

## ESTUDO DE SEPARAÇÃO DE ZINCO E COBRE A PARTIR DE LICOR SULFÚRICO PELA TÉCNICA DE EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO

Ligiane R. Gouvea e Carlos A. Morais  
Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear - CDTN/CNEN  
Campus da UFMG, 30123-970, Belo Horizonte - MG, Brasil  
[lrg@cdtn.br](mailto:lrg@cdtn.br) - [cmorais@cdtn.br](mailto:cmorais@cdtn.br)

### RESUMO

O processo de produção de zinco metálico a partir de minérios sulfetados de zinco gera resíduos com elevados teores de metais pesados, como zinco, cobre, cádmio, cobalto, níquel entre outros. Neste trabalho é apresentado um estudo de separação dos metais zinco e cobre, a partir de licor sulfúrico gerado na lixiviação de um destes resíduos, através da técnica de extração líquido-líquido. Investigou-se a influência das seguintes variáveis de processo: tipo e concentração do agente extratante, acidez da fase aquosa, tempo de contato entre as fases e concentração do agente reextratante (solução de ácido sulfúrico). Foram selecionados 4 extratantes trocadores catiônicos. Dois da classe dos extratantes ácidos (D2EHPA e CYANEX<sup>®</sup>272) e dois da classe dos extratantes quelantes (LIX<sup>®</sup>63 e o LIX<sup>®</sup>984N). Os extratantes ácidos organofosforados são seletivos para o zinco enquanto os extratantes quelantes extraem preferencialmente o cobre. Todos os extratantes apresentaram elevado fator de separação, indicando alta potencialidade de obtenção dos metais zinco e cobre, separadamente, em elevada pureza. Para os extratantes D2EHPA e CYANEX os fatores de separação Zn/Cu foram: 296 e 361, respectivamente. Para o extratante LIX<sup>®</sup>63 o fator de separação Cu/Zn foi de, aproximadamente, 60 e para o LIX<sup>®</sup>984N, este foi de 37. O estudo das variáveis de processo foi realizado com o D2EHPA. O estudo de reextração foi realizado com solução de ácido sulfúrico, a partir do D2EHPA carregado com os metais.

**PALAVRAS-CHAVE:** Extração por solventes, Extração de zinco, Separação Zn-Cu.

### ABSTRACT

The process of metallic zinc production from sulfide zinc ore produces residues with high heavy metals content, like zinc, copper, cadmium, cobalt, nickel, among others. This work presents a study of Zn and Cu separation from sulfuric liquor generated in the zinc residue leaching, using the liquid-liquid extraction technique. The influence of process variables like type and extraction agent concentration, aqueous phase acidity, contact time and stripping agent concentration (sulfuric acid) were investigated. The separation of Zn and Cu was investigated by acidic extractants (D2EHPA and CYANEX 272) and chelating extractants (LIX<sup>®</sup>63 and LIX<sup>®</sup>984N). The acidic organophosphorus extractants are selective for zinc, while the chelating extractant extracts preferentially copper. The Zn/Cu Separation factors were about 296 and 361 for D2EHPA and CYANEX<sup>®</sup>272, respectively. For LIX<sup>®</sup>63 the Cu/Zn separation factor was about 60 and for LIX<sup>®</sup>984N, it was 37. The variables of processing studies were carried out with D2EHPA. The stripping study was carried out with sulfuric acid solution from D2EHPA loaded solution.

**KEY-WORDS:** Solvent extraction, Zinc extraction, Separation Zn-Cu.

## 1. INTRODUÇÃO

A Metalurgia Extrativa tem como objetivo a obtenção do metal puro a partir dos seus minérios ou sub-produtos e pode ser dividida em três ramificações: a Pirometalurgia, a Hidrometalurgia e a Eletrometalurgia. A produção de zinco metálico a partir de concentrados sulfetados de zinco é geralmente conduzida mediante as etapas de ustulação, lixiviação e eletrodeposição. Durante a lixiviação, outros metais como cádmio, cobre, níquel e cobalto, presentes no minério são solubilizados juntamente com o zinco. A etapa de purificação do licor gera um resíduo sólido contendo além das impurezas, um elevado teor de zinco. A recuperação do zinco deste resíduo gera outros resíduos ainda com elevado teor de zinco, que são acondicionados em barragens de rejeito, gerando um grande passivo ambiental de total responsabilidade da Indústria. A recuperação desses metais pode além de minimizar o impacto ambiental, trazer retorno econômico para as indústrias (Pina, P.S. et al, 2002; Jha, M.K., Kumar, V., Singh, R.J, 2001).

Em estudos anteriores de lixiviação de resíduos gerados durante o processamento industrial de concentrados de sulfeto de zinco, foi obtido um licor sulfúrico contendo elevados teores de Zn e Cu (30 g/L Zn e 37 g/L Cu) (Gouvea, L. R. e Morais, C. A., 2005). As técnicas mais indicadas para a separação dos metais Cu e Zn em meio sulfúrico são: cementação e extração por solventes. A cementação do Cu é realizada pela adição de zinco metálico em pó e tartarato de sódio e antimônio. O elevado teor de Cu no licor leva a um elevado consumo destes reagentes (Jha, M.K., Kumar, V., Singh, R.J, 2001). Desta forma, optou-se por estudar a separação dos metais pela técnica de extração por solventes também conhecida como extração líquido-líquido.

A extração líquido-líquido ou extração por solventes é um processo de purificação e/ou concentração econômico e prático, recomendado como um método satisfatório para a extração seletiva de metais pesados de resíduos industriais. Devido à crescente necessidade de metais com elevada pureza para atender o mercado; as leis ambientais cada vez mais exigentes; a necessidade de custos de fabricação baixos e a redução contínua de minérios com elevados teores metálicos, que resultou no tratamento dos minérios de teores baixos e com uma grande complexidade, a extração por solventes está se tornando uma técnica hidrometalúrgica indispensável (Alamdari, E.K. et al, 2004; Reddy, B.R.; Priya, D.N., 2005; Owusu, G., 1998).

De acordo com Jha, M.K. e colaboradores (2001), a técnica pode ser empregada para a purificação de licor de sulfato de zinco obtido de fontes secundárias, sendo que o metal é seletivamente extraído do licor usando o D2EHPA. Posteriormente, o zinco é extraído do extrato orgânico carregado por um eletrólito de zinco, regenerando o orgânico.



Foram investigadas as seguintes variáveis do processo: o tipo e concentração do agente extratante, acidez da fase aquosa, tempo de contato entre as fases e concentração do agente reextratante.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

O estudo de extração foi realizado com os seguintes extratantes: ácido di-2-etil-hexil fosfórico (D2EHPA), 97 % p/p, da marca Albright & Wilson – Americas, fornecido pela Pecos Brasil Ltda.; ácido bis-2,4,4-trimetilpentil-fosfínico (CYANEX<sup>®</sup>272), 99 %p/p, marca Cytec Canada Ing, fornecido pela Cytec do Brasil Ltda; 5,8-dietil-7-hidroxidodecano-6-oxima, conhecido comercialmente como LIX<sup>®</sup>63, 2,27 mol/L oxima, e o LIX 984<sup>®</sup>N, composto de uma mistura das oximas, 5-nonalsalicil aldoxima e 2-hidroxi-5-nonacetofenona oxima, 1,66 mol/L oxima. Os extratantes da série LIX são da marca Cognis, e foram fornecidos pela Cognis do Brasil Ltda. As soluções dos extratantes foram preparadas em Exsol<sup>®</sup>D-100 (querosene purificado), fornecido pela Exxon Química. Os estudos de reextração foram realizados com soluções de ácido sulfúrico grau p.a., preparadas em água destilada.

Os experimentos de extração e de reextração foram realizados em béquer de 150 mL à temperatura ambiente (25±2°C), com agitação mecânica de 500 rotações por minutos (rpm). Para cada experimento, utilizou-se 20 mL da fase aquosa e 20 mL da fase orgânica. Durante os experimentos de extração, o pH da fase aquosa foi controlado mediante adição de solução de hidróxido de amônio (NH<sub>4</sub>OH). Após contato, a mistura aguosa/orgânico foi transferida para funil de separação, onde as fases foram coletadas separadamente. O controle dos experimentos foi realizado mediante determinação de Cu e Zn nas fases aquosa e orgânica, pela técnica de espectrofotometria de absorção atômica.

O licor sulfúrico utilizado foi obtido a partir da lixiviação de um resíduo de zinco e cobre gerado no processo de produção de zinco metálico eletrolítico, através do processamento metalúrgico do minério sulfetado de zinco. A caracterização química do licor sulfúrico utilizado neste estudo está apresentada na Tabela I.

**Tabela I.** Caracterização química dos principais constituintes da amostra estudada.

Espécie	Zn (g/L)	Cu (g/L)	Cd (g/L)	Co (g/L)	Ni (g/L)	pH
Licor da Lixiviação	29,6	37,4	1,94	0,127	0,100	1,60

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1. Etapa de Extração

A primeira etapa do estudo foi a definição do extratante mais adequado para a separação dos metais Zn e Cu a partir do licor em estudo. Foram selecionados 4 extratantes do grupo dos extratantes catiônicos; 2 da classe dos extratantes ácidos e 2 da classe dos quelantes. Estes extratantes foram: D2EHPA e CYANEX<sup>®</sup>272 do grupo dos extratantes ácidos organofosforados e, LIX<sup>®</sup>63 e LIX 984<sup>®</sup>N do grupo das oximas (extratantes quelantes). Os extratantes organofosforados foram preparados na concentração de 1mol/L. Os extratantes da série dos LIX foram preparados na concentração de 1mol/L em oxima. O pH de equilíbrio foi igual a 3, mantido mediante adição de solução 3 mol/L NH<sub>4</sub>OH e 1 mol/L NH<sub>4</sub>OH. A relação de fases inicial foi igual a 1 e o tempo de agitação foi de 15 minutos. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela II.

**Tabela II.** Influência do tipo de extratante na extração de zinco e cobre.

Extratante Código	pH <sub>eq.</sub>	Fator de Separação		% Extração	
		Zn/Cu	Cu/Zn	Zn	Cu
LIX <sup>®</sup> 63	3,0	---	60	4,2	72,4
LIX <sup>®</sup> 984N	3,1	---	37	9,4	79,3
D2EHPA	3,0	296	---	95,0	5,5
CYANEX <sup>®</sup> 272	3,0	361	---	70,9	0,7

Conforme observado, o D2EHPA e o CYANEX<sup>®</sup>272 são seletivos para o zinco enquanto o LIX<sup>®</sup>63 e o LIX 984<sup>®</sup>N são seletivos para o cobre. Nos experimentos com os extratantes organofosforados, além da melhor seletividade, o tempo de coalescência foi bem inferior ao obtido para os extratantes da série LIX (30 segundos e 8 minutos, respectivamente). Dentre os extratantes investigados, o CYANEX<sup>®</sup>272 foi o que apresentou melhor fator de separação. Porém, considerando o baixo custo do D2EHPA em relação ao CYANEX<sup>®</sup>272, optou-se por continuar os estudos utilizando o D2EHPA como extratante. Isto já prevendo a realização de experimentos contínuos e a viabilidade econômica do processo.

#### pH de equilíbrio

Após a escolha do extratante, foram realizados ensaios para determinar o melhor pH de equilíbrio para a separação dos metais. O efeito do pH de equilíbrio foi investigado no intervalo de pH 0,70 (sem ajuste) a pH 3,5. Os experimentos foram realizados com 1 mol/L D2EHPA, na relação de fases A/O igual a 1. O tempo de contato variou de 5 min. (sem correção do pH) a 20 min. (pH 3,5) conforme estabilização do pH de equilíbrio. O pH de equilíbrio foi ajustado com solução 3,0 mol/L NH<sub>4</sub>OH no início do experimento e 1,0 mol/L NH<sub>4</sub>OH quando o pH de equilíbrio estava próximo de ser atingido. Os resultados obtidos com o extratante D2EHPA estão apresentados na Fig. 1.

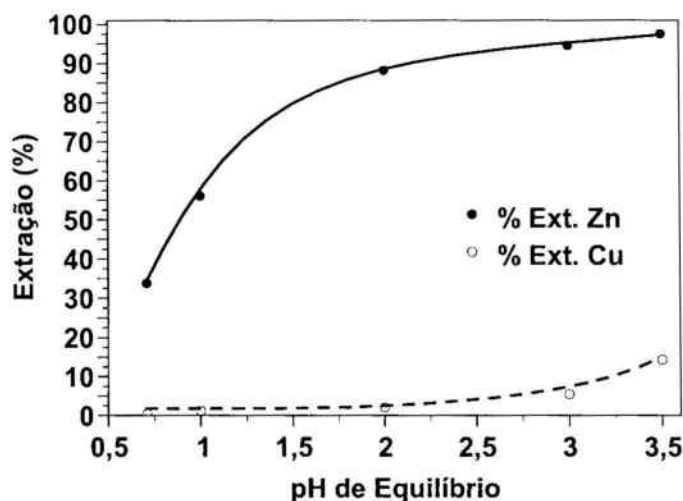


Fig. 1. Influência do pH de equilíbrio na extração de Zn e Cu com o D2EHPA 1 mol/L.

Observa-se que o pH de equilíbrio é uma variável importante na separação dos metais. A porcentagem de extração dos metais aumenta significativamente com o aumento do pH de equilíbrio. A partir de pH 2, a porcentagem de extração de extração do cobre sofre um aumento considerável. Em pH 2, a extração de Cu foi de 2,1%, passando para 14,3 % em pH 3,5. A porcentagem de extração de Zn no pH de equilíbrio igual a dois foi de 88%, considerada ótima quando se pensa em experimentos contínuos, com a utilização de mais de um estágio de extração.

#### Concentração do extratante

A influência da concentração de D2EHPA na separação dos metais Zn/Cu foi investigada no intervalo de 0,25 mol/L a 1,0 mol/L. A relação de fases (A/O) foi de 1/1. O tempo de contato variou de 10 a 15 minutos. O tempo de separação foi menor que 30 segundos. Os resultados estão apresentados na Fig. 2. No intervalo de concentração investigado, observa-se um aumento signficante na extração de Zn com o aumento da concentração do extratante, enquanto a porcentagem de extração do cobre é praticamente constante. Desta forma, a utilização de um solvente com uma concentração mais elevada de D2EHPA (1,0 mol/L) não compromete a separação dos metais.

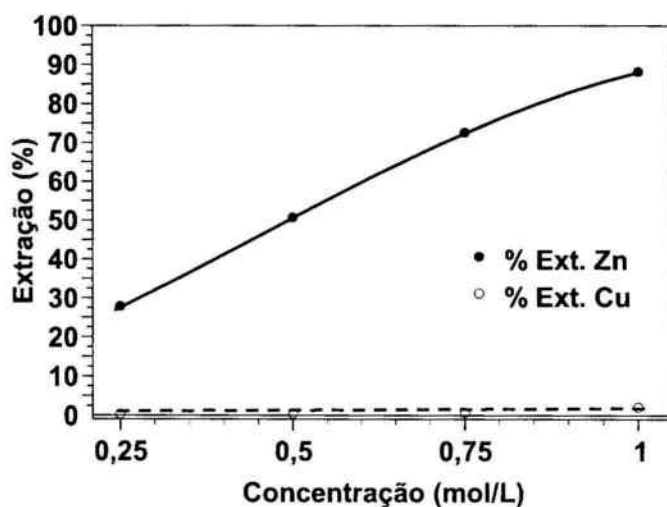


Fig. 2. Influência da concentração do D2EHPA na extração de Zn e Cu.

### Tempo de contato

O tempo de contato variou de acordo com a estabilização do pH de equilíbrio. Para um ajuste de pH eficiente, 5 minutos são suficientes para que o equilíbrio da concentração dos metais nas fases aquosa e orgânica seja atingido.

### 3.1. Ensaios de Reextração

Os experimentos de reextração foram realizados a partir do D2EHPA 1,0 mol/L carregado com os metais (extrato), utilizando solução de ácido sulfúrico como agente reextratante. A concentração de  $H_2SO_4$  variou no intervalo de 0,01 mol/L a 3,0 mol/L. A relação volumétrica entre as fases orgânica e aquosa (A/O) foi de 1/1 e o tempo de contato entre as fases foi de 5 minutos. O extrato foi obtido através de 2 contatos sucessivos, utilizando o mesmo solvente e licor novo, na relação de fases A/O de 1/1 e pH de equilíbrio igual a 2. A caracterização química do orgânico carregado, utilizado nos experimentos de reextração, está apresentada na Tabela III. Os resultados dos experimentos de reextração estão apresentados na Fig. 4.

Tabela III. Caracterização química dos principais constituintes do orgânico carregado.

Espécie	Zn (g/L)	Cu (g/L)	Cd (g/L)	Co (g/L)	Ni (g/L)
Orgânico	33	0,137	0,003	<0,001	<0,001

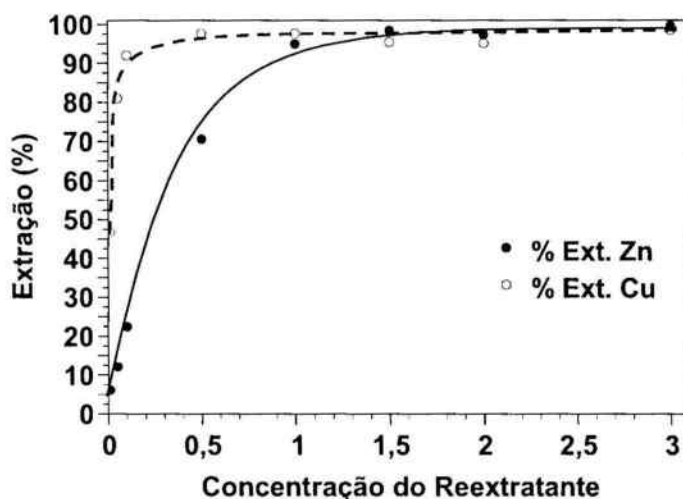


Fig. 4. Influência da concentração de  $H_2SO_4$  na Reextração de Zn e Cu a partir de D2EHPA 1 mol/L.

Conforme mostra a Fig. 4, o cobre é extraído preferencialmente ao zinco. Os experimentos realizados com baixa de  $H_2SO_4$  visaram a reextração do Cu co-extraído. Para a 0,01 mol/L  $H_2SO_4$ , 47% do Cu extraído foi reextraído, com apenas 6,1% de reextração de Zn (2 g/L Zn). Para a 0,05 mol/L  $H_2SO_4$  a porcentagem de reextração dos metais passou para 81% Cu e 12% Zn. A partir de 1,5 mol/L  $H_2SO_4$  pode-se observar um patamar na curva de reextração de Zn. A partir dos experimentos de reextração observa-se a viabilidade técnica da separação Zn/Cu pela técnica de extração por solventes, utilizando o D2EHPA como agente extratante. O cobre co-extraído pode ser retornado para a fase aquosa mediante a introdução de uma etapa de lavagem com uma solução de baixa concentração de  $H_2SO_4$ . Após a etapa de remoção de lavagem, o zinco pode ser completamente reextraído com uma solução 2,0 mol/L  $H_2SO_4$ .

## 4. CONCLUSÃO

Os extratantes selecionados apresentaram boa capacidade de separação dos metais Zn/Cu a partir do licor estudado. Os extratantes da série LIX investigados são seletivos para o cobre, enquanto os extratantes organofosforados extraem preferencialmente o zinco.

Para os extratantes D2EHPA e CYANEX<sup>®</sup>272 foram obtidos fatores de separação Zn/Cu próximos de 296 e 361, respectivamente. Para o extratante LIX<sup>®</sup>63 o fator de separação Cu/Zn foi de, aproximadamente, 60 e para o LIX<sup>®</sup>984N este foi de 37. Em pH de equilíbrio igual a 3, as melhores porcentagens de extração foram obtidas para o D2EHPA (95% de extração de Zn) e para o LIX<sup>®</sup>984N (79% de extração de Cu). Os estudos realizados com o D2EHPA indicaram o pH de equilíbrio próximo de 2 como o pH de operação ideal para este extratante.

Os experimentos de reextração, a partir do D2EHPA carregado, realizados com solução de ácido sulfúrico indicaram boa eficiência de reextração. Neste caso, o cobre é reextraído preferencialmente ao zinco. Para 0,01 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, a reextração de cobre foi de 47% e a de zinco de 6%. Para 1,5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a reextração de zinco foi superior a 98%. Os resultados mostraram que o cobre extraído pode ser removido da fase orgânica através de uma etapa de lavagem utilizando solução diluída de ácido sulfúrico (0,01mol/L) e, o zinco reextraído com uma solução mais concentrada de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (2 mol/L).

## 5. REFERÊNCIAS

- Alamdari, E.K. Synergistic effect of MEHPA on co-extraction of zinc and cadmium with DEHPA. *Minerals Engineering*, v.17, p. 89-92, 2004.
- Habashi, F. *Handbook of Extractive Metallurgy*. New York: Wiley-VCH, (1997), v. I, 488p.
- Gouvea, L. R. e Morais, C. A. Recuperação de zinco e metais associados de resíduos industriais - Estudo de lixiviação. In: XXI Encontro Nacional De Tratamento De Minérios E Metalurgia Extrativa - XXI ENTMME, Natal/RN. Editora, v.2, p.131 - 137.
- Jha, M.K.; Kumar, V. e Singh, R.J. Review of hydrometallurgical recovery of zinc from industrial wastes. *Resources, Conservation and Recycling*, v. 33, p. 1-22, 2001.
- Owusu, G. Selective extractions of Zn and Cd from Zn-Cd-Co-Ni sulphate solution using di-2-ethylhexyl phosphoric acid extractant. *Hydrometallurgical*, v.47, p. 205-215, 1998.
- Pina, P.S. et al. Tratamento de resíduo contendo cádmio originado da produção de zinco eletrolítico. In: XIX Encontro Nacional De Tratamento De Minérios E Metalurgia Extrativa - XIX ENTMME, Recife. Editora, p.299-305, 2002.
- Reddy, B.R. e Prya, 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*, v.45, p.163-167, 2005.
- Shiau, Cy. et al. Adsorption equilibrium of zinc from aqueous sulfate solution by solvent-impregnated resins containing Cyanex 272. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 44, p.4771-4777, 2005.