

RECUPERAÇÃO DE COBRE DE REJEITOS INDUSTRIAIS APLICANDO A TÉCNICA DE EXTRAÇÃO POR SOLVENTE

Telma Fagundes Fernandes
Bolsista de Inic. Científica, Química Industrial, UFF

Flávio de Almeida Lemos
Orientador, Eng. Químico, M.Sc

Marisa Nascimento
Orientadora, Eng^a. Química, D. Sc.

Resumo

Os íons de cobalto e níquel são elementos deletérios no processo de obtenção de zinco por via eletrolítica devido reduzirem o sobrepotencial do hidrogênio e desta forma, devem ser obrigatoriamente removidos da solução de sulfato de zinco que alimenta a eletrólise. A remoção desses elementos é realizada pelo processo de cementação através da adição de zinco em pó. Essa operação gera um resíduo Classe I que atualmente é estocado em bacias de contenção adequadas. O presente trabalho tem por objetivo a reciclagem seletiva de cobre contido no resíduo de cementação gerado na etapa de purificação de solução de $ZnSO_4$ empregando a técnica de extração por solvente. Foram realizados ensaios em escalas de bancada e piloto empregando o extratante comercial LIX[®] 84 que é uma mistura predominante de 2-hidroxi-5-nonalacetofenona oxima com uma pequena quantidade de 5-dodecilsalicilaldoxima. Os resultados indicaram ser possível a obtenção de uma solução purificada de $CuSO_4$ que permitiria tanto a produção de cobre metálico assim como a de sulfato de cobre sólido.

1. INTRODUÇÃO

O crescimento na demanda mundial por metais de alta pureza, legislações ambientais mais restritivas, a necessidade de unidades industriais trabalharem com baixos custos operacionais para se tornarem viáveis economicamente e a contínua redução na disponibilidade de minérios contendo elevados teores do metal de interesse tem como consequência o desenvolvimento de processos para purificação de metais cada vez mais complexos.

Os minérios silicatos e sulfetados de zinco são largamente empregados na obtenção de zinco eletrolítico. Contudo, esses concentrados apresentam impurezas tais como cobre, ferro, cádmio, chumbo, níquel, cobalto e germânio. Esses elementos juntamente com o zinco são simultaneamente lixiviados quando tais concentrados são submetidos a uma lixiviação em meio sulfúrico, gerando uma solução de $ZnSO_4$ que necessita ser submetida a processos de purificação antes de ser enviada para as cubas eletrolíticas.

O processo industrial mais empregado para a remoção de cobre cádmio, cobalto e níquel são a cementação empregando pó de zinco como agente redutor. O processo apesar de eficiente gera um resíduo classificado como Classe 1 que deve ser estocado em bacias de contenção adequadas. A reciclagem dos metais contidos no resíduo gerado na etapa de cementação pode ser efetuada por lixiviação em meio sulfúrico ou clorídrico seguida de uma etapa de purificação da lixívia obtida. Os métodos de precipitação química tradicionais podem ser empregados, contudo apresentam a desvantagem de serem poucos seletivos quando comparado com a técnica de extração por solventes. A extração por solvente vem sendo aplicada há mais de trinta anos na extração de cobre e níquel e provou ser o processo industrial mais econômico na recuperação de cobre POWER (1970).

A extração por solvente é um processo no qual um extratante orgânico diluído em um solvente, troca cátions por íons de um específico metal contido em uma fase aquosa, através de uma interface orgânico-aquosa. É aplicável em qualquer instância onde se deseja remover seletivamente uma espécie de uma mistura. BRIDGES & ROSENBAUM (1962). A fase orgânica carregada, contendo o metal extraído, deve ser conduzida posteriormente a uma etapa de re-extração onde o íon metálico é removido da fase orgânica através da adição de uma solução ácida e desta forma regenerando o solvente orgânico SAHU(2004).

Na extração de cobre a classe de extratante mais utilizada é a dos extratantes quelantes, os quais tem a função de “aprisionar” o íon metálico, ou seja, o extratante orgânico se liga ao íon metálico que está disponível na solução. Devido a essa união, íons de hidrogênio são liberados na solução aquosa da qual o metal foi extraído MERIGOLD (1996). A equação simplificada para a extração do íon cobre é mostrada na Equação 1.



O controle do valor de pH durante o processo de extração por solvente se faz imprescindível. Observando as isotermas de extração para diferentes íons apresentados na Figura 1, pode-se verificar a redução da seletividade de extração dos íons de cobre com a elevação do valor de pH empregando como extratante LIX[®] 84 COGNIS, 1998.

O LIX[®] 84 é uma mistura predominante de 2-hydroxy-5-nonalacetofenona oxima com uma quantia pequena de 5-dodecilsalicilaldoxima, este já é usado para a recuperação de cobre diluído em solução ácida há aproximadamente 11 anos REDDY(2005).

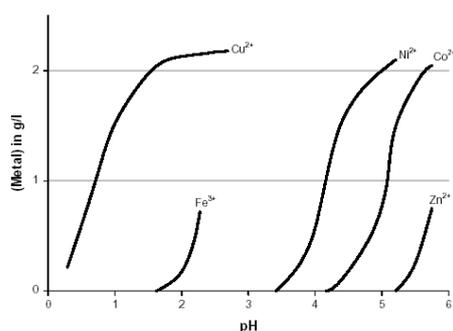


Figura 1. Isotermas de extração para diferentes íons empregando LIX[®] 84 como extratante.

2. OBJETIVO

Empregar o extratante Lix 84 diluindo em Orfon no processo de extração por solvente seletiva de íons cobre de lixívia obtidas a partir de rejeitos industriais oriundos da produção de zinco eletrolítico.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Inicialmente foram realizados experimentos em escala de bancada visando determinar a melhor relação de fases aquosa/orgânica (A/O). O licor, cuja composição se encontra discriminada na Tabela 1, foi previamente filtrado visando eliminar qualquer vestígio de sólidos em suspensão, que pudesse gerar “borras” prejudicando o processo de extração. Um volume de 300 mL do licor de lixiviação foi clarificado foi então diluído com 2 partes iguais de água destilada, o pH foi medido e ajustado para pH 3,0 utilizando uma solução de hidróxido de sódio 1,0M.

Tabela 1. Composição e concentração do licor de lixiviação.

Composição	Concentração
Cu	9280 (mg/L)
Zn	149,80 (g/L)
Cd	19,02 (g/L)

Posteriormente, o licor de lixiviação foi transferido para um funil de decantação visando à mistura com o solvente LIX 12% (v/v), os volumes empregados de cada fase são apresentados na Tabela 2. Utilizou-se agitação mecânica para a mistura das fases durante 15 min. Após a decantação das fases separou-se a fração. As alíquotas das fases aquosas foram enviadas para o laboratório para determinação dos teores de Zn, Cd, Cu e pH na fase aquosa. A análise química da fase orgânica foi obtida por diferença entre a fase aquosa inicial e final após cada teste.

Tabela 2. Composição e concentração do licor de lixiviação.

Testes	Volume de Lixívia (ml)	Volume de Lix 84 I (ml)	Relação de fases A/ O
1	50	50	1:1
2	25	50	1:2
3	25	75	1:3
4	25	100	1:4
5	25	125	1:5

A partir dos resultados obtidos em escala de bancada foi montado no Laboratório de Extração por Solvente do Centro de Tecnologia Mineral um circuito de extração/reextração em contra corrente em regime contínuo empregando quatro estágios na etapa de extração e três estágios para a reextração mostrado na Figura 2.

Os controles das vazões dos diferentes fluxos foram realizados por meio de rotômetros devidamente calibrados. O ajuste valor do pH foi realizado pela adição de solução de NaOH 1,0 M em células instaladas entre 2º e 3º e 3º e 4º estágios, respectivamente.

Visando obter uma solução concentrada de CuSO₄ empregou-se para a reextração (eletrólito esgotado) uma solução de H₂SO₄ com concentração 1,5 M.

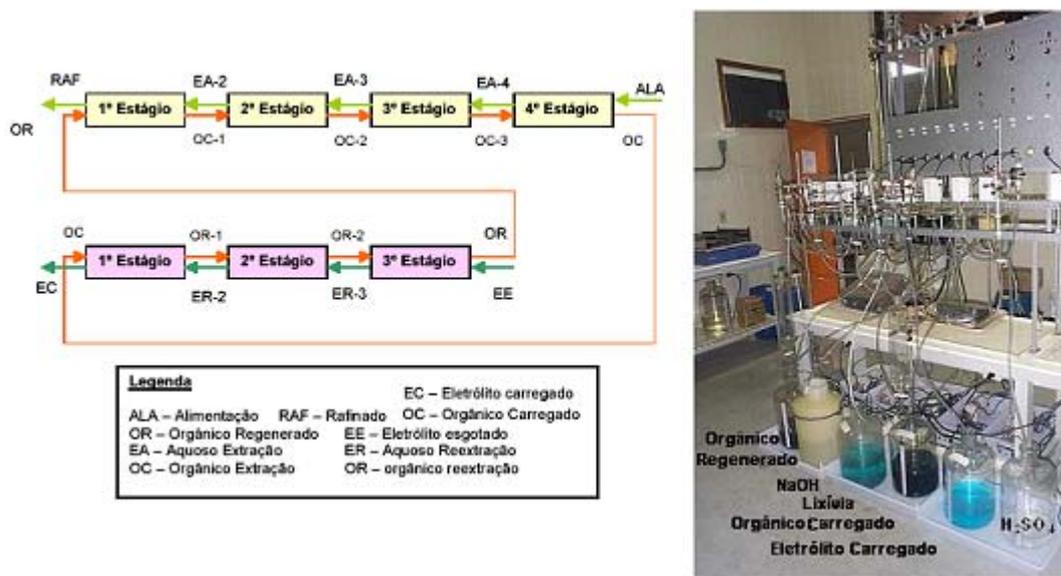


Figura 2. Foto do aparato empregado no processo contínuo de extração por solvente e esquema dos circuitos de extração e reextração.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os ensaios em escala de bancada visavam determinar a isoterma de extração para os íons de cobre e utilizando o método de McCabe e Thiele COULSON & RICHARDSON (1965) determinar o número de estágios teóricos para devida remoção de cobre da lixívia.

Os resultados apresentados na Tabela 3 indicam uma boa seletividade do extratante Lix 84 para os íons de cobre quando comparado com os de zinco e cobre na faixa de pH empregada nos testes. Os dados apresentados sugerem que a relação de fases A/O de 1:3 é a mais adequada, visto apresentar a maior eficiência de extração.

Tabela 3. Resultados obtidos nos ensaios de extração em escala de bancada empregando Lix 84 I.

Testes	Fase Aquosa	pH	Relação de Fases	Composição Química			Eficiência de Extração		
				Cu (g/L)	Zn (g/L)	Cd (g/L)	Cu (%)	Zn (%)	Cd (%)
1	Inicial	2,93	A/O=1:1	3,39	32	4,72	92,63	0,00	0,00
	Final	1,61		0,25	32	4,72			
2	Inicial	2,93	A/O=1:2	3,39	32	4,72	96,23	0,00	0,00
	Final	1,58		0,13	32	4,72			
3	Inicial	2,93	A/O=1:3	3,39	33	4,72	97,73	0,00	0,00

	Final	1,56		0,77	32	4,72			
4		2,93	A/O=1:4	3,39	32	4,89	97,35	0,00	3,48
	Final	1,49		0,90	32	4,72			
5	Inicial	2,93	A/O=1:5	3,39	33	4,90	95,61	3,03	3,67
	Final	1,50		0,15	32	4,72			

Observando o diagrama de McCabe e Thiele apresentado na Figura 3, verifica-se que para a lixívia utilizada no presente estudo são necessários três estágios para obter refinado com concentração inferior a 50 mg/l.

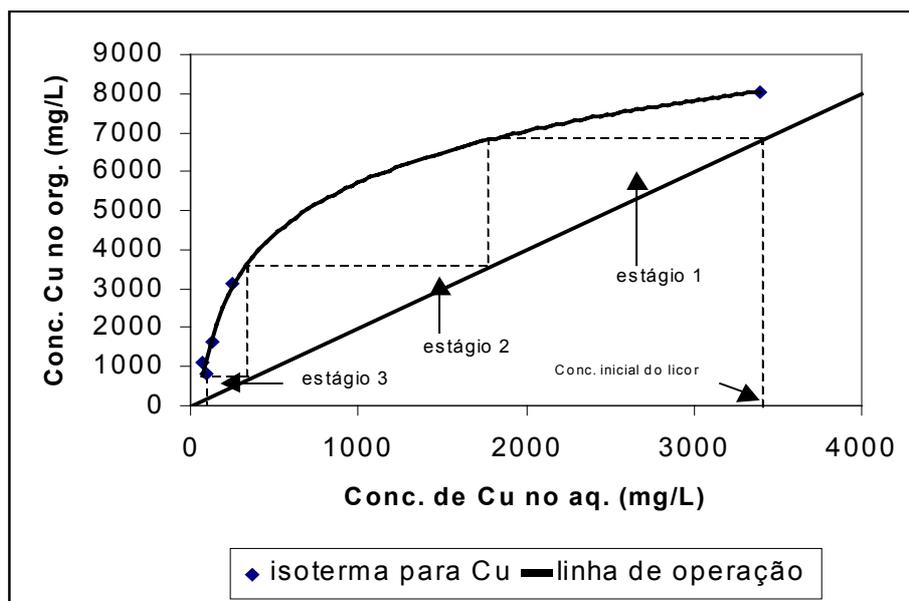


Figura 3. Diagrama de McCabe e Thiele para os íons de cobre.

Os resultados obtidos nos testes realizados em regime contínuo estão apresentados na Tabela 4. O valor do pH da lixívia, empregada na alimentação do sistema, foi mantida em 2,9 e o tempo de duração de cada teste foi de 300 minutos. Pode-se verificar que ocorreu uma elevada extração de cobre em todos os ensaios realizados.

Tabela 4. Resultados obtidos nos ensaios de extração em escala piloto empregando Lix 84 I.

Teste	Etapa de Extração				Etapa de Reextração		
	Conc. Cu Lixívia (mg/L)	Consumo NaOH (ml/g Cu)	Eficiência de extração Cu ²⁺ (%)	Conc. Cu Refinado (mg/L)	Relação de fases A/O	Conc. Cu ²⁺ Elet. Carregado (g/L)	Relação de fases A/O
1	3540	107,47	99,90	2,50	1/1,9	7,14	1,6/1
2	3600	79,37	99,98	0,50	1/1,9	10,52	1,6/1
3	3600	68,23	99,96	1,00	1/1,3	13,60	3,0/1
4	3630	98,39	99,94	1,50	1/1,3	12,48	3,0/1
5	3630	121,54	99,95	1,45	1/1,3	13,08	3,0/1

4. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos no presente estudo indicam que o processo de extração por solvente se mostra adequado para recuperação seletiva de cobre de licores de lixiviação de cimentos gerados no processo de produção de zinco eletrolítico. A solução de CuSO_4 obtida pode ser utilizada para a produção de sais de cobre ou para a produção de cobre eletrolítico, bastando para isso adequar as condições operacionais da etapa de reextração. A lixívia deve ser submetida a novos processos de purificação visando o reaproveitamento de outros íons metálicos, tais como Cd e Zn. Desta forma, gerando um efluente que atenda os padrões estabelecidos pelos Órgãos Ambientais.

6. AGRADECIMENTOS

A todos do Centro de Tecnologia Mineral que ajudaram neste trabalho, e ao Programa Institucional de Bolsa de Iniciação Científica – PIBIC/CNPq pelo apoio financeiro.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BRIDGES, D. W.; ROSENBAUM, J. B. Metallurgical application of solvent extraction, Fundamentals of the process. 1962.

COGNIS. **The chemistry of metals recovery using LIX[®] reagents**, MCT Redbook, p. 01-30, 1998. Disponível em: < <http://www.cognis.com/mining/mid/services/publicationsGeneral.asp> > Acesso em: 20 abr. 2005.

MERIGOLD, C. R. **LIX[®] Reagent - Solvent extraction plant - Operating manual for small and medium size, leach - solvent extraction - electrowinning copper recovery operations**. Cognis Corporation, Tucson, Arizona, USA, 2nd Edition, Revised August, p. 01-06, 1996.

PELIGOT, E., **Ann. Chim. Phys.**, (3), vol. 5, p.01, 1842.

POWER, K. L., Operation of the First Commercial Copper Liquid Ion Exchange and Electrowinning Plant, AIME Annual Meeting, New York, February, 1970.

REDDY, B. R.; PRIYA D. N. Process development for the separation of copper(II), nickel(II) and zinc(II) from sulphate solutions by solvent extraction using LIX 84 I. **Separation and Purification Technology**, p. 1-5, 2005.

SAHU, S. K.; AGRAWAL, A.; et al. Recovery of copper, nickel and cobalt from the leach liquor of a sulphide concentrate by solvent extraction. **Minerals Engineering**, v.17, p.949-951, 2004.