

APROVEITAMENTO DE GÁLIO DA LIXÍVIA DO PROCESSO BAYER POR TROCA IÔNICA

Arthur Pinto CHAVES, Waldemar AVRISTCHER,
Hilda Oliveira KRENTZ e Alcídio ABRÃO

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MINAS
ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
Av. Prof. Mello Moraes, 2.373-Cidade Universitária 05508-900 - São Paulo, SP

RESUMO

Apresentam-se os resultados para a recuperação de gálio contido na lixívia alcalina produzida pelo processo Bayer. Usou-se em todos experimentos a lixívia original, denominada "soda fraca", com um teor médio de 150 mg Ga/L. O fluxograma consiste na conjugação de dois tipos de resinas iônica. A primeira é um trocador complexante do tipo poliamidoxima. Após lavagem do leito com água, para eliminar o aluminato de sódio, elui-se o gálio com ácido clorídrico. Em seguida este eluido é diluído e percolado na segunda resina, catiônica do tipo forte. Elui-se então o gálio com HCl 5M. O produto final é um cloreto de gálio de boa pureza, descontaminado dos elementos maiores presentes na "soda fraca": alumínio, sódio, ferro, vanádio e ácidos húmicos.

Palavras-chave: gálio, soda fraca, fluxograma, resina complexante, resina poliamidoxima, cloreto de gálio.

ABSTRACT

This paper reports the results attained in the recovery of the gallium content from the Bayer process alkaline leach solution. All experiments used the original leach solution, referred as "weak soda", which gallium content is about 150 mg/L. The flowsheet worked out comprehends the association of two types of ion exchangers. The first one is a complexing exchanger of the polyamidoxime type. After washing the resin with water for the complete stripping of sodium aluminate, the gallium is eluted with hydrochloric acid. This eluate was diluted and then passed through a second bed of strong cationic ion exchanger. The gallium is then eluted with 5M HCl. The final product is a gallium chloride concentrate of reasonable good purity, decontaminated from the "weak soda" major elements, named aluminum, sodium, iron, vanadium and humic acids.

Key words: gallium, "weak soda", flowsheet, complexing exchanger, polyamidoxime exchanger, gallium chloride.

APROVEITAMENTO DE GÁLIO DA LIXÍVIA DO PROCESSO BAYER POR TROCA IÔNICA

Introdução

O Brasil é um país detentor de importantes ocorrências minerais de alumínio, especialmente jazimentos de bauxita[1]. O país se destaca como um grande produtor de alumínio metálico[1]. A abertura química do minério se faz pelo processo Bayer. No fluxograma a chamada "soda fraca" é uma lixívia concentrada em hidróxido de sódio, aluminato de sódio e contendo apreciável teor de gálio.

O gálio e seus compostos vêm adquirindo crescente importância na indústria de semi-condutores, informática e comunicações. O arseneto de gálio (AsGa) é o segundo mais comum semi-condutor produzido industrialmente, só superado pelo silício.

Até o presente este importante elemento não é aproveitado industrialmente no Brasil.

O Projeto Gálio, do Departamento de Engenharia de Minas da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, estabeleceu um programa de trabalho com o objetivo de adequar um fluxograma para a separação e aproveitamento do gálio contido na "soda fraca".

Características do Licor ("Soda Fraca")

O material usado para os experimentos no Projeto Gálio, fornecido pela indústria paulista, origina-se no tratamento alcalino da bauxita pelo clássico processo Bayer. Apresenta-se como um líquido preto, denso e viscoso, com aspecto de petróleo cru. Os característicos principais da "soda fraca" são:

| Composição | Química |
|--------------------------------|-------------------------|
| Al ₂ O ₃ | 80,0 g/L |
| NaOH | 160,0 g/L |
| Ga | 0,15 g/L |
| Densidade | 1,220 g/cm ³ |

Os minerais que dão origem a esta lixívia apresentam, em média, 0,87% de matéria orgânica, expressa como CO₂. Considerável fração desta matéria orgânica passa à lixívia.

Procurou-se, inicialmente, caracterizar melhor este material de partida para o Projeto Gálio. Fizeram-se ensaios de filtração, procurando conhecer se a lixívia alcalina continha sólidos em suspensão. Para isso fizeram-se filtrações em papel de filtro quantitativo (faixa branca, porosidade média), por gravidade. Observou-se a inexistência de resíduo.

Fizeram-se também ensaios de filtração em membrana de 0,45 µm. A filtração é relativamente fácil, sob vácuo. A membrana não reteve qualquer resíduo. Conclui-se, parcialmente, que não há material em suspensão e mesmo material coloidal.

Fizeram-se também ensaios de centrifugação com a "soda fraca" original, mantendo-se a velocidade a 2500-3000 rpm durante 10 minutos, sem observar qualquer sedimentação. No entanto, a solução é instável e precipita, lentamente, com o envelhecimento, na forma de um gel contendo aluminato de sódio e óxido de alumínio hidratado.

Com estes ensaios preliminares pode-se concluir que o sistema "soda fraca" se aproxima de uma solução verdadeira. O seu aspecto escuro com toda certeza é devido aos

complexos orgânicos, especialmente a presença de ácidos húmicos, os quais podem complexar elementos menores como ferro, vanádio, titânio e terras raras.

Fizeram-se ainda ensaios de tratamento térmico da "soda fraca". Uma pequena alíquota foi transferida para um copo de vidro e lentamente evaporada em chapa elétrica até secar completamente, aumentando-se depois e mantendo a temperatura por 2 horas. Observou-se a carbonização e clareamento da massa assim obtida, confirmando-se a presença de matéria orgânica.

Encaminhou-se uma alíquota da massa obtida pelo tratamento térmico para a análise semiquantitativa por espectrografia de emissão, cujos resultados estão na tabela seguinte.

Análise Semiquantitativa da Massa Obtida a partir da "soda fraca" por tratamento térmico.

| <u>Elemento</u> | <u>(%)</u> |
|-----------------|-------------------|
| Ga | 0,080 |
| B | 0,060 |
| P | <0,15 |
| Fe | 0,0075 |
| Cr | <0,0045 |
| Ni | < 0,0045 |
| Zn | < 0,15 |
| Si | 0,5 |
| Mn | <0,0015 |
| Mg | <0,0045 |
| Pb | <0,0045 |
| Sn | <0,003 |
| Bi | <0,0015 |
| V | 0,02 |
| Cu | <0,0045 |
| Ba | <0,015 |
| Co | <0,0045 |
| Ca | <0,0075 |
| Sb | <0,0045 |
| Na | macroconstituente |
| Al | macroconstituente |

A presença de carbono orgânico foi ainda confirmada por ensaios oxidantes na "soda fraca", tratada como recebida. A uma alíquota da lixívia alcalina adicionou-se H_2O_2 30%, à temperatura ambiente. Observou-se o clareamento parcial e o aparecimento de precipitado. Em seguida fez-se o aquecimento da mistura, observando-se a redissolução do precipitado e o clareamento da solução. Obteve-se no final uma solução de cor amarelo laranja. Evaporou-se esta solução até quase secura e em seguida tratou-se com HCl 1:1 até acidificação, resultando uma solução de cor amarelo citrino.

Recuperação do Gálio e Limitações Industriais

Todo o trabalho experimental em realização pelo Projeto Gálio fundamenta-se ao respeito concernente às limitações tecnológicas impostas pela indústria do alumínio, as quais se prendem à economia do processo. Entende-se então que o aproveitamento do gálio deva ser feito de modo a preservar as características das soluções alcalinas, isto é, sem adicionar qualquer reagente que se incorpore à lixívia ou que altere a sua composição química, incluindo-se aí uma simples diluição com água. Esta premissa é uma limitação muito séria que dificulta enormemente os trabalhos de separação do gálio.

O Projeto Gálio dispõe já de procedimentos para a separação e purificação de gálio usando meio ácido. Esta tecnologia poderá ser usada após a separação do gálio a partir da "soda fraca" ou mesmo a partir de minérios ou rejeitos contendo gálio, os quais podem ser acidificados. Porém, como já mencionado, o aproveitamento do gálio na "soda fraca" será feito usando-se a lixívia alcalina como recebida e devolvendo-a, no final do processo, sem qualquer alteração a não ser a diminuição do conteúdo de gálio.

Aproveitamento de Gálio por Extração com Solventes

O Projeto Gálio prevê o estudo do aproveitamento de gálio via extração por solventes, numa segunda fase dos trabalhos. Existem já no País alguns ensaios neste sentido, como o uso de 7-*alquil-8-hidroxi*quinolina (kelex-100) [2], que também respeita a inalterabilidade da lixívia alcalina, como trabalhos que preconizam a extração do gálio em meio ácido [3,4].

Nos experimentos iniciais para a recuperação do gálio, o Projeto Gálio decidiu pelo uso dos processos de troca iônica.

Aproveitamento de Gálio por Tecnologia de Troca Iônica.

Uma revisão dos processos de troca iônica encontrados na literatura e ensaios feitos nos laboratórios do Projeto Gálio indicaram que apenas um tipo de trocador iônico apresentava chances de adsorver o gálio nas condições já indicadas neste trabalho. Trata-se de uma resina complexante do tipo poliamidoxima, cujo grupo funcional é 8-hidroxiquinolina(oxina), comercializada com a denominação Duolite ES-346 (Rohm & Haas). Este tipo de trocador foi há alguns anos usado na tentativa de recuperação de urânio em concentrações muito baixas, como por exemplo na água do mar e em soluções de carbonato de sódio [5]. Resinas deste tipo, contendo oxina como grupo funcional, foram sintetizadas e experimentadas para adsorver e concentrar íons como Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Al(III) e U(VI) [5]. Vernon & Kyffin [6] usaram a resina Duolite CS-346 (Diamond Shamrock Chemical Co., hoje Rohm & Haas, USA), que contém grupos hidroxilamina N-substituídos, para a separação de Fe(III), Cu(II) e U(VI) de várias soluções salinas, baseando-se na capacidade quelante desta resina. Atribui-se a capacidade de quelação deste trocador iônico à presença dos grupos amidoxima.

Riveros [7] demonstrou a propriedade deste tipo de resina contendo grupos amidoxima para a adsorção seletiva de gálio num meio fortemente alcalino como é o licor Bayer. Usou a resina Duolite ES-346 e informou sobre a seletividade deste trocador para o gálio na presença do alumínio.

Adsorção de Gálio em Resina Tipo Poliamidoxima

Os primeiros ensaios de retenção de gálio a partir da "soda fraca" foram feitos usando-se uma coluna (1 cm x 15,5 cm) contendo 10 mL de resina ES-346 e tinham como objetivo conhecer na prática o ponto de quebra (break-through) do gálio. Os experimentos eram conduzidos à temperatura ambiente e com vazão correspondendo a 6 VL (volume leito) por hora. O modo operatório seguido consistiu na percolação da solução até o aparecimento de gálio no efluente com aproximadamente a mesma concentração que na solução carga ("soda fraca"), indicando-se assim que houve praticamente a saturação da resina. Recolheram-se frações de 10 mL, fazendo-se o teste de detecção do gálio [8]. Em seguida fazia-se a lavagem da coluna com água desmineralizada (5 a 10 VL/h) até a eliminação do sódio e do alumínio, cujo controle fazia-se por testes de alcalinidade e detecção de alumínio (reação de toque com morina e observação sob luz ultravioleta [9]). Terminada a lavagem da coluna iniciava-se a eluição do gálio, com vazão de 5 VL/h e frações de 10 mL. O aparecimento de gálio no eluído e sua evolução durante o processo de eluição são facilmente controlados por meio da reação com rodamina B [8] e arquivada numa fita de papel de filtro. Terminada a eluição, a coluna era lavada com água desmineralizada até eliminação do agente eluente e estava pronta para o próximo ciclo.

Estes experimentos tinham como objetivo, além de se conhecer o comportamento de adsorção do gálio e sua eluição, o comportamento do alumínio e sua eluição, determinar o número de ciclos que a resina em uso podia suportar.

Resina Duolite ES-346

Os primeiros trabalhos encontrados na literatura sobre este tipo de resina quelante recomendam seu uso para a separação e concentração de gálio em soluções alcalinas, especialmente nas lixívia de alumínio do Processo Bayer. Riveros[7] recomenda o uso da resina Duolite ES-346, originalmente fabricada pela Shemrock Duolite, hoje Rohm & Haas, para a separação de gálio nas lixívia do Processo Bayer. Riveros[7] considera que os métodos de amalgamação com mercúrio e eletrólise para a separação do gálio são ineficientes e caros, recomendando o trabalho com a resina quelante, que considera mais conveniente e econômico, superior mesmo, nas condições de baixas concentrações de gálio, aos processos de extração com o Kelex 100 [10-12].

Ainda mais, Riveros[7] chama a atenção para a maior seletividade da Duolite ES-346 para o gálio, comparada com o alumínio, informando que apenas traços de alumínio ficam retidos na resina durante a carga. A cinética de adsorção do gálio também é favorável neste tipo de resina.

Contudo, alguns problemas resultam pela alta concentração alcalina e elevada viscosidade das lixívia, presença de ácidos húmicos e vanádio.

Cloreto de Sódio Residual no Eluído da Resina Complexante.

Vernon & Kyffin [6] trabalhando com este tipo de resina (CS-346) mencionam que os metais alcalinos e alcalino-terrosos não são retidos pela resina. Estes autores estudaram a retenção de Fe(III), Cu(II) e U(VI) (uranilo, UO_2^{++}) na resina quelante, fazendo a carga em pH 3. No caso do Projeto Gálio, de retenção de gálio diretamente da lixívia "soda fraca", as condições são extremamente diferentes. Lavando-se a resina cuidadosa e exaustivamente

com água, durante a eluição com ácido clorídrico ainda encontra-se uma pequena quantidade de cloreto de sódio no eluído. Uma lavagem exagerada da coluna poderia resultar na eliminação completa do sódio retido na resina, talvez apenas ocluído dentro dos grãos como NaOH.

Estabilidade da Resina CS-346

De uma maneira geral, as amidoximas têm sua molécula quebrada pela ação ácida, sendo hidrolizadas a ácidos hidroxâmicos, o que deve contribuir para a menor durabilidade da resina, i.e., um menor número de ciclos quando eluída com ácidos. Embora hajam informações conflitantes sobre a estabilidade dos grupos amidoxima em meio ácido, há evidência de que ácidos minerais degradam estes grupos fixados na resina quelante, transformando-os em ácidos hidroxâmicos [13-15]. Trabalhando com uma pequena coluna (1 cm x 15,5 cm), com 10 mL de resina ES-346, foi possível comprovar a diminuição de sua capacidade com relação ao gálio. Contudo, foi possível fazer 27 ciclos (retenção do gálio do licor Bayer, lavagem com água e eluição com ácido clorídrico) quando então foi considerado desfavorável continuar seu uso. Até o ciclo no.12 a resina permaneceu inalterada; dos ciclos n.13 a 20 a resina ainda respondia satisfatoriamente, mas nos ciclos 21 a 24 observou-se desempenho pouco satisfatório da coluna. No ciclo n.27, quando se encerrou a série de ciclos, observou-se que a retenção de gálio pela resina estava já prejudicada.

Nesta primeira série de experimentos o volume da carga ("soda fraca") foi de 50 mL, i.e., 5 VL. Fez-se a operação de carga mantendo-se 5-6 VL/h. As frações efluentes eram de 10 mL, para o controle do gálio com rodamina B [8]. Após a carga, fez-se a lavagem da coluna com 50 mL de água (5 VL), mantendo-se a mesma vazão de 5 VL/h, controlando-se esta operação por meio do alumínio. Quando necessário, aumentava-se o volume de água na lavagem da coluna, até um máximo de 10 VL.

Completava-se o ciclo fazendo-se a eluição do gálio com ácido clorídrico, no intervalo 0,25-0,50M. Para HCl 0,5M o volume total do eluente era de 50 mL (5 VL), com vazão de 5-6 VL/h, coletando-se frações de 10 mL. O aparecimento do gálio se dava no final da 2a. fração, intensificando-se na 3a. fração e na 4a. praticamente estava todo eluído. Pode-se admitir então que, nestas condições, 5 VL de eluente eram suficientes para eluir a totalidade do gálio. No final de 27 ciclos assim descritos, coletou-se um volume total de 1050 mL de eluído contendo o gálio de 1350 mL de "soda fraca".

Terminada a eluição, lavava-se a coluna com 5 VL de água, agora fazendo-se ensaios do alumínio, até a sua remoção completa. Quando necessário, este volume era aumentado até 10 VL.

Eluentes para o Gálio

Sabendo-se previamente que a resina Duolite ES-346 é degradada em meio fortemente ácido procurou-se usar os eluentes recomendados por Riveros [7], entre eles EDTA e acetilacetona. Os experimentos mostraram que a eluição com EDTA tem seu êxito comprometido quando da recuperação do ácido livre, pelo método clássico de precipitar o EDTA com ácidos clorídrico ou sulfúrico. A própria solubilidade do EDTA residual dificulta a recuperação do gálio no filtrado do EDTA. Acetilacetona é, no caso do Brasil, um

reagente caro e, para uma aplicação industrial, o inventário seria muito grande. Outro reagente, indicado por Molland [16], como eluente para o gálio é o ácido 8-hidroquinolina-5-sulfônico. Experimentos realizados no Projeto Gálio mostraram que este reagente é, na verdade, um excelente eluente para o gálio na resina quelante poliamidoxima. Porém, este eluente é facilmente decomposto pela ação da luz. Por outro lado, é um reagente caro, recomendado mais para o uso analítico e em escala laboratorial. Estudos para o seu reaproveitamento (reciclagem) ainda não foram feitos.

Diante destas dificuldades, resolveu-se usar um ácido inorgânico, em diluição tal que não comprometesse rapidamente a resina. Escolheu-se, portanto, ácido clorídrico como eluente do gálio. Pode-se facilmente concentrar o gálio no eluido por destilação do HCl e cristalização dos cloretos, com o reciclagem do ácido.

Uma segunda alternativa para o aproveitamento conjunto do gálio e do HCl seria a percolação do eluido da coluna CS-346 numa resina catiônica tipo forte, retendo o gálio e reaproveitando o HCl no efluente, o qual voltaria como eluente para a resina complexante. De fato este esquema está em prática no Projeto Gálio, com bons resultados. Entretanto, a retenção do gálio na resina catiônica forte ficou comprovadamente mais eficiente quando se dilui o eluido da resina quelante para se ter aproximadamente HCl 0,25 M. Experimentos nos quais se usou HCl 0,5M, para a carga do Ga na resina catiônica forte, mostraram que o ponto de quebra para o Gálio aparecia precocemente. Daí a decisão de se diluir até a concentração aproximada de HCl 0,25M e percolar na resina catiônica.

Adsorção de Gálio em Resina Catiônica

Eluido o gálio com ácido clorídrico na resina quelante ES-346 consideraram-se duas opções para o seu aproveitamento. A primeira previa a destilação do ácido clorídrico e seu aproveitamento, reciclando-o como eluente novamente para a resina quelante. Os primeiros experimentos mostraram que esta opção é factível, com o inconveniente de se partir de ácido diluído e chegar a um HCl 5-6M(azeotropo) após a destilação, com consumo de energia. Porém, é um processo limpo e se dispõe sempre de HCl de alta qualidade para o trabalho de eluição do gálio. O resíduo contém os cloretos de gálio e de sódio, cristalizados. A presença de ferro(III) é desprezível e o alumínio foi constatado em pequeno nível. Portanto, o resíduo final pode ser obtido na forma de cloretos cristalizados: NaCl, AlCl₃, GaCl₃. Interrompendo-se a destilação, de modo a manter um excesso de HCl, é possível filtrar e separar os cristais, enriquecidos em AlCl₃ e NaCl, passando o GaCl₃ solúvel no excesso de HCl. Explorando esta propriedade pode-se chegar a um GaCl₃ de alta pureza.

Por outro lado, a mistura dos cloretos sólidos NaCl, AlCl₃ e GaCl₃ já constitui excelente ponto de partida para a obtenção do Ga elementar, por eletrólise. Basta para isso redissolver os cristais com NaOH e conduzir a eletrólise em meio alcalino.

A segunda opção, já indicada antes, é diluir o eluido da coluna ES-346 para se ter HCl 0,25 M e percolar na resina catiônica tipo forte. Concentra-se aí o gálio, ficando retido ainda o alumínio, com eliminação praticamente total do sódio. Lavada a coluna com HCl diluído, para completar a eliminação do sódio, o gálio pode ser eluido juntamente com o alumínio, usando-se HCl 5-6M. O eluido também é conduzido para a destilação do HCl, neste caso totalmente favorável, restando os cristais de GaCl₃ levemente contaminados com AlCl₃. Igualmente, tratando-se os cristais com NaOH pode-se prosseguir o fluxograma para a obtenção de Ga elementar por eletrólise.

Finalmente, pode-se eluir o gálio da coluna de resina catiônica forte usando-se NaOH, obtendo-se uma solução contendo galato e aluminato de sódio, a qual seria diretamente dirigida para o processo eletrolítico.

O Projeto Gálio já tem experiência acumulada nestas operações, faltando, contudo, iniciar os experimentos de eletrólise.

Aumento de Escala

Os experimentos no Projeto Gálio iniciaram-se com uma coluna contendo 10 mL de resina ES-346, com a qual se estabeleceram as condições de carga, lavagem e eluição, e também o número de ciclos para o trabalho rotineiro. Passou-se depois para uma coluna contendo 200 mL de resina quelante, a qual está ainda em operação. Deverá entrar em operação proximamente uma coluna contendo um leito de 1 litro de resina quelante, com o uso da qual se espera acumular um "concentrado de gálio" para o início dos trabalhos de eletrólise.

A segunda coluna tem como dimensões: 2,5cm x 37,0 cm e 200 mL de resina. O modus operandi seguiu o mesmo esquema usado para a coluna de 10 mL de resina. Carga: 1 litro de "soda fraca". Vazão: 5 VL/h. Frações: volume = 200 mL. Fizeram-se ciclos com um volume total de "soda fraca" de 1400 e 1800 mL. Observou-se que em todos os ciclos a saturação da coluna se dava com 7 VL. Como para a coluna pequena, fizeram-se os ensaios de gálio pela técnica da rodamina [8]. Gálio começa a ser detectado (ponto de quebra) no final da 3a. fração efluente, num crescendo até a 7a. fração, quando sua concentração na "soda fraca" efluente praticamente se iguala à concentração da solução carga.

Finda a carga fez-se a lavagem com água, com volume de 5 a 10 VL e vazão 5 VL/h, até a eliminação do aluminato de sódio.

Fez-se a eluição do gálio com ácido clorídrico, como descrito para a coluna pequena. Coletaram-se frações de 200 mL (1 VL). Observou-se que o gálio é virtualmente todo eluído nas frações 3, 4 e 5, num volume total de 600 mL (3 VL). Nas frações acima da 6a. a concentração do gálio é pequena. Conclui-se, portanto, que é possível concentrar o gálio em 3 frações, reciclando-se as demais, para o reaproveitamento do ácido clorídrico, no ciclo seguinte.

Terminada a eluição, fez-se a lavagem da coluna com água: volume máximo 2000 mL (10 VL) e vazão 5 VL/h.

Fizeram-se alguns ciclos com a "soda fraca" mais pobre em gálio, com alguns experimentos nos quais se percolou um volume de 2800 mL da lixívia e em outros até 4200 mL de lixívia. As demais operações (lavagem, eluição, lavagem) seguiram o esquema geral já descrito.

Esta coluna de 200 mL de resina quelante já cumpriu 20 ciclos, com resultados considerados muito bons.

Ferro, Vanádio, Molibdênio e Ácidos Húmicos

Embora a literatura seja unânime em indicar a presença de vanádio nos licores do Processo Bayer[7,11], não foi detectado este elemento nos produtos finais das duas resinas: ES-346 e resina cationica forte. Provavelmente sua complexação pelos ácidos húmicos impede sua adsorção na resina quelante. Este fato, associado à cinética de retenção do gálio mais favorável do que a do vanádio, evita que haja retenção deste elemento na resina ES-

346. Na tentativa de identificar vanádio e outros prováveis elementos acompanhantes do gálio, caso de ferro e molibdênio, incinerou-se a resina quelante usada nos experimentos da coluna pequena. Pretendia-se fazer uma análise espectrográfica semiquantitativa das cinzas. Porém, o volume de cinzas foi desprezível, permitindo concluir que outros elementos não foram retidos como venenos da resina.

Por outro lado, já a boa experiência acumulada com o trabalho com a resina quelante, permitiu ao grupo do Projeto Gálio afirmar que não houve retenção, pela resina, de ácidos húmicos ou qualquer outra matéria orgânica colorida. Após as lavagens, a resina sempre mantinha o aspecto original.

Conclusões

O programa de trabalho cumprido até o momento pelo Projeto Gálio permitiu conhecer razoavelmente bem as características da matéria prima para a recuperação do gálio, i.e., "soda fraca" e também, respeitando as limitações impostas pela indústria do alumínio, dirigir os trabalhos para o aproveitamento deste importante elemento. Na primeira parte do programa estudou-se a retenção do gálio em resinas tipo quelante e catiônica forte e também a lavagem das resinas e os eluentes mais prováveis. Dos vários eluentes estudados, teórica e praticamente, a escolha recaiu no ácido clorídrico, por ser eficiente, barato, comercialmente disponível e reciclado com vantagem. Com isso tem-se a melhoria da economia do processo e a garantia de não poluição do meio ambiente.

Até o momento, o único ponto limitante é a fragilidade da resina quelante, com a qual, em escala laboratorial, foi possível perfazer um total de 20 a 25 ciclos, sua capacidade de retenção do gálio diminuindo drasticamente depois.

Tendo operado colunas de 10 mL e 200 mL de resina quelante, o Projeto Gálio já tem montada uma coluna com leito de 1 litro de resina quelante, cujos primeiros experimentos serão feitos brevemente. As operações de carga para separação e concentração do gálio a partir da "soda fraca" usarão volumes de 5 a 10 litros da lixívia em cada ciclo.

Tendo já alcançado resultados promissores, o Projeto Gálio seguirá em busca da otimização do processo escolhido, especialmente procurando melhorar as condições de reciclagem de água e ácido clorídrico, virtualmente os dois reagentes usados no fluxograma, o que torna o processo extraordinariamente simples.

Ainda, com a operação da coluna contendo um litro de resina quelante, acumular-se-á cloreto de gálio para o início dos experimentos de obtenção eletrolítica do elemento.

Agradecimentos

Os autores agradecem a colaboração do PADCT e ao seu agente, a FINEP, pelo suporte financeiro. Agradecem ainda à Rohm & Haas do Brasil, pela oferta da amostra de resina quelante ES-346, à Companhia Brasileira de Alumínio (CBA) pelas amostras de "soda fraca" e ao Laboratório de Espectrografia da CNEN/IPEN, S. Paulo, nas pessoas dos pesquisadores Antonio Roberto Lordello e Marcos Antonio Hortelani, pela realização de análises espectroquímicas. Os autores são gratos ainda à pesquisadora Ivone Mulako Sato, pela realização de análises por fluorescência de raios-x.

Referências

- [1] Graf, Tamas. Relatório NC/RL A/92/057 UNIDO-BRAZIL. Programa de Desenvolvimento Sustentável para a Indústria do Alumínio. Organização das Nações Unidas para o Desenvolvimento Industrial (ONU/DI)
- [2] Borges, P.P. & Masson, I.O.C. - Recuperação do Gálio Através de Extração por Solventes com 7-alkil-8-hidroxiquinolina. Dep.Met.Extrativa/Div.Metais e Compostos Especiais, CETEM/CNPq, Rio de Janeiro, RJ.
- [3] Tubino, M. Pedido de Privilégio de Patente de Invenção n. 9001500- "Processo de Obtenção de Gálio a Partir de Rejeitos Industriais"
- [4] Magalhães, M.E.A. - Obtenção de Gálio a Partir de Rejeitos Industriais, Univ.Est. de Campinas (Dissertação de Mestrado), 1990.
- [5] Vernon, F. & Eccles, H. Chelating ion-exchangers containing 8-hydroxyquinoline as the functional group. *Analytica Chimica Acta*, 63 (1973) 403-414.
- [6] Vernon, F. & Kyffin, T.W. Chelating ion-exchangers containing N-substituted hydroxylamine functional groups. Part V. Iron, Copper and Uranium Separations on Duolite CS-346 Resin.
- [7] Riveros, P.A. Recovery of gallium from Bayer Liquors with an amidoxime resin. *Hydrometallurgy*, 25 (1990) 1-18.
- [8] Avritscher, W. & Abrão, A. - Um Arquivo Permanente para os Testes de Identificação de Gálio com Rodamina B. XXXIV Congresso Brasileiro de Química, Porto Alegre, RS, Set. 1994. Em fase de publicação.
- [9] Feigl, F. *Spot Tests in Inorganic Analysis*; Elsevier Publishing Company, New York, 1958, p.182
- [10] Bauer, D.; Fourre, P. and Sabotr, J.L. 1984. Liquid-liquid extraction of gallium values from basic aqueous solutions. U.S.Patent 4,485,076.
- [11] Abdul-Khader, J.A.M., Varadaraj, A., Srinivasan, G.N. and Srinivasan R. 1974. Recovery of gallium from sodium aluminate liquors - a review. *Chemical Industry Developments incorporating CP&E*, January, pp.23-25.
- [12] Sato, T. and Oishi, H. Solvent Extraction of Gallium(III) from Sodium Hydroxide Solution by Alkylated Hydroxyquinoline. *Hydrometallurgy*, 16(1986) 320-324.
- [13] Sahani, S.K. & Reedijk, J. 1984. Coordination chemistry of chelating resins and ion exchangers. *Coord.Chem.Rev.*, 59 : 1-139.
- [14] Vernon, F. and Zin, Wan M.D. 1981. Chelating ion-exchangers containing N-substituted hydroxylamine functional groups. *Anal.Chim.Acta* 123; 309-313.
- [15] Vernon, F. 1982. Chelating ion exchangers - the synthesis and uses of poly(hydroxamic acid) resins. *Pure Appl.Chem.*, 54(11):2151-2158.
- [16] Molland, J. Inner complex salts of the 8-hydroxyquinoline-5-sulfonic acid. *J.Am.Chem.Soc.*, 62:541(1940).