

Marcus Enamato

PROCESSO DE OBTENÇÃO DO COBALTO E SAIS DE COBALTO A
PARTIR DE FONTES SECUNDÁRIAS

ARTHUR LAKSCHEVITZ JUNIOR (1)

EDUARDO DA GAMA CÂMARA (2)

- (1) Engenheiro Químico, Remetálica Consultoria e Desenvolvimento de Processos Ltda, São José dos Campos, São Paulo.
CEP. 12200
- (2) Engenheiro Químico, MSC, PhD, Remetálica Consultoria e Desenvolvimento de Processos Ltda., São José dos Campos, São Paulo.
CEP. 12200

RESUMO

O presente trabalho descreve um processo hidrometalúrgico para recuperação de cobalto, níquel, ferro, cromo, manganês e tungstênio contidos em fontes secundárias destes elementos.

O processo descrito envolve ataque com ácido clorídrico e separação dos componentes usando-se oxidação seletiva e controle do pH. Face a inexistência de fontes primárias para cobalto no país, o processo é apresentado como alternativa para resolver o suprimento interno com base em fontes secundárias disponíveis localmente.

1. INTRODUÇÃO

O uso do cobalto é conhecido desde 2000 AC quando seus compostos já eram empregados para dar cor a peças / de vidro. Como metal já foi isolado em 1742 sendo que o seu uso comercial só teve início em 1907. Atualmente é um metal essencial a diversas ligas usadas na indústria aeroespacial, mecânica e elétrica. Além disso seus sais encontram largo emprego na indústria de cerâmica, vidros e catalizadores.

O cobalto é caracterizado como um metal estratégico pelo emprego que tem na indústria aeroespacial e pela grande concentração de suas matérias-primas minerais no Zaire e na Zâmbia.

A maior parte do cobalto é consumido no mundo sob a forma metálica como briquetes, granulos, catodos, rodellas, partículas finas e pó. Cerca de 20% do cobalto é consumido como óxido, carbonato, acetato, cloreto, nítrato e sulfato.

2. SITUAÇÃO ATUAL

2.1 Oferta

Atualmente o Brasil é inteiramente dependente em importações uma vez que não há produção local de matérias-primas. O único tipo de produção local é o de alguns sais, principalmente o sulfato e o cloreto. Estes no entanto são obtidos a partir de cobalto metálico importado. Portanto se usa uma matéria-prima nobre, destinada em outros lugares do mundo a produção de ligas, para a obtenção de produtos químicos.

As duas ocorrências de cobalto, conhecidas com mais detalhes no país, são aquelas associadas ao níquel laterítico de Goiás e ao níquel sulfetado também encontrado neste estado.

A associação com o níquel laterítico é em substituição ao magnésio em silicatos hidratados ou em solução sólida, resultante de co-precipitação com o ferro. Como consequência, o cobalto não é concentrável fisicamente, só sendo possível sua obtenção como consequência da recuperação do níquel. Os teores de cobalto são relativamente baixos, menores do que 0,02%, o que significa recuperações muito pobres.

No momento, a Cia Níquel Tocantins, que vem obtendo níquel a partir de lateritas, por processo eletrolítico, a razão nominal de 5000 toneladas anuais gera um resíduo contendo de 150 a 200 toneladas de cobalto. Este resíduo, por falta de processo na empresa não está sendo recuperado.

A associação de cobalto com minérios sulfetados é encontrada na região de Americana do Brasil. Trata-se de uma mina subterrânea onde ocorre uma mineralização de níquel, cobalto e cobre. Apesar de já existirem estudos de processo realizados para recuperação do metal sob a forma de sulfato, a mina não está ainda em operação.

Outra fonte, não mineral, de suprimento é o aproveitamento de resíduos industriais contendo cobalto. O uso de fontes secundárias, que já é uma realidade nos países desenvolvidos, ainda se limita no caso brasileiro a alguns metais como é o caso do cobre, chumbo, zinco e alumínio. O reciclo de metais especiais, ao contrário daqueles que usualmente são refundidos e refinados, exige técnicas mais sofisticadas principalmente no que diz respeito a purificação.

No caso brasileiro, o uso de fontes secundárias de cobalto ganha importância especial uma vez que estas já são disponíveis e que o quadro de matérias-primas naturais não é dos mais simples a curto prazo. Além disso, o processamento de fontes secundárias viria a evitar a exportação das mesmas, que são estratégicas por um preço vil e acabar com a importação de metal primário para produção interna de sais.

Sob o ponto de vista econômico, estaria se utilizando uma matéria-prima de valor contido mais baixo, uma vez que sua utilização original já amortizou grande parte dos seus custos de fabricação.

A geração de resíduos, afora os da Cia Níquel / Tocantins, se situa entre 60 e 100 toneladas anuais de cobalto contido. Esses resíduos são na sua maioria ligas metálicas que por sua natureza contêm além de cobalto outros metais de valor igualmente recuperáveis tais como níquel e tungstênio.

2.2 Demanda

O cobalto, já foi anteriormente caracterizado como estratégico, pela concentração de matérias-primas no Zaire e na Zâmbia, e em especial para o Brasil pela falta de ocorrências naturais de peso com alto teor do metal.

As suas aplicações também o classificam como estratégico face a natureza do setor industrial para onde é destinado. Seguem-se os casos de maior importância no país:

Setor	%
Ligas magnéticas	27
Metal duro	17
Superligas e outras ligas metálicas	36
Indústria Cerâmica	10
Produtos químicos e catalizadores	10

As ligas magnéticas são empregadas na indústria elétrica e eletrônica sendo classificadas naquelas são de cobalto e níquel e nas outras onde o cobalto é um aditivo. Como a forma coercitiva dos materiais magnéticos é aumentada pela presença de cobalto em gravações de alta velocidade, este é empregado também em fitas magnéticas para fins musicais e em processamento de dados.

Face a propriedade do cobalto de ligar carbonetos, é empregado na sinterização de pastilhas e peças de metal duro em proporções de até 30%. Essas ligas, contendo principalmente carbonetos de tântalo, tungstênio e titânio são usadas em ferramentas de abrasão e peças de motores que são submetidas a corrosão e desgaste. O cobalto é também componente de aços rápidos de alta capacidade de corte.

.../

Entre as ligas, surgem como de grande importância estratégica as de uso em alta temperatura e como excepcional resistência a corrosão. Podem ser citadas a stellite (42 - 66% de Co) multimet (20% de Co) e hastelloy (2,5% de Co). Entre as aplicações de importância estão, turbinas a gás, motores de avião e na geração de energia térmica e nuclear.

No país, as ligas da família stellite que são empregadas na fabricação de válvulas para motores a explosão, constituem a principal fonte secundária do metal.

Como catalisador, o cobalto é empregado principalmente na dessulfurização de óleo pesado, juntamente com níquel e molibdênio.

No setor químico, o cobalto sob a forma de óxido e sais é empregado principalmente na indústria cerâmica e de vidros.

O quadro atual portanto indica a importância que o cobalto tem para um país com uma indústria aeroespacial emergente, uma indústria mecânica estabelecida e cuja integração face as dimensões territoriais é por demais baseada nas telecomunicações que por sua vez dependem fundamentalmente dos setores elétrico-eletrônicos.

Por outro lado este mesmo quadro mostrou a situação crítica brasileira no que tange a matéria-prima / primária trazendo destaque para as secundárias.

Estas conclusões indicam a importância estratégica que tem o processamento das fontes secundárias sendo para tanto necessário o domínio dos processos necessários a recuperação do elemento com qualidade superior, face a natureza das aplicações e com rendimentos economicamente aceitos face a nobreza do metal.

3. DESCRIÇÃO DO PROCESSO

O processo desenvolvido se caracteriza por apresentar a versatilidade necessária ao tratamento de materiais de origens diferentes, bem como a possibilidade de através de etapas de purificação produzir um produto de qualidade compatível com as especificações dos consumidores.

De uma forma geral as fontes secundárias de cobalto contêm além do próprio metal uma série de outros metais entre os quais se destacam, o níquel, o tungstênio, o cromo, o ferro e em menor quantidade manganês.

A primeira etapa do processo consiste em um ataque feito com ácido clorídrico a 20%.

Nesta operação, todo o ferro, cromo, cobalto, níquel e manganês entram em solução permanecendo como resíduo inatacado o tungstênio, pequena parte do cromo e eventualmente sílica.

A reação se desenvolve a quente e a uma temperatura de 90° C, não havendo necessidade de aquecimento externo, uma vez que o próprio calor de reação é suficiente para manter a solução aquecida.

A suspensão resultante do ataque ácido é separada por filtração, permanecendo um resíduo sólido contendo como metal de valor o tungstênio e uma solução onde se encontram o cobalto, níquel, ferro e outras impurezas.

A etapa seguinte do processo, consiste em purificar essa solução de forma a separar o cobalto e o níquel em pureza adequada.

Essa fase do processo é feita em algumas etapas de processamento.

3.1 Etapa A

Nessa etapa, o ferro é precipitado, por elevação do pH até 5 e pela oxidação do ferro sob a forma ferrosa em férrico pelo borbulhamento de ar e adição de um oxidante energético do tipo água oxigenada.

As condições de operação, desta etapa são críticas de modo a se evitar a perda de cobalto e níquel por co-precipitação.

Após a operação, a suspensão é filtrada, obtendo-se um resíduo de ferro contendo cromo que tem como aplicação depois de seco na indústria de pigmentos cerâmicos.

A solução resultante, contendo todo o cobalto e o níquel estará ainda impurificada pelo manganês.

3.2 Etapa B

Nesta etapa o manganês é precipitado pela oxidação seletiva.

Essa operação é conduzida pela adição de hipoclorito de sódio ou pelo borbulhamento de cloro gasoso na solução controlando-se o pH entre 2 e 4.

Após o tratamento, o manganês precipitado é separado por filtração, se constituindo em um sub-produto de valor.

A solução remanescente apresenta apenas cobalto e níquel.

3.3 Etapa C

Nesta etapa, o cobalto é separado do níquel por um processo de oxidação seletiva.

Uma vez ajustado o pH, cloro ou hipoclorito de sódio são adicionados de forma a oxidar o cobalto de cobaltoso e cobáltico formando o Co(OH)_3 que nessas condições se precipita.

Pelo fato desta oxidação ser seletiva, o níquel permanece em solução.

Essa operação é bastante crítica e deve ser controlada pelo laboratório de análises.

Após a conclusão da precipitação que se fazem em reatores especiais em batelada, a suspensão é filtrada obtendo-se um precipitado puro de hidróxido cobáltico e uma solução contendo todo o níquel e impurificada por algum cobalto residual.

O hidróxido cobáltico é enviado para uma operação de lavagem com água deionizada de forma a remover as impurezas solúveis do tipo sódio e/ou potássio.

O produto lavado é seco em estufa, calcinado e moído em moinho de bolas de cerâmica obtendo-se dessa forma um óxido de cobalto grau cerâmico de elevada pureza.

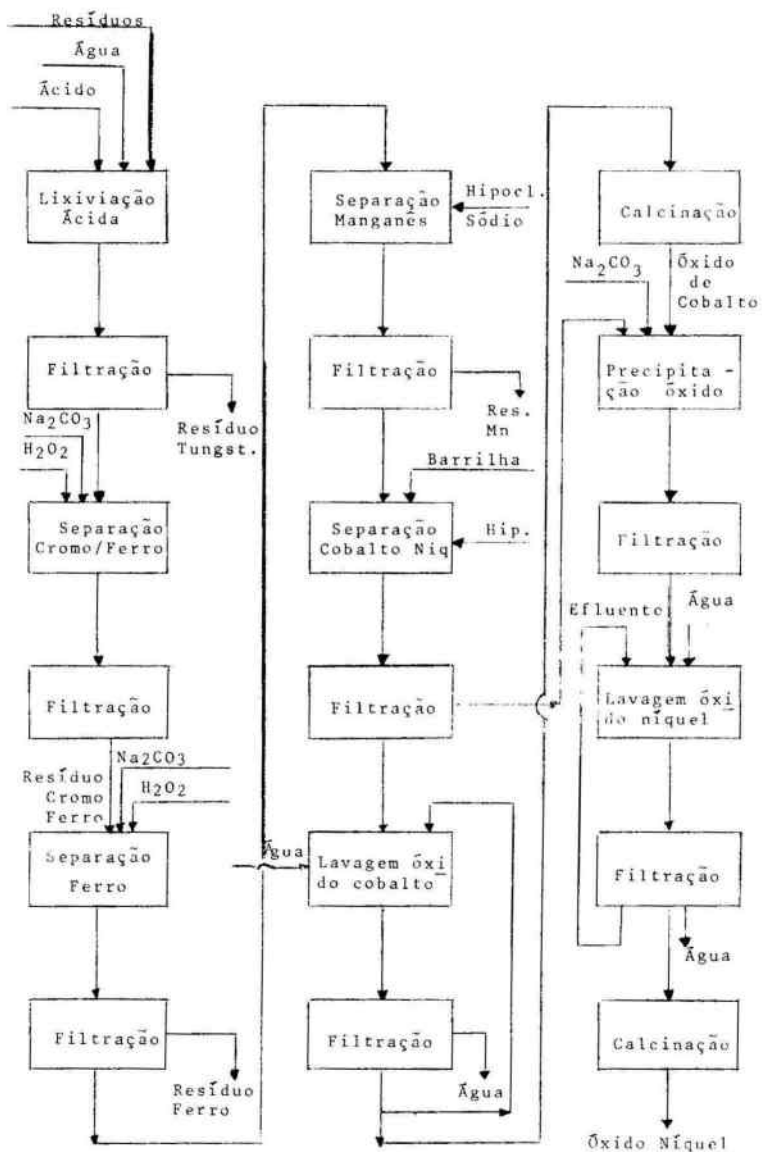
Para a obtenção do metal, podem ser empregues duas alternativas.

A primeira alternativa é a da redução do óxido por hidrogênio em fornos tipo trinel, obtendo-se o cobalto metálico em pó para uso principalmente nas indústrias produtoras de metal duro.

A segunda alternativa, é da dissolução do hidróxido puro, antes da calcinação em ácido sulfúrico e a subsequente eletrólise da solução de sulfato de cobalto produzindo-se chapas catódicas de cobalto metálico.

Para a produção de outros sais tais como o carbonato e o acetato de cobalto de alta pureza, a linha indicada é a da dissolução do hidróxido puro e consequente transformação em sulfato de cobalto cristalizado, acetato de cobalto e carbonato de cobalto.

A seguir é apresentado um diagrama de blocos do processo desenvolvido indicando os principais parâmetros envolvidos.



4. VANTAGENS DO PROCESSO E BENEFÍCIO DA SUA UTILIZAÇÃO

São apresentados a seguir as principais vantagens e benefícios do processo:

- a) É um processo versátil por utilizar uma rota hidrometalúrgica que admita como matéria-prima sucatas e resíduos contendo desde 10% de cobalto. Pode extrair cobalto de sucatas metalúrgicas e de resíduos contendo além de cobalto outros valores metálicos como níquel e tungstênio.
- b) É um processo adequado as condições brasileiras por usar reagentes disponíveis no Brasil, (no caso do HCl existe no momento um excesso de produção) além de não necessitar a unidade industrial de qualquer equipamento importado.

Por se tratar de processo totalmente desenvolvido no país qualquer projeto industrial incluindo a engenharia básica e de detalhe poderão ser conduzidos no Brasil.

- c) Caracteriza-se por ser um processo de baixo investimento, uma vez que os equipamentos são simples utilizando como princípio a mesma filosofia das mini-plantas hidro-metalúrgicas.
- d) Apresenta como vantagem o fato de se poder aproveitar materiais de fontes secundárias (sucatas e resíduos) em um país onde não se conhecem fontes primárias e que atualmente importa anualmente entre sais e pós metálicos de cobalto 2 milhões de dólares.

A utilização desse processo permite substituir importações de produtores de alto valor agregado e a exportação de resíduos por um preço baixo.

- e) É um processo que se caracteriza pela simplicidade de operação, dispensando controles automáticos e permitindo o uso de mão de obra brasileira treinada especificamente para esse tipo de operação.

5. PRÁTICA INDUSTRIAL

O processo apresentado nesse relatório foi desenvolvido em escala laboratório, piloto e foi testado em operação semi-industrial, sendo hoje motivo de pedido de privilégio junto ao INPI.

Produziu óxido de cobalto de qualidade, consumido pela indústria de produção de pigmentos cerâmicos em substituição ao produto importado.

Foram também testados em operação experimentais a produção de acetato de cobalto e o de sulfato de cobalto.

6. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

- Wang, C.T. - Tungsten, Sources, Metallurgy, Properties and Applications, Plenum Press N.Y.
- Pehlke, R. - Unit Processes of Extractive Metallurgy, Elsevier N.Y.
- Scayer, J;
Winand, R. - Electrocrystallization of Cobalt from acid chloride solution. Surf Techn, 5 (1977) 169-204.
- Rosenquist, T. - Principles of Extractive Metallurgy. McGraw Hill N.Y.
- Coop, WR;
Queenett RT
Shefford, DM. - Current Practice at the Thompson / Nickel Refinery, Publicação da Int. Nickel Co Canada.