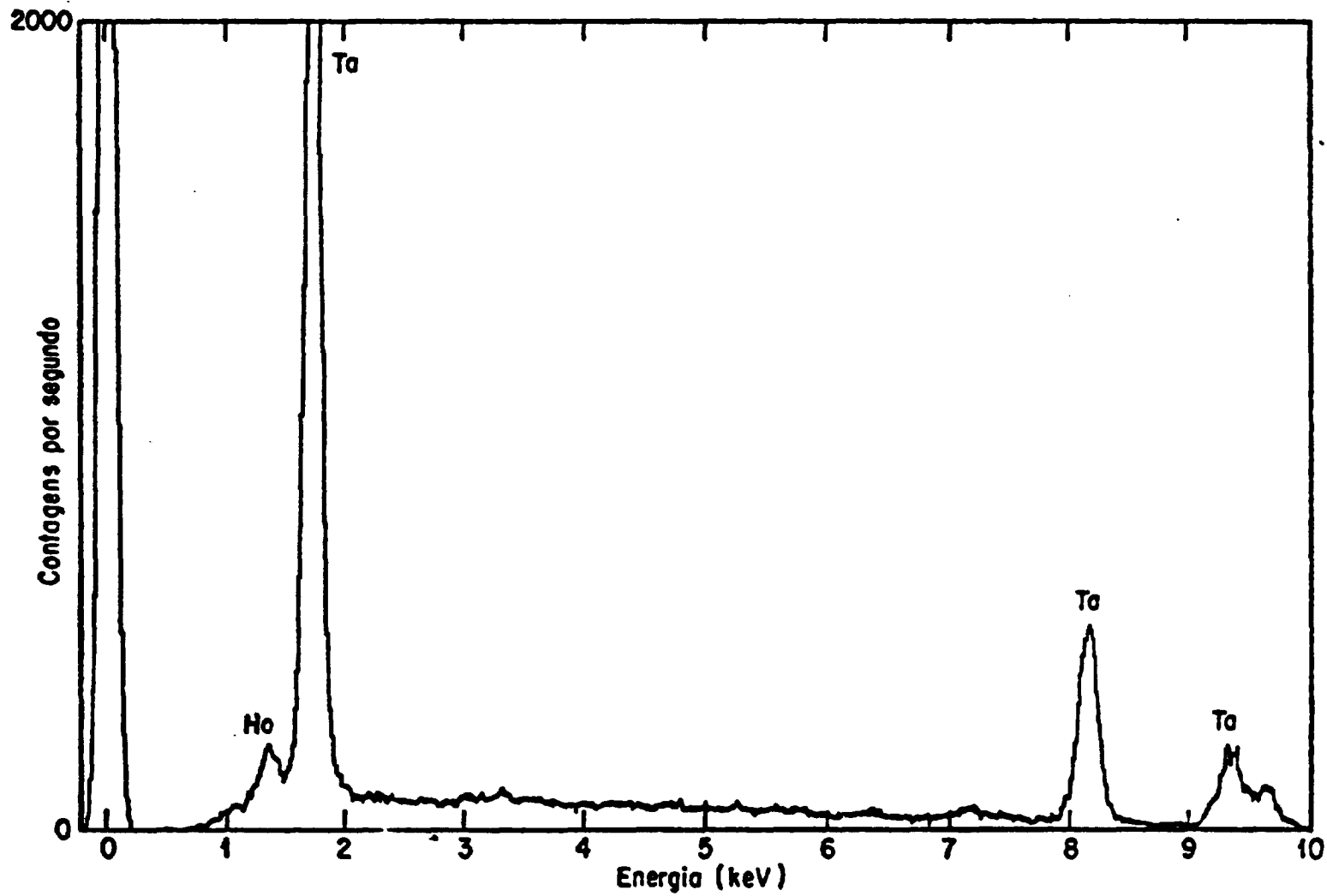


Figura 6 - Espectro típico do pó metálico, produzido na eletrólise, obtido com sistema de microanálise por dispersão de energia.