

PURIFICAÇÃO DE SOLUÇÕES AQUOSAS CONTENDO NÍQUEL VIA EXTRAÇÃO POR SOLVENTES COM CYANEX 272

GUIMARAES, A.S.¹, PAGIN, G.F.², MANSUR, M.B.³

¹Universidade Federal de Minas Gerais. alexandre.guimaraes6@gmail.com

²Universidade Federal de Minas Gerais. gfpagin@hotmail.com

³Universidade Federal de Minas Gerais. marcelo.mansur@demet.ufmg.br

RESUMO

A purificação de soluções aquosas sulfúricas contendo níquel pela técnica de extração por solventes utilizando-se o extratante comercial Cyanex 272 foi investigada no presente estudo. Os ensaios foram realizados empregando-se uma solução sintética reproduzindo as condições típicas verificadas no processo industrial de lixiviação sobre pressão. Observou-se que cobalto, cobre, manganês e zinco são facilmente extraídos do licor, sendo a extração favorecida pelo aumento no pH da fase aquosa e pelo aumento na concentração de extratante, comportamento este típico de sistemas catiônicos de extração. A condição ótima de extração se deu com 0,64 mol/L de Cyanex 272 e pH = 4,0. Metais alcalino-terrosos como cálcio e magnésio, ao contrário, apresentaram baixa seletividade (magnésio é extraído somente em elevadas concentrações de extratante) ou nenhuma extração significativa (como observado para o cálcio), logo estas espécies constituem os principais contaminantes na etapa de purificação dos licores de níquel por extração por solventes com Cyanex 272.

PALAVRAS-CHAVE: extração por solventes; níquel; Cyanex 272.

ABSTRACT

The purification of sulfuric aqueous solutions containing nickel by solvent extraction using Cyanex 272 as extractant was investigated in the present study. Experiments were carried out using a laboratory solution in order to reproduce typical nickel liquors obtained by industrial pressured leaching processes. It has been verified that metals cobalt, copper, manganese and zinc are easily extracted from the liquor. The extraction of such metals was favored by the increase on the pH of the aqueous phase and the increase on the concentration of extractant in the organic phase, as typically observed in cationic solvent extraction systems. The best operating condition to extract them was 0.64 mol/L of Cyanex 272 and pH = 4.0. On the contrary, alkaline-earth metals like calcium and magnesium presented low selectivity over nickel (magnesium is extracted solely at concentrated organic phases) or insignificant extraction (as verified to calcium). Therefore, calcium and magnesium constitute the main contaminant species in the purification step of nickel sulfuric liquors by solvent extraction with Cyanex 272.

KEYWORDS: solvent extraction; nickel; Cyanex 272.

1. INTRODUÇÃO

O níquel é utilizado comercialmente como elemento de liga na produção de aços inoxidáveis, em ligas ferrosas e não-ferrosas, em operações de niquelagem, em baterias recarregáveis, cunhagens de moedas, processos de galvanização, fundição, dentre muitas outras aplicações.

O metal é encontrado em depósitos sulfetados e/ou lateríticos em teores entre 1-3% em massa. Segundo OLIVEIRA (1990), 55% do níquel produzido no mundo provinham de depósitos sulfetados, porém como estes encontram-se cada vez mais escassos, o aproveitamento de minérios lateríticos, que apresentam composição mais complexa e teores variados de contaminantes em relação aos sulfetados, tem se tornado cada vez mais importante estrategicamente. As reservas brasileiras de minério de níquel estão distribuídas nos estados de Minas Gerais, Goiás, Pará, Bahia e São Paulo e são predominantemente formadas por minérios lateríticos, representando um total aproximado de 10 milhões de toneladas deste metal, conforme relatado no Instituto de Metais Não-Ferrosos - ICZ (2013).

A produção industrial de níquel metálico a partir de minérios lateríticos pode ser obtida por meio de rotas hidrometalúrgicas. Inicialmente o minério após beneficiamento é submetido a uma etapa de lixiviação sulfúrica conduzida a elevadas temperaturas e pressões, processo denominado HPAL – *High Pressure Acid Leaching*. Os licores de lixiviação então obtidos apresentam elevadas concentrações de níquel, aproximadamente 100 g/L, contendo também outros metais como ferro, cobre, magnésio, manganês, zinco, cálcio, e em especial cobalto, que apresenta elevado valor agregado. A purificação do licor é, portanto, fundamental para a economia do processo. Inicialmente procede-se a remoção de ferro, que pode ser precipitado na forma de jarosita ou hematita. O concentrado mineral ora obtido contendo cobalto/níquel e demais contaminantes pode ser comercializado sob uma das seguintes formas: precipitado de hidróxido misto (MHP), precipitado de sulfeto misto (MSP) ou precipitado de carbonato básico (BCP). Estes, porém, possuem baixo valor agregado em comparação aos metais cobalto e níquel puros. Assim, o licor isento de ferro pode ser submetido a uma etapa de separação cobalto/níquel que é realizada comercialmente utilizando-se a técnica de Extração por Solventes (SX). A técnica consegue produzir metais com elevada pureza, principalmente em sistemas de difícil separação como é o caso do níquel-cobalto, zinco-cádmio, terras raras, urânio, e outros (LO *et al.*, 1993).

A separação de metais por SX ocorre via contactação do licor de lixiviação (fase aquosa) com uma fase orgânica contendo um extratante específico solubilizado em um diluente adequado. Uma das principais vantagens da técnica é a possibilidade de executar separações altamente seletivas em amplas faixas de concentração e teores variados de metais, assim como em larga escala (RITCEY e ASHBROOK, 1984).

No caso específico da separação cobalto/níquel, esta era realizada há algumas décadas utilizando-se o extratante D2EHPA (ácido di-2-etilhexil fosfórico) e, posteriormente, o PC-88A (ácido 2-etilhexil fosfônico ester mono 2-etilhexil). Atualmente, o extratante Cyanex 272 (ácido 2,4,4-trimetil-pentil fosfínico) é utilizado industrialmente por apresentar maior seletividade ao cobalto em relação ao níquel em comparação ao D2EHPA e PC-88A, conforme demonstrado em estudos anteriores (DEVI *et al.*, 1998; FLETT, 2005). De fato, Cyanex 272 é utilizado nos principais processos hidrometalúrgicos de níquel, como é o caso de Bulong (Filipinas), Cawse (Austrália) e Murrin Murrin (Austrália). No Brasil, Cyanex 272 é usado no processo de produção de níquel da Votorantim, em São Paulo. O uso deste reagente permitiu que cobalto fosse extraído a partir de licores de níquel com relativa facilidade, com isso a separação do níquel frente a outros metais passou a constituir-se em novo desafio tecnológico. Diante deste contexto, o presente trabalho propõe analisar a extração dos diversos metais presentes em soluções semelhantes aos licores

sulfúricos industriais HPAL via SX utilizando-se Cyanex 272 como extratante, no sentido de identificar as espécies metálicas que dificultam a purificação de níquel.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Licor sintético sulfúrico

Um licor sintético sulfúrico cuja composição química é mostrada na Tabela I foi preparado visando reproduzir o licor HPAL em níveis de concentração similares ao licor industrial após a etapa de purificação de ferro, tendo como pH inicial valor aproximadamente igual a 2,0.

Tabela I. Composição química do licor sintético sulfúrico usado no presente estudo.

Espécie	Ni ²⁺	Co ²⁺	Mn ²⁺	Mg ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Ca ²⁺	SO ₄ ²⁻
Concentração (mol/L)	1,500	0,050	0,01	0,125	0,004	0,001	0,125	1,815

Os reagentes utilizados (NiSO₄.6H₂O, CoSO₄.7H₂O, MnSO₄.H₂O, MgSO₄.7H₂O, CuSO₄.5H₂O, ZnSO₄.7H₂O, CaSO₄.2H₂O, H₂SO₄) de grau analítico, marca Synth, foram dissolvidos em água destilada. O licor sintético sulfúrico foi filtrado para remoção de eventuais sólidos em suspensão.

2.2. Fase orgânica

O extratante Cyanex 272 é um composto orgânico derivado de ésteres ortofosfóricos, ácidos fosfóricos e ácidos fosfínicos (RITCEY e ASHBROOK, 1984). O Cyanex 272 foi fornecido pela Cytec, possui peso molecular 290 g/mol e densidade (na temperatura de 24°C) igual a 0,92 g/cm³. A estrutura molecular do Cyanex 272 pode ser vista na Figura 1.

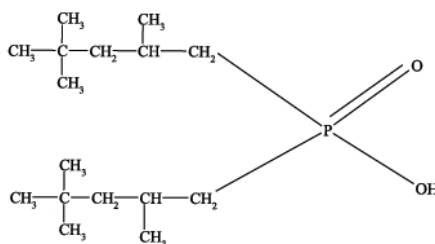


Figura 1. Representação da estrutura molecular do Cyanex 272.

O Cyanex 272 foi solubilizado em n-heptano (grau analítico, marca Synth) que foi utilizado como diluente. Nenhum modificador foi utilizado para a elaboração da fase orgânica, pois não houve verificação de formação de terceira fase nos ensaios realizados.

2.3. Ensaios de extração por solventes

Os ensaios foram conduzidos mediante a contactação de iguais volumes do licor sintético (fase aquosa, 300 mL) com a fase orgânica (mistura de n-heptano com Cyanex 272, 300 mL). Diferentes condições de acidez do licor (desde o pH inicial do licor \approx 2 até pH \approx 7, com incrementos de 1 em 1 até pH 4,0 e incrementos de 0,5 em 0,5 até pH 7,0) e diferentes concentrações de Cyanex 272 (0,16;

0,32; 0,48; 0,64 mol/L) foram avaliadas, mantendo-se constante a proporção dos volumes das fases aquosa e orgânica (razão A/O) no valor unitário.

A montagem experimental utilizada em todos os experimentos foi semelhante à empregada em trabalhos anteriores (MORAIS E MANSUR, 2004; MANSUR e DORELLA, 2007) e está mostrada esquematicamente na Figura 2.

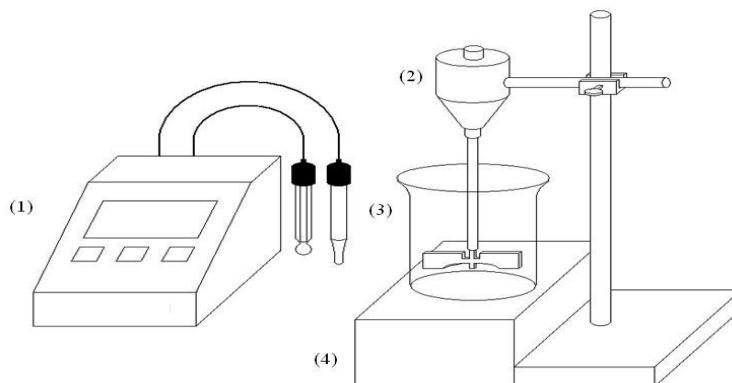


Figura 2. Representação esquemática da montagem experimental utilizada nos ensaios de extração por solventes: (1) pHmetro digital, (2) agitador mecânico, (3) reator de vidro e (4) banho maria.

Em cada ensaio, as fases aquosa e orgânica foram transferidas para um reator de 1 L, o qual foi posicionado em um banho maria (marca Kacil, modelo BM-02) com o intuito de se atingir uma temperatura igual a 50°C, similar à utilizada industrialmente. No momento em que as soluções atingiam a temperatura especificada, iniciou-se a agitação das fases com o auxílio de um agitador mecânico (velocidade de 400 rpm, marca Ika, modelo RW 20N) durante 5 minutos. Em seguida, as soluções foram deixadas em repouso por 3 minutos para se obter a separação das fases, sendo este tempo suficiente para alcançar o equilíbrio líquido-líquido, conforme constatado em estudos anteriores (MORAIS E MANSUR, 2004; MANSUR E DORELLA, 2007; MANTUANO *et al.*, 2008; MANSUR *et al.*, 2008).

O pH foi medido com um pHmetro (marca Quimis, modelo 0400AS) e alíquotas de 10 mL do licor sulfúrico foram recolhidas em cada valor de pH especificado. Durante a realização dos ensaios, observou-se pequena evaporação do n-heptano da fase orgânica, porém a razão A/O manteve-se inalterada em decorrência da coleta de amostras da fase aquosa. O aumento no pH do licor foi realizado adicionando-se gotas de solução de NaOH (10 mol/L) sob agitação das fases aquosa e orgânica, repetindo-se o mesmo procedimento no nível seguinte de pH.

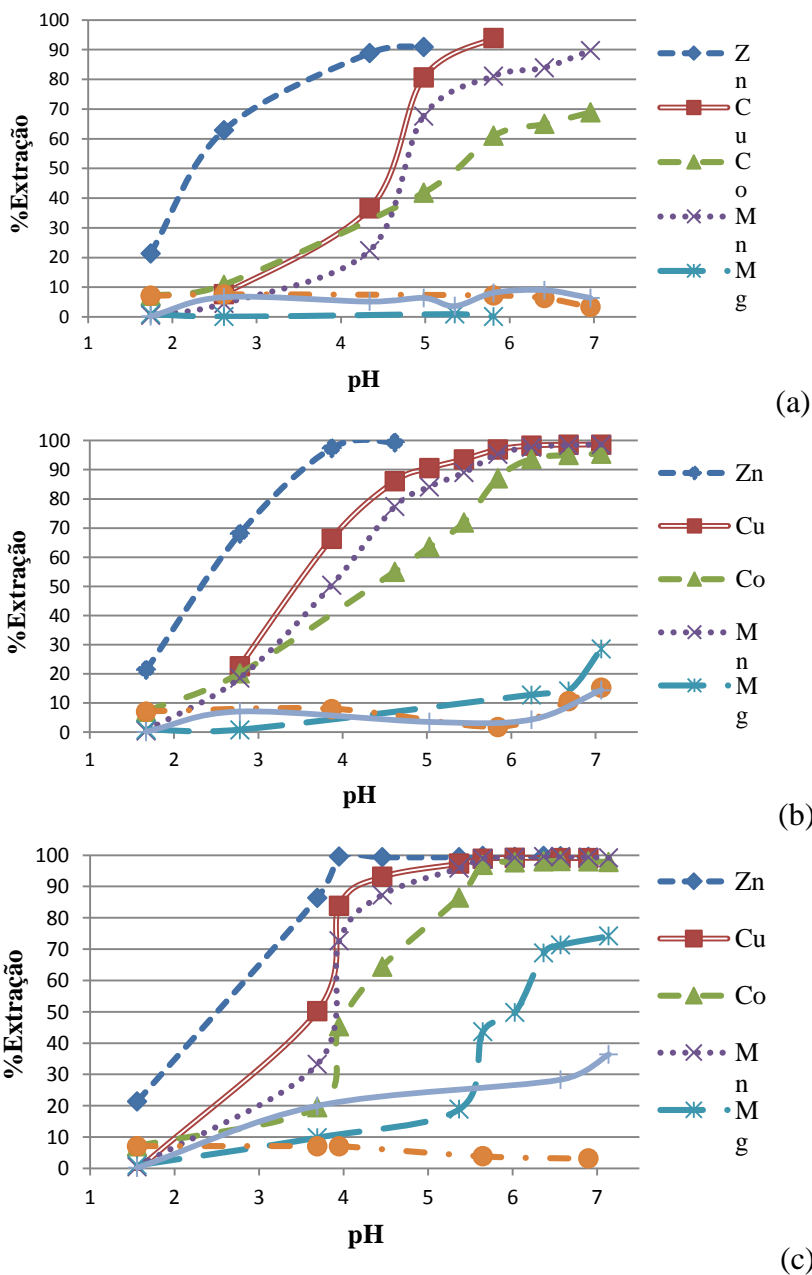
2.4. Procedimento analítico

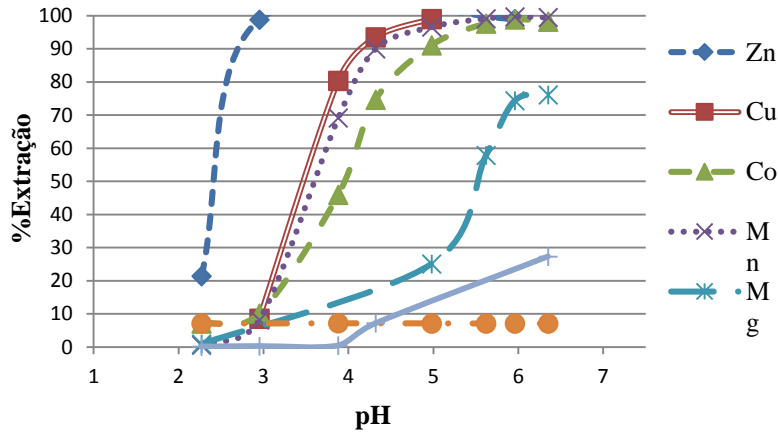
As alíquotas recolhidas do licor sintético sulfúrico foram analisadas por Espectrofotometria de Absorção Atômica no Laboratório de Análises Químicas do Departamento de Engenharia Metalúrgica, Materiais e Minas (DEMET/UFMG) utilizando-se um espectrofotômetro, marca GBC, modelo Avanta. A concentração dos metais na fase orgânica foi calculada por balanço de massa a partir dos valores determinados analiticamente na fase aquosa.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Efeito do pH e da concentração de Cyanex 272 na extração percentual dos metais

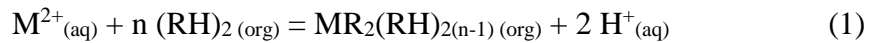
De uma maneira geral, observou-se um aumento na extração dos metais com a elevação do pH de equilíbrio do licor sintético sulfúrico e com o aumento da concentração de Cyanex 272, conforme mostrado na Figura 3. Este comportamento é típico da extração de cátions metálicos (M) com extratantes de natureza catiônica (RH), como é o caso do Cyanex 272, cuja extração pode ser representada pela reação estequiométrica mostrada na equação 1.





(d)

Figura 3. Extração de diversos metais contidos no licor sintético sulfúrico em função do pH em diferentes níveis de concentração de Cyanex 272: (a) 0,16 mol/L, (b) 0,32 mol/L, (c) 0,48 mol/L, e (d) 0,64 mol/L (T = 50°C; relação A/O = 1).



em que $(RH)_2$ denota a molécula dimérica do Cyanex 272 que, conforme KOLARIK (1982), predomina na presença de diluentes alifáticos. Em relação à extração dos metais visando à purificação do licor sintético sulfúrico de níquel, é possível verificar a ocorrência de quatro comportamentos distintos: (i) Zinco é o metal extraído em menores valores de pH de equilíbrio, podendo ser praticamente separado dos demais metais estudados em $pH = 3$; (ii) Os metais cobalto, cobre e manganês são extraídos conjuntamente, em valores de pH de equilíbrio intermediário (entre $pH 3-5$); (iii) Magnésio tende a ser extraído somente nas concentração de 0,48 e 0,64 mol/L de Cyanex 272, em pH de equilíbrio em torno de 5-6, porém a seletividade em relação ao níquel diminui significativamente nestas circunstâncias; (iv) Cálcio e níquel permanecem no licor em toda a faixa de pH estudada, independentemente da concentração de Cyanex 272 usada. Portanto, magnésio e cálcio representam impurezas potenciais à purificação dos licores sulfúricos de níquel utilizando-se Cyanex 272. A extração destes metais é proibitiva ao processo, pois resulta no endurecimento da fase orgânica, impedindo, assim, o seu encaminhamento para a etapa de reextração. O ideal seria extrair o níquel seletivamente ao cálcio e magnésio, o que pode ser obtido mediante o uso de outro extratante ou através de sistemas sinérgicos de extração.

3.2. Fator de separação

O fator de separação entre cada metal M^{2+} presente no licor e o níquel ($\beta_{M/Ni}$) foi calculado para cada condição experimental estudada, utilizando-se a equação 2:

$$\beta_{M/Ni} = \frac{D_M}{D_{Ni}} \quad (2)$$

em que D_M é o coeficiente de distribuição do metal M (concentração do metal na fase orgânica dividido pela concentração do metal na fase aquosa em equilíbrio com a fase orgânica). Os valores de $\beta_{M/Ni}$ são mostrados na Tabela II:

Tabela II: Fatores de separação dos contaminantes presentes no licor frente ao níquel com Cyanex 272.

Concentração de Cyanex 272 (mol/L)	pH de equilíbrio	$\beta_{Zn/Ni}$	$\beta_{Cu/Ni}$	$\beta_{Co/Ni}$	$\beta_{Mn/Ni}$	$\beta_{Mg/Ni}$	$\beta_{Ca/Ni}$
0,16	5,0	147	61	11	31	-	-
	5,8	-	174	18	49	0,01	0,9
	7,0	-	-	33	128	-	0,5
0,32	1,7	157	-	44	3	6	44
	6,2	-	1274	333	950	3	-
	7,1	-	429	126	434	2	1
0,48	3,9	10239	265	43	136	-	4
	5,4	1402	306	55	198	2	-
	6,4	4130	-	572	2590	26	-
0,64	2,9	26938	32	38	30	-	-
	3,9	-	829	173	454	-	16
	6,0	-	-	7512	25276	234	-

De uma maneira geral, observa-se que o aumento na concentração de Cyanex 272 resulta em maior seletividade do cobalto, cobre, manganês e zinco frente ao níquel (maiores valores de $\beta_{M/Ni}$), ou seja, menores teores de níquel são extraídos conjuntamente com estes metais. Os valores de $\beta_{Mg/Ni}$ e $\beta_{Ca/Ni}$ são comparativamente menores em relação aos demais metais pelo fato de o níquel ser co-extraído com magnésio e pelo motivo de o cálcio não ser removido do licor na faixa de pH estudado. Tem-se, portanto, que cálcio e magnésio constituem os principais contaminantes na etapa de purificação de níquel com Cyanex 272 a partir de licores sulfúricos.

Assim, analisando-se o fator de separação $\beta_{M/Ni}$ dos metais extraídos Co, Cu, Mn e Zn, tem-se que a condição ótima de extração ocorre na concentração de Cyanex 272 igual a 0,64 mol/L e em pH = 4. Nesta condição, níquel em quantidade insignificante é extraído e o licor é purificado nos metais estudados, a exceção dos metais alcalino-terrosos.

4. CONCLUSÕES

Neste trabalho, avaliou-se a etapa de purificação de soluções aquosas contendo níquel em níveis de concentração semelhantes aos obtidos no processo HPAL utilizando-se Cyanex 272 como extratante. As principais conclusões obtidas são as seguintes:

- Com o aumento do pH e da concentração de Cyanex 272 (de 0,16 para 0,64 mol/L) é possível extrair os metais cobalto, cobre, manganês e zinco contidos nos licores de níquel;
- Cálcio e magnésio constituem os principais contaminantes do licor sulfúrico de níquel. O magnésio tende a ser extraído em elevadas concentrações de Cyanex 272, mas a sua seletividade frente ao níquel diminui significativamente nestas condições. O cálcio não é extraído em nenhuma das concentrações analisadas;
- A condição ótima de operação para pré-purificação do licor ocorre para 0,64 mol/L de Cyanex 272 (elevados valores de $\beta_{M/Ni}$, indicando maior seletividade para remoção de Co, Cu, Mn e Zn) e em pH de equilíbrio igual a 4 (valor limite de pH em que o níquel permanece em solução aquosa).

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Cytec pelo fornecimento de Cyanex 272 e ao Laboratório de Análises Químicas do DEMET/UFMG. Agradecem também o apoio financeiro do CNPq (CT Mineral, Processo 550243/2011-9), FAPEMIG, CAPES e INCT Acqua (Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia em Recursos Minerais, Água e Biodiversidade www.acqua-inct.org).

6. REFERÊNCIAS

DEVI, N., NATHSARMA, K., CHAKRAVORTTY, V. Separation and recovery of cobalt (II) and nickel (II) from sulphate solutions using sodium salts of D2EHPA, PC 88A and Cyanex 272. *Hydrometallurgy*, v.49, p. 47-61, 1998.

FLETT, D.S., Solvent extraction in hydrometallurgy: the role of organophosphorus extractants. *Journal of Organometallic Chemistry*, v. 609, 2426-2438, 2005.

INSTITUTO DE METAIS NÃO FERROSOS - ICZ: www.icz.org.br/portaldoniquel/mercado-brasil.php (acessado em fevereiro de 2013).

KOLARIK, Z. Critical evaluation of some equilibrium constants involving acidic organophosphorous extractants. *Pure Applied Chemistry*, v. 54, n. 12, p. 2593–2674, 1982.

LO, T.C., BAIRD, M.H.I., HANSON, C. Handbook of solvent extraction. 1.ed. USA: John Wiley & Sons., 980p, 1983.

MORAIS, B.S., MANSUR, M.B. Characterization of the reactive test system ZnSO₄/D2EHPA in n-heptane. *Hydrometallurgy*, v. 74, p. 11-18, 2004.

MANSUR, M.B., DORELLA, G. A Study of the separation of cobalt from spent Li-ion batteries residues. *Journal of Power Sources*, v. 170, p. 210-215, 2007.

MANSUR, M.B., MAGALHÃES, F.S., ROCHA, S.D.F., BENEDETTO, J.S. Selective extraction of zinc(II) over iron(II) from spent hydrochloric acid pickling effluents by liquid-liquid extraction. *Journal of Hazardous Materials*, v. 150, p.669-678, 2008.

MANTUANO, D.P., DORELLA, G., ELIAS, R.C.A., MANSUR, M.B., Analysis of a hydrometallurgical route to recover base metals from spent rechargeable batteries by liquid-liquid extraction with Cyanex 272. *Journal of Power Sources*, v. 159, p. 1510-1518, 2008.

OLIVEIRA, S.M.B. Estágio atual acerca do minério laterítico de níquel no Brasil e no mundo. *Revista IG*, v. 11, p. 49-57, 1990.

RITCEY, G.M., ASHBROOK. A.W. Solvent extraction – Principles and applications to process metallurgy. *Journal of Organometallic Chemistry*, v.1-2, 376p, 1984.