

# EXTRAÇÃO SELETIVA DE CÁLCIO E MAGNÉSIO DE LICORES SULFÚRICOS CONCENTRADOS DE NÍQUEL VIA EXTRAÇÃO POR SOLVENTES\*

Alexandre Silva Guimarães<sup>1</sup>  
Marcelo Borges Mansur<sup>2</sup>

## Resumo

Investigou-se a extração seletiva de Ca e Mg do licor sulfúrico concentrado de Ni visando sua purificação. Observou-se que a mistura sinérgica dos extratantes D2EHPA + ácido naftênico apresenta maior afinidade na extração de Ca em  $\text{pH} \leq 5$ . Comportamento oposto foi verificado pelo extratante Cyanex 272, cuja preferência de extração é pelo Mg para  $5 \leq \text{pH} \leq 6$ . A cinética de extração de Ca e Mg é rápida atingindo o equilíbrio em menos de 6 minutos. A purificação do licor de Ni requer a utilização de 2 circuitos de extração em operações estagiadas. No primeiro circuito, Ca pode ser removido do licor empregando-se o sistema orgânico D2EHPA (10% v/v) + ácido naftênico (20% v/v). O pH ótimo é 3,5, no qual foram extraídos 72% de Ca ( $\beta_{\text{Ca/Ni}} = 40$ ) em uma contatação. No segundo circuito, o licor deve ser submetido a uma extração de Mg pelo Cyanex 272 (20% v/v). O pH operacional propício é 5,5 com extração de 66% de Mg ( $\beta_{\text{Mg/Ni}} = 16$ , uma contatação). O licor purificado de Ni pode ser encaminhado à etapa de eletrorecuperação almejando-se a obtenção de Ni metálico.

**Palavras-chave:** Níquel; D2EHPA; Cyanex 272; Extração por solventes.

## SELECTIVE EXTRACTION OF CALCIUM AND MAGNESIUM FROM CONCENTRATED NICKEL SULFURIC LIQUOR VIA SOLVENT EXTRACTION

### Abstract

This work investigated the selective extraction of Ca and Mg from concentrated Ni sulfuric liquor aiming your purification. It was observed that the synergistic mixture of the extractants D2EHPA + naphthenic acid presents higher affinity in the extraction of Ca at  $\text{pH} \leq 5$ . Opposite behavior was verified by the extractant Cyanex 272, whose extraction preference is by Mg at  $5 \leq \text{pH} \leq 6$ . The kinetics extraction of Ca and Mg is rapid reaching equilibrium in less of 6 minutes. Purification of Ni liquor requires the use of 2 extraction circuits in staged operations. In the first circuit, Ca can be removed from the liquor using the organic system D2EHPA (10% v/v) + naphthenic acid (20% v/v). The optimal pH is 3.5, in which 72% Ca ( $\beta_{\text{Ca/Ni}} = 40$ ) were extracted in a single contact. In the second circuit, the liquor must be submitted to Mg extraction by Cyanex 272 (20% v/v). The propitious operating pH is 5.5 with extraction of 66% Mg ( $\beta_{\text{Mg/Ni}} = 16$ , in a single contact). Purified Ni liquor can be directed to electrowinning to obtain Ni metal.

**Keywords:** Nickel; D2EHPA; Cyanex 272; Solvent extraction.

<sup>1</sup> Engenheiro Metalurgista, Mestre, Doutorando em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, Brasil.

<sup>2</sup> Engenheiro Químico, Doutor, Professor Associado, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

## 1 INTRODUÇÃO

Na recuperação e purificação hidrometalúrgica de Ni via re-lixiviação do precipitado de hidróxido misto (MHP), o licor obtido contendo Ni (~70-90 g/L) e Co (~2-8 g/L) encontra-se impuro (Ca, Cu, Mg, Mn e Zn [1,2,3]), sendo necessário tratamento para purificação [4], normalmente pela técnica de extração por solventes [5]. Esta consiste em colocar em contato o licor de re-lixiviação (fase aquosa) com uma fase orgânica contendo espécies reativas (extratantes) solubilizadas em um diluente orgânico apropriado [6,7]. O extratante reage com os metais de interesse formando complexos organometálicos solúveis na fase orgânica e, portanto, separados seletivamente.

Guimarães et al [8] demonstraram que Zn, Co, Cu e Mn podem ser separados do Ni, Ca e Mg, em operações estagiadas, utilizando-se o extratante Cyanex 272 (ácido 2,4,4-trimetil-pentil fosfínico) na concentração de 20% v/v. Nesta condição, foram extraídos 99% de Zn em pH 2,5, 52% de Co, 87% de Cu e 78% de Mn em pH 3,9 a 50°C e razão A/O = 1 (razão entre os volumes das fases aquosa(A) e orgânica(O)). Os metais Co, Cu e Mn são reextraídos da fase orgânica com ácido sulfúrico [3]. Após essa etapa, o refino de Co pode ser realizado combinando-se precipitação e extração por solventes; conforme Donegan [9], Co é precipitado como sulfeto, separando-o do Mn e, em seguida, Co e Cu são re-lixiviados e separados entre si utilizando-se o extratante D2EHPA (ácido di-2-etilhexil fosfórico) [10]. O Co purificado é, então, enviado à etapa de eletrorecuperação obtendo-se catodos de Co [4]. O refino de Ni em relação às impurezas Ca e Mg pode ser conduzido via extração por solventes. Dessa maneira, usando-se um sistema extrativo sinérgico (mistura de dois ou mais extratantes) contendo 20% v/v de Cyanex 272 + 10% v/v de ácido versático (ácido neodecanóico), Guimarães et al [8] analisaram a separação Ca/Ni e Mg/Ni do licor, extraíndo cerca de 40% de Ca, 40% de Mg e 6% de Ni em pH 5,1.

Em outra oportunidade, Guimaraes et al [11] utilizaram um sistema sinérgico contendo 20% v/v de Cyanex 272 + 5% v/v de Cyanex 923 (mistura de 4 óxidos trialkil fosfínicos) com o intuito de separar Ca e Mg do Ni. Embora as extrações de Mg mostrassem satisfatórias (68%) com  $\beta_{Mg/Ni} = 18$  em pH = 5,4, esse sistema se mostrou ineficiente na extração de Ca (7%,  $\beta_{Ca/Ni} \leq 0,8$ ) para  $4,5 \leq \text{pH} \leq 6,4$ . Santos et al [12] extraíram 100% de Ca do licor, em pH 2, utilizando-se sistemas aquosos bifásicos. Esta técnica, porém, foi ineficaz para promover a separação do Mg em relação ao Ni. Logo, a busca de uma tecnologia eficiente para a remoção seletiva de Ca e Mg presentes em soluções concentradas de Ni persiste, uma vez que a presença destas espécies interfere na etapa de eletrodeposição de Ni [12].

Nesse contexto, este trabalho propõe maximizar a extração seletiva de Ca e Mg do licor concentrado de Ni via extração por solventes utilizando-se o extratante Cyanex 272 e uma mistura sinérgica entre D2EHPA e ácido naftênico. Entende-se que o licor já passou pela etapa de pré-purificação para remoção de Zn, Co, Cu e Mn, conforme apresentado por Guimarães et al [8].

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 Preparo das soluções aquosa e orgânica

A fase aquosa foi preparada solubilizando-se sulfatos de Ca, Mg e Ni (grau analítico, pureza 98%, marca Synth) em água destilada. O licor sulfúrico obtido ( $[\text{Ca}] = 0,5 \text{ g/L}$ ,

[Mg] = 3,04 g/L e [Ni] = 88 g/L), concentrado em Ni em níveis similares aos dos licores industriais, foi homogeneizado em balão volumétrico e filtrado para remover eventuais sólidos em suspensão. O ajuste de pH foi realizado gotejando soluções de ácido sulfúrico (2 M; grau analítico; pureza 95%; marca Synth) e/ou hidróxido de sódio (10 M; grau analítico; pureza 99%; marca Synth).

As soluções orgânicas foram obtidas dissolvendo-se os extratantes D2EHPA (pureza 95%; fabricante Lanxess; peso molecular: 322,43 g/mol; densidade a 20°C: 0,96 g/cm<sup>3</sup>), Cyanex 272 (pureza 85%; fabricante Cytec; peso molecular: 290 g/mol; densidade (24°C): 0,92 g/cm<sup>3</sup>) e ácido naftênico (pureza 97%; marca Sigma-Aldrich; densidade (20°C): 0,92 g/cm<sup>3</sup>) em Exxsol D80 (diluente orgânico, fabricante Exxon, querosene alifático, com teor de aromáticos ≤ 0,5% p/p).

## 2.2 Ensaios de extração por solventes

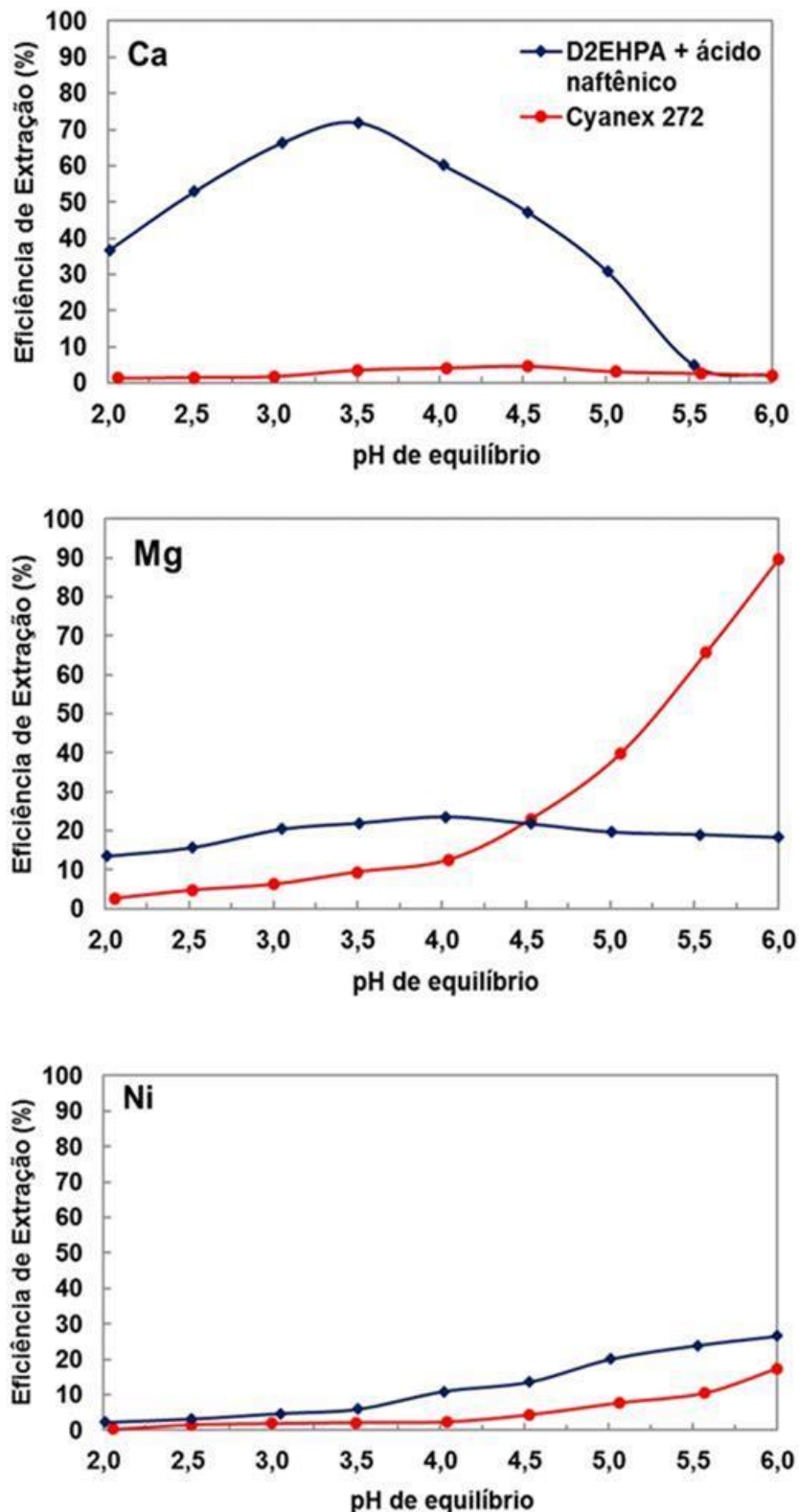
Os ensaios de extração por solventes foram conduzidos colocando, em um reator de vidro de 1 L, iguais volumes das fases aquosa e orgânica (200 mL cada) a 50°C. O reator foi posicionado em um banho-maria digital (Kacil, modelo RM-02). Com o auxílio de um agitador mecânico (450 rpm, Ika, modelo RW 20N), as soluções foram agitadas por 10 minutos, tempo suficiente para atingir o equilíbrio. Em seguida, a mistura foi deixada em repouso por 3 minutos com o intuito de se obter a separação das fases. O pH do licor sulfúrico foi medido com o auxílio de um pHmetro (Quimis, modelo 0400 AS). Alíquotas das soluções aquosa e orgânica foram recolhidas separadamente nos valores desejados de pH, de modo a manter-se a razão entre os volumes das fases aquosa e orgânica unitária (razão A/O = 1). Os ensaios cinéticos de extração por solventes foram realizados seguindo o mesmo procedimento experimental ora descrito, porém gotejou-se, com o auxílio de uma bureta, um volume determinado de solução de hidróxido de sódio (quantidade determinada mediante ensaio preliminar) almejando-se atingir o pH final desejado. Durante a agitação das fases, foram recolhidas alíquotas da mistura das soluções utilizando-se seringas nos seguintes intervalos de tempo (minutos): 0,5, 1, 1,5, 2, 3, 5 e 10.

As alíquotas recolhidas do licor foram adequadamente diluídas e analisadas quantitativamente por espectroscopia de absorção atômica (GBC, modelo XplorAA dual). Por balanço de massa, calculou-se a concentração dos metais em fase orgânica.

## 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1 Comportamento de extração dos metais Ca, Mg e Ni

A Figura 1 mostra o comportamento de extração de Ca, Mg e Ni contidos no licor sulfúrico utilizando-se: (i) mistura sinérgica entre D2EHPA (10% v/v) e ácido naftênico (20% v/v) e (ii) extratante Cyanex 272 (20% v/v), dissolvidos em Exxsol D80.



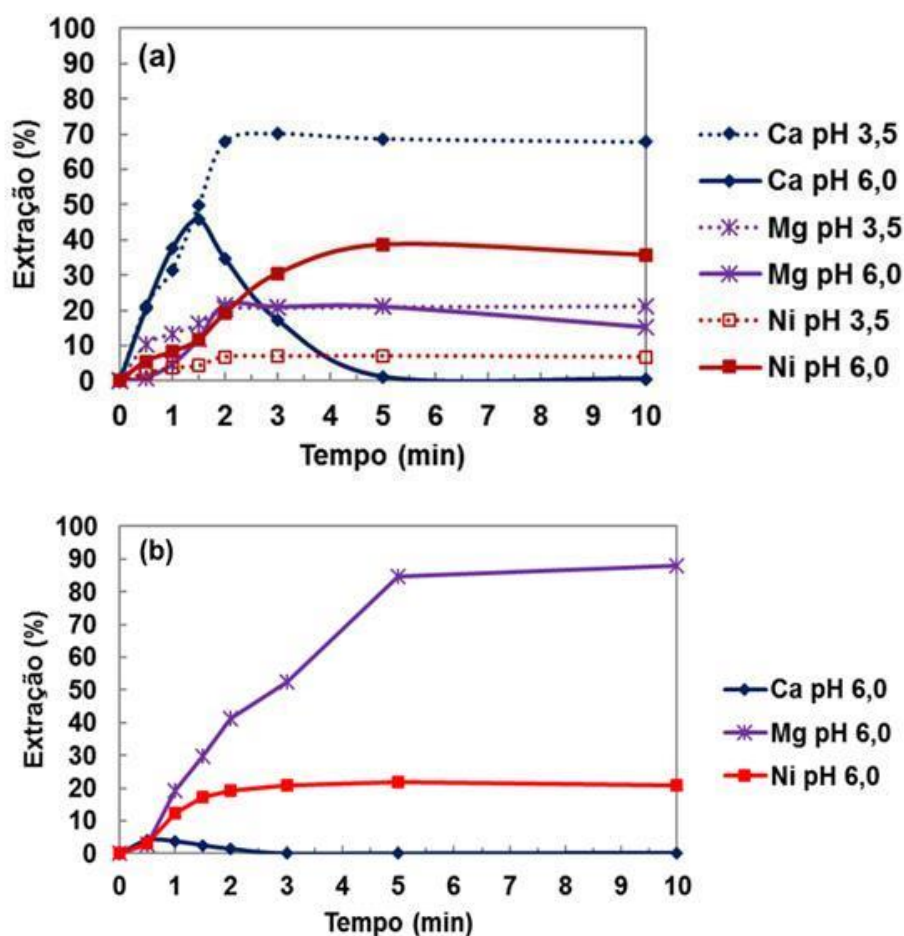
**Figura 1.** Curvas de extração percentual de Ca (0,5 g/L), Mg (3,04 g/L) e Ni (88 g/L) utilizando-se 10% v/v D2EHPA + 20% v/v ácido naftênico (curva azul) e 20% v/v Cyanex 272 (curva vermelha), dissolvidos em Exxsol D80, razão A/O = 1 a 50°C.

Observa-se que o sistema orgânico contendo D2EHPA + ácido naftênico possui maior afinidade na extração de Ca (Figura 1(a)). A seguinte ordem de extração foi obtida: Ca > Mg > Ni para pH ≤ 5. As extrações de Ca e de Mg aumentaram com a



elevação do pH do licor e atingiram um máximo de 72% e 24% em pH 3,5 e 4,0, respectivamente. Em seguida, as extrações de Mg decresceram gradativamente para 19% em pH 6, enquanto as de Ca diminuíram progressivamente até atingir 1,5% em pH 5,5. Comportamento oposto é verificado em relação à preferência de extração dos metais alcalinos terrosos usando-se Cyanex 272. As extrações de Mg aumentaram com a elevação do pH do licor e atingiram 90% em pH 6, e o Ca foi rejeitado pelo Cyanex 272 (extrações < 4,6%) para  $2 \leq \text{pH} \leq 6$ . Similaridades nas extrações de Ni foram obtidas para ambos os sistemas orgânicos (Figura 1(c)). Suas extrações aumentaram gradualmente com a diminuição de acidez do licor e atingiram em pH 6, 17% e 26%, utilizando-se os extratantes Cyanex 272 e D2EHPA + ácido naftênico, respectivamente.

Analisou-se por meio de ensaios cinéticos, mostrados na Figura 2, a existência de máximo nas curvas de extração de Ca e Mg (Figuras 1(a) e 1(b)).



**Figura 2.** Extração cinética de Ca (0,5 g/L), Mg (3,04 g/L) e Ni (88 g/L) do licor sintético sulfúrico em pH 3,5 e 6,0 utilizando-se (a) 10% v/v D2EHPA + 20% v/v ácido naftênico, e (b) 20% v/v Cyanex 272, dissolvidos em Exxsol D80, razão A/O = 1 a 50°C.

De maneira geral, observa-se que a cinética de extração dos metais pelo sistema D2EHPA + ácido naftênico é rápida, o que favorece sua aplicação em escala industrial. Em pH 3,5, o equilíbrio é alcançado em apenas 2 minutos, com extrações de aproximadamente 68% de Ca, 20% de Mg e 7% de Ni. Em pH 6, há um aumento da competição metálica entre Ca, Mg e Ni pelos extratantes D2EHPA e ácido naftênico, em função das maiores extrações de Ni (Figuras 1(c) e 2(a)). Como resultado das elevadas razões de concentração do Ni em relação ao Ca ( $[\text{Ni}]/[\text{Ca}] =$

176) e Mg ( $[Ni]/[Mg] = 29$ ), o Ni disponível em fase aquosa substitui o Ca e o Mg extraídos pelo sistema D2EHPA + ácido naftênico. Com isso, quase todo o Ca (cerca de 45%) e parte do Mg (6%) retornam para a fase aquosa (licor) com o aumento do tempo ( $1,5 \leq \text{tempo} \leq 10$  minutos). Conseqüentemente, a extração percentual desses metais diminui, o que acarreta em pontos de máximo nas curvas de extração observadas para o Mg e, principalmente, para o Ca (Figuras 1(b) e 1(a), respectivamente). Esse fenômeno é conhecido por efeito *crowding out* e já foi observado na literatura especializada nas extrações de Mn e Co [4,10]. Portanto, infere-se que as separações Ca/Ni e Mg/Ni são favorecidas para  $\text{pH} \leq 3,5$  e  $\text{pH} \leq 4$ , respectivamente, uma vez que o efeito *crowding out* não foi observado (Figuras 1(a), 1(b) e 2(a)). Este nível de pH também é interessante, pois evita ajuste de pH no licor pré-tratado com Cyanex 272 para extração de Co, Mn, Cu e Zn. Em valores de  $\text{pH} > 3,5$  e  $\text{pH} > 4$ , como resultado desse efeito, a separação do Ca e Mg em relação ao Ni é dificultada. Logo, deve-se evitar a purificação do licor nessas faixas de pH. Verifica-se na Figura 2(b) que a extração de Mg pelo Cyanex 272, em pH 6, é rápida (equilíbrio foi alcançado em 5 min com cerca de 85% de extração) e não é prejudicada, uma vez que o efeito *crowding out* não é observado. Já a extração de Ca é afetada por esse efeito a partir de 30 segundos, indicando que a separação Ca/Ni pelo Cyanex 272 é extremamente difícil.

### 3.2 Fatores de separação do Ca e Mg em relação ao Ni

No contexto deste trabalho, os valores dos fatores de separação ( $\beta_{M/Ni}$ ) indicam o quão eficiente um extratante (ou mistura dos extratantes) pode separar seletivamente M (Ca ou Mg) em relação ao Ni. Esse fator pode ser calculado por meio da equação (1):

$$\beta_{M/Ni} = \frac{D_M}{D_{Ni}} = \frac{[M]_{org}/[M]_{aq}}{[Ni]_{org}/[Ni]_{aq}} \quad (1)$$

na qual  $D_M$  (ou  $D_{Ni}$ ) representa o coeficiente de distribuição. O valor de D é calculado por meio da razão entre a concentração do metal M nas fases orgânica e aquosa em cada pH de equilíbrio desejado [13]. Os valores dos fatores de separação  $\beta_{Ca/Ni}$  e  $\beta_{Mg/Ni}$  são apresentados na Tabela 1.

**Tabela 1.** Fatores de separação  $\beta_{Ca/Ni}$  e  $\beta_{Mg/Ni}$  utilizando-se D2EHPA + ácido naftênico e Cyanex 272, razão A/O = 1 a 50°C

pH de equilíbrio	D2EHPA + ácido naftênico		Cyanex 272	
	$\beta_{Ca/Ni}$	$\beta_{Mg/Ni}$	$\beta_{Ca/Ni}$	$\beta_{Mg/Ni}$
2,5	25	7	1	3
3,0	34	6	1	4
3,5	40	5	2	5
4,0	41	4	2	6
4,5	12	3	1	7
5,0	6	2	0,4	8
5,5	2	1	0,2	16
6,0	0,2	0,7	0,1	41

De maneira geral, o desempenho do sistema D2EHPA + ácido naftênico favorece a separação Ca/Ni ( $\beta_{Ca/Ni} = 6-41$ ) em detrimento da separação Mg/Ni ( $\beta_{Mg/Ni} = 1-7$ ) para

$2,5 \leq \text{pH} \leq 6,0$ . Como consequência do efeito *crowding out*, a seletividade desses extratantes, principalmente em relação ao Ca, é comprometida para  $\text{pH} > 4$ , resultando em decréscimo nos valores de  $\beta_{\text{Ca/Ni}}$  e  $\beta_{\text{Mg/Ni}}$ . Já a eficiência da seletividade do Cyanex 272 em relação ao Mg é notavelmente superior à do Ca na faixa de pH de 5 a 6 ( $\beta_{\text{Ca/Ni}} = 0,1-0,4$  e  $\beta_{\text{Mg/Ni}} = 8-41$ ). Portanto, pode-se concluir que as separações Ca/Ni e Mg/Ni podem ser realizadas utilizando-se 2 circuitos de extração. No primeiro, Ca pode ser removido do licor pelo sistema D2EHPA + ácido naftênico. O pH ótimo é 3,5, uma vez que são extraídos cerca de 72% de Ca com apenas 6% de Ni apresentando  $\beta_{\text{Ca/Ni}} = 40$ . Podem ser estimados 2 estágios de contatação (número de vezes que o licor deve ser colocado em contato com uma nova solução orgânica, isenta de metais, para promover a máxima extração dos metais de interesse) para a completa extração de Ca do licor. Em seguida, no segundo circuito, o licor deve ser direcionado a uma etapa de extração de Mg pelo Cyanex 272. Recomenda-se que essa extração seja conduzida em pH 5,5, no qual são removidos 66% de Mg ( $\beta_{\text{Mg/Ni}} = 16$ ) com 11% de Ni, estimando-se de 2 estágios de contatação. Em ambos os circuitos, o Ni co-extraído com o Ca e Mg pode ser recuperado da fase orgânica por meio da técnica de reextração seletiva [14]. Logo, o licor obtido contendo Ni purificado em relação aos metais alcalinos terrosos pode ser direcionado a etapa de eletrorrecuperação obtendo-se catodos de Ni.

#### 4 CONCLUSÕES

- Ca é extraído preferencialmente pelo sistema orgânico contendo D2EHPA + ácido naftênico em  $\text{pH} \leq 5$  e Mg pelo Cyanex 272 em  $5 \leq \text{pH} \leq 6$ ;
- A cinética de extração de Ca e Mg é rápida alcançando o equilíbrio em tempo inferior a 6 minutos;
- O efeito *crowding out* observado para o sistema D2EHPA + ácido naftênico, compromete as separações Ca/Ni para  $\text{pH} > 3,5$  e Mg/Ni para  $\text{pH} > 4$ ;
- A purificação do licor concentrado de Ni requer o uso de 2 circuitos de extração. O sistema D2EHPA + ácido naftênico deve ser utilizado para promover a extração de Ca. A melhor condição para essa finalidade ocorre em pH 3,5 ( $\beta_{\text{Ca/Ni}} = 40$ ), no qual são extraídos 72% de Ca com 22% de Mg e 6% de Ni. Estima-se 2 estágios de contatação para alcançar a máxima extração de Ca;
- O licor isento de Ca pode ser submetido a uma extração de Mg pelo Cyanex 272. O pH ótimo é 5,5, em que são extraídos 66% de Mg ( $\beta_{\text{Mg/Ni}} = 16$ ) com 11% de Ni. São estimados 2 estágios de contatação para a completa remoção de Mg do licor. A solução aquosa purificada de Ni pode ser direcionada à etapa de eletrorrecuperação obtendo-se Ni metálico.

#### Agradecimentos

Os autores agradecem pelo suporte financeiro do CNPq (CT-Mineral, Processo 550243/2011-9, bolsa Produtividade em Pesquisa nº 304050/2016-4 e bolsa de doutorado), FAPEMIG, CAPES-PROEX e INCT-Acqua (Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia em Recursos Minerais, Água e Biodiversidade [www.acqua-inct.org](http://www.acqua-inct.org)), e também à Cytec Canadá pelo fornecimento de amostras de Cyanex 272.

#### REFERÊNCIAS

- 1 Williams C, William H, Vaughan J. Selective leaching of nickel from mixed nickel cobalt hydroxide precipitate. *Hydrometallurgy*. 2013; 138: 84-92.
- 2 Chong S, Hawker W, Vaughan J. Selective reductive leaching of oxidized cobalt containing residue. *Minerals Engineering*. 2013; 54: 82-87.
- 3 Sole K, Cole P. Purification of nickel by solvent extraction. *Solvent Extraction and Ion Exchange*. 2003; 15: 143-195.
- 4 Cheng CY, Urbani MD, Davies MG, Pranolo Y, Zhu, Z. Recovery of nickel and cobalt from leach solutions of nickel laterites using a synergistic system consisting of Versatic 10 and Acorga CLX 50. *Minerals Engineering*. 2015; 77: 17-24.
- 5 Innocenzi V, Vegliò F. Separation of manganese, zinc and nickel from leaching solution of nickel-metal hydride spent batteries by solvent extraction. *Hydrometallurgy*. 2012; 129-130: 50-58.
- 6 Sousa Junior CS, Ximenes DS, Nascimento M, Nascimento KRPR, Cunha OGC. Modelagem termodinâmica por extração por solvente de metais divalentes em meio sulfato usando D2EHPA. *Química Nova*. 2012; 35(2): 301-307.
- 7 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.
- 8 Guimarães AS, Silva PS, Mansur, MB. Purification of nickel from multicomponent aqueous sulfuric solutions by synergistic solvent extraction using Cyanex 272 and Versatic 10. *Hydrometallurgy*. 2014; 150: 173-177.
- 9 Donegan S. Direct solvent extraction of nickel at Bulong operations. *Minerals Engineering*. 2006; 19: 1234-1245.
- 10 Cheng, CY. Purification of synthetic laterite leach solutions by solvent extraction using D2EHPA. *Hydrometallurgy*. 2000; 56: 369-386.
- 11 Guimarães AS, Mansur MB. Extração por solventes sinérgica de níquel, cálcio e magnésio com os extratantes Cyanex 272 e Cyanex 923. In: *Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa*; 2015; Poços de Caldas, Brasil. Minas Gerais: ENTMME; 2015. p. 910-918.
- 12 Santos LH, Carvalho PLG, Rodrigues GD, Mansur MB. Selective removal of calcium from sulfate solutions containing magnesium and nickel using aqueous two phase systems (ATPS). *Hydrometallurgy*. 2015; 156: 259-263.
- 13 Babakhani A, Rashchi F, Zakeri A, Vahidi E. Selective separation of nickel and cadmium from sulfate solutions of spent nickel-cadmium batteries using mixtures of D2EHPA and Cyanex 302. *Journal of Power Sources*. 2014; 247: 127-133.
- 14 Wang LY, Lee MS. Development of a separation process for the selective extraction of hafnium(IV) over zirconium(IV) from sulfuric acid solutions by using D2EHPA. *Hydrometallurgy*. 2016; 160: 12-17.