

# **CONTAMINAÇÃO DE EXTRATANTES FOSFÍNICOS POR ALDOXIMAS EM CIRCUITOS DE EXTRAÇÃO POR SOLVENTE DE COBALTO.**

**Flávio de Almeida Lemos**

Bolsista PCI. – Engº. Químico, M. Sc. Coordenação de Processos Metalúrgicos e Ambientais – Serviços de Tecnologias Limpas (SETL) Centro de Tecnologia Mineral - CETEM /MCT

**Ivan Ondino de Carvalho Masson**

Orientador: Pesquisador Titular III – Engº. Químico, D. Sc. Coordenação de Processos Metalúrgicos e Ambientais – Serviços de Tecnologias Limpas (SETL) Centro de Tecnologia Mineral - CETEM /MCT

## **Resumo**

No presente trabalho, foi estudada a influência da contaminação de um circuito de extração por solvente de cobalto por aldoximas. Foram realizados ensaios em escalas de bancada e piloto. Os resultados obtidos em escala de bancada indicaram um aumento da extração do cobalto, porém com a perda da seletividade do processo que pode ser visto pela redução do fator de seletividade de 10667 para 8813 para o par iônico cobalto/níquel em pH 5,5, quando adicionado 0,5% do extratante Acorga à fase orgânica. Os resultados obtidos em escala piloto em regime contínuo em contracorrente também mostraram a mesma tendência com aumento da concentração de níquel na fase orgânica com a elevação dos níveis de contaminação promovida pela adição da aldoxima ao sistema contendo ácido fosfínico.

## **1. Introdução**

A extração por solventes ou extração líquido-líquido tem se tornado nos últimos anos um dos mais importantes processos de separação na hidrometalurgia. Este processo é atualmente utilizado na purificação de diversos metais tais como: Cu, Ni, Co, Zn, U, Mo, W, Zr, Nb, Ta, terras raras, Ga, Ge e metais do grupo da platina (MGP).

Na literatura científica são encontrados inúmeros trabalhos empregando individualmente misturas de aldoximas/cetoximas e ácidos fosfínicos. Contudo, não se tem conhecimento de estudos a respeito da ação sinérgica entre esses dois tipos de extratantes.

A elaboração desse trabalho foi decorrente da necessidade da Companhia Votorantim Metais Níquel buscar alternativas para recuperação do cobre contido na solução de sulfatos de cobalto e níquel em substituição ao processo de cementação.

Para a extração seletiva de íons de cobalto em meio sulfúrico contendo níquel e outros metais tais como: magnésio, zinco e ferro, emprega-se o extratante Cyanex 272® (ácido bis 2,4,4 trimetilpentil fosfínico), que introduzido no mercado em 1980 pela Cytec sendo utilizado em quinze unidades industriais na Europa, África, Chile, Brasil, Canadá e Austrália. Esse produto também é indicado na separação de terras raras.

Desde que a primeira hidroxi-oxima foi empregada como extratante em 1964 (Lix 63 e Lix 64) o desenvolvimento de reagentes para serem empregados na hidrometalurgia do cobre tem sido contínuo. As

formulações dos extratantes comerciais utilizados na produção de cobre são baseadas em duas oximas (C9-aldoxima e C9-cetoxima), visando obter elevados valores de seletividade e cinética, como é o caso do extratante Acorga 5774®, utilizado no presente estudo.

## **2. Objetivo**

A finalidade do estudo aqui apresentado foi de verificar a influência da contaminação de uma fase orgânica constituída por um extratante fosfínico, Cyanex 272®, por uma aldoxima, Acorga 5774®. De forma, a simular um circuito industrial onde ocorreria o arraste da fase orgânica de um circuito de extração de cobre para um segundo circuito de extração onde se processaria a separação do cobalto

## **3. Materiais e Métodos**

### **3.1. Testes em Escala de Bancada**

Os ensaios para determinação dos coeficientes de distribuição, capacidade de carga e isothermas foram realizados, utilizando um agitador de bancada de marca Ika modelo HS 501, medidor de pH marca MS Mistura modelo MSM 210, pipetas volumétricas e funis de decantação. O solvente foi previamente condicionado com solução de hidróxido de sódio 5,0 M considerando um excesso de 50% em relação à quantidade estequiométrica da solução de sulfato de cobalto, visando manter o valor do pH na faixa de 5,0 a 5,4.

### **3.2. Testes em Escala Piloto.**

A unidade piloto montada para o presente estudo contava com cinco estágios de extração, três estágios de lavagem (scrubbing), três estágios de reextração e um estágio de regeneração do solvente. As células de extração, tipo misturador/decantador, foram confeccionadas em fibra de vidro providas de visores em acrílico para apreciação da interface orgânico/aquoso. A rotação dos agitadores/bombeadores foi controlada entre 800 e 1000 rpm através de inversores de frequência de marca WEG.

As soluções aquosas das lavagens e reextrações foram estocadas em tanques confeccionados em fibra de vidro, com capacidade de 700 L, localizados na parte inferior da plataforma da unidade. Todos eram providos de resistência elétrica para aquecimento como descrito anteriormente.

Na etapa de regeneração, o tanque de estocagem tinha de 300 L de capacidade e a alimentação da solução aquosa era realizada por meio de bomba de engrenagem em aço inoxidável. Os controles de pH na unidade foram realizados através de medidores localizados na segunda e quarta células de extração, na segunda célula de lavagem e na segunda célula de reextração. Os equipamentos utilizados para esse fim já foram descritos anteriormente.

A solução de alimentação da unidade (originária da Companhia Votorantim Metais Níquel) contendo aproximadamente de 1,7 g/L de Co e 0,050 g/L de Zn, entrava na quinta célula, na etapa de extração, numa

vazão de 50 L/h. A solução orgânica, após um condicionamento com solução de NaOH para auxiliar no ajuste de equilíbrio de extração (4,8 a 5,2), entrava no circuito na primeira célula de extração, numa relação de fases A:O igual a 2:1. Após os cinco estágios de extração o refinado deveria então conter cerca de 0,010 a 0,015 g/L de Co. A operação foi realizada em regime contínuo (24 horas por dia) para garantir o equilíbrio e reprodutibilidade dos resultados. A Figura 2 apresenta a foto da unidade piloto, montada nas instalações do CETEM, para realização dos ensaios de extração em regime contínuo e em contracorrente.



Figura 2 – Foto da unidade piloto utilizada nos testes.

## 4. Resultados e Discussão

### 4.1 – Escala de Bancada

Os testes para determinação da capacidade de carga foram realizados utilizando relação de fases aquosa/orgânica (A)/O de 1:1, com o pH mantido constante em 5,2 por meio da adição de solução 5,0 M de NaOH. Após o quarto contato da fase orgânica carregada com uma fase aquosa “fresca” não houve variação do pH, indicando a saturação da fase orgânica pelos íons metálicos. A Tabela 1 apresenta as concentrações de níquel e cobalto presentes na fase orgânica. Fica evidenciado que a elevação de Acorga na fase orgânica aumentou a capacidade de carregamento dos íons de cobalto. Contudo, houve um aumento significativo na co-extração de níquel.

Tabela 1: Análises de Co e Ni das fases orgânicas após quatro contatos.

	Cyanex Puro	Cyanex + 0,05% Acorga	Cyanex + 0,10% Acorga	Cyanex + 0,20% Acorga	Cyanex + 0,50% Acorga
Co (g/L)	4,0	4,6	4,4	4,5	4,5
Ni (g/L)	0,32	0,40	0,66	0,77	1,30

O coeficiente de distribuição de um íon metálico ( $D_{Me}$ ) pode ser definido como a relação das concentrações de um determinado íon distribuído entre as fases orgânica e aquosa após efetuar o contato entre as mesmas. O coeficiente de distribuição é função do pH e uma elevação de seu valor indica que o íon de interesse se encontra em maior proporção na fase orgânica, indicando uma extração mais efetiva. Dessa forma, observando os dados contidos na Tabela 2 verifica-se que a elevação do pH e a adição de 0,5% do extratante Acorga a fase orgânica promovem uma melhor extração para os íons de cobalto e níquel.

Por outro lado, o fator de seletividade de um par iônico ( $S_{Me1/Me2}$ ) é a relação entre coeficientes de distribuição de dois íons em um determinado pH. A elevação do valor deste parâmetro indica a seletividade de um processo de extração. Pode-se observar que a adição de 0,5% de Acorga reduz a seletividade do processo em decorrência da co-extração de níquel.

Tabela 2 – Coeficiente de distribuição e Fator de seletividade empregando fase aquosa contendo Cyanex 272 e contaminada com 0,5% de Acorga 5774.

Cyanex Puro				
Coeficiente de Distribuição				
pH				
	2,0	3,0	4,0	5,5
$D_{Co}$	0,006	0,063	0,200	128
$D_{Ni}$	0,007	0,012	0,007	0,012
Fator de Seletividade				
$S_{Co/Ni}$	0,86	5,25	28,57	10.677
Cyanex + 0,5 % de Acorga				
Coeficiente de Distribuição				
pH				
	2,0	3,0	4,0	5,5
$D_{Co}$	0,002	0,008	0,200	141
$D_{Ni}$	0,002	0,006	0,004	0,016
Fator de Seletividade				
$S_{Co/Ni}$	1,00	1,33	50,00	8813

#### 4.2 – Escala Piloto

Na Tabela 3 são apresentadas as médias das concentrações de cobalto e níquel, nos estágios de extração, lavagens e reextração durante as cinco etapas do programa de testes. Pode-se ver claramente o aumento da concentração de níquel com o aumento da concentração de Acorga na fase orgânica.

Etapas	Extração		1º Lavagem		2º Lavagem		1º Reextração		2º Reextração	
	Co	Ni	Co	Ni	Co	Ni	Co	Ni	Co	Ni
1º- Cyanex Puro	2,0	0,041	2,2	0,003	2,4	0,001	2,2	0,002	0,027	0,001
2º- Cyanex+ 0,05% Acorga	2,3	0,048	2,4	0,005	2,5	0,0008	1,9	0,001	0,008	0,0004
3º- Cyanex + 0,1% Acorga	2,4	0,049	2,4	0,004	2,3	0,0012	1,2	0,001	0,016	0,006
4º- Cyanex + 0,2% Acorga	1,6	0,059	1,5	0,003	1,4	0,0123	1,2	0,011	0,081	0,004
5º -Cyanex + 0,5% Acorga	1,5	0,159	1,5	0,042	1,5	0,0120	1,2	0,016	0,063	0,003

A redução da concentração de cobalto a partir da quarta etapa pode ser atribuída a problemas com os diafragmas da bomba peristáltica dificultando a manutenção da relação de fases A/O em torno de 2,0.

Foi realizada uma análise estatística baseada no Teste de Hipótese de comparação entre as médias obtidas em cada grupo de amostras independentes para cada nível de adição de Acorga 5774 à fase orgânica. Para se testar a igualdade entre duas médias,  $m_1$  e  $m_2$ , por exemplo, nas etapas de extração e reextração, foram calculadas as probabilidades associadas ao teste “T-student” para rejeição da hipótese nula. E desta forma verificar uma diferença estatística para um nível de confiança de 95% para um determinado parâmetro.

No presente estudo apresentaremos apenas os gráficos obtidos para a extração de cobalto e reextração de níquel.

Como pode ser visto no gráfico da Figura 3, exceto ao ponto 0,2% pode ser verificada uma extração crescente de cobalto com o aumento da contaminação da fase orgânica. De certa forma, esse resultado já era esperado em função do possível sinergismo entre dois extratantes catiônicos. Essa não conformidade ocorrida na concentração de 0,2% de Acorga pode ser atribuída a problemas no sistema automático de pH em virtude do desgaste dos eletrodos.

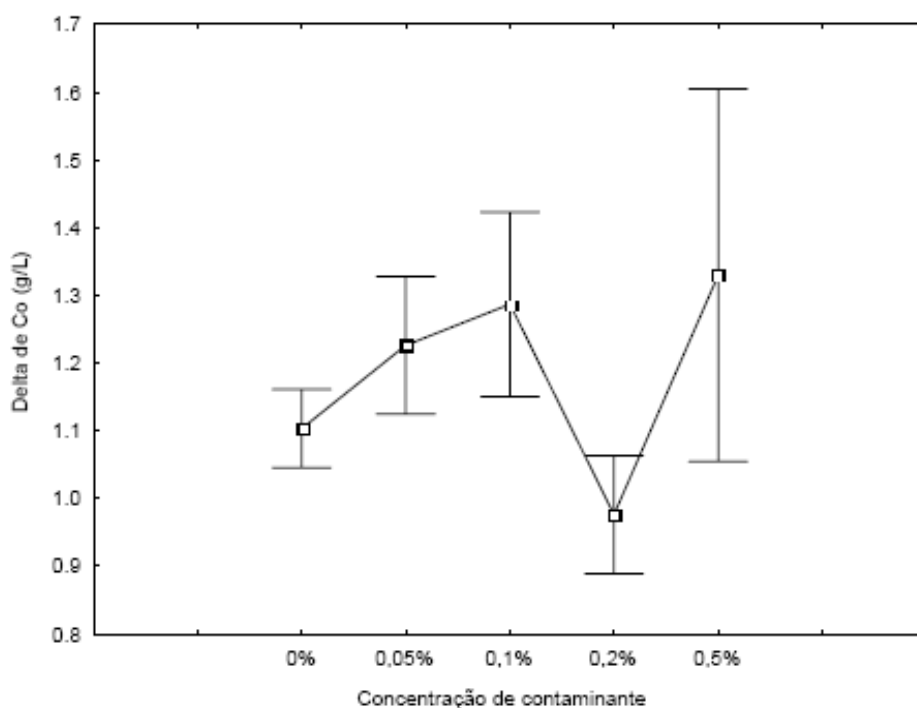


Figura 3 – Representação gráfica das médias de cobalto em função da concentração de contaminante na fase orgânica para o 5º estágio de extração.

O resultado apresentado no gráfico da Figura 4 corrobora com aqueles obtidos em escala de bancada. Visto que pode ser observada uma elevação significativa da concentração de níquel na fase orgânica no estágio de reextração para concentrações de Acorga acima de 0,2%.

Visto que, a etapa de lavagem visa remover íons de níquel que possivelmente tenham sido co-extraídos com os de cobalto, por meio da recirculação de uma solução aquosa rica em cobalto, promovendo desta forma uma troca iônica. Os resultados obtidos indicam que caso haja contaminação do extratante fosfínico por aldoximas, devem ser tomados ajustes operacionais na etapa de lavagem, tais como: aumentar a concentração

de cobalto na fase aquosa nos dois estágios de lavagem, aumentar a relação de fases aquoso/orgânico, visando melhorar a eficiência da lavagem.

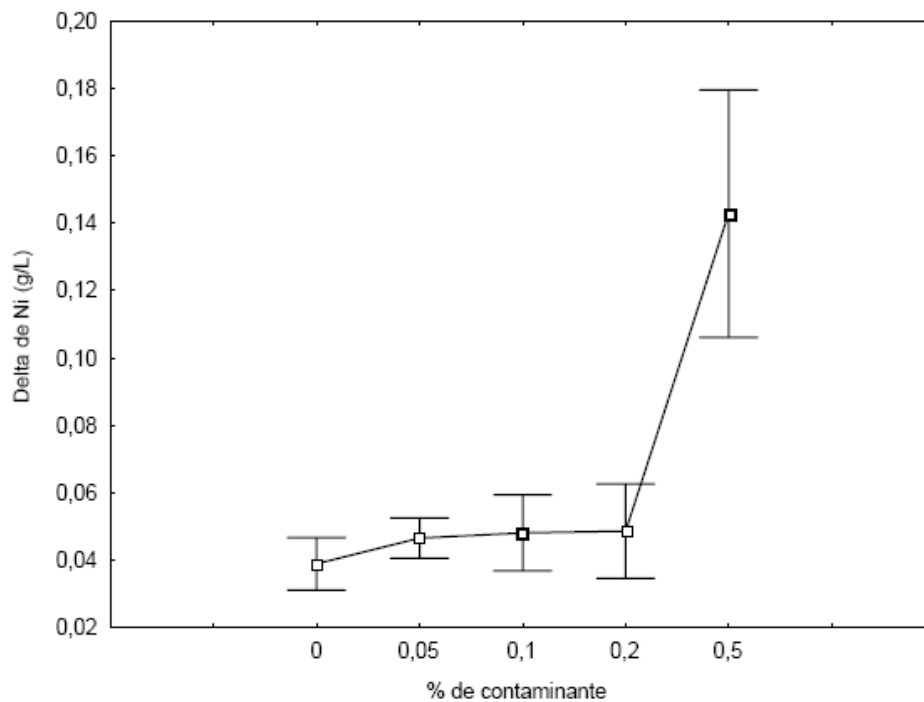


Figura 4 – Representação gráfica das médias de níquel em função da concentração de contaminante na fase orgânica para o 1º estágio de reextração.

## 5. Conclusões

Os resultados dos ensaios realizados na Unidade Piloto de Extração, bem como os desenvolvidos em Escala de Bancada demonstram que nessa faixa de contaminação não há efeitos deletérios na extração de cobalto bem como arraste de impurezas para a fase orgânica carregada de cobalto. Cabe ainda salientar a partir das análises realizadas algumas considerações finais:

- Uma adição de Acorga na solução extratante de Cyanex nas condições estudadas contribui para um aumento da quantidade de cobalto extraído no sistema.
- Apesar dessa tendência observada, não é possível estabelecer uma equação representativa entre a concentração de contaminante e a quantidade de Co extraída.
- Não se observou um aumento da quantidade de níquel extraída pelo solvente nos casos onde a concentrações de contaminante permaneceu abaixo de 0,20%.
- Para concentrações de 0,50% esse aumento de extração é observado o que pode indicar a existência de algum arraste de níquel pelo solvente.
- Para os demais metais, em geral, os resultados não apresentaram mudanças significativas.

## **6. Referências Bibliográficas**

Calado, V., Montgomery, D., Planejamento de experimentos utilizando o Statistica, E-papers, 2000;  
Hogg, R.V., Ledolter, J., Engineering Statistics, Macmillan Publishing Company, 1987.

Lopes, P.A., Probabilidade & Estatística, Reichmann & Affonso Editores, 1999.

Ritcey, G.M., Ashbrook, A.W., Solvent Extraction - Principles and Applications to process metallurgy, Elsevier Scientific Publishing Company, 1979.