

Tema: Iniciação Científico-Tecnológico

EFEITO DA ADIÇÃO DE ÁCIDO VERSÁTICO AO CYANEX 272 NA SEPARAÇÃO DE CÁLCIO, MAGNÉSIO E NÍQUEL CONTIDOS EM LICORES SINTÉTICOS SULFÚRICOS*

Alexandre Silva Guimarães¹
Priscila Siqueira da Silva²
Marcelo Borges Mansur³

Resumo

O presente trabalho avaliou o comportamento de extração dos metais cálcio, magnésio e níquel, contidos em licores sintéticos sulfúricos, utilizando-se o extratante Cyanex 272 (0,64 mol/L) e misturas entre Cyanex 272 (0,64 mol/L) e ácido versático (0,53 mol/L). Os resultados revelaram que a adição de ácido versático ao Cyanex 272 provocou um aumento nas extrações de cálcio, que atingiram cerca de 40% em pH = 5,1, decrescendo com a elevação do pH do licor até atingir aproximadamente em 15% pH = 5,9. As extrações de níquel (em torno de 80% em pH = 7,1) foram favorecidas, enquanto as extrações de magnésio permaneceram em torno de 75-80%, numa faixa de pH entre 6,0 e 7,0, em comparação com a utilização de apenas Cyanex 272 como extratante. O níquel pode ser separado dos metais cálcio e magnésio, pela mistura dos extratantes nas concentrações estudadas, em pH = 5,1, utilizando-se de 2 a 3 estágios de contactação.

Palavras-chave: Níquel; Cyanex 272; Ácido versático.

EFFECT OF ADDITION OF VERSATIC ACID TO CYANEX 272 IN THE SEPARATION OF CALCIUM, MAGNESIUM AND NICKEL CONTAINED IN SYNTHETIC LIQUORS SULFURIC

Abstract

This study evaluated the effect of extraction of the metals calcium, magnesium and nickel contained in sulfuric synthetic liquors, using the extractant Cyanex 272 (0.64 mol/L), and mixtures of Cyanex 272 (0.64 mol/L) and versatic acid (0.53 mol/L). The results showed that the addition of the versatic acid to Cyanex 272 caused an increase in the extraction of calcium, which reached about 40% at pH = 5.1, decreasing with increasing of pH of the liquor until it reaches approximately 15% in pH = 5.9. The extraction of nickel (about 80% at pH = 7.1) were favored, while the extraction of magnesium remained around 75-80%, in a pH range between 6.0 and 7.0, compared to using just Cyanex 272 as extractant. The nickel can be separated from metals calcium and magnesium, by mixing these extractants at the concentrations studied, at pH = 5.1, using 2 to 3 stages.

Keywords: Nickel; Cyanex 272; Versatic acid.

¹ Engenheiro Metalurgista, Mestre, Doutorando em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas, PPGEM, UFMG, Belo Horizonte, MG, Brasil.

² Graduanda em Engenharia Metalúrgica, UFMG, Belo Horizonte, MG, Brasil.

³ Engenheiro Químico, Doutor, Prof. Associado, Dep. Eng. Metalúrgica e de Materiais, UFMG, Belo Horizonte, MG, Brasil.

* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

A extração de níquel é feita, industrialmente, a partir de minérios lateríticos ou sulfetados utilizando-se processos hidrometalúrgicos. O níquel é um metal que possui grande interesse comercial acoplado à sua extração e, por isso, é necessário otimizar a sua obtenção gerando menor custo e maior eficiência. É largamente utilizado como elemento de liga em aços inoxidáveis e em superligas [1]. Os metais alcalinos terrosos, cálcio e magnésio, obtidos de forma secundária na extração de níquel, são bastante utilizados na obtenção de produtos industriais. O cálcio, na forma metálica, é utilizado na produção de cal virgem (CaO) que está presente na composição dos vidros comerciais [2]. Além disso, ele pode ser encontrado como constituinte em ligas de chumbo e alumínio e como agente redutor na obtenção de outros metais atuando como desoxidante para o ferro, aço e cobre. Já o magnésio, encontrado usualmente na forma de óxidos (MgO), é utilizado na produção de materiais refratários e nas indústrias de borracha, fertilizantes e plásticos. Sua forma metálica ainda é utilizada na construção mecânica, principalmente nas indústrias aeronáutica e automobilística [2].

A rota processual hidrometalúrgica para a obtenção de níquel e dos metais alcalinos terrosos, provenientes de minérios sulfetados e/ou lateríticos, ocorre por meio de lixiviação sulfúrica sob pressão [3]. Após esta etapa, é obtido um licor contendo níquel, ferro, cálcio, cobalto, cobre, magnésio, manganês e zinco. O ferro é separado dos demais metais por precipitação elevando-se a temperatura do licor entre 150 e 200°C [4]. Os outros metais podem ser separados entre si utilizando a técnica de extração por solventes, que ocorre via contactação de uma fase aquosa, que neste contexto é o licor de lixiviação com uma fase orgânica, contendo um extratante específico solubilizado em diluente adequado. Guimarães [5] demonstrou que os metais cobalto, cobre, manganês e zinco podem ser extraídos do licor utilizando-se o extratante comercial Cyanex 272 (ácido 2,4,4-trimetil-pentil fosfínico), porém este extratante apresenta baixa seletividade na separação de níquel, cálcio e magnésio. Como a obtenção de um novo extratante para promover a extração de níquel ou dos metais alcalinos terrosos envolve elevados custos de investimentos, por volta de US\$ 3 milhões [6], uma alternativa atrativa consiste na mistura de dois ou mais extratantes comercialmente disponíveis para promover a separação e purificação destas espécies metálicas. Segundo Ndlovu e Mahlangu [3], o ácido versático, um tipo de ácido carboxílico, possui afinidade pelo níquel e, portanto, a combinação deste reagente juntamente com o Cyanex 272 pode constituir um potencial sistema extrator orgânico na separação de níquel, cálcio e magnésio. Neste contexto, o presente trabalho visou avaliar o efeito da extração de cálcio, magnésio e níquel misturando-se os extratantes Cyanex 272 e ácido versático, após etapas de pré-purificação com Cyanex 272 para remoção de cobalto, cobre, manganês e zinco.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Inicialmente, foi preparado um licor sintético sulfúrico cujas espécies e respectivas concentrações, similares às obtidas industrialmente, após a etapa de lixiviação sob pressão de minérios lateríticos de níquel, estão apresentadas na Tabela 1.

* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.

Tabela 1. Composição química do licor sintético sulfúrico

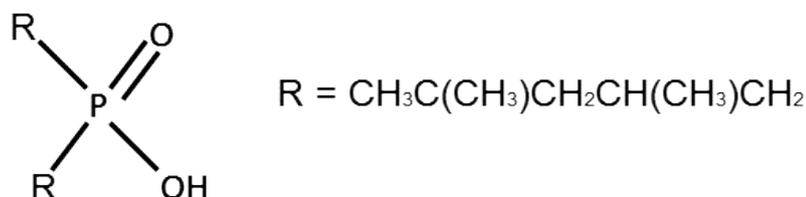
Espécie	Ni ²⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	SO ₄ ²⁻
Concentração (mol/L)	1,500	0,125	0,013	1,638

Os reagentes NiSO₄.6H₂O, MgSO₄.7H₂O, CaSO₄.2H₂O, H₂SO₄, (de grau analítico, marca Synth, pureza > 98%), foram solubilizados em água destilada. Posteriormente, o licor sintético sulfúrico obtido, foi submetido à filtração para remoção de eventuais sólidos em suspensão.

2.2 Fase Orgânica

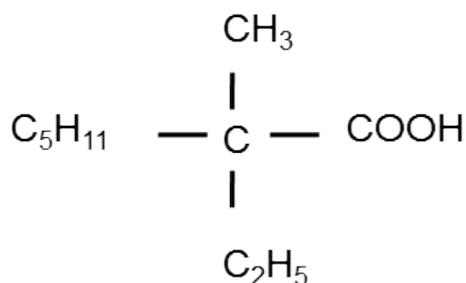
2.2.1 Cyanex 272

O Cyanex 272 (ácido 2,4,4-trimetil-pentil fosfínico) é uma molécula orgânica derivada de ésteres ortofosfóricos, ácidos fosfóricos e ácidos fosfínicos [7]. Sua massa molecular é 290 g/mol e possui densidade de 0,92 g/cm³ à temperatura ambiente. Neste estudo, a amostra utilizada foi fornecida pela Cytec Canada. A fórmula estrutural do Cyanex 272 é apresentada na Figura 1:

**Figura 1.** Representação da estrutura molecular do Cyanex 272.

2.2.2 Ácido versático

O ácido versático, também chamado de ácido neodecanóico, é um composto orgânico sintético. Sua massa molecular é 172 g/mol e apresenta densidade de 0,91 g/cm³ à temperatura ambiente. Na Figura 2, é apresentada a estrutura molecular do ácido versático.

**Figura 2.** Representação da estrutura molecular do Ácido Versático.

Os extratantes Cyanex 272 e ácido versático foram solubilizados em n-heptano (C₇H₁₆), o qual foi utilizado como diluente.

2.3 Ensaios de Extração por Solventes

Os ensaios de extração por solventes foram realizados a partir da contactação das fases aquosa e orgânica na mesma proporção em volume: 200 mL do licor + 200 mL

* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.

da solução orgânica contendo, Cyanex 272 (0,64 mol/L) e ácido versático (0 e 0,53 mol/L), solubilizados em n-heptano. Foram analisadas diferentes condições de acidez do licor, em uma faixa de pH entre 2,0 e 7,0, utilizando-se somente 0,64 mol/L de Cyanex 272 e, numa faixa de pH entre 4,0 e 7,0, misturando-se os extratantes Cyanex 272 (0,64 mol/L) e ácido versático (0,53 mol/L), em decorrência da etapa de pré-purificação do licor, para extração de zinco, cobalto, cobre e manganês com Cyanex 272 (0,64 mol/L), ocorrer em pH aproximadamente igual a 4 [5], permanecendo no licor cálcio, magnésio e níquel. A montagem experimental utilizada nos ensaios de extração por solventes é apresentada esquematicamente na Figura 3.

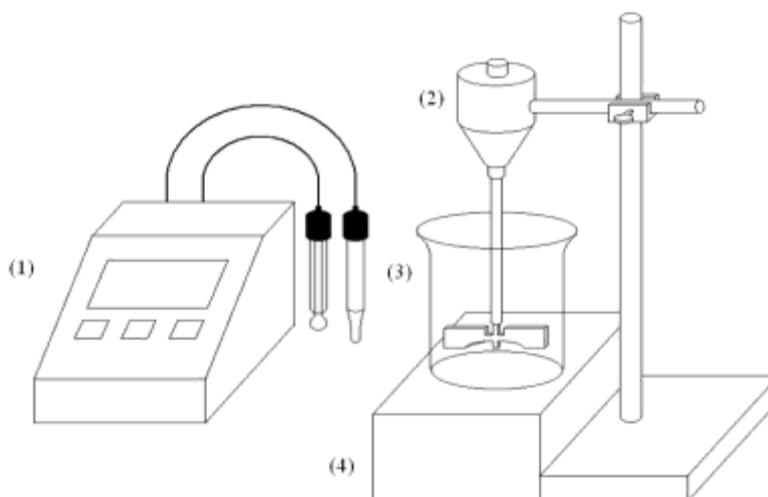


Figura 3. Montagem experimental utilizada nos ensaios de extração por solventes (1) pHmetro digital, (2) agitador mecânico, (3) reator de vidro e (4) banho-maria.

As soluções aquosa e orgânica foram colocadas em contato, em um reator de vidro de 1L, que, por sua vez, foi colocado em um banho-maria digital (marca Kacil, modelo BM-02) objetivando-se alcançar e manter a temperatura fixa em 50°C (similar à empregada industrialmente). Após atingir este valor de temperatura, um agitador mecânico (marca Ika, modelo RW 20N) foi acionado a uma velocidade de 400 rpm, durante 5 minutos. Após este tempo de agitação, as soluções permaneceram em repouso por 3 minutos para que fosse atingido o equilíbrio químico líquido-líquido [8]. Os diferentes valores de pH foram medidos com o auxílio de um pHmetro (marca Quimis, modelo 0400AS) e a cada incremento de 0,5 unidade foram recolhidos 10 mL do licor sintético sulfúrico para posterior análise quantitativa. O aumento de pH foi realizado adicionando-se gotas de solução de NaOH (5 e 10 mol/L). Não foi retirada alíquota de igual volume da fase orgânica em função de uma pequena evaporação de n-heptano. No entanto, a razão dos volumes das fases aquosa e orgânica (A/O) foi mantida unitária pelo motivo de se retirar apenas alíquotas da fase aquosa, não comprometendo a reprodutibilidade dos resultados.

2.4 Análise Quantitativa

As alíquotas recolhidas da fase aquosa foram analisadas quantitativamente por Espectrofotometria de Absorção Atômica, EAA, (Espectrofotômetro marca GBC, modelo Avanta) no Laboratório de Análises Químicas (LAQ) do Departamento de

* Contribuição técnica ao 69^o Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14^o ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.

Engenharia Metalúrgica e Materiais da UFMG. A concentração dos metais na solução orgânica foi obtida por balanço de massa a partir dos valores determinados analiticamente da fase aquosa.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

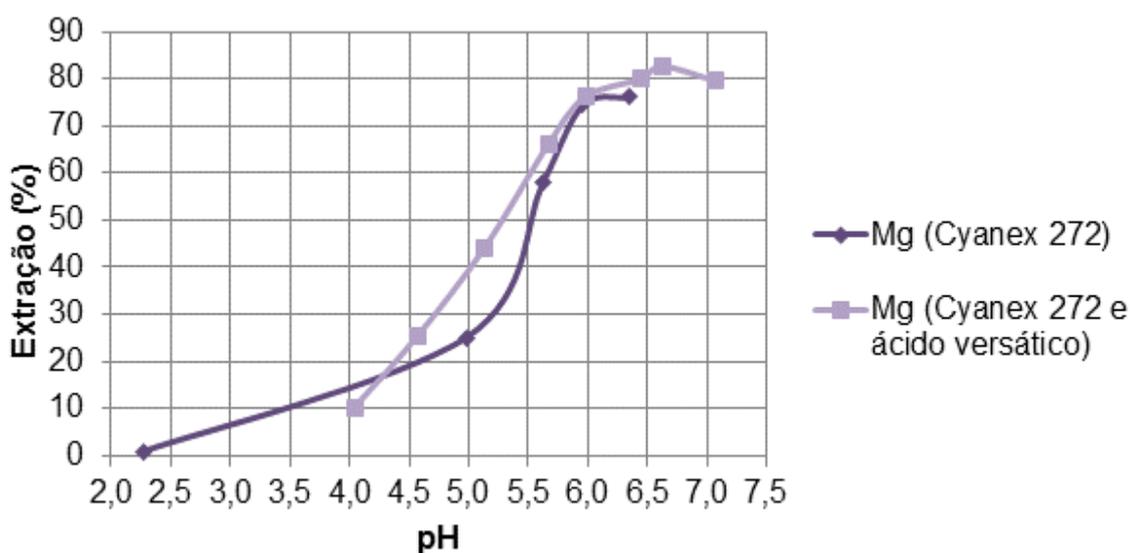
Para avaliar a reprodutibilidade dos dados, alguns ensaios foram repetidos aleatoriamente e mostraram-se dentro da faixa de confiabilidade de 5%, ou seja, os dados são reprodutíveis.

A extração percentual dos metais foi calculada pela equação (1):

$$E (\%) = \frac{[C]_i - [C]}{[C]_i} \times 100\% \quad (1)$$

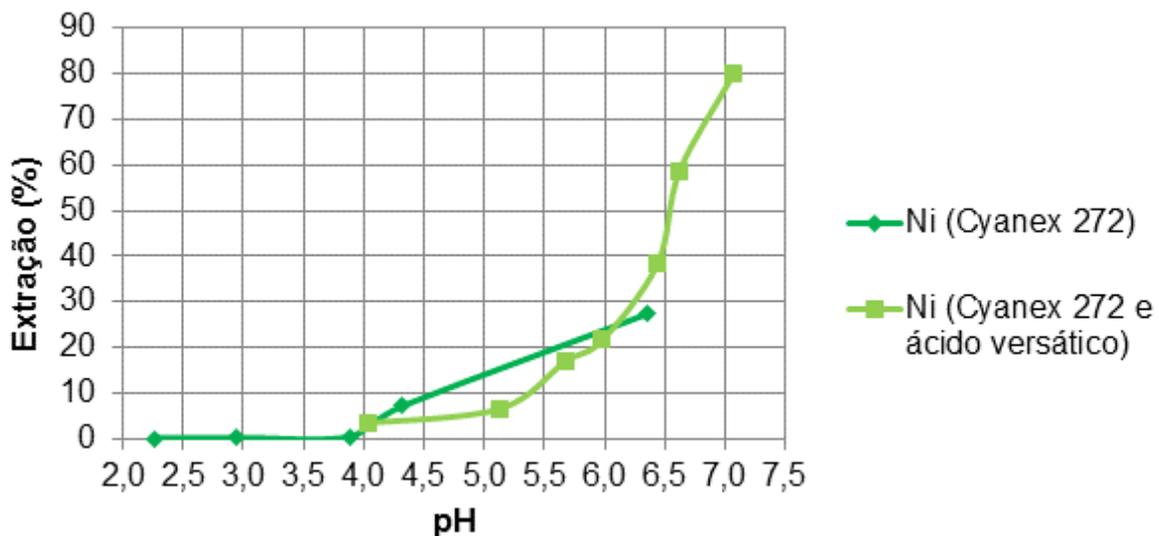
em que $[C]_i$ corresponde a concentração inicial de cada metal na fase aquosa e $[C]$ representa a concentração do metal no refinado (concentração do metal em cada valor de pH analisado).

Para avaliar o efeito da adição do ácido versático (0,53 mol/L) ao Cyanex 272 (0,64 mol/L) no comportamento extrativo dos metais cálcio, magnésio e níquel, em relação ao sistema extrator contendo apenas Cyanex 272 (0,64 mol/L), são mostradas na Figura 4 comparativamente, as curvas de extração particular de cada metal.

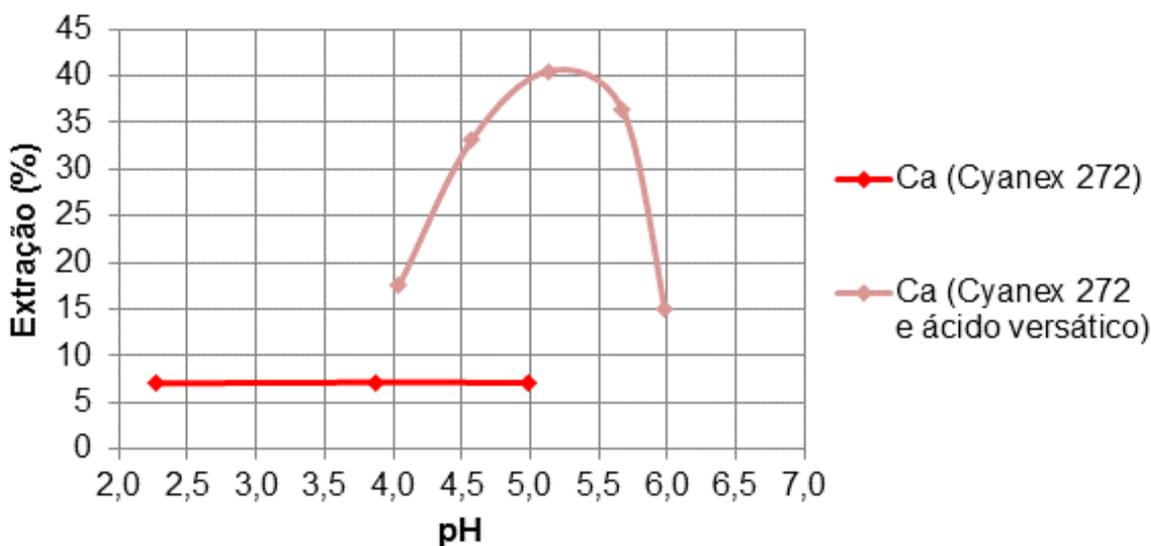


(a)

* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.



(b)



(c)

Figura 4. Extração dos metais (a) magnésio, (b) níquel e (c) cálcio utilizando-se 0,64 mol/L de Cyanex 272 e misturas entre 0,64 mol/L de Cyanex 272 e 0,53 mol/L de ácido versático ($T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$; $A/O = 1$).

De um modo geral, a adição de ácido versático (0,53 mol/L) ao Cyanex 272 (0,64 mol/L) provocou um pequeno aumento nas extrações de magnésio que aumentaram de aproximadamente 75% (quando apenas o Cyanex 272 foi utilizado como extratante), em pH igual a 6,4, para cerca de 80%, em pH igual 7,1. Além disso, é possível observar que a combinação destes extratantes deslocou sutilmente para condições um pouco mais ácidas (para a esquerda) a isoterma de extração deste metal alcalino terroso. Para valores de pH maiores que 4,0, as extrações de magnésio pela mistura de Cyanex 272 e ácido versático são ligeiramente superiores às extrações desta espécie metálica pelo Cyanex 272. Portanto, a presença de ácido versático na fase orgânica contendo o Cyanex 272 pouco afetou ou influenciou as extrações de magnésio.

* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.

Em relação ao níquel (Figura 4(b)), o acréscimo de ácido versático favoreceu as extrações deste metal que atingiram cerca de 80% em pH igual a 7,1 em comparação com o sistema extrator contendo apenas Cyanex 272 (aproximadamente 25% de extração em pH igual a 6,4). Este fato pode indicar maior afinidade e disponibilidade do ácido versático em reagir com o níquel formando um complexo, R_2Ni_2RH , conforme mostrado pela equação (2) [3]:



em que RH representa a molécula de ácido versático e os subscritos (org) e (aq) correspondem as espécies solúveis nas fases orgânica e aquosa respectivamente. As extrações de cálcio (Figura 4(c)), na ausência de ácido versático, são desfavorecidas pelo uso de Cyanex 272 (0,64 mol/L), extrações inferiores a 10% em toda a faixa de pH estudada (entre 2,0 e 7,0), revelando a menor afinidade que este extratante possui em relação a esta espécie metálica. Com a adição de ácido versático (0,53 mol/L) a fase orgânica contendo Cyanex 272 (0,64 mol/L), observa-se um aumento nas extrações de cálcio que atingiram um ponto máximo de extração (cerca de 40% em pH = 5,1). Com a elevação do pH licor, é possível notar que ocorre uma diminuição no percentual de extração deste metal, que atinge aproximadamente 15% de extração em pH igual a 5,9. Isso ocorre pela provável competição e troca catiônica entre cálcio e níquel pelos extratantes Cyanex 272 (0,64 mol/L) e ácido versático (0,53 mol/L).

Na Figura 5, são mostradas as curvas de extração dos metais cálcio, magnésio e níquel, em função do pH, visando-se avaliar a separação destes metais contidos no licor sintético sulfúrico.

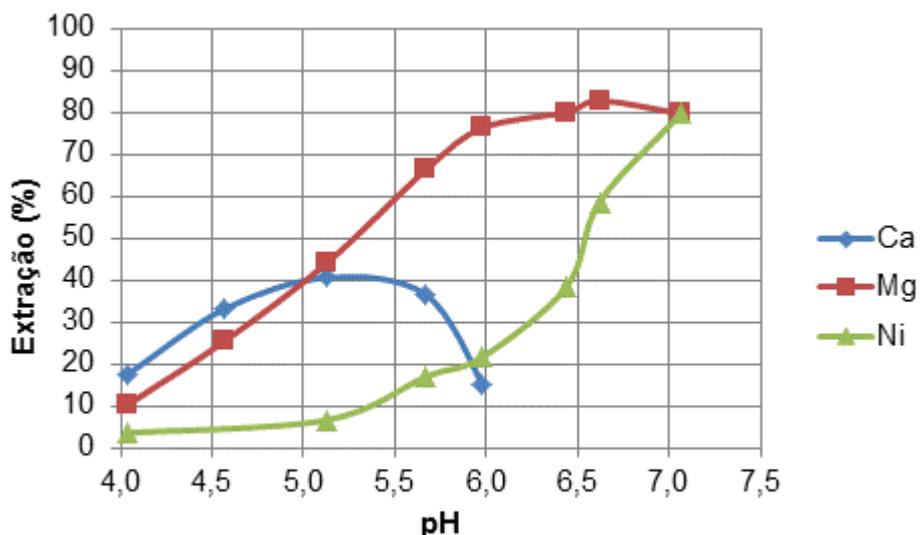


Figura 5. Curvas de extrações conjuntas dos metais cálcio, magnésio e níquel utilizando-se 0,64 mol/L de Cyanex 272 e 0,53 mol/L de ácido versático, T 50°C; A/O =1.

A análise conjunta das curvas de extração (Figura 5) permite observar que numa faixa de pH entre 4,0 e 5,5, os metais cálcio e magnésio são extraídos majoritariamente para a fase orgânica em detrimento do níquel. Desta maneira, em pH igual a 5,0, é possível promover a purificação do licor sintético sulfúrico em relação ao níquel, uma vez que são extraídos cerca de 40% de cada um dos metais

* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.

(cálcio e magnésio) conjuntamente com baixos teores de níquel (em torno de 6%), podendo ser utilizados dois ou três estágios de contactação para se obter cerca de pelo menos 82% de níquel purificado em fase aquosa, o que permite a utilização deste sistema extrator em ambiente industrial para a separação e purificação de níquel. Para valores de pH > 6,0, a separação destes metais é dificultada pelo fato de elevados teores de magnésio e de níquel serem extraídos simultaneamente do licor.

4 CONCLUSÃO

Este trabalho avaliou o efeito da adição de ácido versático (0,53 mol/L) ao Cyanex 272 (0,64 mol/L) na extração dos metais cálcio, magnésio e níquel contidos em licores sintéticos sulfúricos. As principais conclusões são:

- A presença do ácido versático (0,53 mol/L) nas soluções orgânicas contendo Cyanex 272 (0,64 mol/L) favoreceu as extrações de cálcio, que atingiram cerca de 40% em pH igual a 5,1, em comparação com o uso de apenas Cyanex 272 (0,64 mol/L), que extraiu teores de cálcio inferiores a 10% em toda a faixa de pH estuda entre 2,0 e 7,0. Foi observado que com a elevação do pH do licor, as extrações de cálcio diminuíram para cerca de 15% em pH igual a 5,9, sugerindo uma provável competição e troca catiônica entre cálcio e níquel pelos extratantes Cyanex 272 e ácido versático nas concentrações utilizadas neste estudo;
- A mistura de 0,53 mol/L de ácido versático e 0,64 mol/L de Cyanex 272 pouco influenciou as extrações de magnésio, que atingiram em torno de 80% em pH = 7,1, em comparação com 75% de extração deste metal em pH = 6,4 pelo uso de Cyanex 272 (0,64 mol/L);
- A adição de 0,53 mol/L de ácido versático ao Cyanex 272 (0,64 mol/L) aumentou as extrações de níquel, que alcançaram cerca de 80% em pH = 7,1, em relação as extrações realizadas apenas com Cyanex 272 (0,64 mol/L) na fase orgânica (extrações em torno de 25% em pH = 6,4);
- O licor sintético sulfúrico pode ser purificado, em pH = 5,0, pelo fato de a mistura formada por 0,64 mol/L de Cyanex 272 com 0,53 mol/L de ácido versático extrair preferencialmente cerca de 40% de cada um dos metais, cálcio e magnésio, simultaneamente com baixos teores de níquel (em torno de 6%) possibilitando a separação do níquel em relação aos metais, cálcio e magnésio, em dois ou três estágios de contactação, podendo-se obter pelo menos, cerca de 82% de níquel purificados em solução aquosa, permitindo a viabilidade de utilização deste sistema extrator em processos industriais de separação e purificação de níquel.

Agradecimentos

Os autores deste trabalho agradecem ao laboratório de análises químicas (LAQ) do departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (UFMG) pelas análises realizadas. Também agradecem à Cytec pelo fornecimento de Cyanex 272, ao apoio financeiro do CNPq (CT-Mineral, Processo 550243/2011-9), ao CNPq, à FUMP/UFMG, à FAPEMIG, à CAPES e ao INCT-Acqua (Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia em Recursos Minerais, Água e Biodiversidade www.acqua-inct.org).

* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.

REFERÊNCIAS

- 1 Instituto de metais não ferrosos. São Paulo: ICZ, 2014 [acesso em 2 de março de 2014]. Disponível em: <http://www.icz.org.br/niquel.php>.
- 2 Peixoto EMA. Elemento químico. Química Nova na Escola. 2004 [acesso em 20 de fev. 2014]. Disponível em: <http://nautilus.fis.uc.pt/st2.5/scenes-p/elem/e02030.html>.
- 3 Ndlovu B, Mahlangu, T. Calcium and magnesium rejection from sulphate solutions in lateritic nickel solvent extraction using Versatic 10 acid-Lix[®] 84 IC system. Template Journal, 2008; 108: 223-227.
- 4 Rydberg J, Cox M, Musikas C, Choppin GR. Principles and practices of solvent extraction. 2ed. Marcel Dekker. New York, 2004.
- 5 Guimarães AS. Purificação de níquel a partir de soluções sulfúricas por extração por solventes utilizando-se Cyanex 272 e misturas de extratantes [dissertação de mestrado]. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais; 2014.
- 6 Ritcey, G.M., State of the art and future directions in solvent extraction. In: Proc. of the third International Solvent Extraction Workshop, 42p., Canada, 2003.
- 7 Ritcey GM, Ashbrook AW. Solvent extraction - Principles and applications to process metallurgy. New York: Elsevier, 1984.
- 8 Mansur MB, Morais BS. Characterization of the reactive test system ZnSO₄/D2EHPA in n-heptane. Hydrometallurgy. 2004;74:11-18.

* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.