

EXTRAÇÃO DE COBRE DE SOLUÇÕES AMONIACAIS
COM HIDROXYOXIMES

por

Élcio Fábio Soares Pereira, M.Sc., Ph.D.

ESCOLA DE ENGENHARIA DA UFMG
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA

Junho/1979.

Junho
12/6/79

RESUMO

Técnicas hidrometalúrgicas permitem o processamento econômico de minérios de cobre de baixo teor por lixiviação. Isto tem sido possível, em parte, pelo desenvolvimento da tecnologia da extração por solventes. Para eventualmente descrever-se a velocidade da extração num misturador torna-se necessário o estabelecimento da química fundamental, da cinética das reações e da distribuição de gotículas num misturador.

Neste trabalho são apresentados os resultados dos estudos de equilíbrio e cinéticos da extração de cobre de soluções amoniacais usando-se como extrator LIX64N, uma mistura de hydroxyoximes, desenvolvido pela General Mills.

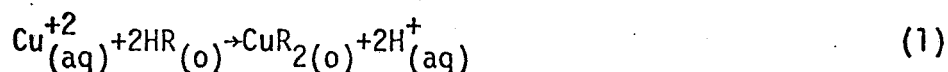
INTRODUÇÃO

Embora a lixiviação ácida tenha sido satisfatória para o tratamento de muitos minérios e concentrados, uma das vantagens de uma lixiviação alcalina está na habilidade da rejeição do ferro e outros materiais contaminadores da ganga que não formam complexos amoniacais com amônia e que hidrolizam-se nas condições alcalinas da lixiviação.

Pode-se também citar a ação menos corrosiva da solução lixiviante, e, como consequência, a escolha dos materiais de construção fica facilitada.

Química da Extração do Cobre.

O extrator LIX64N consiste de dois componentes: hydroxyoxime- α , alifático (LIX63) e hydroxyoxime- β , aromático (LIX65N). Evidência espectrofotométrica⁽¹⁾ indica que um complexo cobre-LIX é o produto da extração e que a estequiometria da extração em meio ácido pode ser representada pela seguinte reação química,



O coeficiente de extração (concentração total de cobre na fase orgânica dividida pela concentração total de cobre na solução aquosa) pode ser calculado da constante de equilíbrio K,

$$\log E = \log K + 2 \log |\text{HR}|_{(\text{o})} + 2\text{pH} \quad (2)$$

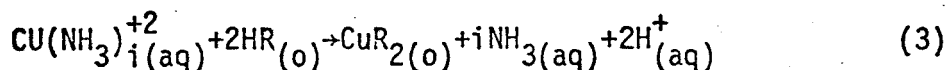
onde,

E = coeficiente de extração = $|CuR_2|_{(o)} / |Cu|_{total(aq)}$,

K = constante de equilíbrio incluindo coeficientes de atividade para a equação (1),

$|HR|_{(o)}$ = concentração do extrator na fase orgânica.

A extração de cobre num sistema amoniacal pode ser representada do seguinte modo,



desde que a amonia seja retirada da esfera de coordenação durante a extração, fato este comprovado experimentalmente por espectrografia ao infravermelho.⁽²⁾ A equação (2) pode ser aplicada mas a atividade do íon cúprico será muito menor do que a concentração total de cobre. Se hidrólise do metal for ignorada, a fração de íon cúprico para a concentração total de cobre na fase aquosa pode ser avaliada,

$$\frac{|Cu^{+2}|_{(aq)}}{|Cu|_{total(aq)}} = \frac{1}{1 + \sum_{i=1}^6 \beta_i |NH_3|_{livre(aq)}^i} \quad (4)$$

onde, $|Cu^{+2}|_{(aq)}$, $|Cu|_{total(aq)}$ = concentração de íons cúprico e cobre total na solução, respectivamente.

$\beta_i = |Cu(NH_3)_i^{+2}|_{(aq)} / |Cu^{+2}|_{(aq)} |NH_3|_{livre(aq)}^i$ = constante de estabilidade, sendo listados por Butler⁽³⁾ para os complexos cobre-amonia.

$|Cu(NH_3)_i^{+2}|_{(aq)}$ = concentração do complexo cobre-amonia i na solução aquosa (i=1a6).

$|NH_3|_{livre}$ = concentração de amonia livre na solução aquosa.

Como resultado, aparecerá um termo adicional na expressão do coeficiente de extração do cobre,

$$\log E = \log K - \log \left(1 + \sum_{i=1}^6 \beta_i |NH_3|_{livre(aq)}^i \right) + 2 \log |HR|_{(o)} + 2pH \quad (5)$$

Esta equação indica que o pH tem um efeito positivo e que a concentração de amonia tem um efeito negativo na extração do cobre. Do exame das constantes gerais de formação dos complexos cobre-amonia pode-se notar que o íon cobre (II) tetra-amina e íon cobre (II) penta-amina são os mais estáveis.

Esta análise sugere que em sistemas normais de lixiviação amoniacal, cerca de 16g/l de amônia livre, o número médio de moléculas de amônia coordenadas ao íon cúprico deverá situar-se entre 4 e 5.

Cinética da Extração do Cobre

Devido à baixa solubilidade dos reagentes na fase oposta, a reação terá lugar usualmente na interface líquido/líquido. Estudos recentes da extração de cobre por LIX em sistemas ácidos têm indicado que a velocidade de extração do cobre por LIX64N é controlada pela reação química na interface solução aquosa/solução orgânica.⁽⁴⁾

Como mostrado,⁽⁵⁾ a hidrodinâmica de esferas líquidas movendo-se através de uma fase contínua imiscível influi na transferência de massa, as seguintes equações sendo aplicáveis para um processo controlado por transferência interna. Para uma gota rígida:

$$\frac{C_0 - \bar{C}_t}{C_0} = \frac{\Delta \bar{C}_t}{C_0} = 3,38 \left(\frac{Dt}{a^2} \right)^{1/2} \quad (6)$$

$$I = \frac{4}{3} \pi a^3 \frac{d\bar{C}_t}{dt} = 7,09 C_0 a^2 \left(\frac{D}{t} \right)^{1/2} \quad (7)$$

onde,

- C_0 = concentração inicial na fase dispersa,
- \bar{C}_t = concentração média na fase dispersa no tempo t ,
- a = raio da gota,
- t = tempo,
- D = coeficiente de difusão,
- I = velocidade de transporte.

Para uma gota circulante e tempo de reação pequeno ($t_{\max.} < 25 \text{sec}$):

$$\frac{\Delta \bar{C}_t}{C_0} = 4,65 \left(\frac{Dt}{a^2} \right)^{1/2} \quad (8)$$

$$I = 9,73 C_0 a^2 \left(\frac{D}{t} \right)^{1/2} \quad (9)$$

Levich⁽⁶⁾ apresenta a seguinte equação para processos controlados pela transferência de massa na fase contínua:

$$I = 5,79 \left(\frac{\mu_c}{\mu_c + \mu_d} \right)^{1/2} \left(\frac{DU}{a} \right)^{1/2} a^2 \Delta C_c$$

onde,

μ_c, μ_d = viscosidades nas fases contínua e dispersa, respectivamente

U = velocidade terminal

ΔC_c = diferença de concentra o na fase contínua.

Demonstrou-se⁽²⁾ que inicialmente a velocidade de rea o   controlada por transferência externa de massa e que após um tempo crítico a resistência devido   transferência interna de massa torna-se predominante. Este tempo crítico, t_c , depende da rela o inicial das concentra es dos reagentes. O intervalo de tempo no qual a rea o seria controlada pela transferência externa de massa   muito pequeno para ser significativo, a não ser que a rela o de concentra es iniciais, $C_{c,0}/C_{d,0}$ seja menor do que 0,05 ($C_{c,0}, C_{d,0}$ = concentra o inicial nas fases contínua e dispersa respectivamente). Isto implica que em sistemas normais de extra o por solventes, a transferência externa de massa   mais rápida do que a transferência interna de massa, e geralmente esta última será a etapa controladora (veja figura 1).

MONTAGEM EXPERIMENTAL, REAGENTES E MÉTODOS ANALÍTICOS

A química da extra o do cobre de solu es amoniacais foi investigada usando-se método tradicional. A soluço orgânica, LIX64N em Escaid 200, foi agitada num funil separat rio com uma soluço aquosa contendo cobre e amônia da qual a extra o teria de ser feita. Após 30min. de vigorosa agita o as fases foram separadas. Cada fase foi analisada para cobre por absor o at mica. Para a fase aquosa, a quantidade de amônia livre teve de ser neutralizada com ácido sulfúrico e para a fase orgânica o cobre foi primeiro retirado com uma soluço aquosa de ácido sulfúrico (stripping). Os resultados foram utilizados no cálculo do coeficiente de distribui o e quantidade de cobre carregado na fase orgânica.

A cinética foi investigada numa célula de rea o envolvendo gotas.⁽⁵⁾ A figura 2 apresenta o esquema da montagem.

Os extratores utilizados neste estudo foram LIX64N (lotes n 3K19304 e GH19245C), LIX65N (lote n 6A19205) e LIX54 (β -diketone, lote n 7A15808), todos fornecidos pela General Mills e utilizados sem purifica o adicional. O diluente orgânico foi Escaid 200 comercial que cont m menos do que 1% de conteúdo aromático. Todos outros reagentes foram PA.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Química da Extra o

De acordo com a equa o 5, um gráfico de $\log E$ versus $\log |NH_3|_{livre}$ seria indicativo do número de moléculas de amônia coordenadas ao $ion\ cupri-$

co. A figura 3 mostra tal gráfico onde a inclinação média para ambos extratores parece ser 4,5. Isto sugere que o íon cúprico em solução amoniaca é coordenado por uma média de 4 a 5 moléculas de amônia o que está em boa concordância com o valor previsto das constantes de estabilidade para os complexos cobre-amônia. Neste estudo o pH foi mantido constante (10.2-10.5) mantendo-se a relação $|\text{NH}_3|_{\text{livre}}/|\text{NH}_4^+|$ constantes em 2:1. Como o sistema teve um excesso de extrator, a concentração deste pode ser considerada constante. A quantidade de amônia coordenada foi considerada negligível.

O efeito do Ph na extração do cobre foi estudado⁽²⁾ mantendo-se a quantidade total de amônia, $|\text{NH}_3|_{\text{livre}} + |\text{NH}_4^+|$, constantes em 0,5M. Neste caso, a extração do cobre é mais complicada devido ao fato de que o pH tem um efeito positivo na extração enquanto que a concentração de amônia livre tem um efeito negativo. Uma curva do tipo parabólico é obtida do gráfico de cobre extraído em função do pH. Para baixos valores do pH, a extração aumenta com o aumento deste que pode ser devido ao efeito do pH somente, porque a concentração de amônia livre é pequena para estes baixos valores de pH. Contudo, para altos valores do pH, acima pH6, a concentração de amônia e o número de moléculas coordenadas aumenta significamente. Nesta região, o efeito da amônia torna-se mais importante que o efeito do pH e a extração do cobre decresce. Este comportamento foi também observado na extração do níquel de soluções amoniais⁽⁷⁾.

Cinética da Extração

Foram realizados estudos cinéticos para gotas ascendentes e descendentes. Os resultados foram utilizados para analisar o efeito do tamanho da gota, temperatura e concentração de reagentes nas fases dispersa e contínua.

Gotas Ascendentes. Resultados típicos experimentais para gotas ascendentes (figura 4 e 5) mostram que a velocidade é independente da concentração de cobre na fase contínua (aquosa) mas diretamente dependente da concentração de LIX64N na fase dispersa (orgânica). Em segundo lugar, as curvas de velocidade são parabólicas na forma o que seria esperado para controle da velocidade por transferência interna de massa (veja equações 6 e 8). Os resultados⁽²⁾ mostraram ainda que a velocidade é primeira ordem com relação à concentração de LIX e zero ordem com respeito à concentração de cobre. Estes resultados sugerem que a cinética da extração é limitada pela transferência interna de massas. Esta hipótese é suportada pelo baixo coeficiente de temperatura observado. Observou-se⁽²⁾ que a velocidade da extração de cobre aumenta com o aumento de temperatura e que a etapa controladora não muda no intervalo de temperatura

considerado. Foi calculada uma energia de ativação aparente de 5.3 kcal/mol. Para pequenas gotas ($\bar{a} = 0.0108\text{cm}$), os dados parecem estar na região de gota estagnante enquanto que para grandes gotas ($\bar{a} = 0.135\text{cm}$) os dados parecem estar na região de gotas circulantes, consistente com o esperado comportamento hidrodinâmico das gotas grandes que devem possuir maior circulação interna⁽⁵⁾.

A cinética da extração de cobre por LIX64N de solução ácida é vagarosa e conseqüentemente LIX63 é adicionado para catalizar a reação, a cinética sendo aumentada significativamente. A mistura de LIX65N e 1% LIX63 é considerada como LIX64N. No sistema amoniacal contudo, a velocidade parece ser limitada pelo transporte do reagente na fase dispersa e sob estas circunstâncias seria esperado ser independente da composição e propriedades químicas do extrator. Tal é o caso para a velocidade de extração do cobre por LIX64N, LIX65N e LIX54 (extrator recentemente desenvolvido, β -diketone). Conforme mostrado na figura 6 todos resultados seguem o modelo de transferência interna de massa, as velocidades sendo independentes da natureza química do extrator.

Como mencionado na introdução, a transferência interna de massa é normalmente mais vagarosa do que a transferência externa de massa. Contudo, o último fenômeno torna-se a etapa controladora se a relação de concentrações iniciais, $C_{u,c,0}/HR_{d,0}$, é menor do que 0.05. Isto foi testado e os resultados experimentais (figuras 7 e 8) mostram que quando a relação de concentrações iniciais é de 0,140, o modelo estagnante de transferência interna de massas é seguido, e para uma relação de concentração de 0,027, os dados seguem o modelo de Levich para transferência externa de massa.

Gotas Descendentes. Se a reação for controlada ainda pela transferência interna de massa, a velocidade de reação deverá ser dependente da concentração de cobre na fase dispersa (aquosa) e independente da concentração de LIX na fase contínua (orgânica). Os resultados experimentais⁽⁵⁾ indicam que a velocidade aumenta quando a concentração de cobre aumenta e que a velocidade não muda com o aumento da concentração de LIX64N. A análise das constantes cinéticas⁽⁵⁾ mostra que a cinética é primeira ordem com respeito à concentração de cobre na fase dispersa, o que sugere que a velocidade é limitada ainda pela transferência interna de massas mesmo quando as fases são invertidas. As equações de transferência de massa para o modelo estagnante e circulante (equações 6 e 8) podem ainda serem aplicadas para gotas descendentes⁽⁵⁾. Deve ser considerado que neste caso a espécie considerada na dispersão é agora o complexo cobre-amônia e não a molécula de hydroxyoxime.

Significado na Engenharia. Os resultados desta investigação indicam que para o sistema de extração por solventes Cu/NH₃/LIX, a velocidade é controla-

da principalmente pelo transporte de reagentes na fase dispersa. As implicações deste achado com respeito ao projeto de equipamento para contato merecem algumas considerações.

Primeiramente, o tamanho das gotículas é governado pelo tipo de equipamento, pela tensão interfacial, densidades e viscosidades das duas fases. Quando o tamanho médio da gotícula decresce, a área interfacial específica aumenta resultando num aumento líquido da velocidade global de transferência de massa. Contudo, a existência de gotículas muito pequenas (menores do que um certo tamanho crítico da ordem de 0,1cm) não somente cria problemas durante o estágio subsequente de separação das fases mas também devido ao fato de que a menor circulação interna dentro das gotículas poderá atualmente reduzir a velocidade global de transferência de massa.

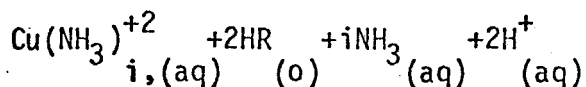
Em segundo lugar, sistemas com altas velocidades de transferência de massa parecem não requerer a formação de gotículas extremamente finas usualmente geradas nos misturadores-sedimentadores. Portanto, de um ponto de vista econômico, outros equipamentos de contato tais como colunas ou "kenic mixers", nos quais a formação de gotículas pequenas é minimizada,⁽⁸⁾ podem ser mais apropriados para efetuar a extração em sistemas tais como o considerado nesta investigação (sistema Cu/NH₃/LIX).

Uma completa comparação dos diferentes equipamentos de contato está além dos objetivos deste trabalho. Em cada aplicação particular, fatores específicos do sistema tais como cinéticos, relações de fase, produção total, propriedades químicas e físicas de ambas as fases, projeto de instalação e requerimentos de manutenção terão de ser considerados.

CONCLUSÕES

Dos resultados experimentais e análise dos dados, as seguintes conclusões podem ser tiradas:

1. A extração do cobre de soluções amoniacais por hydroxyoximes envolve o deslocamento completo da amonia da esfera de coordenação do íon cúprico. A reação química pode ser escrita como,



2. O coeficiente de extração é sensível à concentração de amonia e pH do sistema, o que pode ser explicado em termos da estabilidade dos vários complexos cobre-amonia,

$$\log E = \log K - \log \left(1 + \sum_{i=1}^6 \beta_i [\text{NH}_3]_i \right) + 2 \log \text{HR} + 2\text{pH}$$

3. A cinética da extração parece ser controlada pela transferência de massa

do reagente na fase dispersa (independente de qual seja a fase dispersa). A reação tem uma baixa energia de ativação aparente de 5.3 kcal/mole.

4.0 processo de transferência de massa pode ser explicado como devido à difusão molecular para pequenas gotas, enquanto transporte convectivo contribui para a velocidade de reação para grandes gotas.

5. A velocidade de extração de cobre de solução amoniacal é mais rápida do que de soluções ácidas. A última é controlada por reação química na interface líquido/líquido. A razão para a vagarosa cinética em solução ácida pode ser devido à maior polaridade das moléculas de água que são coordenadas ao íon cúprico causando uma incompatibilidade com a fase orgânica não polar e devido à possíveis resistências causadas pela reação reversa.

BIBLIOGRAFIA

- 1) ATWOOD, R.L., and MILLER, J.D., "Structure and Composition of Commercial Copper Chelate Extractants," SME/AIME, Trans., vol. 254, p. 319, 1973.
- 2) PEREIRA, E.F.S., "Copper Extraction from Ammonia Leach Liquors With Hydroxyoximes", A thesis submitted to the faculty of The University of Utah in partial fulfillment of the requirement for the Ph.D., Salt Lake City, Dec. 1978.
- 3) BUTLER, J.N., Ionic Equilibrium-A Mathematical Approach, Addison-Wesley Publishing Co., Mass., 1964.
- 4) FLEMING, C.A., "The Kinetics and Mechanism of Solvent Extraction of Copper by LIX64N and KELEX 100", N.I.M. Report, Johannesburg, S. Africa, No. 1973, 1976.
- 5) PEREIRA, E.F.S., "Transferência de Massa na Extração por Solventes em Células de Reação Envolvendo Gotas", Trabalho a ser apresentado no XXXIV Congresso Anual da Associação Brasileira de Metais, Porto Alegre, 1979.
- 6) LEVICH, V.G., Physicochemical Hydrodynamics, English Translation, Prentice-Hall, p. 395, 1962.
- 7) RICE, N.M., NEDVED, M., and RITCEY, G.M., "The Extraction of Nickel from Ammoniacal Media and its Separation from Copper, Cobalt and Zinc, Using Hydroxyoximes Extractants", Hydrometallurgy, vol. 3, no. 1, p. 35, 1978.
- 8) TIMSON, M.E., and CHAPMAN, T.W., "Characterization of the Kenics Mixer as a Liquid-Liquid Extractive Reactor", AIChE. Symposium Series, 173, vol. 74, p. 112, 1978.

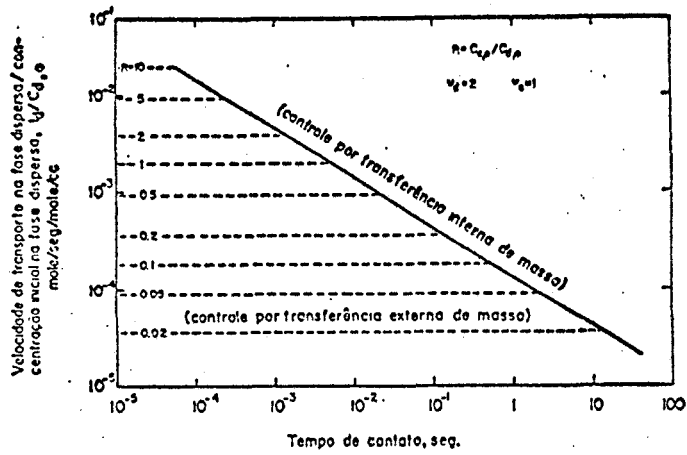


Figura 1 - Representação da importância relativa dos processos de transporte nas fases contínua e dispersa. Condições $D_c = 7,5 \times 10^5 \text{ cm}^2/\text{seg}$, $D_d = 4 \times 10^6 \text{ cm}^2/\text{seg}$, $a = 0,1 \text{ cm}$, $v_c = 1 \text{ cm}$, $v_d = 1,68 \text{ cm}$, $U = 10 \text{ cm/seg}$, $U_d = 2$, $U_c = 1$ (coeficiente estequiométrico).

- A- Reservatório da fase dispersa
- B- Controlador de temperatura
- C- Tanque controlador de pressão
- D- Célula de reação
- E- Agulha oxidável
- F- Fase contínua
- G- Frasco volumétrico
- H- Banho de óleo
- I- Bomba

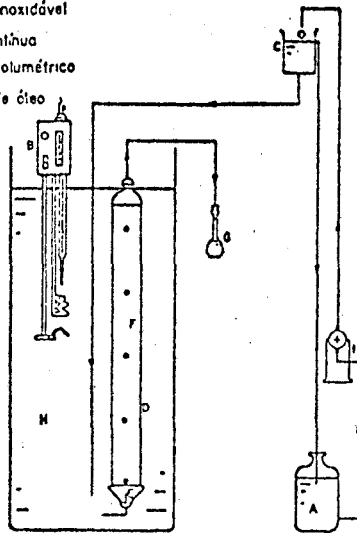


Figura 2 - Diagrama esquemático da célula de reação envolvendo gotas.

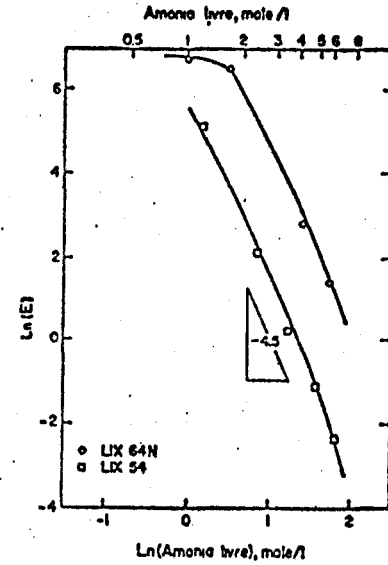


Figura 3 - Gráfico indicativo do número de moléculas de amônia coordenadas pelo íon cúprico.

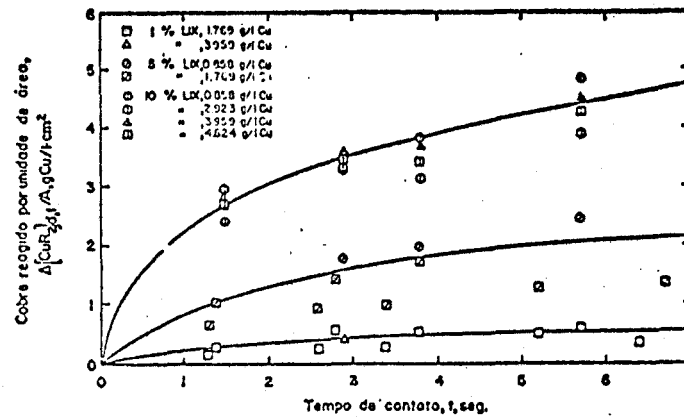


Figura 4 - Velocidade de extração de cobre para várias concentrações nas fases dispersa (orgânica) e contínua (aquosa).

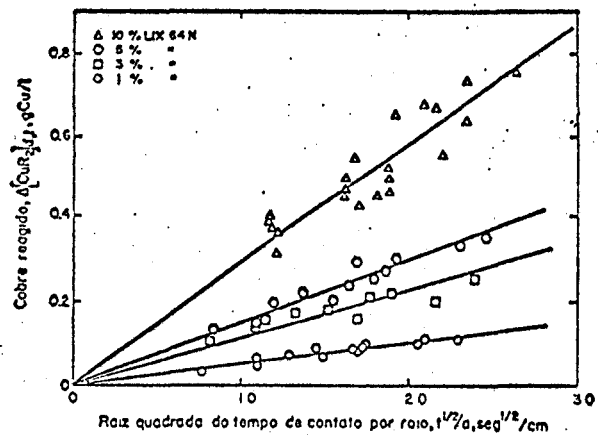


Figura 6 - Gráfico ilustrando que a cinética segue a relação linear requerida para controle de velocidade por transferência interna de massa.

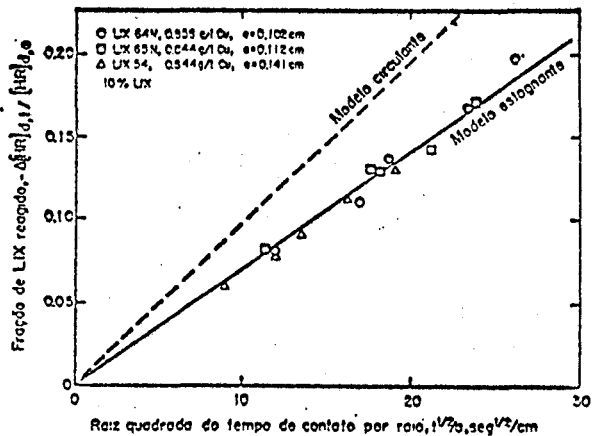


Figura 7 - Dados para diferentes extratores quelatos

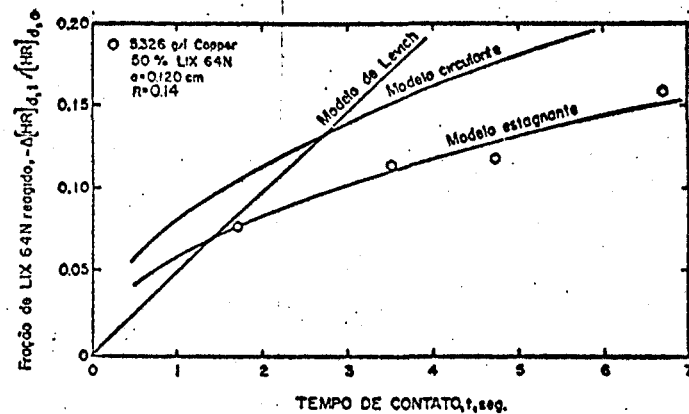


Figura 8 - Gráfico ilustrando controle por transferência interna de massa. Para $R^2/Cu^{1/2} [HR]_{d,e} > 0,05$ a velocidade da reação será limitada por transferência de massa.

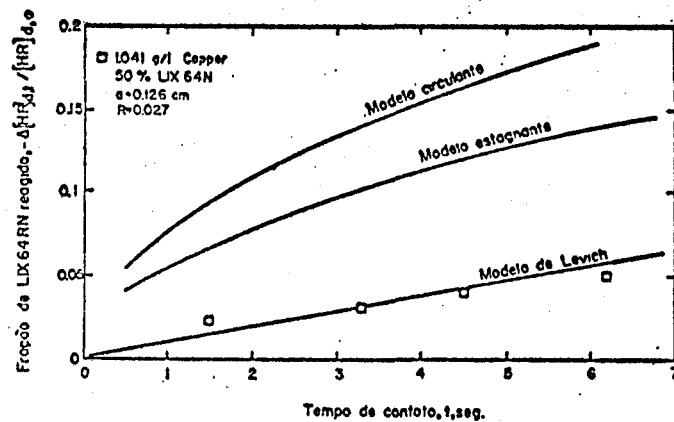


Figura 9 - Gráfico ilustrando controle por transferência externa de massa. Para $R^2/Cu^{1/2} [HR]_{d,e} < 0,05$ a velocidade da reação será limitada por transferência externa de massa.