

Purificação de nióbio utilizando a extração líquido – líquido

Purification of niobium using liquid - liquid extraction

Purificación de niobio utilizando líquido - extracción líquida

Recebido: 17/06/2022 | Revisado: 25/06/2022 | Aceito: 08/07/2022 | Publicado: 16/07/2022

Giuliano Marcos da Silveira

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5022-465X>
Universidade de Uberaba, Brasil
E-mail: Giuliano-silveira@uol.com.br

Mauro Luiz Begnini

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6745-3667>
Universidade de Uberaba, Brasil
E-mail: mauroluizbegnini@gmail.com

Larielly Regina Santos Silva

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8640-7332>
Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Brasil
E-mail: Larielly.regina@outlook.com

Resumo

No presente trabalho desenvolvido, buscou-se abordar a tecnologia de extração por solventes para a separação e purificação de nióbio e tântalo, promovendo uma reflexão com o intuito de ampliar o tema escolhido. Mesmo diante de uma variedade de solventes que tenham sido investigados para a extração e separação de nióbio e tântalo, foi possível encontrar nas literaturas que apenas quatro foram usados comercialmente na produção de nióbio e tântalo partindo de suas matérias-primas. Os solventes utilizados comercialmente na extração foram: metil iso-butil cetona (MIBK), tri-butil fosfato (TBP), ciclohexanona (CHN) e 2-octanol (2-OCL). Outro aspecto verificado é que a extração, separação e purificação por solventes de nióbio e tântalo utilizadas na indústria ocorrem sempre na presença de íons fluoretos. Neste estudo é apresentada a remoção seletiva de nióbio (Nb) e tântalo (Ta) por extração líquido-líquido, utilizando uma solução aquosa por digestão ácida, composta de ácido nióbico de grau comercial, ácido fluorídrico e ácido sulfúrico. Os ensaios de extração por solvente foram testados três tipos de extratantes o 2-Octanol, o TBP e o Cyanex 923. Uma revisão delineada das variáveis da metodologia envolvida na separação e purificação de nióbio e tântalo, bem como as técnicas envolvidas, foram discutidas.

Palavras-chave: Tecnologia de extração; Nióbio; Tântalo; Purificação.

Abstract

In the present work, we sought to approach the solvent extraction technology for the separation and purification of niobium and tantalum, promoting a reflection in order to expand the chosen theme. Even in the face of a variety of solvents that have been investigated for the extraction and separation of niobium and tantalum, it was possible to find in the literature that only four were used commercially in the production of niobium and tantalum from their raw materials. Solvents commercially used in the extraction were: methyl iso-butyl ketone (MIBK), tri-butyl phosphate (TBP), cyclohexanone (CHN) and 2-octanol (2-OCL). Another verified aspect is that the extraction, separation and purification by solvents of niobium and tantalum used in the industry always occur in the presence of fluoride ions. This study presents the selective removal of niobium (Nb) and tantalum (Ta) by liquid-liquid extraction using an aqueous acid digestion solution composed of commercial grade niobic acid, hydrofluoric acid and sulfuric acid. Solvent extraction assays were tested for three types of extractants, 2-Octanol, TBP and Cyanex 923. A delineated review of the variables of the methodology involved in the separation and purification of niobium and tantalum, as well as the techniques involved, were discussed.

Keywords: Extraction technology; Niobium; Tantalum; Purification.

Resumen

En el presente trabajo, buscamos abordar la tecnología de extracción por solventes para la separación y purificación de niobio y tantalio, promoviendo una reflexión con el fin de ampliar el tema elegido. Incluso frente a una variedad de solventes que han sido investigados para la extracción y separación de niobio y tantalio, fue posible encontrar en la literatura que solo cuatro fueron utilizados comercialmente en la producción de niobio y tantalio a partir de sus materias primas. Los solventes comercialmente utilizados en la extracción fueron: metil isobutil cetona (MIBK), fosfato de tributilo (TBP), ciclohexanona (CHN) y 2-octanol (2-OCL). Otro aspecto verificado es que la extracción, separación y purificación por solventes de niobio y tantalio utilizados en la industria siempre ocurren en presencia de iones fluoruro. Este estudio presenta la remoción selectiva de niobio (Nb) y tantalio (Ta) por extracción líquido-

líquido utilizando una solución acuosa de digestión ácida compuesta por ácido nióbio, ácido fluorhídrico y ácido sulfúrico de calidad comercial. Se probaron ensayos de extracción con solvente para tres tipos de extractantes, 2-Octanol, TBP y Cyanex 923. Se discutió una revisión delineada de las variables de la metodología involucrada en la separación y purificación de niobio y tantalio, así como las técnicas involucradas.

Palabras clave: Tecnología de extracción; Niobio; Tantalio; Purificación.

1. Introdução

A extração por solvente de nióbio (Nb) e tântalo (Ta) é um processo que ocorre devido às semelhanças químicas e físicas entre os elementos, como os seus raios iônicos, resistência ao ataque químico e a facilidade de hidrolisação em soluções aquosas contendo amônia, fluoreto de amônio ou ácido fluorídrico em diferentes proporções (Morrison & Freiser, 1957). Os dois elementos, também estão presentes como pentóxido de metal — M_2O_5 — na maioria dos minerais naturais (Morrison; Freiser 1962). Esses óxidos são conhecidos por sua inércia química e a formação de óxido de metal fino com camadas na superfície metálica de nióbio (Nb) e tântalo (Ta), que dão a esses metais magníficas propriedades anticorrosivas (Grill, 2007).

Os processos hidrometalúrgicos são mais comumente usados para extrair esses metais das matérias-primas, e os métodos de extração por solvente substituíram totalmente o processo Mariganec, um processo de cristalização menos eficaz, na obtenção de produtos de nióbio e tântalo com alta pureza (Foust et al., 1982).

Os procedimentos de extração por solventes têm sido submetidos à considerável renovação de interesse e extensão de suas aplicações. Isso se deve ao fato de que a separação líquido-líquido usa as diferenças nos coeficientes de partição, sendo realmente factível de aproveitamento em sistema contínuo e/ou procedimentos em contracorrente (Abrão, 1994).

Devido ao grande número de compostos covalentes organometálicos conhecidos, muitos dos quais são imediatamente solúveis em líquidos orgânicos e insolúveis ou pouco solúveis em água. De modo geral, é possível aplicar o processo de extração por solventes para a retirada quantitativa de uma espécie, ou então a separação da maior quantidade de um constituinte interferente numa mistura (Abrão, 1994).

Essa técnica implica na transferência de um soluto ou espécie metálica dissolvida em uma fase aquosa — alimentação — para outra fase imiscível, conhecida como solvente ou fase orgânica, com o objetivo de promover uma separação das outras espécies presentes na solução. As correntes finais após a extração são denominadas como extrato — fase orgânica — e refinado — fase aquosa (Minczewsky et al., 1979).

Toda extração necessariamente comporta uma reextração da espécie extraída e promove em simultâneo a regeneração do solvente para uma nova extração. A regeneração do solvente pode necessitar de uma etapa adicional denominada lavagem (Matsumoto et al., 2004).

A extração e reextração se processam pela dispersão de uma fase na outra em forma de pequenas gotas, que favorecem a transferência de massa e se realiza como, por exemplo, aplicando-se de agitação mecânica (REISSINGER, 1978).

Como técnica de processo, Benedetto et al., (1993) afirmam que a extração por solventes apresenta muitas vantagens e no caso da purificação de metais serve para a eliminação de impurezas, concentração de metal ou metais desejados até um ponto em que o processamento posterior se mostra rentável e para a conversão do metal a formas que simplifiquem sua recuperação posterior. Do ponto de vista operacional, complementam os autores, por tratar-se de um circuito de líquidos é de fácil manipulação e permite processar grandes volumes, apresentando ainda a possibilidade de incluir outras etapas intermediárias, como, por exemplo, a precipitação durante a etapa de reextração.

A seleção do extrator é complicada devido à grande variedade de contadores disponíveis e o extenso número de variáveis de projeto a serem especificadas (Pratt, 1954; Reissinger, 1978).

Blackadder e Nedderman (2004) verificaram que existem mais de 25 diferentes tipos de extratores em uso industrial. Os equipamentos de maior importância industrial podem ser divididos em duas categorias principais: a) Extrator em estágios:

essa categoria é identificada por uma série de estágios formados por misturadores-decantadores, onde as fases são contactadas até o equilíbrio e em seguida separadas, antes de serem enviados aos estágios seguintes e b) extratores diferenciais: são aqueles em que as correntes dos líquidos escoam continuamente em contracorrente, sendo a eficiência obtida em função do número de estágios utilizados.

Para que um extratante tenha desempenho aceitável na recuperação e purificação dos metais presentes em soluções aquosas de lixiviação, o extratante deve atender a vários critérios, tais como: seletividade, recuperabilidade, densidade e tensão superficial (Russel, 1994).

O acolhimento de todos ou a um critério cabível em um nível aceitável estabelece grandes restrições ao número de produtos químicos que tenham sido utilizados comercialmente como extratores (Sudderth & Kordosky, 1986). Segundo Sudderth e Kordosky (1986), ainda que existam inúmeros extratantes desenvolvidos e avaliados em laboratório, poucos foram aplicados à processos industriais.

A proposta do estudo justifica-se com base na metodologia de Roesch (1999), onde um projeto baseia-se quanto a sua importância, oportunidade e viabilidade.

A motivação da pesquisa teve como objetivo geral, estudar e selecionar condições operacionais para separação de nióbio e tântalo, a partir de uma digestão ácida do óxido de nióbio amorfo contendo baixo teor de tântalo, através do processo de extração por solvente. Determinando teores de ácido fluorídrico e ácido sulfúrico para a digestão da matéria prima, influência do pH na fase aquosa e apresentando uma proposta de um estudo comparativo de extração e reextração utilizando três tipos extratantes, quais sejam: Cyanex 923, Octanol (octan-2-ol, 2-OH) e Tributílfosfato – TBP, a fim de substituir o extratante convencional do processo industrial (Metil iso-butil cetona, MIBK).

Dentre os três critérios, a viabilidade é certamente o mais tangível, sendo assim, a definição de pesquisa viável/inviável é mais fácil de ser obtida com veracidade, isso devido ao baixo teor do elemento tântalo presente na solução de partida, tendo em vista a miscibilidade do extratante MIBK.

Quanto à oportunidade, pode-se justificar a rota pesquisada, pela aplicabilidade e inovação no controle dos processos de gerenciamento e pela substituição de intermediários com menor custo e maior eficiência, visando ampliar as alternativas de negócio e gerenciamento industrial.

Pode-se justificar a viabilidade dessa pesquisa avaliando a etapa do processamento hidrometalúrgico — extração e separação/purificação — onde a atividade produtiva tem o objetivo de alterar o concentrado mineral para uma condição química mais valiosa obtendo óxidos utilizáveis com níveis elevados de pureza.

Como menores massas e variedades de minerais a serem tratados na hidrometalurgia requerem quantidades menores de substâncias químicas no processo, isso implica a redução de custos operacionais, além de exigir instalações de processamento menores. Os custos de capital e operacionais são duas das principais variáveis utilizadas para mesurar a viabilidade de um projeto.

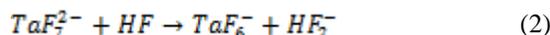
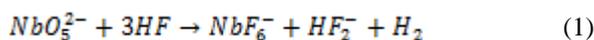
2. Metodologia

O desenvolvimento do presente projeto deu-se através de duas etapas: a) realização de ensaios descontínuos de extração em escala laboratorial para determinar as condições favoráveis ao processo de separação do nióbio e tântalo para cada solvente estudado e; b) após a consolidação dos resultados dos ensaios descontínuos, partiu-se para uma unidade piloto para determinar as condições efetivas de separação do nióbio e tântalo.

2.1 Digestão ácida e lixiviação aquosa do óxido de nióbio amorfo

O procedimento de separação de nióbio e tântalo requer uma sequência complexa de operações de processamento.

Esta sequência envolve a digestão ácida em um sistema aberto, empregando uma combinação do HF e H₂SO₄ seguida de uma lixiviação aquosa a quente. Os elementos acompanhantes, como ferro, manganês, titânio etc., são dissolvidos em solução de ácido fluorídrico com o tântalo e o nióbio. Dois tipos de íons complexos são formados TaF₆⁻ NbF₆⁻ (Agulyansky, 2004). O equilíbrio entre os complexos depende da acidez da solução e pode ser esquematicamente exibido como segue para nióbio e tântalo, conforme apresenta as Equações 1 e 2 respectivamente, da reação dos óxidos de nióbio e tântalo com o ácido fluorídrico (Caletka et al., 1989).



Para obtenção da solução aquosa utilizada na extração por solvente, realizou-se a digestão ácida e lixiviação do óxido de nióbio amorfo conforme o procedimento a seguir: Em um béquer de ‘teflon’ de 500 mL adicionou-se 42,7 mL de ácido fluorídrico (HF) (4,5 mol/L), ácido sulfúrico (H₂SO₄), para selecionar a dosagem ideal variou-se o volume (18,2; 14,0; 9,8; 5,6 e 1,4 mL) e concentração (2,6; 2,0; 1,4; 0,8 e 0,2 mol/L), água purificada e 50,08 g do óxido de nióbio amorfo.

Em uma chapa com aquecimento e agitação magnética, o béquer com a solução foi agitada (200 rpm) por um período de 20 minutos com a temperatura a 85 °C. Após o tempo de 20 minutos, realizou-se a digestão, foi adicionada água purificada e mantido a agitação (200 rpm) por 30 minutos a uma temperatura de 60 °C. Utilizando um kitassato e um funil de buchner, a solução ácida obtida foi filtrada utilizando filtração a vácuo, para retirar os resíduos sólidos e impurezas insolúveis presentes. Uma alíquota de 50 mL do filtrado foi enviada para análise química dos metais de interesse (Nb e Ta) e verificar se há presença do contaminante (Fe). O licor obtido na filtração foi a fase aquosa utilizada na extração por solvente.

2.2 Precipitação e calcinação do pentóxido de nióbio

Após a etapa de extração, uma série de testes de precipitação foi realizada, variando-se a temperatura e dosagem de NH₄OH descritos na Tabela 1. Tipicamente, 100 mL do refinado obtidos foram colocados em um béquer aberto de 250 mL e agitados a 300 rpm. Em seguida, NH₄OH foi adicionado. A mistura foi agitada por 60 minutos e depois filtrada a vácuo. A solução alcalina obtida na filtração, mediu-se o pH para fins de controle de descarte de efluente. O sólido retido no filtro (Cake) passou por um processo triplicado de lavagem, em um béquer aberto e agitado a 300 rpm a uma temperatura de 80 °C, por um período de 30 minutos. Após as lavagens, o Cake foi calcinado em um forno mufla (FORNITEC — F2 — DM/T Trifásico), por um período de 60 minutos a uma temperatura de 1100 °C.

Tabela 1: Condições Experimentais.

Matéria Prima	Volume	NH ₄ OH	Agitação	Temp.	Massa Nb ₂ O ₅ Esperada
	mL	Kg NH ₄ OH 100% / Kg Nb	Min	°C	g
Teste 1	100	0,88	60	15	10,40
Teste 2	100	1,40	60	15	10,40
Teste 3	100	2,80	60	15	10,40
Teste 4	100	0,88	60	25	10,40
Teste 5	100	1,40	60	25	10,40
Teste 6	100	2,80	60	25	10,40

Fonte: Dados da Pesquisa (2020).

A técnica de precipitação em solução homogênea elimina os efeitos indesejáveis da concentração (contaminantes) que estão inevitavelmente adjuntos ao processo. O precipitado se forma, assim, em condições convencionais de precipitação. O precipitado formado então é denso e facilmente filtrável (Vogel, 1992).

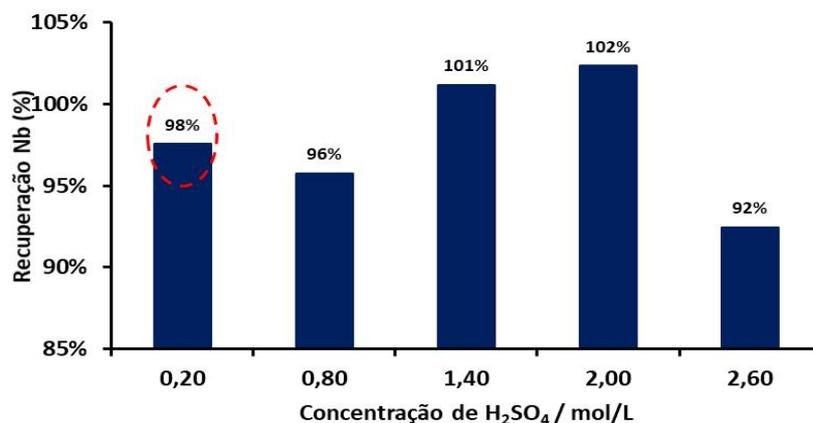
3. Resultados e Discussão

3.1 Digestão ácida e lixiviação do óxido de nióbio amorfo

O ataque ácido com uma mistura de HF e H₂SO₄ se mostrou eficiente para obter um alto percentual de recuperação do metal de interesse, estão apresentados na Figura 2. Damodaran et al (1969) realizaram estudos com extração de solvente de nióbio e tântalo na Índia com tributil fosfato (TBP). Em seu sistema, o nióbio e o tântalo foram extraídos juntos da solução de fluoreto pH ácido e, subsequentemente, separados seletivamente da fase orgânica. Ele relatou que uma concentração de solvente de 50% de TBP no querosene deu características de extração ideais. Thakur e Gangopadhyay. (2016) relataram que uma solução contendo tântalo e nióbio com algumas impurezas foi submetido ao tratamento de extração com solvente usando o extratante MIBK e TBP.

Ambos os extratos de nióbio e tântalo em alta concentração de H₂SO₄ (>8N), nessas condições, a maioria das impurezas, como ferro, manganês e magnésio, permanecem na fase aquosa, apresentada na Figura 1.

Figura 1: Recuperação de Nb obtido da digestão ácida e lixiviação do óxido de nióbio amorfo.



Fonte: Autores.

Esses resultados confirmam a literatura estudada, onde para obter uma eficácia favorável na digestão, não é necessária uma alta concentração de ácido. A análise semi quantitativa do material obtido demonstrou, portanto, grau de recuperação expressivo, atingindo cerca de 98% de nióbio presente.

3.2 Dados de equilíbrio

Os resultados obtidos nestes ensaios estão apresentados na Tabela 2 a seguir por isotermas de extração de cada solvente.

Tabela 2: Parâmetros e Análise Química Primeira Etapa de Testes.

Teste	Extração por solvente		Análise Química (Fase Aquosa)					
	Solvente	Concentração	Nb (Entrada) g/L	Nb (Saída) g/L	Ta (Entrada) g/L	Ta (Saída) g/L	Extração Nb %	Extração Ta %
Teste 1	Octanol	Sem diluição	57,4	57,0	0,16	0,09	0,7%	41%
Teste 2	Octanol	Sem diluição	57,4	57,3	0,16	0,09	0,2%	43%
Teste 3	Octanol	Sem diluição	57,4	57,4	0,16	0,09	0,0%	42%
Teste 4	Octanol	Sem diluição	62,1	62,1	0,17	0,10	0,1%	42%
Teste 5	Octanol	Sem diluição	70,9	69,9	0,19	0,10	1,4%	47%
Teste 1	TBP	2,0 mol/L	57,4	54,6	0,16	<0,010	4,8%	94%
Teste 2	TBP	2,0 mol/L	57,4	56,6	0,16	<0,010	1,4%	94%
Teste 3	TBP	2,0 mol/L	57,4	57,1	0,16	<0,010	0,5%	94%
Teste 4	TBP	2,0 mol/L	62,1	55,8	0,17	<0,011	10,1%	94%
Teste 5	TBP	2,0 mol/L	70,9	66,4	0,19	<0,010	6,4%	95%

Fonte: Autores.

Houve formação de emulsão nos experimentos que empregaram o solvente Cynaex 923 quando este entrou em contato com a fase aquosa. Desta forma, esses experimentos não foram submetidos à análise química.

De acordo com Sudderth e Kordosky (1986), para que um extratante tenha desempenho aceitável na recuperação e

purificação dos metais presentes em soluções aquosas de lixiviação o circuito orgânico aprontado deve tolerar o material bruto e não deve promover mudanças a sua formação.

Para a continuação do estudo foi realizado outra bateria de testes utilizando os solventes orgânicos 2-octanol e TBP, os resultados dos mesmos são apresentados na Tabela 3 e Figura 2.

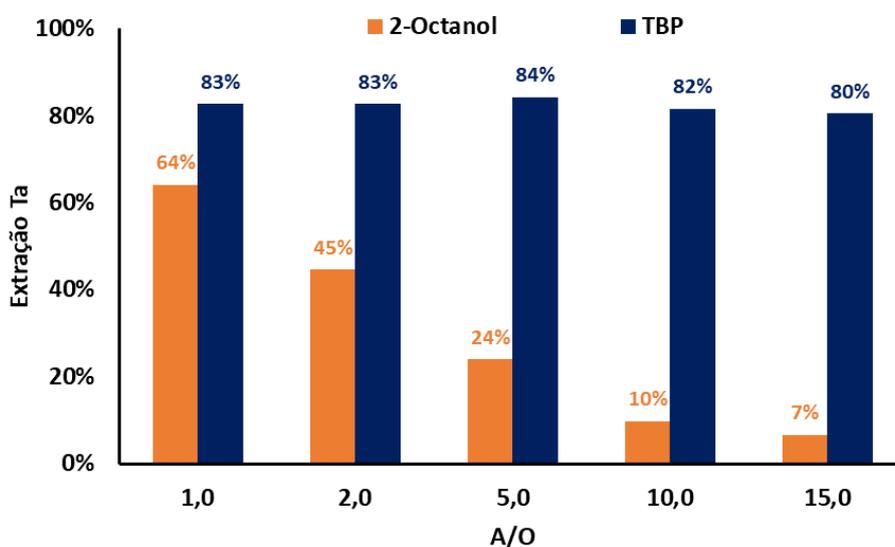
Tabela 3: Parâmetros e Análise Química na segunda etapa de testes.

Teste	Extração por solvente			Análise Química (Fase Aquosa)					
	Solvente	Concentração	A/O	Nb (Entrada) g/L	Nb (Saída) g/L	Ta (Entrada) g/L	Ta (Saída) g/L	Extração Nb %	Extração Ta %
Teste 6	Octanol	Sem diluição	1	70,0	70,0	0,092	0,033	0,1%	64%
Teste 7	Octanol	Sem diluição	2	70,0	69,9	0,092	0,051	0,1%	45%
Teste 8	Octanol	Sem diluição	5	70,0	69,9	0,092	0,070	0,1%	24%
Teste 9	Octanol	Sem diluição	10	70,0	69,9	0,092	0,083	0,1%	10%
Teste 10	Octanol	Sem diluição	15	70,0	70,0	0,092	0,086	0,0%	7%
Teste 6	TBP	2,0 mol/L	1	70,0	66,2	0,092	0,016	5,4%	83%
Teste 7	TBP	2,0 mol/L	2	70,0	70,0	0,092	0,016	0,1%	83%
Teste 8	TBP	2,0 mol/L	5	70,0	70,0	0,092	0,015	0,0%	84%
Teste 9	TBP	2,0 mol/L	10	70,0	69,9	0,092	0,017	0,1%	82%
Teste 10	TBP	2,0 mol/L	15	70,0	69,8	0,092	0,018	0,3%	80%

Fonte: Autores.

Essas foram as condições experimentais para extração por solvente de Tântalo a partir do óxido de nióbio amorfo com diferentes extratantes e relação A/O. Fase aquosa: [H₂SO₄] 0,4 M, [HF] 4,5 M, [Nb] 70 g/L, [Ta] 0,092 g/L. Fase Orgânica: Extratante Octanol ou TBP 2,0 M em Exsol. Apenas um contato, Figura 2.

Figura 2: Gráfico comparativo 2-Octanol x TBP na extração de Ta em relação A/O.



Fonte: Autores.

Os resultados obtidos demonstram e comprovam a melhor eficiência do solvente extrator TBP na extração do metal tântalo (~84%). A melhor relação entre a fase aquosa e a orgânica, A/O= 5.

3.3 Precipitação e calcinação do pentóxido de nióbio

Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 4, em função da variação da temperatura (15 e 25 °C) e dosagem do hidróxido de amônio (NH₄OH) (0,88, 1,4 e 2,8 kgNH₄OH/kg Nb).

Tabela 4: Parâmetros dos Testes de Precipitação.

	Temperatura	pH	Filter Cake	Massa Nb ₂ O ₅	Recuperação
	°C		g	g	%
Teste 1	15	6,89	0,0	0,0	0%
Teste 2	15	8,67	46,1	8,7	84%
Teste 3	15	9,78	41,0	8,5	81%
Teste 4	25	6,55	3,3	1,6	15%
Teste 5	25	8,17	52,1	9,8	95%
Teste 6	25	9,75	49,0	9,0	86%

Fonte: Autores.

Ao comparar às duas temperaturas estudadas (15 e 25 °C), podem-se analisar comportamentos semelhantes na relação de dosagem do NH₄OH onde, os testes 1 e 4 (0,88 KgNH₄OH/KgNb) indicam que uma baixa dosagem do NH₄OH é ineficiente para que ocorra a precipitação do Nb₂O₅. Nota-se que nos testes 2 (15 °C e 1,40 KgNH₄OH/KgNb) e 5 (25 °C e 1,40 KgNH₄OH/KgNb), tiveram as melhores recuperações.

3.4 Extração com tbp estação piloto contínua

Utilizou-se a metodologia de contatos sucessivos para obter a isoterma de equilíbrio de extração do Ta, para definição do número de estágios teóricos de forma a subsidiar o processo em escala piloto.

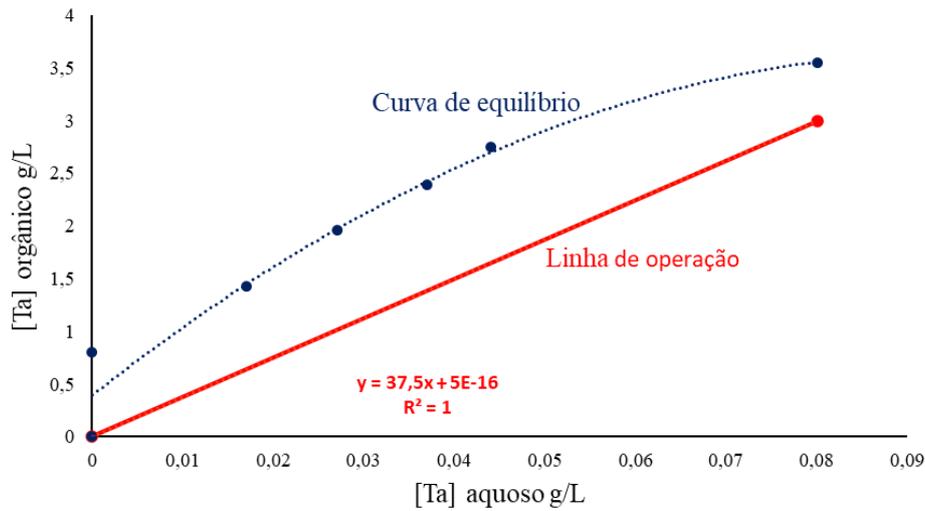
Quantificou-se através do balanço de massa a seguir representada pela Equação 3, a relação entre as vazões volumétrica das fases aquosa e orgânica (A/O).

$$(Aq.X_i) + Or + Y_i = (Aq.X_f) + Or + Y_f \quad (3)$$

Conforme o balanço de massa, para se obter um refinado praticamente isento de tântalo, mantendo uma relação volumétrica de alimentação A/O, análoga a 37,5, são necessários 4 a 5 estágios de extração. Nestas condições, é possível obter uma fase orgânica carregada com, cerca de, 0,08 g/L de Ta.

A linha de operação foi definida pelos pontos extremos da extração; (X_i, Y_f) e (X_f, Y_i), ou seja, (0,08, 3) e (0, 0). Representando a linha de operação graficamente pela Figura 3.

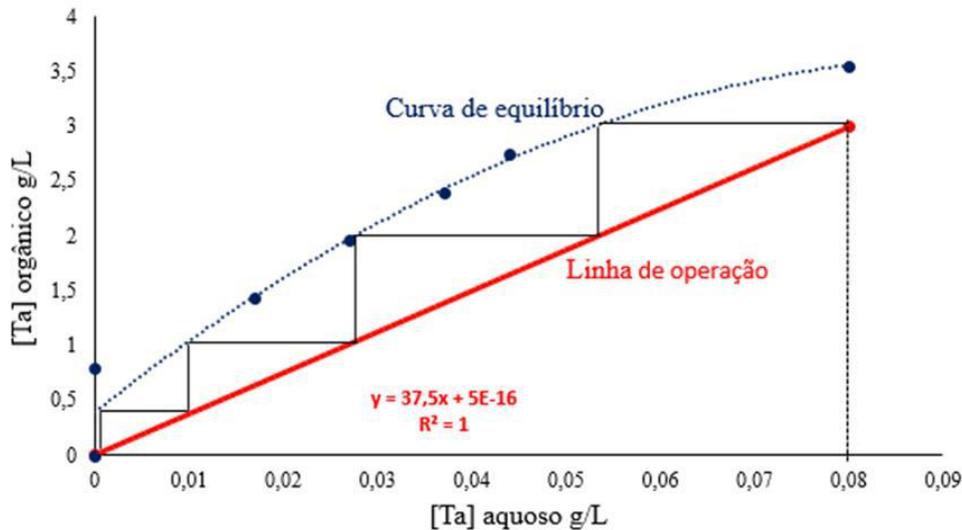
Figura 3: Representação da linha de operação.



Fonte: Autores.

No seguimento do estudo, determinou-se o número teórico de estágios e da relação volumétrica de alimentação do licor e do solvente para a realização dos experimentos contínuos (Merritt, 1971). Para o esgotamento do Ta, foram necessárias 4 etapas. Conforme apresentado na Figura 4, para uma relação volumétrica de alimentação licor/solvente igual a 37,5, a obtenção de um refinado isento de Ta, demanda de 4 estágios de misturadores-decantadores. Nesta condição é possível obter um solvente carregado com 3 g/L de Ta.

Figura 4: Isoterma de equilíbrio de extração de Ta.

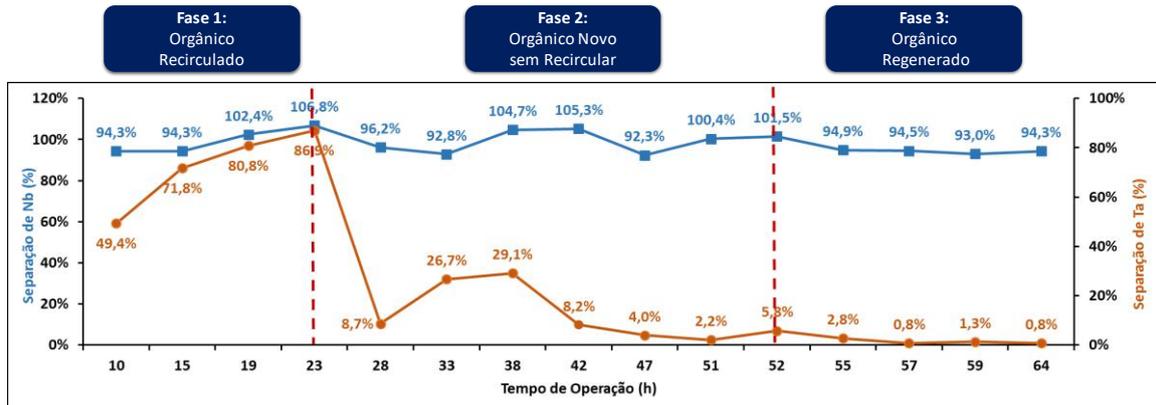


Fonte: Autores.

Para melhor compreensão da técnica, a operação da estação piloto de extração foi dividida em três fases, conforme mostrado Figura 5.

Fase 1: Recirculação da fase orgânica, esse procedimento teve como objetivo atingir o equilíbrio do sistema de extração. Como podemos observar essa operação não foi satisfatória, devido ao alto tempo de residência (23 horas) até atingir o equilíbrio total.

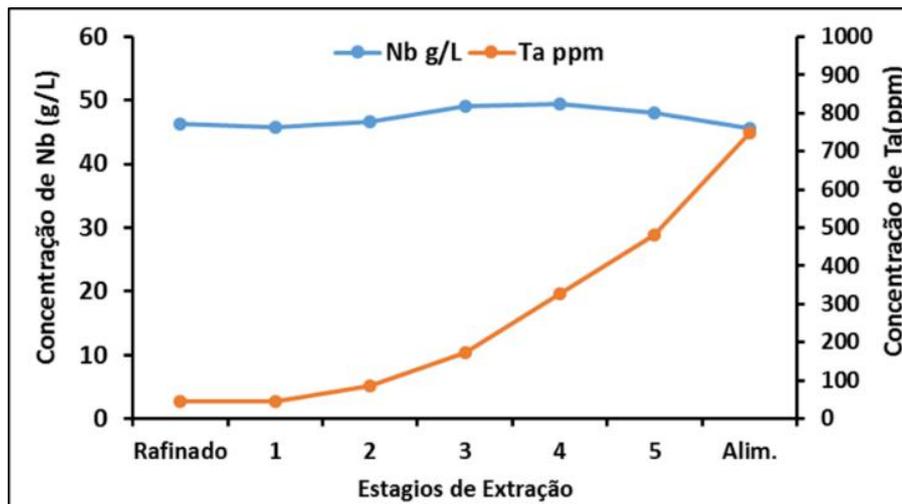
Figura 5: Porcentagem de Nb e Ta no refinado após extração contínua por solvente.



Fonte: Autores.

Fase 2: Fase orgânica nova sem recirculação do orgânico. Nessa fase o sistema começa a entrar em equilíbrio e conforme os dados de processo ilustrado na Figura 6. Já nas primeiras horas dessa fase, pode-se observar a extração do Ta para fase orgânica e o Nb ficando na fase aquosa.

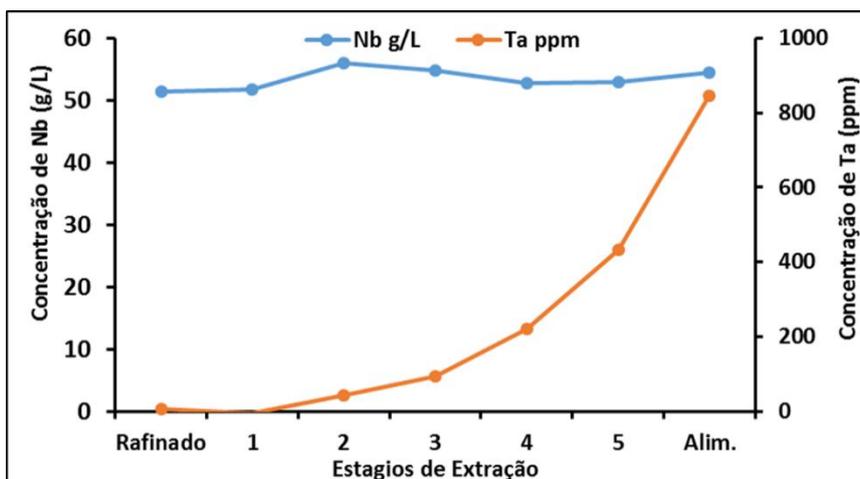
Figura 6: Fase 2 perfil das células de extração.



Fonte: Autores.

Fase 3: De maneira análoga à fase 2, a unidade piloto permaneceu, apresentada na Figura 7 em equilíbrio durante as 9 horas de operação. Aqui foi utilizado o solvente regenerado, construído usando os seguintes parâmetros ótimos: A / O = 1: 1, Água como agente de extração e 15 minutos de contato.

Figura 7: Fase 3 perfil das células de extração.



Fonte: Autores.

Podemos observar a evolução da planta piloto de extração, nas primeiras 10 horas à fase aquosa apresentava cerca de 50% de Ta na solução e no final do processo (64 horas) esse índice caiu para 0,8% de Ta no refinado.

4. Conclusão

Bons resultados foram obtidos para os ensaios de digestão ácida a partir do óxido de nióbio amorfo, extraindo em média 68,5 g/L de Nb e 0,093 g/L de Ta, alcançando uma recuperação do nióbio de 97,6%. Nos experimentos em bancada, utilizando os três extratantes presentes (Cyanex 923, 2- Octanol e TBP) no trabalho, o Cyanex 923 não permitiu extração relevante nas condições propostas. A extração com os solventes TBP e 2-octanol, alcançaram um desempenho expressivo.

Os ensaios com 2-Octanol indicaram a extração do Ta, com uma média de extração em torno de 30%. Um dado interessante no uso do 2-octanol é que, ao decrescer a relação A/O a percentagem de extração do Ta aumenta, já que uma relação A/O de 15 obteve-se em torno de 7% de extração e diminuindo A/O para 1 ocorreu o aumento da extração para 64%.

Os experimentos para precipitação do Nb₂O₅ levaram a uma recuperação de 95% quando em temperatura de 25 °C e uma dosagem de 1,40 kg NH₄OH/kg Nb. Em seguida o precipitado foi calcinado a 1100 °C por 60 minutos, obtendo-se o pentóxido de nióbio (Nb₂O₅) com 98,9% de pureza e baixo teor de tântalo, 157 ppm.

Sugestão para trabalhos futuros

Para trabalhos futuros, propõe-se a realização de testes para reextração do Ta da fase orgânica proveniente da etapa de extração. Também novos experimentos em bancada, visando melhorar a recuperação de nióbio. Ainda, avaliar reagentes alternativos para substituir o HF na digestão ácida e realizar cálculos de estimativa de custo de produção. Realizar estudos de precipitação e calcinação do nióbio concentrado na fase aquosa, assim alcançando um produto final (Nb₂O₅) com o menor teor de contaminantes.

Agradecimentos

À Universidade de Uberaba - UNIUBE e CAPES pelo apoio financeiro.

Referências

Abrão, A. (1994). Química e tecnologia das terras-raras. Editora. CETEM/CNPq.

- Agulyansky, A. (2004) The Chemistry of Tantalum and Niobium Fluoride Compounds, *Elsevier*, 1–11.
- Benedetto, J. S., Ciminelli, V. S. T. & Neto, J. O. (1993). "Comparison of Extractant in the Separation of Samarium and Gadolinium." *Minerals engineering*, 6 597-605
- Blackadder, D. A. & Nedderman, R. M., (2004), Manual de Operações Unitárias. Brasil, *Editora Hemus*.
- Caletka, R., Hausbeck, R., & Krivan, V., (1989). Distribution of niobium and tantalum on DOWEX- 1 and polyurethane form in HF–H₂SO₄ and HF–HCl medium. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 131, 343–352.
- Damodaran, A. D., Deshpande S. G., Majmudar, A. A. & Sastri, M. S. (1969) Extraction and Utilization of Pure Niobium and Tantalum from Indian Ores. *Bhabha Atomic Research Center, Trombay, Bombay*, 36(5), 306-318.
- Foust A.S., Wenzel, L.A., Clump, C.W., Maus, L., & Andersen, L. B. (1982). Princípios das Operações Unitárias, *Editora Guanabara dois S.A.*.
- Grill, R. (2007). Niobium for coins. *TIC Tantalum - Niobium International Study Center - Bulletin*, 129, 6-8.
- Matsumoto, M., Mochiduki, K., Fukunishi, K., & Kondo, K. (2004) Extraction of organic acids using imidazolium-based ionic liquids and their toxicity to *Lactobacillus rhamnosus*. *Separation and Purification Technology*. 40, 97- 101.
- Merritt, R. C. (1971). *The extractive metallurgy of uranium*. Colorado: Colorado School of Mines Research Institute.
- Minczewsky, J., Chwastowski, J., & Dybczywki, R. (1979), Separation and Preconcentration Methods in Inorganic Trace Analysis, *Pure and Applied Chemistry*. 51, 1195-1211
- Morrison, G. H., & Freiser, H., (1957). Solvent Extraction in Analytical Chemistry. John Wiley and Sons, 1. 1963
- Pratt, H. R. C., & Hanson, C. (1983) Handbook of solvent extraction editado por T.C. Lo, M.H.I. e Hanson. C, John Wiley and Sons. 437-597
- Reissinger, K.H., & Schröter, J. (1978). Selection Criteria for Liquid-Liquid Extractors, *Chem. Eng.*, 85, 109-118.
- Roesch, S. M. A. (2005). *Projetos de Estágio e de Pesquisa em Administração: Estágios, Tcc, Dissertações e Estudos de Caso*. Ed. Atlas (3).
- Russel, J. B., (1994), Química Geral, v.I e II., *Pearson Makron Books*, (2).
- Sudderth, R. B. & Kordosky, G. A., (1986) - Some Practical Considerations in the Evaluation and Selection of Solvent Extraction Reagents. *Chemical Reagents in the Mineral Processing Industry*. Ed Malhotra and Riggs. S.M.E. 181-196.
- Thakur, A., & Gangopadhyay, S. (2016). State-of-the-art in surface integrity in machining of nickel-based super alloys. International. *Journal of Machine Tools and Manufacture*. 100, 25-54.
- Vogel, A. I. (1992) *Análise Química Quantitativa* “(5a ed.), Guanabara Koogan, p.345.