

PAINEL 17

Eletrorrecuração de Gálio de Soluções de Aluminato

Adosinda Maria Lopes da Cunha
Bolsista de Inic. Científica, Eng. Química, UERJ

Plínio Eduardo Praes
Orientador, Eng^o Químico, M.Sc.

Juliano Peres Barbosa
Co-orientador, Químico, M.Sc.

1. INTRODUÇÃO

Industrialmente, o gálio metálico é produzido como subproduto do processamento da bauxita (0,001 a 0,01% de Ga) e em menor parte da esfarelita. As soluções de aluminato de sódio provenientes do processo Bayer são, atualmente, a principal fonte para a produção de gálio.

O Brasil, tanto pelas reservas de bauxita quanto pelas suas usinas de produção de alumínio, apresenta-se com grande potencial, podendo vir a alcançar a auto suficiência na produção de gálio.

O CETEM vem desenvolvendo a tecnologia de extração por solventes para recuperação do gálio, a partir de enriquecimento das soluções provenientes do processo Bayer, estabelecendo as condições de processo em escala de laboratório. A solução proveniente do processo de extração por solventes está na forma de cloreto de gálio, após seguidas lavagens com HCl para precipitação de impurezas e aumento de concentração de

gálio. Assim, o processo utilizado neste trabalho foi a eletrólise de soluções ácidas.

2. OBJETIVO

Desenvolver tecnologia específica para a obtenção de gálio metálico, por eletrorrecuração, a partir de soluções de GaCl₃ (cloreto de gálio III), geradas na extração do gálio, contido em licores provenientes do processo Bayer. Nessa primeira etapa, pretende-se apresentar uma revisão bibliográfica do processo, com levantamento de dados operacionais dos principais parâmetros envolvidos: temperatura, concentração do eletrólito, pH e densidade de corrente.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O primeiro trabalho para a recuperação de gálio foi apresentado por La Breteque (1) em 1955, usando o princípio de amalgamação. Nesse método, soluções de aluminato de sódio contendo 175 a 200 mg/l Ga foram eletrolisadas com catodo de mercúrio e anodo de níquel.

Posteriormente outros pesquisadores (2) desenvolveram uma variante do processo La Breteque com uma deposição maior de soda. Mais recentemente, Jelaci *et al.* (3) relatam a eletrorrecuração de gálio de soluções aluminato sem utilizar catodo de mercúrio (um perigoso poluente ambiental). Essa tem sido a tendência atual, ou seja, substituir os processos que utilizam catodos de mercúrio por outros elemento, tais como o índio, o cobre e ligas de Al-Ga e In-Ga, conforme é relatado por Gabor Farkos *et al.*(4)

A eletrodeposição de gálio, de acordo com revisão feita por Sheka *et al.* (5), é usualmente realizada a partir de soluções alcalinas (1, 3, 4, 6-14), porém, são relatadas algumas experiências para eletrólise de cloreto de gálio a partir de soluções ácidas (15- 18).

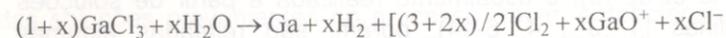
Segundo Sundararajan and Bhat (18), a eletrodeposição de gálio a partir de soluções diluídas é bastante ineficiente. Ainda segundo esses pesquisadores, em soluções abaixo de 0,1 M, a eletrólise é impossível em meio ácido e muito lenta em meio básico. As principais dificuldades encontradas, utilizando-se soluções ácidas são as seguintes:

- (a) baixa eficiência de corrente;
- (b) formação de oxicloreto de gálio (GaOCl (s)).

Os vários aspectos da eletrólise de uma solução de cloreto de gálio foram propostos e desenvolvidos por Stearns (17). Ele sugeriu a utilização de um catodo de gálio fundido e dois anodos de grafite, verificando a seguinte sequência de fatos:

- (a) dissolução aquosa de GaCl₃, produzindo uma solução ácida, de acordo com a seguinte reação
$$\text{GaCl}_3 + 3 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ga}(\text{OH})_3 + 3 \text{HCl};$$
- (b) à medida que o processo prossegue, a reação provoca a evolução de hidrogênio no catodo;
- (c) com o prosseguimento da eletrólise, o pH da solução aumenta, uma vez que a relação da concentração de gálio com a concentração de hidrogênio diminui, precipitando GaOCl e reduzindo, conseqüentemente, a eletrodeposição de gálio;
- (d) a adição de ácido clorídrico à solução de GaCl₃ diminui a eletrodeposição de gálio, reduzindo a eficiência de corrente, uma vez que aumenta a tendência à redução de hidrogênio.

O processo total pode ser representado pela seguinte reação:



No caso de x ser suficientemente elevado tem-se:



Para equilibrar a eletrólise, Stearns propôs o controle rigoroso do pH, a adição de excesso de GaCl₃, assim como agitação da solução no decorrer do processo, a fim de homogeneizar as concentrações de Ga(+III) e H(+I).

Sundararajan (18) propôs um estudo da eletrólise, utilizando cloreto de gálio a várias concentrações, pH, temperaturas e densidades de corrente, mostrando que a eficiência de corrente aumenta com o pH até o valor de 1,5 e permanece constante na faixa de 1,5-2,5. Para valores do pH mais elevados, a eficiência da corrente cai consideravelmente, devido à hidrólise e precipitação de oxicloreto de gálio (pH>3,5). A influência da densidade de corrente do catodo sobre a eficiência na deposição de gálio foi estudada na faixa de 5-175 A/dm², e os resultados mostram que a eficiência de corrente aumenta com a sua densidade de corrente até cerca de 100 A/dm². A densidades de corrente mais elevadas, o aumento da eficiência foi comparativamente menor. Além disso, ocorreu desintegração dos anodos. A eficiência de corrente variou com a temperatura, atingindo valor máximo na faixa de 40-50°C, diminuindo logo em seguida.

O efeito da concentração afeta de maneira considerável a eficiência de corrente. Nas concentrações mais baixas de gálio, a eficiência da deposição é baixa. Isso é atribuído principalmente à evolução de hidrogênio, uma vez que o pH em torno do catodo é sempre mais alto que no restante da solução. Com isso, há um aumento da hidrólise de Ga⁺³ e, conseqüentemente, redução da eficiência.

4. METODOLOGIA

A metodologia utilizada foi a eletrorrecuperação de soluções ácidas bastante diluídas, utilizando-se, nos testes preliminares, uma solução sintética feita a partir da dissolução aquosa do cloreto de gálio puro. Nos testes de laboratório foi utilizada uma célula de vidro Pirex, imersa em um banho térmico para

controle de temperatura, da ordem de 40°C. Os anodos e catodos eram de grafite e cobre, respectivamente. Sob o catodo, foi colocado um pequeno recipiente de vidro para coleta do gálio reduzido, que é líquido a 40°C. Foram estudados os efeitos do pH, da densidade de corrente, da temperatura e da concentração de gálio na eficiência de deposição do gálio. Para a confecção do eletrólito sintético foi utilizado o cloreto de gálio (III), 99,99+%, da Aldrich. A célula eletrolítica consistiu em de um bécher de 100 ml coberto com uma tampa de Teflon (material resistente ao meio clorídrico). De acordo, então, com os resultados obtidos por Yellin e Sundararajan, que trabalharam com soluções diluídas, como é o caso deste trabalho, foram adotados os seguintes níveis, máximo e mínimo para as variáveis estudadas:

(a) densidade de corrente: 10 e 100 A/dm²;

(b) temperatura: 30 e 60°C;

(c) valores do pH, 1,0 e 4,0;

(d) concentração do Ga 0,1 e 1,5 M.

Foram utilizados 50 ml de solução em cada ensaio preliminar, num total de 40 ensaios. As medidas de pH foram feitas com um medidor de marca Beckman, utilizando-se eletrodos de vidro e calomel.

5. CONSIDERAÇÕES GERAIS

A recuperação do gálio como sub-produto do licor Bayer teve um desenvolvimento natural com o avanço da capacidade de produção de alumina em todo o mundo. Porém, devido à pequena taxa de concentração do metal no licor, a eletrorrecuperação não é um processo simples e, coincidentemente, há muito pouca publicação sobre o assunto.

BIBLIOGRAFIA:

1. LE BRETEQUE, P. de, Gallium Recovery from Bauxite, *Journal of Metals*, p. 1528, nov. 1956.
2. HUNGARIAN PATENT 145.919 (1959).
3. JELACIC C., et al, Method of obtaining gallium from aluminate solution by electrolysis. *Materials Science and Technology*, v.2, p. 416 - 419, 1986.
4. FARKOS, G., VARHESYI, Electrochemical extration of gallium by methods without using mercury. *Hungarian, Journal of Ind. Chemistry*, v. 19, p. 109-114, 1991.
5. SHEKA, I.A., et al. *The Chemistry of Gallium*. Amsterdam, Elsevier, 1966.
6. TERRFY, H., et al. *J. Chem. Society*, p. 3064, 1957
7. HUDSON, L. K. *J. Metals*, v. 7, p. 948, 1965.
8. RUSSIAN PATENT, 4.061, 551, EC. 1977.
9. HUDSON, L. K. Gallium as by product of alumine' manufacture. *Journal of Metals*, p. 948, Sept. 1965.
10. LEITSIN, V. A., et al, *Electrolytic Precipitation of Gallium, Non-Ferrous Metals*.
11. DORIN, R., et al. The Electrodeposition of gallium from synthetic Bayer Process Liquors. *Journal of Applied Electr.* v. 18, p. 134-141, 1988.
12. EUROPEAN PATENT, 0076163, 30 Sept. 1982.
13. FRANCESE PATENT, 2, 464,313, 1979.
14. UNITED STATE PATENT, 3, 988,150, Oct, 26, 1976.
15. SALTMAN, W. M., et al. *J. Electrochem. Soc.*, v. 100, p.126, 1953.
16. HUTTER, J. C., et al , *Ind. Chim. Belge, Supp*, v. 1, p. 801, 1959.

17. STEARNS, R. I., Production of gallium by continuous electrodeposition from acidic solutions. *Nature*, v. 203, p. 750, 1964
18. SUNDARARAJAN, S., et al, *The Electrodeposition of gallium from a chloride bath*. Journal of the Less-Common Metals, v. 11, p. 360-364, 1966.
19. YELLIN, E., et al. *The Electrodeposition of Gallium*, J. Less-Common Metals, v. 19, p. 63-65, 1969.

PAINEL 18

Extração de Gálio a Partir de uma Solução de Aluminato de Sódio

Evelyn Pizelman

Bolsista de Inic. Científica, Eng. Química, UERJ

Ivan Ondino de Carvalho Masson

Orientador, Eng^o. Químico, M.Sc.

1. INTRODUÇÃO

O gálio, devido às suas propriedades semicondutoras adquiridas quando ligado a outros metais, principalmente ao arsênio (As) e ao fósforo (P) na forma dos cristais GaAs e GaP incorporou-se aos mais variados domínios da tecnologia moderna. Esses materiais são de grande importância na fabricação de componentes eletrônicos, substituindo o silício em aplicações que exigem alta velocidade ou frequência de operação e a emissão ou detecção de luz (1, 2, 3).

O gálio é relativamente abundante na natureza. Entretanto, minerais ricos em gálio são raros, conseqüentemente, o gálio é quase sempre recuperado industrialmente como subproduto do processamento da bauxita e, em menor parte, como subproduto do processamento do zinco. A mais importante fonte comercial do gálio, provendo cerca de 90% da produção mundial, é a bauxita e as soluções de aluminato de sódio provenientes do processo Bayer, sua principal matéria-prima. O gálio se acumula no licor Bayer após sucessivas operações de reciclo (lixiviação da bauxita), atingindo concentrações da ordem de 100 a 200 mg/l (2, 3, 4).