



ADSORÇÃO DE DISPRÓSIO EM LEITO DE VERMICULITA EXPANDIDA

Palavras-Chave: Disprósio, Vermiculita, Adsorção.

Autores/as:

FERNANDO ANTONIO AGOSTINHO – UNICAMP

M. Sc. GIANI DE VARGAS BRIÃO – UNICAMP

Prof.^a Dr.^a MELISSA GURGEL ADEODATO VIEIRA – UNICAMP

INTRODUÇÃO

Os metais terras raras (MTR) são um grupo formado por 17 elementos químicos e possuem papel relevante na fabricação de componentes usados em dispositivos eletrônicos (COSTA; SILVA; VIEIRA, 2020). Dentro desse grupo, se encontra o disprósio, metal que tem grande emprego na confecção de ímãs denominados NdFeB. Esses ímãs são amplamente usados na fabricação de motores de carros híbridos e turbinas eólica (FERREIRA; NASCIMENTO, 2013).

O setor tecnológico tem avançando rapidamente, de forma que a demanda por MTR tenha acompanhado o crescimento. Entretanto, a mineração dos MTR apresenta adversidades, seus depósitos geralmente não contém os metais de forma concentrada e a atividade mineradora implica na extração conjunta de Cs, Th e U, metais radioativos que acarretam questões ambientais significativas (FILIPPAS; SEMPROS; SARAFIDIS, 2021). Visto que a exploração possui suas limitações e sérias implicações ambientais, faz-se necessário promover o estudo de métodos que viabilizem a recuperação desses metais a partir de fontes secundárias, como efluentes industriais e de mineração contendo estes metais.

Atualmente, existem diferentes métodos que podem ser empregados com o intuito de concentrar e realizar a purificação dos MTR presentes nos resíduos eletroeletrônicos e efluentes industriais. Dentre estes, uma operação viável que tem merecido muita atenção é a adsorção. A adsorção se destaca como uma tecnologia de baixo custo e alta eficiência, mesmo em baixas concentrações.

Diferentes materiais podem ser usados como adsorvente, tais como nanotubos de carbono ou carvão ativado. Todavia, são materiais de alta complexidade ou possuem elevado custo. Desta forma, na busca de um material adsorvente abundante, de baixo custo, e de fácil obtenção, a vermiculita se torna uma grande opção, já que o Brasil possui 11% das reservas mundiais do silicato (UGARTE; SAMPAIO; FRANÇA, 2008).

Com isso, este estudo visou à investigação da adsorção de disprósio em coluna de leito fixo contendo vermiculita expandida como material adsorvente, por meio de um estudo de ciclos de adsorção e dessorção deste metal, a fim de concentrá-lo. Este projeto está inserido, em um contexto de economia circular, pois visa à recuperação e ao retorno deste metal de alto valor agregado ao ciclo produtivo.

METODOLOGIA

O preparo do material adsorvente, vermiculita expandida (Brazil Minérios, S.A), foi realizado através de peneiramento, por meio das peneiras Tyler (Granutest, Brasil) com abertura entre 16 e 24 mesh, no qual o material retido foi empregado nos ensaios de sorção em coluna.

As soluções do metal disprósio usadas nos ensaios de adsorção foram preparadas por meio da diluição de soluções estoque as quais foram preparadas a partir da dissolução de 5g de sais de nitrato pentahidratado de Disprósio (Aldrich, 99,9%) em um Becker contendo 100 ml de água ao qual previamente foi adicionado ácido nítrico (0,1 mol/L), abaixando o pH desta água à um valor perto de 5.

Na realização dos ensaios em sistema dinâmico de leito fixo, uma coluna de vidro com diâmetro interno de 0.7 cm e altura de 10 cm foi preenchida com a vermiculita expandida peneirada na primeira etapa até uma altura de 7 cm. Para o bombeamento da solução de entrada foi aplicada uma bomba peristáltica Masterflex (Cole-Parmer). E as amostras da saída da coluna foram coletadas por um amostrador automático programado para diferentes intervalos de tempo (Gibson FC203B). Os ensaios realizados abrangeram a determinação das melhores condições de vazão e concentração, e ciclos de adsorção e dessorção.

Os parâmetros de eficiência da coluna estão dispostos na forma de capacidade de adsorção total (q_t /mmol/g), capacidade útil de adsorção (q_u /mmol/g), percentual de remoção de disprósio na exaustão (R_t /%) e ruptura (R_u /%) respectivamente (Equações 01 - 04)

$$q_t = \frac{C_o \cdot Q}{1000m} \cdot \int_0^t \left(1 - \frac{C|_{Z=L}}{C_o}\right) \cdot dt \quad (01)$$

$$q_u = \frac{C_o \cdot Q}{1000m} \cdot \int_0^{t_u} \left(1 - \frac{C}{C_o}\right) \cdot dt \quad (02)$$

$$R_t = \frac{q_t m}{C_o Q t_t} 100 \quad (03)$$

$$R_u = \frac{q_u m}{C_o Q t_u} 100 \quad (04)$$

Em que, C_o é a concentração inicial de metal (mmol/L), Q é a vazão volumétrica de alimentação (mL/min), m é massa de adsorvente (g), $C|_{Z=L}$ é a concentração de metal na saída da coluna, t_t e t_u são os tempos de exaustão e o tempo de ruptura (min). Outro parâmetro de eficiência utilizado foi a altura da zona de transferência de massa (H_{ZTM} /cm), calculada por meio das Equações 05 e 06.

$$H_u = \frac{t_u}{t_t} * H_t \quad (05)$$

$$H_{ZTM} = H_t - H_u \quad (06)$$

Sendo que H_u é a altura útil do leito (7 cm), H_t é a altura total do leito (cm).

Após cada etapa de adsorção, foi realizada a dessorção, totalizando 5 ciclos, os quais os parâmetros de eficiência de dessorção/eluição são obtidos pelas Equações 7 e 8. A solução eluente usada na dessorção foi preparada com nitrato de magnésio, gerando uma fonte de Mg^{2+} de concentração 0.2 mol/L.

$$q_{el} = \frac{Q}{m} \int_0^t C_{el} dt \quad (07)$$

$$E = \frac{q_{el}}{q_e} 100 \quad (08)$$

Em que q_{el} é a capacidade de dessorção (mmol/g), E é a eficiência de dessorção (%), e C_{el} é a concentração de disprósio na solução eluente (mmol/L).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1(a) apresenta as curvas de ruptura dos ensaios do estudo fluidodinâmico (efeito da vazão) e 1(b) o efeito da concentração inicial. Note que quanto menor a vazão de metal, maior o tempo necessários para a ruptura da curva. Quando se analisa a eficiência de uma coluna, o parâmetro do tempo de ruptura é muito importante, visto que o mesmo implica na periodização da necessidade de revitalização da coluna, acarretando em menor custo de operação quando se tem longo tempo de ruptura.

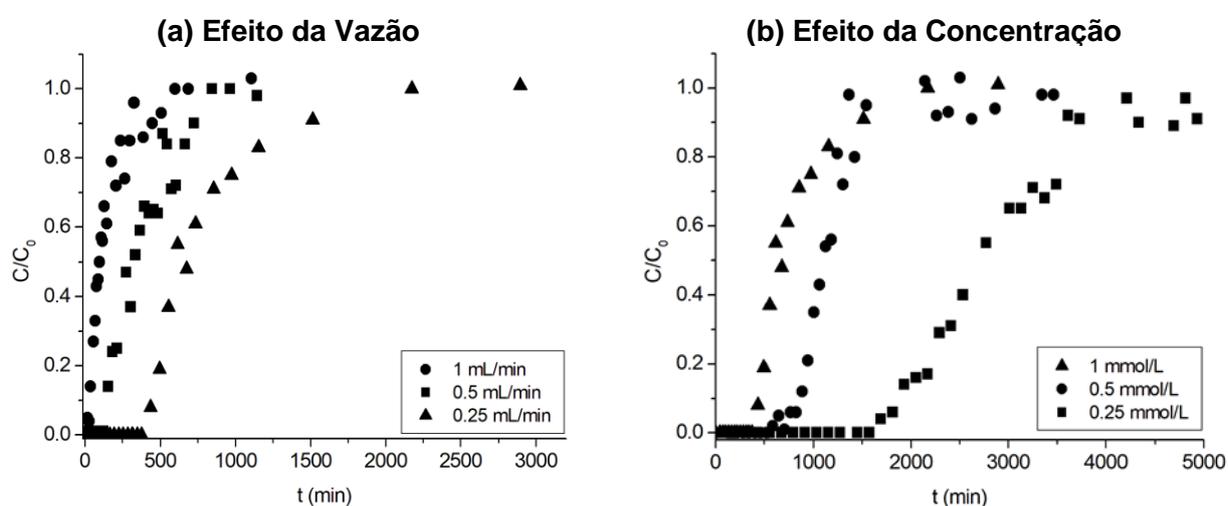


Figura 1 – Efeito da vazão e da concentração na adsorção de disprósio e neodímio em leito fixo.

Quanto ao efeito da concentração (Figura 1(b)), usando o fluxo de 0,25 mL/min e variando a concentração, a menor concentração também implica em um maior tempo de ruptura da curva. Entretanto, deve-se avaliar os outros parâmetros como a capacidade de adsorção até o ponto de exaustão da coluna, a capacidade adsorção útil e a zona de transferência de massa. A concentração que implicou a menor zona de transferência, maior capacidade total de adsorção até o ponto de exaustão da coluna e maior capacidade de adsorção útil da coluna foi a concentração de 0,5 mmol/L.

Os resultados do estudo fluidodinâmico e efeito da concentração sobre a adsorção de disprósio em leito fixo são apresentados na Tabela 1.

Q (mL/min)	C (mmol/L)	q_u (mmol/g)	q_t (mmol/g)	R_u (%)	R_t (%)	H_{ZTM} (cm)
1	1,0	0,04	0,36	98,3	24,2	6,2
0,5	1,0	0,16	0,45	99,7	43,0	4,6
0,25	1,0	0,23	0,45	100,0	32,9	3,3
0,25	0,5	0,31	0,42	100,0	51,6	1,8
0,25	0,25	0,25	0,42	100,0	63,1	2,9

Tabela 1 – Parâmetros de eficiência e de transferência de massa da adsorção de Dy em coluna de leito fixo com vermiculita expandida.

Nos ciclos de adsorção e dessorção, um ponto muito importante que deve ser considerado é o potencial de reutilização da coluna sem a perda efetiva de sua eficiência (COSTA; SILVA; VIEIRA, 2020). Note na Figura 2 (a), que as curvas de adsorção dos 5 ciclos, apresentam praticamente o mesmo tempo de ruptura e eficiências bem próximas (as eficiências no ponto de ruptura estão presentes na Tabela 2). Desta forma, isso indica que a coluna garante sua alta eficiência mesmo após 5 ciclos. Outro ponto bastante positivo foi a dessorção (Figura 2 (b)), a porcentagem de recuperação do metal Disprósio foi bem elevada, ficando em torno de 90% de recuperação (Tabela 2), o que se torna muito promissor para uma expansão em escala industrial e, assim, recuperar de forma eficiente esse metal, minimizando sérios problemas ambientais devido à exploração dos metais terras raras (CAO et al., 2021).

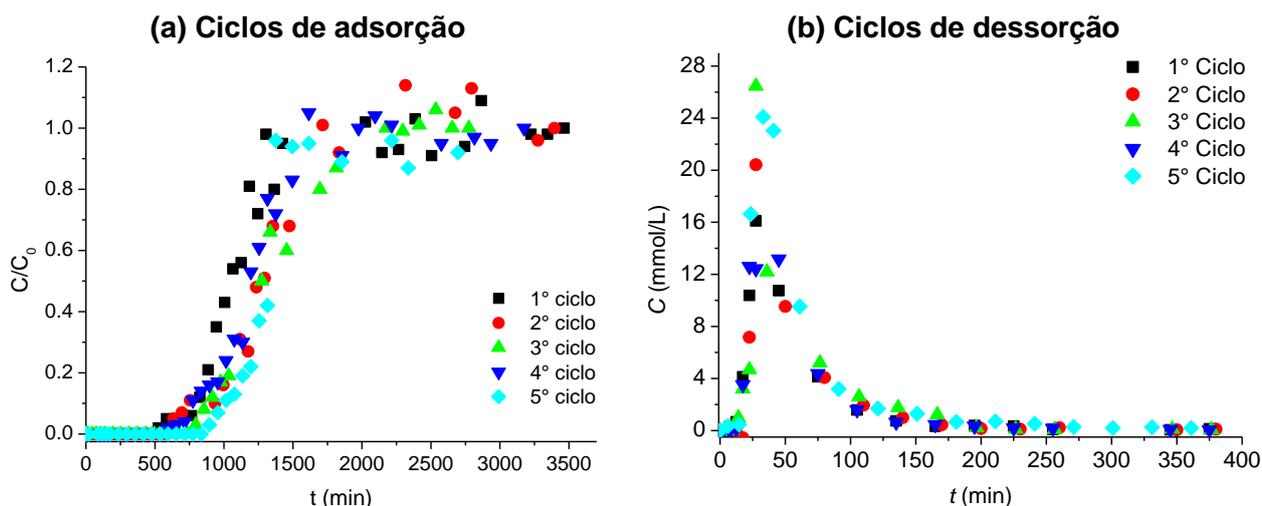


Figura 2 – Representação dos 5 ciclos de dessorção e adsorção do metal disprósio na coluna de leito fixo.

Em uma análise quantitativa, na Tabela 2 nota-se que os melhores parâmetros de adsorção foram obtidos no terceiro ciclo e que a coluna ainda manteve sua alta eficiência nos sucessivos ciclos.

Ciclo	t_u (min)	t_t (min)	q_u (mmol/g)	q_t (mmol/g)	R_u (%)	R_t (%)	H_{ZTM} (cm)
1°	825	2145	0,31	0,42	100,0	51,6	1,8
2°	695	1835	0,31	0,53	97,8	62,0	2,8
3°	855	2295	0,37	0,52	99,9	51,6	2,0
4°	775	1975	0,25	0,39	98,9	60,2	2,5
5°	895	1375	0,28	0,40	99,9	91,2	2,0

Tabela 2 – Parâmetros de eficiência de adsorção de disprósio em vermiculita expandida: $C_0 = 0,5$ mmol/L; $Q = 0,25$ mL/min.

Ciclo	q_{el} (mmol/g)	E (%)	C_{max} (mmol/L)
1°	0,40	97,4	16,1
2°	0,46	88,3	20,4
3°	0,50	96,3	26,5
4°	0,38	97,7	16,1
5°	0,38	94,0	24,0

Tabela 3 – Parâmetros de eficiência de dessorção de disprósio em vermiculita expandida: $C_{el} = 0,2$ mol/L; $Q = 0,25$ mL/min

A concentração máxima obtida no eluato é um indicativo do quanto a coluna é eficiente para concentrar e recuperar disprósio. Na Tabela 3, o projeto se mostra promissor, pois obteve uma concentração máxima de 26,5 mmol/L no terceiro ciclo, que é aproximadamente 53 vezes maior

que a concentração de entrada na adsorção (0,5 mmol/L), revelando, assim, que foi possível concentrar eficientemente o metal ao final do processo de adsorção-dessorção.

CONCLUSÕES

Por meio do estudo fluidodinâmico e do efeito da concentração de Dy, determinou-se as condições ótimas de vazão (0,25 mL/min) e de concentração de entrada (0,5 mmol/L). Uma vez definidas as melhores condições de operação, os 5 ciclos de regeneração apresentaram resultados promissores de adsorção e dessorção do disprósio em vermiculita. A eficiência média adsorção até o ponto de ruptura foi em torno de 100% e, no ponto de exaustão, aproximadamente 63,3%. Já nos ciclos de dessorção, em que fora aplicado o eluente nitrato de magnésio (0,2 mol/L), obteve-se uma média de 94,7% de remoção do disprósio da coluna ao longo dos cinco ciclos. Assim, a operação de adsorção de disprósio em coluna de leito fixo utilizando como material adsorvente a vermiculita expandida se torna amplamente promissora na recuperação de metais terras raras, visto a sua alta eficiência de adsorção, facilitada dessorção, e estabilidade do material.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi financiado pela Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo/FAPESP (Proc. nº 2017 / 18236-1 e Bolsa nº 2019 / 11353-8). Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico / CNPq (Proc. nº 308046 / 2019-6 e Proc. nº 147606 / 2018-7), e Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior / CAPES (Código financeiro 001). Os autores agradecem à Brasil Minérios S.A. pelo fornecimento do material adsorvente.

REFERÊNCIAS

CAO, Y. et al. A critical review of the recovery of rare earth elements from wastewater by algae for resources recycling technologies. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 169, n. February, p. 105519, 2021.

COSTA, T. B. DA; SILVA, M. G. C. DA; VIEIRA, M. G. A. Recovery of rare-earth metals from aqueous solutions by bio/adsorption using non-conventional materials: a review with recent studies and promising approaches in column applications. **Journal of Rare Earths**, v. 38, n. 4, p. 339–355, 2020.

FERREIRA F. A; NASCIMENTO M. **Terras Raras: Aplicações Atuais e Reciclagem**. Série Tecnologia Mineral, 91, CETEM/MCTI, Rio de Janeiro, IV. Título. V. Série. 2013. 72

FILIPPAS, A.; SEMPROS, G.; SARAFIDIS, C. Critical rare earths: The future of Nd & Dy and prospects of end-of-life product recycling. **Materials Today: Proceedings**, 37 (4), 4058-4063, 2021.

UGARTE, J. F. DE O.; SAMPAIO, J. A.; FRANÇA, S. C. A. Vermiculita. In: **Rochas e Minerais Industriais no Brasil: usos e especificações**. 2.ed ed. Brasil. p. 865–867.