

TÁNTALO: Un metal estratégico



TANTALUM: A strategic metal

• Gregorio López-López
• Jesús López-López
• M^a Rosa García-Yagües

Catedrático de Química Inorgánica
Ingeniero Industrial
Ingeniero de Organización Industrial

Universidad de Murcia
ETS de Ingenieros Industriales, UNED, Madrid
ERION S.A

Recibido: 29/04/08 • Aceptado: 17/02/09

ABSTRACT

• In nature, the main source of tantalum is an isomorphous series of minerals containing oxides of tantalum, niobium, iron, and manganese, which are collectively known as columbite-tantalite (coltan). Upgraded Ta₂O₅-containing tin slags are also used as a secondary source of tantalum. Coltan, either naturally occurring or synthetically produced as concentrates from tin slags, are digested with hydrofluoric and sulphuric acid at an elevated temperature. The aqueous solution of Ta-Nb in hydrofluoric acid is extracted in several continuously operating mixer-settler systems or extraction columns with an organic solvent like methyl isobutyl ketone. The organic phase is then scrubbed with 6-15 N H₂SO₄ to separate the niobium from the tantalum by selective stripping. The tantalum salt is extracted from the organic phase with water or diluted aqueous ammonium fluoride solution. The demands of the solid tantalum capacitor industry for high quality, high surface area tantalum powders have driven improvements in the sodium reduction of K₂TaF₇. The much-improved chemistry reflects the many modifications to the process put in place after 1990 and the subsequent improvements in the electrical quality as measured by the performance of tantalum capacitors.

• **Key words:** Extractive metallurgy, Solvent extraction, Tantalum, Tantalum capacitors.

RESUMEN

La principal fuente natural de tántalo es una serie isomorfa de minerales que contienen óxidos de tántalo, niobio, hierro y manganeso, conocidos con el nombre de *columbita-tantalita* (coltán). Otra fuente no primaria de tántalo la constituyen las escorias resultantes en la metalurgia del estaño, previo tratamiento para elevar su contenido en Ta₂O₅. El coltán, bien sea el mineral natural o el obtenido sintéticamente como concentrado de las escorias del estaño, se trata con ácido fluorhídrico y sulfúrico a temperatura elevada. La disolución acuosa resultante de Ta-Nb se somete a extracción en sistemas de operación continua o en columnas de extracción con un disolvente orgánico como la metilisobutilcetona. Se trata la fase orgánica con H₂SO₄ 6-15 N para separar niobio y tántalo selectivamente. A continuación se extrae la sal de tántalo de la fase

orgánica con agua o con una disolución acuosa diluida de fluoruro amónico. La creciente demanda industrial de condensadores sólidos de tántalo, que requieren de tántalo en polvo de alta calidad y elevada área superficial, ha conducido a sustanciales mejoras del método de reducción química de K₂TaF₇ con sodio. Estas mejoras químicas introducidas son consecuencia de las modificaciones del proceso que tuvieron que realizarse a partir de 1990 para mejorar la calidad eléctrica requerida por los condensadores de tántalo.

Palabras clave: Metalurgia extractiva, Extracción con disolventes, Tántalo, Condensadores de tántalo.

1.- INTRODUCCIÓN

Los metales pesados niobio (Nb) y tántalo (Ta) constituyen, junto con el más ligero vanadio, el Grupo 5 del Sistema Periódico

de elementos químicos. Como otras parejas de elementos pesados de transición, tienen tamaños atómicos semejantes (radios atómicos: Nb = 146 pm, Ta = 146 pm), lo que es una consecuencia de la denominada contracción de los *lantanoideos* y de efectos relativistas. La primera es motivada por el incompleto apantallamiento de los electrones $4f$ a lo largo de la serie de elementos *lantanoideos*, desde lantano a lutecio, que no compensa bien el aumento de la carga nuclear y, en consecuencia, se va produciendo una paulatina disminución del radio atómico, de tal forma que los elementos siguientes, hafnio y tántalo, tienen radios atómicos menores que los previsibles para el periodo en el que se encuentran. Estudios teóricos recientes indican que hay, además, un efecto superpuesto, derivado del aumento de la masa relativista de los electrones más exteriores ($6s$) del tántalo. Estos electrones se encuentran en estados cuánticos de simetría esférica muy alejados del núcleo y con una velocidad que se acerca a la velocidad de la luz, produciéndose un aumento de masa relativista. Dado que el momento angular está cuantizado, el momento lineal (cantidad de movimiento, mv) y el radio son inversamente proporcionales, debiéndose producir una disminución del radio orbital, es decir, una contracción del tamaño del átomo de tántalo (Housecroft y Sharpe, 2005).

La consecuencia práctica de los tamaños atómicos semejantes de niobio y tántalo es que sus comportamientos químicos son muy parecidos. Ambos se encuentran juntos en los mismos minerales y presentan grandes problemas de separación a la industria química. Precisamente los nombres asignados a los dos metales hacen referencia a este gran parecido químico: en la mitología griega, **Niobe** es la hija de **Tántalo** (Marañón, 2007). Sin embargo, dada la importancia tecnológica actual del tántalo como constituyente esencial de ciertos dispositivos electrónicos (especialmente condensadores de tántalo), la industria química ha tenido que poner a punto complejos métodos de separación de niobio y tántalo, así como de obtención de ambos metales. Puede decirse, sin lugar a dudas, que los modernos métodos de separación deben su eficacia a los problemas de separación de estos metales (y de otros parecidos, como circonio y hafnio o los elementos *lantanoideos*). En este artículo se ofrece una revisión de los aspectos tecnológicos relacionados con la extracción, separación y reducción del tántalo.

La consecuencia práctica de los tamaños atómicos semejantes de niobio y tántalo es que sus comportamientos químicos son muy parecidos

2.- MATERIA PRIMA: EL COLTÁN

Debido a las analogías químicas indicadas en el epígrafe anterior, niobio y tántalo se encuentran juntos en la naturaleza al estado de niobato-tantalato de hierro y manganeso, $(\text{Fe, Mn})(\text{Nb, Ta})_2\text{O}_6$, en un mineral que recibe el nombre de *columbita-tantalita* (columbio es el primer nombre que se le asignó al niobio). Coltán es la forma abreviada de *columbita-tantalita* y es el nombre que se utiliza en el África Central, donde hay grandes reservas de este mineral. Otras fuentes de tántalo son las escorias resultantes de la fundición del estaño, que contienen cantidades considerables del elemento.

La minería de depósitos pegmatíticos, bien sea en canteras a cielo abierto (Australia) o en depósitos subterráneos (Canadá), se realiza por los métodos convencionales de voladura y trituración, y las menas suelen concentrarse principalmente por gravedad.

Las escorias resultantes de la metalurgia del estaño (Tailandia, Malasia y Brasil) pueden contener hasta un 15% de Ta_2O_5 , y se concentran pirometalúrgicamente. En una primera etapa, las escorias se mezclan con aditivos tales como Fe_2O_3 y CaO , y se llevan a un horno de arco eléctrico que se va alimentando con coque, consiguiéndose la reducción de los óxidos de tántalo, niobio, tungsteno y titanio. Se obtiene así una ferroaleación con alto contenido de carbono que se separa de la escoria por métodos convencionales. A continuación, se oxida la aleación mediante adiciones de Fe_2O_3 o por tostación. Finalmente, el producto oxidado se reduce en un horno de arco eléctrico, en condiciones muy estrictas, con lo que se forma una aleación de elementos, excepto niobio y tántalo, que forman una escoria concentrada de los óxidos Nb_2O_5 y Ta_2O_5 .

Desafortunadamente, la extracción de coltán está generando problemas y conflictos con gravísimas repercusiones sociales. Es una materia prima clave para sectores tecnológicos tan importantes como la microelectrónica, las telecomunicaciones o la industria aeroespacial. Grandes reservas mundiales de coltán se encuentran en África, sobre todo en la zona de la República Democrática del Congo (antigua República del Zaire) limítrofe con Ruanda y Uganda. En las últimas décadas, pero muy especialmente desde que se produjo el boom comercial de los teléfonos móviles, el tántalo extraído de Australia, Brasil o Tailandia había comenzado a escasear. Aunque los teléfonos móviles emplean cantidades ínfimas de tántalo (los fabricantes no ofrecen datos precisos), utilizan el 50 % de la extracción mundial.

El gran aumento de la demanda ha hecho establecer un mercado ilegal paralelo en el Congo. Los suministradores de componentes y las empresas intermediarias de la industria microeléctrica e informática tienen ante sí un dilema: pagar a precio de mercado y depender de los vaivenes en la cotización o comprar de contrabando. El coltán del Congo es extraído por procedimientos primitivos



Figura 1. Barro de coltán

similares a como se extraía el oro en la California de hace dos siglos. Miles de trabajadores (muchos niños entre ellos) excavan grandes agujeros para extraer el coltán del subsuelo. Se echa agua y el lodo formado se vierte en grandes tubos de lavado, logrando que el mineral se deposite en el fondo debido a su gran densidad (Fig. 1).

Los conflictos armados en esta zona del Congo están provocando una pérdida considerable de vidas humanas y graves deterioros de los ecosistemas y especies sensibles como los gorilas de montaña o los elefantes. La prestigiosa revista médica inglesa *The Lancet*, en su número de enero de 2006 indicaba que diez años de guerra civil en la República Democrática del Congo han costado entre 3,5 y 4,5 millones de muertos. Es decir, la mayor catástrofe humanitaria después de la Segunda Guerra Mundial.

descomposición de la mena por fusión caustica (*proceso Fansteel*). Estos métodos se consideran históricos y, actualmente, han sido reemplazados por otros menos costosos. Un método actual utiliza como punto de partida una ferroaleación de niobio y tantalio, que se mezcla con cloruro sódico y se añade a un fundido de NaCl-FeCl_3 . Cuando se pasa cloro a través del fundido se va formando NaFeCl_4 , que es el verdadero agente de cloración. Los pentacloruros de niobio y tantalio obtenidos se separan en una columna de destilación. Por este procedimiento se obtiene TaCl_5 a escala de toneladas y con un alto grado de pureza (Tripp et al., 1997).

Sin embargo, los métodos de separación preferidos en la actualidad hacen uso de la extracción con disolventes, técnica que fue desarrollada inicialmente en Estados Unidos (Higbie y Werning, 1956). En la Fig. 2 se da un esquema simplificado del proceso. El coltán natural, o el sintéticamente producido como concentrado procedente de las escorias de la metalurgia del estaño, se trata con ácidos fluorhídrico y sulfúrico a elevadas temperaturas. De esta forma se obtiene un residuo insoluble, que se elimina por filtración, y una disolución que contiene los fluorocomplejos H_2TaF_7 , H_2NbF_7 y H_2NbOF_5 , junto con otros elementos (por ejemplo, Fe, Ti y Mg). La disolución acuosa de Ta/Nb en ácido fluorhídrico se somete a un proceso de extracción continua con un disolvente orgánico, que suele ser la metilisobutilcetona (Me^iBuCO). De esta forma, los fluorocomplejos de tantalio y niobio se extraen en la fase orgánica y la mayoría de las impurezas quedan en la fase acuosa. A continuación, se trata la fase orgánica con ácido sulfúrico 6 – 15 N y se extrae con agua o sulfúrico diluido el fluorocomplejo de niobio y el ácido fluorhídrico libre, quedando en la fase orgánica disuelto el fluorotantalato. Todavía se puede recuperar más

La minería de depósitos pegmatíticos, bien sea en canteras a cielo abierto (Australia) o en depósitos subterráneos (Canadá), se realiza por los métodos convencionales de voladura y trituración, y las menas suelen concentrarse principalmente por gravedad.

3.- EXTRACCIÓN Y SEPARACIÓN DE NIOBIO Y TÁNTALO

La separación industrial de niobio y tantalio se consiguió aplicando métodos de cristalización fraccionada de los heptafluorometalatos de potasio (*proceso Marignac*) o por

fluorotantalato añadiendo pequeñas cantidades de Me^iBuCO a la fase acuosa. Finalmente, la sal de tantalio se extrae de la fase orgánica con agua o disolución acuosa diluida de fluoruro amónico. El rendimiento del proceso puede superar el 95% y puede conseguirse una sal de

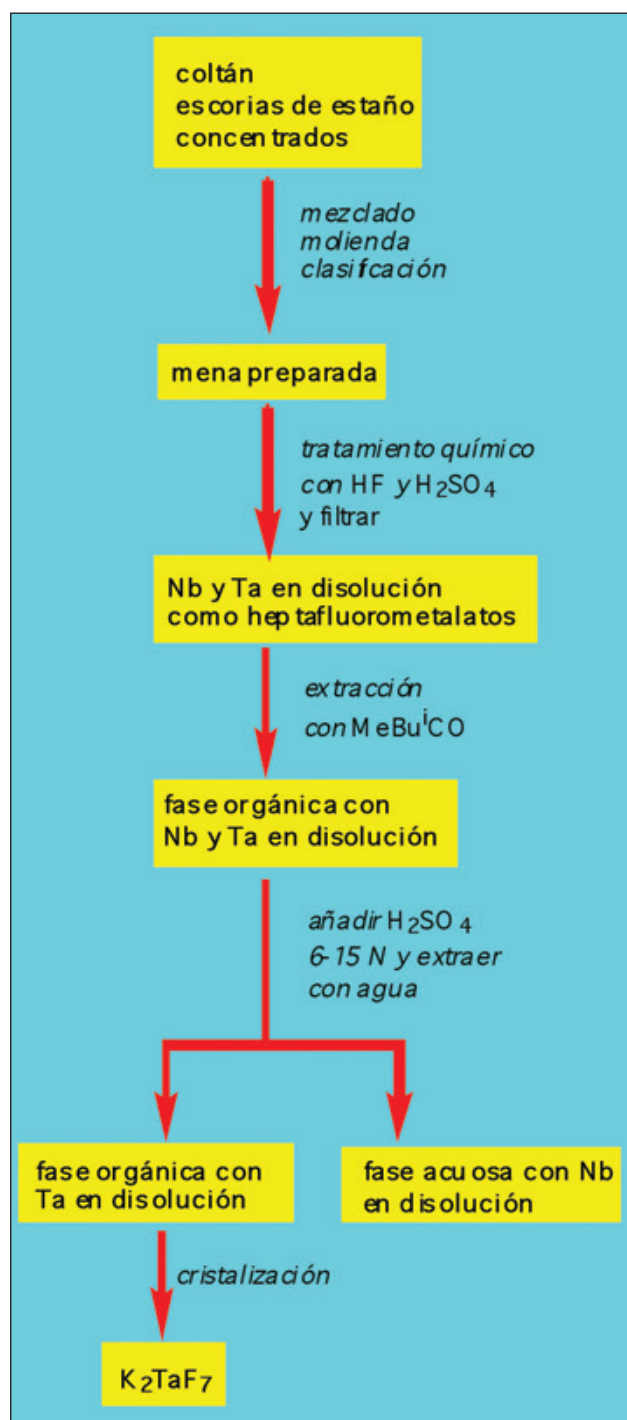


Figura 2. Extracción y separación de tantalio y niobio con metilisobutilcetona (MeIBuCO).

tántalo con una pureza del 99,9% mediante sofisticados métodos de optimización y control del proceso. Aunque en la literatura científica se han citado otros medios de extracción, en la industria solamente se han utilizado la ya citada metilisobutilcetona, el fosfato de tributilo (Bu_3PO_4) y el óxido de tri-n-octilfosfina $[(n\text{-C}_8\text{H}_{17})_3\text{PO}]$.

4.- OBTENCIÓN DE TÁNTALO METÁLICO

Los únicos métodos de preparación de tantalio metálico de importancia comercial son la reducción electroquímica del óxido de tantalio (Ta_2O_5) y la reducción química del K_2TaF_7 con sodio. Sin embargo, el tantalio producido por el primer método no tenía la calidad suficiente para su principal aplicación a partir de la década de los noventa,

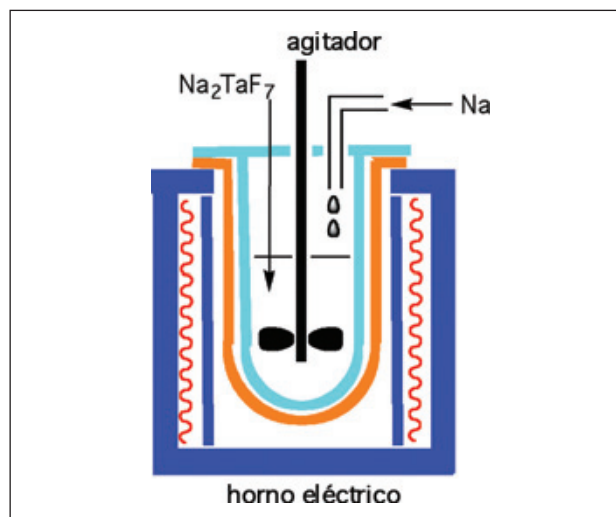


Figura 3. Esquema del horno eléctrico utilizado en la fabricación de tantalio metálico.

los condensadores de tantalio. Casi todo el tantalio producido en la actualidad se basa en la reducción de K_2TaF_7 con sodio metálico. A escala comercial, el método fue primero utilizado por **Siemens & Halske AG**, Berlín, a principios del siglo veinte. Desde entonces, y debido a la gran demanda de tantalio en polvo de alta calidad para los condensadores, el método se ha ido mejorando paulatinamente hasta la puesta a punto del reactor representado esquemáticamente en la Fig. 3.

El reactor suele tener 1 m de diámetro y está cubierto con una tapa provista con un agitador. El reactor con su carga (K_2TaF_7 junto con alguna sal diluyente, como puede ser KF) se introduce en un horno eléctrico y se calienta a una temperatura suficiente para conseguir la fusión de las sales (generalmente, por debajo de 1000°C), y, a continuación, se inyecta sodio metálico fundido en la retorta. Es imprescindible un fino control de las variables que afectan al proceso (temperatura de reducción, tipo y concentración de diluyente, velocidad de adición del sodio y eficiencia de la agitación), porque la calidad del producto final depende de ellas. Por ejemplo, una temperatura de reducción elevada favorece la calidad química del tantalio, pero disminuye el área superficial del polvo de tantalio. La masa de reacción se enfría y se extrae de la retorta, se tritura y se lixivia, primero con un ácido mineral diluido y después con agua, para separar el polvo de tantalio de otras sales. Tras someterlo a un proceso de secado y clasificación, este

Los condensadores de tántalo tienen una capacitancia volumétrica tan alta que son ideales para su utilización en sistemas electrónicos miniaturizados como los teléfonos móviles, las cámaras de video manuales o los ordenadores personales.

polvo metálico primario ya está listo para procesarlo y convertirlo en láminas, varillas, alambres o polvo de calidad para los condensadores.

5.- APLICACIONES DEL TÁNTALO

En la Tabla 1 se dan algunas propiedades físicas del tántalo metálico. Es un metal denso con una temperatura de fusión muy alta (de hecho, su primer uso comercial fue como filamento en las lámparas de incandescencia, aunque pronto fue reemplazado por el wolframio) y buen conductor de la electricidad. Pero sus principales aplicaciones derivan de su excelente resistencia a la corrosión química, debido a que se recubre de una capa adherente de óxido (Ta_2O_5) que actúa de protectora de la superficie metálica. Por debajo de 200 °C no es atacado por los ácidos minerales ni por el agua regia, y es también inerte a la mayoría de los compuestos orgánicos. Solamente el ácido fluorhídrico o disoluciones ácidas que contengan fluoruro pueden destruir la capa protectora del óxido con la consiguiente corrosión del metal. El nombre de tántalo hace referencia precisamente a esta inercia química a los líquidos corrosivos. Su descubridor, **A G Ekeberg**, escribió en 1802: “*This metal I call tantalum . . . partly in allusion to its incapacity, when immersed in acid, to absorb any and be saturated*” (Greenwood y Earnshaw, 1984).

Tabla 1. Propiedades físicas del tántalo metálico	
Punto de fusión / °C	2980
Punto de ebullición / °C	5534
Entalpía de fusión / kJ mol ⁻¹	24,7
Entalpía de vaporización / kJ mol ⁻¹	758,2
Entalpía de atomización / kJ mol ⁻¹	782
Densidad (a 20 °C) / g cm ⁻³	16,65
Resistividad eléctrica / ohmio cm	~12,4

Según la mitología griega, los dioses honraron a **Tántalo** más que a ningún otro mortal. Comía a su mesa en el Olimpo, y en una ocasión fueron a cenar a su palacio. Para probar su omnisciencia, **Tántalo** mató a su único hijo,

Pélope, lo coció en un caldero y lo sirvió en el banquete. Los dioses se dieron cuenta de la naturaleza del alimento y no lo probaron. Devolvieron la vida a **Pélope** y decidieron un castigo terrible para **Tántalo**. En lo que actualmente es un ejemplo proverbial de tentación sin satisfacción, su castigo consistió en estar en un lago con el agua a la altura de la barbilla, bajo un árbol de ramas bajas repletas de frutas. Cada vez que **Tántalo**, desesperado por el hambre o la sed, intenta tomar una fruta o sorber algo de agua, éstos se retiran inmediatamente de su alcance.

Por las razones expuestas, el tántalo se utiliza en la industria química para la fabricación de recipientes de reacción e intercambiadores de calor en ambientes corrosivos. Se utiliza, asimismo, con fines biomédicos: en suturas, tornillos para los huesos, alambres para cartílagos, mallas para la reconstrucción de la pared abdominal en operaciones de hernias, implantes dentales, etc. En estas aplicaciones, además de la inercia química del metal, juega un papel importante su biocompatibilidad.

En la década de los noventa se produce un aumento espectacular de la demanda de tántalo. Casi el 80 por ciento de la producción mundial está orientada a la manufactura de condensadores sólidos de tántalo para su utilización en dispositivos electrónicos.

6.- CONDENSADORES DE TÁNTALO

En la fabricación de los condensadores de tántalo, el polvo de tántalo se comprime en pastillas de unos cientos de miligramos, que, a continuación, se sinterizan a vacío a temperaturas por encima de 1300 °C hasta obtener un material compacto poroso. El paso siguiente consiste en la anodización de la pastilla haciéndola actuar de ánodo en una celda de electrólisis con una disolución acuosa diluida de ácido fosfórico como electrólito. Se forma así una película de óxido de tántalo anódico en la superficie del tántalo, cuyo espesor es proporcional al voltaje aplicado. Esta capa superficial de óxido es un excelente aislante eléctrico y actúa de dieléctrico en la configuración conductor-dieléctrico-conductor típica de un condensador. Un conductor es el tántalo y el otro es el dióxido de

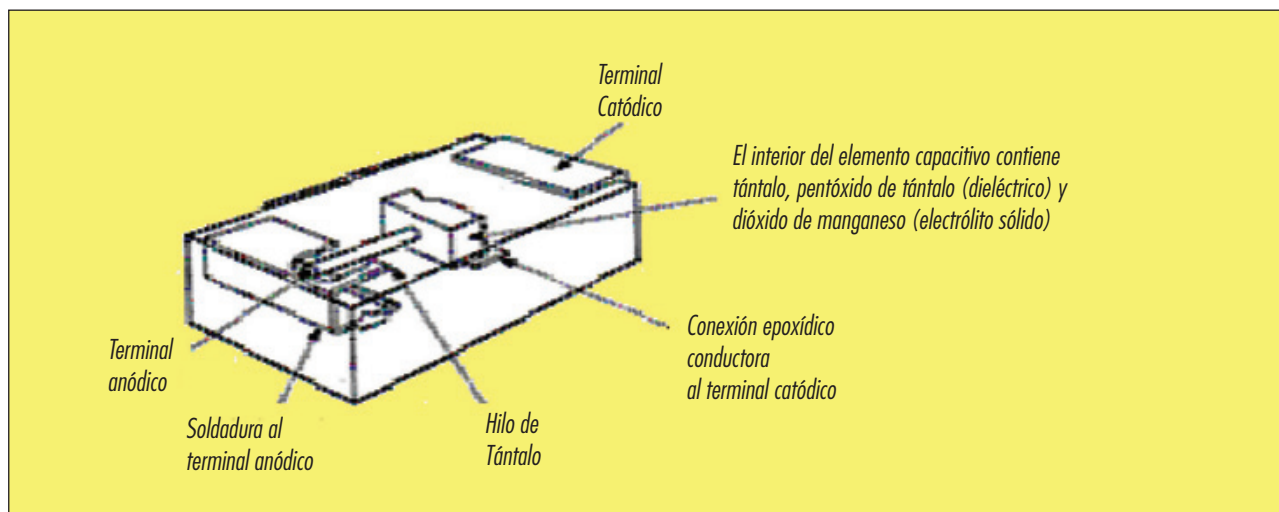


Figura 4. Representación esquemática de un condensador tipo chip de tantalio.

manganeso (MnO_2), un semiconductor que se deposita en la superficie anódica del óxido de tantalio por pirólisis de nitrato de manganeso. La terminal anódica se construye con hilo de tantalio. El conjunto se encapsula resultando una configuración miniaturizada como la representada en la Fig. 4 (u otra variante de ella apropiada al uso al que se destine).

Los condensadores de tantalio tienen una capacitancia volumétrica tan alta que son ideales para su utilización en sistemas electrónicos miniaturizados como los teléfonos móviles, las cámaras de video manuales o los ordenadores personales. Además, son muy estables a las variaciones de la temperatura, lo que explica su utilización en entornos tan severos como el compartimento de los motores de los automóviles. Su gran fiabilidad determina también que sean los condensadores preferidos en aplicaciones tan críticas como en componentes electrónicos de ingenios aeroespaciales, marcadores de pasos o equipos de seguridad.

7.- CONCLUSIÓN

La gran demanda industrial de condensadores de tantalio miniaturizados ha determinado el resurgimiento de la metalurgia extractiva del tantalio y la puesta punto de métodos de separación niobio-tantalio basados en la extracción con disolventes orgánicos como la butilisobutilcetona. La reducción a tantalio metálico al estado de polvo de la calidad exigida en los condensadores de tantalio se consigue mediante reducción de K_2TaF_7 con sodio metálico en un horno eléctrico, en unas condiciones específicas y con un control muy fino de las variables que afectan al proceso. Los condensadores de tantalio son muy estables a las variaciones de temperatura y presentan una gran fiabilidad incluso en ambientes severos.

De la materia prima, el coltán, hay grandes reservas en la República Democrática del Congo. Su extracción, que se realiza de forma primitiva, está provocando graves problemas en los ecosistemas de la región y una pérdida considerable de vidas humanas. La adopción de medidas que contribuyan a paliar, al menos en parte, los problemas citados es inexcusable. De lo contrario, estaríamos contribuyendo a que la mitológica maldición de Tántalo se haya trasladado del Olimpo al África Central.

8.- BIBLIOGRAFÍA

- Housecroft C E., Sharpe A G. *Inorganic Chemistry*. 2ª edición. Harlow (England): Pearson Education Ltd., 2005. p. 298. ISBN: 0130-39913-2.
- Marañón JM. "En el centenario de la muerte de un gran químico". *DYNA*. Febrero 2007. Vol. 82-2 p. 53-58.
- Tripp T B, Eckert J, Stark H C. "Tantalum and tantalum compounds" en Howe-Grant M (editor) *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. 4ª edición. New York: John Wiley and Sons, 1997. Vol 23, p. 658-679. ISBN: 0471-52692-4.
- Higbie K B, Werning J R. "Separation of Tantalum-Columbium by Solvent Extraction". *U.S. Bureau of Mines*. Washington D.C. 1956. Bulletin No. 5239.
- Greenwood N N, Earnshaw A. *Chemistry of the Elements*. 1ª edición. Oxford (England): Pergamon Press, 1984. p. 1138. ISBN: 0-08-022057-6.