

**WALDEMAR AVRITSCHER**

**DESENVOLVIMENTO DE PROCESSO PARA  
PRODUÇÃO DE GÁLIO METÁLICO A PARTIR DO LICOR DE BAYER  
DA COMPANHIA BRASILEIRA DE ALUMÍNIO - CBA**

**Tese apresentada à Escola Politécnica da  
Universidade de São Paulo para obtenção  
do título de Doutor em Engenharia**

**São Paulo**

**2002**

**WALDEMAR AVRITSCHER**

**DESENVOLVIMENTO DE PROCESSO PARA  
PRODUÇÃO DE GÁLIO METÁLICO A PARTIR DO LICOR DE BAYER  
DA COMPANHIA BRASILEIRA DE ALUMÍNIO - CBA**

**Tese apresentada à Escola Politécnica da  
Universidade de São Paulo para obtenção  
do título de Doutor em Engenharia.**

**Área de Concentração:  
Engenharia de Minas**

**Orientador:  
Prof. Dr. Eldon Azevedo Masini**

**São Paulo  
2002**

OK

**À Harue, ao Rony e Leninha,  
à Ana Paula e José,  
meus queridos.**

**Este trabalho não seria possível sem o apoio, a simpatia e a colaboração de toda a equipe da Companhia Brasileira de Alumínio - CBA, desde sua diretoria até todos os funcionários da usina e do escritório, que tão bem nos acolheram todos esses anos.**

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente desejo agradecer ao meu orientador, Professor Dr. Eldon Azevedo Masini, por sua paciência comigo e por sua orientação segura e inteligente que me fez persistir neste trabalho.

Quero agradecer também ao Professor Dr. Laurindo Salles Leal Filho, pelas observações importantes durante e após o exame de qualificação que permitiram a reformulação deste trabalho, em alguns aspectos de forma radical e que creio o tornaram mais útil e mais completo.

À toda a equipe que vem trabalhando conosco neste projeto, já há tanto tempo. Ao Professor Alcídio Abrão, mestre e amigo, “culpado por tudo isso que está aí”, ao Sérgio, engenheiro competente e perspicaz, ao Rozendo, preocupado para que tudo dê certo e ao Reynaldo, amigo de muitas horas. Ao Engenheiro Paulo Armando Vencovsky, meu compadre, por sua contribuição técnica e apoio moral. A todos aqueles que no passado colaboraram conosco e a quem tanto devemos.

Ao Dr. Francisco Affonso Bezerra de Albuquerque, da CBA, com quem partilhamos durante estes anos de trabalho conjunto as preocupações e os acertos e que, sabemos, torce por nós.

Ao Professor Massola pelo grande incentivo recebido todos estes anos.

À Professora Dra. Fernanda M. B. Coutinho e sua equipe de pesquisadores do Instituto de Macromoléculas Eloísa Mano da Universidade Federal do Rio de Janeiro, que desenvolveram as resinas que permitiram ao Projeto Gálio chegar até aqui.

## RESUMO

A presente tese foi elaborada com base nos estudos realizados com o objetivo de estabelecer uma nova rota de processo para obtenção de gálio metálico a partir do licor de Bayer. O estudo foi inteiramente realizado utilizando um licor industrial, produzido pela Companhia Brasileira de Alumínio – CBA em sua usina localizada no município de Alumínio, Estado de São Paulo.

O processo é baseado no emprego de resinas de troca iônica, resina quelante, contendo como radicais ativos, a amidoxima, gerada pela reação dos radicais nitrila da acrilonitrila com hidroxilamina. Estas resinas foram desenvolvidas no Instituto de Macromolécula Eloísa Mano da Universidade Federal do Rio de Janeiro, especialmente para este estudo.

Estas resinas provaram ter grande seletividade para o gálio na presença de alumínio e sódio, principais componentes do licor. Assim, embora estes dois metais estejam presentes no licor em concentrações centenas de vezes maior do que o gálio, foi possível obter um efluente contendo dezenas de vezes mais gálio do que alumínio.

Foi realizado um grande número de experiências de carregamento das resinas com o licor proveniente da usina da CBA, seguidas de eluição do gálio retido nas resinas. Todas essas experiências foram realizadas em condições controladas, mantendo o licor na concentração em que esse se encontra na usina.

Após a eluição do gálio da resina, este efluente é tratado para eliminação da matéria orgânica que o acompanha, concentrado e submetido à eletrólise para a produção do gálio metálico. O metal obtido foi submetido a análises no país e no exterior.

Os estudos foram realizados inicialmente em escala de bancada, em sistemas descontínuos. Após a determinação dos parâmetros básicos foram projetados e construídos sistemas contínuos de carga/eluição, inicialmente, de pequeno porte. Finalmente foi projetada e construída uma usina piloto de maior porte com a intenção de gerar amostras de metal para testes junto a empresas que o utilizam na produção de semicondutores.

## ABSTRACT

This thesis presents a new process for gallium recovery from Bayer liquors (spent liquor). The liquors studied were all originated in the Companhia Brasileira de Alumínio – CBA at its mill, located in the city of Alumínio, in the State of São Paulo.

The proposed process uses chelating resins containing amidoxime groups, so called poli(acrylamidoxime) resins. The synthesis of these resins was developed specially for this project by the Instituto de Macromoléculas Eloísa Mano of the Universidade Federal of Rio do Janeiro, Brazil.

These resins present a high selectivity for gallium adsorption when compared to aluminum and sodium, main components of the studied liquors. From a liquor containing hundreds of times more aluminum and sodium than gallium, the process was able to recover a solution containing, in some cases, sixty times more gallium than aluminum.

After the elution of the sorbed gallium, the solution is processed to eliminate organic matter (mainly humic and fulvic acids), concentrated and electrolyzed for metal recovery. Samples of the metal produced by this project were analyzed in the United States and in Japan, by potential consumers, and considered suited for the semiconductor industry after a refining step.

A large number of experiments of loading and elution was carried out under controlled conditions, all of them with liquors originated from Companhia Brasileira de Alumínio, keeping the concentration and other characteristics of the liquor.

After elution, the pH of the effluent was adjusted to precipitate organic contaminations and to get a gallium hydroxide concentrate. This concentrate was then submitted to electrolysis.

The metal so produced was submitted to ICP – MS analyses in Brazilian laboratories and also in the USA and Japan.

Studies were carried out firstly in bench scale and afterwards in continuous pilot plant. The up to date pilot plant has 200mm columns with 20 liters resin and the electrolytic cell holds up to 14 liters solution containing 10 to 30 g/L gallium.

## SUMÁRIO

**RESUMO**

**ABSTRACT**

**LISTA DE TABELAS**

**LISTA DE FIGURAS**

<b>1.</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
<b>2.</b>	<b>REVISÃO DA LITERATURA</b>	<b>4</b>
<b>2.1</b>	<b>Propriedades químicas e físicas do gálio relevantes para o desenvolvimento do processo estudado</b>	<b>5</b>
<b>2.1.1</b>	<b>Propriedades físicas</b>	<b>5</b>
<b>2.1.2</b>	<b>Propriedades químicas</b>	<b>7</b>
<b>2.2</b>	<b>O gálio como subproduto da indústria do alumínio</b>	<b>12</b>
<b>2.2.1</b>	<b>O processo Bayer de produção de alumina</b>	<b>13</b>
<b>2.2.2</b>	<b>Métodos modernos de obtenção de gálio como subproduto da indústria do alumínio</b>	<b>18</b>
<b>2.2.3</b>	<b>Métodos industriais de obtenção e purificação de gálio metálico</b>	<b>20</b>
<b>2.3</b>	<b>Resinas de troca iônica para produção de Ga</b>	<b>29</b>
<b>2.3.1</b>	<b>Conceituação</b>	<b>29</b>
<b>2.3.2</b>	<b>Síntese e caracterização das resinas de amidoxima</b>	<b>30</b>
<b>2.3.3</b>	<b>Parâmetros operacionais que afetam a extração por resinas de poli (amidoxima)</b>	<b>44</b>
<b>2.4</b>	<b>A resina ES – 346</b>	<b>47</b>
<b>2.4.1</b>	<b>Cinética da adsorção</b>	<b>48</b>
<b>2.4.2</b>	<b>Condicionamento prévio</b>	<b>50</b>
<b>2.4.3</b>	<b>Condições de eluição. Concentração do eluente.</b>	<b>50</b>
<b>2.5</b>	<b>Resinas sintetizadas no Instituto de Macromoléculas Eloísa Mano da UFRJ</b>	<b>53</b>
<b>2.5.1</b>	<b>Descrição do processo de síntese</b>	<b>53</b>
<b>2.5.2</b>	<b>Descrição das unidades de síntese</b>	<b>55</b>
<b>2.5.3</b>	<b>Fluxograma do processo de síntese</b>	<b>56</b>
<b>2.5.4</b>	<b>Eluição com 8 hidroxiquinolina 5 sulfonato de sódio (HQS)</b>	<b>59</b>
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>64</b>
<b>3.1</b>	<b>Metodologia</b>	<b>64</b>
<b>3.1.1</b>	<b>Mecanismo proposto para as reações de carregamento e eluição</b>	<b>64</b>

3.1.2	Metodologia adotada	65
3.1.3	Descrição resumida do processo proposto para extração do gálio	66
3.1.4	Descrição do processo eletrolítico	69
3.2	O licor de Bayer utilizado nos ensaios	70
3.2.1	Caracterização do licor de Bayer	70
3.2.2	Balço de massas para o gálio na usina da CBA em Alumínio	73
3.3	O método de separação do gálio em resina quelante	74
3.3.1	Estudos em escala de bancada	74
3.3.2	Técnica de controle das operações	78
3.3.3	Os processos de eluição do gálio da resina	78
3.4	Preparação das soluções para a eletrólise	80
3.4.1	Eletrólise seletiva	80
3.5	Obtenção e purificação do gálio metálico	81
3.5.1	Desenho e corte dos eletrodos	84
3.5.2	Metais utilizados como eletrodos	84
3.5.3	Polimento mecânico dos eletrodos	85
3.5.4	Limpeza dos eletrodos	85
3.5.5	Ativação do metal	85
3.5.6	Polimento eletrolítico	86
3.5.7	Limpeza do gálio após a eletrólise	87
3.6	Estudos em unidades contínuas – Descrição das diversas unidades contínuas projetadas e operadas	88
3.6.1	Primeiras unidades contínuas projetadas e operadas	88
3.6.2	Descrição da unidade piloto atual	93
3.6.3	Fluxograma do processo atualmente aplicado	96
4	<b>AVALIAÇÃO DOS RESULTADOS</b>	107
4.1	Avaliação geral do processo proposto e rendimentos globais	107
4.2	Resultados das experiências de carga e eluição	111
4.2.1	Testes em sistema descontínuo	111
4.2.2	Testes nas unidades contínuas	113
4.3	Resultados das experiências de eletrólise e purificação do gálio metálico	133
4.3.1	Eletrólise seletiva	133
4.3.2	Eletrodeposição do gálio	135
5	<b>CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA A CONTINUIDADE DOS TRABALHOS</b>	138
	<b>LISTA DE REFERÊNCIAS</b>	142

## LISTA DE TABELAS

		Página
Tabela I	Gálio – Principais propriedades físicas	6
Tabela II	Espécies de gálio presentes em solução em função do pH	9
Tabela III	Constantes de hidrólise dos íons $Al^{3+}$ e $Ga^{3+}$	10
Tabela IV	Condições médias para eletrodeposição do gálio em meio alcalino	23
Tabela V	Processo eletrolítico para redução do gálio	25
Tabela VI	Purificação do gálio por cristalização fracionada	27
Tabela VII	Especificação de gálio para aplicação em semicondutores (99,9999% de pureza) – Teores máximos (ppb)	29
Tabela VIII	Reações de hidrólise ácida e alcalina de poli (acrilamidoxima)	34
Tabela IX	Composição elementar da poli (acrilamidoxima) comparada com a resina ES - 346	35
Tabela X	Capacidade de troca da resina de poli (acrilamidoxima) em pH = 5	37
Tabela XI	Competitividade de adsorção entre pares de cátions metálicos	39
Tabela XII	Adsorção de cátions metálicos presentes em água do mar e cálculo do fator de concentração (fc) em uma resina de poli(acrilamidoxima)	40
Tabela XIII	Velocidade de carregamento da resina ES – 346 em relação ao gálio e vanádio	49
Tabela XIV	Tempo de meia vida para se atingir equilíbrio de carregamento da resina	49
Tabela XV	Propriedades da resina ES - 346	52
Tabela XVI	Capacidade de troca iônica da resina ES – 346 para urânio em função de sua granulometria	52
Tabela XVII	Capacidade de carga da resina CS -346	53
Tabela XVIII	Velocidade de carga da resina CS -346	53
Tabela XIX	Primeira e segunda constantes de ionização do ácido 8 – hidroxiquinolina 5 sulfônico (HQS)	61
Tabela XX	Precipitação dos metais pelo HQS em pH = 7	62
Tabela XXI	Concentração limite para aparecimento de coloração nos quelatos de metais com HQS	63
Tabela XXII	Parâmetros operacionais de carregamento e eluição na usina piloto atual (Experiência 90)	67
Tabela XXIII	Parâmetros operacionais de purificação e concentração do gálio na usina piloto atual	69

Tabela XXIV	Teores de matéria orgânica em algumas bauxitas brasileiras	70
Tabela XXV	Relação de massas entre o gálio e os demais metais presentes no licor de Bayer da CBA	71
Tabela XXVI	Teores de gálio e principais contaminantes no licor de Bayer proveniente da CBA nos anos 2001 -2002	72
Tabela XXVII	Vazões atuais da CBA	73
Tabela XXVIII	Fluxo de materiais	73
Tabela XXIX	Estudo das variáveis da eluição do gálio com HQS em meio alcalino	79
Tabela XXX	Planejamento de experimento para otimização da eluição com HQS	80
Tabela XXXI	Produção da usina piloto durante o ano de 2001 – massa total de gálio precipitada	109
Tabela XXXII	Produção da usina piloto durante o ano de 2001 – massa total de gálio metálico obtida	110
Tabela XXXIII	Capacidade de carga – experiências 49 e 50	115
Tabela XXXIV	Avaliação das resinas SPM 263, 264 e 265	117
Tabela XXXV	Experiências 59 e 60	117
Tabela XXXVI	Resultado da experiência 61	119
Tabela XXXVII	Experiência 62. Capacidade de carga de resina SIM-03	120
Tabela XXXVIII	Resumo das condições das experiências 63, 64, 65 e 66	123
Tabela XXXIX	Resultados da experiência 63	123
Tabela XL	Resultados da experiência 64	123
Tabela XLI	Resultados da experiência 65	123
Tabela XLII	Resultados da experiência 66	124
Tabela XLIII	Resultados da experiência 67	125
Tabela XLIV	Experiências 81 e 82 – capacidade de carga da resina IM – 01	126
Tabela XLV	Experiência 90. Resina IM - 02	132
Tabela XLVI	Eletrólise seletiva – Principais parâmetros experimentais	134
Tabela XLVII	Eletrodeposição de gálio – Parâmetros físicos	135
Tabela XLVIII	Eletrodeposição de gálio – Rendimentos e perdas	135
Tabela XLIX	Análises de algumas amostras de gálio metálico produzidas	137

## LISTA DE FIGURAS

		<b>Página</b>
Figura 1	Diagrama de repartição das espécies de gálio em função do nH	7
Figura 2	Representação esquemática do processo Bayer adaptado à produção de gálio	13
Figura 3	Fluxograma da fábrica de Alumina da Companhia Brasileira de Alumínio – CBA	14
Figura 4	Relação entre o número de ciclos: digestão de bauxita – precipitação de alumina e o teor máximo de gálio no licor de Bayer	15
Figura 5	Relação entre gálio no licor de Bayer e gálio no hidrato precipitado	17
Figura 6	Reação do divinilbenzeno (DVB) com acrilonitrila para formação do copolímero	31
Figura 7	Estrutura proposta para as resinas de poli (acrilamidoxima)	32
Figura 8	Reação de poliacrilonitrila (p.a.n.) com hidroxilamina. Relação p.a.n./hidroxilamina 1:1,2	33
Figura 9	Miliequivalentes de NH <sub>3</sub> liberados pela hidrólise alcalina de p.a.n.	35
Figura 10	Ciclos de carga/eluição de urânio na resina ES – 346 em leito fluidizado	43
Figura 11	Influência do número de ciclos de carga/eluição na capacidade de uma resina porosa de poli(acrilamidoxima)	44
Figura 12	Isoterma de extração de gálio pela resina ES – 346 à temperatura ambiente	48
Figura 13	Efeito do pH da solução externa na eluição do gálio adsorvido em resina ES - 346	51
Figura 14	Esquema da unidade de laboratório	55
Figura 15	Esquema da unidade piloto	56
Figura 16	Titulação do HQS antes e após a adição de sal de cobre	62
Figura 17	Conjunto de colunas para operação em sistema descontínuo	76
Figura 18	Célula em acrílico utilizada atualmente para eletrólise seletiva	81

Figura 19	Célula eletrolítica de 700ml em acrílico	83
Figura 20	Conjunto de colunas de vidro para ensaios contínuos	89
Figura 21	Segundo sistema contínuo projetado. Tanques de polietileno de 50 litros. Tubulação e válvulas em PVC. Colunas de 50mm de diâmetro. Vista frontal	90
Figura 22	Mesma instalação. Vista das colunas	91
Figura 23	Colunas de resina de 120mm	92
Figura 24	Usina piloto atual – Colunas de 200mm de diâmetro- Tanques de 180 e 250 litros	92
Figura 25	Conjunto atual para ensaios de eletrólise	95
Figura 26	Produção da usina em hidróxido de gálio precipitado	109
Figura 27	Produção da usina em gálio eletrolisado	110
Figura 28	Extração de gálio do licor de Bayer. Experiência 15	112
Figura 29	Variação da capacidade de carga com os ciclos de carga/eluição. Resinas sintetizadas em escala piloto	116
Figura 30	Comparação entre as capacidades de carga das resinas SI-01, SI-02 e SI-03	118
Figura 31	Capacidade de carga da resina SI-03. Variação com os ciclos de carga/eluição	121
Figura 32	Experiência 81 – Capacidade de carga da resina IM – 01 após 78 ciclos de carga/eluição	127
Figura 33	Experiência 81– Previsão de capacidade de carga da resina SM-01 após 100 ciclos	127
Figura 34	Experiência 82 – Capacidade de carga da resina IM -01 após 61 ciclos de carga/eluição	128
Figura 35	Experiência 82 – Previsão da capacidade de carga após 100 ciclos de carga /eluição	128
Figura 36	Experiência 90 – Resina IM -02. Rendimento das operações de carga/eluição após 28 ciclos	130

Figura 37	Experiência 90 – Resina IM -02. Comparação entre a concentração e a massa de gálio no carregamento e rendimentos na eluição e no conjunto das operações	131
Figura 38	Relação entre o teor de gálio no rejeito “ soda fraca exaurida” e o rendimento das operações	132
Figura 39	Eletro deposição de gálio. Rendimentos e perdas	136

## 1 INTRODUÇÃO

O gálio é hoje uma matéria-prima importante para a indústria eletrônica, particularmente no campo das telecomunicações. O surgimento da indústria de telefones celulares fez crescer enormemente a demanda mundial por gálio metálico no final dos anos 90.

O gálio não é um metal raro. Sua abundância na crosta terrestre é similar à do chumbo e maior que a do mercúrio. No entanto o gálio não tende a formar jazida. Os minerais com elevado teor em gálio não têm importância econômica. Toda a produção mundial é baseada no aproveitamento das pequenas concentrações do metal nas bauxitas, de onde ele é recuperado como subproduto da indústria do alumínio e em menor escala da indústria do zinco, onde ele é recuperado juntamente com o índio e o germânio.

O Brasil como grande produtor de alumínio tem potencial para tornar-se grande produtor de gálio. No entanto, até o momento, não há produção no país. É natural, portanto, que surgissem pesquisas sobre este produto o que de fato tem ocorrido.

Esta tese propõe-se a registrar os resultados de um estudo para estabelecer um processo de obtenção de gálio metálico tendo como matéria-prima as soluções alcalinas geradas no processo de produção de alumina a partir da bauxita (Processo Bayer). Em particular, foram estudadas as amostras provenientes da usina da Companhia Brasileira de Alumínio – CBA, localizada no município de Alumínio, Estado de São Paulo.

O tema escolhido – Desenvolvimento de Processo para Produção de Gálio Metálico a Partir do Licor de Bayer – deve-se ao acúmulo de trabalho, de conhecimento e de experiência adquiridos em dez anos de pesquisa desenvolvidos no Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

Os primeiros processos para a produção industrial de gálio a partir do licor de Bayer tinham por base a precipitação seletiva do alumínio e gálio pela carbonatação

do licor com CO<sub>2</sub> ou a extração direta do gálio do licor por eletrólise com cátodo de mercúrio ou amálgama de sódio. Estes processos são hoje obsoletos ou inviáveis pelo consumo de grandes volumes de mercúrio.

Os processos atuais, considerados técnica e economicamente viáveis, são três. O francês tem por base a tecnologia da extração por solventes utilizando um reagente seletivo para o gálio, denominado comercialmente de Kelex 100, um derivado da 8 – hidroxiquinolina, contendo um radical alquila no carbono 7. No Japão, a Sumitomo patenteou um processo baseado no uso de resinas de troca iônica de amidoxima. Os russos, grandes produtores, utilizam uma técnica de cementação a partir de uma liga de gálio/alumínio (“galama”).

Entre os diversos métodos descritos na literatura internacional para a recuperação de gálio das soluções alcalinas do processo Bayer, escolheu-se a técnica que emprega resinas de troca iônica em colunas. Esta escolha deveu-se à experiência adquirida pelo autor na aplicação de resinas de troca iônica em diversos processos hidrometalúrgicos. Deveu-se também à possibilidade de um trabalho conjunto com o Instituto de Macromoléculas Eloísa Mano da Universidade Federal do Rio de Janeiro, que permitiu desenvolver um processo de síntese original para uma resina quelante altamente seletiva para o gálio. Resina esta não disponível no mercado.

É importante ressaltar as seguintes ponderações, como determinantes para a seleção da técnica das resinas de troca iônica, para esse estudo:

- O gálio é obtido como subproduto do alumínio. Por conseguinte exige-se do método proposto que não afete o processo principal que é a produção da alumina. As resinas de troca iônica prestam-se muito bem a esta condicionante, pois não provocam nenhuma alteração no licor, com exceção da remoção do gálio.
- As baixas concentrações de gálio no licor e os grandes volumes de líquido a serem manuseados recomendam o uso de resinas em colunas estacionárias.

- O processo desenvolvido é ambientalmente favorável, pois não há geração de efluentes. O licor é, obrigatoriamente, reciclado na usina e as soluções alcalinas geradas durante o processo são utilizadas na fábrica de alumina. A reciclagem obrigatória deve-se aos altos teores de álcalis e alumínio ainda presentes e que são normalmente reciclados no processo industrial de produção de alumínio.

Esta tese apresenta, portanto, uma descrição do método de extração do gálio das soluções alcalinas, juntamente com a descrição do processo de síntese da resina de troca iônica empregada. Apresenta ainda a descrição do processo de deposição eletrolítica do metal e sua purificação.

Traz ainda um registro dos resultados colhidos ao longo desses 10 anos de pesquisa, avaliando os progressos obtidos, seus méritos e seus problemas. Serão também destacados alguns aspectos que estão a exigir maior aprofundamento e que se apresentam como temas para estudos posteriores de grande interesse para a produção de gálio no país.

## 2 REVISÃO DA LITERATURA

Extensa pesquisa bibliográfica, tanto em relação às propriedades químicas e físicas do gálio quanto dos métodos industriais de sua obtenção, faz parte da dissertação de mestrado do autor (Avritscher, 1996). Assim nesta tese apresenta-se apenas alguns tópicos mais relevantes e os dados coletados mais recentemente, necessários para esclarecimento do texto que se seguirá.

A importância estratégica do gálio, importância esta militar e econômica, cria muitas dificuldades para o conhecimento de alguns de seus aspectos muito relevantes. Uma das mais importantes e atualizadas fontes de informações a publicação anual – Débora D.A; *Gallium in U.S. Geological Survey, Mineral Commodities Summaries*, – em seu item “World Production, Reserves, and Reserve Base” repete sempre, a seguinte frase: *Data on world production of primary gallium are unavailable because data on the output of the few producers are considered to be proprietary.*

Da mesma forma não tem sido possível identificar quem fornece os reagentes e as resinas quelantes aos produtores de gálio em outros países nem em que estágio se encontram as pesquisas para produção destes mesmos reagentes e resinas. No entanto, foi possível reconhecer o grande interesse que os fabricantes internacionais revelam em relação ao estágio atual das pesquisas em andamento em nosso país.

Sheka, I. A. et al. apresentaram em 1966 uma revisão muito abrangente da química do gálio em *The Chemistry of Gallium*. O livro contém muitas informações sobre as pesquisas realizadas na então União Soviética, onde um volume muito grande de pesquisa fundamental e tecnológica sobre o gálio foi executado. Outra fonte de dados gerais é a revisão feita em *The Chemistry of Gallium* (Greenwood, 1963).

## **2.1 Propriedades químicas e físicas do gálio relevantes para o desenvolvimento do processo estudado**

Descoberto por P. E. Lecoq de Boisbaudran em 1875, portanto há 127 anos, na esfalerita de Pierrefitte, o gálio só se tornou importante produto industrial nas últimas duas ou três décadas com o desenvolvimento da indústria de semicondutores. Nos Estados Unidos, a produção comercial só se iniciou em 1943 e até 1960 tinha aplicações muito limitadas (Kramer, 2000). Antes disso o metal atraía a atenção principalmente por algumas de suas propriedades singulares que o distinguem da maioria dos outros metais, como o baixo ponto de fusão e o fato da densidade do sólido ser menor do que a densidade do líquido.

Entre os anos de 1918 a 1923, Richards, T.W. e seus colaboradores da Universidade de Harvard, nos Estados Unidos, publicaram uma série de artigos sobre as propriedades químicas e físicas do gálio (Richards; Boyer, 1921; Richards; Craig, 1923). Determinaram o seu peso atômico. O valor encontrado foi 69,716. Esta mesma equipe já havia determinado o valor do ponto de fusão do metal como sendo 29,75°C e as densidades do metal sólido – 5,9037 e do metal líquido – 6,0947.

La Breteque (1956;1961) detalha em uma série de publicações as propriedades do gálio em solução, particularmente em soluções fortemente alcalinas. Visava determinar as condições ótimas para a eletrólise, usando inicialmente gálio líquido como cátodo e posteriormente usando eletrodos sólidos.

### **2.1.1 Propriedades físicas**

O gálio, número atômico 31 e massa atômica 69,717, pertence à família 3A da tabela periódica, vindo logo após o alumínio. A família é composta, portanto, de alumínio, gálio, índio e tálio. Em consequência, o gálio assemelha-se muito ao alumínio. Apresenta dois isótopos naturais  $^{69}\text{Ga}$  com 60,4% e  $^{71}\text{Ga}$  com 39,6%. Seu raio atômico é de 0,138 nm e o raio iônico é de 0,062nm (Sabot; Lauvray, 1991).

Desde sua descoberta, o gálio chamou a atenção dos pesquisadores por suas propriedades físicas absolutamente não usuais. Principalmente chamam a atenção seu baixo ponto de fusão – 29,7°C e o alto ponto de ebulição – aproximadamente

2200°C. Graças ao seu baixo ponto de fusão, o gálio é atualmente usado como padrão termométrico. Também chama a atenção o fato de no estado sólido ser menos denso que no estado líquido e sua estrutura cristalina não usual para um metal: o gálio cristaliza no sistema ortorrômbico e é muito anisotrópico.

Outra propriedade não usual é sua capacidade de se manter em estado de superusão. O metal pode ser mantido no estado líquido a 0°C por longos períodos de tempo (Sheka et al.,1966).

As principais características físicas do gálio metálico são apresentadas a seguir:

**TABELA I**  
**GÁLIO – PRINCIPAIS PROPRIEDADES FÍSICAS**

Propriedade	Unidade	(Sabot; Lauvray, 1991)	(Sheka et al. 1966)	(Richards; Craig; 1923)	(Richards; Boyer,1921)
Massa atômica		69,717	69,72	69,716	
Ponto de fusão	°C	29,7714	29,78 ±0,02		
Ponto de ebulição	°C	ca 2200	1983 <sup>1</sup>		
Densidade do sólido	g/cm <sup>3</sup> 20°C		5,907		
Densidade do líquido	29,65°C g/cm <sup>3</sup>	5,904 6,095	5,9037 6,095		5,9037 6,0947
Calor latente de fusão	J/g Cal/g	79,8 19,07	19,16		19,04
Calor latente de vaporização	Cal/g		1014		
Capacidade calorífica	J(kg. °K) 30°C - 17°C	381,5 361,4			
Dureza de Mohs			1,5		
Configuração eletrônica			2;8;18;3		
Tensão superficial do líquido	(dinas/cm)				358,2
Potencial de eletrodo padrão	Volts		- 0, 52		

1 – Não há concordância entre os autores sobre o ponto de ebulição do metal.

### 2.1.2 Propriedades químicas – O gálio em soluções ácidas e em soluções alcalinas

A espécie estável do gálio em solução aquosa é trivalente –  $\text{Ga}^{3+}$ . No entanto foram isolados compostos de gálio monovalente e divalente, instáveis (Taylor, 1987).

O gálio metálico dissolve-se lentamente nos ácidos minerais, mas dissolve-se facilmente em água régia e em álcalis (Mellor, 1952).

Nas soluções de aluminato fortemente alcalinas como é o caso do licor de Bayer ( $\text{NaOH}$  4N ou mais), todo o gálio presente encontra-se na forma de galato  $[\text{Ga}(\text{OH})_4]^-$  (Rivera;Bassière,1990), como indica o gráfico mostrado a seguir:

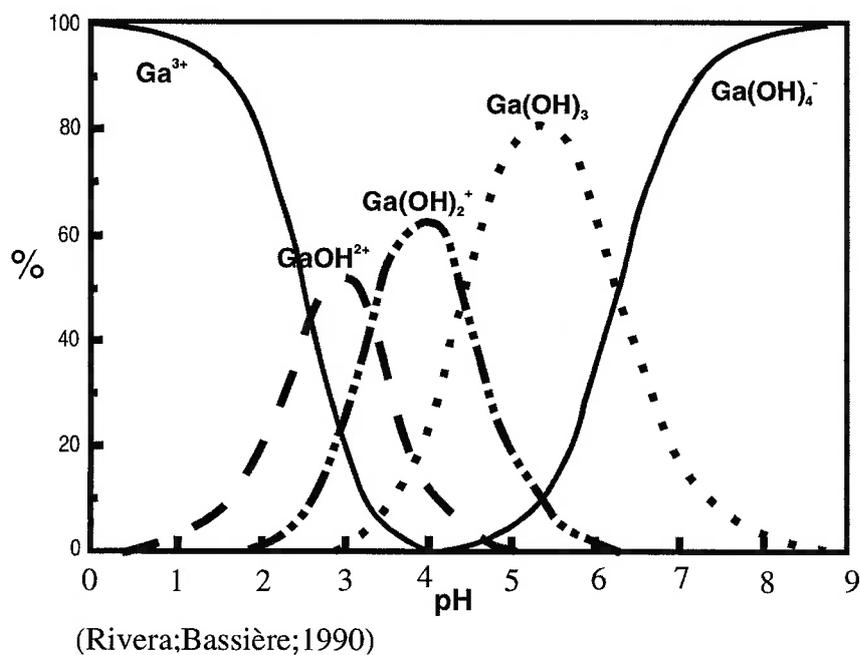


Figura 1 – Diagrama de repartição das espécies de gálio em função do pH

Estes autores indicam terem construído este gráfico com base em dados termodinâmicos fornecidos por Pourbaix (Vanleughenaghe et al. 1958), (Sheka et al., 1966) e (Baes; Mesmer, 1976).

A comparação entre este gráfico e os trabalhos de Nazarenko, V .A. et al. (1968) permite estabelecer uma tabela para as espécies de gálio presentes nas soluções aquosas. Na mesma tabela é apresentada a afirmação de Swift et al. (1967) de que o gálio em solução aquosa é hexahidratado e não tetrahidratado como foi aceito durante muito tempo.

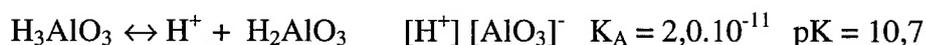
TABELA II  
 ESPÉCIES DE GÁLIO PRESENTES EM SOLUÇÃO EM FUNÇÃO DO pH

Espécie	$\text{Ga}^{3+}$	$\text{Ga}(\text{OH})_2^+$	$\text{Ga}(\text{OH})_3$	$\text{Ga}(\text{OH})_4^-$
(Nazarenko, V. A. et al. 1968)	Até pH=1 → 100% pH ±4 → 0%	pH=1 → início pH=3 → 50% do total pH=5 → 0%	pH=2 → início pH=4 → 50% do total pH=6 → 0%	pH=3 → início pH=6 → 100%  Não foi estudado
(Rivera; Bassière, 1990).	até pH=0,5 → 100% pH ±4 → 0%	pH=0,6 → início pH=3 → 52% a 54% do total pH=5 → 0%	pH=2 → início pH=4 → ±62% do total pH=6 → 0%	pH=4 → início A partir de pH = 8 → 100%
(Swift, et al. 1967)	$\text{Ga}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$			

O complexo  $[\text{Ga}(\text{OH})_4]^-$  é muito estável e as reações que dependem de sua dissociação para se completarem são termodinamicamente desfavorecidas.

Essa é uma das causas que dificultam a extração por solventes do gálio pelo Kelex 100, onde a substância extraída é o íon  $\text{Ga}^{3+}$ .

Os compostos de gálio e alumínio formados em meio alcalino são anfóteros e sofrem reações de dissociação como ácidos. São apresentadas a seguir as primeiras reações de dissociação para o hidróxido de gálio e o hidróxido de alumínio (Sheka et al., 1966):



Quando se adiciona hidróxido de sódio a uma solução aquosa de gálio ocorre a formação de um polímero (Glickson, J.D., 1975). Segundo o autor esta tendência à formação de polímeros é menor nas soluções de gálio do que nas soluções alcalinas de alumínio.

Estudos de ressonância nuclear magnética com o isótopo  $^{17}\text{O}$  mostram que em meio ácido existe o  $\text{Ga}(\text{OH})_6^{3+}$  como complexo hidratado (Swift et al., 1967). A troca das moléculas de água obedece a uma constante de  $k_1 = 1,8 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$ . Essa troca é muito mais rápida do que para o  $\text{Al}(\text{OH})_6^{3+}$  cuja constante é  $k_1 = 0,17 \text{ s}^{-1}$ . Isso reflete uma menor afinidade do  $\text{Ga}^{3+}$  pelos íons oxigênio como ligante.

**TABELA III**  
**CONSTANTES DE HIDRÓLISE DOS ÍONS  $\text{Al}^{3+}$  E  $\text{Ga}^{3+}$**

	$\text{pK}_1 (\text{I} = 0)^{(1)}$	$\text{pK}_1 (\text{I} > 0)^{(2)}$
$\text{Al}^{3+}$	$5,0 \pm 0,3$	4,3 A 5,0
$\text{Ga}^{3+}$	2,6	2,9 A 3,4

(1) Para força iônica zero

(2) Para força iônica maior que zero

(Sheka et al, 1966)

Esses parâmetros mostram que o gálio tem um caráter mais ácido do que o alumínio.

Ivanov-Emin, Nisel'son e Gvozdevz citados por Sheka determinaram a solubilidade do óxido de gálio em soluções de hidróxido de sódio e de potássio. Para as soluções de hidróxido de sódio encontraram dois pontos de inflexão, indicando a formação de dois compostos diferentes em função da concentração de álcali. Nas soluções de hidróxido de potássio encontraram apenas um ponto de inflexão, chegando à conclusão de que neste caso existe apenas um composto: o  $K[Ga(OH)_4]$ . Estes dados coincidem com os encontrados por Zambo (1986) nas soluções alcalinas de alumínio.

#### **2.1.2.1 Interação do gálio metálico com outros metais**

O gálio molha a maioria das superfícies, principalmente quando em presença de oxigênio que promove a formação de um filme de óxido de gálio. O gálio se difunde muito rapidamente pela estrutura cristalina de certos metais, particularmente o alumínio. Uma folha de alumínio que tenha sido riscada com um pedaço de gálio metálico torna-se quebradiça em consequência da difusão do gálio metálico nos espaços entre os grãos do metal. Devido a esta propriedade, o gálio sofre restrições para seu embarque aéreo (Sabot; Lauvray, 1991).

A temperaturas elevadas o gálio é corrosivo à maioria dos metais. Entre  $500^{\circ}C$  e  $1000^{\circ}C$ , apenas o tungstênio permanece inalterado; nióbio, tântalo e molibdênio não apresentam esta resistência, nestas temperaturas (Sabot; Lauvray 1991).

#### **2.1.2.2 Os compostos de gálio metálico com os elementos do Grupo V da Tabela Periódica (Formação de Semicondutores)**

Os compostos de gálio com nitrogênio, fósforo, arsênio e antimônio são isoeletrônicos com os elementos do grupo IV e têm despertado muito interesse desde que Welker demonstrou em 1952 que estes compostos apresentam propriedades semicondutoras como o germânio e o silício (Welker, 1952).

Fosfeto de gálio, arseneto de gálio e antimoneto de gálio podem ser sintetizados por reação direta entre os metais. Os três compostos binários apresentam a estrutura cristalina da blenda e apenas o nitrogênio não reage diretamente com o gálio para formar o nitreto. A reação direta entre gálio, arsênio e antimônio é normalmente feita em tubos de sílica selados ou em cadinhos de grafite em atmosfera redutora de  $H_2$ . A síntese em cadinhos de grafite introduz menos impurezas no sistema (Greenwood, 1963).

## **2.2 O gálio como subproduto da indústria do alumínio**

Quase todo o gálio primário produzido atualmente é obtido como subproduto da indústria do alumínio. Embora presente em concentrações baixas nas bauxitas de todo o mundo, os volumes de alumínio produzidos garantem a demanda mundial deste metal. O Processo Bayer, embora criado há mais de cem anos, mantém-se praticamente inalterado e é responsável pela grande maioria das unidades produtoras de alumina no mundo.

### 2.2.1 O processo Bayer de produção de alumina

Esquemáticamente o processo é o seguinte:

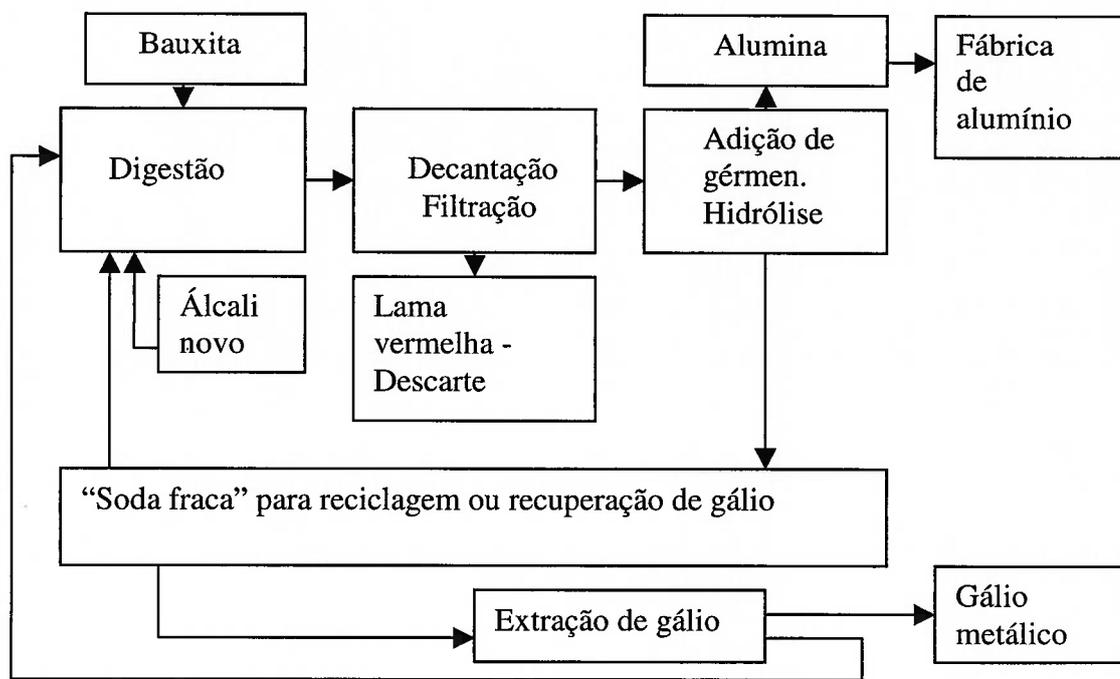


Figura 2 – Representação esquemática do processo Bayer adaptado à produção de gálio

Na página seguinte será apresentado, simplificadamente, o processo atualmente em uso na usina da Companhia Brasileira de Alumínio – CBA.

Processo Bayer em uso na Usina da Companhia Brasileira de Alumínio

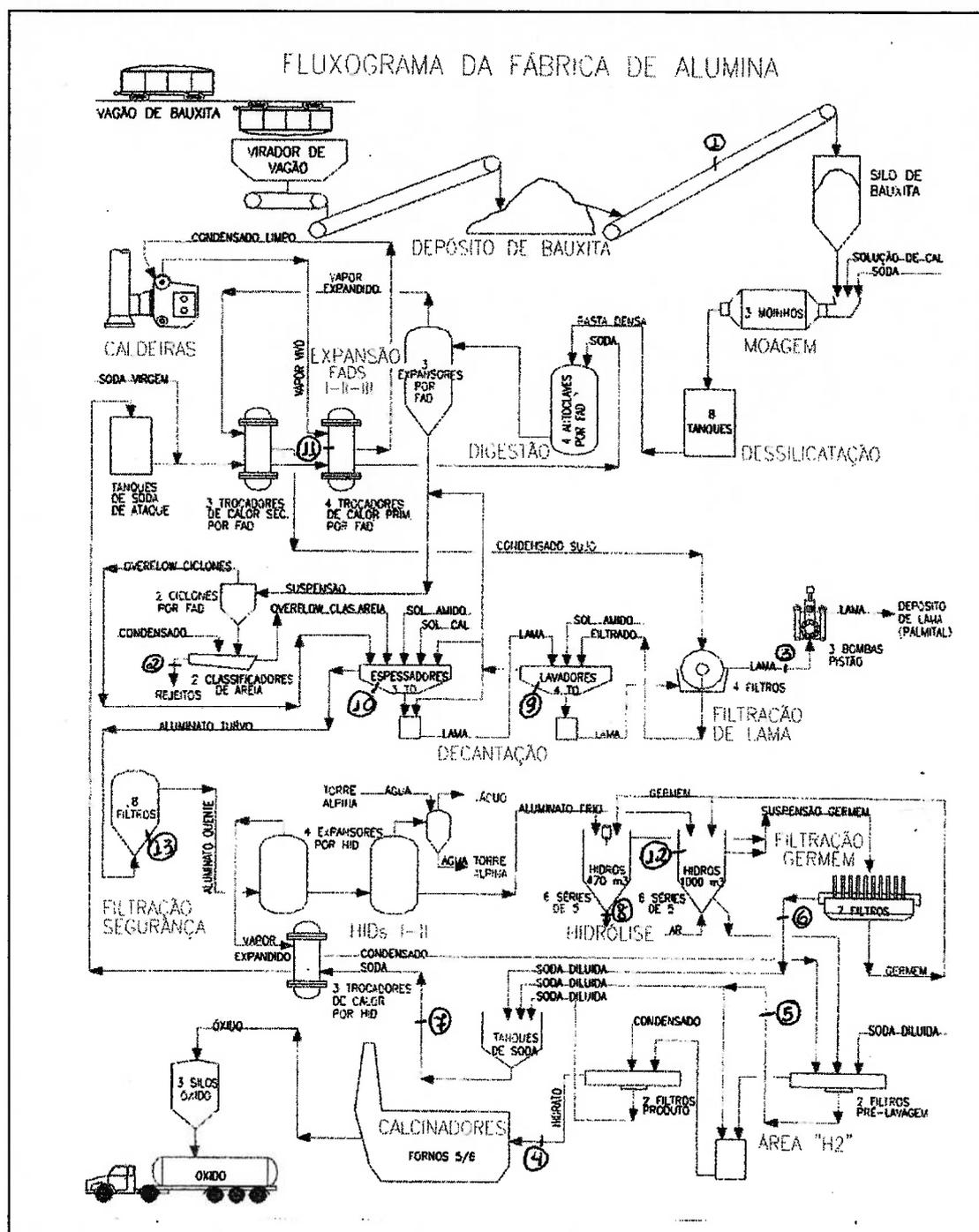


Figura 3 – Fluxograma da fábrica de Alumina da CBA

A produção de gálio a partir do licor de Bayer tal como é encontrado no processo de produção de alumina, foi objeto de análise detalhada por Hudson (1965). Chefe dos laboratórios de pesquisa da Alcoa Alumina and Chemicals Div., Hudson concentrou seus estudos em bauxitas de três procedências: Suriname; República Dominicana e Caribe.

Utilizando-se de dados experimentais, o autor calculou, matematicamente, as concentrações máximas prováveis de gálio no licor de Bayer em função dos teores do metal na bauxita, da quantidade perdida na lama vermelha e do número de ciclos sofridos pelo licor. A integração da equação deste balanço de massas forneceu os resultados apresentados na figura abaixo:

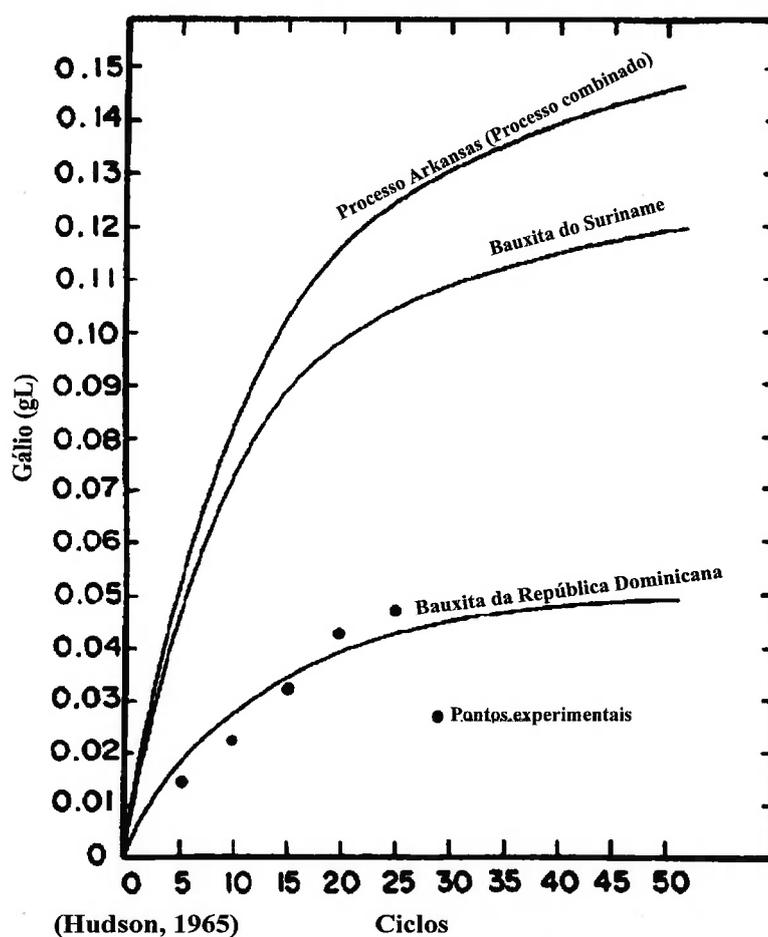


Figura 4 – Relação entre o número de ciclos: digestão de bauxita – precipitação de alumina e o teor máximo de gálio no licor de Bayer

Como se verifica, Hudson demonstra que mesmo com um grande número de ciclos a saturação do licor ocorre com teores de gálio bem abaixo de 200 mg/L. Seu valor máximo é de 150 mg/L gerando implicações muito importantes em todos os processos de obtenção de gálio, inclusive nos métodos mais modernos e eficientes. Já o texto originário da indústria húngara (Gallium elöallitás, 1980) afirma que o teor máximo é de 200 mg/L. Segundo este trabalho, a recuperação de 25% do gálio presente na bauxita seria economicamente viável e recuperações maiores implicariam em excessivo dispêndio de energia.

Para fins de cálculo do balanço de massas do ciclo Bayer praticado pela Companhia Brasileira de Alumínio é importante a conclusão de Hudson de que os teores de gálio na alumina precipitada variam linearmente com os teores de gálio no licor, como mostra o gráfico na figura 5.

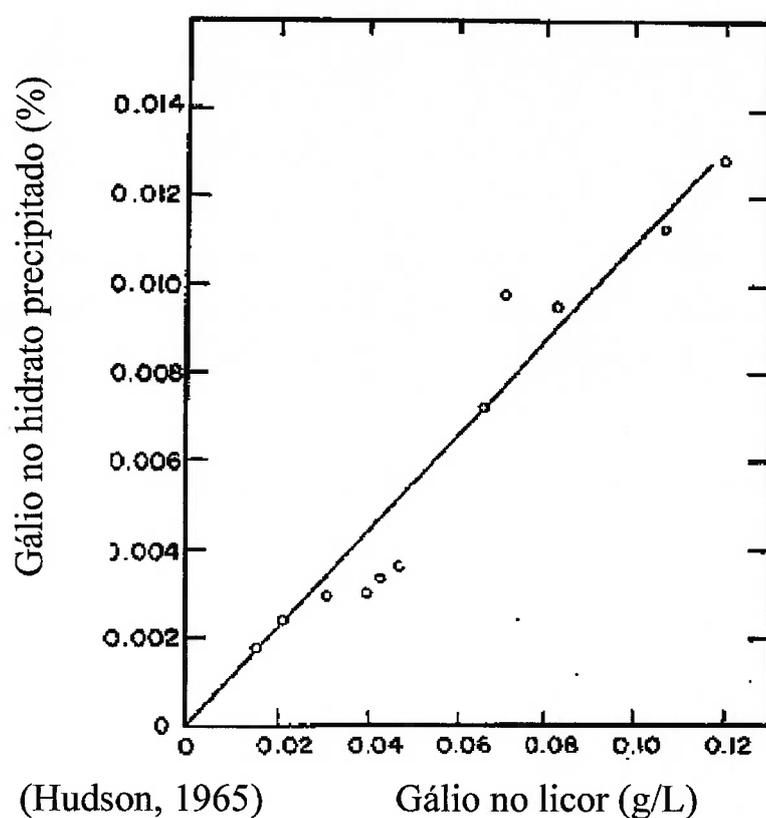


Figura 5 – Relação entre gálio no licor de Bayer e gálio no hidrato precipitado

Na tentativa de obter gálio diretamente do licor, Hudson apresenta duas observações de grande interesse:

- Nestas concentrações – 0,15g/L a 0,2g/L – a eletrólise sobre cátodo sólido é impraticável, pois a dissolução do gálio é mais rápida do que sua deposição.
- O método de La Breteque, que deposita o gálio sobre um cátodo de mercúrio sob agitação intensa, só é aplicável aos processos utilizados na Europa. Os licores utilizados nos EUA e todos os originários de bauxitas americanas, com elevado teor em compostos orgânicos, tornam este método inviável,

pois é necessário reduzir a maior parte desses compostos antes que se consiga reduzir qualquer quantidade de gálio.

### **2.2.2 Métodos modernos de obtenção de gálio como subproduto da indústria do alumínio**

Uma análise bastante completa dos métodos industriais disponíveis para a obtenção do gálio como subproduto da indústria do alumínio foi apresentada por Lahiri, S. et al. (1996). Sua intenção era selecionar o método mais adequado a ser implantado na Índia, em suas usinas de alumina. Os autores compararam os métodos de amalgamação, cementação, extração por solventes e extração por resinas de troca iônica.

Segundo este estudo, o método de amalgamação utilizando amálgama de sódio mostrou-se tecnicamente viável, porém foi descartado principalmente por considerações ambientais. Aparentemente o custo de produção também se mostrou muito elevado.

O método de cementação, que utiliza uma liga gálio/alumínio (“galama”), muito empregada pelos produtores russos, exige, segundo Lahiri, S. et al., concentrações elevadas de gálio no licor (300 mg/L), concentrações estas não encontradas usualmente. Além desta limitação, os autores consideraram o processo inadequado quando o licor apresenta altos teores de vanádio e matéria orgânica. Uma usina piloto foi construída pela Hindustan Aluminium Company, com capacidade de produção de 30 kg/ano, usando a tecnologia russa, fornecida pelo Instituto VAMI de São Petersburgo, mas o processo mostrou-se antieconômico devido às baixas concentrações de gálio nos licores provenientes das usinas indianas.

Os autores avaliaram ainda o uso da extração por solventes, utilizando os reagentes usuais, Kelex 100 e Lix 26. Este método foi desenvolvido originalmente pelos pesquisadores da Rhône Poulenc, na França, e utilizado na grande unidade de Pinjarra na Austrália. Observaram que há uma importante degradação do agente extratante inviabilizando economicamente o processo. Concluíram, portanto, que o método mais adequado às necessidades das usinas indianas seria a aplicação das

resinas de troca iônica quelantes e assim dedicaram seus esforços ao desenvolvimento deste processo, inclusive com uma extensa pesquisa sobre a melhor resina a ser empregada.

Corroborando este estudo, existem informações não oficiais de que a GEOS, empresa americana que adquiriu as instalações produtoras de gálio da Rhône Poulenc na França, Alemanha e Austrália, estaria se voltando ao uso de resinas ao invés de manter o processo de extração por solventes.

Dada a importância adquirida pelo processo que utiliza resinas de troca iônica, é feita no item 2.3 uma análise detalhada deste processo tendo como objetivo a recuperação de gálio do licor de Bayer.

Na ex-União Soviética várias equipes estudaram o comportamento do gálio em meio alcalino para sua eletrodeposição principalmente usando técnicas de cementação. Atualmente tanto a Rússia como o Cazaquistão são grandes produtores do metal e tudo indica que este processo continua sendo empregado.

Farkas, G.; Várhgyi, G. da Universidade de Veszprém, Hungria, apresentam alguns aspectos da aplicação industrial do processo de cementação (Farkas; Várhgyi; 1991). Segundo estes autores, a Ajka que já produzia gálio por eletrólise sobre cátodo de mercúrio, como descrito acima, adquiriu na União Soviética um processo industrial de produção de gálio por cementação que evita o uso do mercúrio. A cementação é feita por uma liga alumínio/gálio denominada “galama” pelos russos. Assim puderam estes autores comparar as duas tecnologias.

Já de início consideram o uso de alumínio ao invés de eletricidade como agente redutor um aspecto negativo, pois, evidentemente, o alumínio é muito mais caro que a energia elétrica. Tiveram também dificuldade em entender o mecanismo de reação do “galama” em meio alcalino. Finalmente propõem um processo misto “galama”/eletrólise, visando compensar as deficiências de ambos.

Dorin, R. e Frazer, E.J. (1987) estudaram os fatores que afetam a eletrodeposição do gálio. Estudaram inicialmente em licores sintéticos e, em seguida, em licores reais. Algumas de suas conclusões são muito interessantes.

A adição de um determinado composto orgânico isolado (oxalato de sódio ou succinato de sódio, por exemplo) não chegou a comprometer a eficiência do

processo. Porém a adição de vários destes compostos associados reduziu a eficiência elétrica sensivelmente.<sup>1</sup>

Concentrações de vanádio (V) acima de 30ppm conduzem a eficiência elétrica a zero. A presença de Fe(III) tem resultados semelhantes.

### **2.2.3 Métodos industriais de obtenção e purificação de gálio metálico.**

La Breteque, P. foi responsável por alguns estudos muito importantes sobre a química de gálio e sua aplicação nos processos industriais de recuperação do metal. A eletrodeposição sobre cátodo de mercúrio, diretamente da “soda fraca” foi, talvez, um dos primeiros trabalhos publicados que deram origem aos primeiros processos industriais de produção de gálio metálico (1956). Em outro trabalho de 1961, descreve minuciosamente as alternativas conhecidas até então; faz um apanhado geral dos métodos de eletrólise de gálio a partir de soluções concentradas do metal e sua proposta sobre as condições ótimas para esta eletrólise com eletrodos sólidos.

A indústria húngara de alumínio, com base nos trabalhos de La Breteque, implantou uma das primeiras unidades para produção industrial de gálio (Gallium-előállítás, 1980).

Em seu trabalho publicado em 1961 La Breteque mostra que a deposição de gálio sobre cátodo de platina tem o inconveniente de impurificar o mesmo, pois forma-se uma liga gálio/platina. Eletrodos de prata também apresentam este problema. Cátodos de ferro são solúveis tanto em meio ácido como em meio alcalino.

A utilização do cátodo de gálio líquido é uma forma de evitar a contaminação do produto. Quando se deseja obter um metal muito puro, recomenda-se o uso de fio de zircônio, tântalo ou tungstênio para fazer o contato, pois estes metais são muito pouco atacados pelo gálio líquido (La Breteque, 1961).

---

<sup>1</sup> A eficiência elétrica usualmente simbolizada por QE relaciona a quantidade de carga elétrica empregada com a massa de metal depositado. Teoricamente um Coulomb deve depositar um equivalente-grama de qualquer metal (eficiência elétrica igual a 100%).

Bock; Hackstein (1953) estudaram a deposição de muitos metais, inclusive o gálio, sobre cátodo de mercúrio a partir de soluções sulfúricas.

Aparentemente o meio ácido acarreta uma eficiência elétrica muito baixa (Stearns, 1964). Ainda assim encontram-se muitos trabalhos sobre as condições ótimas para se efetuar a eletrólise em meio ácido. A indústria húngara utiliza a eletrólise em meio ácido apenas na fase de purificação final do produto. De interesse para a fase de purificação, destaca-se o fato de que a partir de soluções entre 0,05 e 0,12N em ácido sulfúrico, o gálio deposita-se em cátodo de mercúrio junto com muitos outros elementos, mas o alumínio não se deposita sobre cátodo de mercúrio, podendo-se assim separar os dois elementos (Rafaeloff; Yellin, 1969).

O meio alcalino é o preferido por todos os processos industriais de eletrodeposição de gálio.

O trabalho de La Breteque, muito conhecido e citado *Sur un nouveau procédé d'extraction du gallium*, de 1956, descreve o uso de eletrodos de mercúrio para deposição de gálio diretamente do licor de Bayer (0,002 a 0,01% de gálio e relação Al/Ga 200:1) com os seguintes parâmetros de processo:

- Um recipiente cilíndrico, em que o fundo é coberto por um leito de mercúrio de poucos milímetros de espessura, constituindo o cátodo e um ânodo de níquel pendente na solução;
- O potencial do cátodo deve ser, em valor absoluto, aproximadamente 1,9V em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio, que se obtém pela aplicação de uma densidade de corrente do cátodo de 0,5 A/dm<sup>2</sup> e uma tensão nos bornes de aproximadamente 4V;
- O cátodo de mercúrio deve ser agitado energeticamente, sem, no entanto, provocar uma emulsão;

- Separar por meio de diafragma o líquido oxidado que envolve os ânodos do resto do eletrólito;
- Manter a temperatura tão próxima quanto possível de 50°C;
- O gálio se deposita sobre o mercúrio com um rendimento elétrico de aproximadamente 5%. O rendimento parece ser independente da concentração de gálio no eletrólito e sensivelmente proporcional ao tempo de eletrólise;
- Independentemente do depósito de gálio sobre o mercúrio obtém-se um depósito de silício e a redução do  $V^{5+}$  e sua precipitação na forma de um vanadato de alumínio (La Breteque, 1956).

Na página seguinte é apresentada uma tabela contendo o resumo das principais recomendações de la Breteque para a eletrólise de gálio em meio alcalino empregando eletrodos sólidos como também seus comentários a respeito de técnicas empregadas por outros autores.

**TABELA IV**  
**CONDIÇÕES MÉDIAS PARA ELETRODEPOSIÇÃO DO GÁLIO EM MEIO ALCALINO**

<b>VARIÁVEL</b>	<b>UNIDADE</b>	<b>FAIXA DE TRABALHO</b>	<b>CONDIÇÕES USADAS POR LA BRETEQUE</b>	<b>OBSERVAÇÕES DE LA BRETEQUE</b>
Concentração	g/l	0,01 a 800	concentrada	
Fator Na/Ga	relação molar	1 a 10	1	Fatores mais altos diminuem o rendimento elétrico. A necessidade de outros autores de usar fatores até 6 dever-se-ia a impurezas.
Material do cátodo	-	Pt, Fe, Cu, Zr, W, Ta, grafite, Ni, aço inoxidável	Aço inoxidável – Cr Ni Mo 18 - 10-3	Quando usar gálio líquido como cátodo usar contatos em W, Ta ou Zr.
Material do ânodo	--	Ni	Ni puro e polido	O Ni apresenta baixa sobretensão de oxigênio e baixa corrosão em meio fortemente alcalino
Densidade de corrente no cátodo	A/dm <sup>2</sup>	5 a 150	15	Para soluções puras a faixa é ampla
Densidade de corrente no ânodo	A/dm <sup>2</sup>	5	5	Placas grandes para reduzir o consumo de eletricidade
Volume de eletrólito	l/dm <sup>2</sup>	1,5 a 3	2,25	Afeta a temperatura da eletrólise
Temperatura	°C	60 - 80	70°C	Baixas temp. a condutividade cai. Há um compromisso entre temp., fator Na/Ga e tensão..
Tensão nos bornes	V	5 a 7	-	
Agitação		variável	-	O borbulhar de oxigênio no ânodo é suficiente como agitação
Material do recipiente		Vidro, teflon polietileno, PVC ou polipropileno.	-	O vidro impurifica o gálio com sílica
Forma do recipiente		Fechado com condensador de refluxo	Distância entre eletrodos 18mm	com torneira para retirar o gálio líquido sem parar a eletrólise

adaptado de La Breteque (1961)

Algumas considerações de La Breteque são de grande importância:

Existe um compromisso entre as concentrações de sódio e gálio (fator Na/Ga), tensão nos bornes e temperatura da solução. A condutividade elétrica do eletrólito cai com o abaixamento da temperatura e, por conseguinte, é conveniente trabalhar a temperaturas mais elevadas. Com o fator  $\text{Na/Ga} \cong 1$ , a condutividade da solução é menor e assim, para trabalhar com este fator será necessário elevar a temperatura ou aumentar a tensão nos bornes.

A presença de impurezas metálicas pode interferir na deposição de gálio e mesmo impedi-la. La Breteque afirma que a necessidade de outros autores de empregar relações Na/Ga mais altas se deve a impurezas contidas em suas soluções. Estas impurezas precipitam em condições de alcalinidade baixa, já que o íon  $\text{Ga}^{3+}$  é estável em soluções alcalinas, mesmo em relação estequiométrica  $\text{Na/Ga}=1$ . Segundo ele, o processo Brown empregado pela Alcoa é prejudicado pela presença de matéria orgânica e carbonatos no licor e estas impurezas impedem a deposição de gálio. Portanto, estas soluções precisam ser aquecidas entre  $350^{\circ}\text{C}$  e  $600^{\circ}\text{C}$  para eliminar a matéria orgânica e os carbonatos para dar condições de se efetuar a eletrólise.

Entre as impurezas prejudiciais ao processo e que podem até mesmo impedir a eletrodeposição do gálio, La Breteque cita: o vanádio, o crômio, o molibdênio e também o ferro freqüentemente presente na forma de complexos. Teores de 0,05g destes metais para 100g de gálio perturbam grandemente o processo. O gálio deposita-se totalmente ou parcialmente na forma de uma “poeira” que permanece em suspensão no eletrólito e é redissolvido. Os cátodos se recobrem de um depósito cinza ou negro, esponjoso ou pastoso, ao invés do depósito usualmente brilhante.

Neste trabalho La Breteque afirma ser usual obter-se na primeira operação de eletrodeposição gálio com apenas 95% de pureza, contendo muito provavelmente, 1% de Na. Este pode ser facilmente eliminado por uma lavagem posterior do metal com ácido clorídrico.

O processo adotado pela indústria de alumínio de Ajka na Hungria é o processo de La Breteque.

A Hungria foi um dos primeiros países a produzir industrialmente gálio, em 1959, e apresenta não só importância histórica, mas por adotar uma postura ímpar explorando inteligentemente as características químicas do gálio que o diferenciam tão marcadamente dos demais elementos químicos.

O processamento era realizado em quatro etapas: tratamento preliminar, redução, purificação e refino. No tratamento preliminar provocava-se um abaixamento da temperatura para precipitar o excesso de soda cáustica e o vanádio. Essa separação era necessária para melhorar o rendimento da redução eletrolítica. Após a precipitação e decantação, a solução era aquecida e encaminhada às células de deposição eletrolítica, dividida em três conjuntos.

**TABELA V**  
**PROCESSO ELETROLÍTICO PARA REDUÇÃO DO GÁLIO**

<b>Parâmetro</b>	<b>Unidade</b>	<b>Valor</b>
Intensidade de corrente	A	400-450
Densidade de corrente no cátodo	A/dm <sup>2</sup>	0,40 - 0,50
Densidade de corrente no ânodo	A/dm <sup>2</sup>	4 - 5
Tensão	V	4 - 5
Temperatura do eletrólito	°C	40 - 50
Aproveitamento da corrente	%	1,5 - 2,0
Teor de sódio no amálgama	%	0,2 - 0,5
Número de rotações do cátodo	r/min	20 - 25
Vazão do eletrólito	l/min	2 - 3
Volume da célula	l	180 - 190
Produção de gálio	g/dia	160 - 180
Cátodo	-	amálgama de sódio/aço
Ânodo	-	Placa de níquel

(Gallium-elöállitás, 1980)

Os procedimentos mostrados na **TABELA V** são as condições para a primeira redução eletrolítica adotada pela Ajka. O gálio recuperado era redissolvido

com hidróxido de sódio, obtendo-se uma solução contendo 200g/l de gálio com 99% de pureza.

Na segunda eletrólise empregava-se cátodo de gálio líquido. A principal impureza nesta solução é o ferro mas mantendo ainda impurezas de mercúrio. A terceira eletrólise era feita em meio ácido (HCl 6N) com ânodo de grafite.

O refino, para obtenção de gálio de alta pureza, era realizado por fusão por zona em atmosfera de argônio superpuro.

Este processo, com pequenas variações, foi também utilizado durante muitos anos pela Alusuisse e pela VAW/Ingal da Alemanha.

Graças às suas propriedades físicas incomuns, o gálio permitiu o desenvolvimento de métodos de purificação relativamente simples que permitem a obtenção de um metal com altíssimo nível de pureza.

O processo talvez mais antigo é o da cristalização fracionada. Com um ponto de fusão de 29,7 °C e um hábito cristalográfico ortorrômbico, o metal pode ser purificado por sucessivas operações de fusão/cristalização.

Richards; Craig (1923) para assegurar-se da pureza do metal, realizaram um intenso trabalho de purificação, tanto por cristalização fracionada como por destilação do cloreto de gálio. Partiram de 60 quilogramas de um resíduo de destilação de zinco da Bartlesville Zinc Company, de Bartlesville, Oklahoma. Este resíduo consistia principalmente de chumbo e continha 0,1% aproximadamente de gálio. Após sucessivas operações de precipitação, filtração, dissolução, reprecipitação e eletrólise o material foi submetido a uma seqüência de operações de cristalização fracionada e destilação a vácuo, durante 24 horas em um tubo de quartzo evacuado e mantido a 800°C - 850°C . O produto assim obtido, ponto de fusão 29,75°C, foi submetido à análise espectroscópica e não indicou a menor evidência da presença de zinco, chumbo, índio e arsênio.

Baseados nestes trabalhos, Hoffman, J.I. e sua equipe do Bureau of Mines dos Estados Unidos (Hoffman, 1934; Hoffman; Scribner, 1935) obtiveram gálio metálico

de alta pureza. Diferentemente, no entanto, dos trabalhos anteriormente citados, constataram que alguns metais como platina, ferro, manganês e outros acompanham o gálio nos cristais durante a cristalização fracionada e portanto repetiram o processo, agora com adição de teores conhecidos de muitos metais visando verificar quais se concentravam nos cristais de gálio e quais se concentravam no gálio líquido.

**TABELA VI**  
**PURIFICAÇÃO DO GÁLIO POR CRISTALIZAÇÃO FRACIONADA**

Metais que tendem a se acumular nos cristais	Metais que tendem a se acumular no líquido	Metais que tendem a se dividir entre as duas fases
Au	Ag	Cu
Bi	Hg	Tl
Co	In	Zn
Cr	Pb	
Fe	Sn	
Mn		
Mo		
Nb		
Ni		
Os		
Pd		
Pt		
Rh		
Ru		
Sb		
V		

(Hoffman; Scribner, 1935)

Após 25 operações sucessivas de fusão/cristalização estes autores concluíram, através da análise espectroscópica, ter eliminado todo o zinco dos cristais, que, no entanto, ainda indicavam a presença de chumbo e índio. Ferro e platina, se presentes em proporção menor que 0,001%, podem ser eliminados descartando a primeira fração cristalizada. Chumbo e índio não são eliminados por cristalização fracionada, se presentes no metal original em concentrações acima de 0,01%, assim como o estanho, se presente em frações maiores que 0,02%.

Hudson (1965) sugere uma segunda eletrólise como método de purificação do metal. Técnica usada na Hungria, nos anos 80, para o gálio metálico obtido diretamente do licor, utilizando mercúrio ou amálgama como cátodo (Gallium-elöállitás.1980). Sabot;Lauvray (1991), afirmam que com esta segunda eletrólise é possível eliminar todo o silício, cálcio e magnésio.

La Breteque divide os processos de purificação em duas etapas: antes e após a utilização do gálio na indústria de semicondutores. Antes, uma pureza de 99,9% ou 99,99% era suficiente. Após a aplicação do gálio na indústria de semicondutores, tornou-se necessário obter purezas de 99,9999% ou mais.

Segundo ele, logo após a descoberta do gálio por Boisbaudran, os pesquisadores perceberam que o gálio metálico era só lentamente atacado pelos ácidos minerais. Assim o tratamento com ácido clorídrico ou nítrico permitia remover um grande número de impurezas metálicas sem perda de quantidades importantes do metal produto. Esse processo é usado até hoje como técnica complementar, usualmente com os ácidos em diluição 1:1.

Também é comum o uso da filtração em placas porosas para separar o metal de seu óxido. Neste óxido superficial concentram-se muitas das impurezas. Este fenômeno pode ser empregado para uma purificação maior, oxidando o gálio com oxigênio puro a 500 °C em cadinhos de quartzo ou alumina.

Richards; Boyer (1923) empregaram o método da destilação a vácuo para eliminação do zinco. Devido à pressão parcial extremamente baixa do gálio, este é um dos métodos industriais mais empregados atualmente para a sua purificação.

A extração do cloreto de gálio pelo éter etílico ou éteres de maior cadeia carbônica é um método de extração extremamente seletivo para gálio em meio clorídrico (6N) (Swift, 1924). Apenas Mo, As, Au,  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Tl}^{3+}$  são extraídos. Reduzindo-se  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Tl}^{3+}$  previamente com cloreto de titânio, as interferências são muito reduzidas. Este método é atualmente empregado apenas para fins analíticos.

As exigências atuais para a pureza do metal utilizado na indústria de semicondutores podem ser avaliadas a partir da tabela apresentada a seguir, fornecida por um fabricante de lâminas da Bulgária:

**TABELA VII**  
**ESPECIFICAÇÃO DE GÁLIO PARA APLICAÇÃO EM**  
**SEMICONDUCTORES (99,9999% DE PUREZA) – TEORES MÁXIMOS**  
**(ppb)**

Elemento	Teor	Elemento	Teor	Elemento	Teor	Elemento	Teor
Mg	10	Cr	5	Zn	10	Hg	5
Al	15	Mn	5	Ge	10	Pb	10
S	10	Ni	10	Cd	5	Bi	10
Ca	10	Cu	5	In	25	Na	12
Ag	20	As	15	Te	5	Se	10
Si	10	Fe	10	Sn	10	K	19

Contaminantes – máximo total 1ppm TMI (Total Metal Impurity). Piores contaminantes : Grupo IIB – Zn,Hg,Cd; Grupo VIA S,Se,Te e Grupo IVA Si,Ge,Sn e Pb.

ppb - partes por bilhão

## 2.3 Resinas de troca iônica para produção de gálio

### 2.3.1 Conceituação

Treybal (1955) define as operações de troca iônica como reações químicas metatéticas entre um eletrólito em solução e um eletrólito insolúvel com o qual a solução é posta em contato. Segundo ele, o mecanismo destas reações e as técnicas de sua execução são tão similares àquelas dos processos de adsorção que, para fins práticos e de engenharia, as operações de troca iônica podem ser consideradas como um caso especial de adsorção. Estas reações podem ser representadas por:

$Me_1R + Me_2^{x+} \Leftrightarrow Me_2R + Me_1^{x+}$ , em que R representa uma estrutura sólida capaz de trocar íons  $Me_1$  por íons  $Me_2$  presentes na solução em contato com ela. Estas reações são reversíveis e o sentido depende das concentrações dos íons envolvidos.

Segundo o autor a cinética destas trocas é função dos seguintes parâmetros:

- Difusão do íon da massa do líquido até a superfície externa da partícula;
- Difusão interna do íon da superfície da partícula até o radical reativo;
- Troca de um íon pelo outro;
- Difusão do íon liberado até a superfície da partícula;
- Difusão do íon liberado da superfície da partícula até a massa do líquido eluente.

Em certos casos, a troca dos íons é a reação que governa a velocidade total do processo, mas em outros casos, a troca é rápida e o fator que governa a velocidade resultante é a difusão.

Weber (1985) considera quatro tipos de troca:

- Troca por adsorção ou troca iônica – esta se dá através de um fenômeno eletrostático de ligação na superfície do sólido de um íon de carga oposta com conseqüente deslocamento de outro íon de menor afinidade eletrostática que passa à solução;
- Adsorção física – dá-se através de forças de Van der Waals;
- Adsorção química – envolve uma reação química entre o íon adsorvido e o radical presente no sólido com conseqüente formação de um novo composto. Usualmente estas ligações são mais estáveis do que as que foram referidas anteriormente;
- Adsorção específica – são fenômenos de adsorção que não modificam a natureza química do sólido e normalmente apresentam ligações mais fortes do que a adsorção física, mas menos intensas do que as ligações químicas.

### **2.3.2 Síntese e caracterização das resinas de amidoxima**

Na literatura pesquisada recebem grande destaque as resinas de amidoxima como únicas adequadas à extração de gálio de soluções alcalinas ( Riveros, 1990;

Schilde, 1995). Existem trabalhos sobre a separação de gálio dos demais metais do grupo 3A, como, por exemplo, o trabalho de Kraus com a resina aniônica Dowex -1, mas todos utilizam soluções ácidas (Kraus, 1954). Também existem referências sobre a aplicação das resinas ES - 467 ou a resina HDP para extração e separação de gálio, quando este é recuperado como subproduto da indústria de zinco. Também neste caso a solução está em meio ácido (Jacquin, O. et al, 1987).

Balakin, C.M. et al. (1989), da extinta União Soviética, publicaram trabalho detalhado sobre a extração de gálio de soluções alcalinas com resinas de troca iônica do tipo polietilenopoliamina, epoxiamina e em particular as resinas denominadas EDE - 10P; NA - 31 e AV - 16G. Não foi possível verificar a aplicabilidade destas resinas por não se ter acesso a elas nem a suas correspondentes, pois não há produção destas resinas nos países ocidentais.

### 2.3.2.1 Reação de síntese de uma resina de poliamidoxima

As reações de formação da resina de amidoxima são as seguintes:

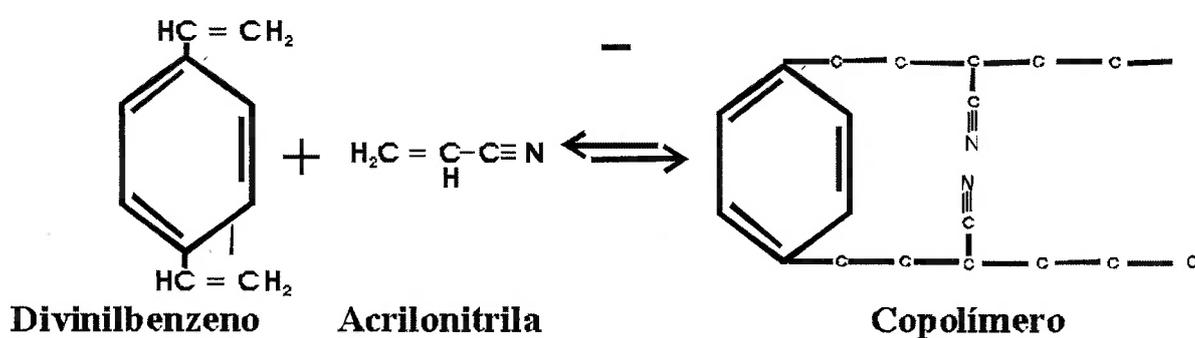
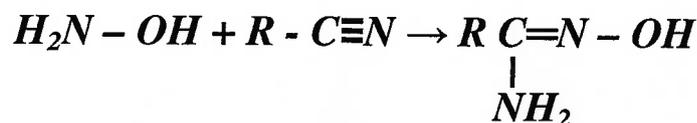


Figura 6 – Reação do divinilbenzeno (DVB) com acrilonitrila para formação do copolímero

Após a liberação da hidroxilamina de seu cloridrato, pela reação com um álcali, como mostrado na reação a seguir, esta é posta para reagir com o copolímero.



A hidroxilamina reage com os grupos nitrila do copolímero formando os radicais amidoxima:



***hidroxilamina copolímero amidoxima***

O copolímero após reagir com a hidroxilamina tem, segundo Colella et al. (1980 a), a seguinte estrutura:

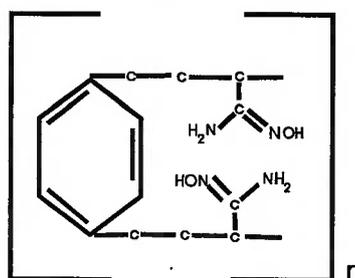


Figura 7– Estrutura proposta para as resinas de poli(acrilamidoxima)

Schouteden (1957) foi o primeiro a descrever a síntese de poli(acrilamidoximas), uma reação da poliacrilonitrila (p.a.n.) contendo grupos nitrila com hidroxilamina. Schouteden discute os rendimentos na liberação da hidroxilamina a partir do cloridrato, já que em suas experiências o rendimento é muito baixo (10% a 40%). No mesmo trabalho, estudou a velocidade da reação de modificação do polímero pela hidroxilamina em várias condições. Em uma destas experiências, mantendo a concentração de polímero constante e a relação polímero:hidroxilamina 1:1,2, obteve o seguinte resultado:

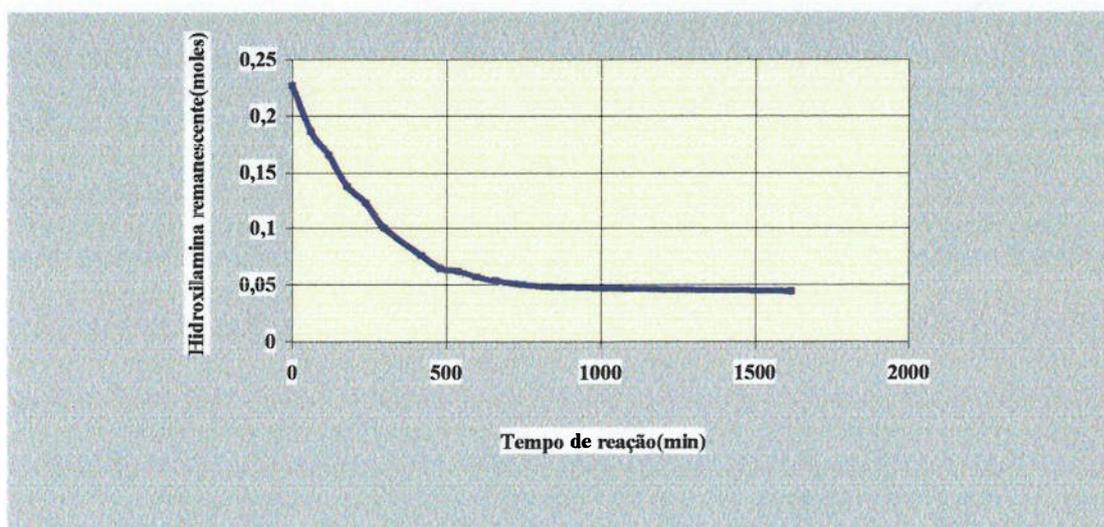


Figura 8– Reação de poliacrilonitrila (p.a.n.) com hidroxilamina. Relação p.a.n/hidroxilamina 1:1,2

Colella et al. (1980 a) com base nos trabalhos de Schouteden prepararam uma resina compacta, adequada para o trabalho em colunas. Introduziram na formação do polímero uma parcela de divinilbenzeno – DVB – de modo a criar uma estrutura sólida. O DVB é responsável pelas ligações cruzadas: *cross-linking*

Com esta resina de poli(amidoxima) fizeram extenso estudo de aplicação para quelação de metais em efluentes industriais (Colella et al. 1980 b).

As equipes do Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Engenharia da Universidade de Tóquio, em conjunto com as equipes do Instituto Takashi de Pesquisa em Química das Radiações do Instituto de Pesquisa de Energia Atômica do Japão, realizaram extenso trabalho de pesquisa buscando os melhores métodos de síntese e aplicação de resinas e membranas de poliamidoxima para recuperação de urânio de águas do mar. Esses trabalhos ajudam a entender a química das poliamidoximas, o comportamento das resinas e membranas que contêm estes radicais ativos e as condições de trabalho em que são obtidos os melhores resultados.

Também Egawa, H. et al. (1987) do Departamento de Química Aplicada da Faculdade de Engenharia da Universidade de Kumamoto, Japão, sintetizou e estudou a aplicação de resinas de poliamidoxima à extração de urânio da água do mar.

As amidoximas caracterizam-se por apresentar comportamento ácido e básico simultaneamente. Porém são mais intensamente hidrolisadas pelos ácidos minerais do que pelos álcalis.

Nas experiências de hidrólise ácida e alcalina do polímero são obtidos os valores apresentados na **TABELA VIII**. Na figura 10 está representada a hidrólise alcalina de uma resina de amidoxima. Embora a hidrólise ácida seja muito mais enérgica, a destruição da resina pela hidrólise alcalina também ocorre como se observa na figura seguinte:

**TABELA VIII**  
**REAÇÕES DE HIDRÓLISE ÁCIDA E ALCALINA DE**  
**POLI(ACRILAMIDOXIMA)**

Condições da reação	Composição da resina antes e após a reação %			
	N <sub>2</sub>	C	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>
Composto original (valor encontrado)	29	44	17,2	6,6
Hidrólise ácida (HCl 2N a ebulição)	0,9		43,44	
Hidrólise alcalina (NaOH 2N a ebulição)	13,04		31,99	

Schouteden (1957)

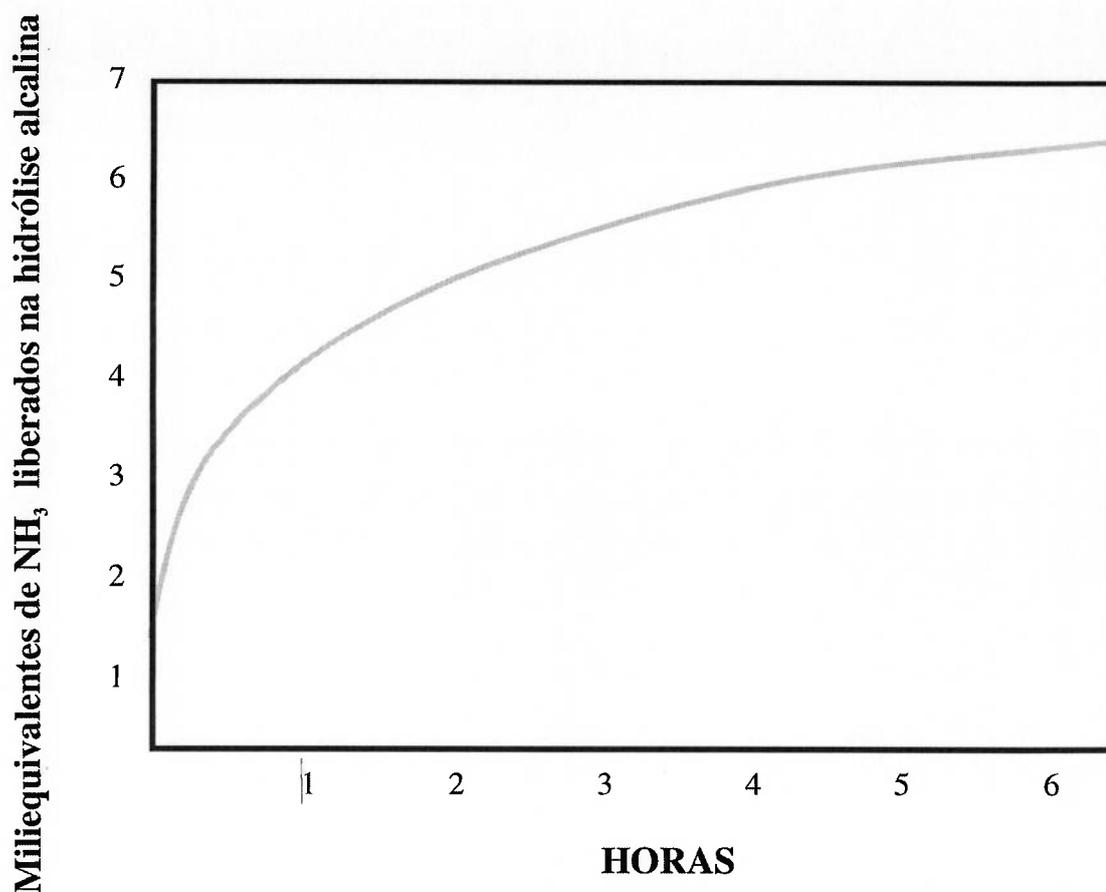


Figura 9 – Miliequivalentes de NH<sub>3</sub> liberados pela hidrólise alcalina de p.a.n

A composição elementar do polímero obtido por Schouteden é apresentada na tabela a seguir. Esta composição elementar é alterada ao se adicionar um agente para formação de ligações cruzadas, aumentando os teores de carbono e hidrogênio e diminuindo os teores de oxigênio e nitrogênio. Pode-se compará-la, por exemplo, com a composição elementar da resina ES - 346 fornecida por Astheimer (1983):

**TABELA IX**  
**COMPOSIÇÃO ELEMENTAR DA POLI (ACRILAMIDOXIMA)**  
**COMPARADA COM A RESINA ES-346**

	<b>C</b>	<b>H</b>	<b>O</b>	<b>N</b>
Calculada	41,86	6,98	18,60	32,56
Encontrada	44,0	6,6	17,2	29,0
ES - 346	52	7,4		20 - 21

(Avritscher, 1996)

Saito, K. et al. (1987) propõem uma fórmula muito simples para se avaliar o conteúdo de radicais amidoxima presentes na resina:

$$W = \frac{(W_2 - W_1) / 69,5}{W_2}$$

W é a quantidade de grupos amidoxima formados

W<sub>1</sub> é o peso da resina antes da reação

W<sub>2</sub> é o peso da resina após a reação, sendo 69,5 a fórmula molecular do cloridrato de hidroxilamina.

Esta fórmula, os próprios autores afirmam, é muito simplificada, pois qualquer outra função gerada por reações paralelas causaria uma estimativa otimista do teor de radicais ativos presentes.

### **2.3.2.2 Características das resinas de poliamidoxima**

Egawa, H. et al. (1987) aplicaram o método convencional para determinação da capacidade de carga da resina. Como as resinas de poliamidoxima são anfóteras, tiveram que fazer a determinação tanto da capacidade de troca aniônica como a catiônica.

Okamoto, J. et al. (1985) chamam a atenção para um fator importante quanto à capacidade de carga das resinas. Ao se aumentar a porcentagem de ligações cruzadas para conferir maior estabilidade à resina, esta perde capacidade de carga em termos muito significativos. Além da explicação óbvia de que o composto que gera as ligações cruzadas ocupa posições que de outra forma seriam ocupadas por radicais ativos e também à maior rigidez dos grãos que dificulta a penetração dos íons nas esferas de resina, os autores atribuem esta redução da capacidade de carga à perda de livre movimentação dos radicais amidoxima que ficariam impedidos de formar os quelatos intermoleculares.

Schwochau, K. et al. (1983) afirmam que são necessários quatro radicais amidoxima para formar um quelato com íon uranila (UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>).

Estudando a adsorção de cobre em fibras contendo radicais amidoxima, Okamoto, J. et al. (1985) concluíram que são necessários 3,3 radicais de amidoxima para fixar cada íon de cobre. Como a amidoxima é um radical bidentado, os autores supõem que são consumidos dois radicais para formar um complexo planar, sendo o terceiro perdido por questões decorrentes da forma geométrica da fibra.

Colella, M. B. et al.(1980 a) determinaram a capacidade de carga da resina para diferentes cátions metálicos, obtendo os seguintes resultados em pH = 5.

**TABELA X**  
**CAPACIDADE DE TROCA DA RESINA DE**  
**POLI(ACRILAMIDOXIMA) EM pH = 5**

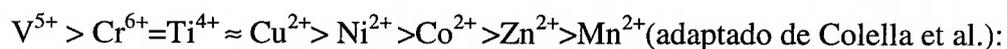
<b>Cátion metálico</b>	<b>Capacidade ( mmol M<sup>n+</sup>/g resina)</b>
Ti(IV)	1,00
V(V)	0,90
Cr(VI)	0,84
Mn(II)	0,13
Fe(II)*	0,24
Fe(III)*	0,75
Co(II)	0,34
Ni(II)	0,40
Cu(II)	1,45
Zn(II)	0,38
Ag(I)	1,56
Cd(II)	0,19
Hg(II)	1,07
Pb(II)	0,72

\*pH = 2.  
(Colella et al., 1980 a.)

Omichi, H. et al. (1985) afirmam que a adsorção de urânio em relação aos grupos amidoxima presentes é da ordem de  $10^{-4}$ . Assim, mesmo que sejam necessários 4 radicais amidoxima para a formação de cada quelato com o íon uranila, eles estimam que ~ 1/2500 do total de grupos amidoxima presentes são utilizados, isto é, de 0,5 a 1,5mmoles de urânio são retidos por grama de adsorvente.

### 2.3.2.3 Seletividade em Relação aos Cátions Metálicos. Fator de Concentração

Colella, M. B. et al. (1980 a ) estabeleceram a seguinte ordem de seletividade da resina de poliacrilamidoxima para os cátions metálicos:



Estabeleceram também uma relação importante sobre a competitividade entre os diferentes metais quando presentes aos pares em uma solução, procurando determinar, inclusive, se a presença de um cátion pode reduzir ou promover a adsorção de outro cátion metálico:

**TABELA XI**  
**COMPETITIVIDADE DE ADSORÇÃO ENTRE PARES DE CÁTIONS**  
**METÁLICOS (mmoles M<sup>N+</sup>/g DE RESINA)**

Par de cátions metálicos	Adsorção do cátion isolado	Adsorção quando em presença de outro cátion	% de diferença relativa
Cu <sup>2+</sup>	1,45	1,17	-19
Ni <sup>2+</sup>	0,40	0,17	-58
Cu <sup>2+</sup>	1,45	1,48	+2
Co <sup>2+</sup>	0,34	0,07	-79
Cu <sup>2+</sup>	1,45	1,12	-23
Zn <sup>2+</sup>	0,39	0,10	-74
Co <sup>2+</sup>	0,34	0,04	-88
Ni <sup>2+</sup>	0,40	0,50	+25
Co <sup>2+</sup>	0,34	0,33	-3
Zn <sup>2+</sup>	0,39	0,12	-69
Ni <sup>2+</sup>	0,40	0,33	-18
Zn <sup>2+</sup>	0,39	0,23	-41
Co <sup>2+</sup>	0,34	0,30	-12
Mn <sup>2+</sup>	0,13	0,00	-100
Mn <sup>2+</sup>	0,13	0,09	-31
Zn <sup>2+</sup>	0,39	0,61	+56
Cu <sup>2+</sup>	1,45	1,08	-26
Cr <sup>6+</sup>	0,84	1,53	+82
Cu <sup>2+</sup>	1,45	1,17	-19
Ti <sup>4+</sup>	1,00	0,80	-20
Cu <sup>2+</sup>	1,45	0,78	-44
Hg <sup>2++</sup>	0,62	0,50	-17
V <sup>5+</sup>	0,90	1,37	+52
Ti <sup>4+</sup>	1,00	0,82	-18
Cr <sup>6+</sup>	0,84	0,50	-40
V <sup>5+</sup>	0,90	1,03	+14
Cr <sup>6+</sup>	0,84	1,26	+50
Ti <sup>4+</sup>	1,00	0,83	-17

(Colella et al., 1980 a)

Omichi,H. et al. (1987) sintetizaram uma resina de polia(crilamidoxima) sobre uma fibra de polipropileno e apresentam os seguintes fatores de concentração trabalhando com água do mar:

**TABELA XII**  
**ADSORÇÃO DE CÁTIOS METÁLICOS PRESENTES EM ÁGUA DO MAR E CÁLCULO DO FATOR DE CONCENTRAÇÃO (FC) EM UMA RESINA DE POLI(ACRILAMIDOXIMA)**

Elemento	Concentração natural na água do mar (mg/l)	Massa adsorvida (mg/g de resina)	Fator de Concentração
Na	10.500	2,6	0,25
K	380	0,1	0,25
Mg	1.350	12,1	9,0
Ca	400	7,6	19,0
Zn	$1 \times 10^{-2}$	8,9	$8,99 \times 10^5$
Ni	$2 \times 10^{-3}$	0,71	$3,6 \times 10^5$
Co	$1 \times 10^{-4}$	0,004	$4,0 \times 10^5$
Cu	$3 \times 10^{-3}$	0,62	$2,0 \times 10^5$
Fe	$1 \times 10^{-2}$	0,20	$2,0 \times 10^4$
Mn	$2 \times 10^{-3}$	<0,01	-
Cr	$5 \times 10^{-5}$	<0,01	-
V	$2 \times 10^{-3}$	1,0	$5,0 \times 10^5$
U	$3 \times 10^{-3}$	0,80	$2,7 \times 10^5$

(Omichi et al. 1987.)

#### 2.3.2.4 Cinética da adsorção das resinas de poliamidoxima

Uma das razões da escolha das resinas de poliacrilamidoxima como agente quelante para retenção e concentração de íons metálicos em solução deve-se à velocidade de adsorção dessas resinas.

Colella, M. B. et al. (1980 a ) determinaram a cinética de adsorção dos metais pela resina. Para a maioria dos metais, testados em pH = 5, os resultados indicaram uma troca iônica rápida.  $Hg^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Cr^{6+}$ ,  $Ti^{4+}$ ,  $Ag^+$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  e  $V^{5+}$  são 90% adsorvidos em menos de 3 minutos. Em pH = 2,5, o íon  $Fe^{3+}$  atinge um limite de 75% de extração.

Schenk, H. J. et al. (1982) propõem a seguinte equação cinética para se avaliar o volume de resina necessária para uma determinada produção diária do metal desejado:

$$M_s = P \cdot T/b \times 10^6$$

sendo

$M_s$  = toneladas de resina seca necessária;

$P$  = produção diária de metal desejada (toneladas);

$b$  = capacidade de carga da resina (mg de metal adsorvido por grama de resina seca por ciclo);

$T$  = duração do ciclo de carga/eluição (dia por ciclo)

Como o período  $T$  é composto por  $T_a$  = duração do ciclo de carga, e  $T_e$  = duração do ciclo de eluição, lavagem, retrolavagem, etc., temos:

$T = T_a + T_e$ , a massa total de resina será proporcional a  $\underline{a}$  (velocidade de carga da resina mg/L/hora)

$$a = \frac{b}{T_a}, \text{ (miligramas de metal adsorvido por dia) e}$$

$\underline{e}$  a velocidade de eluição, lavagem,

$$e = \frac{b}{T_e} \text{ (miligramas de metal eluído por dia, supondo eficiência de eluição}$$

de 100%)

O volume total de resina necessário para uma determinada produção horária será:

$$M_s = P \left( \frac{1}{a} + \frac{1}{e} \right) \times 10^6$$

Esta equação destaca a importância da velocidade de carga e eluição para o inventário total de resina necessário para uma determinada produção desejada.

### 2.3.2.5 Resistência das resinas aos ciclos de carga/eluição

Todos os autores que pesquisaram a aplicação das resinas de amidoxima mostraram uma grande preocupação quanto à resistência delas aos ciclos de carga/eluição, particularmente aqueles que pesquisaram o uso dessas resinas para a recuperação de urânio da água do mar. Embora o mar seja uma fonte inesgotável de urânio, sua concentração é muito baixa, logo, os volumes de água a serem movimentados e o volume de resina necessário são extremamente altos. Adicionalmente, o urânio é ainda hoje um metal relativamente barato principalmente se comparado ao gálio. É evidente que mesmo para um metal mais valioso como é o gálio e muito mais concentrado no licor de Bayer do que o urânio na água do mar, a economicidade do processo estará inevitavelmente condicionada pela resistência da resina aos ciclos de carga/eluição.

Astheimer, L. et al. (1983) afirmam que eluindo a resina ES - 346 com HCl 1M, esta perde 6% de sua capacidade de carga em cada ciclo. Na figura a seguir, 250ml de resina contendo uma capacidade inicial de troca de 112 mg/L de urânio têm sua capacidade reduzida para 75 mg/L de urânio em 6 ciclos.

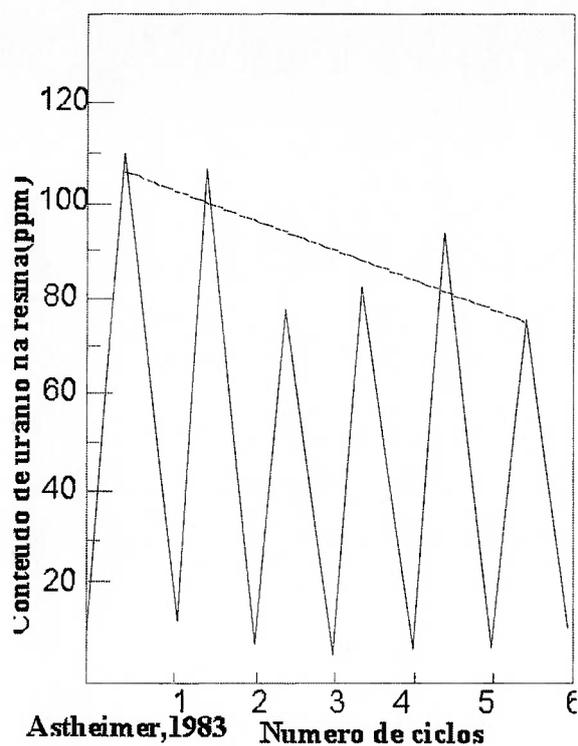
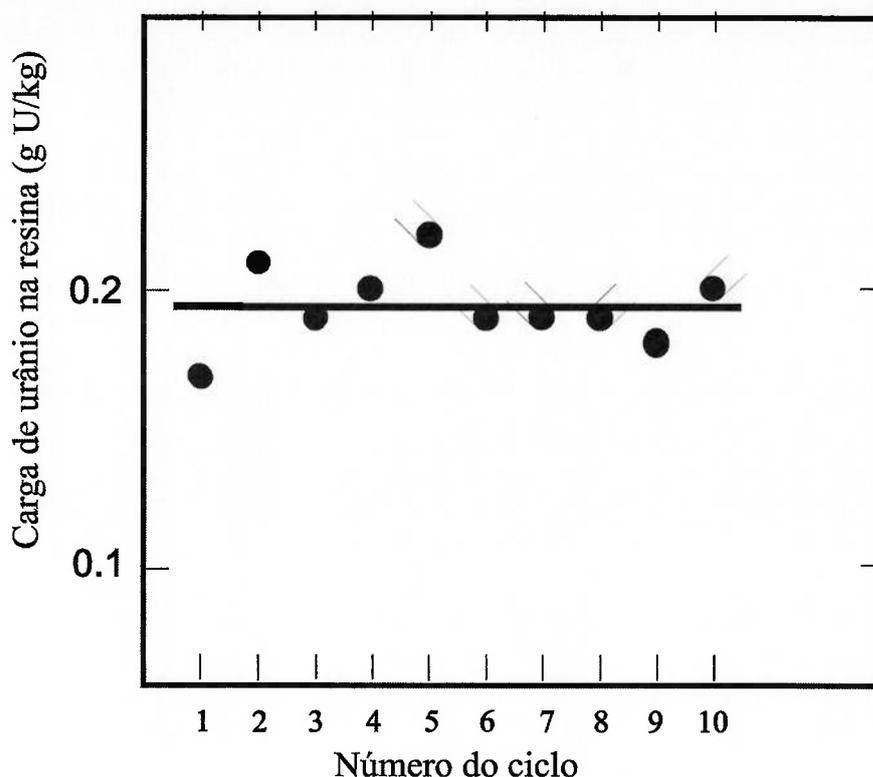


Figura 10 – Ciclos de carga/eluição de urânio na resina ES – 346 em leito fluidizado. Eluição: 6 volumes.leito de HCl 1M. Granulometria da resina 0,5 – 0,6mm.

Já a figura a seguir, apresentada por Saito, K. et al. (1987).mostra uma seqüência de dez ciclos de carga e eluição, com a eluição sendo realizada também com HCl 1M, sem que a resina tenha perdido, significativamente, sua capacidade de carga.



Saito et al. (1987)

Figura 11 – Influência do número de ciclos de carga/eluição na capacidade de carga de uma resina porosa de poli(acrilamidoxima)

Uma das razões desta discrepância entre os autores pode ser devida à sistemática empregada pelos estudiosos japoneses de sempre realizar um condicionamento da resina com álcali. Este condicionamento, recomendado para ser realizado a 80°C durante dez minutos, permite uma recuperação da capacidade de troca da resina, o que coincide com os resultados de Riveros (1990).

### 2.3.3 Parâmetros operacionais que afetam a extração por resinas de poliamidoxima

#### 2.3.3.1 Condicionamento prévio

Vários autores referem a importância do condicionamento prévio das resinas de poliamidoxima para melhorar sua capacidade de troca iônica, principalmente o condicionamento prévio com álcalis. Por exemplo, Okamoto, J. et al. (1985)

estudaram esse efeito quanto à eficiência de adsorção do cátion  $\text{Cu}^{2+}$  pelo tratamento com hidróxido de potássio a várias temperaturas. A elevação da temperatura aumenta nitidamente a eficiência de troca. No entanto os autores alertam quanto à inutilidade de manter-se o condicionamento por períodos longos. Além de desnecessário, pois a capacidade de troca não aumenta proporcionalmente, pelo contrário estabiliza-se, há o risco de se provocar a decomposição dos radicais ativos. Recomendam, portanto, um tratamento prévio de 10 minutos a  $80^{\circ}\text{C}$ .

### 2.3.3.2 Efeito do pH

Colella, M.B. et al.(1980 a) determinaram a sensibilidade das resinas de poliacrilamidoxima às variações de pH do meio para os vários metais. Concluíram que na faixa de  $\text{pH} = 1 - 5$ , a maioria dos metais apresenta alta adsorção na resina, com exceção do Na, Mg, K e Ca que não apresentam nenhuma afinidade pela resina e o  $\text{Cr}^{3+}$  cuja adsorção é de apenas  $0,3\text{mg/g}$  de resina. Para a maioria dos cátions metálicos a adsorção cresce com o aumento do pH. Os íons que apresentam um comportamento muito complexo em solução como, por exemplo, o  $\text{Cr}^{6+}$ ,  $\text{V}^{5+}$  e  $\text{Ti}^{4+}$  têm esta complexidade refletida em sua adsorção pela resina, em particular, o íon  $\text{V}^{5+}$ . Concluíram que o íon vanadila  $\text{VO}_2^+$ , é o que apresenta maior afinidade pela resina, sendo que a espécie  $\text{HVO}_4^{2-}$  predominante na faixa de  $\text{pH} = 9 - 13$  não apresenta muita afinidade pela resina.

A elevação do pH do meio aumenta a adsorção dos íons metálicos pela resina. É por isso também que a maioria dos autores utiliza o ácido clorídrico como eluente, mesmo sabendo que os ácidos minerais atacam a resina. Okamoto, J. et al. (1985) obtiveram em  $\text{pH} = 2$  a adsorção de  $0,1\text{mmoles}$  de  $\text{Hg}^{2+}$  para  $1\text{g}$  de fibra contendo radicais amidoxima. Neste pH não obtiveram nenhuma adsorção de  $\text{Cu}^{2+}$  nem  $\text{Cd}^{2+}$ . Este último só é adsorvido ao se atingir o  $\text{pH} = 4$ . Também a quantidade de íons adsorvidos cresce com o pH. A ordem de adsorção dos cátions bivalentes é a seguinte:  $\text{Hg} > \text{Cu} > \text{Ni} > \text{Co} > \text{Cd}$

Riveros (1990) pesquisou o pH ótimo para adsorção do gálio e encontrou  $\text{pH} = 1$  como sendo o ponto ótimo. No item seguinte é mostrado o gráfico resultante desta experiência.

### **2.3.3.3 Granulometria**

Astheimer, L. et al. (1983) determinaram a influência da granulometria da resina na sua capacidade de troca iônica para urânio e demonstraram que a capacidade de carga é inversamente proporcional à granulometria e portanto à superfície específica. Esta característica é por eles explicada em função do volume muito grande do íon complexo carbonato de uranila (10nm de diâmetro) e também pelos ensaios de micrografia eletrônica que demonstraram estarem todos os íons complexos acumulados na camada mais externa da partícula, ocupando aproximadamente 10% do seu diâmetro. Esta é a razão de os autores não terem conseguido obter a saturação da capacidade de troca da resina, mesmo após 49 dias de percolação.

### **2.3.3.4 Temperatura**

Os trabalhos sobre adsorção de urânio da água do mar em resinas de poliacrilamidoxima reconhecem a importância da elevação da temperatura para melhorar a capacidade de troca da resina. Astheimer, L. et al. (1983) realizaram seus testes de maior escala utilizando água da corrente do Golfo do México, cuja temperatura média é mais elevada do que as águas dos mares europeus.

## 2.4 A resina ES – 346

A resina ES - 346 é uma resina macroporosa, quelante, contendo radicais ativos de amidoxima e pequena proporção de radicais hidroxâmicos (informações fornecidas pelo fabricante Rohm and Haas).

Os radicais ativos de amidoxima estão ligados a uma estrutura básica sólida de um copolímero formado pela reação entre a acrilonitrila e o divinilbenzeno.

A partir do conteúdo em nitrogênio (19,6%), Astheimer, L. et al. (1983) calcularam que a resina contém 7 mmoles de grupos amidoxima por grama de resina seca, o que é um teor muito elevado. Este cálculo pressupõe não haver nenhum outro composto de nitrogênio na resina.

Ao contrário do grande número de trabalhos publicados sobre a recuperação de urânio com resinas de poliamidoxima, os trabalhos disponíveis sobre a extração de gálio e outros metais são escassos.

Riveros (1990) publicou um trabalho bastante completo sobre a recuperação de gálio a partir do licor de Bayer utilizando a resina ES – 346 tendo demonstrado a seletividade e alta capacidade de carga desta resina. Em seu trabalho, Riveros destaca as duas principais dificuldades previstas e descritas na literatura. As resinas de poliamidoxima reagem com os ácidos minerais transformando os radicais amidoxima em ácido hidroxâmico. Esses não apresentam nenhuma seletividade para o gálio e, ao contrário, retêm vanádio, que não pode ser eluído nas condições usuais.

A capacidade de carga estimada para a resina, apresentada no gráfico a seguir, está aparentemente superestimada, se comparada com a capacidade de carga determinada com outros cátions para resinas semelhantes. Riveros afirma que partindo de um licor contendo 120mg/l de Ga deve ser possível alcançar até uma carga de 5g Ga/l de resina úmida, o que seria um resultado excelente.

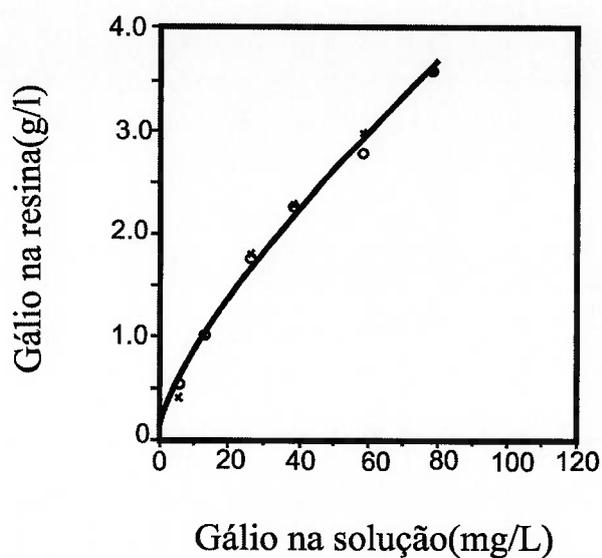


Figura 12 – Isoterma de extração de gálio pela resina ES – 346  
à temperatura ambiente

#### 2.4.1 Cinética de Adsorção

Um resultado muito importante obtido por Riveros diz respeito à cinética da adsorção de gálio na resina e também à comparação desta adsorção com a do vanádio nas mesmas condições. A tabela a seguir apresenta os dados obtidos pelo autor em relação à cinética do carregamento:

**TABELA XIII**  
**VELOCIDADE DE CARREGAMENTO DA RESINA ES - 346 EM**  
**RELAÇÃO AO GÁLIO E VANÁDIO**

Tempo (min)	Concentração de gálio (mg/l)		Concentração de vanádio(mg/l)	
	Na solução	Na resina	Na solução	Na resina
0	120	0	180	0
5	80	400	180	0
12	70	500	180	0
22	59	610	180	0
37	51	690	180	0
60	43	770	180	0
115	32	880	180	0
189	25	950	170	100
243	25	900	160	200
304	24	960	140	400

(Riveros, 1990)

A tabela destaca uma nítida diferença entre a cinética de adsorção do gálio e do vanádio. Com base nestes dados, o autor calculou o  $t_{1/2}$  para o gálio e o vanádio, tendo obtido os seguintes resultados:

**TABELA XIV**  
**TEMPO DE MEIA-VIDA PARA SE ATINGIR O EQUILÍBRIO DE**  
**CARREGAMENTO DA RESINA**

	$t_{1/2}$
Gálio	12 min
Vanádio	6 horas

(Riveros, 1990)

O tempo de meia-vida de 12 minutos é considerado uma velocidade bastante alta para uma reação de quelação. Como comparação podemos verificar que para o cobre e o ferro Vernon; Kyffin,(1977) determinaram, respectivamente, os valores de  $t_{1/2}$  de 98 e 120 minutos. Riveros (1990) se propõe a aproveitar esta diferença para carregar a resina com gálio, sem carregá-la com vanádio. Para tanto, passa a trabalhar com velocidades de percolação muito altas, embora sabendo que isto representaria uma perda de gálio. Assim, trabalhando com velocidades de 10

volumes.leito/hora, o autor consegue que o efluente apresente a concentração de vanádio praticamente igual à da carga, retendo mais de 50% do gálio presente na carga. A título de comparação, em nossos trabalhos a percolação é mantida, na maioria das vezes, a 2 volumes.leito/hora.

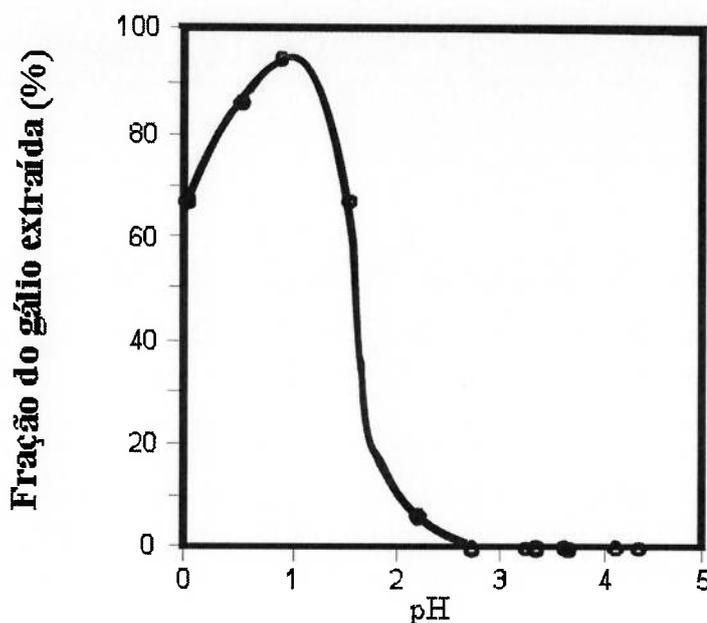
#### **2.4.2 Condicionamento Prévio**

Outro dado importante oferecido pelo trabalho de Riveros diz respeito à importância do condicionamento prévio com álcalis. Ainda que o autor não se tenha detido neste aspecto, seus resultados estão absolutamente de acordo com os trabalhos apresentados pelas equipes japonesas já citadas. Além de afirmar que a resina não mostra qualquer sinal de degradação mesmo quando aquecida a 50°C em meio alcalino, seus resultados indicam um ligeiro aumento da capacidade de carga após esse tratamento.

#### **2.4.3 Condições de Eluição. Concentração do Eluente**

Finalmente o autor trata com bastante detalhe do problema das condições ótimas de eluição, da degradação da resina pela eluição em meio ácido e da eluição com reagentes alternativos.

Para Riveros a degradação da resina ES – 346 pelos ácidos minerais, mesmo diluídos, é inquestionável, menos pelo ácido sulfúrico do que pelo ácido clorídrico. Usando ácido sulfúrico 0,01M ou 0,02M, o autor obteve uma perda da capacidade de carga entre 25% e 40%, mas que, aparentemente, estabiliza-se após alguns ciclos.



(Riveros, 1990)

Figura 13 – Efeito do pH da solução externa na eluição do gálio adsorvido em resina ES - 346

As condições ideais de eluição estão representadas na Figura 13

Esses dados coincidem com os de Saito, K. et al. (1987).

Também Astheimer, L. et al. (1983) chegaram a conclusões muito semelhantes quanto ao melhor eluente. Para eles é o ácido clorídrico 1M, enquanto para Riveros é o mesmo ácido, mas a  $\text{pH} = 1$ . Também Astheimer, L. et al. tentaram reagentes quelantes para evitar trabalhar em meio ácido sem obter bons resultados.

O uso de reagentes alternativos é uma possibilidade viável que os autores não exploraram suficientemente. Seus resultados indicam que tanto o EDTA como a acetilacetona geram soluções muito diluídas já que a cinética dessas reações é muito lenta, confirmando dados de outras fontes, e exigem uma operação de recuperação para viabilizar o processo.

Astheimer, L. et al. descrevem as seguintes características principais da resina fornecida pelo fabricante e a mesma resina após purificação:

**TABELA XV**  
**PROPRIEDADES DA RESINA ES-346**

	<b>Resina fornecida</b>	<b>Resina Purificada</b>	<b>Informações do fabricante</b>
Porcentagem de carbono	52,70	52,42	
Porcentagem de nitrogênio	19,62	21,19	
Porcentagem de hidrogênio	7,38	7,43	
Água absorvida (g de água/g resina seca)	1,00	1,44	57-59%
Densidade aparente (g/ml de resina úmida)	1,10	1,05	1,15
(g/ml de resina seca)	0,55	0,43	
Densidade real (g resina seca/mL)	0,35	0,30	
Superfície específica (m <sup>2</sup> /g)	49	57	
Volume de poros (cm <sup>3</sup> /g)	0,43	0,70	
Raio médio de poro (nm)	300	300	

Astheimer et al. (1983)

**TABELA XVI**  
**CAPACIDADE DE TROCA IÔNICA DA RESINA ES - 346 PARA URÂNIO  
EM FUNÇÃO DE SUA GRANULOMETRIA**

<b>Granulometria (mm)</b>	<b>Capacidade de troca iônica (%)</b>
0,2 - 0,4	29
0,4 - 0,6	9
0,6 - 0,8	10
0,8 - 1,0	6

Astheimer et al.(1983)

Vernon; Kyffin (1987) estudaram a separação e recuperação de ferro, cobre e urânio com a resina CS – 346. Obtiveram os seguintes resultados:

**TABELA XVII**  
**CAPACIDADE DE CARGA DA RESINA CS - 346**

Íon	Capacidade de carga
Vanádio (V) (pH = 3,2)	1,7 mmol\g
Ferro (III) (pH = 1,5)	0,4mmol\g
Cobre (II)	0,5mmol\g
Urânio (II) (pH = 2)	0,2mmol\g

(Vernon; Kyffin, 1977)

Vernon; Kyffin (1977) consideraram a cinética da adsorção da resina CS - 346 muito lenta. Calcularam o tempo necessário para ocupação de 50% da capacidade de troca da resina  $t_{1/2}$ :

**TABELA XVIII**  
**VELOCIDADE DE CARGA DA RESINA CS - 346 ( $T_{1/2}$ )**

Cobre (pH = 4)	98 min
Ferro (pH = 2,8)	120min

Concluíram que esta cinética desfavorecida pode ser atribuída ao pequeno empolamento característico desta resina, em comparação com outras resinas sintetizadas por eles, devido ao alto grau de ligações cruzadas apresentado pela resina comercial. Assim a resina comercial ganharia estabilidade física e química às custas de sua capacidade de troca e velocidade de troca..

## **2.5 Resinas Sintetizadas no Instituto de Macromoléculas Eloísa Mano da Universidade Federal do Rio de Janeiro**

### **2.5.1 Descrição do Processo de Síntese**

Todas as resinas empregadas neste estudo foram obtidas pela reação do copolímero de acrilonitrila/divinilbenzeno (AN/DVB) com hidroxilamina. A metodologia adotada para a realização deste trabalho baseou-se principalmente nos estudos desenvolvidos por Egawa e colaboradores e analisadas detalhadamente pela equipe do Instituto de Macromoléculas Eloísa Mano da Universidade Federal do Rio de Janeiro (IMA/UFRJ). Estes estudos propiciaram a elaboração de uma dissertação de mestrado (Rezende, 1999) e uma tese de doutoramento (Magalhães, 2000) .

As variáveis estudadas nos processos de síntese e purificação foram:

- **Síntese do Copolímero - Processo em semi-suspensão;**

- Tipo de iniciador;
- Tipo de diluente;
- Grau de diluição;
- Velocidade de agitação;
- Temperatura durante a reação de polimerização;
- Tempo de reação;
- Composição da fase aquosa;
- Composição da fase orgânica;
- Relação fase aquosa: fase orgânica

- **Purificação do Copolímero**

- Número de lavagens e volume de água e de etanol;

Não chegou a ser realizado estudo sistemático sobre as melhores condições para a reação das pérolas do copolímero de AN/DVB com hidroxilamina.

Foram propostas duas rotas para a produção de resinas (A e B).

As rotas A e B diferem quanto à relação molar AN/DVB: 70/30 e 80/20, respectivamente. As rotas foram estudadas em três escalas:

- laboratório (balão de 0,5L e reator de 10L);
- piloto (reator de 75L) e
- semi-industrial (reatores de 1.000L e 300L)

Os experimentos realizados em escala de laboratório foram iniciados usando-se um balão de 0,5L de capacidade para a produção de 100ml de pérolas do copolímero de AN/DVB. As resinas mais promissoras foram então produzidas em escala 15 vezes maior (síntese em reator de 10L), ainda em escala de laboratório, para a obtenção de 1,5L de resina. Um novo aumento de escala (síntese em reator de

75L – escala piloto) foi realizado com os melhores resultados obtidos quanto à capacidade de adsorção de gálio. A produção em escala piloto (aumento de 11 vezes em relação às quantidades usadas em escala de laboratório) permitiu a obtenção de 14L de resina com tamanhos de partícula na faixa de 28 a 80 mesh (Relatório interno, janeiro 2001). Finalmente foram realizadas duas sínteses em escala semi-industrial onde foram obtidos 90 litros de resina em cada síntese.

### 2.5.2 Descrição das Unidades de Síntese

A unidade experimental, desenvolvida em escala de bancada no laboratório, consiste em um reator encamisado de vidro de borossilicato com capacidade de 10L, equipado com condensador de refluxo, um banho termostaticado com um indicador digital para leitura da temperatura, um agitador com pá em formato de meia-lua com possibilidade de variação de velocidade de agitação de 0 a 500rpm, dotado de um indicador digital.

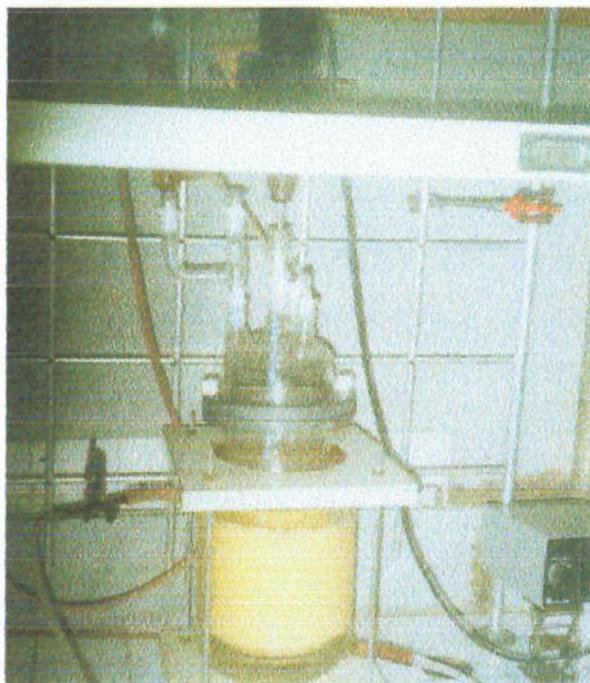


Figura 14  
Esquema da unidade de laboratório

A unidade piloto consiste de um reator encamisado de aço de 75L de capacidade, equipado com um condensador de refluxo e um agitador com pá em formato de âncora. Velocidade de agitação mantida em 64 rpm.

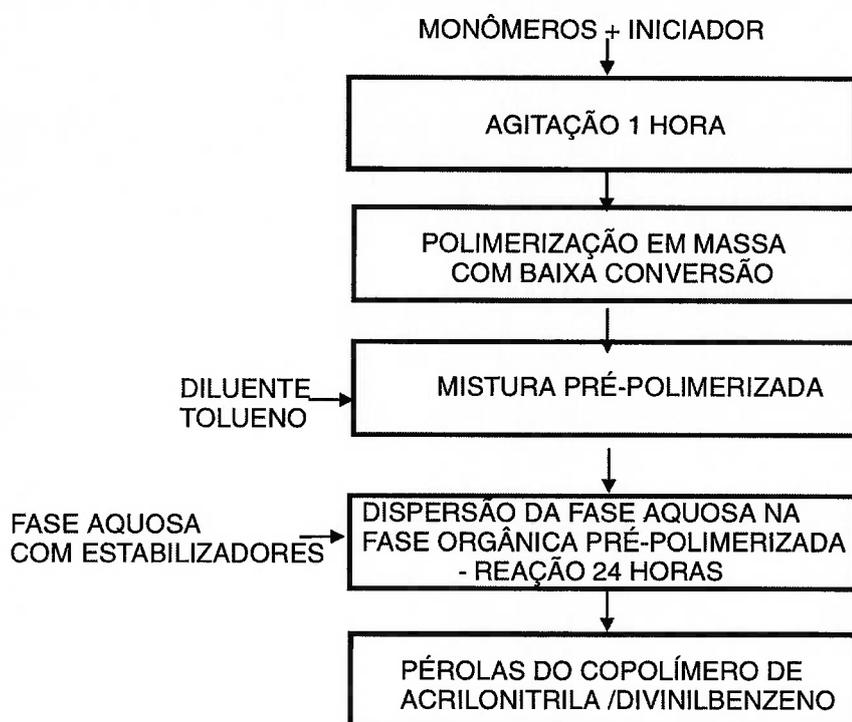
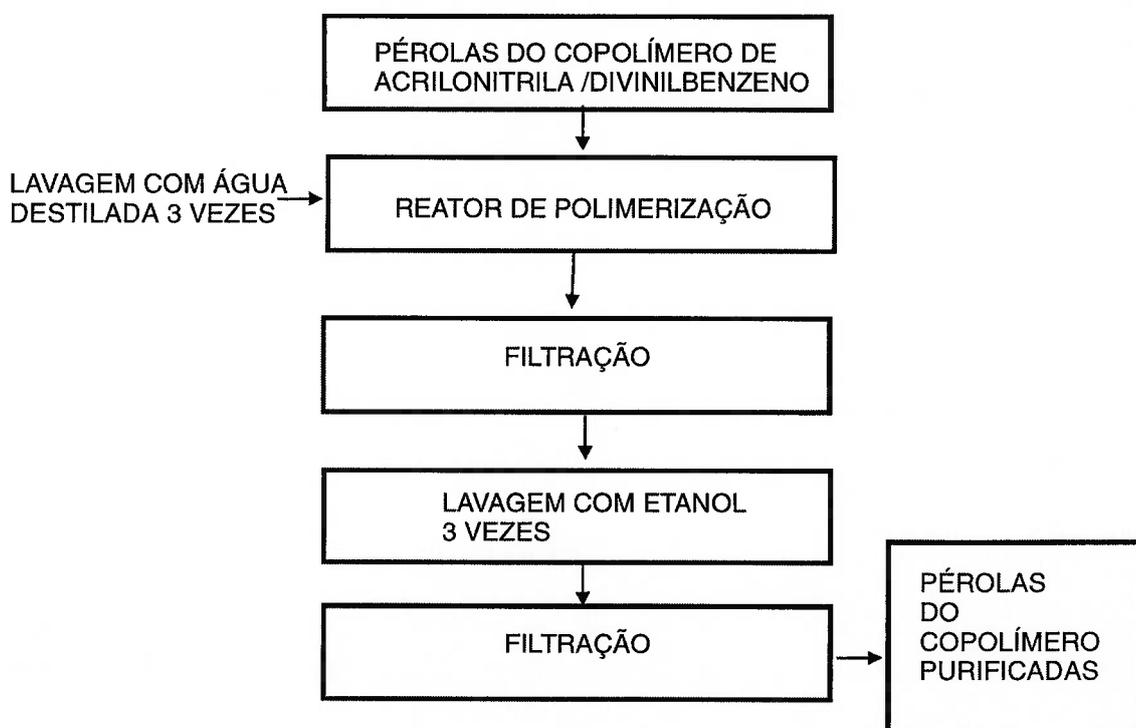


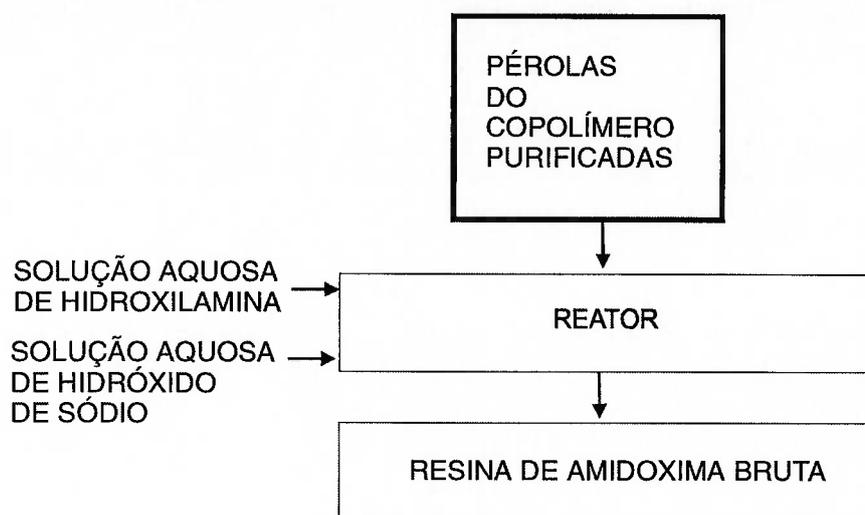
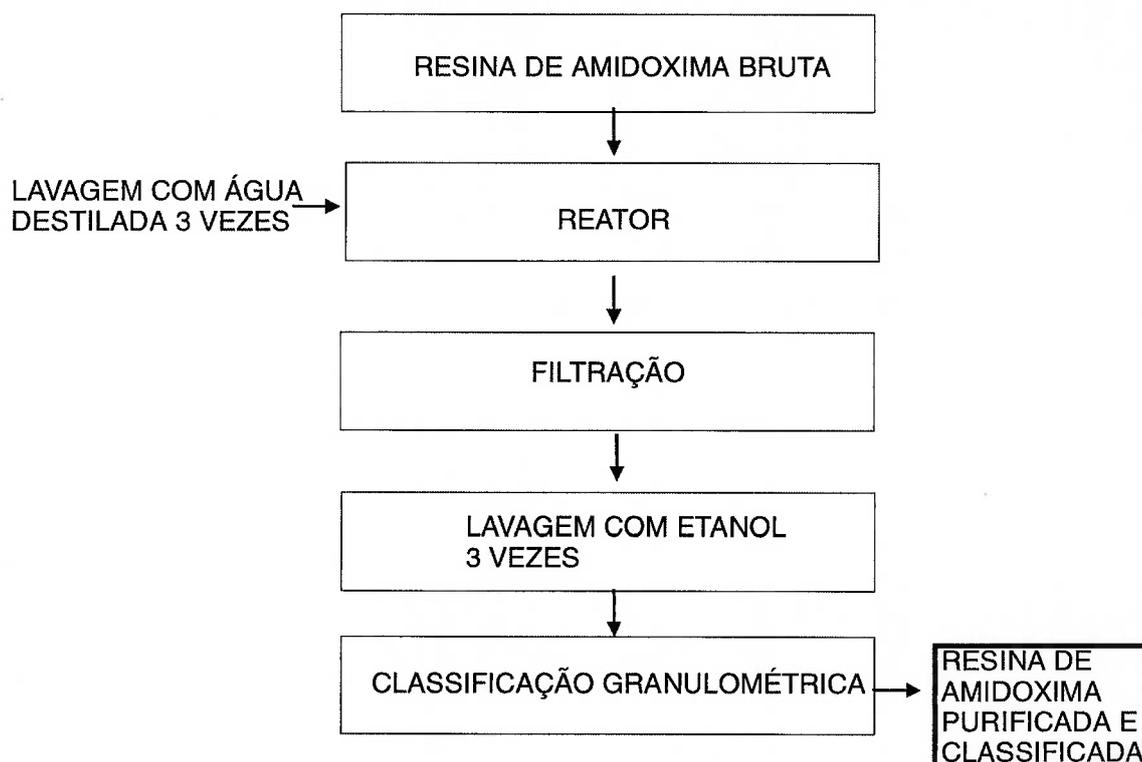
Figura 15 - Esquema da unidade piloto

A temperatura do meio reacional ( $55^{\circ}\text{C}$  –  $75^{\circ}\text{C}$ ) é mantida pela introdução de vapor, produzido por uma caldeira, e monitorada por um indicador digital. Terminada a reação, a entrada de vapor na camisa é substituída pela entrada de água fria para resfriamento da mistura reacional.

### 2.5.3 Fluxograma do Processo de Síntese

Os diagramas de blocos apresentados a seguir foram adotados no IMA/UFRJ para a produção das resinas de amidoxima em escala de laboratório (Magalhães, 2000).

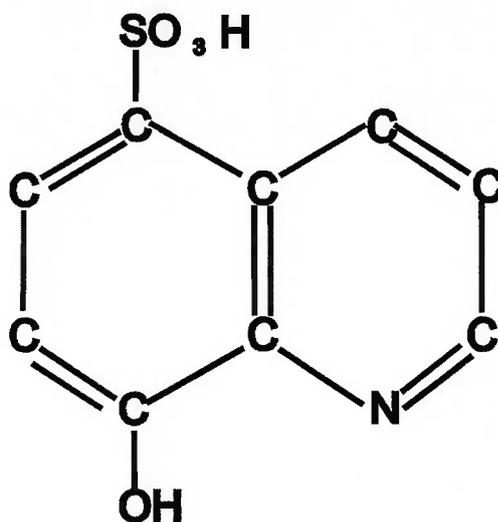
**SÍNTESE DAS PÉROLAS DO COPOLÍMERO DE ACRILONITRILA/DIVINILBENZENO****PURIFICAÇÃO DAS PÉROLAS DO COPOLÍMERO AN/DVB**

**REAÇÃO DAS PÉROLAS DO COPOLÍMERO DE AN/DVB COM HIDROXILAMINA****PURIFICAÇÃO DA RESINA DE AMIDOXIMA**

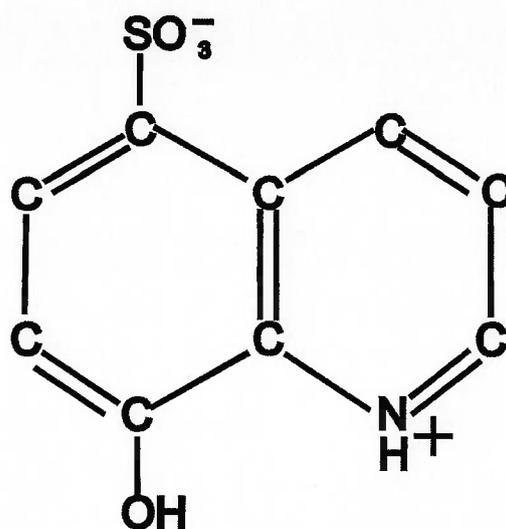
#### 2.5.4 Eluição com 8-hidroxiquinolina 5 sulfonato de sódio (HQS)

As resinas de poli(acrilamidoxima) são quimicamente frágeis principalmente quando eluídas com ácidos minerais (Astheimer, 1983; Riveros, 1990). Esses autores buscaram eluentes alternativos mas em seus trabalhos não se encontra uma solução definitiva. Na pesquisa atual foi estudada a possibilidade de utilizar-se o ácido 8-hidroxiquinolina 5 sulfonato de sódio como agente de eluição.

A fórmula estrutural do ácido 8 hidroxiquinolina 5 sulfônico (HQS) mostra tratar-se de um diácido e que portanto pode ser representado como  $H_2L$ .

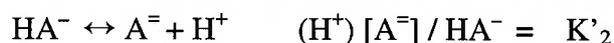
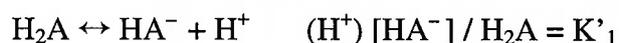


O HQS em meio ácido é um íon positivo. No entanto, em meio levemente ácido, ele é uma molécula neutra. Devido ao grupo sulfônico, que é um ácido forte, o HQS em meio ácido deve ser um zwitterion, como representado abaixo:



O HQS forma com os metais divalentes, complexos hidratados. No entanto os quelatos com os íons dos metais trivalentes, alumínio, ferro, gálio e índio são invariavelmente aníons. Todos formam quelatos com a fórmula geral  $MR_3$ .

Suas reações de ionização podem ser representadas como:



A 8-hidroxiquinolina é um reagente extremamente seletivo para o gálio, havendo um grande número de trabalhos que propõem sua aplicação como reagente analítico para o metal seja como agente de precipitação (Moeller; Cohen, 1950), de determinação por fluorescência (Moeller, 1943) ou de extração por clorofórmio em meio ácido (Sandell, 1941).

O uso direto da 8-hidroxiquinolina como reagente industrial, no entanto, seria inadequado. Este reagente é muito pouco solúvel em água ainda que seja solúvel em meio alcalino e em meio ácido. O quelato formado no entanto é insolúvel e precipita em larga faixa de pH. Portanto a própria 8-hidroxiquinolina seria inadequada como agente de eluição, também por se tratar de reagente dispendioso que exigiria altas taxas de recuperação de um ciclo para o outro.

A introdução de um radical polar, como uma amina ou grupo sulfônico, não diminui substancialmente a estabilidade dos complexos metálicos, mas aumenta sensivelmente a solubilidade em água e outros solventes polares. (Liu, J.C.I. et al. e

outros autores). A intenção era trabalhar com um reagente bastante solúvel em meio alcalino durante a eluição. Isto permitiria eluir o gálio em meio alcalino com um reagente seletivo. Após a eluição a solução seria acidificada (pH=2 ou menos) provocando a quebra do quelato, a precipitação do reagente e a recuperação do gálio.

Como se verá em continuação, muitas destas premissas estavam certas, mas ainda resta estudar melhor o processo de recuperação do reagente e liberação do gálio em meio ácido.

Moeller; Cohen (1950) descrevem as condições para a precipitação quantitativa do oxinato de gálio a 75°C e pH = 3,1. Afirmam que a precipitação de gálio neste pH é completa, mas sugerem levar o pH até 7 ou 7,5 como forma de assegurar a precipitação total. Segundo eles o início da precipitação se dá a pH = 2,82. Espera-se que os quelatos com o derivado 8-hidroxiquinolina 5 sulfônico tenham comportamento igual ou similar.

Näsanen; Ekman (1952) determinaram as constantes de ionização dos ácidos em diferentes forças iônicas determinadas em solução de cloreto de potássio a 25°C.

$$I = 1/2 \sum z_i^2 c^i \quad (c \text{ é a concentração medida em molaridade})$$

**TABELA XIX**  
**PRIMEIRA E SEGUNDA CONSTANTES DE IONIZAÇÃO DO ÁCIDO 8 -**  
**HIDROXIQUINOLINA 5 SULFÔNICO (HQS)**

Força Iônica $\sqrt{I}$ *	pH	Primeira constante de ionização - pK'₁	Força Iônica $\sqrt{I}$ *	pH	Segunda constante de ionização pK'₂
0,040	4,131	4,081	0,0662		8,690
0,307	4,050	3,992	0,312		8,455
0,748	4,085	4,023	0,744		8,305
1,050	4,160	4,115	1,042		8,290
1,460	4,317	4,289	1,447		8,300

Estes autores afirmam não poder trabalhar com soluções de HQS em concentrações maiores do que 0,003M (0,675g/L) devido à baixa solubilidade do reagente.

Nas soluções usualmente manipuladas nos estudos de produção de gálio a partir do licor de Bayer, a força iônica é muito elevada. Não há como avaliar quantitativamente sua interferência no comportamento das substâncias estudadas. Na prática, pode-se perceber que ocorre um desvio na precipitação do gálio e em outros fenômenos devido à elevada concentração salina nas soluções.

Albert, A.; Magrath, D. (1947) estudaram um grande número de derivados da 8-hidroxiquinolina. Estes autores coligiram os dados disponíveis sobre a precipitação de metais com HQS e apresentam a seguinte relação:

**TABELA XX**  
**PRECIPITAÇÃO DE METAIS PELO HQS EM pH=7 E 37°C COM REAGENTE EM EXCESSO**

Metal	Ca	Mg	Mn <sup>2+</sup>	Zn	Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Cd	Co <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>
Reação	n.p.	n. p	n. p	n. p	(+)	(+)	n. p	n. p	n. p	n. p

n.p. não precipita .

Este mesmo trabalho apresenta outra informação importante quanto ao comportamento do HQS.

Ainda que não precipite com estes metais, o HQS forma quelatos estáveis com muitos destes. Para comprová-lo, os autores apresentam a curva de titulação abaixo, comprovando a liberação de íons H<sup>+</sup>.

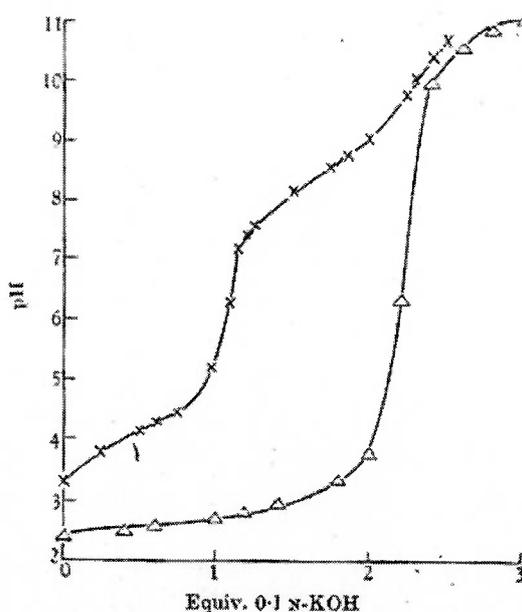


Figura 16 – Titulação do HQS antes e após a adição de sal de cobre

X – Consumo de álcali antes da adição do sal de cobre

△ Consumo de álcali após a adição de sal de cobre

Hollingshead, R.G.W. (1956) confirma os dados obtidos por Albert, A.; Magrath, D. Segundo este autor os metais citados não precipitam mesmo em um tampão a pH = 8,35.

Hollingshead pôde precipitar cobre, zinco, cobalto e cádmio em pH = 5,3. Segundo ele as alterações nas cores das soluções de Ni, Ga, In, Tl e Y indicam claramente a formação de quelatos solúveis, conforme se vê na tabela abaixo:

**TABELA XXI**  
**CONCENTRAÇÃO LIMITE PARA APARECIMENTO DE COLORAÇÃO**  
**NOS QUELATOS DE METAIS COM -HQS**

Metal	Concentração (M)	pH de maior sensibilidade	Coloração
Cu <sup>2+</sup>	0,01	8,35	Verde esmeralda
Ni <sup>2+</sup>	0,001	8,35	Verde maçã
Al <sup>3+</sup>		5,3 – 8,35 – 13,1	Não há percepção de cor
Ga <sup>3+</sup>	0,01	5,3 – 8,35	Verde
In <sup>3+</sup>	0,01	5,3 – 8,35	Amarelo pálido
Tl <sup>3+</sup>	0,01	5,3 – 8,35	Amarelo
Y <sup>3+</sup>	0,01	5,3	Amarelo pálido
Zn <sup>2+</sup>	0,01	8,35	Amarelo
Mg <sup>2+</sup>		5,3 – 8,35 – 13,1	Não há percepção de cor
Cd <sup>2+</sup>	0,01	13,1	Amarelo
Co <sup>2+</sup>	0,01	8,35	Amarelo amarronzado
Fe <sup>3+</sup>	0,001	5,3 – 8,35	Verde esmeralda

Hollingshead, R.G.W. (1956)

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Metodologia

##### 3.1.1 Mecanismo proposto para as reações de carregamento e eluição

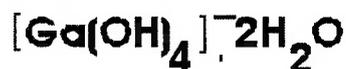
Não se encontra na literatura nenhuma proposta de mecanismo para uma reação de quelação por percolação em resinas de troca iônica em colunas estacionárias. Aparentemente não se pode extrapolar para este caso os mecanismos propostos para as reações de adsorção, uma vez que as ligações aqui formadas são, reconhecidamente, mais estáveis e, conseqüentemente, muito mais difíceis de serem rompidas.

Nos estudos realizados a reação que ocorre é uma reação de quelação, mais complexa do que uma simples reação de troca. Assim é possível que os mecanismos envolvidos sejam mais complexos e difíceis de serem identificados.

Com base nos dados disponíveis e nos resultados obtidos na pesquisa realizada, apresenta-se uma proposta de como, provavelmente, se dão as reações de adsorção química e eluição na extração de gálio do licor de Bayer por resinas de troca iônica quelantes.

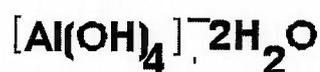
Os seguintes dados disponíveis foram tomados como básicos:

A espécie de gálio presente em meio fortemente alcalino como é o licor de Bayer percolado na coluna é:

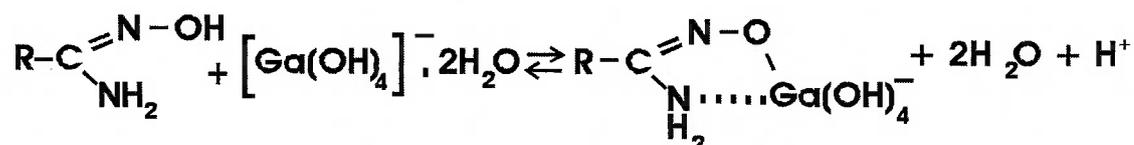


O gálio é eluído da coluna ainda em meio alcalino. A eluição se dá entre pH = 10 a pH = 8. Ainda que a solução de eluição não seja tão alcalina quanto o licor, a literatura afirma que nesta faixa de pH a espécie presente parece ser ainda a mesma.

O alumínio em meio fortemente alcalino apresenta a mesma estrutura:



No entanto, sabe-se que a ligação das moléculas de água ao íon  $\text{Ga}^{3+}$  é muito mais lábil que as mesmas moléculas ao íon  $\text{Al}^{3+}$ . A velocidade de troca das moléculas de água é, aproximadamente, mil vezes mais rápida para o gálio do que para o alumínio, o que permitiria explicar a seletividade da resina entre os dois, contanto que a ligação formada na resina seja:



Uma reação reversível, semelhante à proposta por Werner (1908) para as reações de formação de complexos metálicos pelas amidoximas.

A proposição de que a espécie adsorvida obedece à estrutura acima baseia-se também na velocidade de adsorção do gálio pela resina. Como se sabe, o galato é um complexo muito estável e sua ruptura tornaria sua adsorção cineticamente desfavorecida, assim, existem indicações suficientes para se supor que a espécie adsorvida e a espécie eluída sejam as acima descritas.

A dificuldade em eluir o gálio em meio alcalino quando comparada com a facilidade em que o mesmo é eluído em meio ácido mostra que, neste último, a reação de quelação com o íon  $\text{Ga}^{3+}$  não se dá ou obedece a outro mecanismo.

### 3.1.2 Metodologia adotada

A metodologia adotada neste trabalho visa permitir o desenvolvimento de um processo técnica e economicamente viável para a implantação de uma unidade industrial de produção de gálio metálico. Foi com esta proposta que se iniciou o trabalho desde os primeiros passos. Assim foram estabelecidas as seguintes premissas, algumas delas já mencionadas anteriormente:

- O gálio é um subproduto da indústria do alumínio. Portanto não é admissível qualquer alteração no licor proveniente da usina, exceto, evidentemente, a

extração do gálio, sob risco de inviabilizar o processo principal. Assim não se admite a diluição do licor ou sua concentração por evaporação, ainda que essas operações pudessem facilitar algumas etapas do processo como, por exemplo, a remoção das impurezas orgânicas ou a extração do gálio por amálgamas, conforme é usual em algumas instalações industriais da Europa. O principal parâmetro de viabilidade econômica do processo é a maximização da vida útil da resina. Este foi o objetivo perseguido durante todo o nosso trabalho e assim parece ser também a metodologia adotada por todos aqueles que pesquisaram a aplicação destas resinas, seja para a extração de urânio da água do mar, seja ao tratamento de efluentes, e principalmente, para a extração de gálio do licor de Bayer.

- A pureza do gálio metálico obtido é outro parâmetro fundamental para se alcançar o objetivo proposto.
- A geração de efluentes e de resíduos deve obrigatoriamente ser minimizada, pois não se admite um processo moderno que crie problemas ambientais seja na produção seja no transporte.

Partindo dessas premissas foram estudadas as variáveis cujo detalhamento é apresentado neste capítulo 3. Principalmente, deu-se muita ênfase ao estudo da eluição visando não apenas maximizar a vida útil da resina, evitando sempre o uso de ácidos minerais em qualquer etapa do processo em contato com a resina de poli(amidoxima), mas também procurando obter um efluente o mais concentrado possível em gálio, tão isento quanto possível de impurezas e que permitisse que as operações unitárias seguintes (“down-stream”) fossem as mais simples e menos dispendiosas.

### **3.1.3 Descrição resumida do processo proposto para extração do gálio.**

A extração é realizada por resinas de troca iônica em colunas estacionárias. A resina é submetida a uma separação granulométrica, sendo aproveitada apenas aquela fração situada na faixa granulométrica de -28 mesh até +80 mesh. Em seguida, é condicionada em água destilada durante 24 horas.

O processo desenvolvido segue as seguintes operações:

- **Operação de carregamento, lavagem e eluição**
  - Condicionamento prévio das colunas de resina quelante com solução de hidróxido de sódio 2N (“soda pura” 80 g/L)
  - Percolação do licor de Bayer diretamente como recebido da usina. O licor é percolado até a saturação da resina indicada pelo “teste da gota”. Atingida a saturação, interrompe-se a percolação do licor.
  - Lavagem da coluna com hidróxido de sódio 2N para remoção do excesso de alumínio e outras impurezas presentes. A lavagem é feita com 1,5 a 3 volumes .leito.
  - Eluição com água destilada. A eluição também é monitorada com o “teste da gota”. Enquanto o teste acusa a presença de gálio no efluente, mantém-se a eluição. Ao indicar a ausência de gálio ou a presença em concentrações de 1 a 2 mg/L interrompe-se a eluição.
  - Novo ciclo é iniciado com novo condicionamento prévio.

Uma operação típica, em uso atualmente na experiência 90, obedece aos seguintes parâmetros:

**TABELA XXII**  
**PARÂMETROS OPERACIONAIS DE CARREGAMENTO E ELUIÇÃO NA**  
**USINA PILOTO ATUAL (EXPERIÊNCIA 90)**

Reagente	Vazão Litros/hora	Concentração	Volume total Litros
NaOH	30	2N (80g/L)	30
Licor	18	140 mg/L em gálio	150 - 200
NaOH	30	2N (80g/L)	60
Água destilada	60	-	450 - 600

Após cada ciclo de carregamento e eluição é feita uma retrolavagem para eliminação de finos e para desfazer eventuais canais preferenciais que se formem no leito de resina.

- **Eliminação de matéria orgânica e concentração**

- Precipitação do gálio, ferro e matéria orgânica em  $\text{pH} = 5$   
Descarte do sobrenadante para redução de volume.
- Dissolução de parte do precipitado pelo ajuste do  $\text{pH}$  para  $\text{pH} = 2$ . O gálio e a maior parte dos íons metálicos é dissolvida, permanecendo precipitados os ácidos húmicos.
- Filtração. A torta, contendo os ácidos húmicos é descartada ou redissolvida para recuperação do gálio arrastado pelos ácidos húmicos.
- Percolação da solução ácida pela resina XAD – 16. A percolação pela resina destina-se a reter compostos orgânicos ainda presentes, principalmente compostos de grande cadeia carbônica que não precipitam nem em  $\text{pH} = 2$ .
- Reprecipitação em  $\text{pH} = 5$ . Obtém-se um concentrado de hidróxido de gálio já isento de compostos orgânicos e com um volume reduzido (20 a 30 litros), adequado para a evaporação e encaminhamento para a eletrólise.
- Evaporação para concentração até 12 – 14 litros e ajuste da alcalinidade com NaOH até 5N (200g/L).

**TABELA XXIII**  
**PARÂMETROS OPERACIONAIS DE PURIFICAÇÃO E CONCENTRAÇÃO**  
**DO GÁLIO NA USINA PILOTO ATUAL**

Operação	Finalidade	Volume inicial	Volume final
Precipitação a pH=5	Eliminação do excesso de água	450 – 600 litros	60 litros
Precipitação a pH= 2	Eliminação dos ácidos húmicos	60 litros	60 litros
Filtração	Recuperação da solução carregada de produto	60 litros	150 litros
Percolação na resina XAD-16	Eliminação de compostos orgânicos de grande cadeia carbônica	150 litros	150 litros
Precipitação a pH = 5	Concentração e eliminação de impurezas residuais	150 litros	60 litros
Evaporação	Concentração até 10g/L – 30g/L , ajuste da alcalinidade e encaminhamento à eletrólise	60 litros	14 litros

### 3.1.4 Descrição do processo eletrolítico

A solução, contendo 10g/L de gálio ou mais, e com alcalinidade ajustada é inicialmente submetida a uma “eletrólise seletiva”. A solução é submetida a uma eletrólise com baixa diferença de potencial e baixa densidade de corrente, visando eliminar os metais mais nobres do que o gálio. É precipitado principalmente o cobre, mas também parte do zinco, vanádio e ferro presentes. Ocorre uma perda de gálio nesta etapa, mas é pequena.

Após oito horas de “eletrólise seletiva”, inicia-se a eletrólise propriamente dita. Os últimos testes têm indicado a necessidade de 10 horas de eletrólise contínua.

Terminada a eletrólise, o gálio metálico é lavado sucessivamente com ácido clorídrico e nítrico, estocado em recipientes herméticos e uma amostra é enviada para análise.

As análises realizadas até o momento indicam um metal com pureza superior a 99,99%. Estas análises têm sido realizadas por empresa contratada que utiliza o método de ICP – MS. Foram realizadas até agora duas análises no exterior que confirmaram estes resultados.

### 3.2 O licor de Bayer utilizado nos ensaios

#### 3.2.1 Caracterização do licor de Bayer

As soluções concentradas de aluminato são extremamente viscosas. Por exemplo, uma solução 10M em NaOH contendo uma relação molar  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,26$  apresenta um valor de 600cps a 25°C. O valor correspondente a uma solução 10M em NaOH é apenas de 10,4cps.

O licor de Bayer da CBA apresenta uma tensão superficial de 48,0erg/cm<sup>2</sup>, o que é evidência da presença de agentes tensoativos, atribuída à alta concentração de matéria orgânica. As bauxitas brasileiras, estudadas nesta pesquisa, apresentam os seguintes teores médios de matéria orgânica:

**TABELA XXIV**  
**TEORES DE MATÉRIA ORGÂNICA EM ALGUMAS BAUXITAS**  
**BRASILEIRAS**

Origem	Carbono Orgânico - Porcentagem em peso (como CO <sub>2</sub> )
Poços de Caldas	0,86
Min. Rio do Norte	0,14
Cataguazes	0,44

(Avritscher, 1996)

O licor de Bayer consiste numa solução supersaturada em várias substâncias cujas formações complexas estão em permanente mutação desde o próprio momento inicial da digestão.

As primeiras amostras de licor da CBA analisadas apresentavam a seguinte proporção entre os diferentes metais presentes:

**TABELA XXV**  
**RELAÇÃO DE MASSAS ENTRE O GÁLIO E OS DEMAIS METAIS**  
**PRESENTES NO LICOR DE BAYER DA CBA**

METAL	Ga	Al	Na	Fé	Zn	V	Ni	Mn
<b>RELAÇÃO</b>	1	232	687	0,03	0,005	0,2	0,03	0,007

(Avritscher, 1996)

As soluções de galato de sódio são mais estáveis do que as soluções de aluminato de sódio. Soluções com grande variação na relação molar  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Ga}_2\text{O}_3$  podem ser mantidas.

As amostras de licor recebidas mais recentemente da usina da CBA (2001 – 2002) apresentam uma composição média bastante regular conforme se verifica no quadro apresentado a seguir:

**TABELA XXVI**  
**TEORES DE GÁLIO E PRINCIPAIS CONTAMINANTES NO LICOR DE BAYER PROVENIENTE DA CBA NOS ANOS 2001 - 2002**

CARGA / ANO DE RECEBIMENTO	Ga (mg/L)	Al %	Fe (mg/L)	V (mg/L)	Cu (mg/L)	Zn (mg/L)	Pb (mg/L)
E2 (2001)	118	3,2	1	150	<1	2	15
F2 (2001)	104	3,3	1	128	<1	2	15
G2 (2001)	126	3,98	1	-	<1	2	17
T2 (2002)	135	4,3	1	81	N.D	N.D	3,4
U2 (2002)	128	3,9	1	81	N.D	N.D	N.D
V2 (2002)	135	3,8	1	82	N.D	N.D	N.D
W2 (2002)	127	2,84	2	61	N.D	N.D	N.D
Y2 (2002)	163	4,67	<1	75	N.D	N.D	N.D
Z2 (2002)	136	5,39	4	77	N.D	N.D	N.D
A3 (2002)	128	5,27	1	71	N.D	N.D	N.D
<b>MÉDIA</b>	<b>130</b>	<b>4,06</b>	<b>1,4</b>	<b>89,5</b>			

N.D - Não determina

As cargas de gálio recebidas durante este período, mais de um ano calendário, apresentam um desvio-padrão de 15 indicando uma variação para maior ou para menor de 11%, valor esperado. Os demais metais destacados nessa tabela refletem a preocupação com as impurezas que irão contaminar o gálio metálico, produto final da pesquisa. Estas impurezas têm sido detectadas no gálio metálico produzido. Sua determinação no licor e nas frações intermediárias do processo tem se mostrado muito difícil porque estão em concentrações muito baixas. O cobre foi a principal impureza presente no metal segundo indicação de um consumidor potencial que analisou uma amostra. No entanto este íon não foi detectado no licor mesmo depois de repetidas concentrações das soluções eluentes. Pela sua presença no metal, percebe-se que deve estar presente no licor, porém os métodos analíticos disponíveis não têm sido capazes de detectá-lo no licor. No entanto está presente em quase todas as amostras de gálio metálico analisadas.

### 3.2.2 Balanço de massas para o gálio na usina da CBA em Alumínio

O balanço de massa realizado nessa etapa dos estudos é apresentado a seguir:

**TABELA XXVII**  
**VAZÕES ATUAIS DA CBA**

Fluxo de materiais	Vazão ( t/h)
Entrada de bauxita (base seca)	154
Entrada de soda virgem	3
Saída de hidrato (base seca)	94
Saída de lama vermelha (base seca)	62
Saída de areia	5
Saída de oxalato (nova instalação)	0,08

Estas massas geradas na usina de alumina apresentam os seguintes teores de gálio:

**TABELA XXVIII**  
**FLUXO DE MATERIAIS**

Gálio na bauxita	76,3mg/kg
Gálio no hidrato	11 mg/kg
Gálio na lama vermelha	54,3 mg/kg
Gálio no oxalato	71,8 mg/kg

A concentração da soda fraca obtida no balanço é de 158 mg/L. Neste balanço fica nítido que a perda de gálio no hidrato e na nova planta de extração de oxalatos é desprezível.

### **3.3 O Método de separação do gálio em resina quelante**

Até o momento (maio 2002) foram realizadas 92 experiências de carga e eluição com resinas de troca iônica de poli(amidoxima). Esta contagem iniciou-se a partir do recebimento das primeiras amostras de resina sintetizadas pelo Instituto de Macromoléculas Eloísa Mano da Universidade Federal do Rio de Janeiro (IMA/UFRJ), em junho de 1995 (03/06/1995). As experiências realizadas anteriormente não obedeceram a esta sistemática, embora estejam catalogadas e arquivadas, inclusive com o “teste da gota” ainda legível. Estas foram realizadas com resinas importadas fornecidas pelos fabricantes internacionais.

Destas 92 experiências, algumas foram de curta duração e destinavam-se a verificações visuais ou funcionais. Outras, mais elaboradas, tiveram duração de muitos meses para permitir avaliar a vida útil das resinas em uso, tanto em tempo cronológico como em número de ciclos de carga e eluição. Destas experiências, apenas a de número 86 foi realizada em tanque sob agitação, *resin in pulp*. Todas as demais foram realizadas em colunas estacionárias, operando com a resina “afogada”, isto é, o nível do líquido é mantido sempre acima do nível da coluna de resina com carregamento e eluição realizados no sentido descendente. Apenas a retrolavagem é realizada em sentido ascendente.

#### **3.3.1 Estudos em escala de bancada**

Os primeiros estudos realizados nos anos 1994 – 1996 encontram-se descritos em Chaves, A.P. et al (1995), Avritscher (1996) e Avritscher; Salles Leal Filho (1997). Relata -se aqui, resumidamente, apenas alguns resultados mais relevantes para a compreensão dos trabalhos que se seguiram, como também para explicar algumas

premissas consideradas básicas e que se originaram de resultados obtidos nas pesquisas exploratórias iniciais.

Os primeiros ensaios foram realizados em colunas de 10mm de diâmetro, buretas comuns ou colunas fabricadas especialmente em acrílico. Nestas colunas foram realizadas experiências com 10ml a 25ml de resina e vazões de 1ml/min.

Para esses primeiros ensaios não se dispunha no laboratório de método analítico instrumental e o controle do processo era feito apenas pelo “teste da gota” (Avritscher; Abrão, 1995).

Nesse período foram testadas resinas importadas para verificar se alguma delas se prestaria ao trabalho em meio alcalino. Foram testadas resinas quelantes contendo radicais iminodiacéticos como a IRC – 718 e outras com o mesmo radical. Foram também testadas resinas de troca iônica, catiônicas como a IR – 120 e resinas aniônicas como a Amberlite IRA – 400. Nenhuma destas resinas mostrou-se adequada ao trabalho em meio alcalino, com exceção da ES – 346, única a mostrar capacidade de adsorção em meio fortemente alcalino, além de alta seletividade para o gálio em relação ao alumínio.

Com esta resina foram testados como eluentes o EDTA em meio levemente ácido (pH = 4,3); EDTA em meio levemente alcalino (pH = 7,16); cloreto de sódio e acetilacetona. Nenhum destes eluentes mostrou-se adequado, principalmente quando comparados com a eficiência da eluição com os ácidos minerais.

Neste período foram testadas as primeiras resinas sintetizadas no IMA/UFRJ.

Até esse período o fluxograma adotado obedecia à seguinte seqüência:

- Condicionamento prévio da resina com solução de NaOH 2N (2 volumes.leito);
- Percolação do licor de Bayer até “teste da gota” positivo e igual à carga inicial. Testes conduzidos à temperatura ambiente e com vazões de aproximadamente 6 volumes.leito/hora;

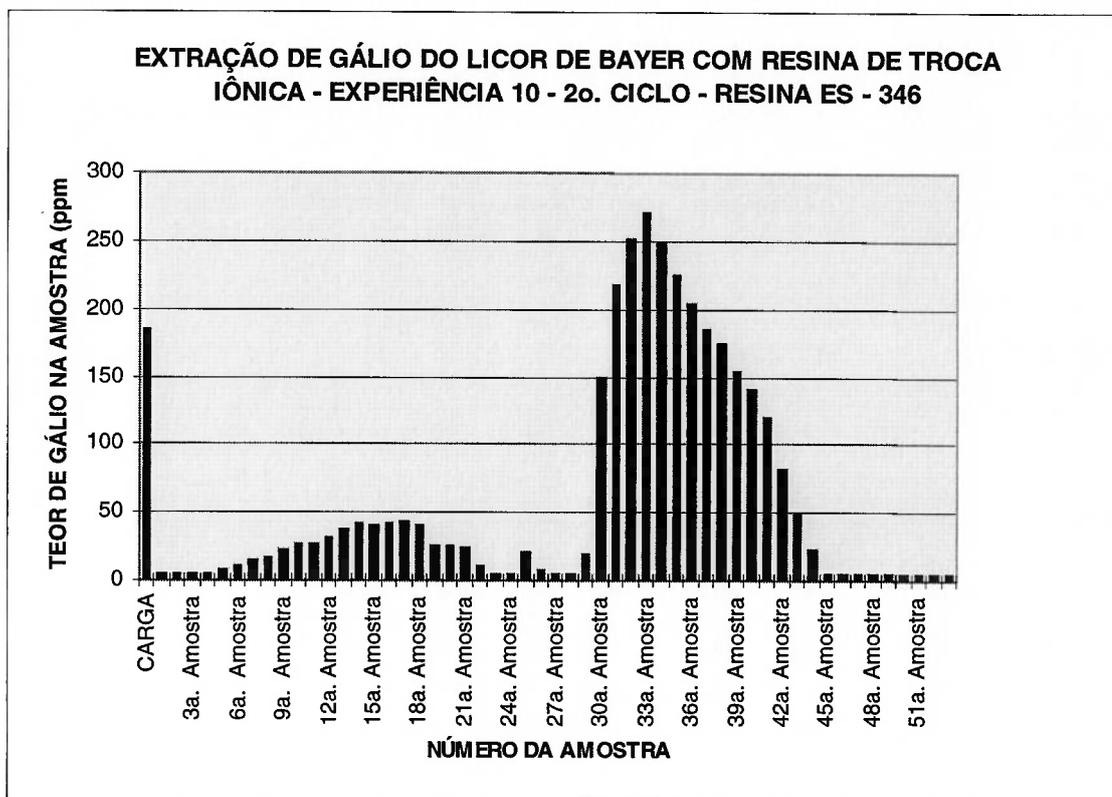
- Lavagem com solução de NaOH 2N (3 volumes.leito);
- Lavagem com água destilada à temperatura ambiente com vazões de 5 a 10 volumes.leito/hora;
- Eluição com HCl 0,5N até “teste da gota” negativo. Vazões de 5 volumes.leito/hora, recolhendo-se amostras de 10 em 10ml;
- Lavagem com água destilada e preparação da resina para novo ciclo.

Estas experiências foram realizadas em colunas de vidro e de acrílico com 20mm de diâmetro e capacidade de 150 a 200 ml de resina. Com esses volumes, as colunas de resina tinham entre 300mm e 360 mm de altura e operavam em sistema descontínuo. Uma montagem típica é mostrada na figura 17.



Figura 17 - Conjunto de colunas para operação em sistema descontínuo

O esquema apresentado a seguir descreve uma operação típica com a resina ES - 346 em coluna de 20mm de diâmetro.



(Avritscher; Salles Leal Filho, 1997)

Coluna de vidro de 20mm de diâmetro;

Volume de resina 150ml

Altura da coluna de resina 340mm

Vazão de "soda fraca" 5ml/min (2 volumes.leito/hora)

Amostras retiradas a cada 100ml

Carga- Teor de gálio na alimentação

Amostra 4 – Teor de gálio no efluente acima de 5 ppm

Amostra 16 – Interrupção da alimentação

Amostra 17 – Início da lavagem com "soda pura" (NaOH 4N)

Amostra 20 – Término da lavagem com "soda pura"

Amostra 21 – Início da lavagem com água

Amostra 24 – Término da lavagem com água

Amostra 25 – Início da eluição com HCl 0,5N

Amostra 47- Término da eluição com HCl 0,5

### **3.3.2 Técnica de controle das operações**

O carregamento das resinas é monitorado pelo “teste da gota” que permite um acompanhamento bastante acurado do processo de saturação da resina. As análises realizadas por espectroscopia de absorção atômica nas amostras indicam que o “teste da gota” permite uma avaliação acurada dos teores de gálio em concentrações na faixa de 1mg/L até 70 – 80mg/L que é a faixa de trabalho nas operações de carga e eluição e também nas precipitações para purificação e concentração de gálio.

### **3.3.3 Os processos de eluição do gálio da resina**

Ao contrário do processo de carregamento, o processo de eluição do gálio da resina tem-se mostrado bastante complexo. Esta é a etapa do processo que mais tem demandado esforços nesta pesquisa e ainda deverá exigir muito trabalho, tanto prático como teórico, no esforço de se obter a maximização no rendimento global do processo, maximização da vida útil da resina e obtenção de uma solução de eluição tão concentrada quanto possível e com um mínimo de contaminantes.

#### **3.3.3.1 A eluição com reagentes alternativos**

Como já foi mencionado, a importância de se encontrar um eluente alternativo está diretamente associado à maximização da vida útil da resina e portanto da economicidade global do processo.

Nas etapas iniciais dos estudos foram testados alguns eluentes alternativos, alguns mencionados na literatura e outros como tentativas originais. Nenhum desses mostrou-se adequado a uma unidade industrial. Assim foram testados o ácido oxálico em pH = 1; o EDTA em meio ácido e em meio alcalino; o cloreto de sódio; a acetilacetona e o sal sódico do ácido 8-hidroxiquinolina 5 sulfônico.

Mais recentemente foram testados o gluconato de sódio e os citratos de sódio e de amônio. Esses novos reagentes apresentam algumas vantagens em relação aos testados anteriormente. Esses estudos estão ainda em fase preliminar e não se dispõe de dados conclusivos.

Gluconato e citratos são reagentes comerciais, disponíveis no mercado a preços relativamente baixos em comparação com o preço do EDTA. Assim, sua recuperação após o uso não seria absolutamente mandatória. Seus complexos com o gálio não são tão estáveis como os do EDTA permitindo antever pouca interferência na adsorção do gálio na coluna e na precipitação posterior, como é o caso do EDTA, como se mostrará a seguir.

Os estudos mais detalhados, no entanto, foram realizados na tentativa de utilizar o EDTA como reagente de eluição. Isso se deve ao conhecimento detalhado e aos inúmeros trabalhos publicados sobre as reações com EDTA, a experiência acumulada no seu uso no fracionamento das terras raras em resinas de troca iônica em colunas estacionárias e à possibilidade de sua recuperação por precipitação em meio ácido (pH = 1), uma operação convencional.

### 3.3.3.2 Ensaio com o HQS em meio alcalino como eluente

Para o desenvolvimento do processo de eluição do gálio adsorvido na resina com o HQS em meio alcalino foi executado um primeiro planejamento experimental para estudar as três variáveis consideradas mais importantes, de acordo com a tabela mostrada a seguir:

<b>VARIÁVEL</b>	<b>NÍVEL BAIXO (-)</b>	<b>NÍVEL ALTO (+)</b>
pH do reagente	8	10
Concentração do reagente	10 g/L	15 g/L
Reagente para ajuste do pH	NH <sub>4</sub> OH	NaOH

Com estas variáveis foram realizadas oito experiências com os seguintes parâmetros:

**TABELA XXX**  
**PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTO PARA OTIMIZAÇÃO DA ELUIÇÃO COM HQS**

<b>Experiência</b>	<b>Concentração do reagente</b>	<b>pH da solução de eluição</b>	<b>Álcali usado para ajuste do pH</b>
73	15g/L (+)	10 (+)	NaOH (+)
74	15g/L (+)	10 (+)	NH <sub>4</sub> OH (-)
75	10g/L (-)	10 (+)	NaOH (+)
76	10g/L (-)	10 (+)	NH <sub>4</sub> OH (-)
77	15g/L (+)	8 (-)	NaOH (+)
78	15g/L (+)	8 (-)	NH <sub>4</sub> OH (-)
79	10g/L (-)	8 (-)	NaOH (+)
80	10g/L (-)	8 (-)	NH <sub>4</sub> OH (-)

Essas experiências, ainda que de caráter preliminar, permitiram concluir que o HQS é excelente eluente para o gálio desde que o pH de eluição esteja abaixo de 10 e o reagente apresente concentração elevada, ao redor de 15 g/L. Não foi possível obter um resultado conclusivo quanto ao álcali para o ajuste do pH, mas aparentemente o hidróxido de amônio permite melhores resultados.

### **3.4 Preparação das soluções para a eletrólise**

As soluções contendo gálio, outros íons metálicos e impurezas geradas na eluição das colunas de resina precisam ser preparadas para poderem ser encaminhadas à eletrólise. Esta preparação consiste, principalmente, em reduzir-se ao mínimo possível os compostos orgânicos presentes no licor e que não foram eliminados durante o processo de adsorção nem de lavagem.

#### **3.4.1 Eletrólise seletiva**

Antes da eletrólise propriamente dita é realizada uma eletrólise seletiva. Esta operação destina-se a depositar os metais mais nobres do que o gálio e que portanto

podem ser depositados em condições mais brandas do que aquele. São depositados cobre, chumbo, cádmio e também uma parte do zinco e do ferro.

Trabalha-se com tensões baixas, ao redor de 2,5V de diferença de potencial entre eletrodos durante 8 a 10 horas. Experiência com durações maiores, de até 24 horas, mostraram-se inconvenientes pela perda de gálio sem ganhos significativos na deposição dos contaminantes citados.

Na figura seguinte vê-se a célula utilizada atualmente para a eletrólise seletiva.



Figura 18 - Célula em acrílico utilizada atualmente para a eletrólise seletiva. Duas fontes de 8V e 100A cada uma.

### 3.5 Obtenção e purificação do gálio metálico

As pesquisas para obtenção de gálio metálico a partir do licor de Bayer oriundo da usina de Alumínio da CBA tiveram início com o empréstimo por parte do IPEN – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares de uma fonte retificadora de 60 volts e 50 ampères. Com os dados iniciais fornecidos pelos trabalhos de La Breteque procurou-se desde logo obter placas de aço inoxidável 316 para os cátodos e níquel polido para os ânodos.

As primeiras experiências foram realizadas em um béquer com eletrodos de aproximadamente 10mm de largura e 20mm de comprimento e dois ânodos envolvendo um cátodo. Tratando-se de eletrodos de área muito pequena, as densidades de corrente eram muito grandes e foi necessário improvisar um sistema de refrigeração com uma pequena serpentina de aço inoxidável que coubesse no béquer.

As primeiras soluções continham baixas concentrações de gálio e a quantidade de metal obtida era apenas suficiente para depositar uma pequena camada sobre o cátodo.

A primeira célula construída em acrílico com volume útil de 700ml presta-se ainda hoje para testes de eletrodos construídos com metais antes não testados e ensaios de novas variáveis de processo. Esta célula permitia o uso de um cátodo de 80mm de lado e dois ânodos de mesmo tamanho. Uma das contribuições importantes desta célula foi ter permitido testar cátodos de vários metais, como cobre, titânio, molibdênio, zircônio e tântalo. Para o ânodo manteve-se o níquel como o mais indicado, pois desde o início foi possível verificar sua excelente resistência ao ataque das soluções alcalinas. Esta célula forneceu os primeiros gramas de metal a partir do licor da usina de Alumínio.

Houve, inicialmente, muita dificuldade em melhorar o nível de polimento dos eletrodos. Ainda que a literatura recomendasse eletrodos de excelente polimento, dispunha-se então apenas de lixas manuais para polimento, um trabalho cansativo e de resultados insatisfatórios.

Foram adquiridas duas fontes retificadoras LLS-9000 de 8 volts e 100 ampères, produzidas pela Lambda Electronics Inc., que permitiram aumentar muito a densidade de corrente nos eletrodos.

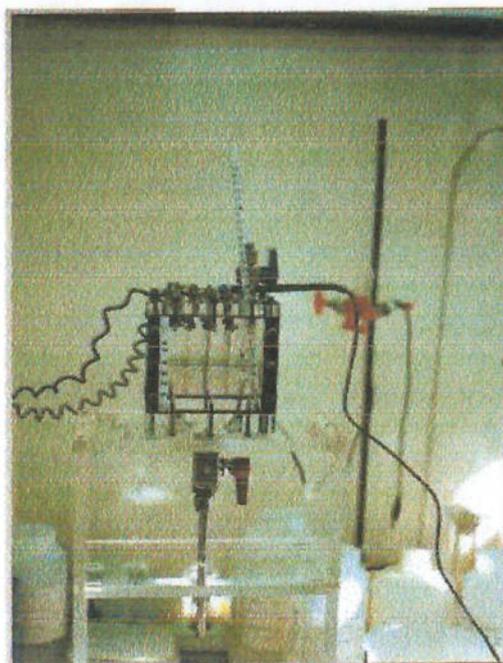


Figura 19 - Célula eletrolítica de 700ml em acrílico

Dispondo de fontes mais potentes e confiáveis e com o intuito de aumentar a produção de metal e testar o processo em volumes maiores de solução, foi projetada uma célula com um volume útil de 12 litros.

Esta célula foi ainda construída em acrílico para facilitar a observação do processo durante as operações. Comporta 9 cátodos e 10 ânodos. A relação de área ânodo: cátodo 3:1 foi mantida sempre e os ânodos são 10mm mais compridos do que os cátodos. Foi necessário adquirir uma placa de aço inoxidável e uma de níquel que foram polidas mecanicamente em empresa especializada. A qualidade do polimento melhorou consideravelmente.

Finalmente foi construída mais uma célula, desta vez em polipropileno. Com todas as características de uma célula industrial, *down sizing*. Com sistema de bombeamento e filtros e um sistema de agitação, opera com o mesmo número de eletrodos que a célula anterior e eletrodos do mesmo tamanho. Ao contrário da primeira, esta célula tem todos os contatos elétricos localizados fora da área de operação, visando

minimizar o ataque dos barramentos de cobre pela solução alcalina. Esta tentativa de reduzir o teor de cobre no gálio metálico foi apenas parcialmente bem sucedida.

### **3.5.1 Desenho e corte dos eletrodos**

Os desenhos dos eletrodos foram feitos segundo o projeto da célula eletrolítica. Foram desenhados em AUTOCAD 14 e cortados no Laboratório de Mecânica de Rochas da Engenharia de Minas, com o aparelho OMAX modelo 2652 A que utiliza jato d'água com abrasivo (granada 80 #) e pressão do jato igual a 290 MPa.

Os eletrodos foram cortados de uma chapa grande de metal (já polida mecanicamente), rigidamente presa à mesa de corte. Após o corte, os eletrodos são lavados o mais rapidamente possível para retirar o abrasivo que fica depositado sobre o metal e em seguida devem ser protegidos para que não ocorram riscos muito profundos em sua superfície. Usa-se apenas água para a limpeza dos eletrodos nesta fase.

### **3.5.2 Metais utilizados como eletrodos**

Como ânodos, foram testados o aço inoxidável e o níquel. Como cátodos, aço inoxidável e titânio. O melhor resultado da eletrólise encontrado até o momento foi conseguido utilizando-se níquel e aço inoxidável polidos eletroliticamente como ânodo e cátodo, respectivamente.

O processo de polimento do aço inoxidável e do níquel é simples e feito como a seguir. Até o momento não foi possível determinar as melhores condições para o polimento eletrolítico do titânio. Polido mecanicamente, o titânio mostrou-se excelente como cátodo, já que o gálio não adere à sua superfície. Decorrido um curto tempo após o polimento, forma-se uma camada de óxido na superfície que impede a eletrólise. Conclui-se que deva ser feita a ativação do metal (antes do polimento eletrolítico) para remover a camada de óxido formada. Para o polimento do titânio, as fontes disponíveis não são suficientes, pois a camada de óxido de titânio exige uma voltagem maior para

ser rompida durante o polimento eletrolítico (por volta de 100 - 120 V, enquanto que as fontes disponíveis mesmo se ligadas em série atingem no máximo 16 V).

O níquel foi considerado até o momento como o ânodo ideal para a realização da eletrólise, pois quando bem polido, tem sua superfície passivada, não contaminando o gálio metálico produzido. Quanto ao cátodo, os resultados com aço inoxidável têm sido satisfatórios, porém será necessário testar outros metais. O gálio deve ser pouco solúvel nestes metais, para evitar ao máximo a formação de ligas metálicas durante o processo de eletrólise. Foram testados, porém ainda não suficientemente, o grafite, molibdênio, tungstênio, titânio e zircônio.

### **3.5.3 Polimento mecânico dos eletrodos**

As chapas de metal foram polidas mecanicamente na empresa Polisa.

### **3.5.4 Limpeza dos eletrodos**

Logo após o corte dos eletrodos, os mesmos são limpos com água destilada para a retirada do abrasivo utilizado.

Os eletrodos precisam ser limpos antes do início do polimento eletrolítico. Foi utilizado como procedimento padrão nessa etapa a limpeza com água e sapólio (Bombril) até a retirada de toda a gordura da superfície do metal. Percebe-se que a superfície está limpa quando a película de água formada em cima do metal se mantém intacta por 30 segundos. Após esta limpeza, lava-se os eletrodos com água destilada. Não é necessário secar os eletrodos (para evitar alguma contaminação eventual pelo papel).

### **3.5.5 Ativação do metal**

A superfície do metal é ativada imediatamente antes de se fazer o polimento eletrolítico para retirar a camada de óxido da superfície e assim tornar mais eficiente o polimento.

A ativação do titânio, por exemplo, é feita mergulhando-se o metal em uma solução contendo 2500 ppm de HF em água, durante 30 segundos, se o titânio estiver exposto ao ar por mais de um dia. De 0 a 1 dia, a ativação também deve ser feita, mas utilizando-se um tempo menor. Pode-se utilizar também a seguinte formulação para a ativação do titânio : 33% em volume de HF, 67% em volume de HNO<sub>3</sub> à temperatura ambiente durante aproximadamente 30 segundos.

### **3.5.6 Polimento eletrolítico**

O processo de polimento dos metais influi de forma decisiva na eletrólise. A partir dos resultados experimentais, observou-se que o rendimento da eletrólise e qualidade do metal são prejudicados se o polimento não estiver bem feito. No caso do titânio, por exemplo, não houve deposição de gálio no eletrodo quando o polimento eletrolítico não foi realizado.

Macro e micro polimento ocorrem simultaneamente. Também ocorre a passivação do metal, aumento do brilho e nivelamento da superfície. A remoção do metal é controlada e normalmente são removidos de 2,5 a 65  $\mu\text{m}$ .

Para cada metal, assim como na ativação, há um procedimento específico a ser seguido. Os fatores que influenciam no polimento eletrolítico, para uma dada solução eletrolítica, são: tempo, temperatura e densidade de corrente. O hidrogênio é liberado no cátodo, e, o oxigênio, no ânodo. Este fato colabora para a passivação do metal, e também, para aumentar sua resistência à corrosão. A maioria dos polimentos eletrolíticos é feita utilizando-se uma densidade de corrente na faixa de 2,7 a 27 A / dm<sup>2</sup>, voltagem de 5 a 12 V, tempo de 2 a 12 min e agitação para a renovação da solução perto da superfície metálica. Se forem utilizadas condições mais rigorosas (maiores densidades de corrente ou maiores tempos) no processo, deve-se tomar cuidado para evitar a corrosão da superfície metálica.

Na célula de polimento, o metal a ser utilizado constitui o ânodo e, portanto, deve-se tomar cuidado para que a área dos cátodos seja maior do que a área dos ânodos para que toda a área da placa a ser polida seja recoberta pelos cátodos.

### **3.5.7 Limpeza do gálio após a eletrólise**

Até o momento só foi possível aplicar a limpeza com ácidos minerais. Esta limpeza é eficiente. A perda de metal por dissolução é muito pequena e o produto, como será mostrado mais adiante, é um metal com pureza maior do que 99,99% (4N). A limpeza com ácido clorídrico 1:1 é mais simples de ser executada do que a limpeza com ácido nítrico. Este último provoca reação intensa com formação de grandes volumes de espuma. De acordo com a literatura, verifica-se, no entanto, ser necessário o uso de ambos para que haja a eliminação também dos metais mais nobres, que não são atacados pelo ácido clorídrico.

### **3.6 Estudos em Unidades Contínuas – Descrição das Diversas Unidades Contínuas Projetadas e Operadas**

Quatro unidades para operação contínua foram projetadas, sendo a quarta a usina piloto em operação atualmente. Iniciou-se com uma unidade muito simples, cujas conexões usavam mangueiras de borracha até a usina piloto atual, com tanques de centenas de litros e todas as tubulações e conexões em aço inoxidável 316.

Estas instalações visavam principalmente permitir um estudo mais acurado dos possíveis problemas a serem enfrentados em eventual unidade industrial que venha a utilizar o processo ora proposto. Assim, toda a filosofia de construção e montagem esteve sempre baseada em materiais e equipamentos disponíveis no mercado nacional e com um projeto que fosse o mais parecido possível com o de uma unidade industrial.

Tais instalações sempre foram vistas como um processo de aprendizagem. Desde o início operou-se sempre com o licor original da Companhia Brasileira de Alumínio, nunca com licores sintéticos, por mais que o licor de Bayer da usina implicasse muitas vezes em problemas de difícil superação. Muitas vezes teria sido mais fácil analisar parâmetros importantes utilizando licores sintéticos, mas embora mais cômodo, seria posteriormente de aplicação duvidosa.

#### **3.6.1 Primeiras Unidades Contínuas Projetadas e Operadas**

A primeira unidade contínua foi montada com garrações de vidro como tanques de alimentação, tubulações em mangueiras de látex e colunas de vidro de 20mm de diâmetro. Esta instalação é vista na figura a seguir.

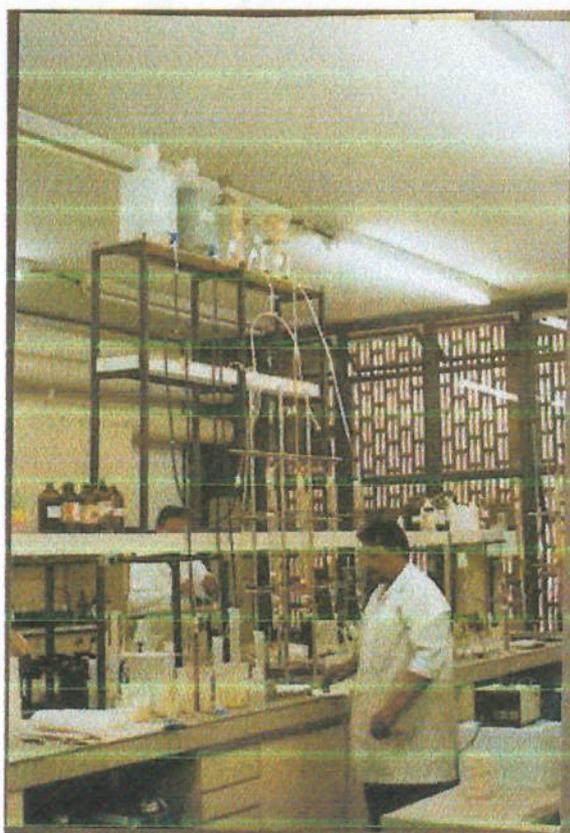


Figura 20 - Conjunto de colunas de vidro para ensaios contínuos

A unidade, operando com 150ml a 200ml de resina, permitia vazões de “soda fraca” de alguns mililitros por minuto até no máximo 10 mililitros por minuto, isto é, 3 a 4 volumes.leito/hora. Nesta unidade foram testadas as primeiras resinas enviadas pelo IMA/UFRJ e avaliadas em comparação com a resina ES – 346.

A partir das experiências 24 e 29 já se dispunha de quantidades maiores de resina e foi projetada a segunda unidade contínua, agora com tanques de polietileno de 50 litros como alimentação, tubulação e válvulas em PVC e colunas de 50mm de diâmetro em acrílico. Essas colunas operavam com 1,5 litros de resina cada uma.

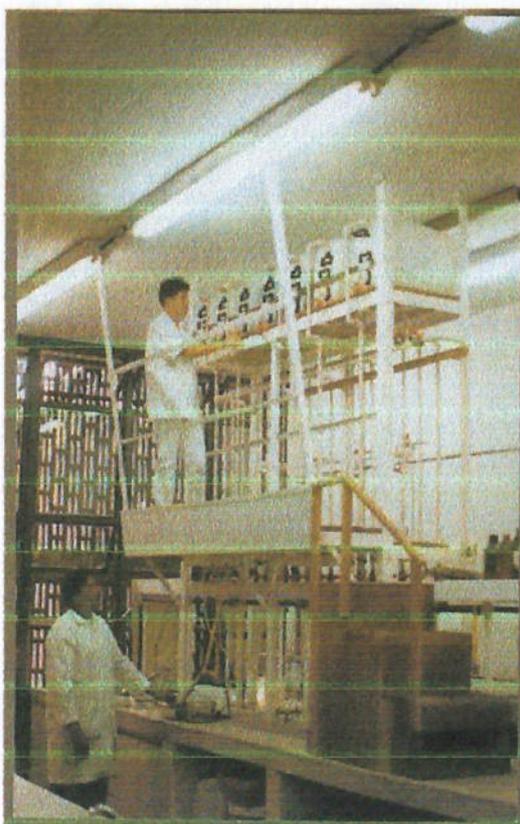


Figura 21 – Segundo sistema contínuo projetado. Tanques de polietileno de 50 litros. Tubulação e válvulas em PVC. Colunas de 50mm de diâmetro. Vista frontal

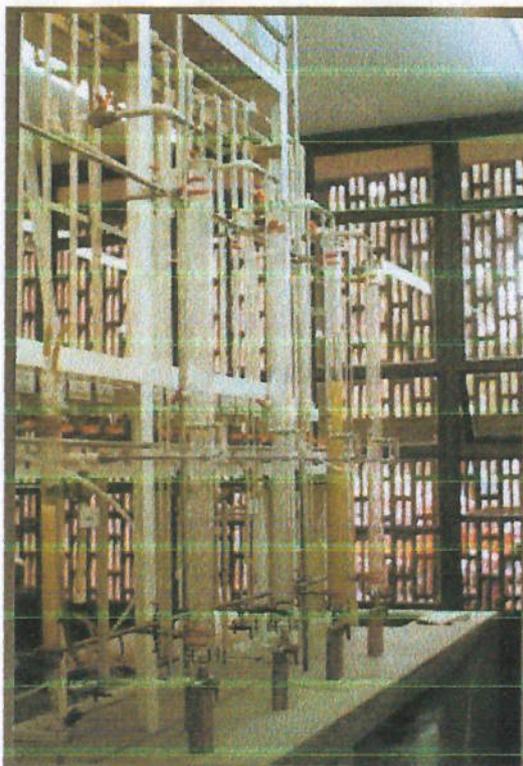


Figura 22 – Mesma instalação. Vista das colunas.

A unidade vista acima permitiu o desenvolvimento de um trabalho de experimentação das resinas sintetizadas no IMA e de muitos detalhes do processo. Foi realizado um teste de longa duração, experiência 44, utilizando-se aquecimento no intervalo de 50 °C – 60 °C. Procurava-se identificar possíveis problemas com a operação na usina, onde se espera que o licor chegue até as resinas a essa temperatura. Os resultados foram muito bons, indicando que a operação a essas temperaturas é mais eficiente do que à temperatura ambiente.

A partir do ano de 1999 foi decidido ampliar as instalações de modo a poder alcançar uma produção de gálio de 50g/dia e assim dispor de dados suficientes para o projeto de uma unidade industrial ou pelo menos semi-industrial. Esta é a unidade piloto atual.

Esta unidade foi, inicialmente, projetada com colunas de 120mm de diâmetro para as resinas quelantes e posteriormente ampliada com colunas de 200mm de diâmetro.

Esta unidade pode ser vista nas fotos seguintes.



Figura 23 - Colunas de resina de 120mm



Figura 24 - Usina piloto atual – Colunas de 200mm de diâmetro – Tanques de 180 e 270 litros. Tubulação e válvulas em aço inoxidável 316

### 3.6.2 Descrição da Unidade Piloto Atual

Inicialmente a “soda fraca” é transportada em contêineres da fábrica da CBA, em Alumínio, para o laboratório. Na usina foi instalado um tanque decantador com capacidade aproximada de 5 mil litros, permitindo assim que a solução de soda fraca, enviada ao laboratório, ficasse em repouso por uma semana ou mais para deposição do excesso de alumina contida no licor e que se depositava nas instalações da usina piloto.

Foram montadas três colunas em acrílico para extração do gálio. Inicialmente estas colunas tinham 120mm de diâmetro. Posteriormente foram trocadas por colunas de 200mm. Quando do aumento de diâmetro das colunas, optou-se pela colocação de distribuidores de líquido no fundo da coluna (crepinas). Não foi possível, no entanto, manter a estanqueidade da coluna de acrílico com a colocação das crepinas, que foram retiradas. Apesar disso, para diâmetros maiores de coluna será imprescindível a colocação de distribuidores de fluxo.

A produção de água destilada opera com três destiladores (dois confeccionados em aço inoxidável e um em quartzo) com capacidade total de produção de 18 L de água destilada/h. A partir de maio passado foi instalada uma unidade de resina mista com capacidade para gerar 300 litros por hora de água deionizada. Esta unidade está em seus primeiros dias de operação e não se tem ainda idéia de sua performance.

Todas as tubulações são confeccionadas em aço inox 316, eliminando assim os vazamentos que eram comuns nas unidades confeccionadas com tubos de PVC.

A unidade piloto atual opera com três colunas de resina quelante. As colunas, todas de 200 mm de diâmetro, contêm quantidades diferentes da mesma resina IM-02. A experiência 90 opera com 20 litros de resina, a experiência 91 opera com 18 litros de resina e a experiência 92 opera com 12 litros de resina. A intenção ao distribuir não uniformemente as resinas nas colunas é verificar experimentalmente, qual a altura mínima de resina – número de placas teóricas – necessária para se obter uma separação eficiente gálio/alumínio. Não encontramos este dado na literatura e

ainda que disponível, teria que ser testado experimentalmente com licor e resina próprios.

Uma bóia elétrica no tanque de alimentação da “soda fraca” permite operar as três colunas simultaneamente à noite, sem assistência e sem que haja risco de as colunas secarem.

Foi colocado um tampão em cada coluna, de modo a permitir a retirada de amostra de resina após cada ciclo e assim monitorar sua contaminação por íons metálicos. Este tampão deverá ser removido após concluir-se quais são os íons metálicos contaminantes e como removê-los.

Após a eluição das colunas de resina quelante a solução de gálio é precipitada a pH=5, com ácido sulfúrico, ocorrendo a separação dos hidróxidos de gálio e alumínio e da maioria dos compostos orgânicos. Grande parte do volume de líquido pode ser descartado.

Durante várias experiências ocorreu a precipitação de um composto no momento de ajuste da alcalinidade para a preparação da eletrólise. Este precipitado era, conforme analisado, um sulfato. Assim decidiu-se substituir o ácido sulfúrico por ácido nítrico em todas as operações da usina. Esta alteração teve resultados muito ruins. A partir desta alteração não foi mais possível obter um grama sequer de gálio metálico, pois o ácido nítrico, reduzido a amônia, impedia completamente a deposição do metal. Atualmente voltou-se a operar com ácido sulfúrico.

O precipitado é levado a seguir a pH = 2, ocorrendo a ressolubilização do gálio e do alumínio, os ácidos húmicos permanecendo insolúveis. Esses ácidos são então filtrados, e a solução resultante é passada na coluna XAD para eliminação dos orgânicos residuais.

O precipitado de matéria orgânica é redissolvido, porque sendo muito volumoso, arrasta uma massa significativa de gálio. Dissolve-se com hidróxido de sódio e reprecipita-se com ácido sulfúrico a pH = 2. Este precipitado é agora, descartado.

A solução passada na resina XAD -16 sofre nova precipitação a  $\text{pH} = 5$ . Após decantação tem-se uma solução com concentrações já da ordem de 2 g/L de gálio. Essa solução, somente então, é concentrada por evaporação, reduzindo-se assim o consumo de energia do processo.

A partir de junho de 2001, as instalações para eletrólise contam com um retificador oferecido em comodato pela TECNOVOLT com capacidade para fornecer até 10 volts de diferença de potencial e 300 ampères em corrente contínua. Esta fonte permite a realização de ensaios de eletrólise com densidades de corrente mais elevadas do que as duas fontes de 8 volts e 100 ampères que já eram disponíveis.

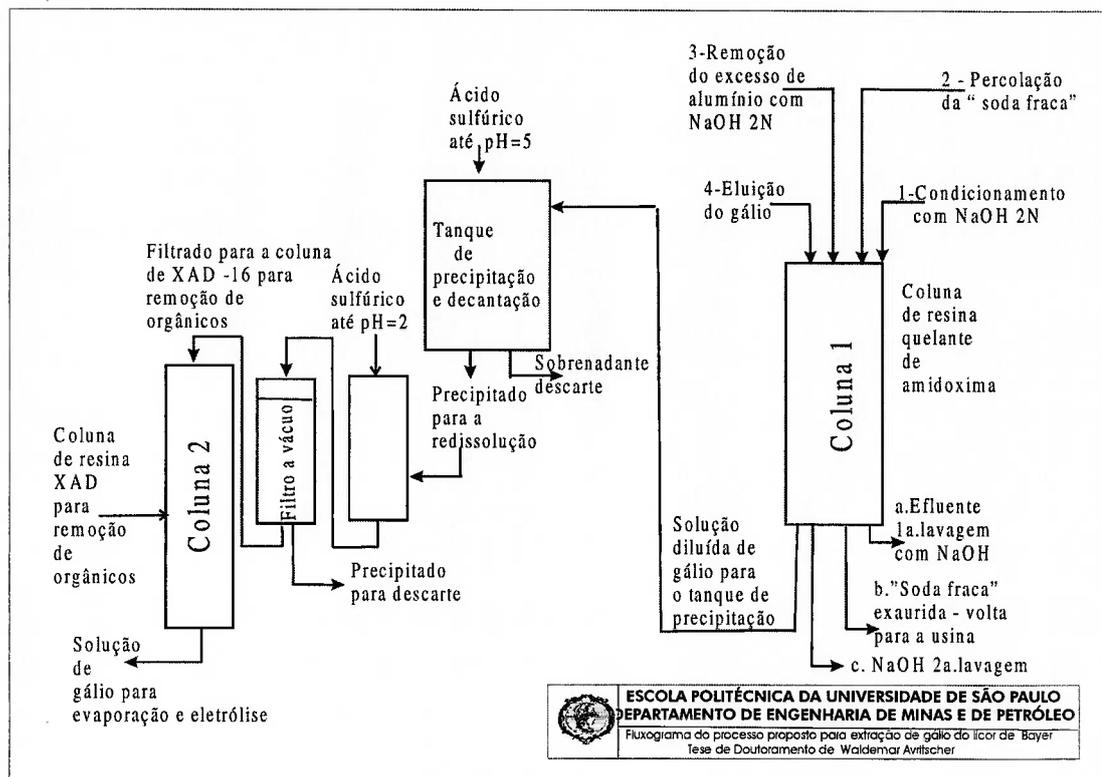
Foi adquirida uma nova célula, em polipropileno, com bomba para circulação e filtração da solução e sistema de agitação dos cátodos. Com este conjunto foram realizados até agora 11 ensaios de eletrodeposição. O conjunto é mostrado na figura seguinte:



Figura 25 – Conjunto atual para ensaios de eletrólise. Fonte de 10 volts 300 ampères e célula de 14 litros em polipropileno

### 3.6.3 Fluxograma do processo atualmente aplicado

Logo abaixo é apresentado o fluxograma do processo atualmente aplicado na usina piloto. Nas páginas seguintes é apresentado em detalhe um exemplo representativo do balanço de massas para um ciclo de carregamento e eluição.

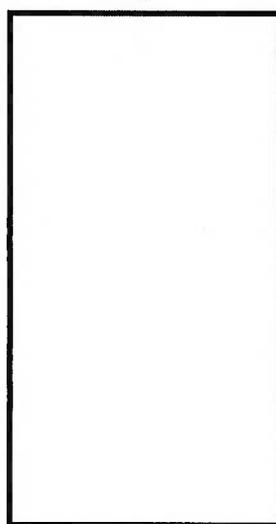


### Carregamento da resina com “soda fraca”

Espécie	Volume/concentração	Massa
Licor	155 litros	217kg
Gálio	135 Mg/L	20,9g
Alumínio	4,6%	7,13kg
Ferro	1,0 mg/L	155mg
Vanádio	81mg/L	12,5g
Cobre	N.d.	-
Zinco	N.d.	-
<b>Matéria orgânica</b>	<b>N.d.</b>	<b>-</b>
Chumbo	3,4 mg/L	527mg

Experiência 90  
Ciclo 6  
Carga de licor T2  
Vazão 18 litros/hora

Rendimentos  
Gálio 84%  
Impurezas retidas  
na resina-  
Alumínio 17%  
Ferro 90%  
Vanádio 7%  
Chumbo 94%



Coluna 200mm de diâmetro  
Altura da resina 780mm  
Volume de resina 20 litros

Espécie	Volume/concentração	Massa
Licor	155 litros	217kg
Gálio	22 mg/L	3,41g
Alumínio	3,8%	5,89kg
Ferro	0,1 mg/L	15,5mg
Vanádio	75 mg/L	11,62g
Cobre	0,1 mg/L	15,5mg
Zinco	N.d.	-
<b>Matéria orgânica</b>	<b>N.d.</b>	<b>-</b>
Chumbo	0,20mg/L	31mg

Esse exemplo permite uma avaliação dos fenômenos que governam o processo de carregamento da resina:

- Os rendimentos em gálio são bons. Neste caso específico a resina mostrou uma capacidade de carga de 874 mg/L de resina.
- O teor de gálio na “soda fraca exaurida”, isto é, após percolação na resina é, neste ciclo, relativamente baixo. Usualmente é preferível percolar um volume maior de “soda fraca” permitindo uma saturação mais completa da resina com gálio. Isto daria um menor rendimento no carregamento, mas um rendimento maior no ciclo como um todo, já que haveria mais gálio adsorvido na resina neste mesmo ciclo.
- Os números indicam uma massa muito grande de alumínio retida na resina. Grande parte dessa massa deverá ser eliminada durante o processo de lavagem com “soda pura” – NaOH 2N –, operação que se segue ao carregamento. Mas este contaminante aparece nas cinzas da resina calcinada, indicando que parte importante deste permanece adsorvido, mesmo após a lavagem com “soda pura”.
- A maior parte do ferro e do chumbo presentes no licor são retidos na resina.
- Pequena parte do vanádio é retida na resina, mas este contaminante acumula-se na resina sendo um dos responsáveis pela perda de carga.

O processo se inicia com uma lavagem com hidróxido de sódio para eliminar o excesso de alumínio adsorvido na resina.

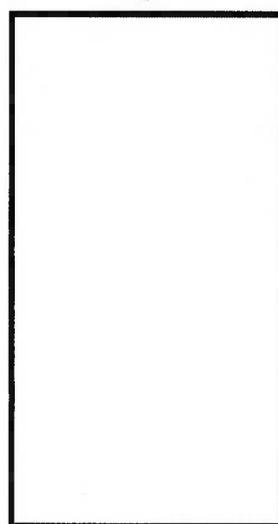
Continuamos a apresentar a experiência 90, ciclo 6. O próximo esquema representa a lavagem com álcalis neste ciclo após o carregamento.

## Lavagem com NaOH 2N “Soda pura”

Espécie	Volume/concentração	Massa
Solução de NaOH 2N	60 litros	72 kg

Experiência 90  
Ciclo 6  
Carga de licor T2  
Vazão 30 litros/hora

Rendimentos  
A perda de gálio  
representa 3% do gálio  
retido na resina.  
A eliminação do  
alumínio representa  
58% do alumínio  
adsorvido na resina.



Coluna 200mm de diâmetro  
Altura da resina 780mm  
Volume de resina 20 litros

Espécie	Volume/concentração	Massa
Solução de NaOH 2N	60 litros	72kg
Gálio	18 mg/L	0,54g
Alumínio	2,4%	0,720kg
Ferro	N.d	-
Vanádio	43 mg/L	1,3g
Cobre	N.d	-
Zinco	N.d.	-
<b>Matéria orgânica</b>	N.d.	-
Chumbo	0,20mg/L	6m g

O gráfico acima destaca alguns aspectos importantes do processo:

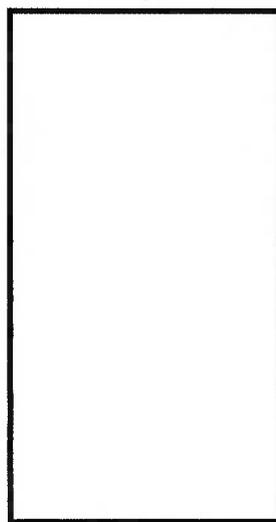
- A perda de gálio nesta lavagem é pequena, mas impede que se aumente muito o volume de álcali pois isso aumentaria essa perda.
- A eliminação do excesso de alumínio é eficiente. Permanecem ainda quantidades importantes de alumínio. Neste exemplo permaneceram adsorvidos na resina 520g deste metal.

O próximo passo é a eluição propriamente dita. Continuamos com o mesmo exemplo:

## Eluição com água destilada

Espécie	Volume/concentração	Massa
Água destilada	630 litros	630 kg

Experiência 90  
Ciclo 6  
Carga de licor T2  
Vazão 60 litros/hora  
Rendimentos  
Gálio 15,6 gramas  
aproveitáveis.  
Representam 92%  
do gálio adsorvido  
na resina



Coluna 200mm de diâmetro  
Altura da resina 780mm  
Volume de resina 20 litros

Espécie	Volume/concentração	Massa
Água destilada	630 litros	630kg
Gálio	25 mg/L	15,69g
Alumínio	0,9mg/L	6g
Ferro	-	-
Vanádio	0,15mg/L	0,9g
Cobre	-	-
Zinco	N.d.	-
Chumbo	N.d.	-
<b>Matéria orgânica</b>	N.d.	-

Após a eluição seguem-se as operações de eliminação das impurezas orgânicas e concentração do gálio para a eletrólise. Os balanços de massa apresentados a seguir descrevem uma experiência típica de preparação do gálio para eletrólise. Aqui, porém, já não nos referimos mais à experiência 90 ciclo 6, porque a partir da primeira precipitação em  $\text{pH} = 2$ , começa-se a juntar o máximo de volume de gálio de experiências e ciclos diversos, buscando alcançar a maior concentração possível do metal para uma única operação de eletrólise. Este esforço para reunir a maior massa possível de gálio traz várias vantagens operacionais, mas a principal delas é que em nossas operações sempre restam, aproximadamente,  $1\text{ g/L} - 1,5\text{ g/L}$  de gálio não eletrolisado, independentemente da massa ou da concentração inicial. Assim, quanto maior a concentração inicial, menor é a perda proporcional.

**Primeira precipitação a pH = 5**  
**Descarte do excesso de água**

Espécie	Volume/concentração	Massa
Solução de eluição	630 litros	-
Gálio	-	15,69g
Alumínio	-	-
Ferro	-	-
Vanádio	-	-
Cobre	N.d.	-
Zinco	N.d.	-
Matéria orgânica	-	-
Ácido sulfúrico 50%	700ml	-

1ª Precipitação  
pH=5. Ajuste  
do pH com ácido  
sulfúrico.  
Após decantação  
o sobrenadante  
é descartado



Tanque em aço inoxidável  
Capacidade 700 litros.  
Com agitação

Descarte

Produto

Espécie	Volume/concentração	Massa
Solução Carregada	30 litros	-
Gálio	-	15g
Alumínio	-	-
Ferro	-	-
Vanádio	-	-
Cobre	N.d.	-
Zinco	N.d.	-
Matéria orgânica	-	-

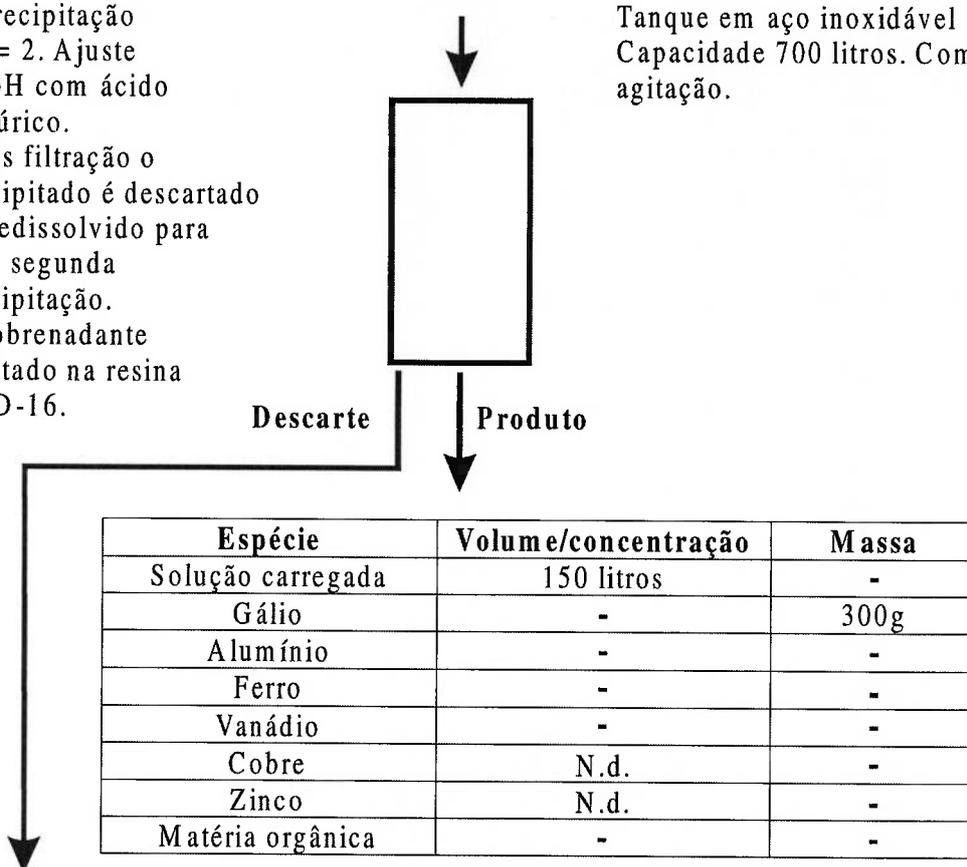
Espécie	Volume/concentração	Massa
Solução Descartada	600 litros	-
Gálio	<1mg/L	0,5g
Alumínio	-	-
Ferro	-	-
Vanádio	-	-
Cobre	N.d.	-
Zinco	N.d.	-
Matéria orgânica	-	-

**Segunda precipitação. Ajuste até pH = 2**  
**Descarte de matéria orgânica**

Espécie	Volume/concentração	Massa
Solução ácida pH=5	150 litros	-
Gálio	-	300g
Alumínio	-	-
Ferro	-	-
Vanádio	-	-
Cobre	N.d.	-
Zinco	N.d.	-
Matéria orgânica	-	-
Ácido sulfúrico 50%	100ml	-

2ª Precipitação  
 pH = 2. Ajuste  
 do pH com ácido  
 sulfúrico.  
 Após filtração o  
 precipitado é descartado  
 ou redissolvido para  
 uma segunda  
 precipitação.  
 O sobrenadante  
 é tratado na resina  
 XAD-16.

Tanque em aço inoxidável  
 Capacidade 700 litros. Com  
 agitação.



Espécie	Volume/concentração	Massa
Solução carregada	150 litros	-
Gálio	-	300g
Alumínio	-	-
Ferro	-	-
Vanádio	-	-
Cobre	N.d.	-
Zinco	N.d.	-
Matéria orgânica	-	-

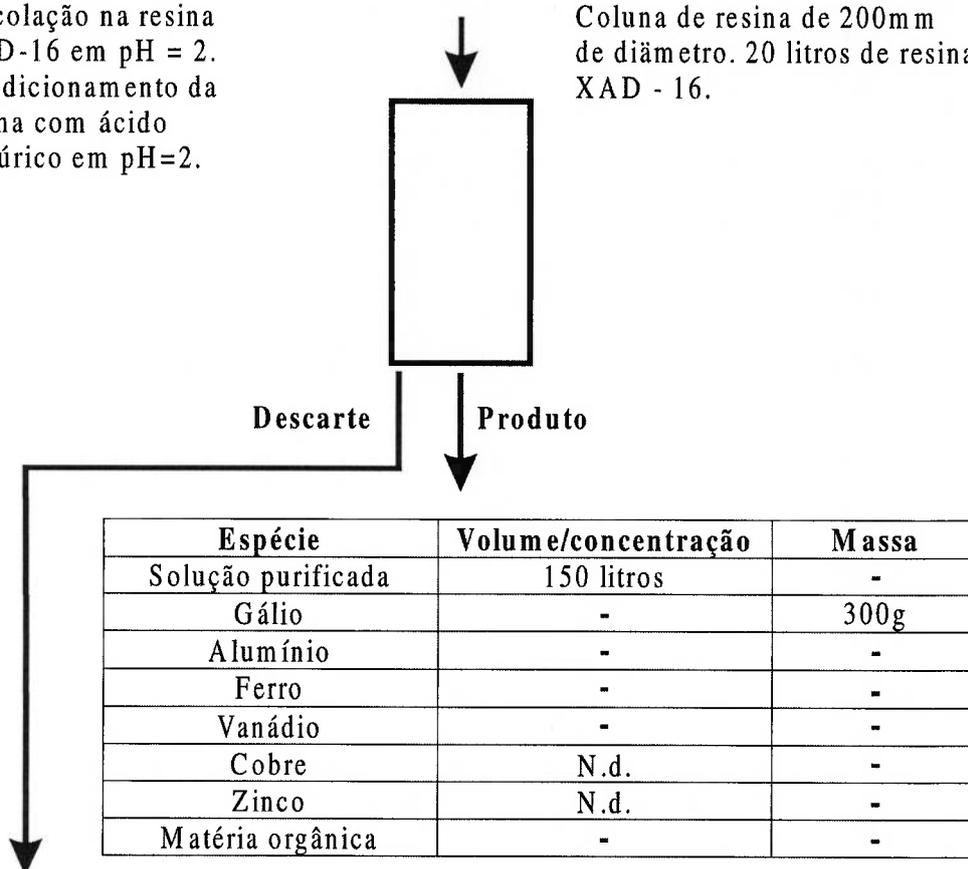
Espécie	Volume/concentração	Massa
Solução descartada	-	-
Gálio	-	15g
Alumínio	-	-
Ferro	-	-
Vanádio	-	-
Cobre	N.d.	-
Zinco	N.d.	-
Matéria orgânica	-	-

**Percolação na resina XAD-16  
em pH = 2. Descarte de orgânicos coloridos.**

Espécie	Volume/concentração	Massa
Solução de percolação	150 litros	-
Gálio	-	300g
Alumínio	-	-
Ferro	-	-
Vanádio	-	-
Cobre	N.d.	-
Zinco	N.d.	-
Matéria orgânica	-	-
Ácido sulfúrico 50%	700ml	-

Percolação na resina XAD-16 em pH = 2. Condicionamento da resina com ácido sulfúrico em pH=2.

Coluna de resina de 200mm de diâmetro. 20 litros de resina XAD - 16.



Espécie	Volume/concentração	Massa
Solução purificada	150 litros	-
Gálio	-	300g
Alumínio	-	-
Ferro	-	-
Vanádio	-	-
Cobre	N.d.	-
Zinco	N.d.	-
Matéria orgânica	-	-

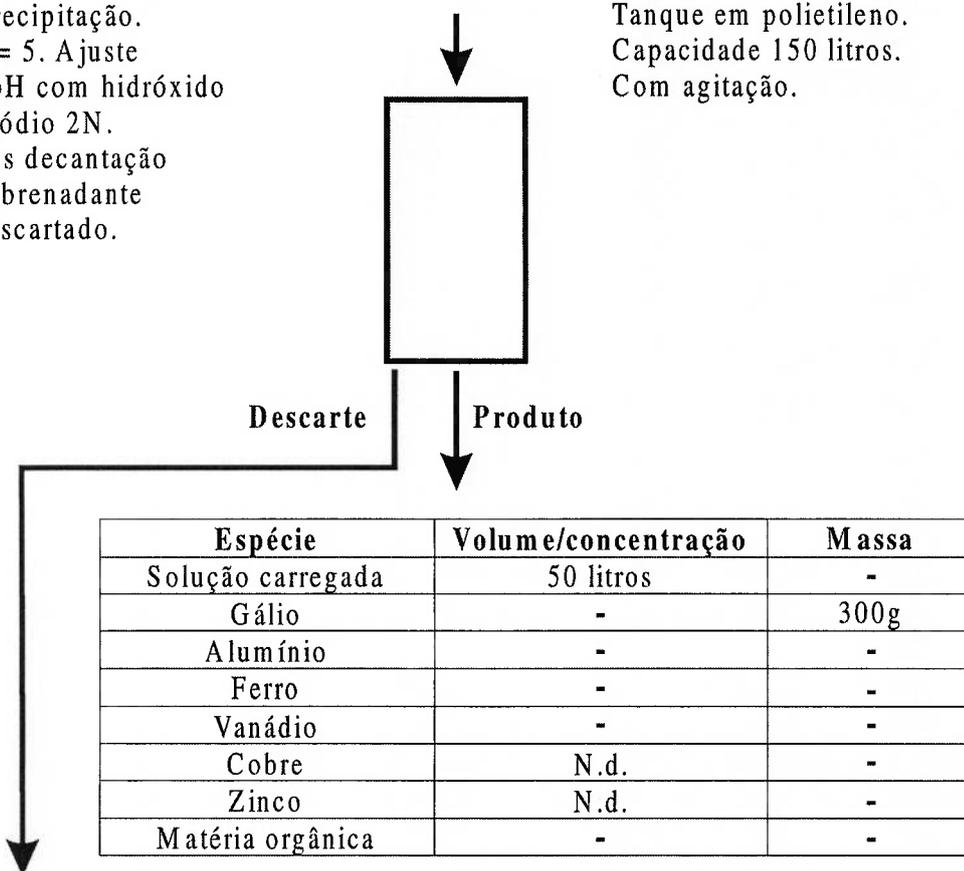
Espécie	Volume/concentração	Massa
Solução descartada	Lavagem de resina	-
Gálio	-	-
Alumínio	-	-
Ferro	-	-
Vanádio	-	-
Cobre	N.d.	-
Zinco	N.d.	-
Matéria orgânica	-	-

**Terceira precipitação. pH = 5**  
**Descarte do excesso de água .**

Espécie	Volume/concentração	Massa
Solução purificada na resina XAD	150 litros	-
Gálio	-	300g
Alumínio	-	-
Ferro	-	-
Vanádio	-	-
Cobre	N.d.	-
Zinco	N.d.	-
Matéria orgânica	-	-
Hidróxido de sódio 2N	6000ml	-

3ª precipitação.  
 pH = 5. Ajuste  
 do pH com hidróxido  
 de sódio 2N.  
 Após decantação  
 o sobrenadante  
 é descartado.

Tanque em polietileno.  
 Capacidade 150 litros.  
 Com agitação.



Espécie	Volume/concentração	Massa
Solução descartada	150 litros	-
Gálio	1mg/L	0,5g
Alumínio	-	-
Ferro	-	-
Vanádio	-	-
Cobre	N.d.	-
Zinco	N.d.	-
Matéria orgânica	-	-

## 4 AVALIAÇÃO DOS RESULTADOS

A partir da experiência 21, todas as demais referem-se a resinas sintetizadas pelo IMAUFRJ ou com receita fornecida pelo IMA e sintetizadas em São Paulo, em escala ampliada.

A partir da experiência 46 as principais experiências foram realizadas com as resinas SIM-01; SIM-02 e SIM-03 sintetizadas na Faculdade de Farmácia da USP, em escala piloto, com geração de aproximadamente 12 – 14 litros em cada síntese.

As experiências 81, 82, 83 e 86 utilizaram a resina IM- 01 produzida em Cosmópolis, na empresa ECADIL, em escala semi-industrial (90 litros de resina aproximadamente). As experiências 81 e 82, iniciadas em março de 2001, foram testadas durante mais de 10 meses.

As experiências 90, 91 e 92 iniciaram-se em março corrente e utilizam a resina IM – 02, sintetizada na empresa GLOBEQUÍMICA, em Cosmópolis, e ainda estão sendo testadas.

### 4.1 Avaliação geral do processo proposto e rendimentos globais

A usina piloto atual foi projetada para ter uma capacidade nominal de 50g/dia de gálio. Este valor foi estabelecido partindo-se da premissa de utilizar 40 a 50 litros de resina com capacidade de carga de 1200 mg a 1400mg de gálio por litro de resina em ciclos de carga/eluição de 24 horas. Partindo-se destes valores previa-se uma produção de 1kg a 1,2kg de gálio por mês. Estes valores não foram alcançados. Para avaliarmos a verdadeira capacidade de produção da usina e portanto para podermos estimar a capacidade de produção de uma unidade industrial é importante considerar os seguintes fatores que determinaram a capacidade atual de produção da usina:

- As experiências 81 e 82, mesmo operando simultaneamente, continham 40 litros de resina, que, no início, apresentavam verdadeiramente uma capacidade de carga de 1,2g a 1,4g de gálio por litro de resina. No entanto esta capacidade de carga foi-se reduzindo mais rapidamente do que o esperado. Esta queda não havia sido detectada nas experiências anteriores, realizadas em menor escala. Esta perda de carga é, no

momento, o principal problema a ser enfrentado. Pela tabela XLIV, vê-se que a capacidade de carga média de ambas as experiências foi da ordem de 600mg de gálio por litro de resina.

- No início da operação com as experiências 81 e 82, havia dificuldade em se operar continuamente pela precipitação de alumina no sistema. Foi necessário interromper a operação muitas vezes para limpar as instalações e as próprias colunas de resina que recebiam uma carga enorme de alumina precipitada sobre a resina. A solução deste problema com a implantação de um tanque de decantação na usina em Alumínio deverá corresponder a instalação de grandes unidades de decantação em uma usina industrial.
- É possível operar um ciclo completo em 24 horas. Esta afirmativa refere-se, no entanto, a uma unidade industrial com equipes de manutenção e supervisão operando 24 horas por dia. Em escala de laboratório isso se torna muito difícil. Assim foi necessário interromper frequentemente a operação por falta de água destilada e outros problemas operacionais que exigiram a interrupção das operações até a chegada do pessoal de manutenção.

Para uma avaliação mais correta da capacidade da usina piloto atual mostramos os quadros de produção a seguir.

**TABELA XXXI**  
**PRODUÇÃO DA USINA PILOTO DURANTE O ANO DE 2001 – MASSA**  
**TOTAL DE GÁLIO PRECIPITADA**

Teste	Por teste	Acumulado	Porcentagem do total
	(g)	(g)	%
1	43	43	2,25
2	169	212	8,84
3	220	432	11,51
4	222	654	11,61
5	242	896	12,66
6	314	1210	16,42
7	151	1361	7,90
8	184	1545	9,62
9	272	1817	14,23
10	95	1912	4,97
			100,00

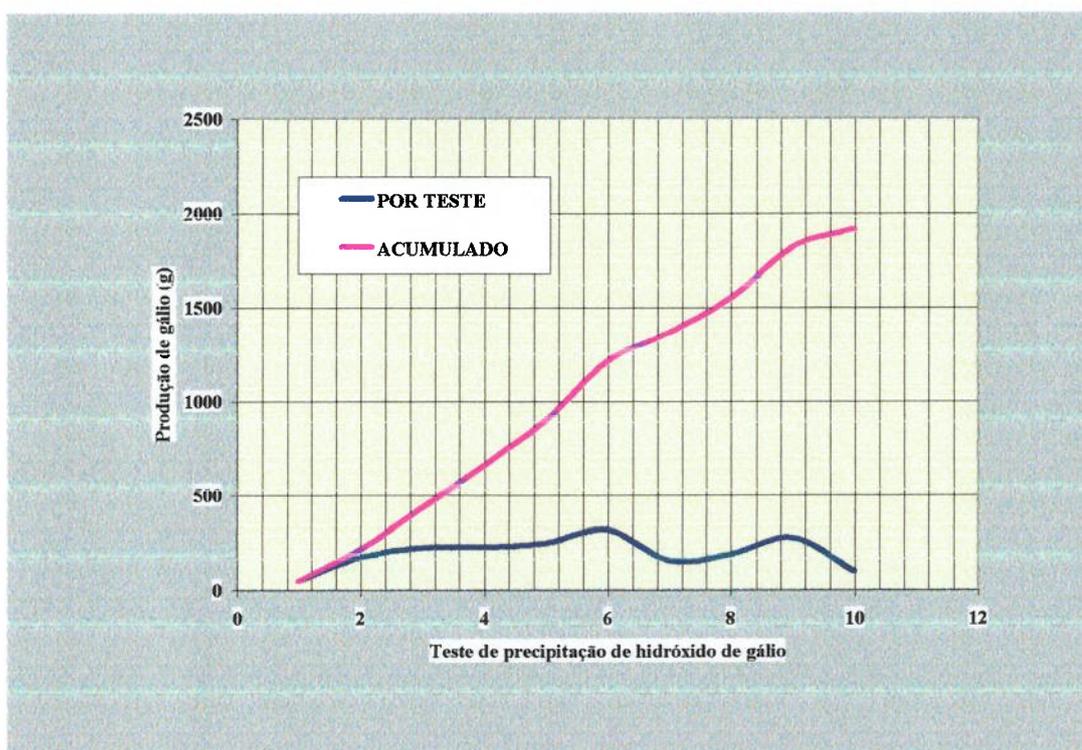


Figura 26 – Produção da usina em hidróxido de gálio precipitado.

**TABELA XXXII**  
**PRODUÇÃO DA USINA PILOTO DURANTE O ANO DE 2001 – MASSA**  
**TOTAL DE GÁLIO METÁLICO OBTIDA**

Eletrólise	Por eletrólise	Acumulado	Porcentagem do total
	(g)	(g)	%
PAV - 1	44	44	3
PAV - 2	176	221	15
PAV - 3	234	455	31
PAV - 4	244	699	47
PAV - 5	272	971	66
PAV - 6	354	1325	90
PAV - 7	196	1477	100

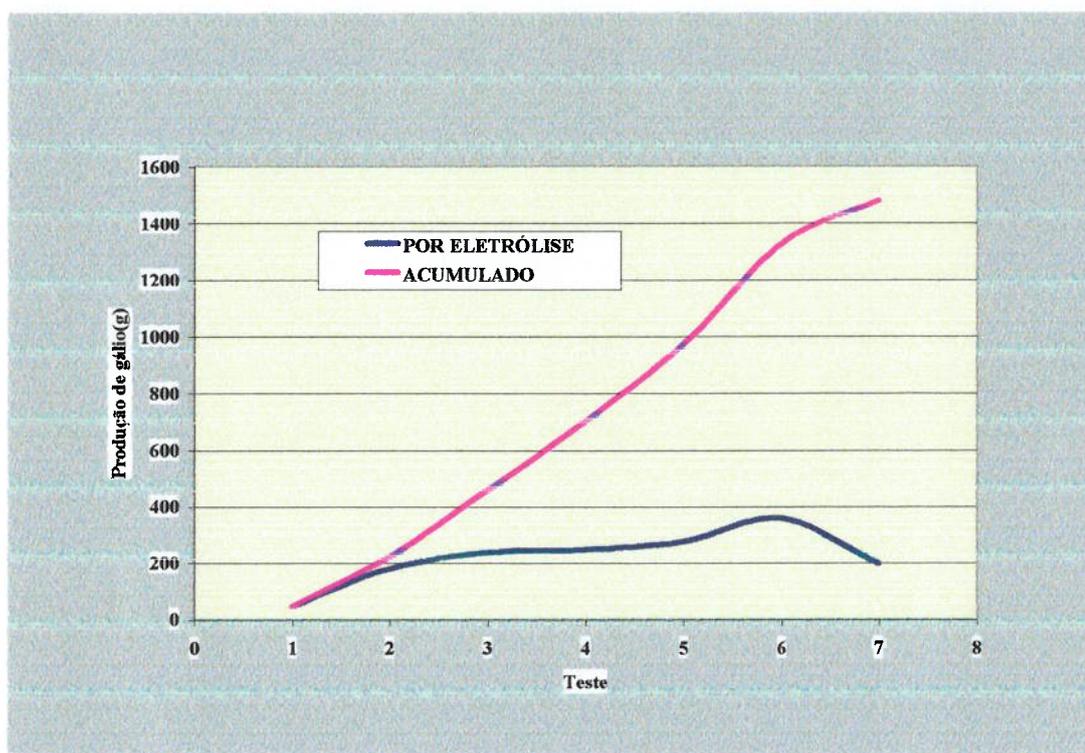


Figura 27 – Produção da usina em gálio eletrolisado

Foram precipitados aproximadamente 1900 gramas de gálio como hidróxido de gálio o que expressa com bastante precisão o rendimento das colunas de resina e eletrolisados 1500 gramas de metal.

Durante o ano de 2002 os rendimentos têm sido melhores.

A resina nova, IM – 02, tem mostrado um comportamento, em termos de perda de carga, bastante semelhante ao da resina anterior IM - 01. No entanto sua capacidade de carga inicial era maior.

Os problemas operacionais, em sua maior parte, foram superados. Não há mais problemas com o abastecimento de água destilada/deionizada e a reforma realizada nas instalações elétricas foi altamente satisfatória.

## **4.2 Resultados das experiências de carga/ eluição**

### **4.2.1 Testes em sistema descontínuo**

Nas etapas iniciais da pesquisa, em que foram utilizadas unidades descontínuas, com colunas de 20mm de diâmetro, em vidro e em acrílico, contendo 150ml a 200ml de resina, buscou-se principalmente conhecer o comportamento do licor de Bayer proveniente da usina da CBA, bem como selecionar as resinas e as melhores condições operacionais. Todas estas experiências utilizavam o ácido clorídrico diluído (0,5N) como agente de eluição.

Nessas experiências preliminares foi possível comprovar que a resina é destruída pelo ácido clorídrico mesmo diluído. Com 10ml de resina ES – 346 foi realizada experiência com 27 ciclos de carregamento e eluição. Até o ciclo 12 a resina parecia inalterada, do ciclo 13 ao 20 a resina ainda mantinha boa capacidade de carga. Após o ciclo 21, o desempenho mostrou queda sensível da capacidade de carga e após o ciclo 27 decidiu-se interromper o teste porque a resina mostrava um desempenho totalmente insatisfatório.

As experiências 15 e 16 foram efetuadas para verificar a viabilidade de aplicação de eluentes alternativos. Na experiência 15 foi usada resina ES – 346 e na experiência 16 resina sintetizada pelo IMA/UFRJ. Na experiência 15 usou-se ácido oxálico em pH = 1 e na experiência 16 usou-se EDTA em pH = 5. Nenhum destes eluentes mostrou-se adequado.

No primeiro ciclo da experiência 15 foi testado o uso do sal sódico do ácido 8-hidroxiquinolina 5 sulfônico como eluente. Como dissemos, os ensaios

preliminares indicavam boa capacidade de eluição e boa seletividade para o gálio em relação ao alumínio, como se verifica no gráfico mostrado a seguir:

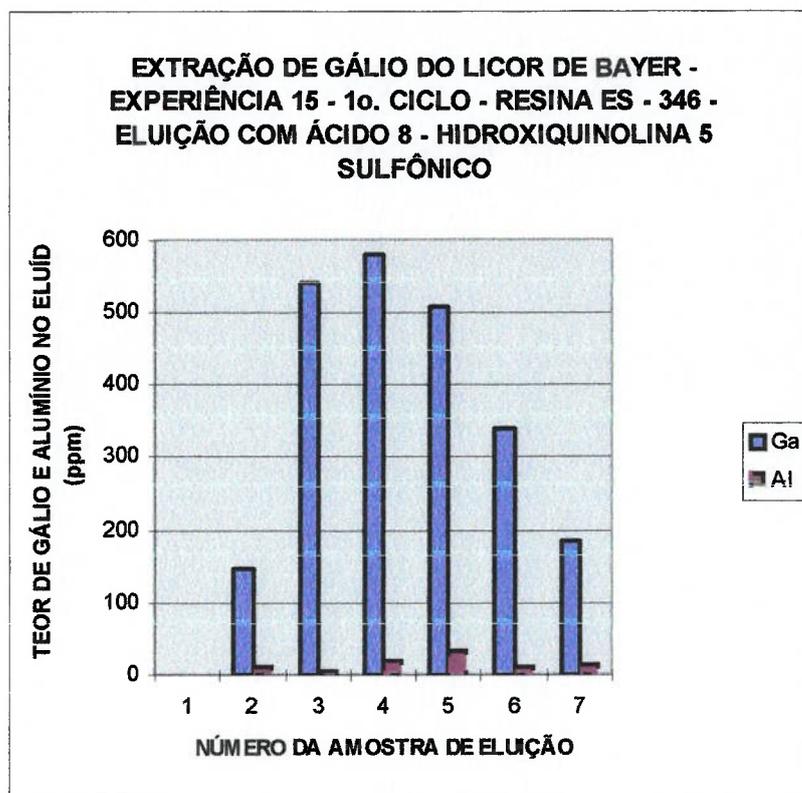


Figura 28

Este gráfico destaca duas possíveis vantagens deste eluente sobre os demais testados nesses estudos: a alta concentração de gálio obtida nas frações e a eficiência na separação gálio/alumínio.

A experiência de número 19 foi a primeira a ser realizada com uma resina sintetizada no IMA, em escala ampliada, gerando um volume de resina de 1,5 litro. Isso permitiu uma ampliação de escala também nos nossos estudos. Assim passou-se à preparação do projeto de uma unidade que operasse continuamente como descrito nos capítulos seguintes.

Com a experiência 19 ficou confirmada a possibilidade de se eluir o gálio com água destilada. A resina produzida em escala ampliada no IMA/UFRJ mostrou-se suscetível de ser tratada por este processo o que permitiu uma simplificação

importante no fluxograma. A partir desta experiência o fluxograma utilizado passou a ser o seguinte:

- Pré-condicionamento da resina com solução de NaOH 4N (2 volumes.leito).
- Carregamento da resina com o licor de Bayer até a saturação, comprovada com o “teste da gota” em vazões de 2 volumes.leito;
- Lavagem da resina com solução de NaOH 4N (3 volumes.leito);
- Eluição com água destilada. Eluição à temperatura ambiente, com volume de água de 20 a 30 volumes.leito. A eluição prossegue até o “teste da gota” negativo;
- Novo pré-condicionamento e preparação da resina para novo ciclo.

Esta simplificação, no entanto, também teve conseqüências negativas. Os volumes de eluente aumentaram e foi necessário introduzir uma operação de concentração. A eluição com água, realizada em meio alcalino, também implicou em aumento da eluição da matéria orgânica adsorvida na resina. Esta matéria orgânica não é eluída pelos ácidos, o que fornecia uma solução muito mais límpida na eluição. Esses problemas foram em parte contornados pelos estudos posteriores e, em parte, estão em fase de pesquisa.

#### **4.2.2 Testes nas unidades contínuas**

A seguir serão descritos sucintamente os experimentos mais recentes, representativos dos processos de carga e eluição com seus principais resultados e conclusões.

##### **(a) Experiência 46**

Primeiro teste realizado na instalação piloto utilizando colunas de 120mm de diâmetro carregada com a resina SIM-01. Esta foi a primeira resina sintetizada em escala piloto nos laboratórios da Faculdade de Farmácia e Bioquímica da USP e procurava-se verificar se esta resina apresentava as mesmas qualidades das resinas

sintetizadas em escala de bancada. Este teste além de permitir a avaliação da capacidade de carga dessa resina serviu para a definição das condições de operação da unidade piloto.

O resultado obtido foi satisfatório mostrando que a resina possuía uma capacidade de carga somente um pouco inferior àquelas obtidas em laboratório. .

**(b) Experiência 49**

Este experimento, realizado em colunas de 120mm de diâmetro, teve como objetivo único a produção de gálio para testes de eletrólise. Foram realizados 24 ciclos.

**(c) Experiência 50**

Teste com a resina SIM-02, segunda resina sintetizada em escala piloto. Realizada em colunas de 120mm. Foram realizados 24 ciclos e os resultados encontram-se na **TABELA XXXIII**. A resina SIM-02 mostrou menor capacidade de carga que a sua antecessora SIM-01.

**TABELA XXXIII**  
**CAPACIDADE DE CARGA -- EXPERIÊNCIAS 49 E 50.**

Ciclo	Retenção de Ga na resina	
	Experiência 49 (mg Ga/L resina)	Experiência 50 (mg Ga/L resina)
1	573	418
2	441	361
3	490	370
4	453	350
5	388	481
6	461	339
7	394	318
8	419	310
9	443	191
10	385	395
11	468	432
12	387	353
13	452	353
14	430	336
15	513	352
16	503	374
17	453	353
18	513	356
19	453	362
20	443	337
21	487	386
22	272	496
23	413	380
24	476	298
Média	446	363

Figura 29 – Variação da capacidade de carga com os ciclos de carga/eluição. Resinas sintetizadas em escala piloto

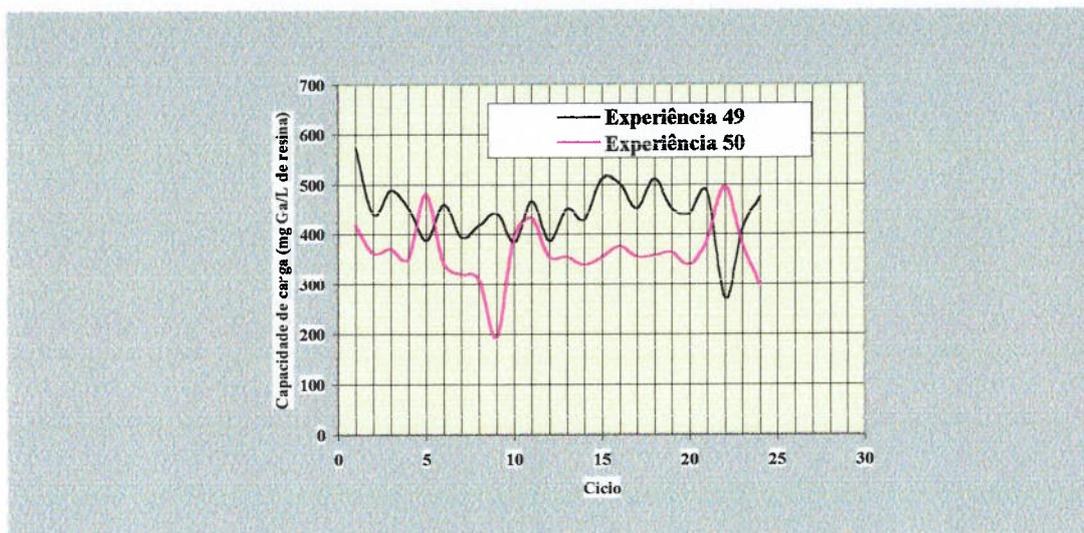


Figura 29 – Variação da capacidade de carga os ciclos de carga/eluição. Resinas sintetizadas em escala piloto

Essas experiências realizadas com as resinas produzidas em escala piloto SIM – 01, SIM – 02 e SIM – 03 mostraram que todas apresentavam uma capacidade de carga entre 400 mg e 600mg de gálio por litro de resina. A partir desta constatação é que se procurou mudar a relação entre acrilonitrila e divinilbenzeno na síntese das resinas o que permitiu aumentar significativamente a capacidade de carga das novas resinas.

#### (d) Experiências 56, 57 e 58

Série de experimentos, realizados em colunas de 20 mm, com o objetivo de testar as novas resinas produzidas no laboratório do IMA/UFRJ.

Esta série de experimentos visava identificar a melhor opção para a reação do copolímero de AN/DVB com hidroxilamina. Procurava-se verificar se ao invés de uma única reação seria conveniente realizar duas ou três reações do copolímero com hidroxilamina, utilizando-se em cada uma delas a mesma quantidade de hidroxilamina ou, como outra opção, realizar três reações, utilizando-se em cada uma delas um terço da quantidade de hidroxilamina original. Todas as reações partiram de um mesmo copolímero, excluindo assim os erros devidos à etapa de síntese das pérolas no resultado da capacidade de carga em gálio.

Condições e resultados das experiências 56, 57 e 58. Todas as resinas modificadas a partir da mesma resina-mãe, SP-262, com teor de nitrogênio de 11,14%. Os resultados estão apresentados na TABELA XXXIV:

**TABELA XXXIV**  
**AVALIAÇÃO DAS RESINAS SPM 263, 264 E 265**

Resina	Experiência 56	Experiência 57	Experiência 58
	SPM-263	SPM-264	SPM-265
	1 reação	2 reações	3 reações
% N	12,57	12,71	12,93
Ciclo 1 (mgGa/L)	364	482	637
Ciclo 2 (mgGa/L)	409	485	541

Percebe-se um aumento da capacidade de carga com modificação do sistema de reação do polímero com hidroxilamina, acompanhado pelo aumento do teor de nitrogênio das resinas.

**(e) Experiências 59 e 60**

Foram realizados 5 ciclos, conforme apresentado na TABELA XXXV. Na experiência 59 foi utilizada uma mistura das resinas SIM-01 e 02 e na experiência 60 a resina SIM-03.

**TABELA XXXV**  
**EXPERIÊNCIAS 59 E 60**

Ciclo	Capacidade de carga (mg Ga/L resina)	
	Experiência 59	Experiência 60
1	426	615
2	376	448
3	365	557
4	370	610
5	389	642
Média	385	574

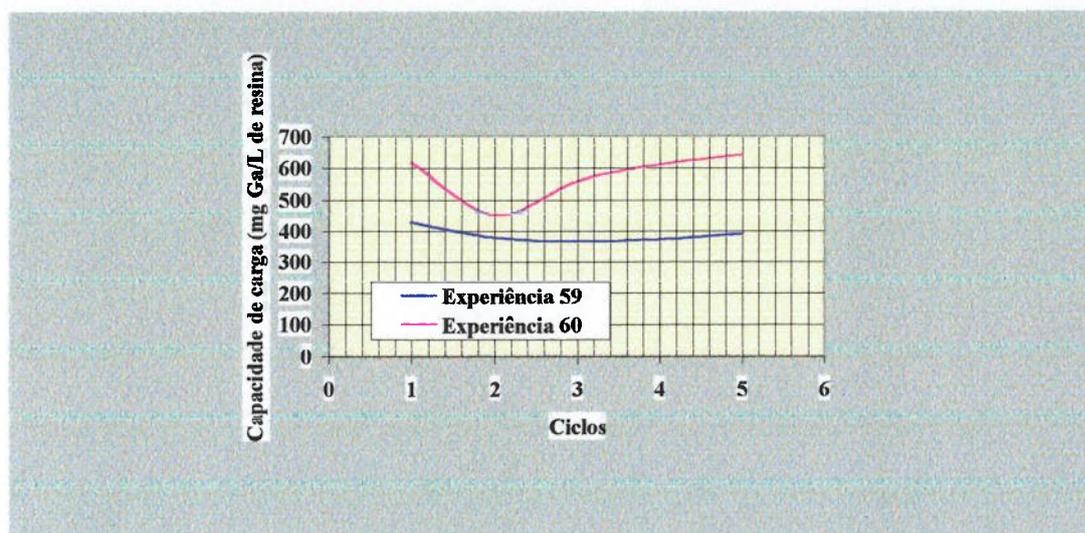


Figura 30 – Comparação entre as capacidades de carga das resinas SI-01, SI-02 – experiência 59 e SI-03 – experiência 60.

É evidente a maior capacidade de carga da SIM-03, se comparada com suas antecessoras.

**(h) Experiência 61**

Na TABELA XXXVI encontram-se os resultados dos 14 ciclos realizados neste experimento. A coluna foi carregada com uma mistura das resinas SIM-01 e 02.

**TABELA XXXVI**  
**RESULTADOS DA EXPERIÊNCIA 61**

Ciclo	Capacidade de carga (mg Ga/L resina)
1	446
2	408
3	357
4	374
5	356
6	510
7	413
8	366
9	366
10	366
11	298
12*	324
13*	312
14	260
Média	368

Os ciclos 12 e 13 foram realizados com soda fraca aquecida a 50°C. Não se notou, no entanto, os mesmos ganhos em termos de capacidade de retenção de gálio, notados em testes em menor escala realizados no período entre 1998 e 1999.

**(i) Experiência 62**

Este teste, teve como objetivos observar a capacidade de carga da resina SIM-03 e produzir quantidades de gálio suficientes para que se desenvolvessem ensaios de eletrólise na célula eletrolítica de 12 litros.

Os resultados encontram-se na **TABELA XXXVII**. Nota-se que a média de carga de gálio coletado foi inferior ao experimento 60, onde a mesma resina foi colocada numa coluna menor de 120mm de diâmetro.

TABELA XXXVII

CICLO	EXPERIÊNCIA 62 - CAPACIDADE DE CARGA DE RESINA SIM-03 (mg Ga/L DE RESINA)
1	455
2	461
3	136
4	511
5	457
6	498
7	544
8	512
9	454
10	430
10	484
11	460
12	428
13	594
14	425
15	351
16	396
17	376
18	368
19	300
20	362
21	377
22	415
23	427
24	427
25	367
26	375
27	395
28	464
29	247
30	367
31	417
32	366
33	294
34	335
35	336
36	333
Média	403

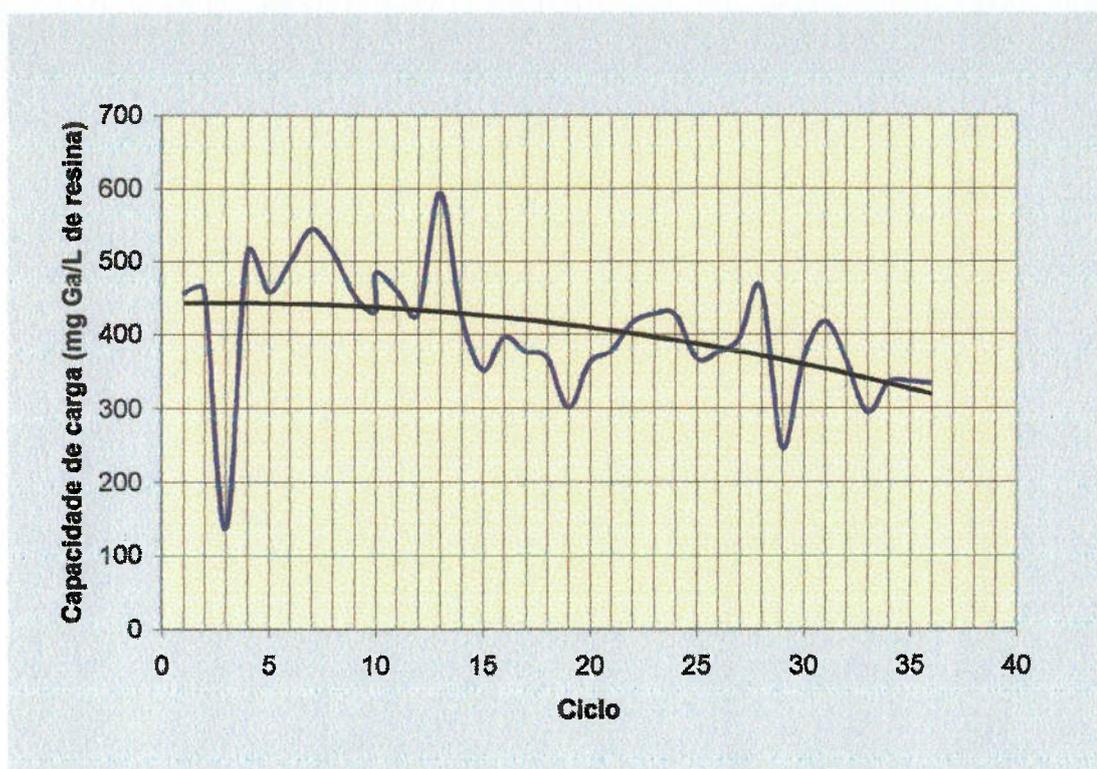


Figura 31 - Capacidade de carga da resina SIM – 03. Variação com os ciclos de carga/eluição

**(j) Experiência 63, 64, 65 e 66**

As experiências 63, 64, 65 e 66 foram realizadas em colunas de 20mm de diâmetro, pois se dispunha de pequenas amostras de resina. O propósito era verificar, principalmente, a capacidade de carga de resinas sintetizadas com nova relação acrilonitrila/divinilbenzeno. As resinas anteriores tinham sido produzidas com a proporção molar 70/30. Estas resinas foram, pela primeira vez sintetizadas na proporção 80/20.

No entanto, foi constatado que embora tivesse sua capacidade de carga aumentada, a resina tornava-se mais resistente à eluição com água. Portanto, foram testados nessas experiências vários reagentes alternativos e comparados com a eluição pelo ácido clorídrico.

As experiências apresentadas a seguir foram realizadas com a intenção de verificar se era viável a utilização do EDTA como agente de eluição. As experiências preliminares, realizadas ainda em escala de bancada e em sistemas descontínuos, mas

em maior escala, mostraram que há problemas difíceis de serem superados com o uso deste reagente. Ainda assim foi decidido experimentar sua aplicação.

Já nos primeiros ensaios verificou-se que após a precipitação do EDTA, ainda que a quase totalidade do reagente precipite, uma pequena fração permanece em solução, impedindo a precipitação do gálio. O EDTA presente não prejudica a eletrólise, ao contrário, melhora a qualidade do produto. Mas as soluções de eluição com este reagente são muito diluídas em gálio, o que exigiria a evaporação de grandes volumes de água.

**TABELA XXXVIII**  
**RESUMO DAS CONDIÇÕES DAS EXPERIÊNCIAS 63, 64, 65 E 66**

Experiência	63	64	65	66
Resina	SPM-267	SPM-271	SPM-272	SPM-272
% N	17,03	14,76	15,86	15,86
Eluição	HCl	EDTA	HQS	EDTA

**TABELA XXXIX**  
**RESULTADOS DA EXPERIÊNCIA 63**

	Ciclo 1	Ciclo 2	Ciclo 3
Total de gálio extraído da “soda fraca” (mg)	796	858	948
Total de gálio perdido na lavagem com água (mg)	149	227	379
Total de gálio extraído pelo HCl (mg)	80	514	299
Total de gálio perdido na 2ª água de lavagem (mg)	9	-	1

**TABELA XL**  
**RESULTADOS DA EXPERIÊNCIA 64**

	Ciclo 1	Ciclo 2
Total de gálio extraído da “soda fraca” (mg)	1045	920
Total de gálio perdido na lavagem com água (mg)	360	132
Total de gálio extraído pelo EDTA (mg)	92	492

**TABELA XLI**  
**RESULTADOS DA EXPERIÊNCIA 65**

	Ciclo 1	Ciclo 2	Ciclo 3
Total de gálio extraído da “soda fraca” (mg)	1712	827	1523
Total de gálio perdido na lavagem com água (mg)	-	225	353
Total de gálio extraído pelo HQS (mg)	109	1015	772
Total de gálio perdido na 2 <sup>a</sup> água de lavagem (mg)	-	36	4

**TABELA XLII**  
**RESULTADOS DA EXPERIÊNCIA 66**

	Ciclo 1	Ciclo 2	Ciclo 3
Total de gálio extraído da “soda fraca” (mg)	1956	841	1659
Total de gálio perdido na lavagem com água (mg)	-	121	398
Total de gálio extraído pelo EDTA (mg)	-	152	1553
Total de gálio perdido na 2 <sup>a</sup> água de lavagem (mg)	-	1	39

Na experiência 64 foi feita a eluição com EDTA, (50 g/L de EDTA) e pH = 10.

Na experiência 65 foi feita eluição com HQS, enquanto que na experiência 66 novamente com EDTA. O terceiro ciclo da experiência 66 foi o que apresentou melhores resultados, mostrando ser possível a eluição da resina com EDTA e que a capacidade de carga da mesma é superior a 1.500 mg Ga / L de resina.

Em virtude dos resultados promissores obtidos na experiência 66, optou-se pela realização de um experimento semelhante na coluna de 50mm de diâmetro não só para confirmar os resultados obtidos na experiência anterior, como também, para gerar solução de EDTA com gálio suficiente para o prosseguimento do desenvolvimento do processo.

Foram realizados três ciclos, dos quais o último foi realizado com os produtos aquecidos a 50°C. Os resultados desses ciclos encontram-se na tabela mostrada a seguir:

**TABELA XLIII**  
**RESULTADOS DA EXPERIÊNCIA 67**

	Ciclo 1	Ciclo 2	Ciclo 3
Total de gálio extraído da “soda fraca” (mg)	1740	1253	1449
Total de gálio perdido na lavagem com água (mg)	947	54	102
Total de gálio extraído pelo EDTA (mg)	276	1215	775
Total de gálio perdido na 2ª água de lavagem (mg)	21	31	92
Condição de temperatura utilizada	frio	frio	quente

A capacidade de carga da resina, medida pelo total de gálio extraído da soda fraca, foi semelhante ao até então encontrado para essa nova formulação (80/20). As soluções de gálio e EDTA obtidas nesses experimentos foram acidificadas até pH = 1 para precipitação do EDTA. No entanto, permaneceu EDTA suficiente na solução impedindo que o gálio pudesse ser precipitado a pH=5 para concentração.

**(I) Experiências 81 , 82**

Essas duas experiências foram desenvolvidas durante aproximadamente 10 meses durante o ano de 2001. Pela primeira vez foi realizado um número tão grande de ciclos de carga e eluição. Essas experiências permitiram visualizar com mais clareza o problema da perda da capacidade de carga da resina e também mostraram que essa perda se deve em grande parte à contaminação da resina pela adsorção de cátions dos metais presentes no licor, de forma irreversível, e mostraram também a necessidade de se desenvolver um agente de eluição mais efetivo do que a água destilada, seja como agente de eluição ou como agente de limpeza da resina. Neste último caso, esse agente seria utilizado em operação complementar como, por exemplo, após cinco ou dez ciclos normais de carga/eluição.

**TABELA XLIV**  
**EXPERIÊNCIAS 81 E 82 - CAPACIDADE DE CARGA DA RESINA IM-01**

CICLO	EXP 81	CICLO	EXP. 82	CICLO	EXP 81	CICLO	EXP. 82
1	1200	1	1180	41	337	41	415
2	1230	2	970	42	505	42	685
3	1240	3	868	43	412	43	408
4	1222	4	887	44	412	44	448
5	1086	5	1181	45	468	45	399
6	1075	6	977	46	411	46	514
7	858	7	977	47	440	47	408
8	860	8	1170	48	458	48	496
9	880	9	981	49	440	49	400
10	842	10	863	50	421	50	417
11	914	11	945	51	380	51	325
12	787	12	1154	52	421	52	394
13	906	13	630	53	369	53	209
14	842	14	605	54	318	54	320
15	642	15	1000	55	458	55	341
16	939	16	736	56	476	56	276
17	813	17	654	57	402	57	293
18	772	18	519	58	238	58	315
19	561	19	775	59	440	59	294
20	813	20	719	60	513	60	644
21	690	21	673	61	513	61	381
22	702	22	462	62	393		
23	462	23	538	63	393		
24	749	24	729	64	455		
25	636	25	404	65	413		
26	752	26	534	66	385		
27	719	27	680	67	385		
28	529	28	1212	68	314		
29	495	29	658	69	396		
30	678	30	596	70	204		
31	618	31	623	71	352		
32	752	32	600	72	308		
33	693	33	663	73	281		
34	580	34	596	74	330		
35	642	35	589	75	279		
36	610	36	471	76	318		
37	530	37	490	77	495		
38	633	38	553	78	349		
39	406	39	476				
40	524	40	358				

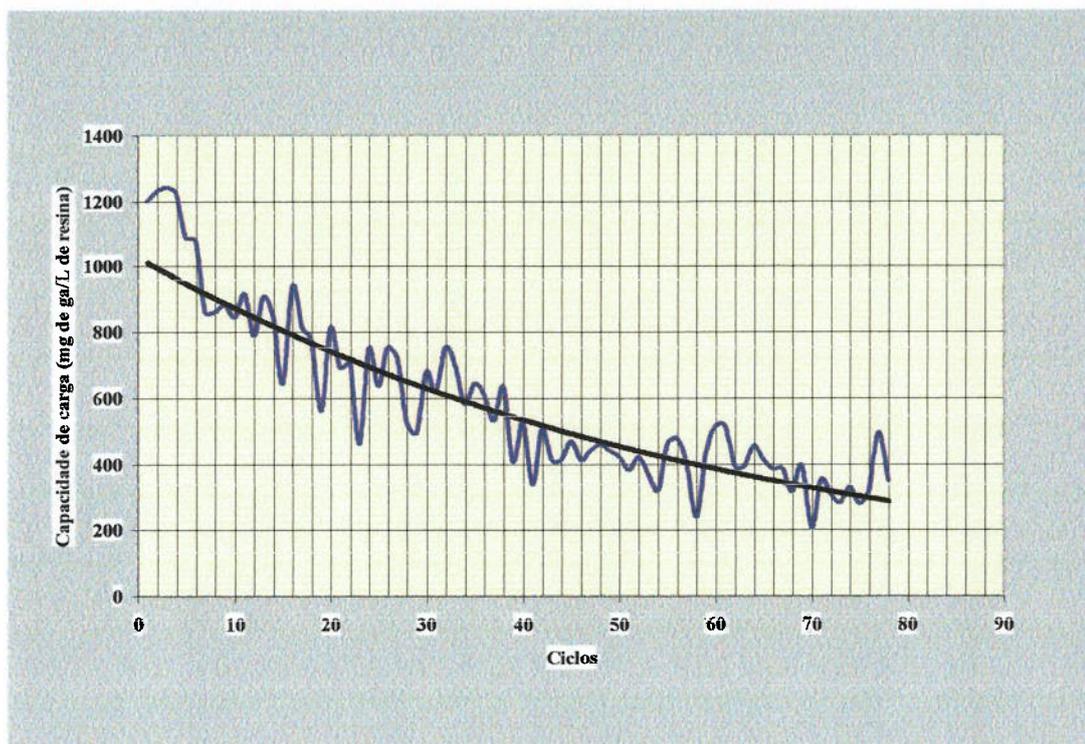


Figura 32 – Experiência 81 – Capacidade de carga da resina IM – 01 após 78 ciclos de carga/eluição

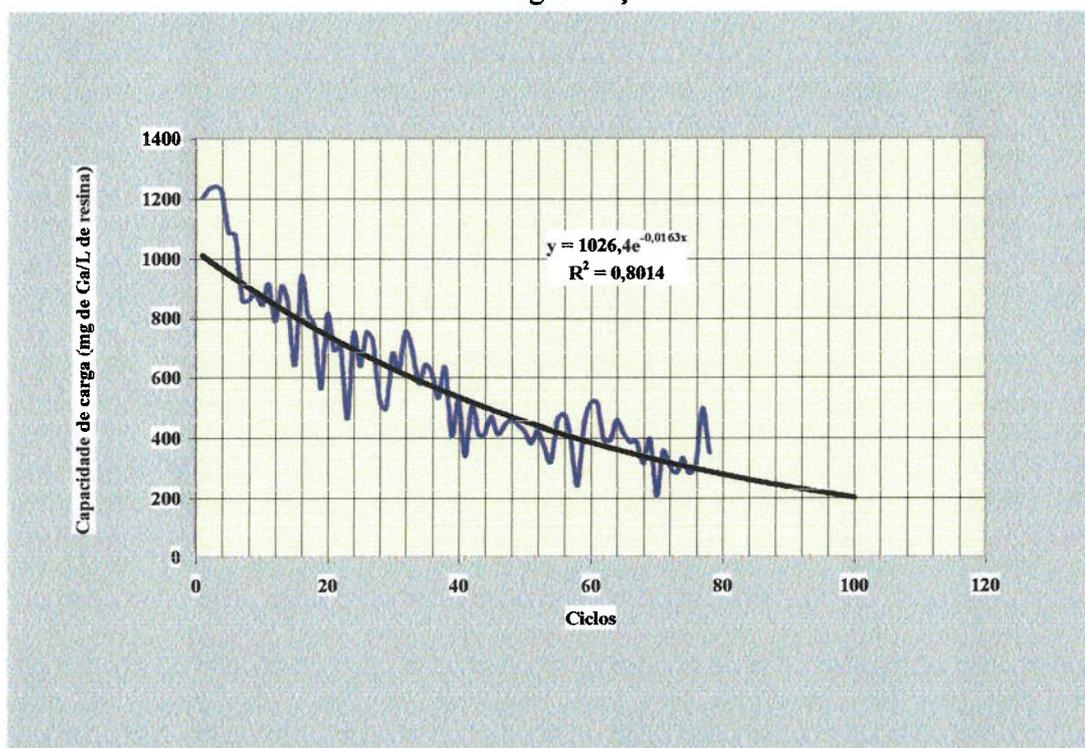


Figura 33 – Experiência 81 - Previsão da capacidade de carga após 100 ciclos. A equação e o valor de  $R^2$  indicam a fórmula com que foi calculada a curva de tendência

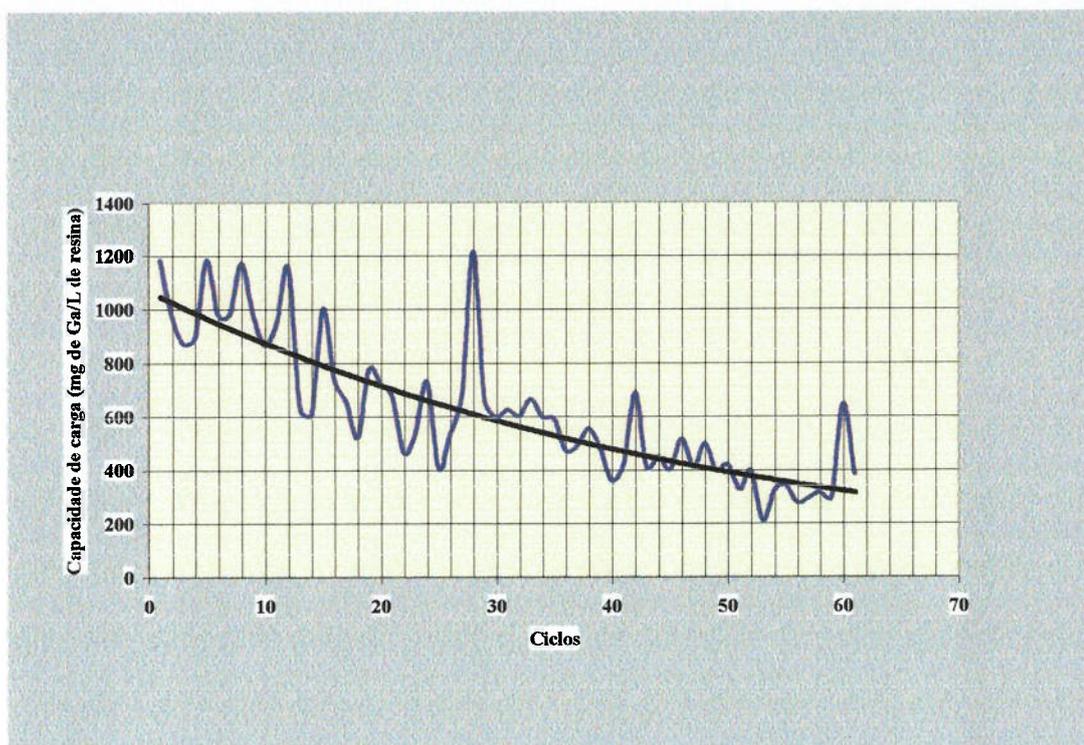


Figura 34 – Experiência 82 – Capacidade de carga da resina IM – 01 após 61 ciclos de carga/eluição

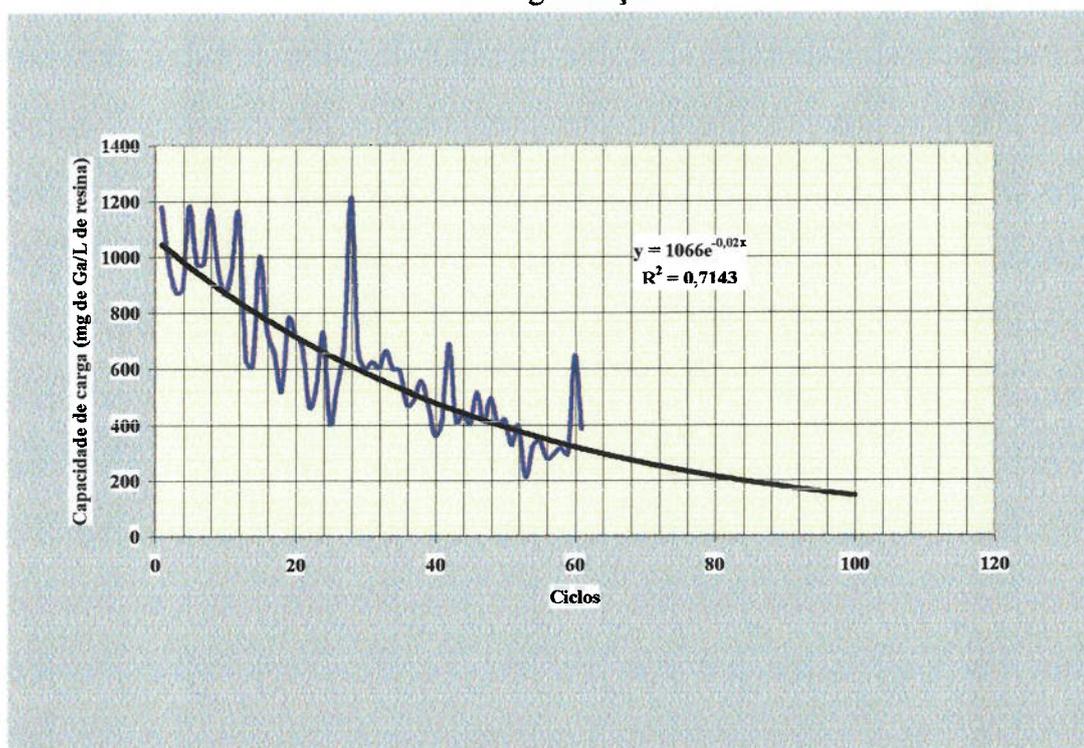


Figura 35 – Experiência 82 – Previsão da capacidade de carga após 100 ciclos de carga/eluição. A equação e o valor de  $R^2$  indicam a fórmula como foi calculado o valor médio da curva de tendência

A comparação entre os valores das duas experiências indica para a experiência 81 uma média de 587 mg Ga/L de resina e para a experiência 82 uma média de 624 mg Ga/L de resina. A média das médias é de 605,5 mg Ga/L de resina com desvio padrão de 18,5 (3%).

**(m) Experiências 90,91 e 92**

Estas experiências ainda estão em andamento. Utilizam a resina IM – 02 e o objetivo maior destes testes é a busca de um processo de eluição que permita maximizar a vida útil da resina. Para tanto é retirada uma pequena amostra de resina antes e após a lavagem com “soda pura” após cada ciclo para determinar quais os contaminantes são adsorvidos pela resina e não eluídos pela água destilada. Na página 132 apresentamos os dados coletados na experiência 90, já com 28 ciclos de carga e eluição.

A análise destes dados permite verificar que os rendimentos das operações de carga e eluição situam-se majoritariamente acima de 60%. Computando-se a diferença entre o valor encontrado para o total de gálio percolado em cada ciclo e o valor encontrado em todas as frações verifica-se um desvio. Este desvio, supostamente devido às massas de gálio adsorvidas na resina e não eluídas pela água destilada deve ser um dos responsáveis pela contaminação da resina e sua perda de capacidade de carga. A comprovação desta hipótese deverá se dar após a análise das cinzas residuais que ainda estão sendo realizadas.

Nas páginas seguintes são apresentados gráficos que relacionam os rendimentos das operações com os teores de gálio na alimentação e nas soluções de eluição.

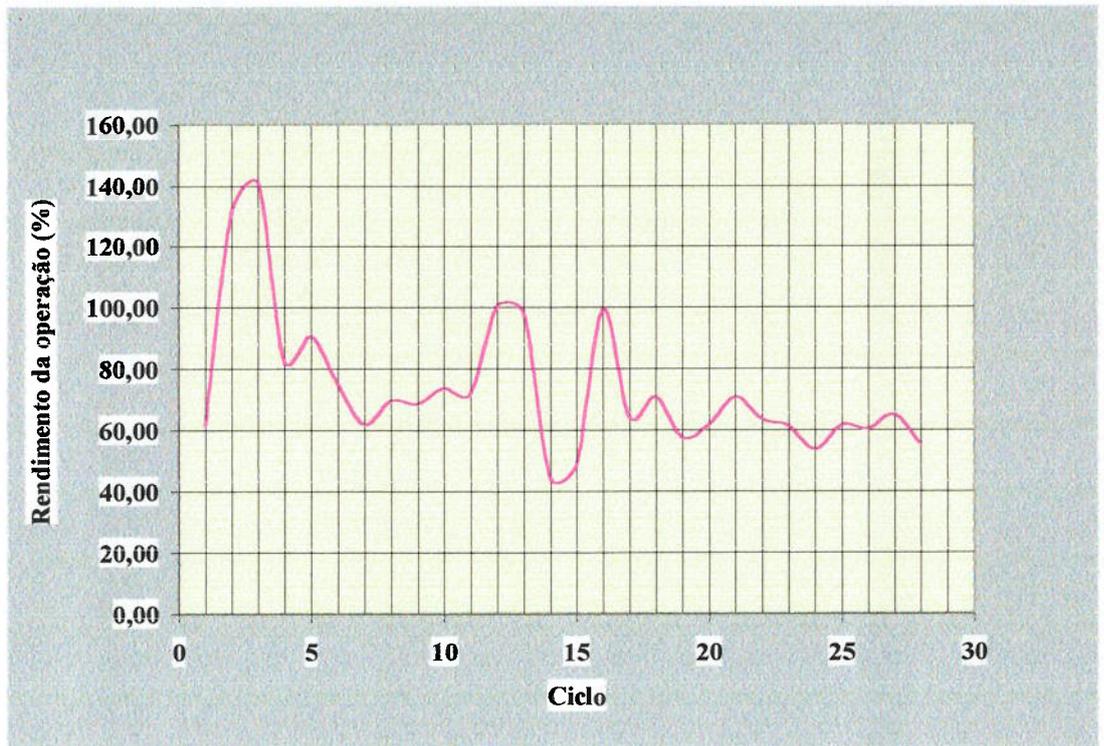


Figura 36 – Experiência 90 – Resina IM – 02. Rendimentos das operações de carga e eluição após 28 ciclos

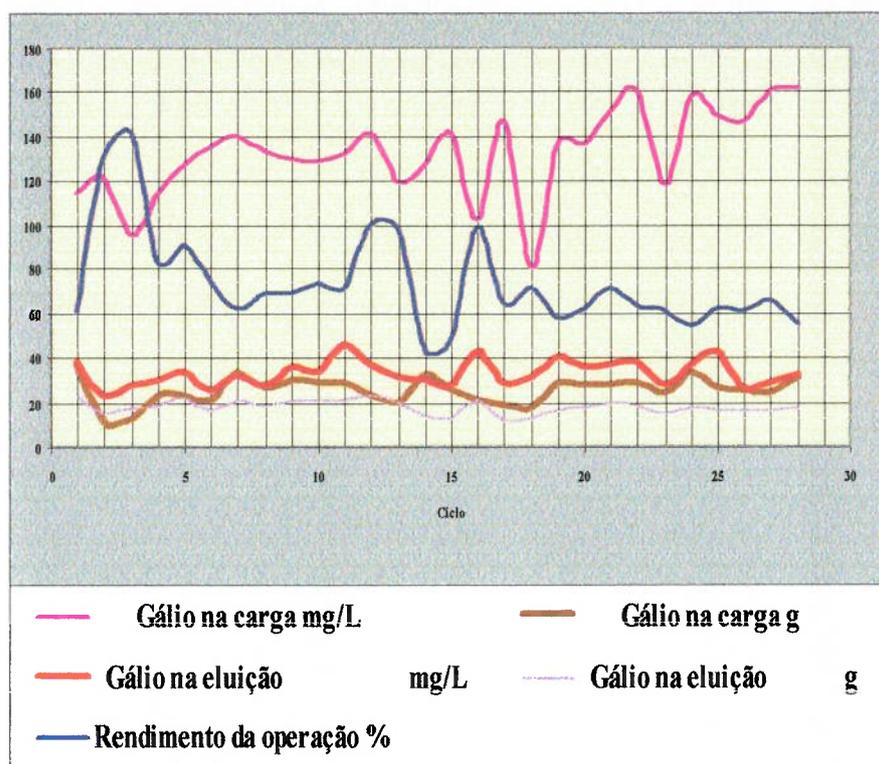


Figura 37 – Comparação entre a concentração e a massa de gálio no carregamento e rendimentos na eluição e no conjunto da operação

Como se pode verificar na figura acima não há uma relação simples entre os parâmetros de carregamento da resina e o rendimento das operações. No gráfico dá-se destaque à massa de gálio no carregamento e à concentração de gálio na eluição pois em alguns ciclos parece haver uma relação entre esses dois parâmetros. Busca-se agora identificar outras variáveis que somadas a essas permitam definir com segurança os fatores que afetam o rendimento.

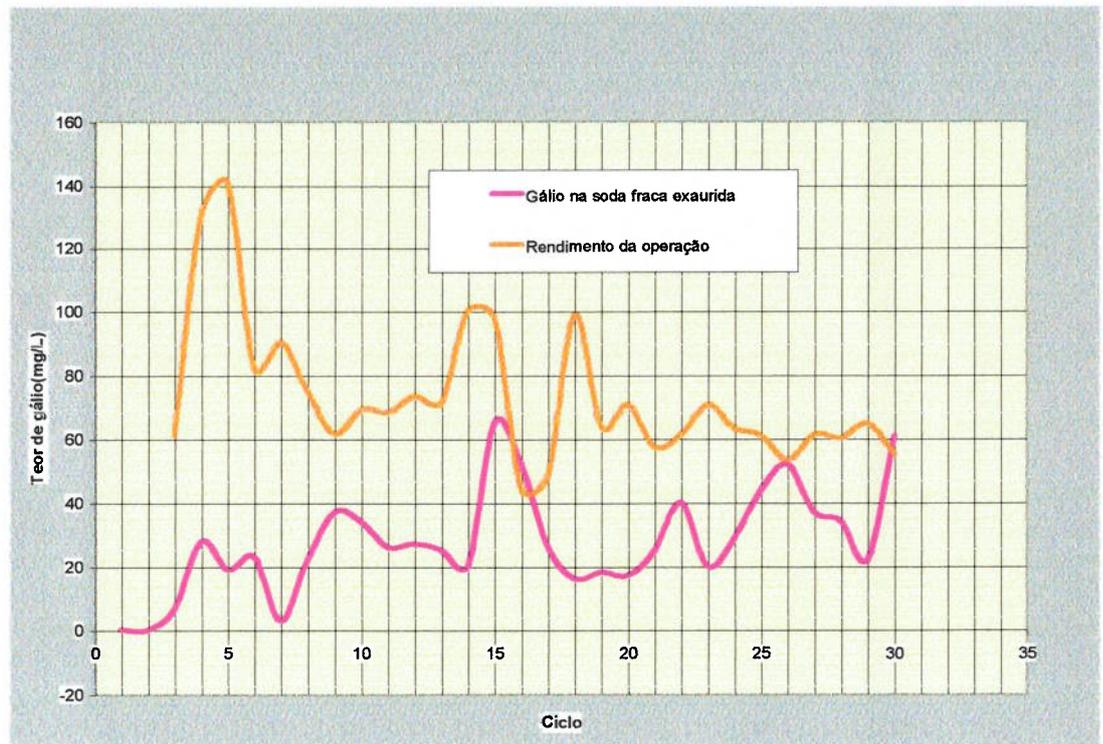


Figura 38 - Relação entre o teor de gálio no rejeito “soda fraca exaurida” e o rendimento da operação

O gráfico 38, mostrado acima relaciona o teor de gálio no rejeito e os parâmetros de rendimento. Além das relações óbvias entre teor e massa de gálio na eluição e rendimento das operações não é possível ainda concluir-se quais as principais variáveis que afetam mais pronunciadamente os rendimentos.

TABELA XLV

Ciclo	Gálio na carga				Gálio na soda fraca exaurida				Gálio na soda pura				Gálio na eluição			Rendimento da operação	
	litros	mg/L	g	Volume litros	Teor mg/L	Massa g	Volume litros	Teor mg/L	Massa g	Volume litros	Teor mg/L	Massa g	litros	mg/L	g	%	Erro %
1	320	115	36.80	320	7	2.24	30	40	1.20	600	37.50	22.50	61.14	0.30	29.5		
2	90	122	10.98	90	28	2.52	30	23	0.69	630	22.86	14.40	131.15	-0.60	-60.4		
3	130	95	12.35	130	19	2.47	30	2	0.06	630	27.62	17.40	140.89	-0.61	-61.4		
4	200	115	23.00	200	23	4.60	30	6	0.18	630	30.00	18.90	82.17	-0.03	-3.0		
5	185	127	23.50	185	3	0.56	30	5	0.15	630	33.70	21.23	90.36	0.07	6.6		
6	155	135	20.93	155	22	3.41	30	18	0.54	630	24.90	15.69	74.97	0.06	6.2		
7	235	140	32.90	235	37	8.70	30	47	1.41	630	32.20	20.29	61.66	0.08	7.6		
8	200	133	26.60	200	34	6.80	30	2	0.06	670	27.50	18.43	69.27	0.05	4.9		
9	235	129	30.32	235	26	6.11	30	66	1.98	580	35.70	20.71	68.30	0.05	5.0		
10	225	128	28.80	225	27	6.08	30	55	1.65	630	33.52	21.12	73.33	0.00	-0.1		
11	220	132	29.04	220	25	5.50	30	48	1.44	455	45.69	20.79	71.59	0.05	4.5		
12	165	141	23.27	165	20	3.30	60	24	1.44	630	37.00	23.31	100.19	-0.21	-20.6		
13	165	119	19.64	165	65	10.73	60	12	0.72	630	30.43	19.17	97.64	-0.56	-55.9		
14	255	127	32.39	255	52	13.26	60	54	3.24	480	29.75	14.28	44.09	0.05	5.0		
15	180	141	25.38	180	26	4.68	60	43	2.58	455	27.10	12.33	48.58	0.23	22.8		
16	200	102	20.40	200	16	3.20	60	40	2.40	480	42.06	20.19	98.96	-0.26	-26.4		
17	125	147	18.38	125	18	2.25	60	10	0.60	410	28.61	11.73	63.84	0.21	20.7		
18	220	80	17.60	220	17	3.74	60	35	2.10	400	31.05	12.42	70.57	-0.04	-3.7		
19	210	136	28.56	210	25	5.25	60	34	2.04	410	39.93	16.37	57.32	0.17	17.2		
20	200	137	27.40	200	40	8.00	60	42	2.52	480	35.13	16.86	61.54	0.00	0.1		
21	180	151	27.18	180	20	3.60	60	47	2.82	530	36.21	19.19	70.61	0.06	5.8		
22	180	160	28.80	180	29	5.22	60	26	1.56	480	38.00	18.24	63.33	0.13	13.1		
23	205	118	24.19	205	44	9.02	60	46	2.76	530	27.87	14.77	61.06	-0.10	-9.8		
24	210	158	33.18	210	52	10.92	60	37	2.22	480	37.00	17.76	53.53	0.07	6.9		
25	175	149	26.08	175	37	6.48	60	57	3.42	378	42.33	16.00	61.36	0.01	0.7		
26	175	147	25.73	175	34	5.95	60	32.5	1.95	580	26.72	15.50	60.24	0.09	9.0		
27	150	160	24.00	150	22	3.30	60	47	2.82	550	28.27	15.55	64.79	0.10	9.7		
28	193	162	31.27	193	61	11.77	60	61	3.66	530	32.63	17.29	55.31	-0.05	-4.7		
MÉDIAS	192.25	132.36	25.31	192.25	29.61	5.70	60.00	34.27	1.72	541.00	32.90	17.59	73.49	-0.03	-2.5		

**TABELA XLVI**  
**ELETRÓLISE SELETIVA – PRINCIPAIS PARÂMETROS EXPERIMENTAIS**

Teste	Volume de solução (litros)	Concentração Inicial Ga (g/L)	Concentração final Ga (g/L)	Perda de gálio (g)	Duração (horas)	Diferença de potencial aplicado (volts))	Corrente (ampères)	Densidade de corrente (A/dm <sup>2</sup> )
PAV - 1	12,0	2,599	2,583	0,208	3	2	14 - 25	1,55 - 2,77
PAV - 2	12,2	14,025	14,349	-	4	2,2	16 - 27	1,77 - 3,00
PAV - 3	13,1	15,347	16,814	-	4	2,2	15 - 31	1,66 - 3,43
PAV - 4	12,7	20,779	20,344	5,5	8	2,4	11 - 22	1,22 - 2,43
PAV - 5	13,9	15,888	16,629	-	8	2,2	15 - 23	1,66 - 3,43
PAV - 6	12,4	25,500	25,500	-	10	2,2	17 - 22	2,53 - 3,28
PAV - 7	14,0	21,915	19,850	28,9	24	2,2	7 - 14	1,04 - 2,08
PAV - 8	14,0	16,600	15,600	13,5	8	2,2	7 - 14	1,04 - 2,08
PAV - 9	14,0	12,260	12,85	-	9	2,4	6 - 9	0,9 - 1,3
PAV - 10	14,0	7,380	7,53	-	8	2,4	9 - 12	1,3 - 1,8
PAV - 11	14,0	3,070	3,06	0,14	8	2,4	12 - 14	1,8 - 2,1

### 4.3.2 Eletrodeposição do gálio

A massa de metal obtida nos diferentes testes de eletrodeposição foi apresentada no item anterior. Vamos apresentar aqui os parâmetros principais aplicados durante os vários testes e comentar os resultados em função desses parâmetros.

**TABELA XLVII  
ELETRODEPOSIÇÃO DE GÁLIO – PARÂMETROS FÍSICOS**

Teste	Duração (horas)	Diferença de potencial aplicada (volts)	Corrente (ampères)	Densidade de corrente ( $A/dm^2$ )
PAV – 1	10	3,13 – 3,39	175*	19,4
PAV – 2	10	3,4 – 4	260	30
PAV – 3	8	3,6 – 4	260	30
PAV – 4	8	3,9 – 4	270	30
PAV – 5	8	3,9 – 4	270	30
PAV – 6	12	3,9 – 4,4	270	30
PAV – 7	20	4,5 – 4,9	270	30
PAV – 8	18	4,1 – 4,4	270	30
PAV – 9	18	4,3 – 4,7	270	30
PAV – 10	14	4,5 – 4,7	270	30
PAV – 11	19:20	4,7 – 5,2	270	30

\* ainda não se dispunha do retificador de corrente de 300A

**TABELA XLVIII  
ELETRODEPOSIÇÃO DE GÁLIO – RENDIMENTOS E PERDAS**

Teste	Volume da solução (litros)	Concentração inicial Ga(g/L)	Concentração final Ga(g/L)	Massa inicial Ga (g)	Massa de metal produzida Ga (g)	Perda Ga (g)
PAV – 1	13	2,583	0,295	33,57	16,8	17,58
PAV – 2	14	14,349	0,383	176,33	151,6	24,73
PAV – 3	15	16,814	0,267	212,01	193,61	18,38
PAV – 4	14,45	19,07	0,740	275,56	204,0	-
PAV – 5	14,45	15,72	2,139	227,20	212,8	28,97
PAV – 6	12,43	25,50	1,277	316,96	302,53	17,67
PAV – 7	14	19,85	1,561	277,9	229,3	28,4
PAV – 8	14	15,6	0,512	218,9	222,6	11,8
PAV – 9	14	12,26	1,32	171,6	163,2	22,3
PAV – 10	14	7,38	1,8	103,3	83,3	28,3
PAV – 11	14	3,06	0,75	42,8	26,7	11,7

Nessa tabela chama a atenção a desproporção entre a massa de perdas e a massa inicial de gálio eletrolisada. Assim quanto maior a massa inicial, menor, proporcionalmente, é a perda total de gálio, como se pode ver na figura a seguir.

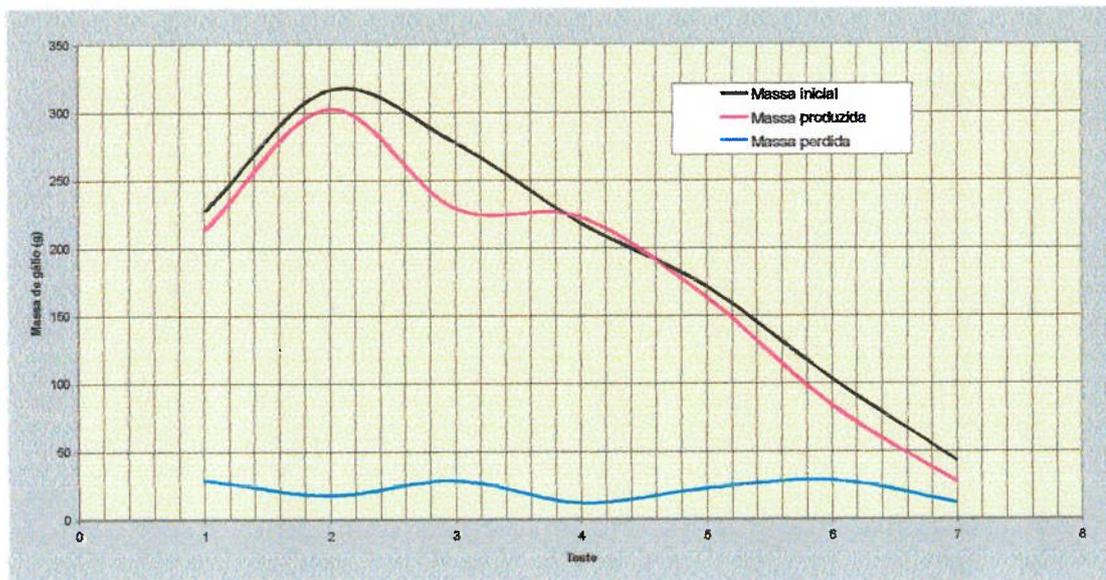


Figura 39 – Eletrodeposição de gálio – rendimentos e perdas

**TABELA XLIX**  
**ANÁLISE DE ALGUMAS AMOSTRAS DE GÁLIO METÁLICO PRODUZIDAS**

Principais impurezas analisadas	DOWA <sup>1</sup> (Japão)	EAGLE – PICHER <sup>2</sup> (EUA)	CENA <sup>3</sup> (Piracicaba)	PUC <sup>4</sup> (Rio)	ASTRATOM (São Paulo) <sup>5</sup>		
					Ga 1	Ga 2	Ga 3
					Teores determinados em mg/kg		
As	0,2	n.d.	8,2	-	0,787	0,1555	0,3203
Cd	6,1	0,4	n.d.	15,33	173,38	4,7767	20,4327
Cr	0,5	0,14	35,7	1,056	0,7115	0,0752	0,0211
Cu	118	22	25	45,44	40,8480	15,1809	34,0195
Fe	0,8	8,1	n.d.	87,78	37,5645	10,1062	11,4848
Pb	11,5	14	19,2	24,97	13,4539	45,2098	7,1907
Zn	40,2	0,03	128	200,2	23,4566	22,1043	24,0608
Soma das impurezas detectadas	191,4	45,44	359,1	382,4	298,14	100,36	101,64
Teor de pureza (%)	99,98	99,995	99,96	99,96	99,97	99,99	99,9898

1,3,4 e 5 Análises efetuadas pelo método ICP – MS

2 Análise efetuada pelo método de *glow discharge*.

## 5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA A CONTINUIDADE DOS TRABALHOS

Como principal conclusão dos trabalhos desenvolvidos pode-se afirmar sobre o processo proposto que se trata de um processo robusto, capaz de gerar um produto final de boa qualidade e com bons rendimentos. As duas cargas de resina que foram sintetizadas em maior escala, com a proporção de acrilonitrila/divinilbenzeno atendendo às conclusões da pesquisa, mostraram-se capazes de produzir o metal na forma desejada.

No início dos trabalhos, havia um grande interesse em desenvolver a pesquisa de aplicação de extração por solventes, como proposto pelos pesquisadores franceses e aplicada na grande unidade de Pinjarra, Austrália. A extração por solventes, ao permitir uma operação contínua, permite trabalhar-se com equipamentos menores e rendimentos maiores. Notou-se logo, porém, que as dificuldades tecnológicas envolvidas em um processo de extração tão complexo, como o proposto pelas equipes da Rhône Poulenc, não permitiriam a implantação de uma unidade industrial que operasse sem complicações excessivas. Pelo contrário, previa-se uma operação cheia de percalços. Daí a decisão de desenvolver as pesquisas com resinas quelantes em colunas estacionárias. Percebe-se hoje o acerto dessa decisão, com a maioria das equipes de pesquisa em todo o mundo optando por esse processo de produção.

A metodologia adotada para a pesquisa também mostrou-se a mais correta. Muitos pesquisadores procuram, ao iniciar a pesquisa, trabalhar com licores sintéticos e, só posteriormente aplicar os mesmos métodos aos licores reais, provenientes de usinas de alumina. Nossa pesquisa desenvolveu-se o tempo todo com licor real, gerado em usina de alumina. Com isso é possível assegurar que o processo é adequado e a produtividade e a qualidade do produto obtidas até agora são reprodutíveis em escala industrial.

A título de comparação podemos citar o trabalho de Dorin; Frazer (1988) que estudaram a extração de gálio de um licor sintético e não conseguiram, mesmo com todos os recursos aplicados, definir o efeito de vários compostos orgânicos sobre a eletrólise de gálio. Quando empregaram um licor sintético contendo apenas uma

substância orgânica, obtiveram um determinado efeito mas quando aplicaram os mesmos métodos a um licor sintético contendo mais de uma substância o efeito foi diverso. Se imaginarmos que um licor real apresenta, como determinado por Lever, G.(1978) dezenas ou mesmo centenas de compostos orgânicos, será difícil determinar qual o efeito deste conjunto. Trabalhando todo o tempo com um licor real, contendo esta enorme variedade de compostos, cuja composição varia de uma carga para outra, em função da área de onde foi extraída a bauxita original e das variações de processo na usina, pode-se afirmar que estas variações estão incorporadas ao processo.

Também, outro aspecto metodológico aplicado mostrou-se correto quanto aos resultados finais. Trata-se da determinação da capacidade de carga e da vida útil da resina. Fox ; Kennedy (1985) afirmam *“loading curves display the composition of the effluent from an adsorbent column as a function of throughput and are therefore the single best experimental model of column performance”*. Afirmam, nesse mesmo texto, que muitas variáveis de projeto derivam diretamente destas curvas.

Tivemos, porém, muitas dificuldades causadas por esta mesma metodologia. Tanto assim que não foi possível, até o momento, estabelecer curvas de capacidade de carga propriamente. Só foi possível estabelecer a capacidade de carga da resina, não foi porém possível relacionar esta capacidade de carga com alguns parâmetros muito importantes e que ainda terão que ser definidos mais adiante.

Muitas dessas dificuldades originam-se da já citada complexidade do licor com que lidamos em nossos estudos e outras derivam das dificuldades analíticas oriundas desta complexidade. Em uma pesquisa como a que aqui se descreve, o volume de análises é enorme, o volume de análises realizado diariamente também é muito grande e não há recursos para desenvolver métodos alternativos.

Foram realizadas várias tentativas de desenvolver métodos analíticos em paralelo em outras instituições de pesquisa ou mesmo em empresas particulares. Com poucos resultados. Não foi possível sequer checar as análises do gálio metálico realizadas na ASTRATHOM com outros laboratórios do país que empregam as mesmas metodologias.

Assim ainda não foi possível, por exemplo, determinar a eficiência de separação Ga/Al em função da altura da coluna de resina (número de placas teóricas), fator que deverá ser muito importante em uma instalação industrial, pois afeta diretamente o volume de resina necessário a uma determinada produção com determinada qualidade afetando o projeto das colunas de resina.

Estamos bastante adiantados na determinação de vida útil da resina e dos contaminantes que provocam a deterioração desta resina, mas os resultados ainda não são finais. A aplicação de eluentes alternativos está recebendo um grande esforço de pesquisa, mas ainda deverá demandar esforços adicionais antes que se atinja os resultados desejados.

Tivemos também dificuldade em determinar as condições ótimas de eluição com o sal sódico do ácido 8-hidroxiquinolina 5 sulfonato de sódio. Será preciso desenvolver uma pesquisa mais detalhada para verificar a conveniência de se usar este agente na eluição.

A experiência 44, ainda em coluna de 50mm, foi desenvolvida por 15 ciclos de carga/eluição a temperaturas na faixa de 50°C – 60°C que indicaram importantes ganhos de eficiência, tanto no carregamento como na eluição, sem nenhum dano para a resina. Ao se tentar repetir esta experiência em maior escala, já com as colunas de 120mm e 200mm, esse ganho não se repetiu e o teste foi descontinuado. No entanto, é muito importante conhecer o efeito da temperatura, pois em se instalando uma unidade industrial, o licor será recebido nesta faixa de temperaturas e é muito importante conhecer esse efeito.

Como se pode concluir, muitos parâmetros ainda não foram analisados. Um licor contendo algumas substâncias em concentrações tão altas como os álcalis ( 160 a 240 g/L) e o alumínio (80 g/L em  $Al_2O_3$ ) enquanto outras substâncias estão presentes em concentrações de miligramas por litro, mas ainda assim afetam diretamente o processo de forma substancial, exige ainda o desenvolvimento de estudos mais completos, principalmente com modernos recursos da Química Analítica e da Físico-Química. Devem, portanto, ser ainda objeto de pesquisas detalhadas e com recursos mais adequados.

Adicionalmente será de grande importância evoluir no sentido de obter um produto final de maior pureza. Ainda que os resultados indiquem a certeza de se obter, com o processo atual, um metal com 99,99% de pureza, será necessário desenvolver técnicas modernas para obtenção de metal com 99,9999% de pureza, ainda que apenas em escala experimental. Só assim se poderá assegurar que o produto atenderá a todas as exigências do mercado internacional de semicondutores.

Finalmente um comentário sobre a síntese da resina quelante. Desde o início desse estudo foi definido que nosso objetivo era a produção de gálio. Fomos obrigados a desenvolver o trabalho de síntese da resina pois sem ela não seria possível prosseguir com a pesquisa. O Instituto de Macromoléculas Eloísa Mano da Universidade Federal do Rio de Janeiro, por intermédio da Dra. Fernanda Coutinho e sua equipe pesquisou esta síntese durante cinco anos (1995 – 2000) e após este período continuou-se a pesquisa dessa síntese em escala piloto e semi-industrial em São Paulo. Apesar de todo esse esforço ainda há muito a pesquisar até atingir uma qualidade ótima para essa resina, principal matéria prima do processo. Continuamos considerando que outras empresas ou outros grupos se interessarão por essa pesquisa caso o projeto venha a ser implantado. Em caso contrário, será importante aperfeiçoar o processo já estabelecido e que se mostrou adequado, mas ainda está a exigir um desenvolvimento adicional.

## LISTA DE REFERÊNCIAS

- , Ion Exchange Resins. Amberlite IRC - 718. Rohm and Haas, Philadelphia, 1993  
v.20, p. 389 – 96, 1959.
- 8-Hidroxiquinolina e seus derivados. Merck, E. Darmstadt.
- ABAL - Associação Brasileira do Alumínio. Anuário Estatístico Abal, 1994, São Paulo.
- AHRLAND, S. et al. The relative affinities of ligand atoms for acceptor molecules and ions. Quarterly Reviews of Chemical Society, Londres, 12,,265-76. 1958
- ALBERT, A; GLEDHILL, W.S. The choice of a chelating agent for inactivating trace metals. 1. A survey of commercially available chelating agents. Biochemical Journal, Londres, v.41, 529 – 33, 1947.
- ALBERT, A.; MAGRATH, D. The choice of a chelating agent for inactivating trace metals. 2. Derivatives of oxine (8 – hydroxyquinoline). Biochemical Journal, Londres. v.41 p.534 – 45,1947.
- ALCIDIO A, e FRANÇA JR., J.M. Usina piloto para purificação de urânio por troca iônica em funcionamento na Instituto de Energia Atômica. Publicação IEA N° 219. Instituto de Energia Atômica, São Paulo,1970.
- AMBULKAR, R. S.; MUNSHI, K. N. Stepwise stability constants of gallium (III) complexes with picolinic acid and 8-hydroxyquinoline and its derivatives. Journal of the Indian Chemical Society. Calcutá, v.52, p.315 – 7, abril, 1975.
- ASTHEIMER, L. et al. Development of sorbers for the recovery of uranium from seawater. Part 2. The accumulation of uranium from seawater by resins containing amidoxime and imidoxime functional groups. Separation Science and Technology. N.Y. V.18(4).p.307-39. 1983.
- AVRITSCHER, W. Desenvolvimento de processo para extração de gálio do licor de Bayer. 1996. 214p. Dissertação (Mestrado) Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo.
- AVRITSCHER, W.; ABRÃO, A. Um arquivo permanente para os testes de identificação de gálio com rodamina B. Anais da Associação Brasileira de Química, 42, 1995, 5 - 8.
- AVRITSCHER, W.; SALLES LEAL FILHO, L. BT/PMI/060. Desenvolvimento de Processo para Extração de Gálio do Licor de Bayer por Resinas de Troca Iônica de Poli(acrilamidoxima). São Paulo, EPUSP, 1997.
- BALAKIN, C.M. et al. , 1989, 42 – 47.

BISHOP, J. A. The use of fluorescence in determining formation constants of complexes. Part I. Complexes which do not fluoresce. Analytica Chimica Acta, Amsterdã, 53, p. 456-59, 1971.

BISHOP, J. A. The use of fluorescence in determining formation constants of complexes. Part II. Complexes which fluoresce. Analytica Chimica Acta, Amsterdã, 63. p. 305 –311, 1973.

BOCK , R. e HACKSTEIN, K.G. Z. Anal. Chem. 138, 1953, 339. Apud Sheka, I.A. et. al. , Amsterdã, Elsevier, 1966.

BRINTZINGER, H. e WALLACH, J. Angewandete Chemie, 47, 1934,63. Apud Sheka, I.A. et. al. , Amsterdã, Elsevier, 1966.

COLELLA, M. B. et al. Synthesis and characterization of a poly(acrylamidoxime) metal chelating resin. Analytical Chemistry. Washington, 52. 1980 a. 967-72.

COLELLA, M. B. et al. Poly(acrylamidoxime) for determination of trace metals in natural waters. Analytical Chemistry. Washington, 52. 1980 b. 2347 – 50.

DORIN, R.; FRAZER, E.J. The electrodeposition of gallium from synthetic Bayer-process liquors. Journal of Applied Electrochemistry , 18, 1988, 134 – 41.

EGAWA, H. et al. Recovery of uranium from sea water. IV. Influence of crosslinking reagents on the uranium adsorption of macroreticular chelating resin containing amidoxime groups. Journal of Applied Polymer Science. N.Y., 33. 1987. 1993-2005.

FARKAS, G.; VARHEGYL, G. Electrochemical extractions of gallium by methods without using mercury. Hungarian Journal of Industrial Chemistry. Veszprém, Budapeste, 19, 1991, 109 – 114.

FOX, C.R.;KENNEDY, D.C. Conceptual Design of Adsorption Systems. . In: SLEJKO, F.L. (Ed.) Adsorption Technology: A step-by-step Approach to Process Evaluation and Application. N.Y., Cap. 3, Marcel Dekker, Inc. 1985, 91 – 165.

Gallium előállítás. In ALUMINIUMIPAR. Budapest, Magyar Aluminium pari Troszt, 1980. 248-61.

GREENWOOD, N.N. The chemistry of gallium. Advanced Inorganic Chemistry , Radiochemistry , N.Y., 5. 1963. 91-134.

HIRAKI, K.; MORISHIGE, K.;NISHIKAWA, Y. Simultaneous determinations of metal 5-sulfo-8-quinolinolates by differences in their fluorescence lifetimes. Analytica Chimica Acta, Amsterdam. V. 97, p. 121 – 28, 1978.

HOFFMAN, J. I. Preparation of pure gallium. Journal of Research of the National Bureau of Standards. Washington, 13, Research paper RP 734, 1934, 665 – 72.

HOFFMAN, J. I. Purification of gallium by fractional crystallization of the metal. Journal of Research of the National Bureau of Standards. Washington, 15, Research paper RP 823, 1935, 205 – 9.

HOLLINGSHEAD, R. G. W. Studies on oxine and its derivatives. The sensitivity and selectivity of some 7-substituted 8-hydroxyquinoline-5-sulfonic acids and some 2-substituted 8-hydroxyquinoline-4-carboxylic acids towards certain metals. Apresentado no XV International Congress of Pure and Applied Chemistry, (Analytical). Lisboa, 1956. Seção VI. Complexos Orgânicos.

HUDSON, L. K. Gallium as a by-product of alumina manufacture. Journal of Metals, September, 948 – 951, 1965. Apresentado no Encontro Annual, St. Louis, 1965.

HURD, C.D. Hydroxylamine. Inorganic Syntheses. N.Y. Booth, H. S. (Ed). V.1, p. 87 –9, 1939.

IRVING, H.; BUTLER, E. J.; RING, M. F. Steric Hindrance in Analytical Chemistry. Part. I. Journal of the Chemical Society, Londres, 317,1949,1489 – 98,

IVANOV-EMIN, B.N. et al. Zh. Neorgan. Khim., 7. 1962. 1150. Apud Sheka, I.A. et. al. , Amsterdã, Elsevier, 1966.

JACQUIN, O. et al. The recovery of gallium(III) from acid leach liquors of zinc ores using selective ion exchange resins. WILLIAMS, P. A.; HUDSON, M.J. (Eds.) Recent developments in ion exchange, Londres, Elsevier, 1987. 213 – 20.

KALUZHSKY, N. Comunicação Privada, 1994.

KRAMER, D.A. Gallium, Washington, 2000. Análise do Mercado, oferta e demanda; preços; pesquisas para novas aplicações e produtos competidores. Projetos de novas instalações em andamento e avanços tecnológicos recentes. <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/gallium> . Acesso em 10 de fevereiro de 2002.

KRAMER, D.A. Gallium. U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, Washington, Janeiro 2002. Resenha dos principais fatos econômicos envolvendo o metal recentemente. <http://minerals.usgs.gov>. Acesso em 10 de fevereiro de 2002. .

KRAUS, k.a. et al. Anion exchange studies. IX Adsorbability of a number of metals in hydrochloric acid solutions. Journal of Physical Chemistry, N.Y., 58, 1954, 11 – 7.

LA BRETEQUE, P. Contribution a létude de la chimie du gallium et de ses composés. Bulletin de la Société Chimique de France. Paris, 12, 1961, 2364-73

LA BRETEQUE, P. Sur un nouveau procédé d'extraction du gallium. Comptes Rendus de l'Academie de Sciences de Paris, Paris, 243, 1956, 958 -61.

LAHIRI, S.; MEYYAPPAN, RM; VARADHARAJ, A. Behavior of Al – Ga alloys in alkaline aluminate solutions for gallium cementation. Bulletin of Electrochemistry, Karaikudi, 9, (8 – 10), 1993, 523 – 26.

LAHIRI, S.; MEYYAPPAN, RM; VARADHARAJ, A. Gallium recovery – Technological alternatives. Bulletin of Electrochemistry, Karaikudi, 12, (5 - 6), 1996, 342 – 45. Apresentado no Fifth International Symposium on Advances in Electrochemical Science and Technology, Madras, 1996.

LIU, J. C. I.; BAILAR, Jr. J. C. The stereochemistry of complex inorganic compounds. XI. The resolution of bis-(8-quinilino-5-sulfonic acid) zinc (II). Journal of the American Chemical Society. Easton, v. 73, p. 5432 – 3, novembro 1951.

MAGALHÃES, D. da Silva e Souza, N.T. Desenvolvimento de Resinas Quelantes para Aplicação na Recuperação de Gálio. 2000. Tese (Doutorado). Instituto de Macromoléculas Eloísa Mano da Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, RJ.

MOELLER, T. Extraction and colorimetric estimation of certain metals as derivatives of 8-hydroxyquinoline. Industrial and Engineering Chemistry. Washington, 15, p. 346 – 9. Maio, 1943

MOELLER, T; COHEN, A. J. Analytical applications of 8-hydroxyquinoline derivatives of gallium and thallium. Analytical Chemistry, Washington, 22, 1950, 686 – 90.

MOLLAND, J. Inner complex salts of the 8 – hydroxyquinoline-5-sulfonic acid. Journal of the American Chemical Society, Easton, 62, 1940, 541 -2.

NÄSÄNEN, R.; EKMAN, A. Potenciometric and spectrophotometric studies on 8-quinolinol and its derivatives. V, Ionization of 8-quinolinol-5-sulfonic acid and 7-iodo-9-quinolinol-5-sulfonic acid in aqueous solution. Acta Chemica Scandinavica, Kobenhaven, 6, 1952, 1384 – 90.

NÄSÄNEN, R.; PENTTINEN, U. Potenciometric and spectrophotometric studies of 8 – quinolinol and its derivatives. IV. 8 – Quinolinol chelates of cadmium, zinc and copper in aqueous solutions. Acta Chemica Scandinavica, Kobenhaven, p. 836 – 43, 1952. @@

NÄSÄNEN, R.; UUSITALO, E. Potenciometric and spectrophotometric studies on 8-quinolinol and its derivatives. IX Stability of some metal chelates of 8-quinolinol-5-sulfonic acid in aqueous solution. Acta Chemica Scandinavica. Kobenhaven, 8, 1954, 112 – 8.

NÄSÄNEN, R.; UUSITALO, E. Potenciometric and spectrophotometric studies on 8-quinolinol and its derivatives. X Solubility of some metal chelates of 8-quinolinol-5-sulfonic acid in aqueous solution. Acta Chemica Scandinavica, Kobenhaven, 8, p. 1954, 835 – 41.

NAZARENKO, V. A.; ANTONOVICH, V.P.; NEVSKAYA, E.M., Spectrophotometric determination of the hydrolysis constants of gallium ions. Russian Journal of Inorganic Chemistry, Londres, 13 (6), 1968, 825 – 8.

OKAMOTO, J. et al. Amidoxime-group-containing adsorbents for metal ions synthesized by radiation-induced grafting. Journal of Applied Polymer Science. N.Y., 30. 1985. 2967-77.

OMISHI, H. et al. A new type of amidoxime-group-containing adsorbent for the recovering of uranium from seawater. III. Recycle use of adsorbents. Separation Science and Technology, N.Y., 21. 1986. 563-74.

OMISHI, H. et al. The new type of amidoxime-group-containing adsorbent for the recovery of uranium seawater. Separation Science and Technology, N.Y., 20. 1985. 163-78.

OMISHI, H. et al. Effect of shape and size of amidoxime-group-containing adsorbent on the recovery of uranium from sea water. Separation Science and Technology, N.Y., 22. 1987. 1313-25.

PHILLIPS, J. P.; MERRITT Jr., L. L. Ionization constants of some substituted 8 – hydroxyquinolines. Journal of the American Chemical Society, Easton, 70, 1948, 410 – 1,

PHILLIPS, J. P.; O'HARA, F.J. Chelate formation between copper and 8 – quinolinols. Journal of the American Chemical Society, Easton., 73, 1951, 583-85.

REZENDE, S. M. Síntese e Caracterização de Resinas Amidoxímicas para Aplicação na Recuperação de Gálio, , 1999. 77p. Dissertação (Mestrado). Instituto de Macromoléculas Eloísa Mano da Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, RJ.

RICHARDS, T. W.; BOYER, S. Further studies concerning gallium. The Journal of the American Chemical Society. Easton, 43, janeiro 1921, 274 – 94.

RICHARDS, T. W.; CRAIG, W.M. The atomic weight of gallium. The Journal of the American Chemical Society, Easton, 45, nº4, 1923, 1155 – 67.

RIVERA, R. E. e BASSIÉRE, J. Flotación iónica de gálio com laurilsulfato de sódio. Rev. Soc. Quím. Mex., México, 38, 1994, 13-21.

RIVEROS, P.A. Recovery of gallium from Bayer liquors with an amidoxime resin. Hydrometallurgy, Amsterdã, 25, 1990, 1-18.

Rohm and Haas Ion Exchange Resins, Laboratory Guide. Rohm and Haas, Philadelphia, 1990.

SABOT, J. L.; LAUVRAY, H. Gallium and gallium compounds. In: KROSCHWITZ, J.; HOWE-GRANT, M. (Ed). Encyclopedia of Chemical Technology. 4<sup>a</sup>. ed. N.Y., John Wiley & Sons, 1991. Vol.12. 299-317.

SAITO, K. et al. Recovery of uranium from seawater using amidoxime hollow fibers. AICHE Journal., N.Y., 34. 1988. 411-16.

SAITO, K. et al. Characteristics of uranium adsorption by amidoxime membrane synthesized by radiation-induced graft polymerization. Journal of Membrane Science. Amsterdã, 34, 1987. 307-15.

SAITO, K. et al. Optimum preparation conditions of amidoxime hollow fiber synthesized by radiation-induced grafting. Journal of Applied Polymer Science., N.Y., 39. 1990. 2153-63.

SAITO, K. et al. Porous amidoxime-group-containing membrane for the recovery of uranium from sea water. Industrial Engineering Chemistry Research, Washington, 26, 1987, 1977-81..

SALTMAN, W. M.; NACHTRIEB, N. H. The electrochemistry of gallium. Journal of the Electrochemical Society, N.Y., 100, n°3, 1953, 126 – 30,.

SANDELL, E. B. Detection of gallium by a fluorescence reaction with 8-hydroxyquinoline. Industrial and Engineering Chemistry – Analytical Edition., Washington, 13, 1941, 844 – 5,

SANDELL, E.B. Determination of gallium in silicate rocks. Analytical Chemistry Washington, 19. 1947. 63-5.

SCHENK, H.J. et al. Development of sorbers for the recovery of uranium from seawater. 1. Assessment of Key Parameters and Screening of Sober Materials. Separation Science and Technology. , N.Y., 17. 1982. 1293-1308.

SCHILDE, U et al. Selectivity of amidoxime polymers for the sorption of gallate. Separation Science and Techology, N.Y., 30, (10), 1995, 2245 – 50.

SCHOUTEDEN, F.L.M. Polyacrylamidoximes. Macromolecular Chemistry. 24. p. 25-49. 1957.

SCHOUTEDEN, F. On the conversion of amidoxime groups into hydroxamic acid groups in polyacrylamidoximes. Macromolecular Chemistry. 27. 1958. 246-255.

SCHWOCHAU, K. et al. Proceedings of the international meeting for the recovery of uranium from seawater. Tokyo. 1983. 178. Apud Omishi, H. et. al. A new tipe of amidoxime-group-containing adsorbents. Separation Science and Technology, N.Y., 21, 1986, 563 – 74.

SHEKA, I.A.; CHAUS, I. S.; MITYUREVA, T.T. The Chemistry of Gallium. Amsterdam, Elsevier, 1966.

STEARNS, R. I. Production of gallium by continuous electrodeposition from acidic solutions. Nature, Londres, 203, 1964, 749 – 50.

SWIFT, T.J.; FRITZ, Jr. O.G.; STEPHENSON, T. A. Determination of the hydration number of gallium(III) in aqueous solution. Journal of Chemical Physics, Lancaster, 1967, 46, 406..

TAYLOR, M.J. Aluminum and Gallium. In: WILKINSON, G. Sir (Ed.) Comprehensive Coordination Chemistry, Oxford., Pergamon Press, 1987, vol. 3, 105 – 152.

VANLEUGENHAGHE, C, ZOUBOV, N de; POURBAIX, M. Seção 16.1 GALLIUM. Rapport technique RT.24 of CEBELCOR, 1958, 428 – 35.

VERNON, F. e KYFFIN, T. W. Chelating ion exchangers containing n-substituted hydroxylamine functional groups. Part. V. Iron copper and uranium separations on Duolite CS-346 resin. Analytica Chimica Acta. Amsterdam, 94, 1977. 317-22.

WEBER, JR. W.J. Adsorption theory, concepts and models. In: SLEJKO, F.L. (Ed.) Adsorption Technology: A step-by-step Approach to Process Evaluation and Application. N.Y. Cap. 1, Marcel Dekker, Inc. 1985, 1 – 35.

WERNER, A. Zur theorie der beizenfarbestoffe. Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft. 41. 1908. 1062-71.

ZAMBO, Janos. Structure of Sodium Aluminate Liquors; Molecular Model of the Mechanism of their Decomposition. Light Metals, 1986, 199 - 215. Proceedings of the Technical Sessions Sponsored by the TMS - Light Metal Committee at the 115th. Annual Meeting New Orleans, Louisiana, 1986.

ZIMMERMAN, III W. Gallium purification by single crystal growth. Science, 119, (3) p. 411-2, 1954.