

HIDROMETALURGIA DO ZINCO: EXPERIÊNCIAS DE SUA RECUPERAÇÃO PELA TÉCNICA DE EXTRAÇÃO POR SOLVENTES.

F. A. Lemos¹, I. O. Masson¹, M. Nascimento¹

1 - Centro de Tecnologia Mineral - CETEM - Av. Ipê 900, Cidade Universitária, Rio de Janeiro - RJ.

Cep. 21941-590, Fax. 2590-3047

E-mail: flmos@cetem.gov.br

RESUMO

Devido ao crescimento da demanda de metais de alta pureza, a crescente escassez de concentrados de alto teor, aliado a necessidade de baixar custos de produção, aumentou-se o interesse na recuperação de metais a partir de materiais contendo baixos teores de metais. Essas matérias primas por se apresentarem diluídas e/ou com elevado grau de impurezas, requerem uma etapa prévia de purificação e concentração, que pode ser efetuada eficientemente com o emprego da técnica de extração por solvente. A aplicação industrial dessa técnica de processamento vem se consolidando com as melhorias e o desenvolvimento de novos extratantes orgânicos.

O presente trabalho apresenta os resultados obtidos na avaliação do emprego da rota de extração por solvente, como alternativa ao procedimento convencionalmente adotado de neutralização, com vistas à separação e concentração de zinco contido em fluxos efluentes típicos gerados nos processos de obtenção de zinco por via hidrometalúrgica.

Os resultados obtidos em escala de bancada mostraram completa seletividade para a extração dos íons de zinco, em presença de íons de magnésio, no intervalo de valores de pH entre 1,0 e 2,0. A capacidade de carga do solvente utilizado, D2EHPA 1,0 M diluído em isoparafina, alcançou 33,0 g/L de Zn, mostrando que num valor de pH de operação em torno de 2,0 uma elevada capacidade de extração poderia ser obtida.

Os ensaios contínuos em escala micropiloto demonstraram que relações de fases aquosa/orgânica próximas a 2,0 e valores de pH 2,0 constituem condições adequadas à extração seletiva de zinco em meio sulfúrico.

O emprego de um solvente constituído por um extratante fosfórico e um diluente parafínico mostrou-se eficaz na recuperação e separação do zinco em presença de impurezas, predominantemente íons de magnésio, cálcio, cádmio e ferro, contidas na alimentação aquosa sulfúrica. Recuperações de zinco da ordem de 95,0% foram obtidas empregando-se três estágios de extração.

PALAVRAS-CHAVE: zinco, extração por solventes, D2EHPA.

1. INTRODUÇÃO

Em unidades de produção de zinco metálico por via eletrolítica, os estágios de purificação envolvem basicamente a precipitação do Fe com a co-precipitação de Ge e As e ainda a cementação de metais como o Cu, Ni, Cd e Pb utilizando pó de zinco. Esses processos de purificação geram quantidades significativas de efluentes de elevada toxicidade, que devem ser tratados antes de serem descartados ou reciclados (Jha, et al., 2001).

Sob esse aspecto, e adicionalmente, de forma a minimizar a geração de efluentes e racionalizar a recirculação desses fluxos, a integração da extração por solvente no conjunto do processo surge como uma alternativa promissora, eliminando o uso de agentes de neutralização e diminuindo o custo da etapa de purificação, a qual será alimentada por uma solução contendo menor concentração de interferentes.

A extração por solvente tem um papel importante na hidrometalurgia podendo ser empregada na purificação seletiva de efluentes e sua concentração, caso seja necessário, na etapa de reextração dos metais da fase orgânica. A aplicação desse processo industrialmente tem crescido nos últimos anos com o desenvolvimento de novos extratantes orgânicos. A distribuição dos íons metálicos entre as fases aquosa e orgânica depende de uma série de variáveis tais como a composição da solução, pH, concentração do extratante, relação de fases aquosa/orgânica (A/O), tipo de diluente e tempo de contato entre as fases e agitação (Simonin, *et al.*, 2003).

Os primeiros solventes empregados para extração de Zn e Cd incluíam as aminas, ácidos carboxílicos, alcanos e alquilxantatos. Todavia, a baixa seletividade desses reagentes limitava o processo de extração. Atualmente, uma grande variedade de extratantes organofosforados tem sido empregada na extração seletiva de zinco (Gupta et al., Deep e Malik, 2001).

A extração de sulfato de zinco empregando o extratante ácido di-2-etilhexil fosfórico (D2EHFA) tem sido largamente empregada devido a sua elevada estabilidade e custos relativamente baixos quando comparado com outros extratantes orgânicos (Principe e Demoupolos, 2003).

Os extratantes ácidos extraem os metais através de um mecanismo de troca catiônica, no qual os íons de hidrogênio do extratante são trocados pelos íons metálicos. O ácido di-2-etil-hexil fosfórico (D2EHFA) foi recentemente adotado nos testes da Federação Européia de Engenharia Química, na validação de projetos de equipamentos empregados em sistemas de extração líquido-líquido (Moraes e Mansur, 2004).

As moléculas de D2EHFA se apresentam predominantemente como monômeros quando diluído em solventes aromáticos e como dímeros quando diluído em solventes alifáticos. Esses últimos são preferidos para o processo de extração em função da sua baixa toxicidade. A solubilidade de D2EHFA em água é extremamente baixa. Desta forma, a reação entre o solvente e os íons metálicos ocorre na interface líquido-líquido.

A reação heterogênea para a reação entre os íons de zinco com o extratante D2EHFA dissolvido em diluentes alifáticos é comumente descrita na literatura como:



onde $(\text{RH})_2$ representa a forma dîmera das moléculas de D2EHFA.

Consideráveis esforços têm sido realizados por vários pesquisadores para caracterizar a extração de zinco com D2EHFA, devido o coeficiente estequiométrico n mudar de acordo com o grau de carregamento de zinco na fase orgânica (Mansur *et al.*, 2002).

O coeficiente de distribuição (D) é uma medida da afinidade de extração de um solvente por determinado íon metálico contido numa solução aquosa, sendo função de todas as forças motrizes do sistema de extração. O coeficiente de distribuição é adimensional e não é constante. O seu valor depende de uma gama de fatores, tais como: a relação de fases aquosa orgânica (A/O), concentração do extratante, temperatura, pH, complexação do metal nas fases aquosas e orgânicas e a concentração do metal na fase aquosa. Apesar das suas limitações, o coeficiente de distribuição é um dos parâmetros mais empregados nos estudos de extração por solvente. Em conjunto com a capacidade de carga do solvente são os fatores básicos em um projeto de uma unidade de extração (Ritcey e Ashbrook, 1984).

O parâmetro $\text{pH}_{0,5}$ permite realizar uma comparação da acidez relativa entre diferentes solventes. Um menor valor de $\text{pH}_{0,5}$ indica que o solvente é capaz de extrair o metal da solução aquosa em menores valores de pH. Isso é um ponto benéfico no processo industrial, visto que implicará em um menor consumo de agente neutralizante.

Os ensaios realizados por Ritcey e Ashbrook reportaram que a ordem de extração como função do $\text{pH}_{0,5}$ foi de Fe^{3+} , Zn^{2+} , Eu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Ca^{2+} (Cheng, 2000).

O projeto de uma unidade de extração por solvente em contracorrente em regime contínuo pode ser realizado empregando o diagrama de McCabe-Thiele. Essa técnica permite determinar o número de estágios teóricos de extração e reextração necessários em função de uma determinada relação de fases aquosa/orgânica.

Para sistemas de extração por solvente utilizado em aplicações hidrometalúrgicas e ambientais, a relação de fases aquosa/orgânica deve ser maior do que 1 visando reduzir os custos operacionais.

Os processos envolvendo a técnica de extração por solventes utilizam geralmente, equipamentos do tipo misturador-decantador. A transferência de massa ocorre essencialmente no vaso de mistura, a partir do contato forçado das duas fases líquidas imiscíveis que compõem o sistema de extração (Ritcey e Ashbrook, 1984).

O presente trabalho mostra o desempenho da recuperação de zinco por D2EHPA, através da técnica de extração por solventes. Parâmetros como pH, concentração de extratante, e relação de fases aquosa/orgânica foi determinados e discutidos. Os resultados mostram boa porcentagem de extração e seletividade do referido extratante.

Os resultados indicam que a extração por solvente se mostra um processo adequado para tratamento de efluentes industriais contendo sulfato de zinco.

2. OBJETIVO

O presente estudo teve por objetivo a recuperação de zinco contido em um efluente industrial oriundo de uma unidade de produção de zinco eletrolítico, empregando a técnica de extração por solvente em uma unidade scmpiloto em contra-corrente em regime contínuo. Inicialmente foram realizados ensaios em escala de bancada para determinação do coeficiente de extração, capacidade de carga e números de estágios teóricos necessários para a etapa de extração, empregando o método de gráfico de McCabe-Thiele.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

A solução aquosa de sulfato de zinco empregada no presente trabalho sofreu uma filtração prévia, para evitar a formação de borras, que poderiam interferir no processo de extração. A Tabela 1 apresenta a composição química da fase aquosa. Para os ajustes dos valores de pH foram adicionadas soluções de ácido sulfúrico e hidróxido de amônio.

Tabela 1- Composição química do efluente utilizado nos experimentos.

| | pH | Cd (mg/l) | Zn (g/l) | Mn (mg/l) | Fe (mg/l) | Ca (mg/l) | Mg (g/l) | Pb (mg/l) | SO ₄ ²⁻ (mg/l) |
|----------|-----|--------------|-------------|--------------|--------------|--------------|-------------|--------------|---|
| Efluente | 5,7 | 9,1 | 14,7 | 872 | 0,19 | 660 | 5,00 | 8,10 | 40,60 |

A fase orgânica com concentração de 1,0M foi preparada a partir de solução diluída com isoparafina 17/21 do extratante D2EHPA, fornecido pela Hoechst. O diluente empregado nos testes, um hidrocarboneto alifático, foi adquirido da empresa Unipar.

Para a execução dos testes de determinações dos coeficientes de distribuição (D) e $pH_{0,5}$, iguais volumes das fases aquosa e orgânica foram contactados por 10 minutos em agitador mecânico. Após separação, em funil, as fases foram filtradas e analisadas. Os testes de extração foram realizados com o controle do pH, através da adição lenta de solução de hidróxido de amônio à temperatura ambiente. O pH das soluções aquosas foi determinado utilizando um aparelho portátil de marca Digimed.

No ensaio para determinação da capacidade de carga utilizou-se procedimento semelhante ao descrito acima, realizando números de contatos suficientes até que se atingisse do valor de pH inicial da fase aquosa.

Foi empregada a técnica de espectrometria de absorção atômica para determinação dos íons metálicos.

A Figura 1 apresenta o esquema de um módulo do misturador/decantador empregado nos ensaios de extração por solvente.

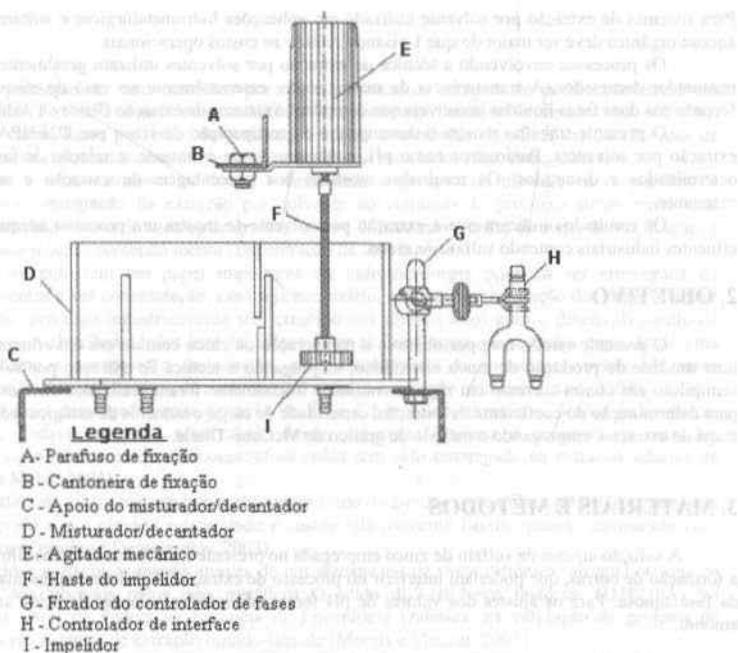


Figura 2 - Diagrama esquemático do misturador-decantador, sistema de fixação do motor do impelidor e controlador de nível da interface orgânica-aquosa.

A unidade de extração por solventes empregada nos experimentos foi desenvolvida pelo Centro de Tecnologia Mineral (CETEM). O conjunto constava de células do tipo misturador-decantador, painel de controle para ajuste da velocidade dos impelidores e indicadores do regime de dispersão de fases.

A unidade permitia operar com a configuração de circuito desejada, quer seja na etapa de extração ou reextração, proporcionando uma flexibilidade experimental que possibilitava definir as condições de separação e purificação da espécie iônica de interesse contida na solução.

No bombeamento das soluções foram utilizadas bombas peristálticas Cole-Parmer com vazões variáveis entre 50 a 200 ml/min. No controle da vazão das soluções empregaram-se rotômetros da marca Gilmont Cole-Parmer de 40 e 100 ml/min.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O foco do presente estudo foi realizar a extração de íons de zinco do efluente sem que houvesse a co-extração de íons de magnésio e cálcio. A Figura 1 correlaciona os coeficientes de distribuição dos íons acima citados em função do valor de pH. Pode-se verificar que em todos os valores de pH, o valor obtido para os íons de zinco foi superior aos dos íons de Mg e Ca.

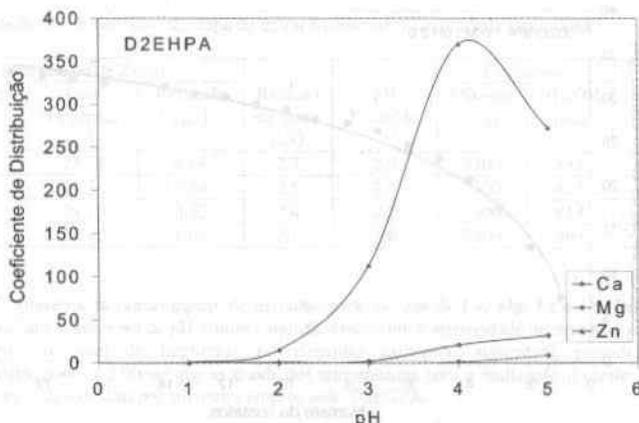


Figura 2 - Coeficientes de distribuição para os íons de Ca, Mg e Zn empregando o extratante D2EHPA diluído em isoparafina.

A seletividade de um par iônico pode ser expressa pelo fator de seletividade (S), definido como a razão entre os coeficientes de distribuição de dois diferentes íons em um mesmo valor de pH. A Tabela II apresenta os valores dos fatores de seletividade em diferentes valores de pH para os pares iônicos Zn/Mg e Zn/Ca, para os três extratantes utilizados no presente estudo.

Tabela II – Valores dos fatores de seletividade (S) em diferentes valores de pH empregando D2EHPA.

| pH | $S_{\frac{Zn}{Mg}}$ | $S_{\frac{Zn}{Ca}}$ |
|-----|---------------------|---------------------|
| 1,0 | +∞ | 3,8 |
| 2,0 | +∞ | 20 |
| 3,0 | 1133 | 59 |
| 4,0 | 326 | 18 |
| 5,0 | 31 | 8,5 |

O símbolo +∞ indica que houve uma total seletividade para o íon de zinco naquele valor de pH. Dessa forma, pode-se concluir que a faixa de pH entre 1,0 e 2,0 se mostra em princípio a mais adequada para a extração para evitar a remoção dos íons de Mg. Nessa faixa de pH os valores obtidos para os fatores de seletividade para o par iônico Ca/Zn foram pequenos indicando uma boa seletividade para os íons de Zn.

A Figura 3 apresenta a concentração de zinco na fase orgânica em função do número de contatos com uma fase aquosa fresca, visando determinar a capacidade de carga do extratante. Pode ser observado que em valores de pH 2,0 a concentração de zinco na fase orgânica, após 19 contatos, onde não se verifica a variação de pH, foi de 33,0 g/l.

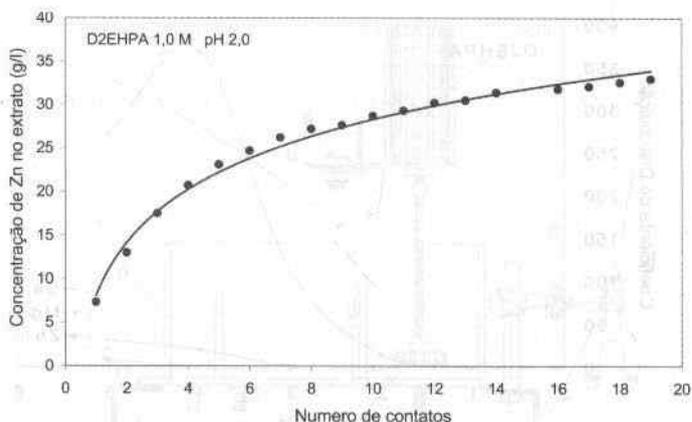


Figura 3 – Concentração de zinco na fase orgânica em função do número de contatos.

A Figura 4 apresenta o diagrama de McCabe-Thiele para a extração de íons de zinco em pH 2,0, para um efluente com concentração inicial de Zn de 11,3 g/l. E para uma relação de fases aquosa/orgânica igual a 1,0. Pode-se verificar que são necessários no mínimo dois estágios na etapa de extração.

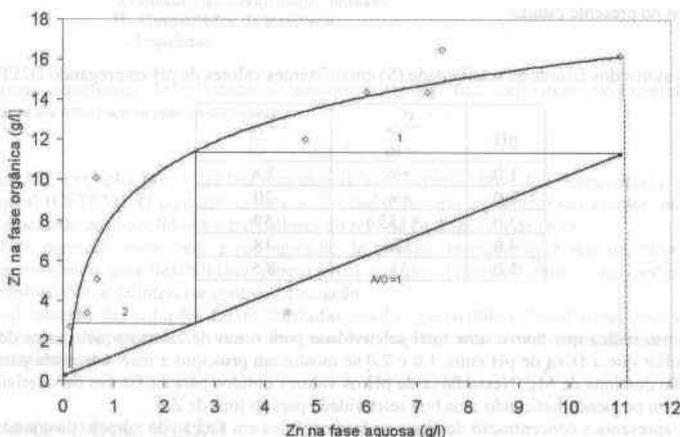


Figura 4 – Diagrama de McCabe-Thiele para pH empregando D2EHPA.

Os ensaios foram conduzidos em uma unidade semipiloto em contracorrente e em regime contínuo. A unidade constava de três estágios de extração e quatro estágios de reextração. O efluente empregado na alimentação foi coletado na unidade industrial sofrendo uma filtração prévia. A concentração de zinco utilizada variou de 12,75 a 14,06 g/l. As relações de fases aquosa/orgânica variaram de 2,0 a 3,0 e a faixa de pH empregada foi de 2,0 a 3,0 através da adição de solução a 35% v/v de hidróxido de amônio. Pode-se verificar que as extrações de zinco dos três primeiros testes não apresentam diferenças significativas. Contudo, a redução da extração em pH 3,0 pode ser atribuída ao aumento da viscosidade da fase orgânica que dificulta significativamente o contato das fases no misturador.

Tabela III – Resultados da etapa de extração dos testes em unidade semipiloto.

| Teste | Concentração de Zinco | | | Relação de fases A/O | pH Extração | Consumos | | Extração de Zn (%) |
|-------|-----------------------|---------------------|----------------|----------------------|-------------|---------------|-------------------------|--------------------|
| | Alimentação (g/l) | Fase Orgânica (g/l) | Rafinado (g/l) | | | Efluente (ml) | NH ₄ OH (ml) | |
| 1 | 14,06 | 23,78 | 0,66 | 2,3 | 2,0 | 7300 | 832 | 94,85 |
| 2 | 13,60 | 23,34 | 0,54 | 2,5 | 2,5 | 7300 | 825 | 95,94 |
| 3 | 13,90 | 24,10 | 0,92 | 2,4 | 2,7 | 7300 | 817 | 94,88 |
| 4 | 12,75 | 24,65 | 1,06 | 2,1 | 3,0 | 7300 | 869 | 91,03 |

A Tabela IV apresenta as porcentagens de extração para os íons de Ca, Mg, Fe e Cd. Pelos resultados apresentados verifica-se que o aumento de pH diminui significativamente a seletividade do processo para os íons de Zn. Conseqüentemente, o nível de impurezas no eletrólito carregado aumentará, prejudicando a sua eletrorecuperação. Assim, pode-se afirmar que as condições apresentadas para a realização do teste 1 são as mais adequadas para o processo de extração por solventes empregando D2EHPA.

Tabela IV – Porcentagens de extração para os íons de Ca, Mg, Fe e Cd.

| Teste | Íons | | | |
|-------|--------|--------|--------|--------|
| | Ca (%) | Mg (%) | Fe (%) | Cd (%) |
| 1 | 9,91 | 8,95 | 8,18 | 4,55 |
| 2 | 58,33 | 11,34 | 10,25 | 22,10 |
| 3 | 78,24 | 20,16 | 13,58 | 29,36 |
| 4 | 89,34 | 22,90 | 15,19 | 45,92 |

A etapa de reextração foi realizada com um eletrólito exaurido de um processo eletrolítico, contendo uma concentração de cerca de 2,0 M em H₂SO₄ e 1,0 M de ZnSO₄. A Tabela V apresenta as concentrações de zinco no eletrólito carregado e na fase orgânica regenerada. As concentrações obtidas nos eletrólitos obtidos nos quatro ensaios permitem reincorpora-los diretamente ao processo de produção de zinco eletrolítico na etapa de purificação por cementação visando remover alguns traços de cádmio, níquel ou cobalto que podem estar presente no produto final.

Tabela V – Concentrações de zinco no eletrólito carregado e na fase orgânica regenerada e relação de fases orgânico/aquoso empregadas na etapa de reextração.

| Teste | Concentração de Zn | | Relação de fases O/A |
|-------|----------------------------|---------------------------|----------------------|
| | Eletrólito Carregado (g/l) | Orgânico Regenerado (g/l) | |
| 1 | 158,78 | 0,504 | 4,0 |
| 2 | 155,32 | 0,701 | 3,2 |
| 3 | 155,32 | 0,701 | 3,2 |
| 4 | 164,01 | 0,516 | 4,3 |

5. Conclusões

Os resultados indicam que a extração por solvente se mostra um processo adequado para tratamento de efluentes industriais contendo sulfato de zinco.

Os resultados obtidos em escala de bancada mostram uma total seletividade para os íons de zinco na faixa de pH entre 1,0 e 2,0. A determinação da capacidade de carga do solvente utilizado, D2EHPA 1,0 M diluído em

isoparafina, situa-se próximo a 33,0 g/l de Zn, indicando que para o efluente empregado nos ensaios deve situar próximo a 2,0.

Os ensaios em unidade semipiloto em regime contínuo demonstraram que relações de fases aquosa-orgânica próxima a 2,0 e valores de pH 2,0 foram às condições mais adequadas para a extração seletiva de zinco em efluentes industriais.

5. Referências Bibliográficas

- Cheng, C. Y. Purification of synthetic laterite leach solution by solvent extraction using D2EHPA. *Hidrometallurgy*, 56 p. 369-386, 2000.
- Gupta, B.; Deep, A.; Malik P. Extraction and recovery of cadmium using Cyanex 923. *Hydrometallurgy*, 61 p. 65-71, 2001.
- Jha, M. A.; Kumar, V. e Singh, R. J. Review of hidrometallurgical recovery of zinc from industrial wastes. *Resources, Conservation and Recycling* 33 p. 1-22, 2001.
- Mansur, M.B.; Slater, M.J. e Biscaia Jr, E.C. Kinetic analysis of reactive liquid-liquid test system ZnSO₄/D2EHPA/n-heptane. *Hydrometallurgy*, 63 p. 107-116, 2002.
- Morais, B. S. e Mansur, M. B. Characterisation of the reactive system ZnSO₄/D2EHPA in n-heptane. *Hidrometallurgy*, (2004).
- Principe, F. e Demopoulos, G. P. The solubility and stability of organophosphoric acid extractants in H₂SO₄ and HCl media. *Hydrometallurgy*, 68 p. 115-124, 2003.
- Ritcey, G.M. e Asbrook, A.W. Solvent extraction – Principles and applications to process metallurgy. Part I. Elsevier (1984).
- Simonin, J. P.; Hendrawarb, H.; Dardoize, F. e Clodic, G. Study of salts effects on the kinetics of extraction of cobalt (II) and zinc (II) at trace level by D2EHPA in a n-dodecane. *Hydrometallurgy* 69 p. 23-38, 2003.