

## Purificação de soluções precursoras do óxido de zircônio pelo processo de extração por solventes

C.Shin-Iti-Oie (\*) e J.C.Bressiani (\*\*)

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN) - Depto. Eng. Materiais  
Travessa R, 400, Cid. Universitária - 08805-900 - São Paulo - SP  
Fax (011) 816-9370 - Tel (011) 816-9362  
(\*) csioie @ net. ipen.br  
(\*\*) jbressia @ net. ipen.br

### Resumo

No presente trabalho estudou-se a utilização do solvente metil isobutil cetona (MIBK) para a purificação de solução de oxicloretos de zircônio, precursores do óxido de zircônio. A principal impureza extraída por este solvente é o Fe(III), presente nesta solução com concentração de 384 mg/l. O estudo de extração foi realizado utilizando-se uma coluna pulsada de pratos perfurados onde a solução aquosa e o solvente fluem em contracorrente através de uma sequência de pratos perfurados. O contaminante Fe(III) é transferido da fase aquosa para a fase orgânica. As variáveis analisadas foram: amplitude e frequência de pulsação, definição da fase dispersa, vazão total e relação de fases. Os resultados dos ensaios de extração mostraram-se altamente satisfatórios, indicando a viabilidade da utilização deste processo na purificação de soluções precursoras da zircônia. Nas melhores condições estabelecidas chegou-se à concentração de Fe(III) na fase aquosa abaixo de 5 mg/l.

Palavras chaves: zircônia, oxiclreto de zircônio, extração por solventes, coluna pulsada

### Abstract

In the present work the use of the solvent methylisobutylketone (MIBK) for purification of zirconium oxychloride solution has been studied. The main contaminant extracted by this solvent is Fe(III) present in concentration of 384 mg/L. The extraction experiments were carried out in a sieve plate pulsed column, where the aqueous phase and the solvent flow countercurrently through an assembly of perforated plates. Iron is transferred from the aqueous to the organic phase. The variables analysed were: amplitude and frequency of pulsation, choice of dispersed phase, total throughput, and phase ratio. The extraction results were successful, indicating the feasibility of employing this process for purification of solution containing zirconia precursors. At the best operating conditions, a concentration under 5 mg/L in the raffinate was achieved.

Key words: zirconia, zirconium oxychloride, solvent extraction, pulsed column

### 1- Introdução

As propriedades dos materiais cerâmicos à base de zircônia dependem das características da matéria-prima e da técnica de processamento empregada. A composição química dos pós utilizados deve ser controlada com rigor, devido ao efeito que pequenas concentrações de impurezas podem acarretar na microestrutura e nas propriedades finais do material [1]. Na produção de zircônia, a solução contendo precursores do óxido pode ser purificada seguindo-se diferentes técnicas de separação, para remover os elementos contaminantes. O processo de extração por solventes apresenta-se como uma das técnicas mais difundidas para a purificação de soluções em escala industrial [2,3,4]. Dependendo da composição de elementos presentes na matéria-prima inicial, uma combinação de técnicas deve ser empregada para remover os diferentes contaminantes [5,6]. No presente trabalho estudou-se o emprego do solvente metil isobutil cetona (MIBK) para a purificação de solução de oxicloreto de zircônio, precursores do óxido de zircônio. A principal impureza extraída por este solvente é o Fe(III), presente nesta solução com concentração de 384 mg/l. Biswas *et. al* [7] estudaram a extração de Fe(III) utilizando MIBK a partir de uma solução obtida da lixiviação da ilmenita, contendo 11,8 g/l de Ti, 2,75 g/l de Fe (III) e 7,5 M de HCl. Segundo estes autores, dois estágios de extração foram suficientes para purificar a solução até o nível de 1,5 mg/l de Fe(III) com relação de fase O:A de 1:2. A eficiência de extração aumenta com a concentração de Fe(III) e com a elevação da acidez livre da solução [8]. O processo de extração por solventes em colunas é normalmente adequado para sistemas onde a cinética de extração é rápida, como é o caso da extração de Fe(III) por MIBK [7]. Este tipo de contactor tem como aspectos positivos a alta capacidade de processamento, elevada eficiência de separação e reduzido consumo de solvente. Neste processo a solução aquosa ácida e o solvente fluem em contracorrente devido a diferença de densidade entre as duas fases. A coluna de pratos perfurados é pulsada para forçar a passagem dos fluidos pelos orifícios dos pratos e promover a formação de dispersões de uma fase na outra. Cria-se desta forma uma elevada área interfacial para a transferência de massa. Aumentando-se a intensidade de pulsação, representado pelo produto amplitude e frequência de pulsação, as gotas da fase dispersa são progressivamente reduzidas, diminuindo sua velocidade superficial e aumentando o tempo de residência na coluna [9, 10].

## 2- Materiais e Métodos

A coluna foi construída em vidro com as seguintes dimensões: altura de 2,15 m e diâmetro interno de 37 mm, com pratos perfurados espaçados 80 mm entre si, conforme mostrado esquematicamente nas Figuras 1 e 2. Os pratos foram confeccionados em polipropileno, material resistente ao solvente empregado, com orifícios de 2 mm de diâmetro, resultando em uma área livre de 23%. Estes valores são usuais na literatura. Nas extremidades superior e inferior da coluna situam-se os decantadores, onde se processa a separação das fases após o contacto. A coluna é pulsada por meio de uma bomba de diafragma que succiona e injeta a solução presente no interior da coluna em um movimento cíclico. A intensidade de pulsação é regulada por um controlador de frequência acoplado à bomba. As fases aquosa e orgânica foram introduzidas na coluna por meio de bombas dosadoras previamente calibradas. A altura da interface aquosa/orgânica é controlada através da vazão de

saída da solução purificada. Utilizou-se a mesma solução em todos os experimentos para evitar desvios de concentração de metal e da acidez livre da solução.

Ao longo da coluna foram instaladas válvulas para a coleta de amostras das fases aquosa e orgânica e para estabelecer o perfil de extração. As amostras foram coletadas após atingido o tempo de equilíbrio. As vazões da fase aquosa foram analisadas no intervalo de 7,5 até 23 l/h com relação de fases O: A de 2:1 e 1:1.

Fig. 1 - Esquema do aparato experimental utilizado.

Fig. 2 - Arranjo de pratos perfurados no interior da coluna.

As características físico-químicas da solução aquosa e do solvente estão apresentados na Tabela 1 e 2. As amostras foram analisadas pela técnica de espectrofotometria.

Tabela 1

Tabela 2

### 3 - Resultados e discussão

A influência da intensidade de pulsação no perfil de extração é apresentado na Fig. 3 para a operação com fase orgânica dispersa e com as vazões das fases aquosa e orgânica de 7,5 e 15 l/h, respectivamente. Com a elevação da intensidade de pulsação de 2,40 para 3,07 cm/s, a eficiência de extração é aumentada, devido à redução do diâmetro de gotas e conseqüente aumento na área interfacial. Para uma intensidade de pulsação elevada como 5,50 cm/s, o efeito da mistura axial, gerada pela turbulência criada, torna-se acentuado, diminuindo o gradiente de concentração e a força motriz para a transferência de Fe(III) da fase aquosa para a fase orgânica. Como conseqüência, a eficiência de extração é drasticamente reduzida.

Fig. 3 - Efeito da intensidade de pulsação no perfil de extração de Fe(III) com fase orgânica dispersa.

O efeito da definição da fase sendo dispersada foi analisado para uma baixa intensidade de pulsação e para uma alta intensidade como mostrado nas Fig 4 e 5. Em ambos os casos, dispersando-se a fase aquosa os resultados de extração foram melhores. Este resultado pode ser creditado ao efeito da interação entre a superfície do prato e as gotas da fase dispersa. O grau de molhabilidade da superfície do polipropileno pela fase orgânica é acentuadamente maior que pela fase aquosa. Como determinado por Bracou *et al.* [10], quando a molhabilidade da superfície do prato pela fase dispersa é elevada, as gotas tendem a coalescer sobre esta superfície ou ocorre interação gota-superfície, que acarreta na formação de gotas de morfologia irregular e de maior diâmetro. Este efeito é menos pronunciado para intensidade de pulsação mais elevadas porque as tensões de cisalhamento que resultam em ruptura das gotas compensam o efeito da molhabilidade.

Fig. 4 - Efeito da constituição da fase dispersa para a intensidade de pulsação de 2,40 cm/s.

Fig. 5 - Efeito da constituição da fase dispersa para a intensidade de pulsação de 5,50 cm/s.

O efeito da relação de fases é mostrado na Fig.6 onde fica evidenciado que este sistema requer uma relação de fases O:A de pelo menos 2:1. Na Fig. 7 é apresentado o efeito do aumento da vazão da fase aquosa sobre o perfil de extração, mantendo-se a relação de fases O:A de 2:1. Observa-se que para uma vazão de até 12 l/h de fase aquosa ou 36 l/h de vazão total, a eficiência de extração é elevada, com concentração final de Fe(III) na faixa de 5 mg/l. Vazões mais elevadas resultam em uma diminuição do tempo de residência e decréscimo na extração.

Fig. 6 - Influência da relação de fases para operação com fase aquosa dispersa.

Fig. 7 - Efeito da vazão total no perfil de extração de Fe(III)

## 4- Conclusões

As principais conclusões deste trabalho são:

- a utilização do processo de extração por solventes em coluna pulsada de pratos perfurados, utilizando o solvente MIBK, possibilita a extração de Fe(III) de solução contendo precursores da zircônia até concentrações abaixo de 5 mg/l.
- para se obter concentrações desta ordem, a capacidade de processamento máximo da coluna, para as condições analisadas, foi de 12 l/h de fase aquosa.
- a relação de fases é uma variável importante, sendo que o sistema requer uma relação O:A de pelo menos 2:1.
- o efeito da mistura axial no perfil de extração é pronunciado, quando a intensidade de pulsação assume valores acima de 4,75 cm/s. O intervalo ideal de intensidade de pulsação para este sistema situa-se entre 3 e 4,75 cm/s.

## 5- Bibliografia

- [1] - Blackburn S.; Johnson, T.P.; Ponton, C.B. , Wise, M.H.L., Ceramic and Metals Development - A Selective Overview, *Trans Int. Chem Eng.*, vol.73, 771-781, 1995.
- [2] - Baird, M.H.I., Solvent-Extraction - The Challenges of a Mature Technology, *The Can. J. of Chem. Eng.*, vol.69, 1287-1301, 1991.

- [3] - Ritcey, G.M. Solvent Extraction Processing Plants Problems, Assessments, Solutions - Value Adding Through Solvent Extraction, *Proceedings of ISEC 96*, 17-24, 1996 .
- [4] - Flett, D.S., Solution Purification, *Hydrometallurgy* 30(1-3), 327-344, 1992.
- [5] - Doyle, F.M.; Duyvesteyn, S., Aqueous Processing of Minerals, Metals and Materials, *J. of Metals*, April, 46-54, 1993.
- [6] - Demopoulos, G.P.; Gefvert, D.L., Iron (III) Removal from Base-Metal Electrolyte Solutions by Solvent Extraction, *Hydrometallurgy*, 12 , 299-315, 1984.
- [7] - Biswas, R.K.; Habib, M. A. ; Dafazer, N.C, A Study of the Recovery of Titanium from Hydrochloric Acid Leach Solution of Ilmenite Sand, *Hydrometallurgy*, 28 , 119-126, 1992.
- [8] - Marcus, Y; Kertes, A.S., *Ion Exchange and Solvent Extraction of Metal Complexes* , John Wiley & Sons, 1968.
- [9] - Gourdon, C.; Casamatta, G., Influence of Mass Transfer Direction on the Operation of a Pulsed Sieve-Plate Pilot Column, *Chem.Eng.Sci.* 46 (11), 2799-2808, 1991.
- [10] - Bracou, H.; Borda, G.; Masbernat, O.; Gourdon, C., Influence of Plate Wettability upon Dispersion Transport in a Liquid-liquid Extraction Column, Value Adding Through Solvent Extraction, *Proceedings of ISEC 96*, 1149-1154, 1996.

## 6 - Lista de Símbolos

A - amplitude de pulsação (m)

A f - intensidade de pulsação (m/s)

Aq - fase aquosa

f - frequência de pulsação (s<sup>-1</sup>)

Fd - fase dispersa

O: A - relação entre as vazões da fase orgânica e aquosa

Org - fase orgânica

Q<sub>total</sub> - Q<sub>aq</sub> + Q<sub>org</sub> (m<sup>3</sup>/s)

Q<sub>aq</sub> - vazão da fase aquosa (m<sup>3</sup>/s)

Q<sub>org</sub> - vazão da fase orgânica (m<sup>3</sup>/s)

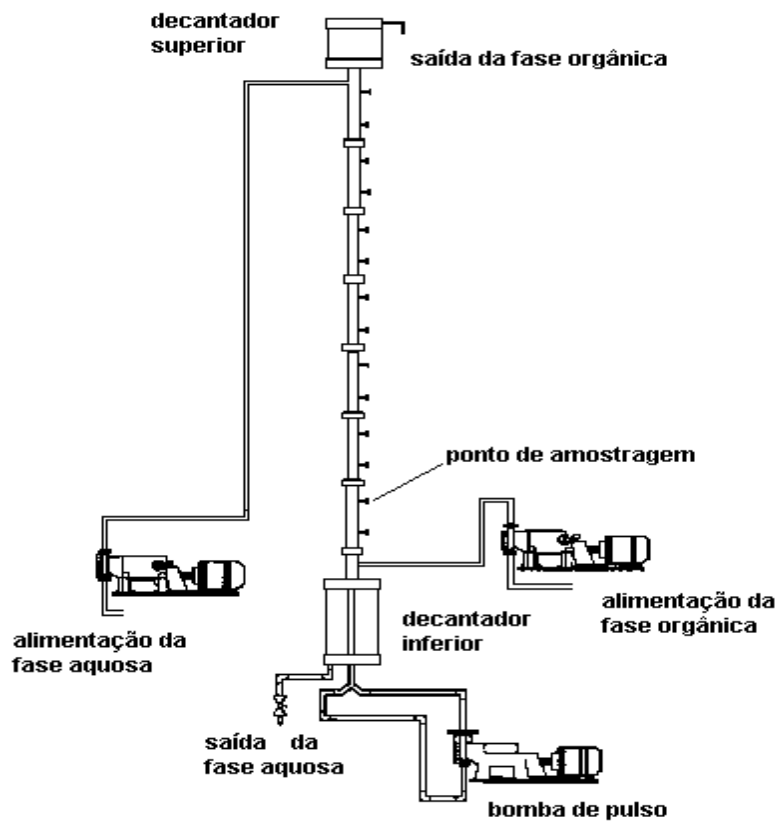


Fig1 - Esquema do aparato experimental utilizado

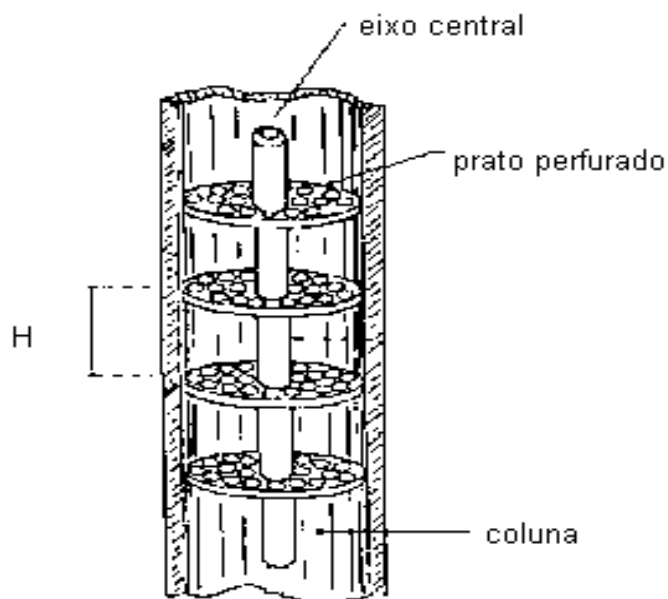


Fig2 - Arranjo de pratos perfurados no interior da coluna

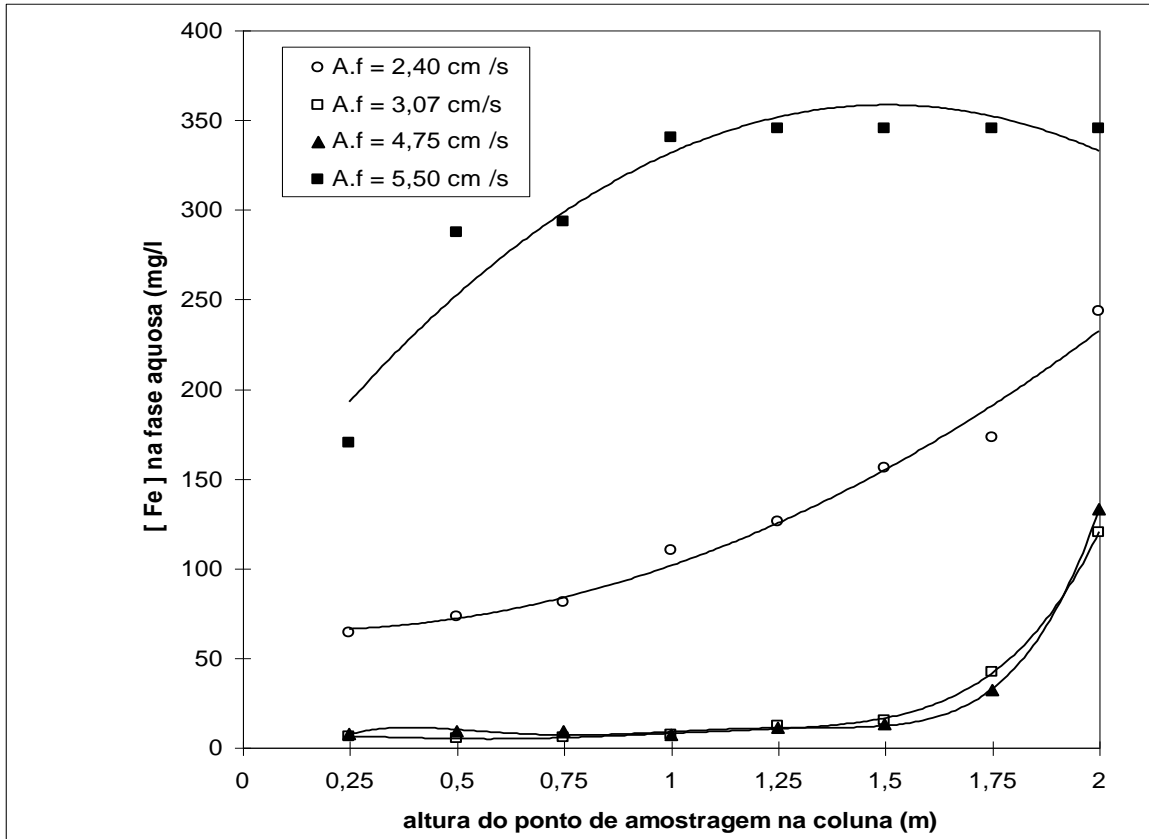


Fig. 3 - Efeito da intensidade de pulsação no perfil de extração de Fe(III) com fase orgânica dispersa.

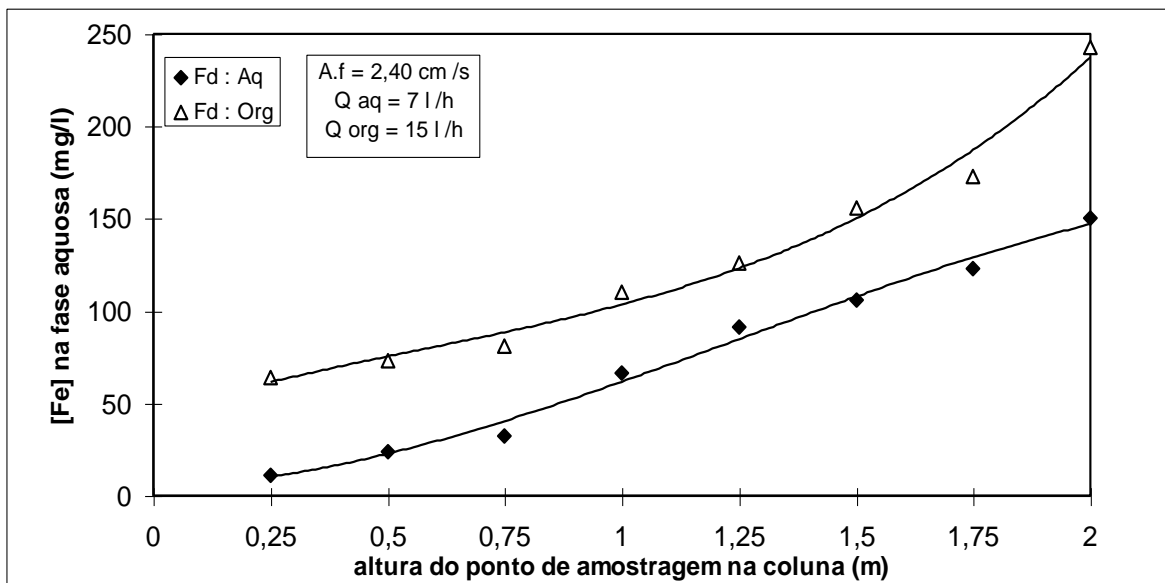


Fig.4 - Efeito da constituição da fase dispersa para a intensidade de pulsação de 2,40 cm/s.

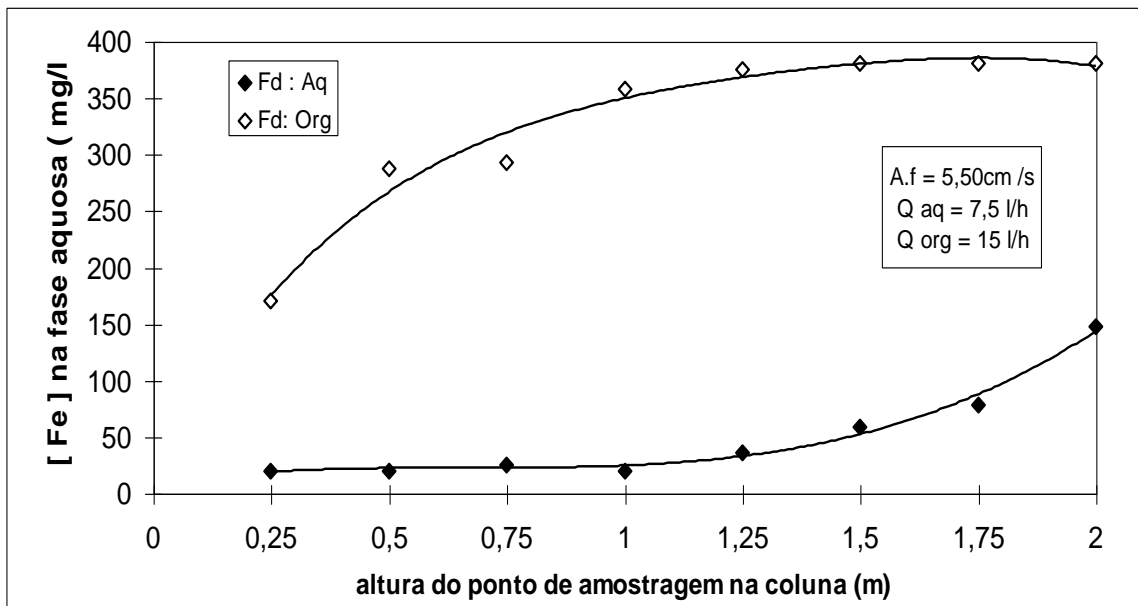


Fig.5 - Efeito da constituição da fase dispersa para a intensidade de pulsação de 5,50 cm/s.

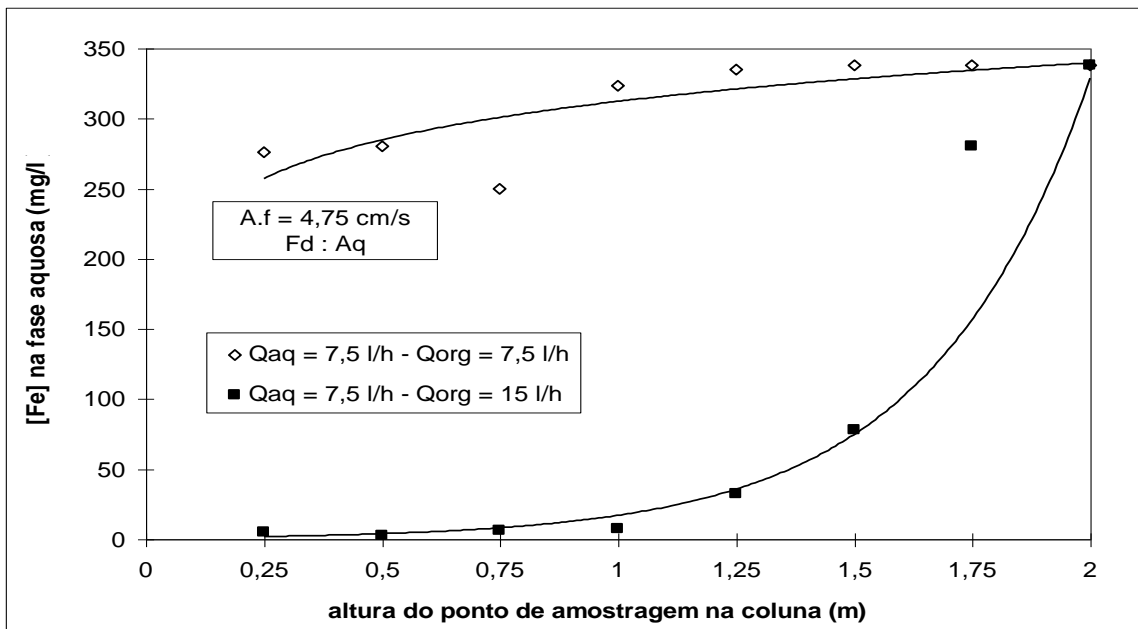


Fig.6 - Influência da relação de fases para operação com fase aquosa dispersa.

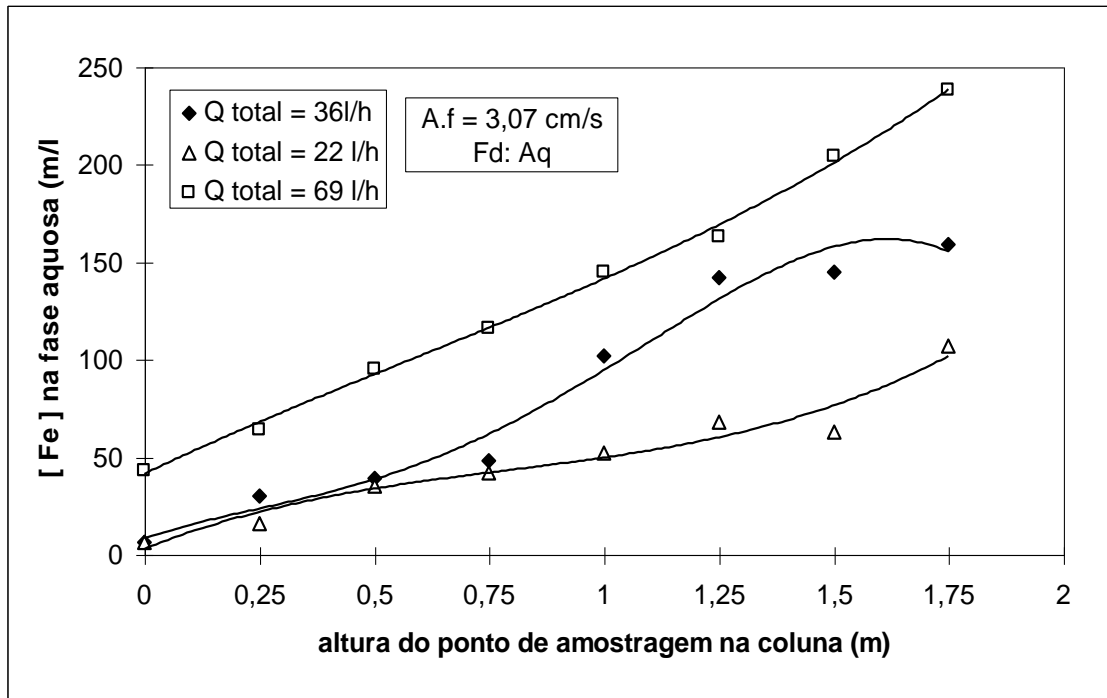


Fig.7 - Efeito da vazão total no perfil de extração de Fe(III)

Tabela 1 - Características da fase aquosa

Zr (g / l)	Fe(mg / l)	[ H <sup>+</sup> ] (M)	[Cl <sup>-</sup> ] (M)
109	384	1.2	2.8

Tabela 2- Características da fase orgânica

densidade (25 °C) ( Kg / m <sup>3</sup> )	796
viscosidade (25 °C) ( 10 <sup>-3</sup> Pa.s)	0.542
tensão interfacial ( 10 <sup>-3</sup> N / m)	8
solubilidade em água ( % em peso)	1.7