

# ESTUDOS SOBRE A SÍNTESE DE OXIMAS PARA EXTRAÇÃO POR SOLVENTES

**Silvio J. Sabino<sup>1</sup>, Lilian W.C.Paes<sup>2</sup>, Marisa Nascimento<sup>3</sup>, Ralph. O. Dias<sup>3</sup>  
& Gustavo N. Brum<sup>3</sup>**

<sup>1</sup> Departamento de Ciências Exatas/Universidade Federal Fluminense  
Avenida dos trabalhadores, 420. Bairro. Santa Cecília Cidade Volta Redonda/RJ. CEP 27255-125.

<sup>2</sup> Departamento de Inorgânica/Universidade Federal Fluminense.  
Outeiro de São João Batista, s/n. Bairro. Niterói/RJ. CEP 24020-141.

<sup>3</sup> Departamento de Engenharia Metalúrgica e Materiais/Universidade Federal Fluminense.  
Avenida dos trabalhadores, 420. Bairro. Santa Cecília Cidade Volta Redonda/RJ. CEP 27255-125.  
Tel. 24 3344 3028, fax 24 3344 3019  
E-mail: sjsabino@vm.uff.br

---

## RESUMO

A extração de cobre por solvente de uma solução de sulfato de cobre foi efetuada com extratante LIX 84 IC diluído em querosene. A porcentagem de extração do metal aumenta com a elevação do pH e com o aumento da concentração do extratante. A eficiência de extração foi de 95%. A porcentagem de extração nova oxima foi de 80%.

**PALAVRAS-CHAVE:** Extração, Cobre, Oxima.

## ABSTRACT

Solvent extraction of copper from sulphate solutions was carried out using LIX 84 IC extractant, diluted in kerosene. Increase of aqueous phase pH and extractant concentration in the organic phase increases the percentage extraction of metal. The extraction efficiency was 95%. The percentage of extraction new oxime was of 80%.

**KEY WORDS:** Extraction; Copper, Oxime.

## 1. INTRODUÇÃO

Atualmente, a necessidade de processamento de minérios complexos e de baixo teor, aliada a preocupação ambiental vem aumentando a necessidade do desenvolvimento de novas técnicas com novos reagentes aplicados em hidrometalurgia. Quando se utiliza a técnica de extração por solventes (SX), mais precisamente na purificação de licores de cobre, as famílias de reagentes LIX e ACORGA (salicilaldoximas modificadas) são as mais utilizadas para esse fim. O desenvolvimento de novos reagentes na purificação de licores que permitam aumentar a eficiência dos processos de extração e diminuir o tamanho dos circuitos é indicado como uma tendência tecnológica nessa área de atuação. Os processos de extração por solvente, conhecido como hidrometalurgia do cobre e também como SX (Solvent Extraction), consiste na extração seletiva de cobre contido nas soluções de lixiviação mediante o uso de um solvente orgânico seguido de eletrodeposição. Ritcey e Ashbrook (1979). Essa rota tecnológica vem sendo largamente utilizada devido às facilidades de aproveitamento de depósitos oxidados de baixo teor, partindo-se diretamente do minério e obtendo-se 99,9% de cobre, sem necessidade de fundição e refinaria. As perspectivas de ampliação da Hidrometalurgia nos processos metalúrgicos são bastante promissoras, diante dos grandes investimentos previstos para o país, em especial para o cobre e níquel.

## 2. EXTRAÇÃO POR SOLVENTE

De acordo com Price a química básica para extração por solventes de cobre pode ser resumida por uma simples equação a qual necessitará ser reversível o que caracterizará os estágios de extração e reextração como descrito no seguinte mecanismo de transferência de cobre:



A extração ocorre quando a solução de lixiviação contendo íons cobre ( $\text{Cu}^{+2}$ ) é misturada com a solução orgânica de solvente contendo o extratante (RH). O extratante libera seus prótons ( $\text{H}^+$ ) e se coordena com o cobre fazendo com que esse cobre seja transferido para a fase orgânica (O) na forma de um complexo ( $\text{R}_2\text{Cu}$ ) e, conseqüentemente diminuindo a concentração de cobre na fase aquosa (A). O estágio de reextração do cobre pode ser representado por:



A reextração do cobre ocorre quando uma solução fortemente ácida é misturada com a solução contendo o complexo cobre/extratante ( $\text{R}_2\text{Cu}$ ), revertendo à reação e regenerando um eletrólito de elevada pureza e concentração em cobre.

## 3. METODOLOGIA

Foram realizados experimentos em escala de bancada visando determinar a melhor relação entre rendimento de extração e pH da solução, número de estágios teóricos e número de contatos. Nessa etapa foram realizados diversos ensaios de contato utilizando soluções de sulfato de cobre em concentração 0,3 mol/L. Esses ensaios foram realizados em um béquer de vidro com auxílio de placa de agitação e pHmetro. Todos os ensaios consistiram de contatos entre a solução aquosa e a solução extratante por tempos, temperaturas, relação A/O (aquoso/orgânico). Após essa etapa, foram realizados ensaios de contanto para o levantamento da isoterma de McCabe-Thiele, (Coulson and Richardson, 1968) com o objetivo de determinar os estágios teóricos necessários para a extração de cobre. Os pontos experimentais foram ajustados e uma linha de operação A/O igual a 1/1 foi demarcada.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 Efeito do pH no Equilíbrio

A extração do cobre foi estudada a partir de uma solução de cobre contendo 0,3 mols/L. de  $\text{Cu}^{+2}$ , com pH inicial em torno de 0,9. O pH de equilíbrio variou entre 0,9 e 2,7. A porcentagem máxima de extração de cobre aumentou com elevação do pH, atingindo cerca de 100% em pH em torno de 1,8. Figura 1. De acordo com a literatura, pH de equilíbrio maiores que 1,8 favorecem uma máxima extração. Esse comportamento também foi observado em nossos experimentos. Deste modo, todos os testes foram realizados nas condições pré-estabelecidas.

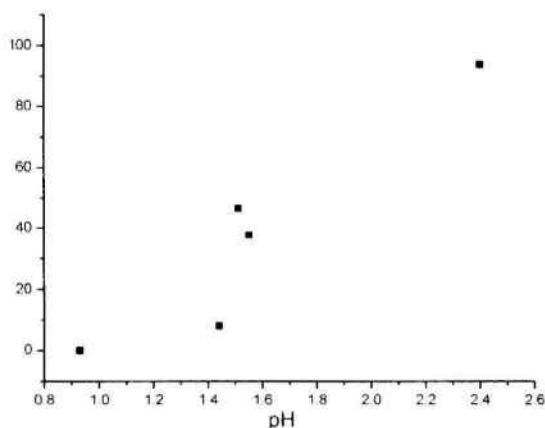


Figura 1 – Dependência da extração de cobre pelo pH

#### 4.2 Efeito da Concentração do Extratante

Para encontrar o ponto de carregamento do extratante orgânico, 50 mL de extratante numa concentração de 10% v/v em querosene foi contatado por 5 vezes consecutivas por soluções de sulfato de cobre 0,003 mol/L (0,2 g de  $\text{Cu}^{+2}$ /L) num total de 30 mL por cada contato. Os resultados estão mostrados na figura 2.

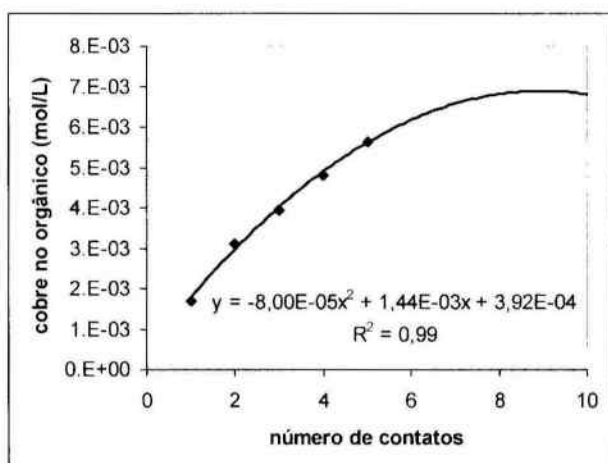


Figura 2 – Determinação do ponto de carregamento do solvente por íons cobre

Os pontos experimentais foram ajustados por um polinômio de segundo grau para determinar o ponto de máximo carregamento do solvente. Este, através da derivada da função encontrada, foi determinado em  $6,5 \times 10^{-3}$  mol/L de  $\text{Cu}^{+2}$ . O resultado ficou abaixo do teoricamente previsto. Contudo, este resultado invalida nossos testes. O resultado obtido deve-se principalmente à reutilização da solução orgânica que pode ter sido envenenada por íons cobre que durante o processo de reextração por ácido sulfúrico não foram recuperados. Os resultados analíticos referentes a estes testes estão indicados na tabela abaixo.

Tabela 1 – Determinação do ponto de carregamento do extratante.

Teste	$[\text{Cu}^{+2}]$ (aq) (mol/L)	Extração (%)	$[\text{Cu}^{+2}]$ (org) (mol/L)
1	$1,87 \times 10^{-4}$	93,78	$1,69 \times 10^{-3}$
2	$4,20 \times 10^{-4}$	86,00	$3,10 \times 10^{-3}$
3	$8,09 \times 10^{-4}$	73,04	$3,94 \times 10^{-3}$
4	$1,00 \times 10^{-3}$	66,56	$4,79 \times 10^{-3}$
5	$1,12 \times 10^{-3}$	62,67	$5,64 \times 10^{-3}$

### 4.3 Determinações do Número de Estágios Teóricos

Na determinação dos estágios teóricos necessários para a extração de cobre, foram realizados ensaios em escala de bancada visando determinar a isoterma de extração para os íons  $\text{Cu}^{+2}$  utilizando o método de McCabe e Thiele para determinar o número de estágios teóricos para devida remoção de cobre da solução. Figura 3. Os pontos experimentais foram ajustados e uma linha de operação A/O igual a 1/1 foi demarcada. De acordo com a análise gráfica realizada, são necessários dois estágios de extração para uma alimentação inicial de 0,003 mol/L de cobre. Os resultados analíticos bem como as relações A/O testadas podem ser visualizados na tabela 2.

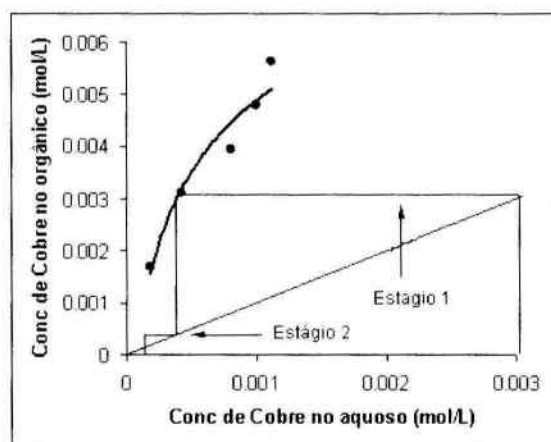


Figura 3 - Isoterma McCabe-Thiele para a extração de cobre

Tabela 2 - Testes analíticos para obtenção da isoterma McCabe-Thiele.

Aquoso (mL)	Orgânico (mL)	Relação A/O	$[\text{Cu}^{+2}]$ (org) (mol/L)	$[\text{Cu}^{+2}]$ (aq) (mol/L)
30	50	0.6	$1.69 \times 10^{-3}$	$1.87 \times 10^{-4}$
60	50	1.2	$3.10 \times 10^{-3}$	$4.20 \times 10^{-4}$
90	50	1.8	$3.94 \times 10^{-3}$	$8.09 \times 10^{-4}$
120	50	2.4	$4.79 \times 10^{-3}$	$1.00 \times 10^{-3}$
150	50	3	$5.64 \times 10^{-3}$	$1.12 \times 10^{-3}$

### 4.4 Planta Piloto

A partir dos resultados obtidos em escala de bancada no laboratório de metalurgia extrativa da EEIMVR/UFF um circuito em contra corrente de extração/reextração em regime contínuo, utilizando dois estágios na etapa de extração e dois estágios na etapa de reextração. As condições operacionais da planta piloto estão demonstradas na tabela abaixo.

Tabela 3 - Condições operacionais da planta piloto de extração por solventes

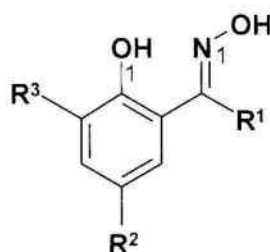
Sistema extratante/condições	Extratante/Hexano
Vazão de aquoso (mL/min)	35
Vazão de orgânico na extração (mL/min)	30
Vazão de orgânico na reextração (mL/min)	30
Vazão de aquoso na reextração (mL/min)	35
Concentração do solvente (% v/v)	10
Nº de estágios de extração	2
Concentração de $\text{H}_2\text{SO}_4$ na reextração	7
Nº de estágios de reextração	2
Tempo de residência na extração (min)	5,6
Tempo de residência na reextração (min)	5,6
Relação O/A na extração	1/1 aproximado
Relação O/A na reextração	1/1 aproximado

Foi observado que a média da concentração na saída do primeiro estágio foi de  $5 \times 10^{-4}$  mol/L de  $\text{Cu}^{+2}$ . Assim, temos um percentual de extração de aproximadamente 83,3 %. No segundo estágio a média foi de  $1 \times 10^{-4}$  mol/L de  $\text{Cu}^{+2}$  produzindo uma extração final de 96,7%. Este resultado quando comparado com a isoterma obtida a partir dos testes de bancada mostrou-se muito satisfatório. Podemos observar na figura 3 que no primeiro estágio, a concentração de  $\text{Cu}^{+2}$  inicial foi de  $3 \times 10^{-3}$  mol/L e a final de  $4 \times 10^{-4}$  mol/L. Deste modo, a eficiência de extração teórica no primeiro estágio da isoterma seria de aproximadamente 86,7%. Esse valor está bem próximo do valor obtido na planta piloto. O segundo estágio na figura o cobre sai com uma concentração aproximadamente de  $1,5 \times 10^{-3}$  mol/L totalizando uma extração global da planta de 95%. Este valor também está de acordo com os resultados experimentais. Na reextração, a concentração de  $\text{Cu}^{+2}$  no orgânico foi de aproximadamente 47%, mantendo uma relação A/O próxima de 1. A Concentração de cobre no orgânico foi de aproximadamente  $3,4 \times 10^{-3}$  mol/L. O máximo que o orgânico poderia extrair seria  $6,5 \times 10^{-3}$  mol/L., de acordo com os resultados obtidos na determinação do número de contatos nos ensaios de bancada. Portanto, o orgânico estava trabalhando com cerca de 50% da sua capacidade de extração. A média da concentração de saída da concentração de cobre tanto no primeiro como no segundo estágio de reextração foi de aproximadamente 1,8 mol/L de Cobre, mostrando que o segundo estágio de reextração poderia ser suprimido Nesta etapa foi observado o aparecimento de cristais azuis de sulfato de cobre no fundo dos decantadores, Isso se deve principalmente ao coeficiente de solubilidade (Kps) do sulfato de cobre que é de aproximadamente 1,6 mol/L. A concentração do orgânico nos testes foi bastante superior a este valor, de modo que favorecia a precipitação do sulfato de cobre na solução. Os resultados obtidos foram bastante aceitáveis, quando comparados com os resultados da literatura. Os resultados apresentados até aqui indicam uma boa seletividade do extratante frente aos íons cobre. Os dados apresentados sugerem que a relação de fases A/O ideal é de 1:3, já que esta relação apresentou maior eficiência de extração.

## 5. SÍNTESE DE OXIMA FENÓLICA

Em geral os extratantes empregados para extração de cobre são compostos arilaromáticos contendo dois grupos funcionais específicos, uma função hidróxi e uma função oxima, que funcionam como ligantes para a formação do complexo cobre/orgânico. (Somasundaran, 1987). Dependendo dos substituintes, ( $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  e  $\text{R}^3$  tabela 4) esta disposição à formação de complexo pode ser maximizada. Dentro deste contexto, nos sintetizamos uma oxima fenólica partindo de 3,5 Di-tert-butil-2-hidroxibenzaldeído (onde  $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{tert-butil}$  e  $\text{R}^1 = \text{H}$ ) segundo o método de Laehman. Devido à dificuldade de solubilização do orgânico no diluente os testes de solubilização em diferentes diluentes estão sendo realizados. Os ensaios no laboratório mostraram que a oxima sintetizada foi solúvel em uma mistura de hidrocarbonetos alifáticos com pequena fração de aromáticos numa concentração máxima de 0,8 a 1%. Os resultados iniciais têm mostrado que a nova oxima foi capaz de extrair cerca de 80% de cobre num primeiro contato. Este resultado foi bastante promissor se comparado com extratante LIX 84 IC que extraiu cerca de 95%.

Foi realizado um estudo teórico desta molécula utilizando o método DFT com o funcional B3LYP e a base 6-31G(d). Com o cálculo teórico procuramos estabelecer as correlações entre os resultados teóricos e os experimentais. Os resultados de modelagem molecular têm corroborado com nossas observações. Analisando a tabela 4, observa-se que a diferença de energia *HOMO/LUMO* para as oximas com  $\text{R}^1 = \text{H}$  e grupos doadores apresentam *E<sub>HOMO-LUMO</sub>* menores do que para os grupos retiradores, esta mesma tendência ocorre quando  $\text{R}^1 = \text{CH}_3$ . Outro fato importante é que os grupos doadores de densidade eletrônica aumentam a energia do *HOMO*, enquanto que os grupos retiradores de densidade eletrônica reduzem a energia deste orbital, tornando-a mais negativa. Quando se compara a diferença de energia *HOMO/LUMO* das oximas substituídas ( $\text{R}^1 = \text{H}$  ou  $\text{R}^1 = \text{CH}_3$ ) com a oxima onde  $\text{R}^1 = \text{H}$ ,  $\text{R}^2 = \text{t-C}_4\text{H}_9$  e  $\text{R}^3 = \text{t-C}_4\text{H}_9$  observa-se uma concordância entre seus valores quando o grupo  $\text{R}^2$  é doador. Dados da literatura (Morley, 1987) apontam a oxima com  $\text{R}^1 = \text{H}$  e  $\text{R}^2 = \text{CH}_3$  como sendo a de maior velocidade na extração e apresentando o maior coeficiente de distribuição. Desta forma, pode-se aferir que a oxima que apresenta  $\text{R}^1 = \text{H}$ ,  $\text{R}^2 = \text{t-C}_4\text{H}_9$  e  $\text{R}^3 = \text{t-C}_4\text{H}_9$  apresentará uma eficiência semelhante, visto que as diferenças de energia *HOMO/LUMO* são semelhantes.



**Tabela 4:** Energia do HOMO,  $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ 

R2	$E_{\text{HOMO}}$ (R1=H)	$\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ (R1=H)	$E_{\text{HOMO}}$ (R1=CH <sub>3</sub> )	$\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ (R1=CH <sub>3</sub> )	Carga O1		Carga N1	
					R1=H	R1=CH <sub>3</sub>	R1=H	R1=CH <sub>3</sub>
H	-5,99	4,84	-5,97	5,11	-0,661	-0,668	-0,177	-0,233
CH <sub>3</sub>	-5,79	4,69	-5,78	4,96	-0,664	-0,671	-0,179	-0,234
i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	-6,03	4,49	-5,78	4,97	-0,652	-0,672	-0,208	-0,234
t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	-5,77							
CF <sub>3</sub>	-6,47	4,92	-6,46	5,21	-0,653	-0,660	-0,171	-0,228
F	-5,98	4,61	-5,96	4,87	-0,664	-0,671	-0,171	-0,228

R1=H, R2=t-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>				
	$E_{\text{HOMO}}$	$\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$	Carga O1	Carga N1
t-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	-5,65	4,52	-0,663	-0,281

## 6. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos até o presente estudo indicam que o processo de extração por solvente usando LIX 84 IC foi eficiente para a extração de cobre. O extratante mostrou-se adequado à técnica de extração por solventes (SX), bastando para isso adequar às condições operacionais na etapa de reextração. A eficiência da extração global foi superior a 90% mostrando assim a eficácia deste extratante. A nova oxima também se mostrou eficaz como agente extratante. Os resultados de modelagem molecular apontam esta molécula como um eficiente agente complexante para cobre. Novos testes serão realizados baseados em dados experimentais e teóricos visando selecionar extratantes mais estáveis e mais efetivos para a extração seletiva de cobre.

## 7. REFERÊNCIAS

- Ritcey, G.M., Ashbrook, A.W., Solvent Extraction - Principles and applications to process metallurgy, Elsevier-Scientific Publishing Company, 1979.
- Coulson, J. M.; Richardson, J. F. Tecnologia Química - Volume II: Operações Unitárias, 2a Ed.. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1968.
- Somasundaran, P and Moudgil, B., Reagents in mineral Technology, Marcel Dekker Inc, c9, 257, 1987
- Lachman A, Diphenylmethane Imine Hydrochloride, Organic Syntheses, Coll. Vol. 2, p.234 (1943); Vol. 10, p.28 (1930)
- Morley, J.O., Theoretical studies on organic transition metal complexes. Part 4. An investigation of electronic and structural effects in *o*-hydroxyaryloximes J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. (1987), 1243