

# PAINEL

# 18

## *Recuperação do Gálio Contido numa Solução de Aluminato de Sódio Nacional*

**Márcia Betânia N. de Oliveira**  
Bolsista de Inic. Científica, Eng. Química,  
UERJ

**Ana Cláudia M. Gonçalves**  
Bolsista de Inic. Científica, Eng. Química, UFRJ

**Paulo Paschoal Borges**  
Co-orientador, Engº Metalúrgico

**Ivan Ondino de C. Masson**  
Co-orientador, Engº Químico, M.Sc.

**Juliano Peres Barbosa,**  
Orientador, Químico Industrial, M.Sc.

### 1. INTRODUÇÃO

O gálio se distribui amplamente na natureza, mas sua ocorrência, se dá em diversas rochas e minérios de outros metais. Conseqüentemente, o gálio é sempre obtido como subproduto do processamento de outros minérios (bauxita, esfarelita).

Em sua forma metálica, o gálio encontra pouca aplicação. Seu principal uso está na fabricação de uma nova geração de materiais

semicondutores, principalmente como arseneto de gálio (GaAs) e fosfeto de gálio (GaP). Esses materiais são de grande importância na fabricação de componentes eletrônicos, substituindo o silício em aplicações que exigem alta velocidade ou frequência de operação e a emissão ou detecção de luz.

As soluções de aluminato de sódio provenientes do Processo Bayer são atualmente a principal matéria-prima para a recuperação do gálio.

Existem várias técnicas convencionais para a recuperação industrial do gálio a partir dessas soluções. Essas técnicas, entretanto, sofrem restrições, tais como problemas de poluição pelo mercúrio e de contaminação das soluções, impedindo sua recirculação no circuito do Processo Bayer.

O aparecimento do extratante KELEX 100 (7-alkil-8-hidroxiquinolina), desenvolvido inicialmente para a extração do cobre, viabilizou, posteriormente, a recuperação do gálio de soluções alcalinas através da técnica de extração por solventes, que é bastante interessante, já que oferece substanciais vantagens sobre a tecnologia convencional.

As condições favoráveis existentes no Brasil, em função das suas grandes reservas de bauxita e significativa capacidade de processamento, tornam imperativo os estudos para o desenvolvimento dessa nova técnica, visando sua utilização na indústria. O CETEM procura, então, capacitar-se tecnologicamente ante os avanços na área de extração por solventes do gálio.

O Projeto Gálio visa recuperar este metal contido em uma solução "fraca" (em alumínio) de aluminato de sódio proveniente do Processo Bayer, através da técnica de extração por solventes, utilizando o KELEX 100 como extratante. Este trabalho visa relatar as atividades que estão sendo desenvolvidas e seus resultados até agora.

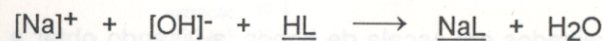
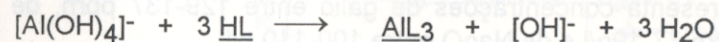
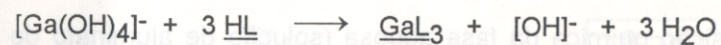
## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O objetivo da revisão bibliográfica foi tomar conhecimento de diferentes fontes de obtenção do gálio, processos de extração do gálio, aplicações do metal, das suas propriedades físicas e químicas, das técnicas gerais para extração, da teoria e da nomenclatura mais utilizada na extração.

## 3. A QUÍMICA DO PROCESSO

O gálio está presente em soluções alcalinas na forma do íon tetrahydroxigalato  $[Ga(OH)_4]^-$ , íon hidratado contendo uma camada de hidratação estável. As soluções de aluminato de sódio são muito alcalinas, sendo, portanto, necessária a utilização de um agente complexante que seja efetivo ou seletivo o bastante para fixar os ânions  $[Ga(OH)_4]^-$  na presença de grandes quantidades de ânions  $[Al(OH)_4]^-$  e hidroxilas  $[OH]^-$ . Dessa forma, o KELEX 100 (alkil-8-hidroxiquinolina), representado por (HL), foi o extratante escolhido para o desempenho dessas funções.

A extração por solvente de soluções de aluminato de sódio, provenientes do processo Bayer pelo KELEX 100 (HL), pode ser representada pelas reações:



O traço abaixo do composto representa a fase orgânica.

A alta alcalinidade da solução de aluminato de sódio favorece a extração do sódio. Por outro lado, há o alcance de uma alta seletividade para o gálio utilizando o complexante acima.

#### 4. MATERIAIS E MÉTODOS

A fase aquosa utilizada foi uma solução de reciclo, proveniente da lixiviação a quente da bauxita (Processo Bayer) após a precipitação da alumina, cedida por um produtor nacional.

O extratante utilizado foi o KELEX 100, produzido pela Sherex Chemical Co.. Sua composição, analisada por CG-EM (cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas), apresentou como principal componente ativo o 7-(4-etil-1-metil-8-hidroxi)quinolina, com peso molecular 299, fazendo parte de aproximadamente 85% do extratante.

O querosene pré-tratado utilizado como diluente foi obtido após sucessivas lavagens com  $H_2SO_4$  concentrado, solução de NaOH e água destilada. O n-decanol foi utilizado como modificador. Utilizou-se, como agente sinérgico, o ácido versático 10, que é uma mistura de ácidos monocarboxílicos saturados altamente ramificados.

O solvente foi preparado contendo, em v/v, 10% KELEX 100, 5% de ácido versático, 8% n-decanol e 77% de querosene. Todos os reagentes foram usados sem purificação, com exceção do querosene.

A composição química da fase aquosa (solução de aluminato de sódio) apresenta concentrações de gálio entre 129-137 ppm, de  $Al_2O_3$  entre 17-19g/l e de  $Na_2O$  entre 100-110 g/l.

Os testes foram realizados em escala de bancada visando obter a isoterma de extração. Para isso utilizou-se becher de vidro de 100 e 250 ml (dependendo do volume para contato) e agitador mecânico da Cole-Parmer de 0,0533 kW. O tempo de contato foi de 5 minutos com velocidade de agitação de 1000 rpm. Para se obter uma boa isoterma utilizou-se diferentes razões volumétricas (O/A): 1/3, 1/1, 3/1, 5/1, 7/1, 10/1, 12/1, 15/1, 17/1, 20/1. A base de volume foi de 10 ml. Os contatos foram feitos em duas temperaturas diferentes: ambiente (aproximadamente 25°C) e a 50°C. Esta úl-

tima é igual à temperatura da solução de aluminato de sódio ao sair do circuito do Processo Bayer.

O gálio, alumínio e sódio presentes na fase aquosa foram determinados por absorção atômica. As concentrações dos mesmos na fase orgânica foram determinados por balanço de massa.

#### 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Em trabalho anterior,(4) mostrou-se que a cinética de extração do gálio era mais rápida com a adição de ácido versático 10 na composição do solvente. Esse agente sinérgico faz com que a taxa de extração ultrapasse os 90% em um tempo de contato de somente 2 minutos.

A Figura 1 apresenta a porcentagem de extração do gálio, alumínio e sódio, ao longo do tempo de contato entre as fases orgânica (O) e aquosa (A). Pode-se notar a alta seletividade do solvente para o gálio em relação aos seus dois maiores contaminantes, o alumínio e o sódio.

Os dados experimentais e suas respectivas isotermas são mostrados a seguir:

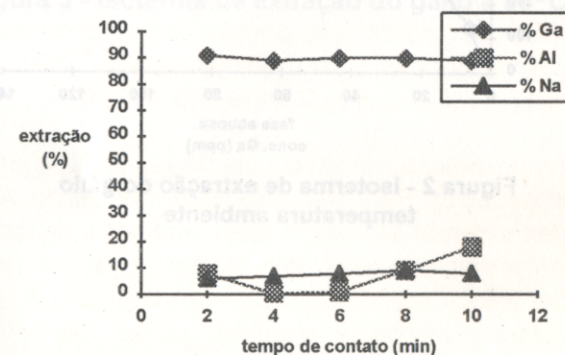
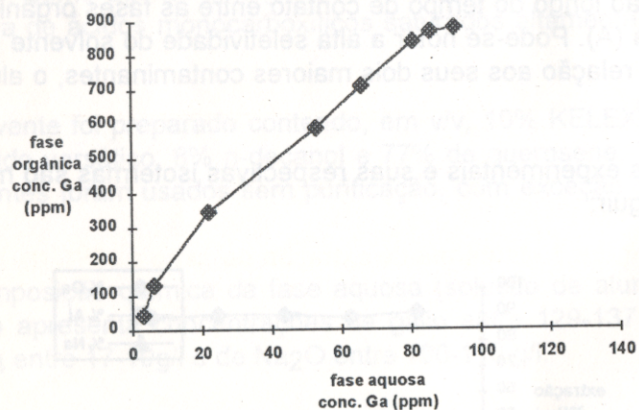


Figura 1 - Porcentagem de Extração do Ga, Al e Na em função do Tempo

**Tabela 1 - Isoterma de extração do gálio temperatura ambiente**

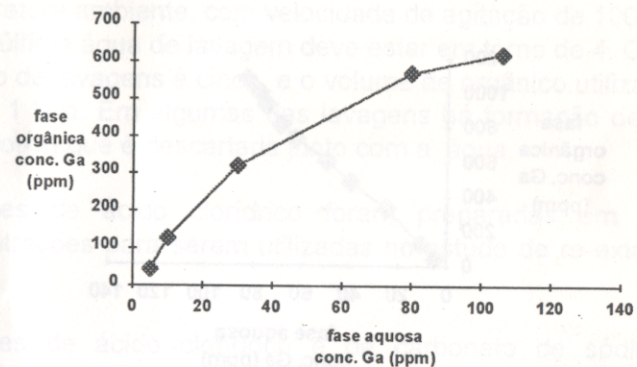
Razão (A/O)	1/3	1/1	3/1	5/1	7/1	10/1	12/1	15/1	17/1	20/1
Aq. Ga (ppm)	3.0	6.0	22	50	53	66	78	81	86	93
Org. Ga (ppm)	44.7	131	345	435	588	710	708	840	867	880
Aq. Al (g/l)	15.3	17.6	17.6	17.8	18.0	17.8	18.0	18.1	18.1	18.5
Org. Al (g/l)	1.1	1.0	3.0	4.0	4.2	8.0	7.2	7.5	8.5	2.0
Aq. Na (g/l)	93	100	104	106	107	103	103	109	105	107
Org. Na (g/l)	5.33	9.0	15	15	14	60	72	7.5	68	40



**Figura 2 - Isoterma de extração do gálio temperatura ambiente**

**Tabela 2 - Isoterma de extração do gálio a 50°C (I)**

Razão (A/O)	1/3	1/1	3/1	5/1	10/1	15/1	20/1
Aq. Ga (ppm)	5.0	10	30	62	80	101	106
Org. Ga (ppm)	44.0	127	321	375	570	540	620
Aq. Al (g/l)	16.0	16.4	17.6	18.2	16.8	17.2	15.9
Aq. Na (g/l)	98.5	97.4	107	107	102	107	98.5



**Figura 3 - Isoterma de extração do gálio a 50°C (I)**

Tabela 3 - Isoterma de extração do gálio a 50°C (II)

Razão (A/O)	1/3	1/1	3/1	5/1	7/1	10/1	12/1	15/1	17/1	20/1
Aq. Ga (ppm)	5.0	11	25	40	50	63	69	75	78	83
Org. Ga (ppm)	44.0	126	336	485	609	740	816	930	1003	1080
Aq. Al (g/l)	18.2	18.1	18.0	18.7	18.3	18.1	18.5	18.0	18.3	18.1
Aq. Na (g/l)	99	103	105	107	107	107	105	105	109	108

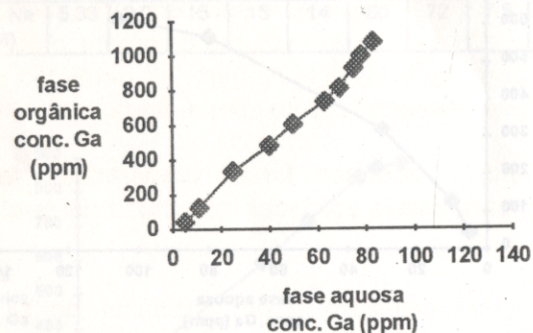


Figura 4 - Isoterma de extração do gálio à 50°C (II)

Esses dados não foram coerentes, pois a primeira extração a 50°C apresentou uma concentração muito menor que a segunda. Além disso, não houve estabilização da curva da isoterma. Será, então, necessário fazer mais uma tentativa à temperatura de 50°C (que nos interessa) para se chegar a resultados mais úteis.

## 6. OUTRAS ATIVIDADES

Além dos ensaios de bancada, foram realizadas outras atividades no laboratório, como preparo de solventes, lavagem de frascos,

regeneração de fase orgânica, preparo de soluções de ácido clorídrico e padronização de soluções.

O preparo de solventes para uso na extração já foi descrito anteriormente.

Após a extração e reextração do gálio, é necessário regenerar o solvente para sua recirculação no circuito. A reextração do gálio é feita em meio ácido, e por isso, o orgânico a regenerar tem caráter ácido. A lavagem do orgânico é feita por repetidos contatos com água deionizada, na razão volumétrica 1/1, por 15 minutos, em temperatura ambiente, com velocidade de agitação de 1000 rpm. O pH da última água de lavagem deve estar em torno de 4. O número mínimo de lavagens é cinco, e o volume de orgânico utilizado deve ser de 1 litro. Em algumas das lavagens há formação de terceira fase (borra) que é descartada junto com a água.

Soluções de ácido clorídrico foram preparadas em diversas concentrações para serem utilizadas no estudo de re-extração do gálio.

Soluções de ácido clorídrico e de carbonato de sódio foram padronizadas para serem utilizadas na determinação, por titulação, da concentração de sódio e alumínio.

## 7. CONCLUSÃO

A partir de resultados mais precisos obteremos a concentração de carregamento máximo que a fase orgânica atinge. Construiremos o diagrama McCabe-Thiele para a extração do gálio para estimar quantos estágios, em contracorrente (extração contínua), serão necessários para a obtenção de uma fase orgânica bastante carregada.

Será terminado o estudo de extração para formulação do diagrama McCabe-Thiele. Após conclusão dessa fase será iniciado o estudo de reextração visando a instalação da fase contínua em escala

semipiloto. Para isso haverá necessidade de purificar o querosene para preparar mais quantidade de solvente.

Esses resultados serão úteis para a operação contínua, em escala semipiloto, do circuito de extração e posterior utilização na indústria.

#### BIBLIOGRAFIA

1. BARBOSA, J.P - Hidrometalurgia - ABM - 1982 - p.66
2. BARBOSA, J.P, MASSON, I.O.C, BORGES, P.P. - Produção do Gálio: uma oportunidade para o Brasil. In: *Congresso Brasileiro de Química*, 31, Recife, 1991. Rio de Janeiro, CETEM/CNPq, 1991.
3. BARISIND, D, BATINIC-HABERLE, I., JELACIC, C. Method of obtaining gallium from aluminate solution by electrolysis. *Materials Science and Technology*, v. 2, Apr. 1988.
4. BORGES, P.P, MASSON, I.O.C, - Recuperação do gálio contido numa solução fraca de aluminato de sódio através de extração por solventes. *Congresso da ABM*, 46, 1991. Anais. v. 2, p.643-657.
5. BORGES, P.P.; MASSON, I.O.C. - Recuperação do gálio através de extração por solventes com 7-Alquil-8-Hidroxi-quinolina. Rio de Janeiro, CETEM/CNPq, 1992.
6. KATRAK, F.E, WILDER, T.C, - *Overview of Current Processes for The Extraction of Gallium*
7. KIRK-OTHMER - Gallium and gallium compounds. In: *Encyclopedia of Chemical Technology* - 3. ed.
8. KRAMER, D.A. - Gallium and gallium arsenide: supply technology and uses. Information Circular: U S Bureau of Mines, v. 208 p. 1-25, 1988.
9. MIHAYLOV, I.; DISTIN, P.A. - Gallium solvent extraction in hydrometallurgy: an overview. *Hydrometallurgy*. v. 28 p. 13-27, 1992.

10. MOHEMIUS, A.J. An Introduction to metallurgical solvent extraction. Rio de Janeiro, COPPE/UFRJ, maio 1975.
11. RITCEY, G.M., ASHBROOK, A.W. *Hydrometallurgical extraction handbook of separation techniques for chemical engineering*. 2nd Edition. McGraw-Hill. 1988 -section 2-2, p. 2-105.
12. SAAVEDRA, S.M.N. Perfil analítico do gálio. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 1992.