

Paulo Remi Guimarães Santos (1) e Osvaldo Caldas da Cunha (2)

1 - INTRODUÇÃO

O processamento de concentrado de tantalitas e columbitas compreende, em geral, uma etapa de extração por solventes destinadas a separar o nióbio e o tântalo. Este procedimento é bastante eficaz e especialmente útil em casos onde os elementos apresentam considerável semelhança de comportamento químico.

Embora diferentes técnicas de separação de nióbio e tântalo já tenham sido utilizadas, e outras investigadas, a extração por solvente constitui, sem dúvida, a mais indicada para a maioria das atuais aplicações.

Sendo o minério dissolvido através de lixiviação com ácido fluorídrico, a extração faz-se a partir de solução aquosa fluorídrica devidamente condicionada pela adição de outros reagentes. O solvente normalmente empregado é a metil isobutil cetona (MIBK), cumprindo acrescentar que o tributil fosfato (TBP) oferece possibilidades de utilização.

Com o objetivo de propiciar mais nítida compreensão do sistema, procurou-se avaliar a distribuição dos dois elementos entre as fases aquosa e orgânica em função de algumas variáveis principais: teor de ácido fluorídrico, teor de ácido sulfúrico, natureza do solvente e quando for o caso, do diluente.

2 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Todos os testes de extração foram conduzidos em funis de separação onde as duas fases eram agitadas mecanicamente por um período de tempo padronizado e em seguida separadas e recolhidas para análise. Testes preliminares indicaram que a manutenção da agitação por intervalo superior a 2 minutos era suficiente para assegurar o equilíbrio.

Uma vez que as soluções utilizadas eram, em sua grande parte, ácidas e fluorídricas, foram utilizados funis de polipropileno com torneiras de "teflon".

Todo o material auxiliar utilizado, inclusive os frascos para recolhimento e guarda das amostras era construído à base de plásticos, particularmente polipropileno. Alguns polímeros são atacados pelo solvente sendo o seu uso comprometido em inúmeras aplicações.

(1) - Divisão de Materiais do IPD/CTA

(2) - Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia da PUC RJ

Os reagentes empregados foram de grau de pureza analítico, com exceção dos diluentes alifáticos e aromáticos que consistiram de solventes comerciais do tipo Shellsol e Ciclosol respectivamente.

As soluções foram preparadas a partir de óxidos de nióbio e tântalo, dissolvidos em ácido fluorídrico, em reatores de "teflon", sob agitação constante.

O controle analítico foi feito a partir de neutralização com amônia das amostras aquosas e orgânicas, e calcinação do precipitado. Este último era então seco e analisado por fluorescência de Raios X. No caso do nióbio houve necessidade de precaução para evitar um excesso de alcalinidade que ressolubilizaria parte do metal.

3 - EXPERIÊNCIAS COM METIL ISOBUTIL CETONA

3.1 - Extração

Foram realizados 15 testes de extração para o tântalo e 15 para o nióbio. A solução original continha apenas um desses metais em teor de 10g/l de Ta e 5g/l de Nb respectivamente. Combinaram-se teores de ácido fluorídrico livre de 1N, 3N e 5N com concentrações de ácido sulfúrico de 0N, 2,5N, 5N, 7,5N e 10N no condicionamento das soluções.

Os resultados, sob a forma de percentual de extração encontram-se na Tabelas I e II para o tântalo e o nióbio respectivamente. As soluções a que se adicionou até 10N mostraram tendência para formar emulsões mais ou menos estáveis com o solvente orgânico, o que impediu ou reduziu a confiabilidade das observações.

TABELA I - EXTRAÇÃO DO Ta COM MIBK

$\begin{matrix} \text{H}_2\text{SO}_4 \\ \text{HF} \end{matrix}$	0,0N	2,5N	5,0N	7,5N	10,0N
1N	62%	95%	97%	95%	97%
3N	57%	92%	93%	93%	-
5N	66%	90%	95%	93%	93%

TABELA II - EXTRAÇÃO DO Nb COM MIBK

HF \ H ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄				
	0,0N	2,5N	5,0N	7,5N	10,0N
1N	0%	8%	18%	42%	98%
3N	0%	34%	65%	87%	98%
5N	6%	48%	84%	98%	-

É possível concluir que o tântalo e o nióbio exibem uma marcante diferença de comportamento. O tântalo é significativamente extraído mesmo sem adição de ácido sulfúrico e as menores adições são suficientes para que a extração verificada ultrapasse os 90%. O teor de ácido fluorídrico livre parece ter pouca influência na extração do metal.

No caso do nióbio, as extrações são insignificantes sem adição de ácido sulfúrico e crescem progressivamente à medida que as adições deste reagente aumentam de proporção. Maiores teores de ácido fluorídrico têm claro significado no aumento das extrações.

3.2 - Reextração

Um grupo de ensaios de "stripping" de uma solução orgânica contendo tântalo e nióbio foi conduzido a fim de verificar as possibilidades de separação dos dois metais, em função da composição da solução.

A solução orgânica original continha 15,5 g/l de Ta e 5,2g/l de Nb tendo sido obtida a partir de extrações sucessivas de uma solução aquosa, condicionada de modo a facilitar a extração de ambos os metais.

As soluções de "stripping" utilizadas resultaram da combinação de teores de ácido fluorídrico 0N, 0,5N, 1N, 2N e 3N com os de ácido sulfúrico 1N, 2N, 3N e 4N.

Na tabela III encontram-se os percentuais de "stripping" de tântalo e nióbio para as diversas condições.

A inspeção dos resultados permite notar que a influência da composição da solução de "stripping" na remoção do nióbio é bastante pequena embora maiores teores de ácido sulfúrico tenham um claro efeito de redução. O tântalo é mais marcadamente afetado pela concentração de ácido sulfúrico, que age inversamente sobre o "stripping" deste elemento.

Em todos os casos o efeito da concentração de ácido fluorídrico não foi detectado.

Sem dúvida existe ampla possibilidade de separação dos dois metais com base em "stripping" preferencial do nióbio.

TABELA III - "STRIPPING" DE Nb E Ta

$\begin{matrix} \text{H}_2\text{SO}_4 \\ \text{HF} \end{matrix}$	1N	2N	3N	4N
0,0N	95%Nb 10%Ta	95%Nb 51%Ta	95%Nb 34%Ta	89%Nb 31%Ta
0,5N	95%Nb 12%Ta	95%Nb 6%Ta	92%Nb 4%Ta	89%Nb 2%Ta
1,0N	97%Nb 11%Ta	97%Nb 5%Ta	95%Nb 3%Ta	89%Nb 3%Ta
2,0N	92%Nb 12%Ta	95%Nb 5%Ta	89%Nb 4%Ta	89%Nb 2%Ta
3,0N	100%Nb 17%Nb	92%Nb 6%Ta	95%Nb 4%Ta	89%Nb 2%Ta

Para estudar o "stripping" do tântalo foi conduzida uma nova série de experiências, a partir de solução orgânica contendo apenas este metal, com soluções aquosas contendo amônia, fluoreto de amônio ou ácido fluorídrico em diferentes proporções.

Foram combinadas concentrações de NH_4^+ de 0N, 1,5N e 3N com iguais teores de F^- . Os resultados encontram-se na Tabela IV.

TABELA IV - "STRIPPING" DO Ta

$\begin{matrix} \text{NH}_4^+ \\ \text{F}^- \end{matrix}$	0,0N	1,5N	3,0N
0,0N	49%	85%*	87%*
1,5N	44%	93%	87%*
3,0N	42%	89%	94%

Nas experiências assinaladas com asterisco houve hidrólise parcial, sendo parte do tântalo precipitado em função da alcalinidade das soluções.

Observa-se que maiores teores de amônia favorecem o "stripping" embora a diferença entre 0N e 1,5N é que se faça notar. Os teores de fluoreto parecem de pouca importância, a não ser

para neutralizar a solução e impedir a hidrólise do tântalo.

4 - EXPERIÊNCIAS COM TRIBUTIL FOSFATO (TBP)

4.1 - Extração

Foram realizadas experiências de extração de tântalo e nióbio em condições semelhantes às descritas anteriormente exceto pelo uso de TBP como solvente ao invés de MIBK.

Prepararam-se soluções 1M de TBP em diluente alifático e aromático.

Os resultados de extração do Ta e do Nb com TBP em diluente aromático (Ciclosol 63) encontram-se nas tabelas V e VI. As tabelas VII e VIII são análogas, todavia decorrendo de testes com TBP em diluentes alifáticos (Shellsol).

TABELA V - EXTRAÇÃO DE Ta COM TBP EM CICLOSOL

H_2SO_4 / HF	0,0N	2,5N	5,0N	7,5N	10,0N
1N	13%	74%	87%	42%	92%
3N	3%	48%	72%	85%	90%
5N	2%	26%	54%	75%	84%

TABELA VI - EXTRAÇÃO DE Nb COM TBP EM CICLOSOL

H_2SO_4 / HI	0,0N	2,5N	5,0N	7,5N	10,0N
1N	1%	1%	2%	19%	100%
2N	0%	0%	8%	36%	100%
3N	0%	1%	11%	50%	100%

Pode-se inferir que o aumento no teor de ácido sulfúrico favorece sempre a extração do tântalo enquanto o teor de ácido fluorídrico a prejudica. No caso do nióbio ambos os ácidos parecem favorecer a extração sendo requeridas altas concentrações de ácido sulfúrico para que a transferência de massa seja apreciável.

O comportamento do TBP em diluente alifático parece semelhante ao verificado em diluente aromático; o primeiro seria talvez mais atraente mas não pode ser utilizado puro, de

vido à formação de terceira fase com teores mais elevados do metal.

4.2 - Reextração

Conduziram-se testes de "stripping" a partir de solução orgânica 1,5M de TBP em Ciclosol 63 contendo 15,3g/l Ta e 5,2g/l de Nb.

As soluções de "stripping" ensaiadas foram obtidas pelas combinações de teores de ácido fluorídrico ON e 1N com ON, 2,5N, 5N e 7,5N de ácido sulfúrico.

As frações removidas da solução orgânica acham-se na tabela IX.

TABELA IX - "STRIPPING" DE Ta E Nb DE SOLUÇÃO DE TBP EM CICLOSOL

H ₂ SO ₄ \ HF	0,0N	2,5N	5,0N	7,5N
	ON	83%Nb 36%Ta	81%Nb 4%Ta	76%Nb 1%Ta
1N	87%Nb 51%Ta	84%Nb 8%Ta	75%Nb 3%Ta	46%Nb 1%Ta

Deduz-se que o aumento na concentração de ácido fluorídrico não altera sensivelmente o "stripping" do nióbio, que no entanto cai com o aumento da concentração de ácido sulfúrico.

Por sua vez o "stripping" do tântalo é grandemente afetado pela concentração de ácido sulfúrico.

A partir de solução orgânica de TBP em Ciclosol 63, contendo apenas tântalo, fez-se uma série de testes de "stripping" cujos resultados são apresentados na Tabela X.

Como já havia sucedido anteriormente, houve hidrólise e precipitação nas experiências assinaladas com asterisco. Vê-se que o teor de amônia favorece o "stripping" do tântalo mas também a concentração de fluoreto tem pa pel significativo.

TABELA X - "STRIPPING" DE Ta DE SOLUÇÃO DE TBP EM CICLOSOL

NH_4^+ / HF	0,0N	1,5N	3,0N
0,0N	38%	66% *	69% *
1,5N	5%	72%	98% *
3,0N	54%	83%	95% *

5 - CONCLUSÕES

As experiências aqui descritas permitiram avaliar muitos dos parâmetros envolvidos na operação de uma unidade de extração por solvente para separação de nióbio e tântalo. A seleção entre MIBK e TBP parece ser ditada mais através de condições econômicas e de operação do que em função das propriedades fundamentais de ambos os sistemas. Torna-se igualmente claro que, embora inúmeras possibilidades de fluxograma existam, um grande número de estágios faz-se necessário para a separação de tântalo e nióbio dos demais constituintes presentes nos concentrados e individualmente entre si.