

SÉRIE TECNOLOGIA AMBIENTAL

**Separação Seletiva de Zinco em Efluentes Industriais
Empregando Extração por Solvente**

PRESIDÊNCIA DA REPÚBLICA

Dilma Vana Rousseff

Presidente

Michel Miguel Elias Temer Lulia

Vice-Presidente

MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA E INOVAÇÃO

Celso Pansera

Ministro de Estado da Ciência, Tecnologia e Inovação

Emília Maria Silva Ribeiro Curi

Secretária-Executiva

Adalberto Fazzio

Subsecretário de Coordenação das Unidades de Pesquisa

CETEM – CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL

Fernando Antonio Freitas Lins

Diretor

Arnaldo Alcover Neto

Coordenador de Análises Minerais

Claudio Luiz Schneider

Coordenador de Processos Minerais

Durval Costa Reis

Coordenador de Administração

Cosme Antonio de Moraes Regly

Coordenador de Planejamento, Gestão e Inovação

Francisco Wilson Hollanda Vidal

Coordenador de Apoio Tecnológico às Micro e Pequenas Empresas

Ronaldo Luiz Corrêa dos Santos

Coordenador de Processos Metalúrgicos e Ambientais

SÉRIE TECNOLOGIA AMBIENTAL

ISSN 0103-7374

ISBN - XXXXXXXX

STA - 88

Separação Seletiva de Zinco em Efluentes Industriais Empregando Extração por Solvente

Flávio de Almeida Lemos

D.Sc. em Ciências dos Materiais. Pesquisador/Bolsista Projeto Terras-Raras do CETEM/MCTI

Ivan Ondino de Carvalho Masson

Eng. Químico, D.Sc. em Tecnologias dos Processos Químicos e Bioquímicos. Pesquisador Titular do CETEM/MCTI.

Roosevelt de Almeida Fernandes

Técnico Químico Sênior, Bacharel em Química com atribuições Tecnológicas – CETME/MCTI.

CETEM/MCTI

2015

SÉRIE TECNOLOGIA AMBIENTAL

Luis Gonzaga Santos Sobral

Editor

Andréa Camardella de Lima Rizzo

Subeditora

CONSELHO EDITORIAL

Marisa Bezerra de M. Monte (CETEM), Paulo Sergio M. Soares (CETEM), Saulo Rodrigues P. Filho (CETEM), Sílvia Gonçalves Egler (CETEM), Vicente Paulo de Souza (CETEM), Antonio Carlos Augusto da Costa (UERJ), Fátima Maria Zanon Zotin (UERJ), Jorge Rubio (UFRGS), José Ribeiro Aires (CENPES), Luis Enrique Sánches (EPUSP), Virginia Sampaio Ciminelli (UFMG).

A Série Tecnologia Ambiental divulga trabalhos relacionados ao setor minerometalúrgico, nas áreas de tratamento e recuperação ambiental, que tenham sido desenvolvidos, ao menos em parte, no CETEM.

O conteúdo desse trabalho é de responsabilidade exclusiva do(s) autor(es).

Valéria Cristina de Souza

Coordenação Editorial

João Henrique de Castro Rocha

Programação Visual

Nome Sobrenome

Editoração Eletrônica

Andrezza Milheiro

Revisão

Separação seletiva de zinco em efluentes industriais empregando extração por solvente [et al.]. __Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2009.

36p. (Série Tecnologia Ambiental, 52)

1. Rochas Ornamentais. 2. Resíduos sólidos. I. Centro de Tecnologia Mineral. II. Souza, Larissa Ribeiro. III. Ribeiro, Roberto C. C. IV. Carrisso, Regina C. Casseres. V. Silva, Luciana Portal. VI. Pacheco, Elen B. A. Vasques. VII. Visconte, Leila Lea Y. VIII. Série.

CDD – 553

SUMÁRIO

| | |
|-----------------------------|----|
| RESUMO | 7 |
| ABSTRACT | 8 |
| 1 INTRODUÇÃO | 9 |
| 1.1 Primeiro Item | 9 |
| 1.2 Segundo Item | 12 |
| 1.3 Terceiro Item | 15 |
| 1.4 Quarto Item | 16 |
| 1.5 Quinto Item | 18 |
| 2 OBJETIVO | 21 |
| 3 EXPERIMENTAL | 22 |
| 3.1 Primeiro Item | 22 |
| 3.2 Segundo Item | 22 |
| 3.3 Terceiro Item | 22 |
| 3.4 Quarto Item | 23 |
| 3.5 Quinto Item | 23 |
| 3.6 Sexto Item | 23 |
| 3.7 Sétimo Item | 24 |
| 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES | 25 |
| 4.1 Primeiro Item | 25 |
| 4.2 Segundo Item | 25 |
| 4.3 Terceiro Item | 26 |
| 4.4 Quarto Item | 27 |
| 4.5 Quinto Item | 28 |

| | |
|----------------------------|----|
| 4.6 Sexto Item | 29 |
| 5 CONCLUSÕES | 30 |
| 6 AGRADECIMENTOS | 31 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 32 |

RESUMO

Os processos hidrometalúrgicos geram, via de regra, grandes volumes de efluentes contendo, geralmente, sais, inclusive de metais pesados, plausíveis de serem removidos por precipitação nas respectivas formas de hidróxidos. Alguns desses sais, na forma de sulfatos, são de dispendiosa precipitação, tal como o $MgSO_4$, que requer elevado consumo de agente neutralizante. Os sulfatos metálicos contidos podem ser tratados com o emprego de bactérias sulfato-redutoras. Apesar de eficientes esses processos produzem quantidades significativas de resíduos que, por serem considerados de classe 1, devem ser tratados visando a recuperação de valores metálicos contidos.

Como opção ao emprego de tais rotas de processamento, a extração por solvente apresenta-se como uma alternativa viável para o tratamento de efluentes, visto que procede a remoção seletiva dos íons presentes no efluente sem geração de resíduos tóxicos. Outra vantagem dessa rota de processo é a possibilidade adicional de se obter uma solução concentrada e purificada que pode ser utilizada na obtenção de sais para distintos processos industriais (*i.e.*, galvanoplastia, micronutrientes na agricultura etc.).

Considerando que nesse processo extrativo a fase orgânica opera em regime de circuito praticamente fechado, onde ocorre perdas de solvente, o consumo total dos constituintes da fase orgânica é relativamente baixo, quando comparado à rotas de precipitação química.

Ao contrário de outras técnicas de separação e purificação de soluções e licores aquosos, a extração por solvente permite tratar com eficiência efluentes contendo concentrações elevadas de um determinado íon. Na etapa de reextração, o meio reacional pode ser modificado em função do produto final purificado que se deseja obter.

Palavras-chave

Extração por solvente, D2EHPA, zinco, magnésio.

ABSTRACT

The hydrometallurgical processes generate, frequently, large volumes of effluents bearing, generally, salts; including heavy metals ones, likely to be removed by precipitation in their respective hydroxides. Some of these salts, in the form of sulphates (*i.e.*, MgSO_4), are costly precipitated, which requires high consumption of neutralizing agent. Such metallic sulphates can be treated using sulphate-reducing bacteria. Although efficient, these processes produce significant quantities of waste that are considered as Class 1, shall be treated for recovery metal values of interest. As an option to use such processing routes, the solvent extraction presents itself as a viable alternative for the treatment of effluents, since carries out selective removal of ions present in the effluent without generating toxic wastes. Another advantage of this processing route is the additional possibility of obtaining a concentrated and purified solution that can be used in obtaining salts for distinct industrial processes (*i.e.*, electroplating, micro-nutrients in agriculture etc.). Considering in this extractive process the organic phase operates in virtually closed circuit scheme, where occurs solvent losses, the total consumption of the constituents of the organic phase is relatively low when compared to chemical precipitations. Unlike to other techniques of separation and purification of solutions and aqueous liqueurs, the solvent extraction allows dealing efficiently with effluent bearing high concentrations of a particular ion. In the re-extraction step, the reaction medium can be altered depending on the final purified product that one wants to obtain.

Keywords

solvent extraction, D2EHPA, zinc, magnesium.

1 | INTRODUÇÃO

A produção de zinco eletrolítico gera quantidades expressivas de efluentes e resíduos sólidos contendo metais pesados, tais como zinco, cádmio, cobre, níquel, cobalto e chumbo.

Os íons de metais pesados são poluentes que apresentam elevada toxicidade. Quando lançados como efluentes ou resíduos industriais, no solo, em rios, lagos ou no ar, esses elementos podem ser absorvidos pelas plantas e animais do ecossistema circunvizinho, provocando graves intoxicações ao longo da cadeia alimentar. Em particular, nos seres humanos, podem causar problemas gastrointestinais e respiratórios, e irritações cutâneas, danos no sistema nervoso central, medula óssea, graves lesões renais e hepáticas, entre outros distúrbios.

A disposição dos resíduos e efluentes, gerados em uma unidade hidrometalúrgica, em bacias de rejeitos é uma operação que envolve elevados custos e riscos ambientais. Por outro lado, a recuperação desses metais, seja pela reintrodução no processo ou pela geração de novos produtos, representa uma elevação da eficiência global da unidade industrial.

Por este motivo, existe uma busca constante no desenvolvimento de métodos eficientes e seletivos para a recuperação de metais pesados contidos em efluentes industriais (GHEZZI *et al.*, 2008).

Dentre os processos mais empregados podem ser citados a sorção, precipitação, fitoextração, membranas filtrantes, extração por solventes e eletrodialise (SHAHEEN, *et al.*, 2012).

A extração por **solventes**, devido à sua versatilidade, tem sido largamente empregada como um método para separação de íons metálicos em vários campos da química, envolvendo desde as técnicas analíticas aos processos **hidrometalúrgicos**. Sendo um processo aplicado, tanto para a separação de elementos em **concentrações traços**, como para a separação em escala industrial de íons contidos em **elevadas concentrações** em **soluções aquosas**. (ATANASSOVA e DUKOV, 2006).

A remoção de íons metálicos a partir de soluções, concentradas ou diluídas, com o emprego da extração por solvente para a recuperação de cobre, cádmio, cromo e zinco foi estudada por AGRAWAL *et al*, (2008).

A recuperação do zinco contido em resíduos gerados em processos hidrometalúrgicos foi estudada por Balesini, *et al*. (2011). Neste trabalho, o resíduo foi lixiviado com solução de ácido sulfúrico, e os íons de zinco contido no licor resultante foram recuperados por extração por **solventes** empregando o extratante comercial D2EHPA. Os resultados obtidos por estes pesquisadores demonstraram que 98,8% do zinco **foram recuperados** quando o valor do pH durante a extração por solventes foi mantido numa faixa entre 2,5 a 3,0.

2 | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O primeiro relato do emprego da extração por **solventes** em processos hidrometalúrgicos data de 1942, quando foi empregado éter como extratante na recuperação e purificação de urânio contido em **solução nítrica**. Contudo, o éter logo foi substituído pelo **extratante tributil fosfato (TBP)**, na extração de urânio sob a forma de nitrato de uranila. Em meados da década de 50, o processo de extração por **solventes** foi aplicado na recuperação de urânio em meio sulfúrico empregando alquil aminas e o ácido di(2etilhexil) fosfórico (D2EHPA) como extratantes (FLETT, 2005).

A extração por **solventes** utiliza terminologias típicas, a saber: a substância ativa da fase orgânica é denominada, genericamente, de extratante. Como geralmente esses reagentes são viscosos raramente são utilizados na forma pura. **Usualmente, são** diluídos com o emprego de um veículo denominado diluente orgânico de menor custo que pode ser alifático ou aromático. A solução formada pelo extratante e o diluente é denominada solvente.

O processo de extração por **solventes** é formado, via de regra, pelas etapas de extração e de reextração. Durante a etapa de extração o solvente, carregado com o íon de interesse, passa a denominar-se extrato. Após a segunda **etapa, reextração**, a fase orgânica libera o íon de interesse **para outra** fase aquosa e passa a ser chamada de solvente esgotado; a solução aquosa utilizada para esgotar esse solvente constitui uma fase aquosa rica no íon de interesse e denomina-se reextrato.

A solução aquosa que alimenta a etapa de extração é denominada de lixívia ou solução aquosa “rica”. Ao final dessa etapa, a solução aquosa empobrecida, com baixa

concentração do íon de interesse, constitui, **assim**, uma solução **exaurida**, **passa** a ser denominada, pela terminologia adotada em extração por **solventes**, refinado.

Conforme dito, o processo de extração por **solventes** envolve, no **mínimo**, **duas** etapas distintas. A primeira constitui **na** extração do metal de interesse, contido numa fase aquosa impura proveniente da lixiviação, através de contato forçado entre um solvente orgânico imiscível com uma fase aquosa.

Na segunda etapa, chamada reextração, ocorre a remoção do metal que foi extraído pela fase orgânica, através, também, de mistura forçada com uma fase aquosa pura imiscível. Nessa etapa a fase orgânica é regenerada e, **depois de** recondicionada, retorna ao processo, conforme ilustrado no fluxograma da Figura 1.

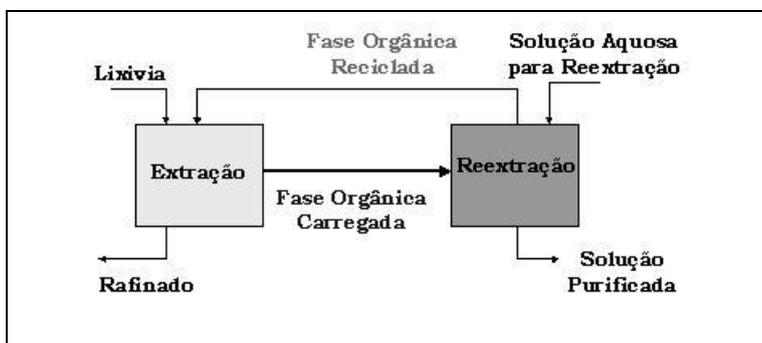


Figura 1. Fluxograma simplificado de um processo de extração por **solventes**.

Os diluentes não são capazes de extrair íons metálicos da fase aquosa, mas podem afetar, **significativamente**, o comportamento de extração do solvente. Tal fato se deve **à** interação que pode ocorrer entre o diluente e o extratante favorecendo a polimerização do segundo. A polimerização do

extratante, em alguns casos, pode afetar sistemas de extração que seguem o mecanismo de extração por troca catiônica, em função de não disponibilizar íons de hidrogênio para a reação. Os diluentes que apresentam baixos valores de constante dielétrica são mais eficazes, pois impedem a polimerização. Em função da sua menor toxicidade, os diluentes alifáticos são preferidos em relação aos aromáticos (MÖRTERS e BART, 2000).

Nem sempre o extratante é totalmente solúvel no diluente; para melhorar esta propriedade, **adiciona-se uma substância, conhecida como modificadora**, geralmente um álcool de cadeia longa. Independentemente do grau de complexidade da sua constituição, a fase orgânica resultante é sempre chamada **de solvente**.

O aumento da área interfacial entre o solvente e a fase aquosa **é** um fator importante para reduzir o tempo de extração, comumente chamado de tempo de contato. **Portanto**, se faz necessário uma agitação vigorosa no misturador sem que haja a emulsificação do solvente (LI *et al.*, 2008).

A transferência do íon metálico da fase aquosa para a fase orgânica é medida pelo coeficiente de distribuição (D), o qual é definido pela razão das concentrações do metal na fase orgânica e na fase aquosa. Um elevado valor do coeficiente indica uma elevada eficiência de extração do íon metálico.

Um extratante, em uma determinada concentração, tem uma capacidade para extrair uma quantidade limitada de íon metálico de uma solução aquosa. Quando esse limite é alcançado o extratante é, então, saturado com o íon metálico

sendo atingido o carregamento máximo, que é denominado capacidade de carga.

O pH da solução é um parâmetro fundamental na avaliação da eficiência da extração e da seletividade em um processo de extração por solventes controlado pelo mecanismo de troca iônica (Cheng, 2006). O valor do pH em que 50% do íon de interesse é extraído da fase aquosa denomina-se $pH_{0,5}$. Exemplificando, a ordem de extração em função do $pH_{0,5}$, apresentada no trabalho de Cheng (2000), utilizando D2EHPA foi $Zn^{2+} > Mn^{2+} > Cu^{2+} > Co^{2+} > Ni^{2+} > Mg^{2+}$, conforme ilustrado na Figura 2.

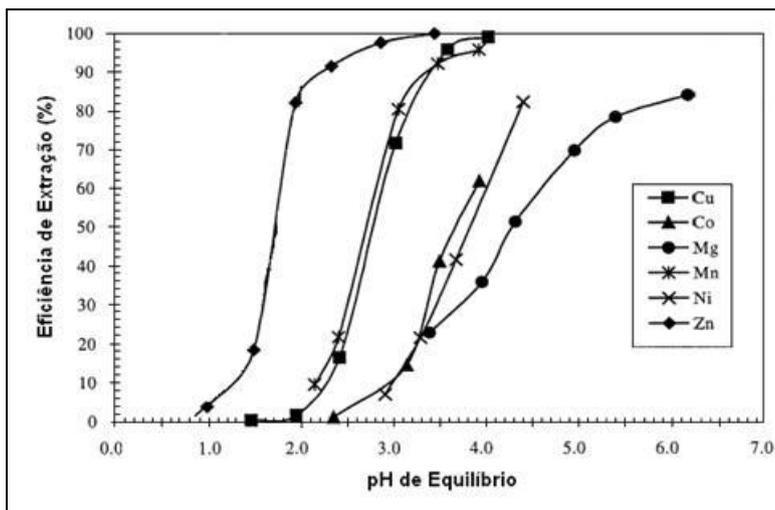


Figura 2. eficiência de extração em função do pH da solução para seis íons metálicos empregando D2EHPA a 23°C.

O balanço de massa de um sistema contínuo de extração por solventes, em contracorrente, é ilustrado na Figura 3 e expresso pelas equações abaixo:

$$A_{X_0} + O_{y_{n+1}} = A_{X_n} + O_{y_1} \tag{1}$$

$$O_{y_1} = A_{(X_0-X_n)} + O_{y_{n+1}} \tag{2}$$

$$Y_1 = A/O_{(X_0-X_n)} + y_{n+1} \tag{3}$$

onde A e O são vazões das fases aquosa e orgânica, respectivamente, e X e Y são as concentrações das fases aquosa e orgânica, respectivamente.

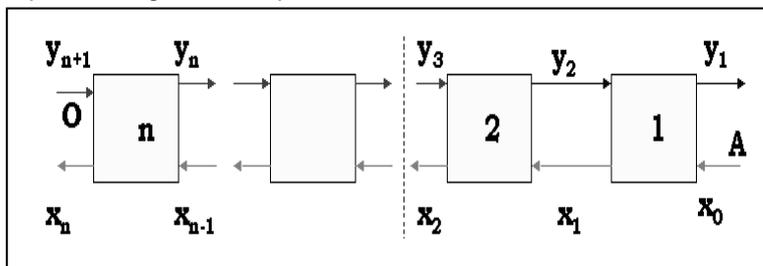


Figura 3. Balanço de massa de um sistema contínuo, em contracorrente, de extração por solventes.

Atualmente, cerca de quarenta tipos de extratantes comerciais estão disponíveis para uso em processos hidrometalúrgicos, com cerca de uma dúzia deles sendo empregados industrialmente.

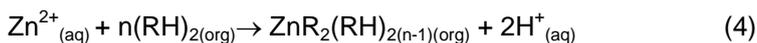
Industrialmente, diversos processos de extração por solventes governados por reações de troca catiônica, empregam o ácido di(2etilhexil) fosfórico (D2EHPA), líquido incolor, viscoso, imiscível em água, solúvel em éter, álcool, tolueno e hidrocarbonetos. O largo emprego deste reagente se deve a sua estabilidade química, elevada cinética de extração e baixa solubilidade na fase aquosa. Usado em escala industrial na extração de urânio, terras raras, níquel, cobalto, vanádio, berílio e molibdênio. (MELLAH e BENACHOUR, 2006).

O extratante D2EHPA, pela sua potencialidade, ainda está sendo amplamente estudado na extração e separação de metais de transição. Processos de extração por solventes empregando D2EHPA apresentam um mecanismo de troca catiônica, fortemente dependente do pH da fase aquosa, sendo a extração, ou separação seletiva, de um íon metálico controlada pela acidez da fase aquosa (JHA, *et al.*, 2007).

Nos últimos anos a contínua melhoria dos processos extração por solventes empregando D2EHPA voltados à recuperação de zinco contido em efluentes sulfúricos, têm sido foco de atenção.

O sistema de extração D2EHPA/ZnSO₄ é empregado em escala comercial na recuperação de zinco de efluentes industriais e fontes secundárias, tais como resíduos e sucatas. Este sistema foi considerado pela Federação Europeia de Engenharia Química como o sistema de referência para validação de projetos de equipamentos e procedimentos de equipamentos de extração líquido-líquido, quando são envolvidas reações químicas e taxas de transferência de massa (MANSUR *et al.*, 2002).

A reação heterogênea para a extração de íons de zinco contido em uma fase aquosa, empregando uma fase orgânica, cujo solvente é constituído pela mistura do extratante D2EHPA e um diluente alifático, é comumente descrita, de acordo com a equação (4).



onde $(RH)_2$ indica o dímero da molécula de D2EPHA. Alguns relatos na literatura indicam que o coeficiente estequiométrico “n” varia entre 1,5 e 2,0 dependendo do grau de carregamento do extratante com zinco e do tipo do diluente empregado (MORAIS e MANSUR, 2004).

Em uma unidade de produção de zinco eletrolítico o processo de extração por solvente também pode ser uma alternativa para remoção dos íons Fe^{3+} que contamina a solução de sulfato de zinco, em substituição ao processo de precipitação química que gera um volume significativo de resíduo (PRINCIPE e DEMOPOULOS, 2003).

Uma diversidade de trabalhos tem proposto a recuperação do zinco de soluções de sulfato, empregando extratantes do grupo dos ácidos alquil carboxílicos, fosfônicos e fosfínicos. A extração ocorre, também, por um mecanismo de troca catiônica entre o extratante e os íons metálicos contidos na solução aquosa.

Durante o desenvolvimento de processos empregando a extração por **solventes**, a principal etapa desses estudos consiste no levantamento das curvas de equilíbrios de extração e de reextração, as isotermas de extração e de reextração.

Essas curvas definem, conceitualmente, o lugar geométrico das coordenadas dos pontos obtidos experimentalmente, que denotam o equilíbrio entre as diferentes concentrações do metal de valor na solução aquosa e no solvente orgânico.

A introdução de uma linha base, que relaciona as concentrações do solvente regenerado e do refinado (ponto A) e do solvente carregado e a alimentação da fase aquosa (ponto

B), permite construir um diagrama denominado de McCabe-Theile.

Esse gráfico permite estimar o número de estágios misturador/decantador necessários para alcançar determinado grau de extração de um íon metálico contido em um licor, por um solvente previamente selecionado em um circuito de extração em contracorrente e regime contínuo (OWUSU, 1998).

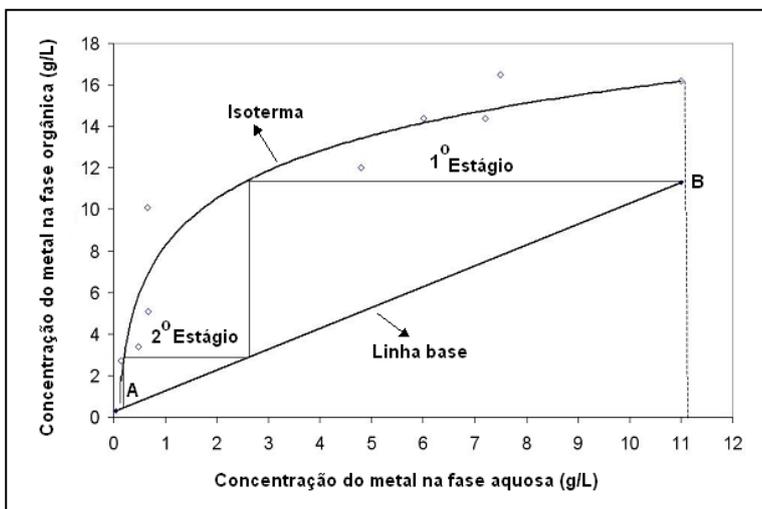


Figura 3. Diagrama de McCabe-Theile.

As instalações de extração por solventes utilizam, comumente, reatores do tipo misturador-decantador (“mixer-settler”), nos quais os reagentes fluem em **contracorrente**. O processo tipicamente é realizado em múltiplos estágios.

O processo de extração por **solventes** também pode ser uma opção para o tratamento de lixívias obtidas a partir de minérios **com baixos teores em zinco** e com a presença de impurezas tais como cádmio, níquel e cobalto (Alamdari *et al.*, 2004).

Um exemplo pode ser visto no fluxograma apresentado na Figura 4 que mostra um processo de recuperação de cobre, zinco e cobalto a partir de um licor de lixiviação proposto no trabalho de Kongolo *et al.* (2003). Inicialmente estes pesquisadores empregaram o extratante comercial Lix 984, (mistura de 5 nonil salicilaldoxima e 2 hidroxí 5 nonil acetofenona oxima) **na** extração de cobre, seguida de uma etapa de precipitação de ferro utilizando carbonato de cálcio, finalizado com a extração conjunta de zinco e cobalto empregando D2EHPA. A purificação da solução de zinco é realizada na etapa de reextração, onde o cobalto é removido da fase orgânica em pH 2,5 e o zinco em pH 1,0.

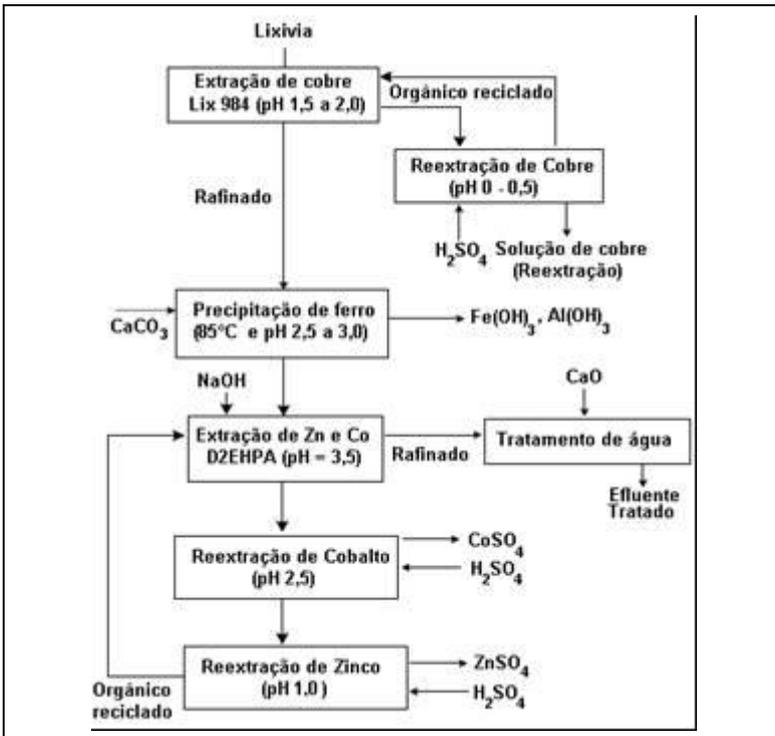


Figura 4. Fluxograma de recuperação de cobre, cobalto e zinco empregando extração por solvente (Kongolo *et al.*, 2003).

Em unidades de produção de zinco eletrolítico em determinadas situações, devido à presença de contaminantes, tais como níquel, cobalto ou arsênio, ou acúmulo de íons deletérios à deposição, tais como o magnésio, faz-se necessário descartar parte do eletrólito contido nas cubas e tanques de estocagem. Um estudo visando o tratamento da solução descartada foi realizado por Carrillo-Abad *et al.* (2015) empregando um processo combinando extração por solvente com membranas microporosas.

A recuperação seletiva de zinco empregando extratantes organofosforados **a partir de** licores de lixiviação de resíduos foi estudada por BISWAS *et al.* (2015). Foram utilizadas soluções em meio sulfúrico, clorídrico e nítrico, em diferentes extratantes comerciais PC88A, Cyanex 272, Cyanex 302 e Cyanex 301. Os resultados indicaram que os melhores resultados obtidos ocorreram no meio sulfúrico.

Uma série de sistemas sinérgicos de extração por **solventes na** recuperação de níquel, cobalto, zinco e cobre a partir de **lixívias** sulfúricas e clorídricas, foi desenvolvida por Cheng *et al.* (2015). Esses sistemas incluíam ácido versático/Mextral Clx50, ácido versático/4PC (piridina carboxilato éster), Cyanex 471/HRJ-4277 (ácido nonil salicílico), ácido versático/LIX63/TBP, ácido versático/LIX63 e Cyanex 272/LIX84. Os resultados obtidos indicaram que muitos desses sistemas podem ser empregados industrialmente.

3 | EXTRAÇÃO SELETIVA DE ZINCO NA PRESENÇA DE SULFATOS DE MAGNÉSIO E CÁLCIO

Para o desenvolvimento e definição de um processo contínuo, em escala piloto, para a extração seletiva, em meio sulfúrico, de zinco em presença de cálcio e magnésio, contido em um efluente industrial, foi inicialmente realizada uma série de ensaios em escala de bancada. A Tabela 2 mostra os resultados obtidos para os parâmetros coeficientes de distribuição e fator de seletividade (fator de separação) em diferentes valores de pH, empregando D2EHPA como extratante. Como pode ser visto obteve-se uma elevada extração de zinco e boa seletividade em relação aos íons de cálcio e magnésio em pH próximo a 3,0.

Tabela 2. Coeficientes de distribuição e fator de seletividade obtidos em diferentes valores de pH.

| pH | Composição Química | | | | Coeficientes de Distribuição | | | Fator de Seletividade | |
|-----|--------------------|-----------|-----------|-----------|------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------------|--------------------|
| | Amostras | Ca (mg/l) | Mg (mg/l) | Zn (mg/l) | D _{Ca} | D _{Mg} | D _{Zn} | S _{Zn/Mg} | S _{Zn/Ca} |
| 1,0 | Alimentação | 446 | 3300 | 11200 | 0,13 | 0,03 | 0,51 | 16,4 | 3,8 |
| | Rafinado | 393 | 3200 | 7400 | | | | | |
| | Extrato | 53 | 100 | 3800 | | | | | |
| 2,0 | Alimentação | 443 | 3200 | 10800 | 0,76 | 0 | 15 | ∞ | 20,0 |
| | Rafinado | 251 | 3200 | 662 | | | | | |
| | Extrato | 192 | 0 | 10138 | | | | | |
| 3,0 | Alimentação | 454 | 3300 | 11300 | 1,92 | 0,1 | 114 | 1141 | 59,2 |
| | Rafinado | 155 | 3000 | 98 | | | | | |
| | Extrato | 299 | 300 | 11202 | | | | | |
| 4,0 | Alimentação | 453 | 3300 | 11100 | 21 | 1,2 | 336 | 280 | 16,0 |
| | Rafinado | 21 | 1500 | 33 | | | | | |
| | Extrato | 432 | 1800 | 11067 | | | | | |
| 5,0 | Alimentação | 457 | 3200 | 10900 | 31 | 8,8 | 284 | 32 | 8,9 |
| | Rafinado | 14 | 326 | 38 | | | | | |
| | Extrato | 443 | 2874 | 10862 | | | | | |

A Figura 4 mostra que o $\text{pH}_{0,5}$ para os íons de zinco, cálcio e magnésio foi, respectivamente, 1,2; 2,2 e 3,9. Esses resultados indicam que a manutenção do pH próximo a 2,5 possibilita uma elevada extração de zinco com um pequeno arraste de magnésio, que pode ser eliminado em etapas de lavagens (“scrubbing”).

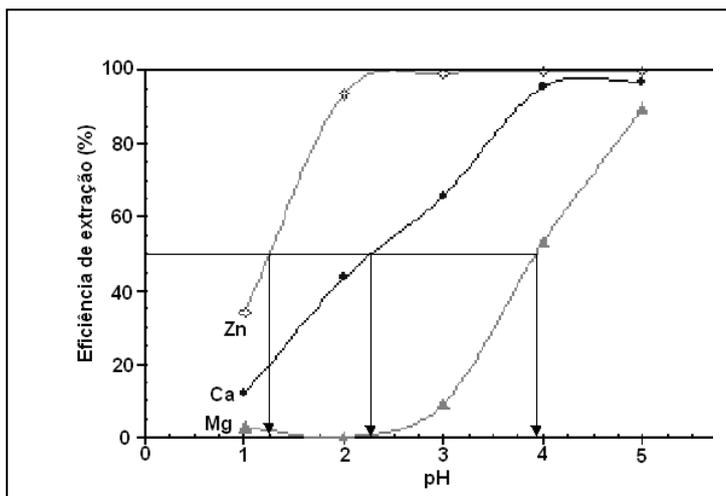


Figura 4. Diagrama dos $\text{pH}_{0,5}$ para íons de Zn^{2+} , Ca^{2+} e Mg^{2+} .

Os testes de capacidade de carga indicam a quantidade máxima de um íon que pode ser transferida para a fase orgânica em uma determinada concentração de extratante e pH da fase aquosa. Esse parâmetro é de extrema importância, visto que definirá as relações de fases aquosa/orgânica (A/O) que devem ser praticadas, conforme descrito na equação (5).

$$\text{Relação A/O} = \frac{\text{Capacidade de carga}}{\text{Concentração do íon na fase aquosa}}$$

A capacidade de carga de um solvente, juntamente, com a concentração do íon contido na fase aquosa irão determinar a relação de fases aquosa/orgânica mais adequada. Na prática procura-se operar abaixo da faixa de **carregamento**.

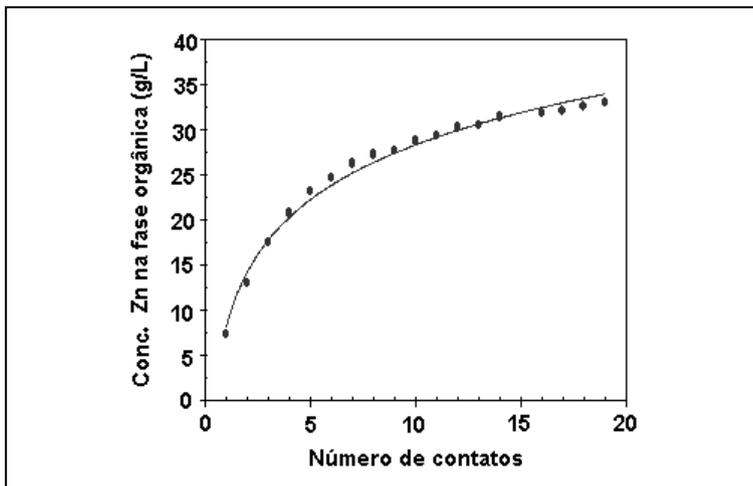


Figura 5. Capacidade de carga empregando D2EHPA 1,0M.

A partir dos resultados obtidos nos estudos em escala de bancada, foram montados dois circuitos em escala semipiloto de extração por solventes em contracorrente, operando em regime contínuo. Sendo um de extração, contendo cinco estágios, e outro de reextração composto por quatro estágios, conforme ilustrado no fluxograma da Figura 6. O ajuste do pH foi realizado, quando necessário, pela adição de solução alcalina; para a reextração usou-se solução exaurida oriunda das cubas eletrolíticas de produção de zinco eletrolítico.

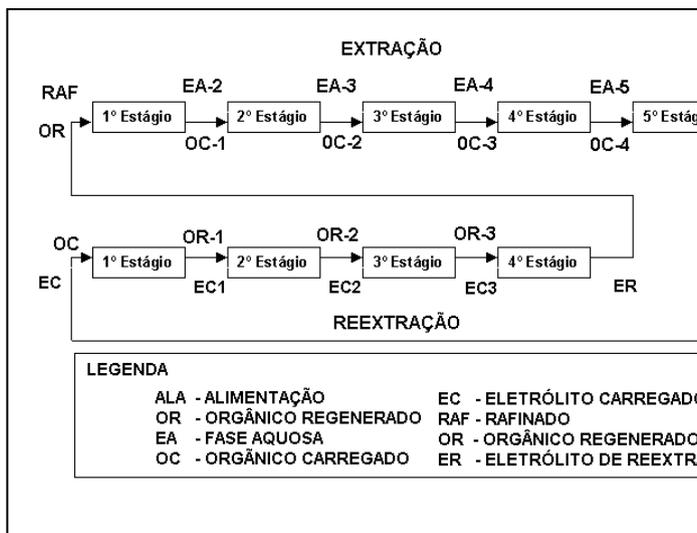


Figura 6. Circuito de extração/reextração na recuperação seletiva de zinco de efluente industrial.

A Tabela 3 apresenta os resultados obtidos em seis ensaios realizados em diferentes condições operacionais. Verifica-se que as melhores eficiências de extração de zinco foram obtidas em relações de fases A/O inferiores a 2,0. Conforme esperado, o aumento do pH da fase aquosa aumentou a extração de todos os íons presentes em solução, reduzindo a seletividade do processo.

Uma das vantagens do emprego da extração por **solventes no** tratamento de efluentes gerados na metalurgia do zinco, é a possibilidade de, a partir de soluções diluídas e contaminadas por outros íons, obter uma solução com elevada concentração do íon de interesse em presença de reduzidas quantidades de contaminantes, o que possibilita reincorporá-la diretamente ao processo industrial de origem.

A Tabela 4 apresenta as relações de fases A/O empregadas na etapa de reextração e as respectivas concentrações de zinco nas soluções de reextração obtidas, que apresenta composição semelhante à da solução rica de sulfato de zinco que alimenta as células eletrolíticas da unidade.

Tabela 3. Eficiências de extração para zinco, cálcio e magnésio empregando D2EHPA diluído para 1,0 M em isoparafina em diferentes relações de fases A/O e pH.

| Teste | Relação de Fases (A/O) | pH | Eficiências de Extração (%) | | |
|-------|------------------------|-----|-----------------------------|-------|-------|
| | | | Zn | Ca | Mg |
| 1 | 2,0 | 2,0 | 63,49 | 1,80 | 3,77 |
| 2 | 2,0 | 2,5 | 75,82 | 7,84 | 10,30 |
| 3 | 1,5 | 2,0 | 87,79 | 16,95 | 2,51 |
| 4 | 1,5 | 2,5 | 88,89 | 31,54 | 11,50 |
| 5 | 1,0 | 2,0 | 87,68 | 50,06 | 9,96 |
| 6 | 1,0 | 2,5 | 95,83 | 88,34 | 7,73 |

Tabela 4. Relações de fases A/O empregadas na etapa de reextração e concentração de zinco no eletrólito carregado.

| Teste | Relação A/O | Concentração Zn Eletrólito Carregado (g/L) |
|-------|-------------|--|
| 1 | 1/4 | 85,98 |
| 2 | 1/4 | 123,89 |
| 3 | 1/4 | 159,61 |
| 4 | 1/4 | 159,08 |
| 5 | 1/5 | 162,34 |
| 6 | 1/5 | 156,41 |

4 | CONSIDERAÇÕES FINAIS

O processo de extração por **solventes** se mostra uma alternativa viável para o tratamento de efluentes gerados em unidades hidrometalúrgicas de produção de zinco em função da sua simplicidade de operação, facilidade para automatizar, baixo consumo de reagentes químicos e elevada seletividade.

O extratante ácido di(2etilhexil) fosfórico (D2EHPA) se mostrou eficiente na recuperação seletiva de zinco em efluentes contendo sulfatos de magnésio e cálcio, mantendo-se o pH da fase aquosa no intervalo entre 1,5 e 2,0.

A implantação do processo de extração por **solventes** na produção de zinco eletrolítico permitirá reduzir o volume de resíduo gerado, reciclagem de parte do efluente gerado, além de aumentar o rendimento de recuperação da unidade industrial.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGRAWAL A., PAL C., SAHU K.K. (2008) "Extractive removal of chromium (VI) from industrial waste solution" *Journal of Hazardous Materials*, in press.
- ALAMDARI E. K., MORADKHANI D., DARVISHI, D., ASKARI, M., BEHNIAN D. (2004) "Synergistic effect of MEHPA on co-extraction of zinc and cadmium with DEHPA" *Minerals Engineering* v.17, pp.89–92.
- ATANASSOVA, M., DUKOV, I.L. (2006) "Solvent extraction and separation of lanthanoids with mixtures of chelating extractant and 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol". *Separation and Purification Technology*.v.49, pp.101–105.
- BALESINI, A.A.,RAZAVIZADEH, H.,ZAKERI A. (2011) "Extraction of zinc from acidic solution obtained from cold purification filter cake of angouran mine concentrate using D2EHPA". *Iranian Journal of Chemical Engineering* vol. 8, n^o. 3.
- BISWAS R. K.; HABIB M. A., KARMAKAR, A. K., TANZIN, S. (2015) "RECOVERY OF MANGANESE AND ZINC FROM WASTE ZN-C CELL POWDER: MUTUAL SEPARATION OF MN(II) AND ZN(II) FROM LEACH LIQUOR BY SOLVENT EXTRACTION TECHNIQUE". *WASTE MANAGEMENT (IN PRESS)*
- CARRILLO-ABAD, J., GARCIA-GABALDON, M., ORTIZ-GANDARA, I., BRINGAS, E., URTIAGA, A. M., ORTIZ, I, PEREZ-HERRANZ, V. (2015) "Selective recovery of zinc from spent pickling baths by the combination of membrane-based solvent extraction and electrowinning technologies". *Separation and Purification Technology*, v.151, p. 232-242.
- CHENG,C. Y.,BARNARD K. R., ZHANGW.,ZHU, Z., PRANOLO, Y. (2015) "Recovery of nickel, cobalt, copper and zinc in sulphate and chloride solutions using synergistic solvent extraction" *Chinese Journal of Chemical Engineering*.

- CHENG C.Y. (2006) "Solvent extraction of nickel and cobalt with synergistic systems consisting of carboxylic acid and aliphatic hydroxyoxime" *Hydrometallurgy* v. 84, pp. 109–117.
- CHENG C.Y. (2000) "Purification of synthetic laterite leach solution by solvent extraction using D2EHPA" *Hydrometallurgy* v.56 pp.369–386.
- GHEZZI L., MONTELEONE G., ROBINSON B., SECCO F., TINÉ M. R., VENTURINI M. (2008) "Metal extraction in water/micelle systems: Complex formation, stripping and recovery of Cd(II)" *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* v.317, pp.717–721.
- JHA M.K., KUMAR V., BAGCHI D., SINGH R.J., LEE J.(2007) "Processing of rayon waste effluent for the recovery of zinc and separation of calcium using thiophosphinic extractant" *Journal of Hazardous Materials* v.145 pp.221–226.
- KONGOLO, K., MWEMA, M.D., BANZA, A.N., GOCK, C. E. (2003) "Cobalt and zinc recovery from copper sulphate solution by solvent extraction" *Minerals Engineering*. v.16, pp. 1371–1374.
- LI C. W., CHEN Y., HSIAO S.T. (2008) "Compressed air-assisted solvent extraction (CASX) for metal removal" *Chemosphere*. v.71, pp.51–58
- MANSUR, M.B, SLATER M.J, BISCAIA JR E.C. (2002) "Kinetic analysis of the reactive liquid–liquid test system ZnSO₄ D2EHPA / n-heptane". *Hydrometallurgy* v.63, pp.107– 116.
- MORAIS B. S., MANSUR M. B (2004). "Characterisation of the reactive test system ZnSO₄/D2EHPA in n-heptane" *Hydrometallurgy*.
- MELLAH A., BENACHOUR D. (2006) "The solvent extraction of zinc and cadmium from phosphoric acid solution by di-2-ethyl hexyl phosphoric acid in kerosene diluent" *Chemical Engineering and Processing* v.45 pp.684–690.

OWUSUG. (1998) "Selective extractions of Zn and Cd from Zn-Cd-Co-Ni sulphate solution using di-2-ethylhexyl phosphoric acid extractant" *Hydrometallurgy* v.47 pp.205-215.

PRINCIPE F., DEMOPOULOS, G.P. (2003) "The solubility and stability of organophosphoric acid extractants in H₂SO₄ and HCl media". *Hydrometallurgy* v.68 pp.115– 124.

SHAHEEN S. M., DERBALAH A. S., MOGHANM, F. S. (2012) "Removal of heavy metals from aqueous solution by zeolite in competitive sorption system" *International Journal of Environmental Science and Development*, v. 3, n°. 4

SÉRIES CETEM

As Séries Monográficas do CETEM são o principal material de divulgação da produção científica realizada no Centro. Até o final do ano de 2014, já foram publicados, eletronicamente e/ou impressos em papel, mais de 280 títulos, distribuídos entre as seis séries atualmente em circulação: Rochas e Minerais Industriais (SRMI), Tecnologia Mineral (STM), Tecnologia Ambiental (STA), Estudos e Documentos (SED), Gestão e Planejamento Ambiental (SGPA) e Inovação e Qualidade (SIQ). A Série Iniciação Científica consiste numa publicação eletrônica anual.

A lista das publicações poderá ser consultada em nossa homepage. As obras estão disponíveis em texto completo para download. Visite-nos em <http://www.cetem.gov.br/series>.

Últimos números da Série Tecnologia Ambiental

STA- 87 – **Drenagem Ácida – Aspectos Ambientais – Uma Revisão.** Vicente Paulo de Souza, 2015.

STA- 86 – **Avaliação de Risco à Saúde Humana da Aplicação de Resíduos Gerados na Lavra e Beneficiamento do Mármore Bege Bahia como Carga no Setor Polimérico.** Roberto Carlos da C. Ribeiro, Cristiane A. de Lima e Tatiana da C. Reis Moreira, 2015.

STA- 85 – **Extração de Ouro a partir de Placas de Circuito Impresso por Cianetação Intensiva.** Ana Luiza A. M. Santos, Naiara Soares Bello, Luiz Gonzaga Sobral e Débora Monteiro de Oliveira, 2015.

STA- 84 – **Bioliviação de Urânio Proveniente de Minérios com Baixo Teor (fontes não convencionais).** André Luiz Ventura Fernandes, Tatiane Franco Machado e Débora, 2015.

INFORMAÇÕES GERAIS

CETEM – Centro de Tecnologia Mineral
Avenida Pedro Calmon, 900 – Cidade Universitária
21941-908 – Rio de Janeiro – RJ

Geral: (21) 3865-7222

Biblioteca: (21) 3865-7218 ou 3865-7233

Telefax: (21) 2260-2837

E-mail: biblioteca@cetem.gov.br

Homepage: <http://www.cetem.gov.br>

NOVAS PUBLICAÇÕES

Se você se interessar por um número maior de exemplares ou outro título de uma das nossas publicações, entre em contato com a nossa biblioteca no endereço acima.

Solicita-se permuta.

We ask for interchange.