



Organización
Distribución S.A. Ltda.

Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

Delegatura de Propiedad Industrial

División de Nuevas Creaciones



SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

PCT
08-91982

21. EXPEDIENTE No.

54. TÍTULO Proceso híbrido Usando resinas de Intercambio iónico en la recuperación Selectiva de níquel y Cobalto a partir de efluentes de lixiviación.

51. CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL

71. SOLICITANTE Companhia Vale do Rio Doce

DOMICILIO Santa Luzia - Minas Gerais - Brasil

74. APODERADO Monica Wolf Wasserman

22. BOGOTÁ, D. C., Septiembre 02-08

PETITORIO



SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 08-091982- -00000-0000

Fecha: 2008-09-02 15:54:44 Dep. 2020 NUECREACION
Tra. 11 PATENTEII Eve: 378 FASENACIONAL
Act. 411 PRESENTACION Folios: 50

FORMULARIO ÚNICO DE SOLICITUD DE PATENTE PCT ENTRADA EN FASE NACIONAL

2 Sept. 2008

SOLICITUD DE:

1

☒ Patente de Invención

☐ Patente de Modelo de Utilidad

☒ Capitulo I

☐ Capitulo II

2

SOLICITANTE
(71)

Nombre: **COMPANHIA VALE DO RIO DOCE**

Dirección: BR 262, KM 296 - Zip code 33030-970

Santa Luzia - Minas Gerais - Brasil

Domicilio: Santa Luzia - Minas Gerais - Brasil

Lugar de Constitución: Brasil

Teléfono:

Fax:

e-mail:

IDENTIFICACIÓN

C.C. ☐ NIT ☐

C.E. ☐ OTRO ☐

Cual

Número

3

REPRESENTANTE
O APODERADO

Nombre: **MONICA WOLF WASSERMAN**

Dirección: Diagonal 83 A No. 23 - 90

Teléfono: 623 58 28 Fax: 617 06 14

e-mail: mwolf@wolfmendez.com

IDENTIFICACIÓN

C.C. ☒ NIT ☐

C.E. ☐ OTRO ☐

Cual

Número 51.711.267 T.P. 46034

4

INVENTOR (ES)
(72)

Nombre: (1) Renato de Souza Costa

(2) Flávia Dutra Mendes

Dirección: (1) Rua Cardeal Stepinac, 130/101 Belo Horizonte - Minas Gerais 31170-220- Brasil

(2) Rua Cardeal Stepinac, 130/101 Belo Horizonte - Minas Gerais 31170-220- Brasil

Nacionalidad o Domicilio (1) Belo Horizonte - Minas Gerais- Brasil

(2) Belo Horizonte - Minas Gerais- Brasil

5

PCT (86)

Solicitud Internacional No. PCT/BR2007/000022

Fecha 02 de Febrero de 2007

Publicación Internacional No. WO/2007/087698

Fecha 09 de agosto de 2007

6 Título (54)

PROCESO HÍBRIDO USANDO RESINAS DE INTERCAMBIO IÓNICO EN LA RECUPERACIÓN
SELECTIVA DE NIQUEL Y COBALTO A PARTIR DE EFLUENTES DE LIXIVIACIÓN

7

Clasificación Internacional (51)

8 Prioridad

SI ☒ NO ☐

(33) País de Origen

(34) Fecha

(31) Número de Solicitud

BRASIL

02 de febrero 2006

PI 0600901-8

9

Comprobante de pago No.

Fecha Septiembre de 2008

Instrucciones para el diligenciamiento del presente formulario, ver reverso de esta página.

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud.
- ☐ Comprobante de pago de la tasa por concepto de excedente de palabras en la publicación.
- ☐ Comprobante de pago de la tasa por concepto de reivindicación de prioridad.
- ☒ Poderes, si fuere el caso.
- ☒ Certificado de existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica.
- ☐ Copia certificada de la primera solicitud, si se reivindica prioridad.
- ☐ Traducción simple de la primera solicitud, si se reivindica prioridad.
- ☒ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante.
- ☒ Descripción de la invención.
- ☒ Una o más reivindicaciones.
- ☒ Dibujos y/o planos necesarios.
- ☐ De ser el caso, copia del contrato de acceso.
- ☐ De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de la comunidad de las comunidades indígenas.
- ☐ De ser el caso, certificado de depósito del material biológico.
- ☒ Arte final 12x12 y 6x6 cm.
- ☒ Resumen y extracto para publicación.

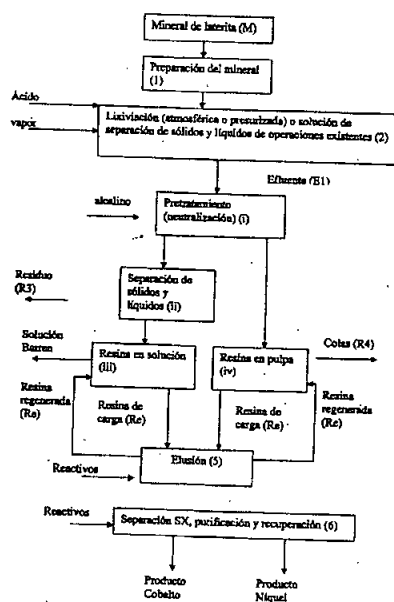


FIGURA 1

NOMBRE: MONICA WOLF WASSERMAN

FIRMA:

C.C. 51741267

TP 46:034

PARA PROPIEDAD INTELECTUAL

Nosotros, **DENISE NAIMARA S. TAVARES y ENEIDA ELIAS BERBARE**, actuando en nombre y representación de **COMPANHIA VALE DO RIO DOCE**, con domicilio en **BR 262, KM 296 – CEP 33030-970 – Santa Luzia, Minas Gerais – Brasil**, por el presente nombra a la Dra. Mónica Wolf Wasserman, identificada con C. C. No. 51.711.267 y/o al Dr. Jesús M. Méndez Bermúdez, identificado con C. C. No. 13.491.525, miembros de la firma **WOLF • MENDEZ • ABOGADOS ASOCIADOS**, con domicilio en la Diagonal 83A No. 23 - 90, de Bogotá D.C. - Colombia, como sus representantes legales, para que actúen conjunta o separadamente al propósito de recibir notificaciones y nombrar apoderados judiciales o extrajudiciales. En desarrollo de dicha calidad los representantes, o los apoderados que ellos designen, podrán recabar de las autoridades administrativas, sanitarias, judiciales, de policía, o cualquier otra competente, la obtención de Patentes de Invención, Modelos de Utilidad, Esquemas de Trazado de Circuitos Integrados, Diseños Industriales, Registro de Marcas, Lemas Comerciales, Depósito de Nombres Comerciales y Enseñas, Indicaciones Geográficas, Derechos de Autor, Nombres de Dominio y Registros Sanitarios, lo mismo que trasposos, extensiones, renovaciones, cambios de nombre, registro de licencias de explotación y registro de licencias de uso, a cuyo efecto les faculta para dar ante dichas autoridades todos los pasos necesarios al objeto indicado, elevar solicitudes, formular descripciones, enmiendas, protestas, declaraciones, reposiciones, apelaciones y reclamos, presentar denuncias penales, acciones por competencia desleal, solicitar la aplicación de medidas cautelares, aceptar cesiones, abonar todos los impuestos, cuotas y pagos determinados por ley, recibir todos los documentos y valores dando el descargo respectivo, presentar oposiciones, solicitar cancelaciones, renunciaciones voluntarias de derechos, nulidades, responder acciones, revocar poderes otorgados anteriormente, elevar recursos ordinarios de súplica y en fin tomar todas las medidas que creyeren conducentes al resguardo de nuestros intereses con todas las demás facultades legales necesarias. Este poder comprende además las facultades de recibir, desistir, transigir, conciliar, comprometer, sustituir en todo o en parte, revocar sustituciones y ratificar actuaciones anteriores hechas en calidad de Agentes Oficiosos.

Nós, **DENISE NAIMARA S. TAVARES e ENEIDA ELIAS BERBARE** atuando em representação de **COMPANHIA VALE DO RIO DOCE**, com domicílio em **BR 262, KM 296 – CEP 33030-970 – Santa Luzia, Minas Gerais – Brasil**, pela presente nomeia Dra. Mónica Wolf Wasserman, identificada com C.C. No. 51.711.267 e/ou Dr. Jesús M. Méndez Bermúdez, identificado com C.C. No. 13.491.525, membros do escritório **WOLF • MENDEZ • ABOGADOS ASOCIADOS** domiciliado em Diagonal 83A No. 23 - 90, of Bogotá - Colômbia, como seus representantes legais, para que atuem conjunta ou separadamente a propósito de receber notificações e nomear procuradores judiciais ou extra-judiciais. No desenvolvimento de dita qualidade dos representantes, os procuradores que eles designem, poderão obter das autoridades administrativas, sanitárias, judiciais, de polícia, ou qualquer outra competente, a obtenção de Patentes de Invenção, Modelos de Utilidade, Esquemas de Traçados de Circuitos Integrados, Desenhos Industriais, Registros de Marcas, Lemas Comerciais, Depósito de Nomes Comerciais e Insígnias, Indicações Geográficas, Direitos de Autor, Nomes de Domínio e Registros Sanitários, o mesmo que transferências, extensões, renovações, alteração de nome, registro de licenças de exploração e registro de licenças de uso, em cujo efeito os faculta para dar perante ditas autoridades todos os passos necessários ao objeto indicado, solicitar pedidos, formular descrições, emendas, recursos, declarações, reposições, apelações e reclamações, apresentar denúncias penais, ações por concorrência desleal, solicitar a aplicação de medidas cautelares, aceitar cessões, abonar todos os impostos, quotas e pagamentos determinados por lei, receber todos os documentos e valores, dando o respectivo recibo, apresentar oposições, solicitar cancelamentos, renuncições voluntárias de direitos, nulidades, responder ações, revogar poderes outorgados anteriormente, apresentar recursos ordinários de suplica e enfim tomar todas as medidas que creiam condizentes ao resguardo de nossos interesses com todas as demais faculdades legais necessárias. Esta procuração compreende ainda as faculdades de receber, desistir, transigir, conciliar, comprometer, substituir no todo ou em parte, revogar substituições e ratificar atuações anteriores feitas na qualidade de Agentes Oficiais.

2 NOTAS

Dado y firmado en

22/08/2008

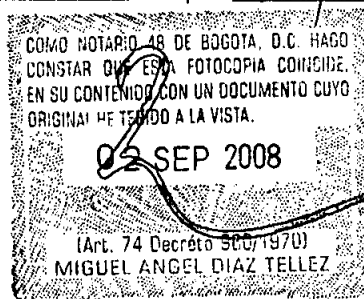
2 NOTAS

Dado e assinado em

22/08/2008

SP#102915_v1

Companhia Vale do Rio Doce
Gerência Geral de Tecnologia
Procurador



Companhia Vale do Rio Doce
Gerência Geral de Tecnologia
Procurador

CONSULADO GENERAL DE COLOMBIA EN SÃO PAULO

N° 503

EL SUSCRITO CONSUL GENERAL DE COLOMBIA, visto los documentos presentados por los interesados, CERTIFICA: Que el señor **ZENAIDE SILVA CHAVES MAGALHÃES** quien como **NOTARIO AUTORIZADO** autenticó la firma del signatario del poder precedente, ejerció en la fecha las funciones antes y en forma correspondiente a lo registrado en este Consulado; Que la compañía **COMPANHIA VALE DO RIO DOCE** es una Sociedad por acciones inscrita en los libros de BRASIL y cumple su objeto conforme a las normas; Que la (s) **ENEIDA ELIAS BERRARE** quien(es) en su carácter de **REPRESENTANTE LEGAL** de la citada compañía compare(n) el poder precedente y curre(n) firma(s) autenticada(s) ante **NOT. 3 BELO HORIZONTE - MG** representante(s) legal(es) en este país.

El Consúl no asume responsabilidad por el contenido del documento.

São Paulo, **25.08.2008**

DERECHOS US\$ **30,00 (TRENTA DOLARES)**

"Si está inconforme con el servicio prestado, diríjase al Área de Quejas y Reclamos del Ministerio de Relaciones Exteriores, Carrera 6 N° 9-45, Bogotá, D.C., Colombia; email: quejas@minrelext.gov.co"

PAGADO IMPUESTO DE TIMBRE



[Signature]
EDWIN OSTOS ALFONSO
 CONSUL GENERAL

CONSULADO
 DE COLOMBIA

CONSULADO
 DE COLOMBIA

SERVICIO NOTARIAL DEL 3º OFICIO
 TRIGINELLI-Av. Augusto de Lima, 385 - tel (031) 3273-5744
 Reconozco por semejanza e dou fê a(s) firma(s) abaixo:
 ENEIDA ELIAS BERRARE *****
 Belo Horizonte, 22/08/2008 09:51:57 9702

Zenaide Silva Chaves Magalhães
 EN:R\$2,52 ART.31:R\$0,15 TFG:R\$0,84 Total:R\$3,51
 DARLAN

SERVICIO NOTARIAL DEL 3º OFICIO
 TRIGINELLI-Av. Augusto de Lima, 385 - tel (031) 3273-5744
 Reconozco por semejanza e dou fê a(s) firma(s) abaixo:
 ENEIDA ELIAS BERRARE *****
 Belo Horizonte, 22/08/2008 09:53:05 28330

Zenaide Silva Chaves Magalhães
 EN:R\$2,52 ART.31:R\$0,15 TFG:R\$0,84 Total:R\$3,51
 DARLAN



2 Tabelionato de Notas **Carollina L. Sanchez Bianchi** Alameda da Serra, 22, Loja 02
 de Notas **lobella** Vale do Sereno - Nova Lima - VC
 Fone: (31) 3889-6088 / 3259-4633

Reconozco por Semejanza a (s) firma (s) abaixo:
DENISE NAIMARA DOS SANTOS TAVARES *****
SANTOS TAVARES *****
 Nova Lima, 22/08/2008 09:52:37
 Em testimonho *[Signature]* da verdade.
GRAZIEL GUERRA FIORETE **FATIMA**
 Emol.:R\$5,04 Recivil:R\$0,30 TFG:R\$1,68 Total:R\$7,02

RECONHECIMENTO DE FIRMA
 AKR 79898
 AKR 79899

Selo de Fiscalização
 RECONHECIMENTO DE FIRMA
 AKR 79898
 AKR 79899

48 DE BOGOTÁ, D.C. HAGO
 POR ESTA FOTOCOPIA CONSIDERO
 AUTENTICA CON UN DOCUMENTO CUYO
 TENGO A LA VISTA.
03 SEP 2008
 (Art. 74 Decreto 960/1970)
MIGUEL ANGEL DIAZ TELLEZ

CONSULADO GEN
 DE COLOMBIA



CONSULADO GENERAL DE COLOMBIA

CONSULADO GENERAL DE COLOMBIA EN SÃO PAULO

N.º 504

EL SUSCRITO CONSUL GENERAL DE COLOMBIA, vistos los documentos presentados por los interesados, CERTIFICA: Que el señor GRAZIELLA GUERRA BACELE quien como NOTARIO AUTORIZADO autentica la firma del signatario del poder presentado, otorgado en la fecha, los lugares indicados y su firma corresponde a la registrada en este Consulado: Que la compañía COMPANHIA VALE DO RIO DOCE es una sociedad constituida de acuerdo con las leyes de BRASIL y cumple con todos los requisitos de la ley. Que el señor DENISE NAIMARA DOS SANTOS TAVARES quien(en) en su carácter de REPRESENTANTE LEGAL de la citada compañía confiere(en) el poder presentado, o en su defecto (señalar) autenticación) ante NOT. 2 NOVA LIMA - MG representante(s) legal(es) en este país.

El Consol. no asume responsabilidad por el contenido del documento.

São Paulo 25. 08. 2008

DEHECHOS US\$ 3000 (TREINTA DOLARES)

PAGADO IMPUESTO DE TIMBRE

"Si está conforme con el servicio prestado, diríjase al Área de Quejas y Reclamos del Ministerio de Relaciones Exteriores, Carrera 6 N.º 9-46, Bogotá, D.C., Colombia; email: quejas@crimext.gov.co"



[Firma manuscrita]

DWIN OSTOS ALFONSO
CONSUL GENERAL

AS EMBAJADAS
COMUNICACIONES
812996

JEFE DE LEGALIZACIONES
BOGOTÁ D.C.
2008 SET - 2 A 10:51

MINISTERIO DE
RELACIONES EXTERIORES

NO SE ASUME
RESPONSABILIDAD
DEL TEXTO

COMO NOTARIO 48 DE BOGOTÁ, D.C. HAGO
CONSTAR QUE ESTA FOTOCOPIA COINCIDE
EN SU CONTENIDO CON UN DOCUMENTO CUYO
ORIGINAL HE TENIDO A LA VISTA.

02 SEP 2008

(Art. 74 Decreto 560/1976)
MIGUEL ANGEL DIAZ TELLEZ

**CESION DE DERECHOS SOBRE
PATENTE**

RENATO DE SOUZA COSTA y FLÁVIA DUTRA MENDES, ambos mayores de edad, ciudadanos de Brasil, residentes en Rua Cardenal Stepinac, 130/101 – CEP 31170-220 - Belo Horizonte, MG, quien actúan en su propio nombre, en adelante denominados **LOS CEDENTE**, declaran a través del presente documento que han sido los inventores de la invención intitulada “**PROCESO HIBRIDO USANDO RESINA DE INTERCAMBIO IÓNICO EN UN PROCESO SELECTIVO DE RECUPERACIÓN DE NIQUEL Y COBALTO DESDE EFLUENTES LIXIVIADOS**” con el número de solicitud brasileña PI 0600901-8 de fecha 02 de febrero 2006.

Ahora, considerando que:

COMPANHIA VALE DO RIO DOCE, sociedad debidamente constituida de conformidad con las leyes de Brasil, con domicilio en BR 262, KM 296 – CEP 33030-970 – Santa Luzia, MG, en adelante denominada **LA CESIONARIA**, desea adquirir todos los derechos de propiedad industrial respecto de la invención anteriormente señalada, incluso el derecho a registrarla en su nombre en Colombia y en cualquier otro país extranjero.

En consecuencia:

El presente documento certifica que en consideración al pago realizado por la **CESIONARIA** a los **CEDENTES** de la suma de US\$ 1.00 (Un dólar de los Estados Unidos), recibidos a satisfacción, los **CEDENTES** transfieren al **CESIONARIO** todos los derechos de propiedad industrial sobre la invención mencionada, incluso el derecho a registrarla como patente en Colombia y en cualquier otro país extranjero. Además,

**CESSÃO DE DIREITOS SOBRE
PATENTE**

RENATO DE SOUZA COSTA e FLÁVIA DUTRA MENDES, maiores de idade, cidadãos Brasileiros, residentes na Rua Cardenal Stepinac, 130/101 – CEP 31170-220 - Belo Horizonte, MG, quem atuam em seu próprio nome, a seguir denominados **OS CEDENTES**, declaram através do presente documento que foram inventores da invenção intitulada “**PROCESSO HÍBRIDO DE RESINAS DE TROCA IÔNICA NA RECUPERAÇÃO SELETIVA DE NÍQUEL E COBALTO DE EFLUENTES DE LIXIVIAÇÃO**” com o número de pedido brasileiro PI 0600901-8 de data 02 de fevereiro de 2006.

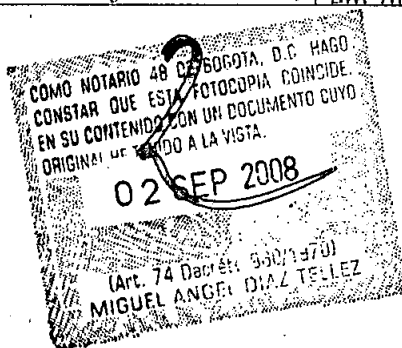
Agora, considerando que:

COMPANHIA VALE DO RIO DOCE, sociedade devidamente constituída em conformidade com as leis do Brasil, com domicilio em BR 262, KM 296 – CEP 33030-970 – Santa Luzia, MG, a seguir denominada **A CESIONARIA**, deseja adquirir todos os direitos de propriedade industrial com relação à invenção anteriormente indicada, incluindo o direito de registrá-la em seu nome na Colômbia e em qualquer outro país estrangeiro.

Sendo assim:

O presente documento certifica que em consideração ao pagamento realizado pela **CESSIONARIA** aos **CEDENTES**, no valor de US\$ 1.00 (Um dólar dos Estados Unidos), recebidos satisfatoriamente, os **CEDENTES** transferem à **CESSIONARIA** todos os direitos de propriedade industrial sobre a invenção mencionada, incluindo o direito de registrá-la como patente na Colômbia e em qualquer outro país estrangeiro. Além

SP#104555_v1



incluyendo todos los derechos para reclamar prioridad y para realizar cualquier división, renovación, sustitución o re-expedición de ella. Los CEDENTES manifiestan que no se ha hecho ni se hará ninguna cesión, venta, acuerdo o gravamen que pueda entrar en conflicto con la presente transferencia. Los CEDENTES además está de acuerdo en que el CESIONARIO bajo su solicitud, obtendrá oportunamente todos los documentos relacionados con la patente y sus equivalentes legales en países extranjeros, según como pueden ser conocidos y accesibles a los CEDENTES y testificará ante cualquier interferencia o litigio relacionado con ellos y ejecutará y entregará oportunamente al CESIONARIO todos los documentos, instrumentos, o declaraciones juramentadas requeridas para solicitar, obtener, mantener, expedir y ejecutar dicho diseño.	em qualquer outro país estrangeiro. Além disso, incluindo todos os direitos para reivindicar prioridade e para realizar qualquer divisão, renovação, substituição ou re-expedição desta. Os CEDENTES manifestam que não foi feito nem se fará qualquer cessão, venda, acordo ou gravame que possa entrar em conflito com a presente transferência. Os CEDENTES além disso, estão de acordo em que a CESSIONARIA sob seu pedido, obtenha oportunamente todos os documentos relacionados com a patente e seus equivalentes legais em países estrangeiros, como podem ser conhecidos e acessíveis aos CEDENTES e atestará perante qualquer interferência ou litígio relacionado com eles e executará e entregará oportunamente à CESSIONARIA todos os documentos, instrumentos, ou declarações juramentadas requeridas para solicitar, obter, manter, expedir y executar dito desenho.
---	---

Para constancia, se suscribe en _____ en dos ejemplares del mismo tenor, el _____ de 2008.
(Para constância, se subscrive em _____, em dois exemplares do mesmo teor, em 22/08/ de 2008)

CEDENTE:

Rscosta
RENATO DE SOUZA COSTA

Flávia Dutra Mendes
FLÁVIA DUTRA MENDES

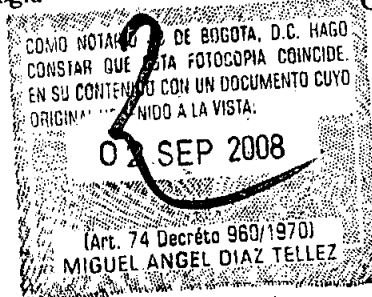
CESIONARIO (CESSIONARIA):

Denise Naimara S. Tavares
DENISE NAIMARA S. TAVARES

Eneida Elias Barbare
ENEIDA ELIAS BARBARE

Companhia Vale do Rio Doce
SP#104555 Gerência Geral de Tecnologia
Procurador

Companhia Vale do Rio Doce
Gerência Geral de Tecnologia
Procurador



CONSULADO GENERAL DE COLOMBIA EN SÃO PAULO

N.º 3408

El suscrito Cónsul General de Colombia CERTIFICA: que el señor ZENAIDE SILVA CHAVES MAGALHÃES que autoriza el presente documento ejerce legalmente, en la fecha allí expresada las funciones de NOTARIO y que la firma y sello que en el documento aparecen como suyos, son las que usa y acostumbra en sus actos oficiales. El Cónsul no asume responsabilidad alguna por el contenido del documento.

São Paulo, 25. 08. 2008

DERECHOS US\$ SPOLVENTICINCO DOLARES



EDWIN OSTOS ALFONSO
CONSUL GENERAL

PAGADO IMPUESTO DE TIMBRE

"Si está inconforme con el servicio prestado, diríjase al Área de Quejas y Reclamos del Ministerio de Relaciones Exteriores, Carrera 6 No. 4-46, Bogotá, D.C., Colombia; email: dquejas@minrelex.gov.co"

CONSULADO GENERAL DE COLOMBIA EN SÃO PAULO

N.º 3409

El suscrito Cónsul General de Colombia CERTIFICA: que el señor GRAZIELLE GUERRA PACETE que autoriza el presente documento ejerce legalmente, en la fecha allí expresada las funciones de NOTARIO y que la firma y sello que en el documento aparecen como suyos, son las que usa y acostumbra en sus actos oficiales. El Cónsul no asume responsabilidad alguna por el contenido del documento.

São Paulo, 25. 08. 2008

DERECHOS US\$ SPOLVENTICINCO DOLARES



EDWIN OSTOS ALFONSO
CONSUL GENERAL

PAGADO IMPUESTO DE TIMBRE

"Si está inconforme con el servicio prestado, diríjase al Área de Quejas y Reclamos del Ministerio de Relaciones Exteriores, Carrera 6 No. 4-46, Bogotá, D.C., Colombia; email: dquejas@minrelex.gov.co"

CONSULADO
DE COLOMBIA

SERVICIO NOTARIAL NO 3º OFICIO
TRINHELLI AV. Augusto de Lima, 385 - tel (031) 3273-5744
Reconheço por semelhança e com fé alei (firmas) abaixo:
ENEIDA ELIAS BERBARE
Belo Horizonte, 22/08/2008 09:51:58 3928

Zenaide Silva Chaves Magalhães
EM:R\$12,52 ART.31:R\$10,15 TFD:R\$10,84 Total:R\$33,51
BARILAN

CONSULADO
DE COLOMBIA

2 Inbelionato de Notas Caralinal F Sanchez Bianchi Alameda da Serra, 322, L01, 1º 2º Val do Sereno, Nova Lima - MG Fone: (31) 3889-6088 / 3259-4939

Reconheço por Semelhança a(s) firma (s) abaixo:
DENISE NAIARA DOS SANTOS TAVARES, FLAVIA DUTRA MENDES,
Renato de Souza Costa
Nova Lima, 22/08/2008 09:11:28
Em testemunho da verdade.
GRAZIELLE GUERRA PACETE
FATIMA
Em:R\$17,56 Recibo:R\$10,45 TFD:R\$12,52 Total:R\$40,53

DE NOVA LIMA - MG

AKR 79892
AKR 79893
AKR 79894
AKR 79895
AKR 79896
AKR 79897
AKR 79898
AKR 79899
AKR 79900

COMO NOTARIO 48 DE BOGOTÁ, D.C. H-6
CONSTAR QUE ESTA FOTOCOPIA COINCIDE
EN SU CONTENIDO CON UN DOCUMENTO CUYO
ORIGINAL HE TENIDO A LA VISTA.
02 SEP 2008
(Art. 74 Decreto 960/1970)
MIGUEL ANGEL DIAZ TELLEZ

7008 SET - 2 A 10:52
JEFE DE LEGALIZACIONES
BOGOTÁ D.C.

Selo de Legalização
RECONHECIMENTO DE FIRMA
AOE 77187

812998
Edwin Ostos

MINISTERIO DE
RELACIONES EXTERIORES

NO SE ASUME
RESPONSABILIDAD
DEL TEXTO

Documento de curso
Colombia
PCT/BR 2007/000022

**PROCESO HÍBRIDO USANDO RESINAS DE INTERCAMBIO IÓNICO EN LA
RECUPERACIÓN SELECTIVA DE NÍQUEL Y COBALTO A PARTIR DE
EFLUENTES DE LIXIVIACIÓN**

Descripción detallada de la invención

La presente invención está dirigida a un proceso híbrido que utiliza resinas de intercambio de iones en la recuperación selectiva de níquel y cobalto a partir de efluentes de lixiviación, que comprende por lo menos dos etapas de resinas, y más específicamente a un lazo híbrido de dos etapas de resina, la primera etapa de intercambio iónico es la responsable de la remoción del hierro, aluminio y cobre de la solución lo mismo que del incremento en el pH de la solución, y la segunda etapa de intercambio iónico es la responsable de la remoción del níquel y del cobalto.

Como es bien conocido por aquellos versados en esta materia, varias rutas hidrometalúrgicas han sido desarrolladas para la extracción del níquel y del cobalto presentes en los minerales lateríticos.

El objetivo de las rutas es el de disolver las especies metálicas mediante usar ácido inorgánico durante el lixiviado sea en montón o en tanques bajo condiciones de presión atmosférica y temperatura por debajo del punto de ebullición o en contenedores presurizados. La solución resultante es sometida entonces a una etapa de neutralización (remoción del cobre, hierro, aluminio) y de separación de sólidos y líquidos (opcional), y por lo menos una etapa de purificación de la solución y la recuperación final en la forma metálica o producto intermedio.

La recuperación selectiva del metal presente en el efluente de lixiviación es una etapa importante en la concepción de la evaluación económica. La presencia de muchas impurezas, tales como cobre, hierro, aluminio, manganeso y magnesio, entre otras, se puede considerar como la principal dificultad tecnológica que debe superarse.

Una de las opciones puede abarcar métodos fisicoquímicos, tales como el uso de materiales de intercambio iónico, precipitación selectiva y extracción de solventes. En el caso específico del níquel y del cobalto, estos metales tienen propiedades químicas bastante similares, lo que facilita las operaciones para la recuperación mutua de tales metales, sea mediante precipitación en la forma de sulfuros mezclados o hidróxidos mezclados, o la extracción usando solventes en un medio clorhídrico, o finalmente la aplicación de intercambiadores iónicos tipo resinas poliméricas.

El intercambio de iones puede ser definido como un intercambio de ión reversible entre un sólido y un electrolito acuoso, de tal manera que no exista un cambio significativo en la estructura del sólido. En este caso, el sólido es el material de intercambio de iones que puede tener naturaleza inorgánica, por ejemplo, zeolitas, ó una naturaleza orgánica, que incluye los materiales basados en resinas poliméricas sintéticas. La matriz de una resina está compuesta de una cadena de hidrocarburos de alto peso molecular, insoluble, irregular, macromolecular, tridimensional y elástica, que se deriva de la copolimerización de estireno y divinilbenceno. En la matriz, grupos funcionales positivos y negativos están enlazados apretadamente (iones fijos), los cuales son compensados por iones de carga opuesta (iones opuestos). Estos son libres para moverse al interior de la matriz y pueden ser estequiométricamente sustituidos por otros iones de la misma carga. En contraste, los así llamados co-iones son todas las especies iónicas que pueden estar presentes en el intercambiador de iones y exhibir la misma carga que aquella de los iones fijos. Los tipos principales de resinas que son usadas comercialmente incluyen resinas catiónicas que, dependiendo del grado de acidez del grupo funcional, ácidos débiles o fuertes, y resinas aniónicas que, dependiendo del grado de basicidad, pueden ser bases fuertes o débiles, además de las resinas quelantes. Ciertos materiales que son llamados amfotéricos son capaces de llevar a cabo tanto intercambio catiónico como aniónico.

Las resinas quelantes han sido desarrolladas para la recuperación selectiva de metales de transición en solución, tal como níquel y cobalto, ya que estas forman complejos quelantes o quelatos heterocíclicos metálicos altamente estables con tales cationes. Los quelatos se pueden definir como cualquier compuesto en el cual se forma un anillo, que resulta de un enlace coordinado entre dos o más sitios pequeños de una molécula y un ión metálico.

Las resinas quelantes se pueden considerar como las representantes del grupo de resinas poliméricas de intercambio iónico para aplicación hidrometalúrgica que son, indicado por la remoción selectiva de metales pesados, tal como níquel y cobalto, de soluciones acuosas ácidas. Estos intercambiadores son copolímeros que tienen grupos funcionales que son ligados covalentemente y contienen uno ó un número de átomos donores (base Lewis) que pueden formar enlaces coordinados con la mayoría de los cationes polivalentes de metales pesados (ácido Lewis). Usualmente, los grupos funcionales en resinas quelantes contienen átomos tales como nitrógeno, oxígeno, fósforo y azufre. Los ejemplos de grupos funcionales quelantes incluyen amidoxima, aminofosfonato, carbamatos, poliaminas, piridinas, iminodiacetato y picolilamina. Las interacciones Coulombicas e hidrofóbicas también están presentes; sin embargo, la contribución a la alta selectividad de iones metálicos es relativamente pequeña cuando se compara con las interacciones de ácido-base Lewis. Estas resinas pueden ser normalmente regeneradas con soluciones ácidas (ácido sulfúrico ó clorhídrico), logrando así alta eficiencia.

La resina de intercambio de iones se considera como una opción tecnológica para la purificación/recuperación de metales en un medio acuoso. Esta técnica es parte de las láminas de flujo hidrometalúrgicas de minerales de níquel laterita que necesariamente requieren una etapa de lixiviación, como una manera de extraer el metal del mineral, La tecnología de resina puede ser aplicada a las plantas existentes en donde se emplean procesos de decantación por

contracorriente (CCD), y también puede ser aplicada directamente al efluente de lixiviación cuando se está desarrollando el proyecto, con propósitos de reducir los costos y el impacto ambiental.

El lixiviado puede llevarse a cabo usando agentes de lixiviación ácidos ó básicos en montones o tanques bajo condiciones atmosféricas, ó en recipientes presurizados. Una vez que el metal ha sido extraído del mineral y disuelto en una solución acuosa, la técnica de intercambio de iones usando resinas, con preferencia del tipo quelante, puede ser aplicada al efluente en la forma de una pulpa o solución, para la recuperación del níquel y del cobalto.

La aplicación de la técnica de intercambio de ión usando resinas poliméricas para adsorción selectiva de níquel puede tener lugar de dos maneras, esto es, para la resina en una solución ó para la resina en una pulpa.

En el primer tipo de operación, una solución que tiene metales disueltos allí es percolada, por ejemplo, mediante un lecho fijo de resina de modo que la adsorción tiene lugar, mientras que en el segundo tipo de operación una pulpa de mineral se pone en contacto directamente con la resina, mediante un sistema de agitación, de modo que la adsorción del metal puede llevarse a cabo sin la necesidad de una etapa expansiva para la separación sólido de líquido de la pulpa. Después del contacto, la separación entre la resina y la pulpa se lleva a cabo mediante tamizado.

En las láminas de flujo del procesamiento de mineral de laterita níquel, cualquiera de las dos opciones se puede adoptar. Para la aplicación de la resina en solución, se requiere una etapa previa de separación de líquido-sólido. En esta etapa, en adición a un costo operacional y de costos significativo, se observó la ocupación de áreas grandes y cantidades significativas de agua consumida, también existe una pérdida de níquel inherente a la ineficiencia del proceso, debido a la dificultad de lavar los sólidos y recuperar las especies disueltas. Por esta razón, la

aplicación del proceso usando la resina en una pulpa es lo sugerido en muchos casos, ya que se trata de la recuperación del metal disuelto en la pulpa misma después del lixiviado, usando un intercambiador de ión y así no se requiere la separación de sólidos y líquidos.

Si el proceso que usa la resina en una pulpa es usado en la recuperación de níquel desde lixiviación ácida, se suministran los siguientes beneficios: 1) el uso de resinas convencionales, que también son selectivas para el hierro, requiere una neutralización previa antes de la recuperación del níquel. El hidróxido férrico se precipita fácilmente mediante la adición de cal o carbonato cálcico y se vuelve parte de la pulpa. 2) La neutralización de la acidez de la pulpa es llevada a cabo convenientemente en la etapa de adsorción misma durante el contacto. Los reactivos tales como cal o carbonato cálcico pudieran ser usados y la pasta formada durante la neutralización se harían parte de la pulpa. 3) El lixiviado ácido, seguido por una neutralización, puede producir una pulpa difícil de decantar o sólidos que, cuando son separados, son difíciles para lavar. El proceso que usa la resina en una pulpa puede superar tales dificultades operacionales mediante la eliminación de la etapa de separación de sólidos y líquidos. 4) En este proceso, el fenómeno de adsorción-lixiviado tiene lugar, desde la duración del contacto, una porción del níquel precipitado en la neutralización se vuelve a lixiviar y, cuando es enviado de nuevo a la solución, este es adsorbido inmediatamente por la resina. Así, la aplicación de resina en una pulpa resulta en la minimización de tales pérdidas, recuperando cerca del 20% del níquel que fue co-precipitado inicialmente.

El intercambio de iones es una tecnología que ha sido mejorada con varios modelos y algunos resultados promisorios. El uso de la técnica de intercambio iónico usando resinas poliméricas, mientras suministra una nueva aplicación industrial en hojas de flujo de mineral de níquel, ofrece un número de ventajas, tales como la ausencia de pérdidas de reactivos como es común en los procesos de extracción que

usan solventes, la recuperación eficiente y la remoción de concentraciones pequeñas de algunos iones metálicos con relación a un exceso de otros metales, alta selectividad para los metales de interés, mayor capacidad de separación, regímenes flexibles de los procesos, configuración simple del proceso, producto de alta pureza, alta concentración del metal de interés con relación a otras impurezas, y alto nivel de automatización. Tales características resultan en costos operacionales y de capital más bajos y, en adición a un impacto ambiental más bajo, ya que existe un consumo más bajo de agua y es posible reciclar el agua.

Aparte de todas la ventajas descritas aquí arriba, la aplicación de resinas convencionales que están disponibles comercialmente para la recuperación selectiva de níquel en el procesamiento de laterita es una nueva tecnología industrial que todavía exhibe un número de restricciones y dificultades operacionales.

Uno de los inconvenientes que pueden mencionarse aquí es que como una función de la alta selectividad para iones de hidrógeno, el pH de la solución debería incrementarse a valores más altos que el $\text{pH} = 3,0$. Solamente de esta manera las resinas convencionales pueden ser selectivas para el níquel y exhibir un alto desempeño de adsorción para este metal. De otra forma, en la presencia de un exceso de iones de hidrógeno (pH bajo), estos preferiblemente serán adsorbidos, restringiendo así el proceso de adsorción del níquel.

Otra desventaja notable es que la solución completa resultante de la lixiviación ácida del mineral de níquel tiene muchos metales disueltos allí, además del níquel y del cobalto, a los cuales se les llama impurezas. Ya que la mayoría de las resinas que son selectivas para el níquel, también son selectivas para el hierro, cobre y aluminio, se requiere una etapa previa para tratar la solución para poder eliminar dichas impurezas.

Actualmente, hay técnicas que han sido implementadas en un esfuerzo para resolver dichos problemas, tal como la adición de una etapa de neutralización, justo después de la lixiviación, agregando cal, carbonato cálcico, soda o amoniaco, para precipitar las impurezas e incrementar el pH simultáneamente.

Aunque es muy eficiente para corregir las limitaciones técnicas, tal como el exceso de acidez de la solución y la presencia de impurezas en la solución, la neutralización presenta el inconveniente de una pérdida significativa de níquel que se co-precipita con las impurezas.

Otro inconveniente observado en este proceso de neutralización es la necesidad de una etapa de separación de sólidos y líquidos costosa, en el caso en que se haya elegido la aplicación de resina en la solución.

En ambos casos, la resina en solución o la resina en pulpa, se necesita de hecho una etapa previa para neutralizar la acidez, para incrementar el pH y eliminar las impurezas mediante precipitación, como se muestra en las hojas de flujo del proceso en la figura 1. Esta etapa de neutralización es necesaria en el proceso, sin embargo exhibe la gran desventaja ya citada, tal como pérdidas del níquel co-precipitado junto con las impurezas y también la necesidad de una etapa de separación de sólidos y líquidos, en el evento de escoger el uso de resina en solución.

Es esencial mencionar que la aplicación de la resina en pulpa, aunque exhibe todas las ventajas ya mencionadas, tiene además algunas limitaciones y riesgos técnicos, tales como la carencia de una resina que exhibe alta resistencia mecánica y abrasiva en el mercado de contacto con una pulpa. Por esta razón, muchas veces la aplicación de resina en solución se considera la mejor opción, y por lo tanto puede verse que el mineral debe ser sometido a un pre-tratamiento con las desventajas de una pérdida de níquel en el precipitado, seguido por la etapa de separación de sólidos y líquidos costosa.

Este problema es agravado de manera significativa cuando la lixiviación se lleva a cabo por montones. El efluente de esta operación, en la forma de una solución, ya queda listo para ser alimentado en la etapa de resina en solución. Este es un efluente libre de sólidos, en la forma de una solución clarificada y, por lo tanto, adecuada para ser alimentada en un lecho de resina fijo, por ejemplo, en una columna. La necesidad de una etapa previa de pre-tratamiento genera un número de complicaciones, tales como la formación de una pulpa, con pérdidas de níquel contenido en el precipitado, que debería ser sometido a la separación de sólidos y líquidos, y luego la solución clarificada es alimentada en la columna de intercambio iónico.

Un objeto de la presente invención es, por lo tanto, suministrar un proceso híbrido usando una resina de intercambio iónico que elimine la etapa de neutralización (pre-tratamiento) de la solución.

Otro objeto de la presente invención es suministrar un proceso híbrido que usa resinas de intercambio iónico que hace posible purificar los efluentes de la lixiviación de una manera eficiente en cuanto a costos.

Otro objeto de la presente invención es suministrar un proceso híbrido que usa resinas de intercambio iónico que impida las pérdidas de níquel en el precipitado mediante co-precipitación.

Otro objeto de la presente invención es suministrar un proceso híbrido que usa resinas de intercambio iónico que impida la separación de sólidos y líquidos de la pulpa generada allí.

Estos y otros objetos y ventajas de la presente invención se logran mediante un proceso híbrido que usa resina de intercambio iónico que comprende la inclusión de un primer circuito de resina catiónica, cuyos iones movibles son preferiblemente metales alcalinos, para poder suministrar un

incremento simultáneo en el pH de la solución aparte de la adsorción de las impurezas. El proceso híbrido de intercambio iónico comprende una primera etapa de intercambio de iones que usa resinas bajo condiciones específicas de selectividad para la remoción del hierro, aluminio y cobre e incrementa el pH, y una segunda etapa de intercambio de iones, preferiblemente con resinas del grupo iminodiacéticas que hace posible remover el níquel y el cobalto.

La presente invención será descrita enseguida con referencia a los dibujos adjuntos, en donde:

La Figura 1 representa un diagrama de flujo del proceso convencional para la extracción de níquel en minerales de laterita; y

La Figura 2 representa un diagrama de flujo del proceso híbrido que aplica dos circuitos de resinas de intercambio de iones para la recuperación selectiva de las impurezas en una primera etapa y la recuperación selectiva de níquel y cobalto de los efluentes de lixiviación en una segunda etapa.

Debe hacerse resaltar que una resina (grupo picolilamina) que es capaz de adsorber níquel bajo condiciones extremadamente ácidas y en la presencia de altas concentraciones de impurezas se puede encontrar en el mercado, sin embargo su costo es extremadamente alto para la mayoría de los proyectos de níquel. Para dicha resina, todo el procedimiento propuesto y sugerido en este texto no aplica, ya que no se requiere un pre-tratamiento, como tampoco la eliminación de las impurezas, ni el incrementar el pH, y por lo tanto no existen inconvenientes que resulten en dicha etapa.

De acuerdo con estas figuras, la solución que ha sido propuesta es la eliminación de la etapa de pre-tratamiento (neutralización) de la pulpa que tiene el propósito de incrementar el pH y precipitar las impurezas tales como hierro, aluminio y cobre, impidiendo así las pérdidas de níquel en el precipitado mediante la co-precipitación y la

necesidad de separación de sólidos y líquidos de la pulpa generada allí.

La propuesta comprende la operación de un circuito híbrido de dos etapas que usa resinas de intercambio iónico que puede incluir la misma o diferentes resinas, que pueden ser de diferente tipo, diferentes grupos funcionales y diferentes fabricantes. Las dos etapas que usan resinas de intercambio iónico se aplican a la solución proveniente de la etapa de separación de sólidos y líquidos de plantas existentes o al efluente de la etapa de lixiviación de proyectos que han sido desarrollados, que contiene metales disueltos, incluyendo altas concentraciones de hierro, aluminio, manganeso y magnesio, además del níquel, cobalto y cobre.

Como puede observarse en el diagrama de flujo mostrado en la figura 2, el inicio del proceso híbrido que usa resinas de intercambio iónico es similar a los convencionales, esto es, el mineral de laterita (M) es procesado (1). Después de ser procesado (1), el mineral (M) será tratado mediante lixiviación (2) (atmosférica o bajo presión o una combinación de ambos) o también se puede considerar una solución proveniente de la etapa de separación de sólidos y líquidos de plantas existentes ya en operación (2).

El efluente (E1) de tal tratamiento se espera que sea ácido ($\text{pH} < 2$) y no debería ser sometido a la etapa de pre-tratamiento (i) como ocurre en los procesos convencionales. La primera etapa (3) del circuito híbrido de intercambio de iones catiónico, cuyos iones móviles son necesariamente metales alcalinos acondicionados en una forma de disodio, debería suministrar un incremento en el pH. El objeto en esta etapa es el de eliminar las impurezas, tales como hierro, cobre y aluminio, por lo tanto las resinas (Re) deberían exhibir una adsorción preferencial por el hierro, cobre y aluminio bajo condiciones de alta acidez, tal como aquellas logradas en los efluentes de lixiviación (2) de minerales de níquel (M).

El objeto de la primera etapa de intercambio de iones (3) es el de recuperar el hierro, cobre y aluminio, y rechazar el níquel y el cobalto. Para poder llevar a cabo esto efectivamente, el pH de la solución/pulpa que alimenta esta etapa debería ser bajo (más bajo que $\text{pH} = 2,5$), similar a las condiciones ácidas del efluente (E1) de los lixiviados (2) de minerales lateríticos (M). Bajo tales condiciones y mediante el uso de una resina catiónica o quelante adecuada, las impurezas (hierro, cobre y aluminio) deberían ser adsorbidas en la resina (Re) y por lo tanto recuperadas, al mismo tiempo que el níquel y el cobalto son rechazados, y permanecen en la solución. El uso de una resina (Re) regenerada con iones de metales alcalinos en una forma de disodio por ejemplo, es básicamente importante, ya que estos iones móviles serán cambiados por iones Fe^{3+} , Al^{3+} y Cu^{2+} , y luego los iones del metal alcalino, en consecuencia regresan a la solución e incrementan el pH. El papel de la naturaleza básica de los iones de metal alcalino presentes en la solución es el de incrementar el pH de la solución, de modo que la solución pueda ser alimentada en la segunda etapa de resinas de intercambio de iones con un pH más alto.

La segunda etapa (4) de resinas, en serie con la primera etapa, y que será alimentada con el efluente (E2) de la primera etapa (3), se usa para poder recuperar el níquel y el cobalto de la solución, bajo condiciones ácidas más suaves y sin la interferencia de las impurezas. De modo que para que esto tenga lugar efectivamente, el pH de la solución debería ser mayor a 1, preferiblemente tan cerca de 4,0 como sea posible, lo que se logrará por los iones de metales alcalinos desplazados a la solución durante la recuperación de intercambio de la primera etapa. Si se requiere, se puede utilizar un reactivo de naturaleza básica para incrementar el pH, en una etapa intermedia entre las etapas 1 y 2. Bajo tales condiciones de la segunda etapa, la resina quelante (Re), preferiblemente con un grupo funcional ácido iminodiacético, que se considera que es una resina atractiva en términos de costos, exhibe todavía una alta selectividad para hierro, aluminio y cobre. Ya que tales impurezas han sido eliminadas de la solución en la etapa previa, la resina

(Re) de la segunda etapa (4) está entonces bajo mejores condiciones para la recuperación eficiente y selectiva de níquel y cobalto.

Las condiciones operacionales de las dos etapas deberían ser diferentes, tales como, por ejemplo, las condiciones del pH del medio, el tamaño del equipo, el tiempo de residencia y la capacidad operacional. Las etapas pueden exhibir la misma resina (Re) común a ambas, o también la opción de aplicar dos resinas distintas (Re) de acuerdo con las necesidades del efluente que va a ser tratado. Si se escoge el uso de la misma resina (Re), esta será una alternativa perfectamente viable y por lo tanto la más recomendada.

Después de la segunda etapa (4), el proceso sigue las mismas etapas de un proceso convencional, así, la resina (Re), que está cargada con iones de cobalto y níquel, será sometida a un proceso de elusión (5), esto es, la resina (Re) será puesta en contacto con eluyentes, tales como ácido clorhídrico o sulfúrico o cualquier sal de amonio, separando así los metales de la resina (Re) la cual será regenerada y regresada de nuevo al circuito en la segunda etapa (4). Después de la elusión (5), si se requiere, la separación de níquel y cobalto se lleva a cabo mediante extracción por solvente (6) y los metales recuperados podrían estar en la forma metálica o en cualquier otra forma mezclada.

Así, el proceso híbrido que usa resinas de intercambio de iones hace posible la purificación del efluente, en la forma de una pulpa o solución, generada en las varias formas de lixiviación de minerales de níquel (M) en general.

Aunque se ha descrito e ilustrado un concepto preferido de esta solución, debe destacarse que otras soluciones pueden ser logradas sin salirse del alcance del a presente invención.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso híbrido que usa resinas de intercambio de iones en la recuperación selectiva de níquel y cobalto a partir de efluentes de lixiviación, comprende las etapas de procesar (1) mineral de laterita (M), tratarlo posteriormente para la lixiviación (2) (atmosférica o presurizada) e incluir la opción de tratar la solución a partir de la etapa de separación de sólidos y líquidos en plantas existentes (2), dicho proceso está caracterizado por incluir un circuito híbrido de resina quelante o catiónica, la primera etapa (3) de intercambio iónico con resinas (Re) exhibe condiciones de selectividad específica para la remoción de hierro, aluminio y cobre e incrementa el pH, y la segunda etapa (4) de intercambio iónico con resinas (Re) hace posible remover el níquel y el cobalto.

2. El proceso híbrido que usa resinas de intercambio de iones en la recuperación selectiva de níquel y cobalto a partir de efluentes de lixiviación de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado en que la etapa de neutralización (pretratamiento) de la solución puede ser eliminada, impidiendo pérdidas de níquel en el precipitado por la co-precipitación y la necesidad de la etapa de separación de sólidos y líquidos de la pulpa generada allí.

3. El proceso híbrido que usa resinas de intercambio de iones en la recuperación selectiva de níquel y cobalto a partir de efluentes de lixiviación de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, caracterizado en que el efluente (E1), que resulta del tratamiento que alimenta la primera etapa (3) es ácido ($\text{pH} < 2$) y bajo tales condiciones, mediante el uso de una resina quelante o catiónica, las impurezas (hierro, cobre y aluminio) son adsorbidas en la resina (Re), mientras que el níquel y el cobalto permanecen en la solución de la primera etapa (3).

4. El proceso híbrido que usa resinas de intercambio de iones en la recuperación selectiva de níquel y cobalto a partir de efluentes de lixiviación de acuerdo con la reivindicación 1 o 2 o 3, caracterizado en que la resina (Re), bajo las condiciones usadas en la primera etapa (3), adsorbe preferiblemente hierro, cobre y aluminio bajo condiciones altamente ácidas, y además contiene preferiblemente iones de metal alcalino movibles, obtenidos en un acondicionamiento en forma de disodio por ejemplo, que son cambiados por Fe^{3+} , Al^{3+} y Cu^{2+} , incrementando así el pH.

5. El proceso híbrido que usa resinas de intercambio de iones en la recuperación selectiva de níquel y cobalto a partir de efluentes de lixiviación de acuerdo con la reivindicación 1 o 2 o 3 o 4, caracterizado en que, si es necesario, una etapa de neutralización intermedia con reactivos básicos fuertes tiene lugar entre la primera y la segunda etapas de intercambio iónico, con el propósito de incrementar el pH y suministrar mejores condiciones y por lo tanto, condiciones de acidez más suaves, para la solución (E2) que alimenta la segunda etapa responsable de la adsorción del níquel y del cobalto.

6. El proceso híbrido que usa resinas de intercambio de iones en la recuperación selectiva de níquel y cobalto a partir de efluentes de lixiviación de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, caracterizado en que, en la segunda etapa (4) que está en serie con la primera etapa (3) y es alimentada con el afluente (E2) de la primera etapa (3), la resina quelante o catiónica (Re), preferiblemente con un grupo funcional del grupo iminodiacético, bajo condiciones de acidez suaves y sin la interferencia de las impurezas (hierro, aluminio y cobre), recupera eficientemente y selectivamente el níquel y el cobalto de la solución.

7. El proceso híbrido que usa resinas de intercambio de iones en la recuperación selectiva de níquel y cobalto a partir de efluentes de lixiviación de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado en que, después de la segunda etapa (4), el proceso sigue con las mismas etapas de un proceso convencional, así, la resina (Re) que está cargada con iones

de cobalto y níquel, es sometida a un proceso de elusión (5), regenerada con soluciones inorgánicas y regresada de nuevo a la segunda etapa (4); después de la elusión (5), si se requiere, la separación de níquel y cobalto se lleva acabo mediante extracción por solventes (6) y los metales en solución son recuperados en la forma metálica o en cualquier otra forma.

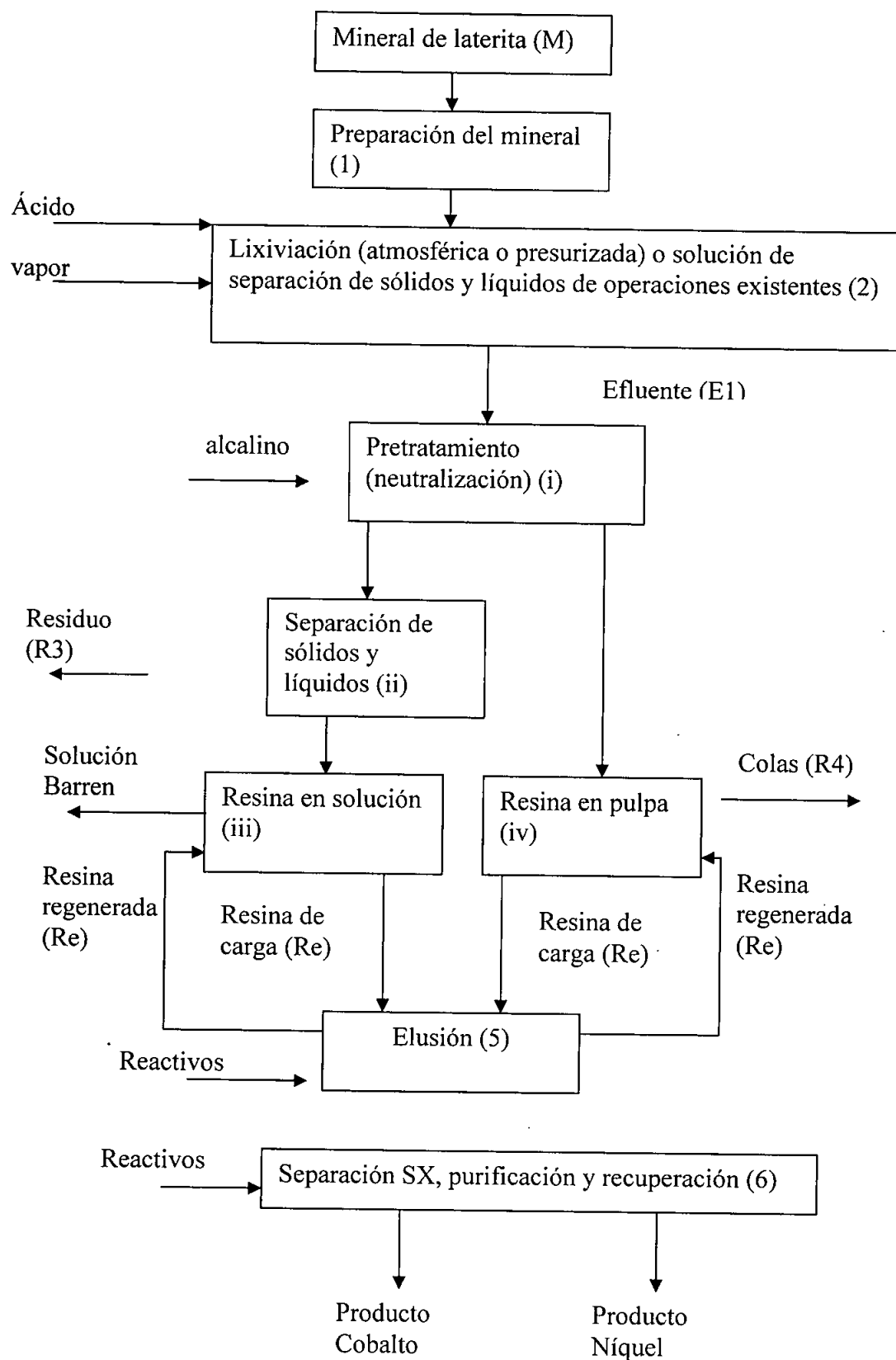


FIGURA 1

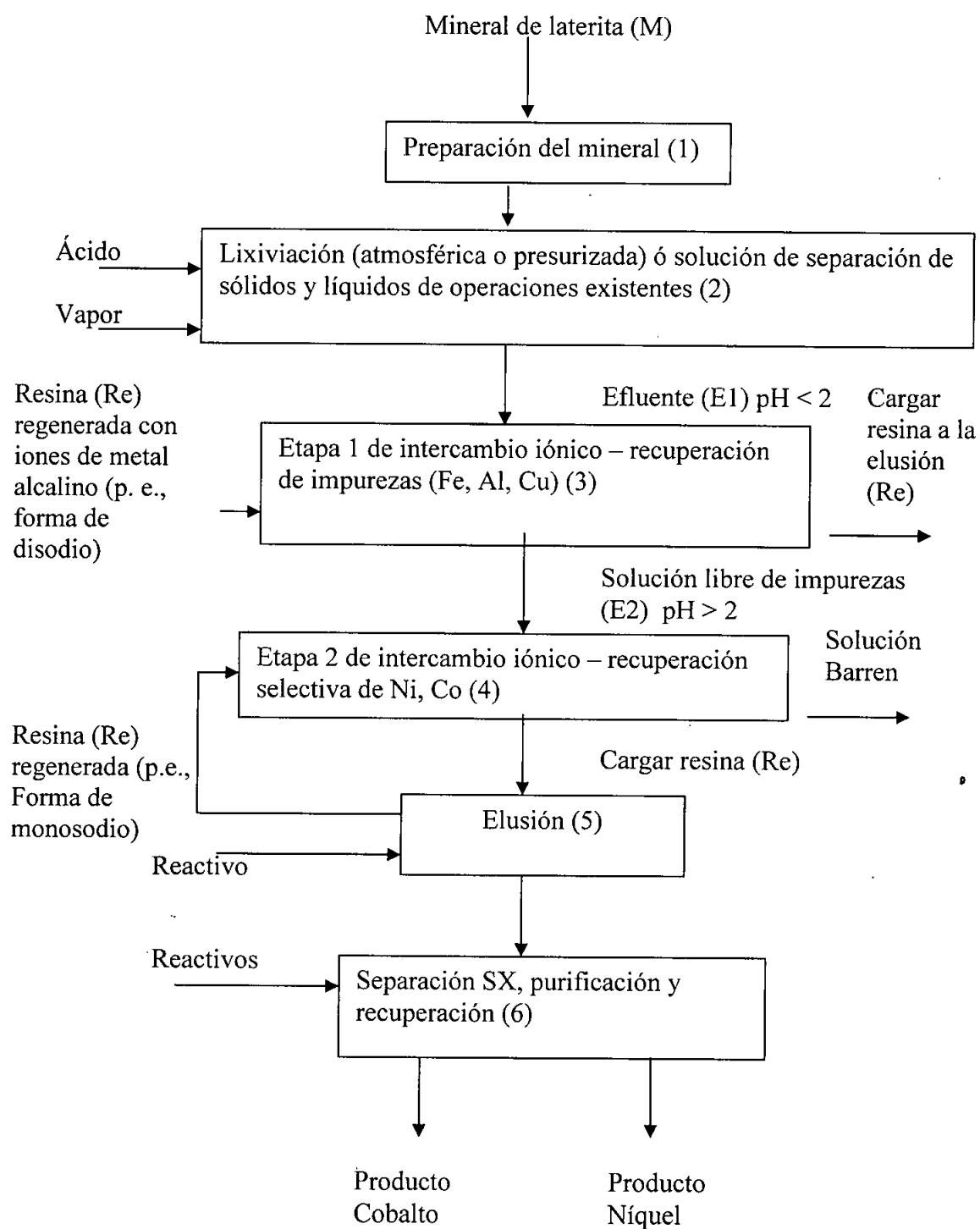


FIGURA 2



(43) International Publication Date
9 August 2007 (09.08.2007)

PCT

(10) International Publication Number
WO 2007/087698 A1

(51) International Patent Classification:

C22B 3/24 (2006.01) B01D 15/00 (2006.01)
C22B 3/42 (2006.01) B01J 39/00 (2006.01)
C22B 23/00 (2006.01) B01J 45/00 (2006.01)

(21) International Application Number:

PCT/BR2007/000022

(22) International Filing Date: 2 February 2007 (02.02.2007)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:

PI 0600901-8 2 February 2006 (02.02.2006) BR

(71) Applicant (for all designated States except US): **COMPANHIA VALE DO RIO DOCE** [BR/BR]; BR 262 - KM 296, Distrito de Santa Luzia - Minas Gerais, 33030-970 Brazil (BR).

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants (for US only): **COSTA, Renato de Souza** [BR/BR]; Rua Cardeal Stepinac, 130/101, Belo Horizonte, 31170-220 - Minas Gerais (BR). **MENDES, Flávia**

Dutra [BR/BR]; Rua Cardeal Stepinac, 130/101, Belo Horizonte - MG, 31170-220 - Brazil (BR).

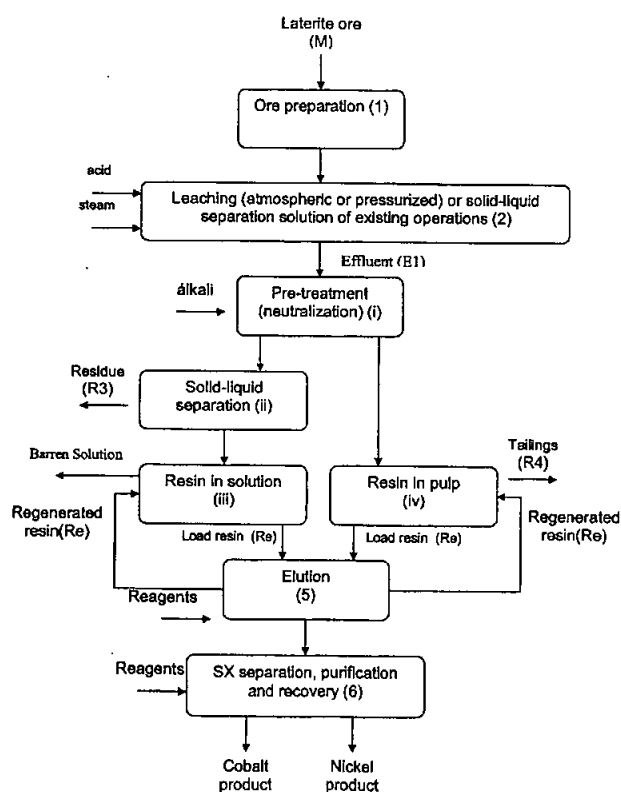
(74) Agent: **VEIRANO ADVOGADOS**; Av. das Nações Unidas, 12.995-18° andar, 04578-000 São Paulo - SP (BR).

(81) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of national protection available): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of regional protection available): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,

[Continued on next page]

(54) Title: HYBRID PROCESS USING ION EXCHANGE RESINS IN THE SELECTIVE RECOVERY OF NICKEL AND COBALT FROM LEACHING EFFLUENTS



(57) Abstract: The present invention is directed to a hybrid process using ion exchange resins in the selective recovery of nickel and cobalt of leaching effluents that is comprised of the steps of processing (1) the laterite ore (M), which is then treated through leaching (2) (either atmospheric or under pressure), considering solutions from the solid-liquid separation step of existing plants already in operation (2) as well, in a way that the downstream process comprises an ion exchange hybrid circuit, wherein the first ion exchange step (3) with resins (Re) exhibits specific selectivity conditions for the removal of iron, aluminum and copper and an increased pH, and the second ion exchange step (4) allows the removal of nickel and cobalt.

WO 2007/087698 A1



FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT,
RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

— as to the applicant's entitlement to claim the priority of the
earlier application (Rule 4.17(iii))

Published:

— with international search report

Declarations under Rule 4.17:

— as to applicant's entitlement to apply for and be granted a
patent (Rule 4.17(ii))

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guid-
ance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the begin-
ning of each regular issue of the PCT Gazette.

"HYBRID PROCESS USING ION EXCHANGE RESINS IN
THE SELECTIVE RECOVERY OF NICKEL AND COBALT FROM LEACHING
EFFLUENTS "

Detailed description of the invention:

5 The present invention is directed to a hybrid process using ion
exchange resins in the selective recovery of nickel and cobalt from leaching efflu-
ents, comprised of at least two resins steps, and more specifically to a hybrid loop
of two resin steps, the first ion exchange step being the responsible for the re-
moval of iron, aluminum and copper from the solution as well as the
10 increase in the pH of the solution, and the second ion exchange step being the
responsible for the removal of nickel and cobalt.

As is known by all those skilled in this art, several
hydrometallurgical routes have been developed for the extraction of nickel and
cobalt present in laterites ores.

15 The object of the routes is to solubilize the metallic species by
using inorganic acid through leaching either in heap or tanks under conditions of
atmospheric pressure and temperature below the boiling point or in pressurized
vessels. The resulting solution is then subjected to a neutralizing step (removal of
copper, iron, aluminum) and solid-liquid separation (optional), and at least a
20 purification step of the solution and the final recovery in the metallic form or
intermediate product.

The selective recovery of the metal present in the leaching ef-
fluent is an important step in the conception of the economic evaluation. The
presence of many impurities, such as copper, iron, aluminum, manganese and
25 magnesium, among others, can be considered as the main technological
difficulty to be overcome.

One of the options may encompass the physical-chemical
methods, such as the use of ion exchange materials, selective precipitation and
the solvents extraction. In the specific case of nickel and cobalt, these metals

have quite similar chemical properties, which facilitates the operations for the mutual recovery of such metals, either through precipitation in the form of mixed sulfides or mixed hydroxides, or the extraction using solvents in a chloridric medium, or finally the application of polymeric resin type ion exchangers.

- 5 The ion exchange can be defined as a reversible ion exchange between a solid and an aqueous electrolyte, in such a way that there is no significant change in the structure of the solid. In this case, the solid is the ion exchange material that can either have an inorganic nature, for example, zeolites, or an organic nature, that includes the materials based on synthetic polymeric
- 10 resins. The matrix of a resin is composed of a high molecular weight, insoluble, irregular, macromolecular, three-dimensional and elastic hydrocarbon chain that derives from the copolymerization of styrene and divinyl benzene. In the matrix, positive or negative functional groups are tightly linked (fixed ions), which are compensated for by opposite charge ions (opposite ions).
- 15 These are free to move inside the matrix and can be stoichiometrically substituted by others ions of the same charge. By contrast, the so-called co-ions are all the ionic species that can be present in the ion exchanger and exhibit the same charge as that of the fixed ions. The main types of resins that are commercially used include cationic resins that, depending on the degree of acidity of the
- 20 functional group, can be of weak or strong acids, and anionic resins that, depending on the basicity degree, can be of strong or weak bases, in addition to chelating resins. Certain materials that are called amphoteric are capable to carry out both cation and anion exchange.

- The chelating resins had been developed for selectively
- 25 recovering transition metals in solution, such as nickel and cobalt, since they form highly stable chelating complexes or metallic heterocyclic chelates with such cations. The chelates can be defined as any compound in which a ring is formed, resulting from a coordinate linkage between two or more small sites of a molecule and a metallic ion.

The chelating resins can be considered as the representatives of the group of ion exchange polymeric resins for hydrometallurgical application that are, indicated for the selective removal of heavy metals, such as nickel and cobalt, from acidic aqueous solutions. These
5 exchangers are copolymers having functional groups that are covalently linked and contain one or a number of donating atoms (Lewis base) that can form coordinate links with most polyvalent cations of heavy metals (Lewis acid). Usually, the functional groups in chelating resins contain atoms such as nitrogen, oxygen, phosphorus and sulfur. The examples of chelating functional groups in-
10 clude amidoxime, aminophosphonate, carbamates, polyamines, pyridines, iminodiacetate and picolilamine. Coulombic and hydrophobic interactions are present too; however, the contribution to the high selectivity of metallic ions is relatively small when compared to the Lewis acid-base interactions. These resins can normally be regenerated with acidic solutions (sulfuric or
15 hydrochloric acid), thus attaining high efficiency.

The ion exchange resin is deemed to be a technological option for the purification/recovery of metals in an aqueous medium. This technique is part of hydrometallurgical flowsheets of nickel laterite ores that necessarily require a leaching step, as a way to extract the metal from the ore. The resin
20 technology can be applied to the existing plants where countercurrent decantation processes (CCD) are employed, and it also can be directly applied to the effluent of the leaching when the project is being developed, for the purpose of reducing costs and impact on the environment.

The leaching can be carried out using acidic or basic leaching
25 agents either in heaps or tanks under atmospheric conditions, or in pressurized vessels. Once the metal is extracted from the ore and solubilized in an aqueous solution, the ion exchange technique using resins, preferential of the chelating type, can be applied to the effluent in the form of a pulp or solution, for the recovery of nickel and cobalt.

The application of the ion exchange technique using polymeric resins for the selective adsorption of nickel can take place in two ways, that is, either for the resin in a solution or for the resin in a pulp.

In the first type of operation, a solution having metals dissolved
5 therein is percolated, for instance, through a fixed bed of resin so that the adsorption can take place, whereas in as the second type of operation an ore pulp is directly contacted with the resin, through an agitation system, so that the adsorption of the metal can take place without the need of an expensive step for the solid-liquid separation of the pulp. After the contact, the separation between the
10 resin and the pulp is carried out through screening.

In nickel laterite ore processing flowsheets, any of the two options can be adopted. For the application of the resin in solution, a previous solid-liquid separation step is required. In this step, in addition to a significant operational and capital cost, it is observed the occupation of large areas and sig-
15 nificant amounts of water consumed, also there is a loss of nickel inherent to the inefficiency of the process, due to difficulty of washing the solids and recovering the dissolved species. For this reason, the application of the process using the resin in a pulp is in many cases suggested, since it is the recovery of the metal dissolved in the pulp itself after the leaching, using an ion exchanger and thus not
20 requiring the solid-liquid separation.

If the process using the resin in a pulp is used in the recovery of the nickel from the acidic leaching, the following benefits can be provided: 1) the use of conventional resins, that also are selective for the iron, requires a previous neutralization before the nickel is recovered. The ferric hydroxide
25 precipitates easily through the addition of lime or limestone and becomes part of the pulp. 2) The neutralization of the acidity of the pulp is conveniently carried out in the adsorption step itself during the contact. Reagents such as lime or limestone could be used and the slurry formed during the neutralization would become part of the pulp. 3) The acidic leaching, followed by a neutralization, can

produce either a pulp that is difficult to settle or solids that, when are separated, are difficult to wash. The process using the resin in a pulp can overcome such operational difficulties through the elimination of the solid-liquid separation step. 4) In this process, the sorption-leaching phenomenon takes place, since during the contact, a portion of the nickel precipitated in the neutralization is re-leached and, when it is sent back to the solution, it is immediately adsorbed by the resin. Thus, the application of resin in a pulp results in the minimization of such losses, recovering about 20% of the nickel that was initially co-precipitated.

10 The ion exchange is a technology that has been improved with several approaches and quite promising results. The use of the ion exchange technique using polymeric resins, while providing a new industrial application in nickel ore flowsheets, offers a number of advantages, such as the absence of reagents losses as is common in extraction processes using solvents, the efficient recovery and removal of small concentrations of some metallic ions relative to an excess of other metals, high selectivity for metals of interest, higher capacity of separation, flexible regimes of processes, simple configuration of process, product with high purity - high concentration of the metal of interest relative to the other impurities, and high level of automation. Such characteristics result in a lower operational and capital cost and, in addition to a lower impact on the environment, since there is a lower consumption of water and it is possible to recycle the water.

25 Despite all the advantages disclosed herein-above, the application of conventional resins that are commercially available for the selective nickel recovery in laterite processing is a new industrial technology that still exhibits a number of restrictions and operational difficulties.

One of the shortcomings that can be mentioned herein is that as a function of the high selectivity to hydrogen ions, the pH of the solution should be increased to values higher than pH = 3.0. Only in this way the conventional

resins can be selective to nickel and exhibit a high performance of adsorption for this metal. Otherwise, in the presence of an excess of hydrogen ions (low pH), they preferably will be adsorbed, thus hampering the nickel adsorption process.

Another notable shortcoming is that the whole solution
5 resulting from the acid leaching of nickel ore has many metals dissolved therein, in addition to nickel and cobalt, that are referred to as impurities. Since most of the resins that are selective for nickel, also are selective for iron, copper and aluminum, a previous step to treat the solution in order to eliminate such impurities is then required.

10 At present, there are techniques that have been implemented in an effort to solve such problems, such as the addition of a neutralization step, right after the leaching, with the addition of lime, limestone, soda or ammonia, for precipitating the impurities and increasing the pH simultaneously.

Although it is very efficient for correcting the technical
15 limitations, such as the excess of acidity of the solution and the presence of impurities in solution, the neutralization presents the inconvenience of a significant loss of nickel that is co-precipitated with the impurities.

Another inconvenience observed in this neutralization process
is the need of an expensive solid-liquid separation step, in case of the resin in
20 solution application has been selected.

In both cases, the resin in solution or the resin in pulp, a previous step to neutralize the acidity is needed in fact, for increasing the pH and eliminating the impurities through precipitation, as shown in the flowsheet of the process in figure 1. This neutralization step is necessary in the process, however
25 it exhibits the great disadvantages already cited, such as losses of the nickel co-precipitated together with impurities and also the need of a solid-liquid separation step, in the event it is chosen the use of resin in solution.

It is essential to mention that the application of the resin in pulp, though exhibits all the advantages already mentioned, still has some

limitations and technical risks, such as the lack of a resin that exhibits high mechanical and abrasive resistance in the market to be contacted to a pulp. For this reason, many times the application of the resin in solution is deemed to be the best option, and thus it can be seen that the ore should be subjected to a pre-treatment with the disadvantages of a loss of nickel in the precipitate, followed by the expensive solid-liquid separation step.

This problem is significantly aggravated when the leaching is carried out in heaps. The effluent of this operation, in the form of a solution, is already ready to be fed into the step of resin in solution. It is a solid free effluent, in the form of a clarified solution and, therefore, suitable to be fed into a fixed resin bed, for example, in a column. The need of a previous pre-treatment step generates a number of complications, such as the formation of a pulp, with losses of the nickel contained in the precipitate, that should then be subjected to the solid-liquid separation, and then the clarified solution is fed into the ion exchange column.

An object of the present invention is, therefore, to provide a hybrid process using an ion exchange resin that eliminate the neutralization step (pre-treatment) of the solution.

Another object of the present invention is to provide a hybrid process using ion exchange resins that make it possible to purify the effluents of the leaching in a cost-efficient way.

Another object of the present invention is to provide a hybrid process using an ion exchange resin that prevents the losses of nickel in the precipitate through co-precipitation.

Another object of the present invention is to provide a hybrid process using an ion exchange resin that prevents the solid-liquid separation of the pulp generated therein.

These and other objects and advantages of the present invention are attained through a hybrid process that uses an ion exchange resin

that comprises the inclusion of a first cationic resin circuit, whose mobile ions are preferably alkali metals, in order to provide a simultaneous increase in the pH solution besides impurities adsorption. The hybrid ion exchange process is comprised of a first ion exchange step using resins under specific conditions of selectivity for the removal of iron, aluminum and copper and increase of the pH, and a second ion exchange step, preferably with resins of the iminodiacetic group that makes it possible to remove nickel and cobalt.

The present invention will be described below with reference to the accompanying drawings, wherein:

Figure 1 represents a flowsheet of the conventional process for the extraction of nickel in laterites ores; and

Figure 2 represents a flowsheet of the hybrid process that applies two circuits of ion exchange resins for the selective recovery of impurities in a first stage and selective recovery of nickel and cobalt from the effluents of leaching in a second stage.

It should be pointed out that a resin (picolilamine group) which is capable of adsorbing nickel under extremely acidic conditions and in the presence of high concentrations of impurities can be found in the market, however its cost is extremely high for most of the nickel projects. For said resin, all the procedure that is proposed and suggested in this text does not apply, since a pre-treatment is not required, nor even the elimination of impurities, nor even the increase in the pH, and therefore there are no inconveniences resulting from said step.

In accordance with these figures, the solution that has been proposed is the elimination of the step of pre-treatment (neutralization) of the pulp for the purpose of increasing the pH and precipitating the impurities such as iron, aluminum and copper, thus preventing the losses of nickel in the precipitate through co-precipitation and the need of solid-liquid separation of the pulp generated therein.

The proposal comprises the operation of a two-step hybrid circuit using ion exchange resins that can include the same resin or different resins, that can be of different types, different functional groups and different manufacturers. The two steps using ion exchange resins would be applied to the
5 solution coming from the solid-liquid separation step of existing plants or to the effluent from the leaching step of projects that have been developed, that contains dissolved metals, including high concentrations of iron, aluminum, manganese and magnesium, in addition to nickel, cobalt and copper.

As can be seen in the flowsheet shown in figure 2, the start of
10 the hybrid process that uses ion exchange resins is similar to the conventional ones, that is, the laterite ore (M) is processed (1). After being processed (1), the ore (M) will be treated through leaching (2) (atmospheric or under pressure or combination of both) or also a solution coming from the solid-liquid separation step of existing plants already in operation (2) can be considered.

15 The effluent (E1) from such a treatment is expected to be acidic ($\text{pH} < 2$) and should not be submitted to the pre-treatment step (i) as it occurs in the conventional procedures. The first step (3) of the cationic ion exchange hybrid circuit, whose mobile ions are necessarily alkali metals in a disodium form conditioning, should provide an increase of pH. The object in this step
20 is to eliminate the impurities, such as iron, copper and aluminum, then the resins (Re) should exhibit a preferential adsorption for iron, copper and aluminum under high acidity conditions, such as those attained in the effluents of the leaching (2) of nickel ores (M).

The object of the first ion exchange step (3) is to recover iron,
25 copper and aluminum, and reject nickel and cobalt. In order that it can effectively take place, the pH of the solution/pulp that feeds this step should be low (lower than $\text{pH} = 2.5$), similar to the acidic conditions of the effluent (E1) of the leachings (2) of laterite ores (M). Under such conditions and through the use of a suitable cationic or chelating resin, the impurities (iron, copper and aluminum) should be

adsorbed in the resin (Re) and thus recovered, at the same time the nickel and cobalt are rejected, and will remain in the solution. The use of a resin (Re) regenerated with alkali metal ions in a disodium form for example, is basically important, since these mobile ions will be changed by Fe^{3+} , Al^{3+} and Cu^{2+} ions, and then the alkali metal ions, consequently going back to the solution and increasing the pH. The role of the basic nature of the alkali metals ions present in the solution is to increase the pH of the solution, so that the solution can be fed into the second step of ion exchange resins with a higher pH.

The second step (4) of resins, in series with the first step, and that will be fed with the effluent (E2) from the first step (3), is used in order to recover nickel and cobalt from the solution, under milder acidic conditions and without the interference of impurities. So that this can effectively take place, the pH of the solution should be higher than 1, preferable as close to 4.0 as possible, that will be attained by the alkali metal ions displaced to the solution during the exchange recovery of the first step. If required, a reagent of a basic nature for increasing the pH can be used, in an intermediate step between steps 1 and 2. Under such conditions of the second step, the chelating resin (Re), preferably with an iminodiacetic acid functional group, that is deemed to be an attractive resin in terms of costs, still exhibits a high selectivity for iron, aluminum and copper. Since such impurities have already been eliminated from the solution in the previous step, the resin (Re) of the second step (4) is then under better conditions for the efficient and selective recovery of nickel and cobalt.

The operational conditions of the two steps should be different, such as, for example, the conditions of the pH of the medium, the size of the equipment, the residence time and the operational capability. The steps may exhibit the same resin (Re) common to both, or also the option of applying two distinct resins (Re) according to the needs of the effluent to be treated. If it is chosen to use of the same resin (Re), this will be a perfectly viable alternative and there-

fore the most recommended one.

After the second step (4), the process follows the same steps of a conventional process, thus, the resin (Re), that is charged with cobalt and nickel ions, will be subjected to an elution process (5), that is, the resin (Re) will
5 be contacted with eluents, such as hydrochloric or sulfuric acid or any ammonium salt, thus separating the metals from the resin (Re) that will be regenerated and sent back to the circuit in the second step (4). After the elution (5), if required, the nickel and cobalt separation is carried out through the solvent extraction (6) and the recovered metals could be in the metallic form or any other mixed form.

10 Thus, the hybrid process using ion exchange resins makes it possible to purify the effluent, in the form of a pulp or solution, generated in the several forms of leaching of nickel ores (M) in general.

Although a preferred concept of this solution has been described and illustrated, it should be pointed out that other solutions can be
15 attained without departing from the scope of the present invention.

Claims

1. "HYBRID PROCESS USING ION EXCHANGE RESINS IN THE SELECTIVE RECOVERY OF NICKEL AND COBALT FROM LEACHING EFFLUENTS", comprised of the steps of processing (1) laterite ore (M), being
5 later treated for leaching (2) (atmospheric or pressurized) and including the option of treating the solution from the solid-liquid separation in existing plants (2), said process being **characterized** by including a cationic or chelating resin hybrid circuit, the first step (3) of ion exchange with resins (Re) exhibiting specific selectivity conditions for the removal of iron, aluminum and
10 copper and the increase of the pH, and the second step (4) of ion exchange with resins (Re) making it possible to remove nickel and cobalt.

2. "HYBRID PROCESS USING ION EXCHANGE RESINS IN THE SELECTIVE RECOVERY OF NICKEL AND COBALT FROM LEACHING EFFLUENTS" according to claim 1, **characterized** in that the
15 neutralization step (pre-treatment) of the solution can be eliminated, preventing the losses of nickel in the precipitate through the co-precipitation and the need of the solid-liquid separation of the pulp generated therein.

3. "HYBRID PROCESS USING ION EXCHANGE RESINS IN THE SELECTIVE RECOVERY OF NICKEL AND COBALT FROM LEACHING
20 EFFLUENTS" according to claim 1 or 2, **characterized** in that the effluent (E1), resulting from the treatment that feeds the first step (3) is acidic (pH < 2) and under such conditions, through the use of a suitable cationic or chelating resin, the impurities (iron, copper and aluminum) are adsorbed in the resin (Re), while the nickel and cobalt remain in the solution of the first step (3).

25 4. "HYBRID PROCESS USING ION EXCHANGE RESINS IN THE SELECTIVE RECOVERY OF NICKEL AND COBALT FROM LEACHING EFFLUENTS" according to claim 1 or 2 or 3, **characterized** in that the resin (Re), under the conditions used in the first step (3), preferably adsorbs iron, copper and aluminum under highly acidic conditions, besides containing

preferably mobile alkali metal ions, got in a disodium form conditioning for example, that are exchanged by Fe^{3+} , Al^{3+} and Cu^{2+} ions, thus increasing the pH.

5. "HYBRID PROCESS USING ION EXCHANGE RESINS IN THE SELECTIVE RECOVERY OF NICKEL AND COBALT FROM LEACHING EFFLUENTS" according to claim 1 or 2 or 3 or 4, **characterized** in that, if necessary, an intermediate neutralization step with a strong basic reagent takes place between the first and second ion exchange steps, for the purpose of increasing the pH and provide better conditions and therefore, milder acidity conditions, to the solution (E2) that feeds the second step responsible for the adsorption of nickel and cobalt.

6. "HYBRID PROCESS USING ION EXCHANGE RESINS IN THE SELECTIVE RECOVERY OF NICKEL AND COBALT FROM LEACHING EFFLUENTS" according to claim 1 or 2, **characterized** in that, in the second step (4) that is in series with the first step (3) and is fed with the effluent (E2) of the first step (3), the cationic or chelating resin (Re), preferably with a functional group of the iminodiacetic group, under milder acidity conditions and without the interference of impurities (iron, aluminum and copper), efficiently and selectively recovers nickel and cobalt from the solution.

7. "HYBRID PROCESS USING ION EXCHANGE RESINS IN THE SELECTIVE RECOVERY OF NICKEL AND COBALT FROM LEACHING EFFLUENTS" according to claim 1, **characterized** in that, after the second step (4), the process follows the same stages than those of a conventional process, thus, the resin (Re) that is load with cobalt and nickel ions, is subjected to an elution process (5), being regenerated with inorganic solutions and returning to the second step (4); after the elution (5), if required, the nickel and cobalt separation is carried out through the solvents extraction (6) and the metals in solution are recovered either in the metallic form or any other form.

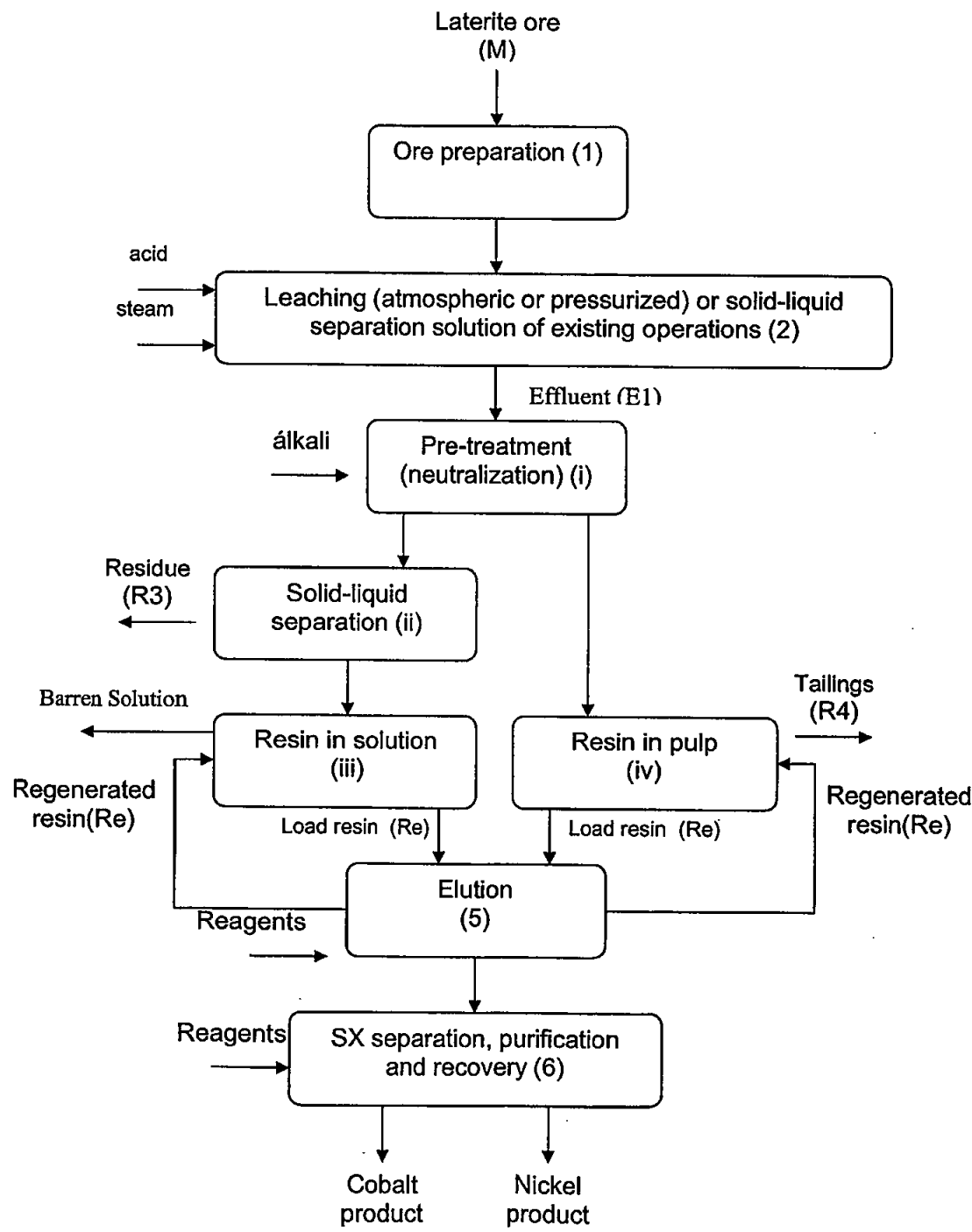


FIGURA 1

40.

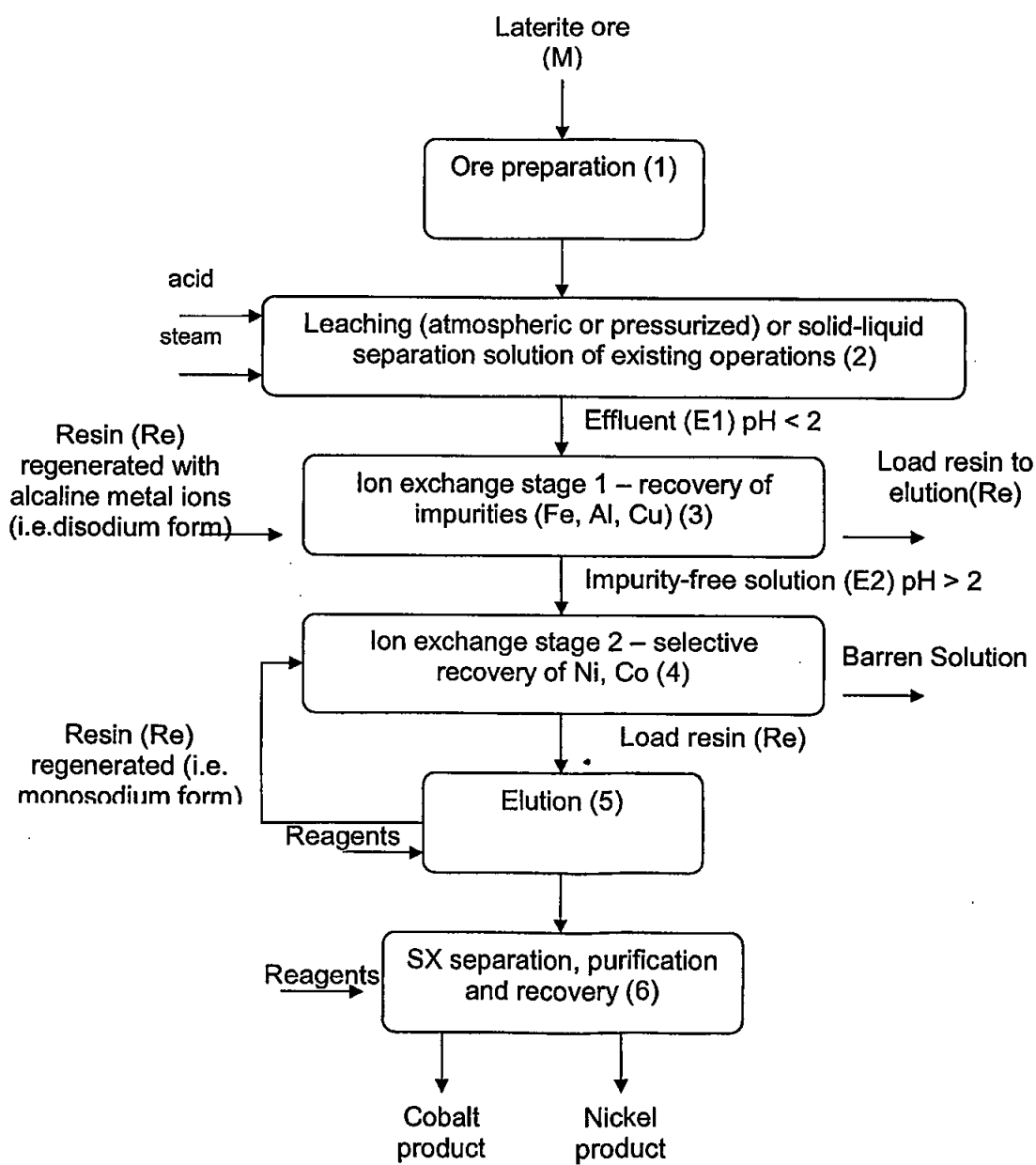


FIGURA 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/BR 2007/000022

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC ⁸ : C22B 3/24 (2006.01); C22B 3/42 (2006.01); C22B 23/00 (2006.01); B01D 15/00 (2006.01); B01J 39/00 (2006.01); B01J 45/00 (2006.01) According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC ⁸ : C22B, B01D, B01J Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) WPI, EPODOC, X-FULL, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 3839168 A1 (GANDON Louis et al.) 1 October 1974 (01.10.1974) <i>Abstract; Description, column 1, lines 49 - 68, column 2, lines 1 - 5, lines 56 - 68, column 3, lines 30 - 38, column 4, lines 1 - 18; Fig. 1; Claims 1, 6 - 8</i>	1-4
A	US 4250031 A1 (UEJIMA Hiroyuki et al.) 10 February 1981 (10.02.1981) <i>Abstract; Summary, column 2, lines 12 - 41; Detailed description column 3, lines 19 - 25, column 6, lines 20 - 28, lines 38 - 54, column 7, lines 65 - 68, column 8, lines 1, 2; Example 8, column 10, lines 42 - 52; Claims 1 - 4</i>	1-4,6
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.		
☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 3 April 2007 (03.04.2007)		Date of mailing of the international search report 21 May 2007 (21.05.2007)
Name and mailing address of the ISA/ AT Austrian Patent Office Dresdner Straße 87, A-1200 Vienna Facsimile No. +43 / 1 / 534 24 / 535		Authorized officer AIGNER M. Telephone No. +43 / 1 / 534 24 / 458

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/BR 2007/000022

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 57-019344 (UNITIKA LTD., NIPPON MINING CO LTD.) 1 February 1982 (01.02.1982) (Computer-supported translation [online] [Downloaded on 30.03.2007] Downloaded from http://www19.ipdl.ncipi.go.jp/ <i>Abstract</i>	6
A	WO 2005/045078 A1 (OUTOKUMPI OYJ) 19 May 2005 (19.05.2005) <i>Summary, page 5, passages 2, 3, page 6, page 7, passages 1, 2, page 14, passage 3; Fig. 1, 2; Claims 1 - 3, 7, 8, 10</i>	1-4
A	US 3661564 A1 (GANDON Louis et al.) 9 May 1972 (09.05.1972) <i>Abstract; Description, column 1, lines 46 - 63, lines 72 - 75, column 2, lines 1 - 123, lines 26 - 75, column 3, lines 1 - 15, lines 33 - 75, column 4, lines 1 - 10; Fig. 1; Claims 1, 5 - 8</i>	1-4,7
A	WO 2002/008477 A1 (NICHROMET EXTRACTION INC.) 31 January 2002 (31.01.2002) <i>Abstract; Description, page 6, page 7, lines 1 - 7, page 8, lines 21 - 31, page 9, lines 1 - 4, page 10, lines 23 - 31, page 13, lines 13 - 31, page 14, page 15, lines 1 - 5; Fig. 2; Claims 1 - 3</i>	1
A	WO 2001/029276 A1 (BHP MINERALS INTERNATIONAL INC.) 26 April 2001 (26.04.2001) <i>Abstract; Summary, page 4, passages 3, 4, page 5, passages 1, 5, 6, page 6, passage 3, page 7, passages 1, 3 - 5; Example 4, page 9, 10; Claims 1 - 6, 8 - 13, 15</i>	1,5,6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/BR 2007/000022

Patent document cited in search report			Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP	A	57019344A2		none	
US	A	3661564		CU A2 33497	1981-12-04
				SU A3 373955	1973-03-12
				JP B 49012813B	1974-03-27
				CS B2 193009	1979-09-17
				ZM A1 13070	1971-07-22
				ZA A 7007781	1971-09-29
US	A	3839168	1974-10-01	NL A 7206994	1972-11-28
				ZM A1 8672	1973-01-22
				SE B 396771	1977-10-03
				NO B 130436B	1974-09-02
				LU A1 65407	1972-08-23
US	A	4250031	1981-02-10	US A 4197391	1980-04-08
				FR A1 2382467	1978-09-29
				DE A1 2808776	1978-09-07
				NL A 7802186	1978-09-05
				IT B 1102397	1985-10-07
WO	A	2001029276		none	
WO	A	2002008477		none	
WO	A1	2005045078	2005-05-19	US A1 2007048203	2007-03-01
				FI A 20031615	2005-05-08

CORRECTED VERSION

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
9 August 2007 (09.08.2007)

PCT

(10) International Publication Number
WO 2007/087698 A1

(51) International Patent Classification:

C22B 3/24 (2006.01) B01D 15/00 (2006.01)
C22B 3/42 (2006.01) B01J 39/00 (2006.01)
C22B 23/00 (2006.01) B01J 45/00 (2006.01)

(21) International Application Number:

PCT/BR2007/000022

(22) International Filing Date: 2 February 2007 (02.02.2007)

(25) Filing Language:

English

(26) Publication Language:

English

(30) Priority Data:

PT 0600901-8 2 February 2006 (02.02.2006) BR

(71) Applicant (for all designated States except US): COM-
PANHIA VALE DO RIO DOCE [BR/BR]; BR 262 - KM

296, Distrito de Santa Luzia - Minas Gerais, 33030-970
Brazil (BR).

(72) Inventors; and

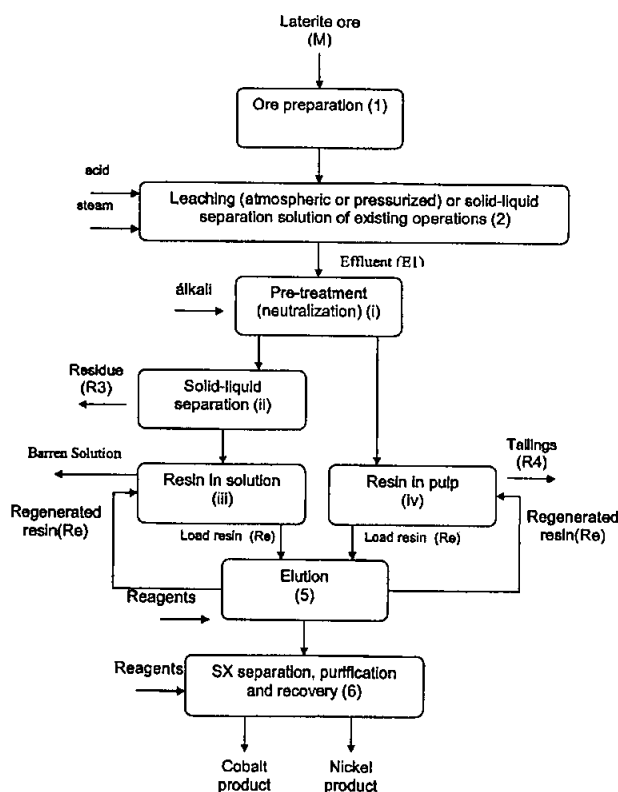
(75) Inventors/Applicants (for US only): COSTA, Renato de
Souza [BR/BR]; Rua Cardeal Stepinac, 130/101, Belo Hor-
izonte, 31170-220 - Minas Gerais (BR). MENDES, Flávia
Dutra [BR/BR]; Rua Cardeal Stepinac, 130/101, Belo Hor-
izonte - MG, 31170-220 - Brazil (BR).

(74) Agent: VEIRANO ADVOGADOS; Av. das Nações
Unidas, 12.995-18° andar, 04578-000 São Paulo - SP
(BR).

(81) Designated States (unless otherwise indicated, for every
kind of national protection available): AE, AG, AL, AM,
AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN,
CQ, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS,
JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY,

[Continued on next page]

(54) Title: HYBRID PROCESS USING ION EXCHANGE RESINS IN THE SELECTIVE RECOVERY OF NICKEL AND
COBALT FROM LEACHING EFFLUENTS



(57) Abstract: The present invention is directed to a hybrid process using ion ex- change resins in the selec- tive recovery of nickel and cobalt of leaching effluents that is comprised of the steps of processing (1) the la- terite ore (M), which is then treated through leaching (2) (either atmospheric or under pressure), considering solutions from the solid-liquid separation step of exist- ing plants already in operation (2) as well, in a way that the downstream process comprises an ion exchange hy- brid circuit, wherein the first ion exchange step (3) with resins (Re) exhibits specific selectivity conditions for the removal of iron, aluminum and copper and an in- creased pH, and the second ion exchange step (4) al- lows the removal of nickel and cobalt.

WO 2007/087698 A1



MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- as to the applicant's entitlement to claim the priority of the earlier application (Rule 4.17(iii))
- of inventorship (Rule 4.17(iv))

(84) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of regional protection available): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:

- with international search report

(48) Date of publication of this corrected version:

14 August 2008

Declarations under Rule 4.17:

- as to applicant's entitlement to apply for and be granted a patent (Rule 4.17(ii))

(15) Information about Correction:

see Notice of 14 August 2008

(21) N° de solicitud:		(51) Int Cl:	
22) Fecha de solicitud:		(71) Solicitante(s) COMPANHIA VALE DO RIO DOCE	
(30) Prioridad Si	(31) No. Prioridad PI 0600901-8	32) Fecha 02/02/2006	(33) País BR
		(72) Inventor(es) Renato de Souza Costa Flávia Dutra Mendes	
		(74) Apoderado: MONICA WOLF WASSERMAN	
(85) Fecha limite inicio fase nacional: 02/09/2008		(87) Publicación internacional:	
(86) Datos relativos a la presentación de la solicitud PCT		Fecha: 09/08/2007	
Fecha de presentación de la solicitud: 02/02/2007		N° publicación: WO/2007/087698	
No. de solicitud PCT/BR2007/000022			
(54) Título: PROCESO HÍBRIDO USANDO RESINAS DE INTERCAMBIO IÓNICO EN LA RECUPERACIÓN SELECTIVA DE NIQUEL Y COBALTO A PARTIR DE EFLUENTES DE LIXIVIACIÓN.			

Reivindicación(es):

1. Un proceso híbrido que usa resinas de intercambio de iones en la recuperación selectiva de níquel y cobalto a partir de efluentes de lixiviación, comprende las etapas de procesar (1) mineral de laterita (M), tratarlo posteriormente para la lixiviación (2) (atmosférica o presurizada) e incluir la opción de tratar la solución a partir de la etapa de separación de sólidos y líquidos en plantas existentes (2), dicho proceso está caracterizado por incluir un circuito híbrido de resina quelante o catiónica, la primera etapa (3) de intercambio iónico con resinas (Re) exhibe condiciones de selectividad específica para la remoción de hierro, aluminio y cobre e incrementa el pH, y la segunda etapa (4) de intercambio iónico con resinas (Re) hace posible remover el níquel y el cobalto.
2. El proceso híbrido que usa resinas de intercambio de iones en la recuperación selectiva de níquel y cobalto a partir de efluentes de lixiviación de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado en que la etapa de neutralización (pretratamiento) de la solución puede ser eliminada, impidiendo pérdidas de níquel en el precipitado por la co-precipitación y la necesidad de la etapa de separación de sólidos y líquidos de la pulpa generada allí.
3. El proceso híbrido que usa resinas de intercambio de iones en la recuperación selectiva de níquel y cobalto a partir de efluentes de lixiviación de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, caracterizado en que el efluente (E1), que resulta del tratamiento que alimenta la primera etapa (3) es ácido ($\text{pH} < 2$) y bajo tales condiciones, mediante el uso de una resina quelante o catiónica, las impurezas (hierro, cobre y aluminio) son adsorbidas en la resina (Re), mientras que el níquel y el cobalto permanecen en la solución de la primera etapa (3).
4. El proceso híbrido que usa resinas de intercambio de iones en la recuperación selectiva de níquel y cobalto a partir de efluentes de lixiviación de acuerdo con la reivindicación 1 o 2 o 3, caracterizado en que la resina (Re), bajo las condiciones usadas en la primera etapa (3), adsorbe preferiblemente hierro, cobre y aluminio bajo condiciones altamente ácidas, y además contiene preferiblemente iones de metal alcalino móviles, obtenidos en un acondicionamiento en forma de disodio por ejemplo, que son cambiados por Fe^{3+} , Al^{3+} y Cu^{2+} , incrementando así el pH.
5. El proceso híbrido que usa resinas de intercambio de iones en la recuperación selectiva de níquel y cobalto a partir de efluentes de lixiviación de acuerdo con la reivindicación 1 o 2 o 3 o 4, caracterizado en que, si es necesario, una etapa de neutralización intermedia con reactivos básicos fuertes tiene lugar entre la primera y la segunda etapas de intercambio iónico, con el propósito de incrementar el pH y suministrar mejores condiciones y por lo tanto, condiciones de acidez más suaves, para la solución (E2) que alimenta la segunda etapa responsable de la adsorción del níquel y del cobalto.
6. El proceso híbrido que usa resinas de intercambio de iones en la recuperación selectiva de níquel y cobalto a partir de efluentes de lixiviación de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, caracterizado en que, en la segunda etapa (4) que está en serie con la primera etapa (3) y es alimentada con el afluente (E2) de la primera etapa (3), la resina quelante o catiónica (Re), preferiblemente con un grupo funcional del grupo iminodiacético, bajo condiciones de acidez suaves y sin la interferencia de la impurezas (hierro, aluminio y cobre), recupera eficientemente y selectivamente el níquel y el cobalto de la solución.
7. El proceso híbrido que usa resinas de intercambio de iones en la recuperación selectiva de níquel y cobalto a partir de efluentes de lixiviación de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado en que, después de la segunda etapa (4), el proceso sigue con las mismas etapas de un proceso convencional, así, la resina (Re) que está cargada con iones de cobalto y níquel, es sometida a un proceso de elusión (5), regenerada con soluciones inorgánicas y regresada de nuevo a la segunda etapa (4); después de la elusión (5), si se requiere, la separación de níquel y cobalto se lleva a cabo mediante extracción por solventes (6) y los metales en solución son recuperados en la forma metálica o en cualquier otra forma.

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 08-091982- -00000-0000

Fecha: 2008-09-02 15:54:44 Dep. 2020 NUECREACIONE
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 50

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 900176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 08 - 68,408
FECHA : AGOSTO 27 DE 2008

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
ABOGADOS ASOCIADOS	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	81189054	27/08/2008	5,949,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-01	SOLICITUDES	
1		GRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	501,000.00
		TOTAL :	\$ 501,000.00

SON: QUINIENTOS UN MIL PESOS

RESPONSABLE : _____

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

50



No. 08-091982- -00000-0000

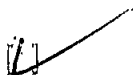
Fecha: 2008-09-02 15:54:44 Dep. 2020 NUECREACION
Tra. 11 PATENTEIYI Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 50



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

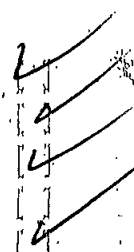
REQUISITOS MINIMOS PARA ADMISION A TRAMITE PCT

PATENTE DE INVENCION



MODELO DE UTILIDAD []

- ◆ Indicación de que se solicita la concesión de una patente
- ◆ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
- ◆ Descripción de la invención
- ◆ Dibujos de ser estos pertinentes
- ◆ Comprobante de pago de las tasas establecidas

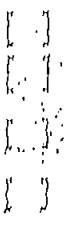


COMPLETA []

INCOMPLETA []

DISEÑO INDUSTRIAL []

- ◆ Indicación de que se solicita el registro de Diseño Industrial
- ◆ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
- ◆ Representación gráfica y fotográfica del Diseño Industrial o muestra del material que incorpora el diseño
- ◆ Comprobante de pago de las tasas establecidas

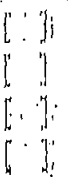


COMPLETA []

INCOMPLETA []

ESQUEMA DE TRAZADO []

- ◆ Indicación de que se solicita el registro de un Esquema de Trazado
- ◆ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
- ◆ Representación gráfica del esquema trazado
- ◆ Comprobante de pago de las tasas establecidas



COMPLETA []

INCOMPLETA []

Manuel Rojas
Firma Responsable

Fecha *02 de Septiembre de 2008*

Carrera 13 No. 27-00 Piso 6, 7 y 10
Corredor: 3 82 08 40
Fax: 350 52 20
E-mail: info@sic.gov.co
www.sic.gov.co
Bogotá, D.C., Colombia

REPUBLICA DE COLOMBIA
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

Folio 52

2020
Bogotá D.C.,

Doctor(a)
WOLF WASSERMAN MONICA
Apoderado(a) y/o Representante de
COMPANHIA VALE DO RIO DOCE

REFERENCIA	Radicación No.	8 91982
	Solicitud internacional	PCT/BR2007/000022
	Fecha inicio fase nacional	02/09/2008
	Trámite	11
	Evento	378
	Actuación	416
	Oficio No.	6793
	Folios	1

Teniendo en cuenta que la solicitud de privilegio de patente que se tramita bajo el expediente indicado en la referencia, reúne los requisitos de forma establecidos en la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, el Tratado de Cooperación en Materia de Patentes (PCT), el Reglamento y la Circular Única de la Superintendencia de Industria y Comercio, se envía el extracto de la solicitud a la Oficina de Comunicaciones para efecto de su publicación en la Gaceta de Propiedad Industrial.

Cúmplase

Dado en Bogotá DC,

23 SET. 2008

ALIX CARMENZA CESPEDES DE VERGEL
Jefe de la división de Nuevas Creaciones

jfernand