



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

(11) PI 0409099-3 B1

(22) Data do Depósito: 29/03/2004

(45) Data de Concessão: 27/09/2016



(54) Título: COMPOSIÇÃO DE EXTRAÇÃO COM SOLVENTE PARA EXTRAÇÃO DE COBRE, E, PROCESSO PARA USAR UMA COMPOSIÇÃO DE EXTRAÇÃO COM SOLVENTE PARA RECUPERAR COBRE A PARTIR DE SOLUÇÃO ÁCIDA AQUOSA

(51) Int.Cl.: C22B 3/00

(30) Prioridade Unionista: 17/04/2003 US 60/463,330

(73) Titular(es): CYTEC TECHNOLOGY CORP

(72) Inventor(es): MATTHEW DEAN SODERSTROM

“COMPOSIÇÃO DE EXTRAÇÃO COM SOLVENTE PARA EXTRAÇÃO DE COBRE, E, PROCESSO PARA USAR UMA COMPOSIÇÃO DE EXTRAÇÃO COM SOLVENTE PARA RECUPERAR COBRE A PARTIR DE SOLUÇÃO ÁCIDA AQUOSA”

[001] A presente invenção refere-se uma composição de extração com solvente, um processo de extração com solvente e especialmente um processo para a extração de metais, particularmente cobre, a partir de soluções aquosas, especialmente soluções obtidas por minérios de lixívia.

[002] Conhece-se a extração de metais, especialmente cobre, de soluções aquosas contendo o metal na forma de, por exemplo, um sal, por contato da solução aquosa com uma solução de um agente de extração com solvente em um solvente orgânico imiscível em água e então separando a fase solvente carregada com metal, isto é, contendo pelo menos uma parte do metal na forma de um complexo. O metal pode ser então recuperado por separação por fracionamento com uma solução de pH menor seguido, por exemplo, por recuperação por eletrólise dos metais na solução. Mais comumente, as soluções contendo metal aquoso para fracionamento são o resultado da lixívia com ácido de minérios. No entanto, sabe-se que alguns metais, especialmente cobre, podem ser lixiviados de alguns minérios com soluções amoniacaais. Isto tem a vantagem de que as soluções contendo concentrações especialmente elevadas de cobre são derivadas e que se tem uma pequena contaminação da solução com ferro.

[003] Os agentes de extração com solvente foram favorecidos nos últimos anos, particularmente para a recuperação de cobre a partir de soluções aquosas incluem reagentes de oxima, especialmente o-hidroxiarilaldoximas e o-hidroxiarilcetoximas. Apesar destes reagentes terem trabalhado bem, como verificado, na recuperação de cobre a partir das soluções, um problema que foi encontrado na aplicação destes reagentes é que os reagentes de aldoxima e cetoxima podem ligar fortemente os metais na extensão de que a eficácia da transferência do metal da solução de lixívia para extrair a solução pode ser prejudicada. A fim de superar estes problemas, modificadores foram usados

com frequência com um reagente de aldoxima e cetoxima de modo a afetar a eficácia de ligação dos agentes de extração. Os modificadores típicos são descritos em WO 96/ 25525 e particularmente uma classe de modificadores de éster altamente ramificados é descrita em EP-A- 0202833.

[004] Os processos de extração com solvente são empregados em diversas situações, e muito trabalho foi realizado para identificar de modo apropriado as composições de agente de extração.

[005] Particularmente US 4 507268 e US 4544532 descrevem que por emprego de composições de aldoxima que adicionalmente compreendem um reagente de cetoxima, a recuperação de cobre eficaz pode ser obtida quando quantidades bem menores de modificadores de equilíbrio e cinética são empregados do que poderiam ser usados com composições puramente de aldoxima. Além disso de acordo com US 4507268 e US 4544532, prefere-se que nenhum modificador esteja presente com as composições de aldoxima que compreendem adicionalmente um reagente de cetoxima.

[006] No entanto, verificou-se, de modo surpreendente, que as composições compreendendo misturas de alcoxima/cetoxima devem conter quantidades pelo menos comparáveis e com frequência maiores de modificadores de equilíbrio e cinética como seria requerido se a aldoxima fosse usada sozinha.

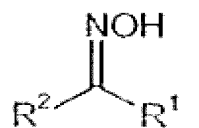
[007] De acordo com um primeiro aspecto da presente invenção, provê-se uma composição de extração com solvente compreendendo uma ou mais orto-hidroxiarilaldoximas e uma ou mais orto-hidroxiarilcetoximas, e um ou mais modificadores de equilíbrio em uma quantidade provendo um grau de modificação das orto-hidroxiarilaldoximas presentes de cerca de 0,2 a 0,61.

[008] As composições preferivelmente também compreendem um solvente orgânico imiscível em água.

[009] As composições de acordo com a presente invenção podem facilitar uma maior transferência de cobre em circuitos de extração com solvente. A transferência de cobre superior pode ser traduzida em aumentada

recuperação de metal que pode resultar em menores relações O/A, ou menores concentrações de reagente para uma dada recuperação. A composição de acordo com a presente invenção pode encontrar uso particular com soluções de fracionamento de concentração de ácido menor.

[0010] Os compostos orto-hidroxiarilcetoxima empregados na presente invenção são substancialmente insolúveis em água e preferivelmente tem a fórmula:



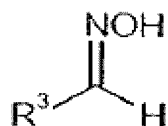
Fórmula (1)

em que

R¹ é um grupo hidrocarbila opcionalmente substituído

R² é um grupo orto-hidroxiarila opcionalmente substituído,
e sais dos mesmos.

[0011] Os compostos orto-hidroxiarilaldoximas empregados na presente invenção são substancialmente insolúveis em água e preferivelmente tem a fórmula:



Fórmula (2)

em que

R³ é um grupo orto-hidroxiarila opcionalmente substituído,
e sais dos mesmos.

[0012] Apesar da invenção ser descrita aqui com referência aos compostos de fórmula (1) e (2), entende-se que ela se refere ao referido composto em quaisquer formas tautoméricas possíveis, e também os complexos formados entre orto-hidroxiarilaldoximas ou orto-hidroxiarilcetoximas e metais, particularmente cobre.

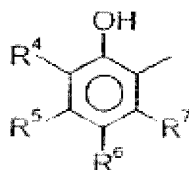
[0013] Os grupos hidrocarbila opcionalmente substituídos que podem

ser representados por R^1 preferivelmente compreendem alquila opcionalmente substituída e grupos arila incluindo combinações dos mesmos, como grupos aralquila e alcarila opcionalmente substituídos.

[0014] Exemplos de grupos alquila opcionalmente substituídos que podem ser representados por R^1 incluem grupos em que as porções alquila podem conter de 1 a 20, especialmente de 1 a 4, átomos de carbono. Um orto-hidroxiarilcetoxima preferido é um em que R^1 é alquila, preferivelmente contendo até 20, e especialmente até 10, e mais preferivelmente até 3 átomos de carbono alifáticos saturados, e mais preferivelmente R^1 é um grupo metila.

[0015] Exemplos de grupos arila opcionalmente substituídos que podem ser representados por R^1 incluem grupos fenila opcionalmente substituídos. Quando R^1 é um grupo arila, ele é preferivelmente um grupo fenila não substituído.

[0016] Grupos orto-hidroxiarila opcionalmente substituídos sendo que cada independentemente pode ser representado por R^2 e R^3 incluem fenóis opcionalmente substituídos. Exemplos de fenóis opcionalmente substituídos sendo que cada independentemente pode ser representado por R^2 e R^3 incluem os de fórmula:



em que R^4 a R^7 cada independentemente representa H ou um grupo alquila C_1 a C_{22} , preferivelmente C_7 a C_{15} linear ou ramificado. Particularmente preferivelmente somente R^6 representa um grupo alquila C_{1-22} , mais preferivelmente um grupo alquila C_7 a C_{15} , com R^4 , R^5 e R^7 representando H.

[0017] Quando qualquer um dentre R^1 , R^2 ou R^3 é substituído, o(s) substituinte (s) deve (m) ser tal (tais) de modo a não afetar adversamente a capacidade da orto-hidroxiarilaldoxima ou da orto-hidroxiarilcetoxima de complexar com metais, especialmente cobre. Os substituintes apropriados

incluem halogênio, nitro, ciano, hidrocarbila, como C₁₋₂₀-alquila, especialmente C₁₋₁₀-alquila; hidrocarbiloíxi, como C₁₋₂₀-alcóxi, especialmente C₁₋₁₀-alcóxi; hidrocarbiloxicarbonila, como C₁₋₂₀-alcoxycarbonila, especialmente C₁₋₁₀-alcoxycarbonila; acila, como C₁₋₂₀-alquilcarbonila e arilcarbonila, especialmente C₁₋₁₀-alquilcarbonila e fenilcarbonila; e aciloíxi, como C₁₋₂₀-alquilcarboniloíxi e arilcarboniloíxi, especialmente C₁₋₁₀-alquilcarboniloíxi e fenilcarboniloíxi. Pode-se ter mais de um substituinte, neste caso os substituintes podem ser iguais ou diferentes.

[0018] Em muitas formas de realização, a orto-hidroxiarilcetoxima é uma 5-(C₈ a C₁₄ alquil)-2-hidroxiacetofenona oxima, com maior frequência uma 5-(C₉ a C₁₂ alquil)-2-hidroxiacetofenona oxima, e particularmente 5-nonil-2-hidroxiacetofenona oxima.

[0019] Em muitas formas de realização, a orto-hidroxiarilaldoxima é uma 5-(C₈ a C₁₄ alquil)-2-hidroxibenzaldoxima, com maior frequência uma 5-(C₉ a C₁₂ alquil)-2-hidroxibenzaldoxima, e particularmente 5-nonil-2-hidroxibenzaldoxima.

[0020] As composições podem compreender, com frequência, mais do que uma orto-hidroxiarilaldoxima diferente e/ou mais do que uma orto-hidroxiarilcetoxima diferente em que a natureza dos grupos substituintes representados por R¹ e R² difere entre as orto-hidroxiarilcetoximas componentes e/ou os grupos substituintes representados por R³ diferem entre os componentes orto-hidroxiarilaldoximas, especialmente onde as orto-hidroxiarilaldoxima e/ou orto-hidroxiarilcetoxima componentes são isoméricas. Tais misturas isoméricas podem ter melhor solubilidade em solventes orgânicos do que quando uma orto-hidroxiarilcetoxima única e uma orto-hidroxiarilaldoxima única está presente.

[0021] As orto-hidroxiarilaldoximas e as orto-hidroxiarilcetoximas estão com frequência presentes em uma quantidade total de até 60% em peso da composição, comumente não mais do que 50%, e geralmente não mais do que 40% p/p. Com frequência, a quantidade total de orto-hidroxiarilaldoxima e orto-hidroxiarilcetoxima compreende pelo menos 1% em peso, comumente

pelo menos 2,5% em peso e geralmente pelo menos 5% em peso de composição, e preferivelmente compreende de 7,5 a 20%, como cerca de 10%, em peso da composição.

[0022] Modificadores de equilíbrio empregados na presente invenção são substancialmente insolúveis em água. Os modificadores de equilíbrio apropriados podem ser alquilfenóis, álcoois, ésteres, éteres e poliéteres, carbonatos, cetonas, nitrilas, amidas, carbamatos, sulfóxidos, e sais de aminas e compostos de amônio quaternário.

[0023] Alquilfenóis que podem ser usados como modificadores em conjunto com o agente de extração incluem alquilfenóis contendo de 3 a 15 átomos de carbono alquila, por exemplo 4-terc-butilfenol, 4-heptilfenol, 5-metil-4-pentilfenol, 2-cloro-4-nonilfenol, 2-ciano-4-nonilfenol, 4-dodecilfenol, 3-pentadecilfenol e 4-nonilfenol e misturas dos mesmos. Os fenóis preferidos contêm grupos alquila tendo de 4 a 12 átomos de carbono, especialmente os 4-nonilfenóis misturados obtidos por condensação de trímero de fenol e propileno.

[0024] Álcoois que podem ser usados como modificadores em conjunto com o agente de extração incluem álcoois hidrocarbonetos saturados e insaturados e polióis contendo 14 a 30, preferivelmente 15 a 25 átomos de carbono. Os álcoois são preferivelmente altamente ramificados com o grupo hidroxila localizado aproximadamente no meio da extensão ao longo da estrutura dorsal de hidrocarboneto. Especialmente preferidos são os álcoois de cadeia ramificada que podem ser feitos por condensação de álcoois de cadeia curta pelo processo Guerbet, estes álcoois sendo às vezes referidos como álcoois de Guerbet. Opcionalmente, os álcoois podem conter um grupo aromático ou outro grupo funcional, particularmente um grupo éster.

[0025] Os álcoois especialmente utilizáveis podem ser sintetizados a partir de precursores altamente ramificados levando a muitos álcoois de Guerbet altamente ramificados contendo um grande número de grupos metila terminais. Exemplos de modificadores de álcool particularmente eficazes incluem álcool isoheptadecílico altamente ramificado e álcool iso-octadecílico,

o último sendo 2-(1,3,3-trimetilbutil)-5,7,7-trimetiloctan-1-ol.

[0026] Ésteres que podem ser usados como modificadores em conjunto com o agente de extração incluem ésteres alifáticos aromáticos e alifáticos saturados e insaturados de 10 a 30 átomos de carbono. Os ésteres podem ser mono-ésteres ou poliésteres, especialmente di-ésteres. Os ésteres são preferivelmente altamente ramificados. Opcionalmente, os ésteres podem conter outros grupos funcionais, particularmente um grupo hidroxila ou grupo éter. Onde o éster é um produto de reação de um álcool e um ácido mono-carboxílico, prefere-se que o álcool seja um álcool alquílico e compreendendo de 1 a 6 átomos de carbono, e o ácido mono-carboxílico compreendendo de 2 a 16 átomos de carbono. Onde o éster é um produto de reação de um álcool e um ácido di-carboxílico, prefere-se que o álcool seja um álcool alquílico e compreendendo de 1 a 6 átomos de carbono, e o ácido di-carboxílico compreendendo de 4 a 12 átomos de carbono. Onde o éster é um produto de reação de um diol e um ácido mono-carboxílico, prefere-se que o diol seja um alquil diol e compreenda até 6 átomos de carbono, e o ácido mono-carboxílico compreenda de 6 a 16 átomos de carbono. Onde o éster é um fosfato de tri-alquila, os grupos alquila compreendem cada comumente de 4 a 14 átomos de carbono. Exemplos de ésteres utilizáveis incluem acetato de isodecila, decanoato metila, octanoato de 2-pentila, hexanoato de n-hexila, isooctanoato de metila, dihexanoato de 1,4-butanodiol, adipato de di-butila, adipato de di-isobutila, adipato de di-pentila, adipato de di-hexila, adipato de bis-2-etoxietila, dibenzoato de dipropileno glicol, dibenzoato de propileno glicol, fosfato de tributila, trioctilfosfato, trietilhexilfosfato, mono-isobutirato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, mono-benzoato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol e particularmente di-isobutirato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol e di-benzoato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol.

[0027] Éteres que podem ser usados como modificadores em conjunto com o agente de extração incluem éteres de hidrocarboneto e poliéteres contendo 12 a 30, preferivelmente 15 a 25 átomos de carbono. Exemplos de éteres e poliéteres utilizáveis incluem éter benzil 2-(2-butoxietóxi) etílico e

éter benzil 2-butoxietílico.

[0028] Carbonatos que podem ser usados como modificadores em conjunto com o agente de extração incluem carbonatos contendo de 4 a 16 átomos de carbono. Comumente, os carbonatos são carbonatos de alquila. Exemplos de carbonatos utilizáveis incluem isobutilcarbonato, isotridecilcarbonato e uma mistura carbonato compreendendo uma mistura de grupos alquila C₈ e C₁₀.

[0029] Cetonas que podem ser usadas como modificadores em conjunto com o agente de extração incluem alquil cetonas em que o grupo alquila contém de 1 a 20 átomos de carbono. Exemplos de cetonas utilizáveis incluem isobutil heptilcetona, nonanona, 2,6,8-trimetil-4-nonanona, diundecil cetona e 5,8-dietildodecano-6,7-diona.

[0030] Nitrilas que podem ser usadas como modificadores em conjunto com o agente de extração incluem hidrocarbonitrilas alifáticas e aralifáticas que compreendem de 10 a 36 átomos de carbono. Exemplos de nitrilas utilizáveis incluem undecilnitrila e oleonitrila.

[0031] Amidas que podem ser usadas como modificadores em conjunto com o agente de extração incluem amidas contendo de 8 a 20 átomos de carbono. Amidas compreendem produtos que podem ser derivados de uma reação de uma amina primária ou secundária com um ácido mono- ou di carboxilato ou equivalente, em particular fosgênio ou equivalentes. Exemplos de amidas utilizáveis incluem N,N'-bis-2-etilhexil uréia, 2-etilhexanamida N,N'-bis-2-etilhexila, 2-etilhexanamida N-hexila, N,N'-dibutil benzamida, N,N'-dibutil octanamida, N,N'-dimetil octanamida e N,N'-bis-2-etilhexil versatamida.

[0032] Carbamatos que podem ser usados como modificadores em conjunto com o agente de extração incluem carbamatos de alquila e arila. Exemplos de carbamatos utilizáveis incluem isotridecilcarbamato de N-octila e N-tolilcarbamato de isotridecila.

[0033] Sulfóxidos que podem ser usados como modificadores em conjunto com o agente de extração incluem sulfóxidos de alquila. Um

exemplo de um sulfóxido utilizável é sulfóxido de di-2-etilhexila.

[0034] Sais de aminas e compostos de amônio quaternário que podem ser usados como modificadores em conjunto com o agente de extração incluem aminas terciárias e compostos de amônio quaternário contendo grupos alquila tendo de 8 a 18 átomos de carbono e sais de ácido sulfônico dos mesmos. Exemplos de ácidos sulfônicos incluem ácido dinonilnaftaleno sulfônico e ácido toluenossulfônico.

[0035] No contexto da presente invenção, 'altamente ramificado' como aplicado aos álcoois e ésteres significa que a relação do número de átomos de carbono metila para átomos de carbono não metila é maior do que 1:5 e preferivelmente maior do que 1:3.

[0036] Se desejado, misturas de compostos selecionados dentre o grupo consistindo de alquilfenóis, álcoois, ésteres, éteres, poliéteres, carbonatos, cetonas, nitrilas, amidas, carbamatos, sulfóxidos, e sais de aminas e compostos de amônio quaternário podem ser empregados como modificadores. Particularmente preferidos são misturas compreendendo um primeiro composto selecionado dentre o grupo consistindo de alquilfenóis, álcoois, ésteres, éteres, poliéteres, carbonatos, cetonas, nitrilas, amidas, carbamatos, sulfóxidos, e sais de aminas e compostos de amônio quaternário e um segundo composto selecionado dentre o grupo consistindo de alcanóis tendo de 6 a 18 átomos de carbono, um alquil fenol em que o grupo alquila contém de 7 a 12 átomos de carbono, e tributílfosfato.

[0037] Preferivelmente um ou mais modificadores de equilíbrio selecionados dentre mono-isobutirato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, mono-benzoato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, di-isobutirato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, di-benzoato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, adipato de di-butila, adipato de di-pentila, adipato de di-hexila, isobutil heptil cetona, nonanona, 2,6,8-trimetil-4-nonanona, diundecil cetona, 5,8-dietildodecano-6,7-diona, tridecanol, e nonil fenol são empregados. Um ou mais modificadores de equilíbrio estão presentes em uma quantidade de modo a dar um grau de modificação das orto-hidroxiarilaldoximas presentes de

cerca de 0,2 a 0,61, mais preferivelmente de cerca de 0,3 a 0,59, e mais preferivelmente de cerca de 0,4 a 0,6.

[0038] Como empregado aqui, "grau de modificação" designa a relação inversa de (a) o nível de cobre de solvente extraído de um agente de extração hidróxi aril aldoxima em equilíbrio (expressado em termos de gramas por litro de cobre) extraído com uma solução aquosa contendo uma concentração fixa de cobre e ácido sulfúrico para (b) o nível de cobre de solvente extraído pelo mesmo agente de extração sob as mesmas condições quando um aditivo de modificador de equilíbrio selecionado está selecionado. Consistente com esta definição, a presença de quantidades relativamente pequenas de um modificador de equilíbrio irá deslocar o equilíbrio de extração levemente, resultando em uma diminuição menor do nível de cobre de solvente extraído por aldoxima em equilíbrio, como será refletido por um grau do valor de modificação se aproximando intimamente a 1,0, por exemplo 0,99. As quantidades efetivas aumentadas de modificador sob condições de outra forma idênticas irão resultar em um deslocamento mais pronunciado em equilíbrio de extração e uma diminuição mais pronunciada de nível de cobre no solvente extraído com aldoxima em equilíbrio, como será refletido por um grau de modificação correspondendo a menos que 1,0.

[0039] Como esperado, o grau de modificação resultante de uma dada relação molar de modificador de equilíbrio para aldoxima em um reagente irá variar dependendo de tais fatores como o grau de pureza da composição de agente de extração empregada na formulação do reagente, a aromaticidade do solvente e, talvez, de modo mais significante, a identidade química do modificador de equilíbrio empregado. Isto também irá depender de modo significante das condições envolvidas na determinação de níveis de cobre no solvente extraído. Conseqüentemente, para fins da determinação do grau de modificação de uma aldoxima em um dado modificador de equilíbrio, as seguintes condições de teste devem ser seguidas. A temperatura em que a determinação é feita deve ser cerca de 24°C. A concentração molar de aldoxima (ou mistura de aldoximas) no diluente deve ser cerca de 0,184 como

determinado por carga de cobre e titulação e uma carga de aldoxima de aproximadamente 94 por cento de pureza (com o restante sendo substancialmente resíduo do material de partida de alquil fenol) deve ser empregada. O diluente deve ser Escaid 100 ou uma mistura de hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos intimamente se aproximando da constituição de Escaid 100. Uma metodologia de absorção atômica deve ser empregada para a determinação do teor de cobre. A composição da solução de fracionamento deve ser de 150 g/l de ácido sulfúrico e 30 g/l Cu^{2+} . As condições acima são empregadas na determinação do grau de modificação de acordo com a invenção porque elas representam condições intimamente parecidas com as comumente existentes em instalações de extração com solvente comerciais.

[0040] Os solventes orgânicos que podem estar presentes na composição incluem qualquer solvente orgânico móvel, ou mistura de solventes, que é imiscível com água e é inerte sob as condições de extração para os outros materiais presentes. Preferivelmente o solvente orgânico tem um teor baixo de hidrocarboneto aromático.

[0041] Os solventes orgânicos preferidos são solventes hidrocarbonetos que incluem hidrocarbonetos alifáticos, alicíclicos e aromáticos e misturas dos mesmos assim como hidrocarbonetos clorados como tricloroetileno, percloroetileno, tricloroetano e clorofórmio.

[0042] Solventes orgânicos altamente preferidos tendo um teor baixo em aromáticos incluem solventes e misturas de solventes onde a quantidade de hidrocarbonetos aromáticos presentes no solvente orgânico é menor do que 30%, geralmente em torno de 23% ou menos, com frequência menos do que 5%, e freqüentemente menos do que 1%.

[0043] Exemplos de solventes hidrocarbonetos apropriados incluem ESCAID 110, ESCAID 115, ESCAID 120, ESCAID 200, e ESCAID 300 comercialmente disponíveis de Exxon (ESCAID é uma marca registrada), SHELLSOL D70 e D80 300 comercialmente disponível de Shell (SHELLSOL é uma marca registrada), e CONOCO 170 comercialmente

disponível de Conoco (CONOCO é uma marca registrada). Os solventes apropriados são solventes hidrocarbonetos incluindo solventes de ponto de destilação instantânea elevada e solventes com um teor em aromáticos elevado como SOLVESSO 150 comercialmente disponível de Exxon (SOLVESSO é uma marca registrada).

[0044] Mais preferidos são os solventes com um teor baixo em aromáticos. Alguns dos solventes apropriados com um teor baixo em aromáticos, tem teores aromáticos de < 1% p/p, por exemplo, solventes hidrocarbonetos como ESCAID 110 comercialmente disponível de Exxon (ESCAID é uma marca registrada), e ORFOM SX 10 e ORFOM SX11 comercialmente disponível de Phillips Petroleum (ORFOM é uma marca registrada). Especialmente preferido, no entanto em campos de toxicidade baixa e disponibilidade ampla, são os solventes hidrocarbonetos de teor em aromáticos relativamente baixo como querosene, por exemplo ESCAID 100 que é um destilado de petróleo com um teor total em aromáticos de 23% comercialmente disponível de Exxon (ESCAID é uma marca registrada), ou ORFOM SX7, comercialmente disponível de Phillips Petroleum (ORFOM é uma marca registrada).

[0045] Em muitas formas de realização, a composição compreende pelo menos 30%, com frequência pelo menos 45% em peso, preferivelmente de 50 a 95% p/p de solvente hidrocarboneto imiscível em água. Vantajosamente, pode ser preferido fazer e fornecer a composição na forma de um concentrado. O concentrado pode então ser diluído por adição de solvente orgânico como descrito aqui acima para produzir composições nas faixas como descrito aqui acima. Onde o concentrado contém um solvente, prefere-se que o mesmo solvente seja usado para diluir o concentrado " em uso" na faixa de concentração. Em muitas formas de realização, a composição concentrada compreende até 30%, com frequência até 20% em peso, preferivelmente até 10% p/p de solvente hidrocarboneto imiscível em água. Com frequência, a composição concentrada compreende mais do que 5% p/p de solvente de hidrocarboneto imiscível em água. Em alguns concentrados de

potência elevada, pode ser necessário empregar um teor de hidrocarboneto aromático maior do que o normal. Em tais casos onde um solvente contendo hidrocarboneto de teor em aromáticos elevado é usado no concentrado, o solvente de teor em hidrocarbonetos aromáticos muito baixo pode ser usado para diluir o concentrado na faixa de concentração “em uso”.

[0046] De acordo com um segundo aspecto da presente invenção, provê-se um processo para a extração de um metal a partir da solução em que uma solução ácida contendo um metal dissolvido é contatada com uma composição de extração com solvente, assim pelo menos uma fração do metal é extraída na solução orgânica, caracterizado em que a composição de extração com solvente compreende um solvente orgânico imiscível em água, uma ou mais orto-hidroxiarilaldoximas e uma ou mais orto-hidroxiarilcetoximas, e um ou mais modificadores de equilíbrio em uma quantidade para dar um grau de modificação das orto-hidroxiarilaldoximas presentes de cerca de 0,2 a 0,61.

[0047] Metais que podem ser extraídos no processo de acordo com o segundo aspecto da presente invenção incluem cobre, cobalto, níquel, manganês e zinco, mais preferivelmente cobre.

[0048] As orto-hidroxiarilaldoximas, as orto-hidroxiarilcetoximas, os modificadores de equilíbrio e o solvente orgânico imiscível em água são como descritos aqui acima.

[0049] A solução ácida aquosa a partir da qual os metais são extraídos pelo processo do segundo aspecto da presente invenção com frequência tem um pH na faixa de -1 a 7, preferivelmente de 0 a 5, e mais preferivelmente de 0,25 a 3,5. Preferivelmente, quando o metal a ser extraído é cobre, os índices de pH menores do que 3 são escolhidos de modo que o cobre é extraído essencialmente isento de ferro, cobalto ou níquel. A solução pode ser derivada de lixívia de minérios ou pode ser obtida a partir de outras fontes, por exemplo correntes de refugo contendo metal como banhos de ataque químico de cobre.

[0050] A concentração de metal, particularmente cobre, na solução

ácida aquosa irá variar amplamente dependendo por exemplo da fonte da solução. Onde a solução é derivada de lixívia de minérios, a concentração de metal é com frequência de até 75 g/l e com maior frequência de 1 a 40 g/l. Onde a solução é uma corrente de refugo, as concentrações de metal podem variar de 0,5 a 2 g/l para a uma corrente de água de refugo, a um pouco maior do que as de outras correntes de refugo, por exemplo correntes de refugo de placas de circuito impresso, e pode ser de até 150 g/l, geralmente de 75 a 130 g/l.

[0051] As composições de extração com solvente preferidas são as que compreendem uma 5-(C₈ a C₁₄ alquil)-2-hidroxibenzaldoxima e 5-(C₈ a C₁₄ alquil)-2-hidroxiacetofenona oxima em uma relação cerca de 90:10 a cerca de 50:50 aldoxima para cetoxima, e contém um ou mais modificadores selecionados dentre mono-isobutirato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, mono-benzoato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, di-isobutirato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, di-benzoato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, adipato de butila, adipato de pentila, adipato de hexila, isobutil heptil cetona, nonanona, diundecil cetona, 5,8-dietildodecano-6,7-diona, tridecanol, e nonil fenol em uma quantidade suficiente para dar um grau de modificação de 0,61 ou inferior.

[0052] O processo do segundo aspecto da presente invenção pode ser realizado por contato da composição de agente de extração com solvente com a solução ácida aquosa. Temperaturas ambientes ou elevadas, como até 75°C podem ser empregadas se desejado. Com frequência uma temperatura na faixa de 5 a 60°C, e preferivelmente de 15 a 40°C, é empregada. A solução aquosa e o agente de extração com solvente são geralmente agitados juntos para maximizar as áreas interfaciais entre as duas soluções. A relação em volume de agente de extração com solvente para solução aquosa está comumente na faixa de 20:1 a 1:20, e preferivelmente na faixa de 5:1 a 1:5. Em muitas formas de realização, para reduzir o tamanho da planta e para maximizar o uso de agente de extração com solvente, relações em volume de orgânicos para aquosos próximas de 1:1 são mantidos por reciclo de uma das correntes.

[0053] Após contato com a solução ácida aquosa, o metal pode ser recuperado a partir do agente de extração com solvente por contato com uma solução de extração ácida aquosa.

[0054] A solução de fracionamento aquosa empregada no processo de acordo com o segundo aspecto da presente invenção é geralmente ácida, comumente tendo um pH de 2 ou menos, e preferivelmente um pH de 1 ou menos, por exemplo, um pH na faixa de -1 a 0,5. A solução de fracionamento comumente compreende um ácido mineral, particularmente ácido sulfúrico, ácido nítrico ou ácido clorídrico. Em muitas formas de realização, concentrações de ácido, particularmente para ácido sulfúrico, na faixa de 130 a 200 g/l e preferivelmente de 150 a 180 g/l são empregadas. Quando o metal extraído é cobre, as soluções de fracionamento preferidas compreendem eletrólito extraído ou gasto de uma célula de recuperação por eletrólise de cobre, tipicamente compreendendo até 80 g/l de cobre, com frequência mais do que 20 g/l de cobre e preferivelmente de 30 a 70 g/l de cobre, e até 220 g/l de ácido sulfúrico, com frequência mais do que 120 g/l de ácido sulfúrico, e preferivelmente de 150 a 180 g/l de ácido sulfúrico.

[0055] A relação em volume de solução orgânica para solução de fracionamento aquosa no processo do segundo aspecto da presente invenção é comumente selecionada para ser tal de modo a obter a transferência, por litro de solução de fracionamento, de até 50 g/l de metal, especialmente cobre na solução de fracionamento da solução orgânica. Em muitos processos de recuperação por eletrólise de cobre industriais, a transferência é com frequência de 10 g/l a 35 g/l, e preferivelmente de 15 a 20 g/l de cobre por litro de solução de fracionamento são transferidos da solução orgânica. As relações em volume de solução orgânica para solução aquosa de 1:2 a 15:1 e preferivelmente de 1:1 a 10:1, especialmente menores do que 6:1 são comumente empregadas.

[0056] Tanto o processo de separação como o de fracionamento podem ser realizados por uma técnica de extração em batelada convencional ou agentes de contato de coluna ou por uma técnica de assentador misturador

contínua. A última técnica é geralmente preferida porque ela recicla a fase orgânica extraída em um modo contínuo, assim permitindo que um volume de reagente orgânico seja usado repetidas vezes para a recuperação do metal.

[0057] Uma forma de realização preferida do segundo aspecto da presente invenção compreende um processo para a extração de um metal a partir de uma solução ácida aquosa em que:

na etapa 1, a composição de extração com solvente compreendendo um solvente orgânico imiscível em água, uma ou mais orto-hidroxiarilalldoximas e uma ou mais orto-hidroxiarilcetoximas, e um ou mais modificadores de equilíbrio, em uma quantidade provendo um grau de modificação da orto-hidroxiarilalldoximas presente de cerca de 0,2 a cerca de 0,61 é primeiro contatada com a solução ácida aquosa contendo metal,

na etapa 2, separação da composição de extração com solvente contendo complexo de agente de extração com solvente - metal a partir da solução ácida aquosa;

na etapa 3, contato da composição de extração com solvente contendo complexo de agente de extração com solvente - metal com uma solução de fracionamento ácida aquosa para efetuar o fracionamento do metal a partir de uma fase imiscível em água;

na etapa 4, separação da composição de extração com solvente exaurida de metal da solução de fracionamento aquosa carregada.

[0058] A invenção é ainda ilustrada, mas não limitada, pelos seguintes exemplos.

Exemplos

[0059] Uma composição de agente de extração foi preparada por misturação de 25 g de 2-hidróxi-5-nonilsalicilalldoxima (uma alldoxima), 25 g de 2-hidróxi-5-nonilacetofenona oxima (uma cetoxima), e variadas quantidades de di-isobutirato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol (um modificador) em 1 litro de Orfom SX7.

[0060] 100 ml da composição de agente de extração foram então

agitados com 500 ml de uma solução contendo íon cobre ácido aquosa durante 30 minutos para simular a extração. Após 30 minutos, a composição de agente de extração foi separada e então contatada com uma solução contendo íon de cobre ácido aquoso novo. Este procedimento foi repetido até que não se notou mais uma mudança na concentração de cobre aquoso ou orgânico. Uma amostra da fase orgânica foi então analisada para o teor de cobre.

[0061] O procedimento foi repetido com várias soluções contendo cobre ácido aquoso para simular as condições de extração e fracionamento.

[0062] As experiências abaixo mostram os valores de carga de Cu orgânico em equilíbrio e de fracionamento de Cu obtidos.

Experimento 1		25 gpl aldoxima: 25 gpl cetoxima Grau mod. = 1,0	25 gpl aldoxima: 25 gpl cetoxima: 16 gpl modificador Grau mod. = 0,58	% aumento transferência
Solução aquosa	Simulação	Cu org.(gpl)	Cu org.(gpl)	
10,2 gpl Cu pH 2,0	carga	5,86	5,82	
45 gpl Cu 133,7 gpl H ₂ SO ₄	fracionamento	2,48	1,96	
	transferência	3,38	3,86	14,20%

Experimento 2		25 gpl aldoxima: 25 gpl cetoxima Grau mod. = 1,0	25 gpl aldoxima: 25 gpl cetoxima: 16 gpl modificador Grau mod. = 0,58	% aumento transferência
Solução aquosa	Simulação	Cu org.(gpl)	Cu org.(gpl)	
5,0 gpl Cu pH 1,65	carga	5,72	5,64	
45 gpl Cu 133,7 gpl H ₂ SO ₄	fracionamento	2,48	1,96	
	transferência	3,24	3,68	13,58%

Experimento 3		25 gpl aldoxima: 25 gpl cetoxima Grau mod. = 1,0	25 gpl aldoxima: 25 gpl cetoxima: 33 gpl modificador Grau mod. = 0,38	% aumento transferência
Solução aquosa	Simulação	Cu org.(gpl)	Cu org.(gpl)	
10,2 gpl Cu pH 2,0	carga	5,86	5,76	
45 gpl Cu 133,7 gpl H ₂ SO ₄	fracionamento	2,48	1,58	
	transferência	3,38	4,18	23,67%

Experimento 4		25 gpl aldoxima: 25 gpl cetoxima Grau mod. = 1,0	25 gpl aldoxima: 25 gpl cetoxima: 33 gpl modificador Grau mod. = 0,38	% aumento transferência
Solução aquosa	Simulação	Cu org.(gpl)	Cu org.(gpl)	
5,0 gpl Cu pH 1,65	carga	5,72	5,52	
45 gpl Cu 133,7 gpl H ₂ SO ₄	fracionamento	2,48	1,58	
	transferência	3,24	3,94	21,60%

Experimento 5		25 gpl aldoxima: 25 gpl cetoxima Grau mod. = 1,0	25 gpl aldoxima: 25 gpl cetoxima: 50 gpl modificador Grau mod. = 0,22	% aumento transferência
Solução aquosa	Simulação	Cu org.(gpl)	Cu org.(gpl)	
10,2 gpl Cu pH 2,0	carga	5,86	5,72	
45 gpl Cu 133,7 gpl H ₂ SO ₄	fracionamento	2,48	1,3	
	transferência	3,38	4,42	30,77%

Experimento 6		25 gpl aldoxima: 25 gpl cetoxima Grau mod. = 1,0	25 gpl aldoxima: 25 gpl cetoxima: 50 gpl modificador Grau mod. = 0,22	% aumento transferência
Solução aquosa	Simulação	Cu org.(gpl)	Cu org.(gpl)	
5,0 gpl Cu pH 1,65	carga	5,72	5,36	
45 gpl Cu 133,7 gpl H ₂ SO ₄	fracionamento	2,48	1,3	
	transferência	3,24	4,06	25,31%

Durante os experimentos de simulação, não se notou evidência de formação de coágulos quando os modificadores foram empregados.

REIVINDICAÇÕES

1. Composição de extração com solvente para extração de cobre a partir de uma solução aquosa ácida tendo um pH igual ou menor a 2 e recuperar o metal extraído com uma solução de extração compreendendo 130 a 149 g/L de ácido sulfúrico, caracterizada pelo fato de compreender

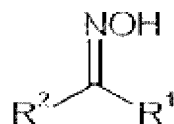
uma ou mais orto-hidroxiarilaldoximas;

uma ou mais orto-hidroxiarilcetoximas, e

um ou mais modificadores de equilíbrio selecionados dentre di-isobutirato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, di-benzoato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, isobutil heptil cetona, nonanona, 2,6,8-trimetil-4-nonanona, diundecil cetona e 5,8-dietildodecano-6,7-diona, em uma quantidade provendo um grau de modificação das orto-hidroxiarilaldoximas presentes de 0,2 a 0,61.

2. Composição de extração com solvente de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o grau da modificação é de 0,4 a 0,6.

3. Composição de extração com solvente de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizada pelo fato de que as orto-hidroxiarilcetoximas são compostos de fórmula:



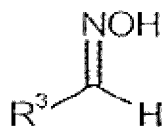
Fórmula (1), e sais dos mesmos

em que

R^1 é um grupo hidrocarbila opcionalmente substituído

R^2 é um grupo orto-hidroxiarila opcionalmente substituído,

e as orto-hidroxiarilaldoximas são compostos de fórmula:



Fórmula (2), e sais dos mesmos

em que

R^3 é um grupo orto-hidroxiarila opcionalmente substituído.

4. Composição de extração com solvente de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizada pelo fato de que a orto-hidroxiarilcetoxima é uma 5-(C_8 a C_{14} alquil)-2-hidroxiacetofenona oxima, e a orto-hidroxiarilaldoxima é uma 5-(C_8 a C_{14} alquil)-2-hidroxibenzaldoxima.

5. Composição de extração com solvente de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizada pelo fato de que a orto-hidroxiarilcetoxima é 2-hidróxi-5-nonil-acetofenona oxima, a orto-hidroxiarilaldoxima é 2-hidróxi-5-nonil-benzaldoxima e o modificador de equilíbrio é di-isobutirato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol.

6. Processo para usar uma composição de extração com solvente como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 5 para recuperar cobre a partir de uma solução ácida aquosa tendo um pH igual ou menor a 2 e contendo cobre dissolvido na mesma, caracterizado pelo fato de que compreende

(a) contatar a solução ácida aquosa contendo cobre com um solvente orgânico imiscível em água compreendendo a composição de extração com solvente, pelo que pelo menos uma fração do cobre é extraída no solvente orgânico para formar um complexo de agente de extração com solvente-cobre;

(b) separar o solvente orgânico contendo o complexo de agente de extração com solvente-cobre a partir da solução ácida aquosa; e

(c) contatar o solvente orgânico contendo o complexo de agente de extração com solvente-cobre com uma solução de extração ácida aquosa compreendendo cerca de 130 g/L de ácido sulfúrico, pelo que pelo menos

uma fração do cobre é extraída do solvente orgânico na solução de extração ácida aquosa, desta forma recuperando cobre a partir de uma solução ácida aquosa.