

OBTENÇÃO DE TÂNTALO METÁLICO A PARTIR DA REDUÇÃO MAGNÉSIOTÉRMICA A PLASMA DO Ta₂O₅*

Altair Vieira de Souza¹
Adonias Ribeiro Franco Junior²
Ramiro Conceição Nascimento³

Resumo

O tântalo é um dos metais mais versáteis na engenharia, podendo ser utilizado desde tecnologias espaciais até a biomedicina. Isso incentiva o estudo de novas tecnologias de obtenção do metal a partir do óxido de tântalo (Ta₂O₅). Neste trabalho é apresentada uma nova rota de obtenção de tântalo metálico a partir da reação magnesiotérmica do óxido de tântalo, usando como ignição o plasma de hidrogênio. Propõe-se um método alternativo ao processo Hunter, que apesar de ser o mais utilizado, é lento, pouco eficaz na produção de grandes quantidades e gera rejeitos degradantes ao meio ambiente. Foram misturados pós de magnésio (Mg) e Ta₂O₅ em recipiente projetado para permitir o efeito de catodo oco, e então aquecidos a plasma até a temperatura de ignição. Os experimentos foram realizados variando a pressão de trabalho buscando a redução completa do Ta₂O₅. Os produtos resultantes desses processos foram analisados por equipamentos de difração de raios X. Os resultados mostram que é possível a obtenção de tântalo metálico (Ta) a partir da redução metalotérmica do óxido de tântalo (Ta₂O₅) usando como agente redutor o magnésio e o plasma de hidrogênio como agente de ignição. A redução completa do Ta₂O₅ é obtida com o uso de pressões de 4,5 e 5,0 Torr.

Palavras-chave: Óxido de Tântalo; Ignição a plasma; redução magnesiotérmica.

OBTAINING THE METAL TANTALUM FROM THE MAGNESIOTHERMIC REDUCTION OF THE Ta₂O₅ PLASMA

Abstract

Tantalum is one of the most versatile metals in engineering, and can be used in applications such as space technology and biomedicine. This encourages the study of new technologies for obtaining the metal from tantalum oxide (Ta₂O₅). In this work a new route of obtaining metallic tantalum from the magnesiothermic reaction of the tantalum oxide is presented, using hydrogen plasma for ignition. It is proposed an alternative method to the Hunter process, which despite being the most used, is slow, inefficient for large scale production and generates waste extremely harmful to the environment. Magnesium (Mg) and Ta₂O₅ powders were mixed in a crucible that acts as hollow cathode, and then plasma heated to the ignition temperature. The experiments were carried out by varying the working pressure for the reduction of Ta₂O₅. The reduction products were analyzed by X-ray diffraction. The results show that it is possible to obtain metallic tantalum (Ta) from the metalothermic reduction of tantalum oxide (Ta₂O₅) using plasma of hydrogen as the ignition agent and magnesium as the reducing agent. The complete reduction of Ta₂O₅ is obtained with the use of pressures of 4,5 and 5,0 Torr.

Keywords: Tantalum Oxide; Plasma Ignition; Magnesiothermic reduction.

¹ Mestrando em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Instituto Federal do Espírito Santo. Vitória, Espírito Santo, Brasil.

² Doutor em Engenharia Metalúrgica, Professor, Instituto Federal do Espírito Santo. Vitória, Espírito Santo, Brasil.

³ Doutor em Engenharia Metalúrgica, Professor, Instituto Federal do Espírito Santo. Vitória, Espírito Santo, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

O tântalo é um dos metais mais utilizados em aplicações avançadas devido a suas excelentes propriedades. Uma de suas principais aplicações é na construção de componentes eletrônicos, principalmente em capacitores. O uso do metal vem contribuindo com a miniaturização de circuitos eletrônicos, dada a sua capacitância ser uma das mais elevadas entre os metais (2,6,7,9).

Por conferir alta resistência ao desgaste e mecânica, o tântalo é utilizado como elemento de liga em peças de motores a jato, reatores nucleares e ferramentas de usinagem. Ele também é utilizado como biomaterial em implantes cirúrgicos, uma vez que o mesmo não reage com os fluidos corporais, minimizando o risco de rejeição (7).

O minério a partir do qual se extrai o tântalo é conhecido como tantalita, a qual corresponde apenas a 1,7ppm da crosta terrestre. O Brasil possui as reservas mundiais com maiores concentrações de tantalita, representando cerca de 40,7%. A maior jazida de tantalita está localizada no município de Presidente Figueiredo/AM. Para países que possuem reservas de tântalo, como o Brasil, e que pretendem tornar-se autossuficientes na sua produção, as pesquisas em produtividade se tornam necessárias (3).

O principal método de obtenção do tântalo, conhecido por processo Hunter, é um processo sodiotérmico, sendo pouco eficaz em termos produtivos. Além disso, são utilizados grandes volumes de água para a retirada de cloretos e fluoretos, oriundos das etapas de refino (2,6,9).

Britto [1] realizou experimentos de redução do óxido de tântalo usando o alumínio como agente redutor, usando o plasma de hidrogênio como agente de ignição. Nesses experimentos foi realizada previamente a moagem do pó de alumínio buscando melhores resultados de redução. Usando uma temperatura de trabalho de 800°C e uma pressão de 400 Pa (3 torr), Brito verificou que a redução aluminotérmica do Ta_2O_5 se torna mais eficaz com a moagem de alta energia com o tempo de 6h e 10h, e também com a adição de agente redutor de 5% acima do cálculo estequiométrico. Nessas condições é produzida uma grande quantidade de tântalo metálico, e uma pequena quantidade de Ta_2O_5 .

Toffoli [8] buscou a redução do dióxido de titânio (TiO_2) usando o Mg como agente redutor, sendo a ignição da reação realizada pelo plasma de hidrogênio. Ele realizou os seus experimentos em temperatura de 350, 450 e 770°C a uma pressão de 5,8 Torr. Os resultados mostraram que é possível a realização do processo em temperaturas superiores a 750°C. Os produtos de redução apresentaram Mg_2O_4Ti , MgO e TiO. Em temperaturas inferiores não houve reações.

Visando a obtenção de um método de produção mais eficiente e menos agressivo ao meio ambiente, neste trabalho foram realizados experimentos de redução metalotérmica do óxido de tântalo (Ta_2O_5) usando como agente redutor o magnésio, e o plasma de hidrogênio como agente de ignição. Tendo como referência o diagrama de Ellingham, o magnésio tende a ser mais reativo que o alumínio, assim é de se esperar uma maior eficiência na produção de tântalo metálico.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Como agente redutor foi utilizado pós de magnésio metálico de pureza de cerca de 98,5%, com uma granulometria fornecida pelo fabricante de 0,06 a 0,3mm,

que foi obtido junto a empresa Merck KGaA. O óxido utilizado foi o de tântalo (Ta_2O_5), com uma granulometria de $5\mu m$, que foi adquirido junto a empresa Sigma Aldrich de pureza de 99,99%. O H_2 utilizado na produção do plasma possui uma pureza de 99,99%.

A equação 1 apresenta a reação de redução do Ta_2O_5 pelo Mg:



A quantidade de massa de cada reagente utilizado foi calculada a partir da porção estequiométrica entre o Mg e o Ta_2O_5 , totalizando 1000 mg, conforme apresenta a tabela 1.

Tabela 1. Porção de cada amostra, em mg

Material	Amostra de 1000mg
Magnésio(Mg)	237,38
Óxido de Titânio (Ta_2O_5)	784,2

Os reagentes foram misturados e inseridos em um porta-amostras cilíndrico feito de aço inoxidável, e inseridos em um reator a plasma pulsado modelo Thor Np da marca SDS. No interior do reator foi utilizado 100% de hidrogênio a uma vazão de $100\text{cm}^3/\text{min}$. Foram realizadas reações com variação da pressão em 1,7 Torr, 2,7 Torr; 3,5 Torr 4,0 Torr, 4,5 Torr e 5 Torr.

Para a caracterização dos produtos de redução, foi utilizado a difração de raio X, usando tubo de Cu, tempo de contagem de 0,3s com 2θ variando de 10 a 100° , passo de $0,02^\circ$ em 2θ e velocidade de rotação de 5rpm.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3. 1 Influência da pressão de trabalho na redução magnesiotérmica do Ta_2O_5

A figura 1 apresenta os resultados de difração de raios X para os experimentos de redução magnesiotérmica do óxido de tântalo em função da variação da pressão de trabalho. Nessa figura, além dos difratogramas dos pós reduzidos, é apresentado o difratograma do pó misturado, antes dos experimentos. Verifica-se que na pressão de 1,7 Torr não houve reação.

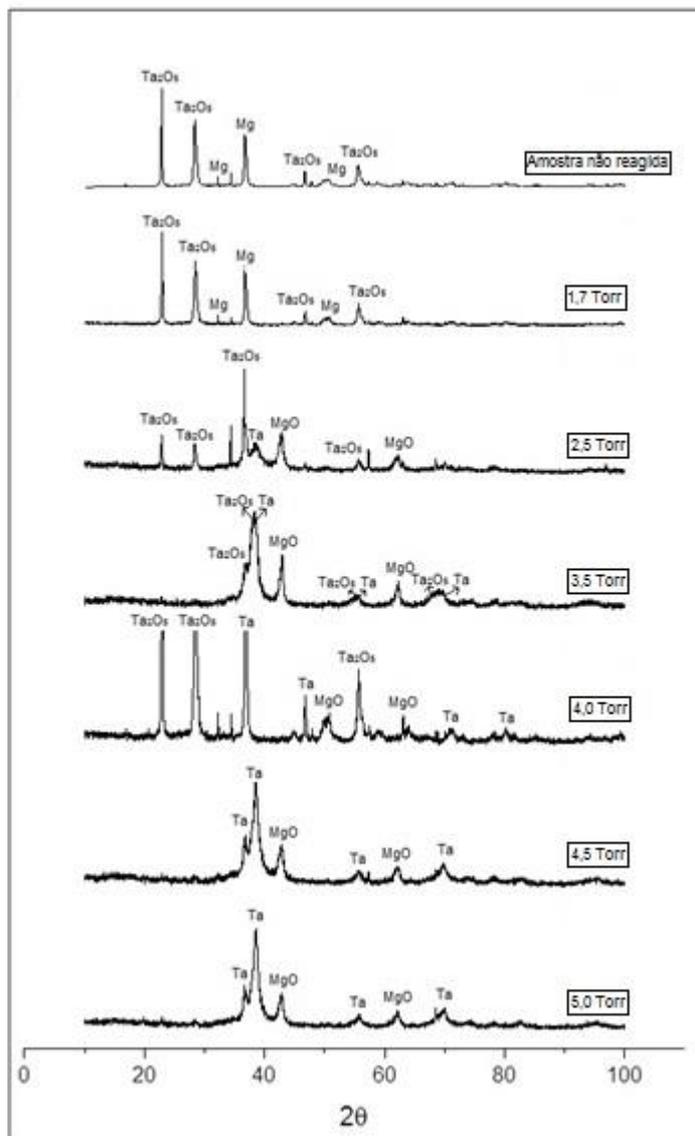


Figura 1. Difratogramas de raios-x dos pós de óxido de tântalo após experimentos de redução realizados em diferentes pressões.

A tabela 2 indica as temperaturas da superfície do catodo em que a reação de redução foi iniciada, bem como a ocorrência ou não de redução parcial.

Tabela 2. Temperatura da superfície do catodo verificada no momento em que se iniciou a reação e estado final do experimento

Amostra	Temperatura °C	Estado
1,7	440	Não reagiu
2,5	500	Reagiu
3,5	512	Reagiu
4,0	520	Reagiu
4,5	515	Reagiu
5,0	514	Reagiu

Observou-se que ao chegar na temperatura de 440°C o plasma não se manteve. Assim, na amostra reduzida na pressão de 1,7 Torr verificou-se presença apenas de Ta₂O₅ e Mg, da mesma forma que na amostra antes dos experimentos de redução, o que indica que não ocorreu redução quando se usa pressão de 1,7 Torr. Na temperatura de 440°C o plasma não se manteve estável, extinguindo-se.

Nas amostras submetidas a 2,5 e 3,5 Torr de pressão verifica-se a presença de picos relativos ao Ta₂O₅ e ao MgO, além de poucos picos relativos ao Ta metálico. A presença não detectada de Mg metálico indica que o todo o agente redutor foi consumido e que o uso dessa pressão não foi suficiente para reduzir todo o óxido, havendo uma redução parcial. Vale lembrar que a partir da pressão de 2,5 Torr todas as outras amostras não apresentam Mg metálico.

No difratograma referente à amostra submetida a 4,0 Torr de pressão verifica-se a presença de picos de Ta de alta intensidade. No entanto, também se observam picos relativos ao Ta₂O₅. Portanto, na pressão de 4,0 Torr novamente ocorreu uma redução parcial do óxido, mas obtendo-se maiores quantidades de Ta metálico em relação as pressões de 2,5 e 3,5 Torr.

Diferentemente das amostras reduzidas em pressões de 2,5 a 4,0 Torr onde não se obteve redução completa, as amostras submetidas a 4,5 e 5,0 Torr sofreram redução completa. No difratograma foram detectados apenas picos de Ta metálico e MgO, o que indica que os experimentos realizados sob essas condições de pressão (4,5 e 5,0 Torr) são suficientes para promover a redução de todo o Ta₂O₅. Experimentos com o uso de pressões iguais ou acima de 6,0 Torr não foram possíveis, uma vez que o plasma se mostrou instável.

O efeito da pressão pode ser explicado pelo trabalho de Grün e Günther [4] onde eles apresentam que em baixas pressões, como por exemplo, abaixo de 2 Torr a bainha catódica formada é muito espessa; assim o plasma formado não aquece o catodo suficientemente para que haja reação. Já em altas pressões, como as pressões acima de 5 Torr a bainha é menor; assim o plasma não envolve o catodo completamente e isso acarreta na diminuição da temperatura e extinção do plasma, não havendo reação.

3.2 Características da ignição magnesiotérmica

Os resultados apontam a redução magnesiotérmica do óxido de tântalo sob ignição a plasma. O tempo médio para o início da reação foi de 70 min. As temperaturas em que se verificou o início das reações de redução variaram, mantendo-se entre 500 e 520°C. Essas reações se caracterizaram por um aumento rápido da temperatura (reação exotérmica) quando se atingia a ignição, observando-se aumentos de cerca de 200°C. Outra característica dessas reações foi a mudança da cor do plasma de lilás para verde, como pode ser observado nas figuras 2 e 3. Pode-se observar na figura 3 a explosão que acontece após a ignição do magnésio, desencadeando toda a redução do Ta₂O₅.

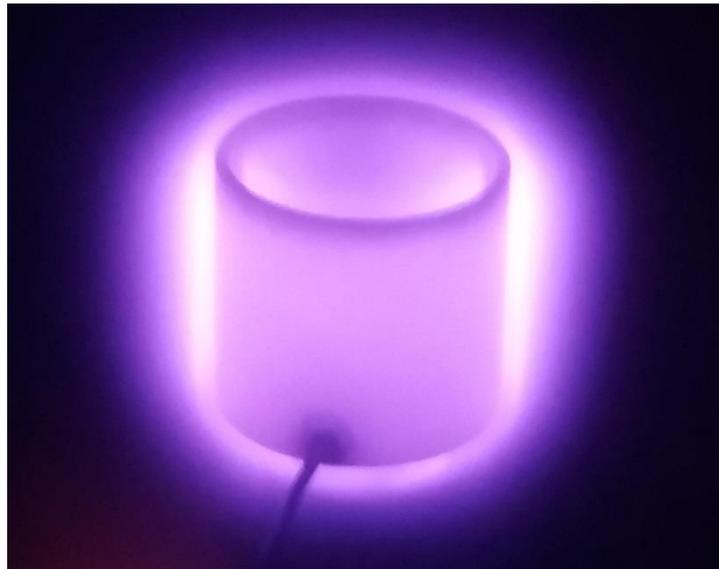


Figura 2. Coloração do plasma de hidrogênio ao redor do catodo oco, antes da ignição.



Figura 3. Coloração do plasma ativo, após ignição. Observa-se no momento da reação a mudança de coloração do plasma.

Ao se comparar a eficiência do Mg, usado como agente redutor no presente trabalho, em relação Al usado no trabalho de Britto[1], conclui-se que o Mg se mostra mais eficaz, visto que foi possível a redução completa do Ta_2O_5 , sem a necessidade de moagem de alta energia e sem a adição de agente redutor acima do cálculo estequiométrico. É possível que Toffoli [8] não tenha conseguido redução completa do óxido de titânio utilizando o Mg, em razão de usar pressões de trabalho muito altas (5,8 Torr). Neste trabalho, mostra-se que uma redução completa do Ta_2O_5 é possível com o Mg quando se usam pressões inferiores (4,5 a 5,0 Torr).

Para a produção de Ta metálico em maiores escalas, seria necessário o desenvolvimento de um equipamento de fluxo contínuo automatizado, similar ao

proposto por Menezes [5], que alimenta o reator constantemente com a mistura de Ta₂O₅ e Mg.

4 CONCLUSÃO

- Conclui-se que é possível a obtenção de tântalo metálico (Ta) a partir da redução metalotérmica do óxido de tântalo (Ta₂O₅), usando como agente redutor o magnésio e o plasma de hidrogênio como agente de ignição.

- A pressão se mostrou uma variável de controle de fundamental importância: as amostras submetidas a 2,7 Torr, 3,5 Torr e 4,0 Torr sofreram uma redução parcial, enquanto as amostras submetidas as pressões de 4,5 e 5,0 Torr apresentaram redução completa.

- Em comparação com o método Hunter, um método baseado na magnesioterma deverá se mostrar mais eficaz e menos agressivo ao meio ambiente devido a não geração de resíduos tóxicos.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES pelo financiamento e o apoio do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais PROPEMM/IFES.

REFERÊNCIAS

- 1 BRITTO, R. A. Estudo sobre a redução aluminotérmica da Ta₂O₅ e TiO₂ usando descarga de cátodo oco [tese de Doutorado]. Natal: Universidade Federal do Rio Grande do Norte; 2011.
- 2 CHO, S. et al. Making of Tantalum Powder Using the Hunter Process. *Metals and Materials*. 2006; 12(1): 51–56.
- 3 DNPM (Departamento Nacional de Produção Mineral) [página da internet]. [Acesso em 17 mar. 2017]. Disponível em : <http://www.dnpm.gov.br/dnpm/sumarios/tantalo-sumario-mineral-2014/>.
- 4 GRÜN, R; GÜNTHER, H. Plasma nitriding in industry--problems, new solutions and limits. *Materials Science and Engineering*. 1991 [acesso em 31 maio 2017]; 140: 435-441. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/092150939190459Z>.
- 5 MENEZES, E.C.C. Desenvolvimento de um sistema para redução contínua de óxido de ferro via hidrogênio [dissertação de mestrado]. Vitória: Instituto Federal do Espírito Santo; 2016.
- 6 OKABE, T. H; SATO, N; MITSUDA, Y; ONO, S. Production of Tantalum Powder by Magnesiothermic Reduction of Feed Preform. *Materials Transactions*. 2003; 44(12): 2646–2653.
- 7 SOUSA, R. M. F; SILVA, T.A.R; GUERRA, J.C.A.W. Tântalo: Breve histórico, propriedades e aplicações. *Educacion Quimica*. 2013; 24(3): 343–346.
- 8 TOFFOLI, L. Redução Magnesiotérmica do Óxido de Titânio(TiO₂) com Ativação por Plasma de Hidrogênio [dissertação de Mestrado]. Vitória: Instituto Federal do Espírito Santo; 2016.
- 9 YUAN, B.; OKABE, T. H. Production of fine tantalum powder by preform reduction process using Mg-Ag alloy reductant. *Journal of Alloys and Compounds*. 2007; 443(1-2): 71–80.