



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) PI 1103517-0 A2



(22) Data de Depósito: 06/07/2011
(43) Data da Publicação: 02/07/2013
(RPI 2217)

(51) Int.Cl.:

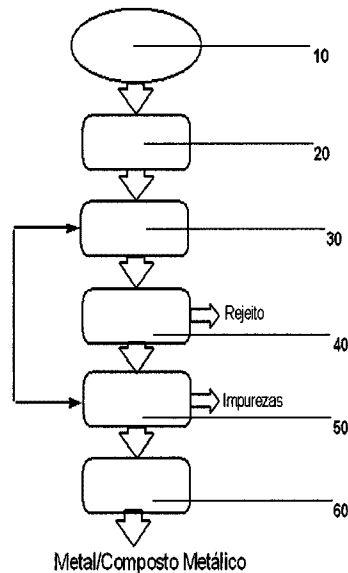
C22B 3/30
C22B 15/00
C07C 251/32
C07C 251/70
C01G 3/00
B01D 11/04

(54) Título: EXTRATANTE MINERAL E PROCESSO DE RECUPERAÇÃO DE COBRE

(73) Titular(es): Centro de Tecnologia Mineral - CETEM, Universidade Federal do Rio de Janeiro

(72) Inventor(es): Angelo da Cunha Pinto, Eurídes Francisco Teixeira Júnior, Marisa Nascimento, Roberto Rodrigues Coelho

(57) Resumo: EXTRATANTE MINERAL E PROCESSO DE RECUPERAÇÃO DE COBRE. É descrito um extratante mineral para cobre constituído de uma salicilaldoxima de fórmula (I). Onde R= (CH₂)₇CH₃. O extratante 5-octilóxi-salicilaldoxima da invenção apresenta força da oxima superior àquela de extratantes comerciais para cobre. Ainda, o extratante salicilaldoxima da invenção apresenta concentração de cobre em solução aquosa de processo hidrometalúrgico inferior àquela de extratantes comerciais para cobre. O processo de extração de cobre de valores minerais utilizando o processo hidrometalúrgico em presença da 5-octilóxi-salicilaldoxima da invenção também é descrito.



EXTRATANTE MINERAL E PROCESSO DE RECUPERAÇÃO DE COBRE

CAMPO DA INVENÇÃO

A presente invenção pertence ao campo dos compostos para a
5 recuperação de cobre. Mais especificamente, a invenção refere-se a um
novo derivado salicilaldoxima útil para a complexação de cobre presente
em uma solução aquosa resultante do tratamento hidrometalúrgico de
minérios ricos em cobre.

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

10 Os três processos mais usados para isolar ou purificar metais são:

- Eletrometalurgia;
- Pirometalurgia;
- Hidrometalurgia.

Nos processos hidrometalúrgicos ou processos de extração por
15 solvente ilustrados esquematicamente na Figura 1 anexa, é necessário o
uso de agentes capazes de complexar os metais presentes na fase
aquosa e extraí-los para a fase orgânica. Dentre as substâncias capazes
de agir como extratantes metálicos, estão as oximas, as quais podem às
vezes complexar com seletividade frente a metais de maior interesse.

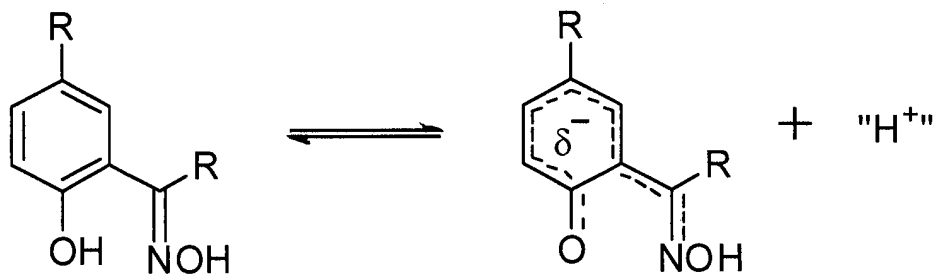
20 Uma substância orgânica atuará como extratante se possuir as
seguintes propriedades:

- Eficiência em termos de seletividade para o metal e velocidade de
transferência de fase;
- Baixa solubilidade em água, tanto na forma livre como na forma
25 complexada;
- Estabilidade na fase orgânica;
- Fácil recuperação do metal de interesse

Dentre os complexantes metálicos usados em processos
hidrometalúrgicos estão as salicilaldoximas, ilustradas na Equação 1
30 abaixo. Em presença destas moléculas o metal é complexado na região
entre o oxigênio da hidroxila fenólica e o nitrogênio da oxima. Assim, a

densidade de carga eletrônica na região entre a hidroxila fenólica e o nitrogênio faz com que aumente o efeito extratante de metais. Vide a este respeito a comunicação científica por E. Fiad Otimização Teórica da Capacidade de Complexação com Metais da Salicilaldoxima, **Jornada de**
 5 **Iniciação Científica CETEM**, 2000, ou seja, dependendo dos substituintes é possível maximizar esta propensão à formação de complexos.

EQUAÇÃO 1



Como é conhecido na técnica de hidrometalurgia ou extração de
 10 metais com solvente, metais, principalmente cobre, são extraídos de soluções aquosas contendo o metal sob forma de sal pelo contato da solução aquosa com uma solução de um extratante solvente em um solvente orgânico imiscível e depois separando a fase solvente carregada de metal, isto é, contendo pelo menos uma parte do metal sob
 15 a forma de um complexo. O metal pode então ser recuperado extraído com uma solução de pH mais baixo seguido, por exemplo, de eletroprodução. Geralmente as soluções aquosas contendo os metais resultam da lixiviação ácida de minérios.

Extratantes solventes, particularmente úteis para a recuperação de
 20 cobre de soluções aquosas incluem reagentes oxima, especialmente 1,2-hidroxiaril aldoximas e 1,2-hidroxiaril cetoximas.

Processos de extração a solvente são empregados em situações diversas, e numerosos trabalhos têm sido dirigidos para a identificação de composições adequadas de extratantes.

25 O processo geral de extração de valores minerais a solvente está esquematizado na Figura 1 anexa.

Conforme a Figura 1, a partir de um minério ou sucata de minério (10) é feita uma preparação (20) do mesmo para o processo de extração que envolve entre outros processos a cominuição, ou seja, a redução do tamanho das partículas de minério. Em (30) é feita a lixiviação, ou seja, a extração do metal de interesse presente no sólido pela dissolução em um líquido. Em (40) é feita a separação sólido/líquido, com descarte do rejeito. Em (50) a solução obtida é tratada, sendo retiradas as impurezas. Em (60) é recuperado o metal desejado.

Assim, conforme a patente U.S. 4.020.105, 5-heptil-2-hidroxi-benzaldoximas nas quais o grupo heptila está ligado ao anel benzênico por meio de um átomo de carbono terciário e particularmente as misturas dessas aldoximas são efetivas como extratantes para metais como cobre a partir de soluções aquosas. Estas aldoximas têm uma taxa de transferência de metal mais rápida da fase aquosa para a fase orgânica, e vice versa, do que outras alquilhidroxi-benzaldoximas. As benzaldoximas podem ser preparadas a partir dos aldeídos correspondentes por reação com hidroxilamina.

A patente U.S. 4.020.105 trata de um processo para a extração de valores de metal de soluções aquosas que compreende o contato da solução aquosa com uma solução em um solvente orgânico imiscível em água de uma ou mais 5-heptil-2-hidroxi-benzaldoximas e separando da fase aquosa a fase orgânica contendo o metal sob forma de um complexo com a oxima. O processo descrito pode ser aplicado à extração de qualquer metal capaz de formar um composto complexo liofílico adequado que seja solúvel em ou totalmente associado ao solvente orgânico.

Conforme a patente U.S. 4.020.106, salicilaldoximas com um total de pelo menos três átomos de carbono alquila contidos em um ou mais substituintes nucleares são usadas para extrair metais de soluções aquosas de seus sais sob forma de compostos complexos solúveis em solventes orgânicos imiscíveis em água. As salicilaldoximas são

preparadas a partir dos salicilaldeídos correspondentes por reação com hidroxilamina. Como exemplos de salicilaldoximas que podem ser usadas no processo da patente U.S. 4.020.106 podem ser mencionadas 5-tert-butil -2-hidroxibenzaldoxima, 5-dodecil-2-hidroxibenzaldoxima, 3,5-
5 di-tert-butil-2-hidroxibenzaldoxima, 5-dodecil-2-hidroxibenzaldoxima, 5-octil-2-hidroxibenzaldoxima, 3,5-di-tert-pentil-2-hidroxibenzaldoxima, e 5-nonil-2-hidroxibenzaldoxima.

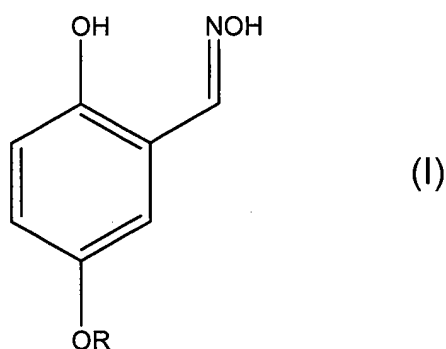
Como exemplo de átomos ou grupos que podem ser representados por R na fórmula dos compostos da patente U.S.
10 4.020.106 são mencionados halogênios como cloro ou bromo e grupos como alquila, cicloalquila, por exemplo, ciclohexila, alquilamino, dialquilamino, arilamino, alquiloxicarbonila, ariloxicarbonila, aralquiloxicarbonila, acilamido, por exemplo isodecanoilamido e stearoilamido, aroilamido, alquilaminocarbonila, aralquilaminocarbonila,
15 aciloxi, aroiloxi, alquiloxi, ariloxi e aralquiloxi. Embora a patente U.S. 4.020.106 mencione o grupo alquiloxi como um substituinte adequado para um derivado salicilaldoxima utilizado como extratante de cobre, nenhuma molécula específica deste tipo é citada na literatura, nem o tamanho de cadeia do grupo alquila é mencionado.

20 Além disso, a informação da literatura não antecipa os resultados favoráveis e inesperados decorrentes do uso da molécula proposta no teste de força da oxima e de cobre residual na solução aquosa em relação a moléculas análogas comerciais. Este é um dos resultados decorrentes das pesquisas das Requerentes que levaram ao presente
25 pedido, haja vista que, a eficiência da molécula 5-octilóxi-salilaldoxima quando comparada aos extratantes comerciais apresentou melhor desempenho.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

De um modo amplo, a invenção trata de um composto 5-octilóxi-
30 salicilaldoxima útil na extração de cobre de soluções aquosas de cobre.

O composto conforme a invenção é representado pela fórmula (I)



onde R = $(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$

A invenção trata ainda de um processo para a extração de cobre de soluções aquosas, o processo compreendendo o contato da dita solução aquosa com uma solução em um solvente orgânico imiscível em água da 5-octilóxi-salicilaldoxima e separando da fase aquosa a fase orgânica contendo o cobre sob forma de um complexo com a dita 5-octilóxi-salicilaldoxima.

Assim, a presente invenção provê uma 5-octilóxi-salicilaldoxima útil para a recuperação de cobre de soluções aquosas contendo este metal.

A presente invenção provê ainda um processo de extração de cobre de soluções aquosas contendo este metal com auxílio de uma solução em um solvente orgânico imiscível em água da 5-octilóxi-salicilaldoxima e separando da fase aquosa a fase orgânica contendo o cobre sob forma de um complexo com a dita 5-octilóxi-salicilaldoxima.

A presente invenção provê ainda uma 5-octilóxi-salicilaldoxima que apresenta, no teste de força da oxima, valores superiores aos de extratantes do estado da técnica.

A presente invenção provê ainda uma 5-octilóxi-salicilaldoxima onde no teste de absorção atômica a concentração de Cobre residual encontrado na solução aquosa relativa à 5-octilóxi-salicilaldoxima é menor que a concentração encontrada em extratantes do estado da técnica, o que significa que uma maior quantidade de cobre é complexada na solução orgânica da 5-octilóxi-salicilaldoxima em relação a esses extratantes.

BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

A FIGURA 1 anexa é um fluxograma simplificado de um processo de recuperação de metais pelo processo hidrometalúrgico ou por extração com solvente.

5 A FIGURA 2 anexa é um espectro de RMN ^{13}C de Brometo de Octila, reagente utilizado na síntese da 5-octilóxi-salicilaldoxima.

A FIGURA 3 anexa é um espectro de RMN ^{13}C de RMN ^{13}C de 4-Octiloxifenol, reagente utilizado na síntese da 5-octilóxi-salicilaldoxima.

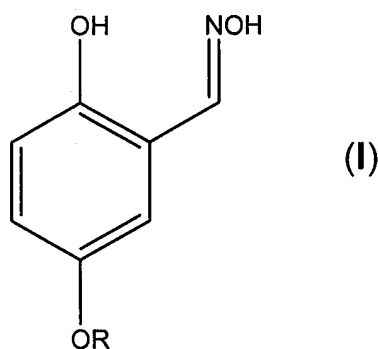
10 A FIGURA 4 anexa é um Espectro de Massas que confirma a estrutura da molécula da invenção, 5-octilóxi-salicilaldoxíma.

A FIGURA 5 anexa é um espectro de RMN ^1H da molécula da invenção, 5-octilóxi-salicilaldoxíma.

A FIGURA 6 anexa é um espectro de RMN ^{13}C da molécula da invenção, 5-octilóxi-salicilaldoxíma.

15 DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

O composto 5-octilóxi-salicilaldoxíma útil na extração de cobre de soluções aquosas de cobre é representado pela fórmula (I)



onde $\text{R} = (\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$

20 O composto da invenção pode ser preparado pelo método descrito a seguir.

Conforme o Esquema Reacional ilustrado abaixo, a molécula 5-octilóxi-salicilaldoxíma é obtida em duas etapas, a primeira consistindo na monoalquilação da hidroquinona e a segunda na obtenção direta da oxíma.

25

Como a primeira etapa da rota sintética consiste na monoalquilação da hidroquinona, é necessário previamente a preparação do agente alquilante – bromo-octano.

Síntese do n-Bromo-octano:

5 Em um balão de 500 mL de fundo redondo, 161 mL de ácido bromídrico, 34 mL de ácido sulfúrico e 87 mL de n-octanol são colocados sob refluxo por 6 horas. Após este período, as duas fases são separadas, e a fase superior (orgânica) é lavada com água e solução diluída de carbonato de sódio até a obtenção de pH próximo a 7. Por
10 último, à mistura é adicionado cloreto de cálcio para remoção de água residual. Rendimento: 95%.

Monoalquilação da Hidroquinona

Em um balão de 250 mL de fundo redondo e de 3 bocas são dissolvidos 5,6 gramas de hidróxido de potássio (100 mmols) em 100 ml
15 de etanol 77% v/v. Em seguida 5,5 g de hidroquinona (50 mmols) são acrescentados. 7 mL de bromooctano (40 mmols) são solubilizados em 10 mL de etanol e adicionados gota a gota sobre a primeira solução. A mistura é mantida em refluxo por 5 horas, em seguida é deixada esfriar até a temperatura ambiente. À mistura são acrescentados 250 mL de
20 solução de ácido clorídrico 1M. O produto (4-octilóxi-fenol) surge na forma de um sobrenadante, o qual é filtrado. A solução obtida da filtração é extraída com acetato de etila buscando o aumento do rendimento. A fase orgânica é seca com sulfato de sódio anidro e levada para rotaevaporação.

25 Rendimento: 83%.

Obtenção da oxima a partir do 4-octilóxi-fenol

0,73 gramas de raspas de magnésio (0,03 mol) é adicionado lentamente em uma mistura de 14,5 mL de metanol, 5,7 ml de tolueno e 0,5 g de metóxido de magnésio (8% p/p, solução em metanol) sob refluxo
30 até a total dissolução do magnésio. Neste momento são adicionados 11 gramas de octilóxi-fenol (0,05 mol). O azeotrópo metanol-tolueno é

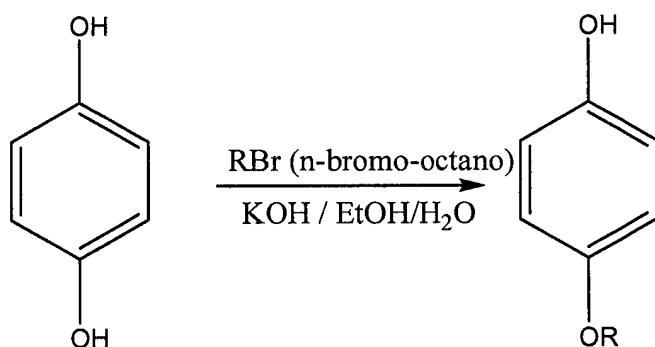
removido por destilação fracionada, após ser adicionado 11,8 mL de tolueno; neste momento a temperatura da reação é mantida por volta de 90 °C. 4,25 g de paraformaldeído dissolvidos em 7,22 mL de tolueno são adicionados à mistura lentamente, com a constante remoção dos voláteis por destilação fracionada. A agitação magnética e a temperatura são mantidas por mais uma hora. Após este período a temperatura do meio reacional é reduzida para 50° C e uma solução de 4,92 g de sulfato de hidroxilamina dissolvido em 15 mL de água é adicionada lentamente sob vigorosa agitação por mais duas horas. Após este período as duas fases são separadas, a fase orgânica é extraída com tolueno e lavada com uma solução de ácido sulfúrico 7% e por último com água, seca com sulfato de sódio anidro e levada para rotaevaporação, obtendo assim a 5-octilóxi-salicilaldoxima.

Rendimento: 80 %

15

ESQUEMA REACIONAL

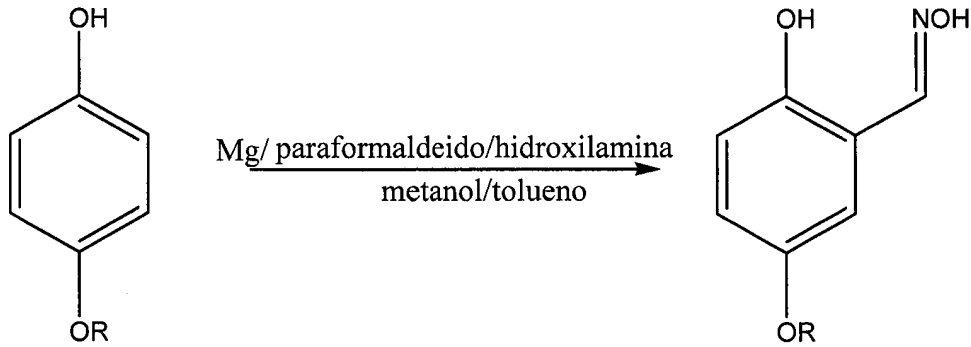
1ª etapa



Onde R = (CH₂)₇CH₃

20

2ª. Etapa



Onde R = (CH₂)₇CH₃

A 1ª etapa do Esquema Reacional acima é baseada em Jun, L. et al. *J.Mater. Chem.*, 2006, 16, 1431-1438 “Highly efficient green light emitting polyfluorene incorporated with 4-diphenylamino-1,8-naphthalimide as green dopant”. Este artigo descreve a metodologia para monoalquilação da hidroquinona. A metodologia proposta no referido artigo foi aperfeiçoada para reduzir o tempo de reação e assim reduzir custos.

Já a 2ª etapa do Esquema Reacional é baseada no artigo por Aldred, R.; et al. *J.Chem.Soc. Perkin Transactions 1*, 1994,1,1823-1831 “Magnesium-mediated *ortho*-specific formylation and formaldoximation of phenols” onde é descrita uma metodologia para obtenção da substância 5-nonil-salicilaldoxima

As estruturas de todas as substâncias sintetizadas são confirmadas por técnicas espectroscópicas, como RMN ¹H, RMN ¹³C, Infravermelho e Espectrometria de massas.

Assim, as Figuras 2, 3, 4, 5, 6 ilustram respectivamente os espectros RMN ¹³C de brometo de octila, RMN ¹³C de 4-octilóxi-fenol, Espectro de Massas, RMN ¹H, RMN ¹³C da molécula da invenção, 5-octilóxi-salicilaldoxíma,

Teste da 5-octilóxi-salicilaldoxíma como extratante mineral em comparação aos produtos comerciais do mercado: LIX-860®N-IC e LIX-84®N-IC

A fim de determinar a adequação do presente extratante em relação a cobre frente a compostos do estado da técnica é realizado o teste de “Força da oxíma”, seguindo a metodologia disponível no site da empresa CYTEC, fabricante dos extratantes LIXs.

5 Este método é baseado na estequiometria da reação de 2 mols de oximas em uma solução de tolueno para cada mol de cobre, de modo que ocorre uma alteração no pH da solução, devido à desprotonação das moléculas de oximas, valor este determinado por uma titulação com solução padrão de hidróxido de sódio.

10 Força da oxíma = $T \times 0,0265 \times 0,1 \times 100 / m$

Onde T = volume em ml da solução de NaOH 0,1M gasta; e

m = Massa de oxíma testada = 1g.

Os valores de força da oxíma para os extratantes comerciais e a 5-octilóxi-salicilaldoxima estão listados na Tabela 1 abaixo.

15

TABELA 1

| Extratante | Tempo de reação | Volume de NaOH gasto | Força da oxíma | % rendimento com relação aos LIXs |
|-----------------------------------|------------------------|-----------------------------|-----------------------|--|
| LIX-860®N-IC | 20 minutos | 19,10 mL | 5,02 | 1,32 |
| LIX-84®N-IC | 20 minutos | 23,00 mL | 6,37 | 1,04 |
| 5-octilóxi-salicilaldoxima | 20 minutos | 25,00 mL | 6,62 | - |

Adicionalmente é efetuada uma Análise Mineral por Absorção Atômica com Chama para determinação de cobre residual.

20 Conforme a Tabela 2 abaixo, observa-se vantajosamente que a concentração de cobre residual encontrado na solução aquosa relativa à

5-octilóxi-salicilaldoxima é menor que a concentração encontrada nos compostos de controle LIXs, o que significa que uma maior quantidade de cobre é complexada na solução orgânica da 5-octilóxi-salicilaldoxima da invenção.

5

TABELA 2

| Extratante | Concentração de cobre na solução aquosa |
|-----------------------------------|--|
| LIX-860®N-IC | 10,0 mg/L |
| LIX-84®N-IC | 10,0 mg/L |
| 5-octilóxi-salicilaldoxima | 9,2 mg/L |

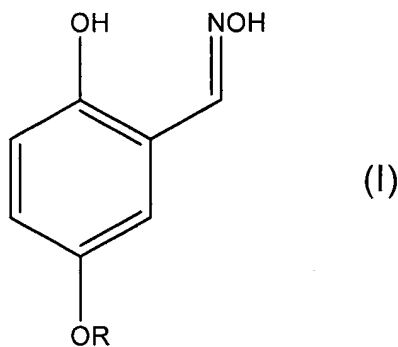
O extratante mineral para cobre desenvolvido através de pesquisas dos Requerentes, 5-octilóxi-salicilaldoxima é sintetizado em ótimos rendimentos.

10

Além disso, o teste padrão para oximas (teste de força da oxima) e determinação da concentração de cobre por absorção atômica comprovam a eficiência da 5-octilóxi-salicilaldoxima como extratante frente a extratantes comerciais disponíveis no mercado.

REIVINDICAÇÕES

1. Extratante mineral de cobre, caracterizado por compreender uma salicilaldoxima de fórmula (I)



5

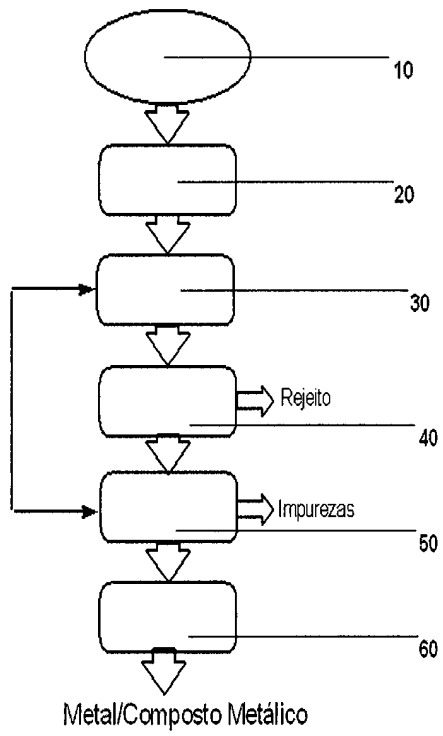
Onde $R = (CH_2)_7CH_3$

2. Extratante de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por compreender a 5-octilóxi-salicilaldoxima.
3. Extratante de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por apresentar força da oxima superior àquela de extratantes comerciais para cobre.
4. Extratante de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por apresentar concentração de cobre em solução aquosa de processo hidrometalúrgico inferior àquela de extratantes comerciais para cobre.
5. Processo de recuperação de cobre de soluções aquosas com auxílio do extratante de acordo com a reivindicação 1, o processo compreendendo o contato da dita solução aquosa com uma solução em um solvente orgânico imiscível em água de uma oxima e separando da fase aquosa a fase orgânica contendo o metal sob forma de um complexo com a dita oxima, dito processo sendo caracterizado por a dita oxima compreender a 5-octilóxi-salicilaldoxima.

15

20

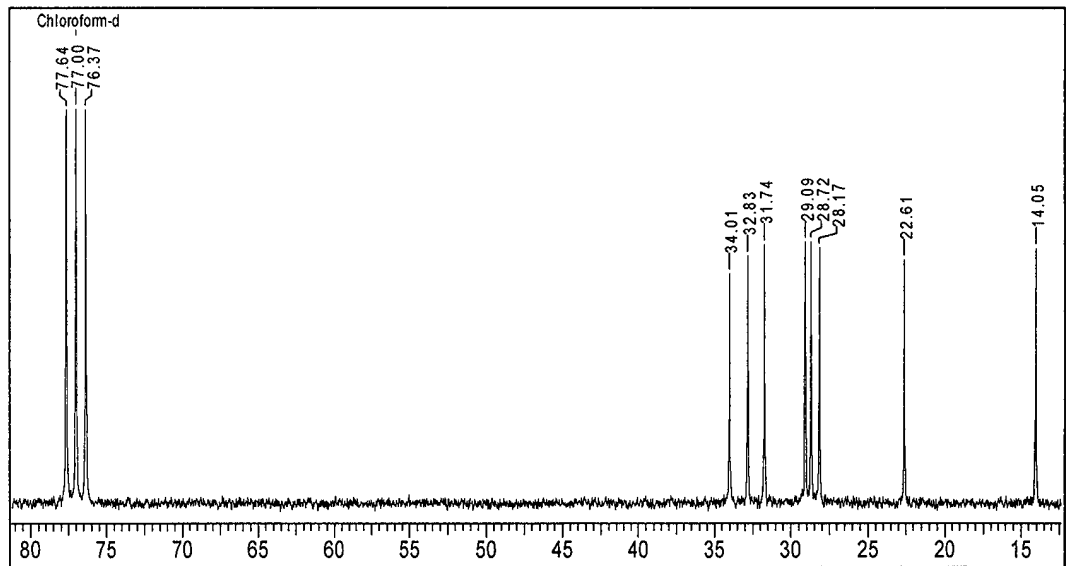
FIG. 1



5

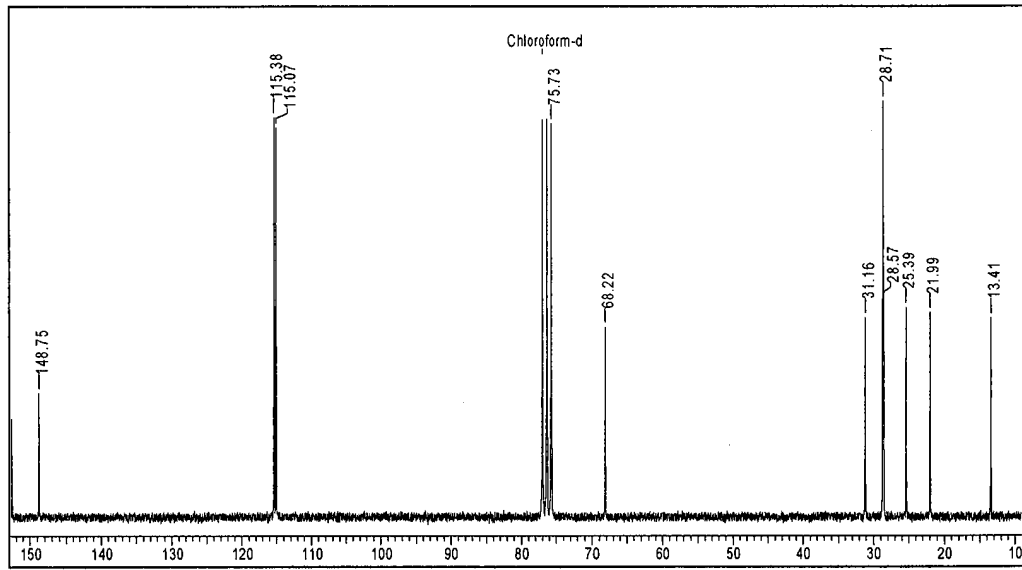
FIG. 2

10



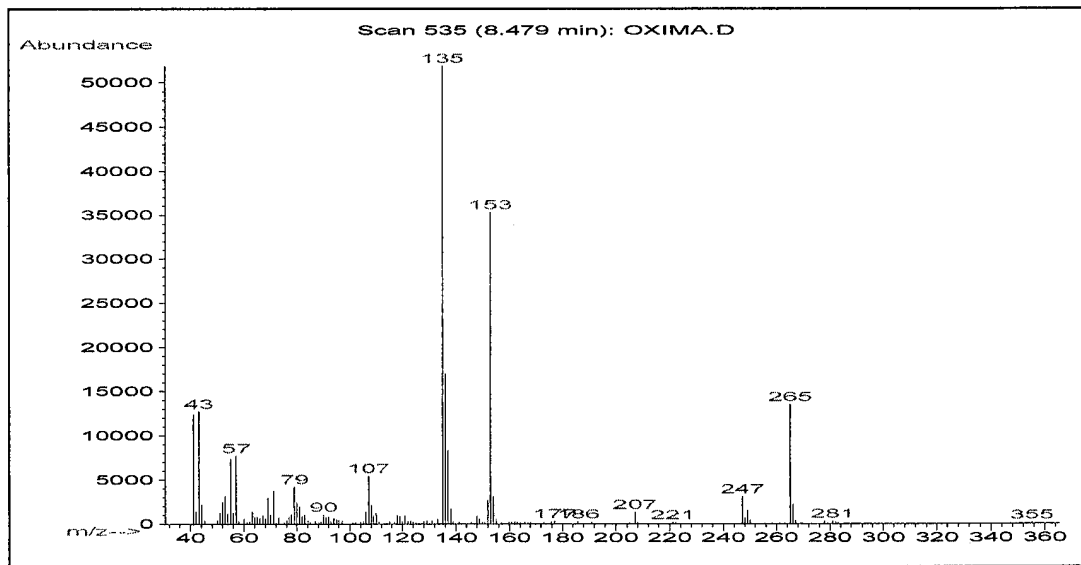
15

FIG. 3



5

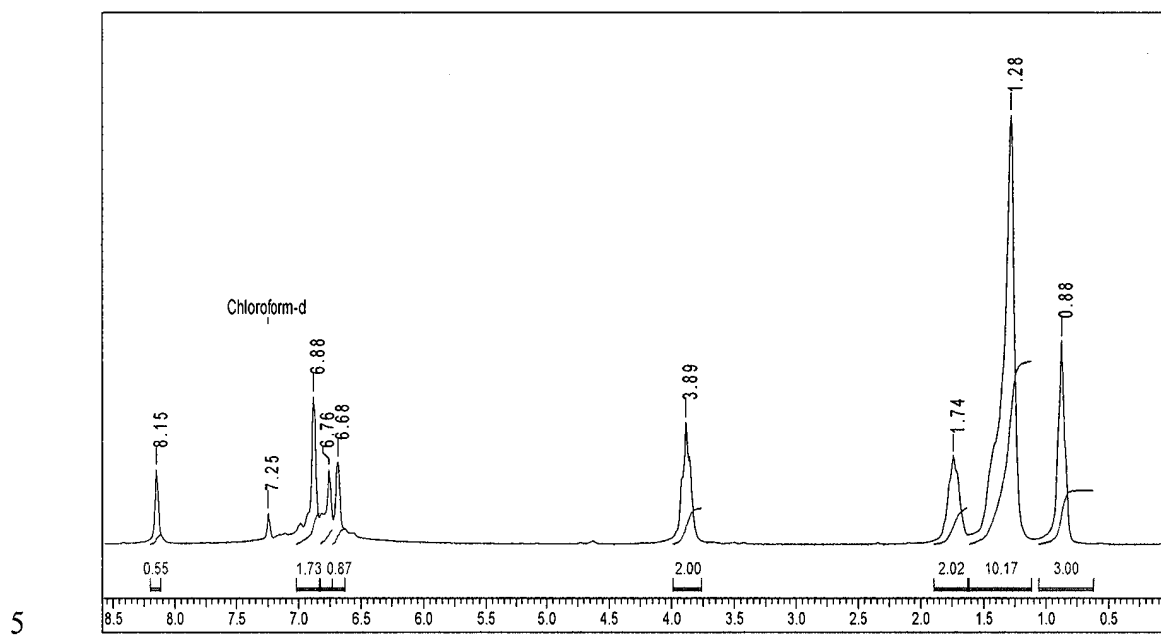
FIG. 4



10

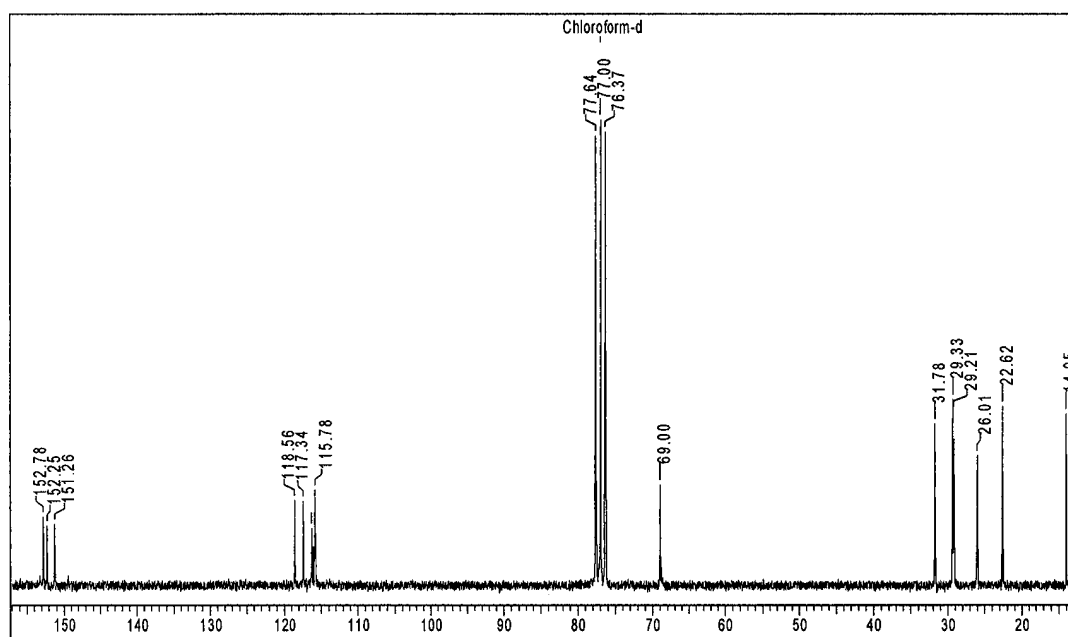
15

FIG. 5



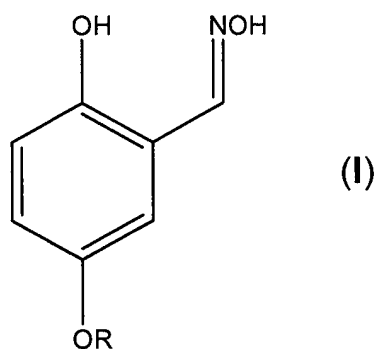
10

FIG. 6



RESUMO
EXTRATANTE MINERAL E PROCESSO DE RECUPERAÇÃO DE
COBRE

É descrito um extratante mineral para cobre constituído de
5 uma salicilaldoxima de fórmula (I)



Onde R = $(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$

10 O extratante 5-octilóxi-salicilaldoxima da invenção apresenta força da oxima superior àquela de extratantes comerciais para cobre. Ainda, o extratante salicilaldoxima da invenção apresenta concentração de cobre em solução aquosa de processo hidrometalúrgico inferior àquela de extratantes comerciais para cobre.

15 O processo de extração de cobre de valores minerais utilizando o processo hidrometalúrgico em presença da 5-octilóxi-salicilaldoxima da invenção também é descrito.