

EXTRAÇÃO POR SOLVENTES SINÉRGICA DE CÁLCIO, MAGNÉSIO E NÍQUEL UTILIZANDO-SE CYANEX 272 E CYANEX 301*

Alexandre Silva Guimarães¹
Marcelo Borges Mansur²

Resumo

A extração por solventes sinérgica dos metais cálcio, magnésio e níquel, presentes em soluções aquosas sulfúricas em níveis de concentração similares aos dos licores industriais HPAL (*High Pressure Acid Leaching*), foi avaliada neste trabalho empregando-se os extratantes comerciais Cyanex 272 e Cyanex 301. O uso de Cyanex 301 (10%v/v) sozinho não se mostrou eficiente, em decorrência do baixo percentual de extração e da baixa seletividade entre os metais. Quando misturado ao Cyanex 272, porém, observou-se a possibilidade de remoção seletiva de magnésio, deixando cálcio e níquel em solução. A melhor condição operacional foi obtida utilizando-se 5-10%v/v de Cyanex 301 e 20% de Cyanex 272, na faixa de pH entre 5,4-5,7, na qual se extraiu aproximadamente 70-80% de magnésio, 15-35% de cálcio e 10-15% de níquel.

Palavras-chave: Níquel; Extração por solventes; Cyanex 272; Cyanex 301.

SYNERGISTIC SOLVENT EXTRACTION OF CALCIUM, MAGNESIUM AND NICKEL USING CYANEX 272 AND CYANEX 301

Abstract

The synergistic solvent extraction of metals calcium, magnesium and nickel, present in sulfuric aqueous solutions in concentration levels similar to HPAL industrial liquors (*High Pressure Acid Leaching*), was evaluated in this study using the commercial extractants Cyanex 272 and Cyanex 301. The use of Cyanex 301 (10%v/v) alone was not efficient, due to the low extraction percent and the low selectivity between metals. When mixed with Cyanex 272, however, it is possible to selectively extract magnesium, leaving calcium and nickel in the solution. The best operating condition was found using 5-10%v/v of Cyanex 301 and 20%v/v of Cyanex 272, at pH range of 5.4-5.7, in which around 70-80% of magnesium was extracted, as well as 15-35% of calcium and 10-15% of nickel.

Keywords: Nickel; Solvent extraction; Cyanex 272; Cyanex 301.

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

² Engenheiro Químico, Doutor, Professor Associado, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

A obtenção de níquel com elevado teor de pureza a partir de minérios lateríticos constitui um desafio tecnológico. Em tais minérios, têm-se, além do níquel, outros metais como cálcio, cobalto, cobre, ferro, magnésio, manganês e zinco. Assim, após a etapa de beneficiamento do minério (cominuição, classificação, concentração e separação sólido-líquido visando ajustar a granulometria, composição, teor, natureza química e porosidade do minério), as lateritas de níquel são lixiviadas. No método HPAL (*High Pressure Acid Leaching*), o minério é alimentado em autoclaves ($T = 250-270^{\circ}\text{C}$ e $P = 1-2 \text{ atm}$) e lixiviado com ácido sulfúrico, com o intuito de se promover a dissolução majoritária do níquel. No entanto, a solubilização inerente de outros metais requer o envio do licor para etapas de purificação. Inicialmente, o ferro pode ser separado do licor mediante precipitação, sendo removido sob as formas de jarosita e hematita [1]. A formação de jarosita é favorecida adicionando-se sementes de jarosita, mantendo-se a temperatura e pH do licor nas faixas compreendidas entre $95-100^{\circ}\text{C}$ e $1,5-1,8$, respectivamente [2]. Em seguida, o licor é submetido a uma etapa de filtração.

Em seguida, tem-se a separação do cobalto, cobre, manganês e zinco que pode ser realizada utilizando-se a técnica de extração por solventes com o extratante Cyanex 272 (ácido 2,4,4-trimetil-pentil fosfínico), deixando no licor os metais cálcio, magnésio e níquel, conforme demonstrado por Guimarães et al. [3]. A extração por solventes consiste na contactação de uma fase aquosa (licor de lixiviação), que contém os metais de interesse, com uma fase orgânica adequada, composta por um extratante específico (molécula orgânica) solubilizado em um diluente orgânico apropriado [4].

Dada a dificuldade de purificação do licor de níquel frente aos metais alcalinos terrosos cálcio e magnésio com Cyanex 272, uma alternativa para aumentar a capacidade de extração/separação destes metais consiste no uso da extração por solventes sinérgica, que consiste na mistura de dois ou mais extratantes comercialmente disponíveis na composição da fase orgânica [4-6]. As principais vantagens do uso desta técnica consistem na possibilidade de executar separações seletivas em diversas faixas de concentração e teores variados de metais, elevada recuperação do metal de interesse, redução da geração global de resíduos e reciclo da fase orgânica utilizada no processo [4,7]. O extratante Cyanex 272 é utilizado em diversas plantas industriais, como Bulong nas Filipinas, Murin Murin e Cawse na Austrália, e Votorantim no Brasil, para promover a separação cobalto/níquel [8,9]. Logo, seria interessante propor um sistema extrativo sinérgico com este reagente, de modo a garantir a separação Co/Ni, e aprimorar a purificação de níquel frente aos metais alcalino terrosos, uma vez que o Cyanex 272 sozinho não é seletivo na separação dos metais cálcio, magnésio e níquel [3].

Neste contexto, este trabalho propõe analisar a extração por solventes sinérgica utilizando-se os extratantes Cyanex 272 e Cyanex 301 (ácido di-2-4-4-trimetilpentil di-tiofosfínico) na purificação de níquel diante dos contaminantes cálcio e magnésio, em meio sulfúrico, em níveis de concentração semelhantes aos dos licores industriais obtidos pelo processo HPAL.

realização dos ensaios, a ocorrência de pequena evaporação de n-heptano. Desta maneira, fez-se a retirada de alíquotas apenas do licor sintético, de modo que a razão A/O permanecesse unitária. Baseando-se em ensaios preliminares, este procedimento mostrou-se apropriado e reprodutível [3]. O aumento no pH foi efetuado mediante gotejamento de solução de NaOH 5 e 10 mol/L (marca Synth, grau analítico). Todo este procedimento foi repetido no nível de pH seguinte.

2.4 Procedimento Analítico

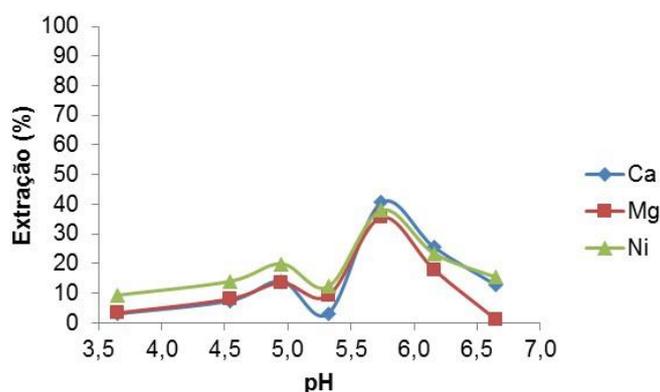
A concentração dos metais cálcio, magnésio e níquel contidos nas alíquotas do licor sintético recolhidas em cada valor de pH foi analisada quantitativamente por espectrofotometria de absorção atômica (marca Perkin Elmer, modelo AAnalyst 300) no Laboratório de Análises Químicas (LAQ) do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFMG. A concentração dos metais na fase orgânica foi calculada por balanço de massa.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

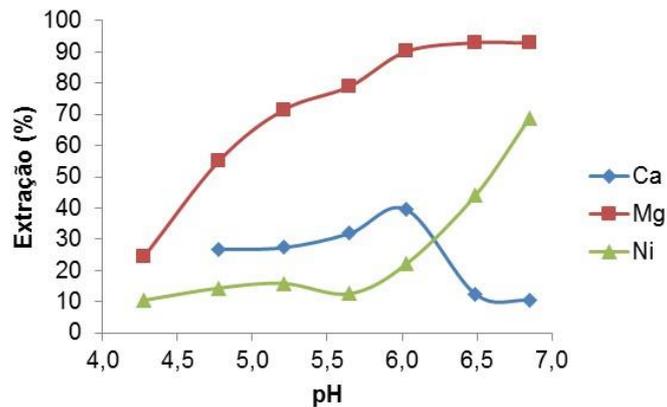
3.1 Efeito do pH e da Concentração dos Extratantes Cyanex 301 e Cyanex 272

As curvas de extração percentual dos metais cálcio, magnésio e níquel utilizando-se os extratantes Cyanex 272 (20% v/v) e/ou Cyanex 301 (5, 10 e 20% v/v) encontram-se mostradas na Figura 2, variando-se a faixa de pH da fase aquosa entre 3,0 e 6,8 ($T = 50^{\circ}\text{C}$ e razão A/O = 1). De uma maneira geral, observa-se um aumento na extração dos metais com a elevação do pH do licor. Este comportamento caracteriza a extração de cátions metálicos quando se utiliza extratantes de natureza catiônica [4], como é o caso dos reagentes Cyanex 301 e Cyanex 272.

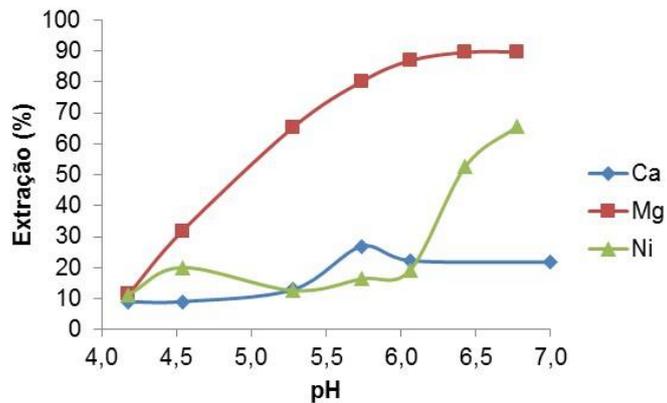
Observa-se, na Figura 2(a), que o uso de Cyanex 301 sozinho não é eficiente, tanto em termos de extração percentual dos metais, quanto em termos de separação ou seletividade de um ou outro metal frente aos demais. Extrações simultâneas de cálcio (entre 3 e 41%), magnésio (entre 3 e 36%) e níquel (entre 9 e 38%) foram obtidas considerando-se a faixa de pH estudada, entre 3,0 e 6,8.



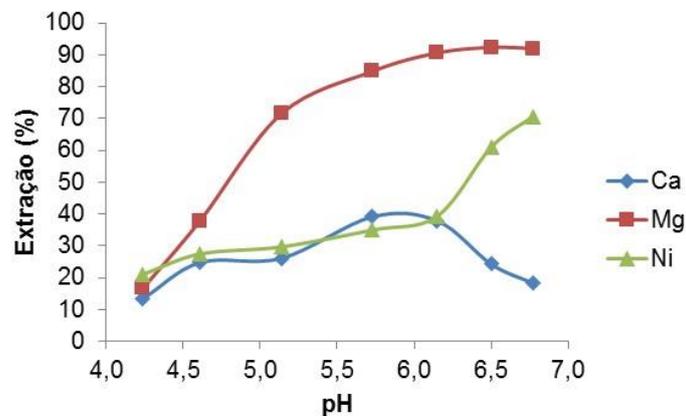
(a) 10%v/v de Cyanex 301



(b) 5%v/v de Cyanex 301 + 20%v/v de Cyanex 272



(c) 10%v/v de Cyanex 301 + 20%v/v de Cyanex 272



(d) 20%v/v de Cyanex 301 + 20%v/v de Cyanex 272

Figura 2. Extração dos metais cálcio, magnésio e níquel contidos no licor sintético sulfúrico utilizando-se os extratantes Cyanex 272 e Cyanex 301 diluídos em n-heptano ([Ca] = 0,5 g/L, [Mg] = 3,04 g/L, e [Ni] = 88 g/L; razão A/O = 1; T = 50°C).

Porém, o uso misturas orgânicas contendo 20%v/v de Cyanex 272 em concentrações variadas de Cyanex 301 (5, 10 e 20%v/v) permite obter comportamento totalmente distinto na extração dos metais cálcio, magnésio e níquel, como mostrado nas Figuras 2(b)-(d). As extrações de magnésio, por exemplo, atingiram patamares superiores a 80% em níveis de pH > 5,5, não sendo observadas diferenças apreciáveis nas curvas de extração deste metal com o aumento dos níveis de concentração de Cyanex 301 de 5 para 20%v/v nas soluções

orgânicas contendo 20%v/v de Cyanex 272. As extrações de níquel em pH < 6 aumentaram levemente com o pH e com o aumento na concentração de Cyanex 301, alcançando extrações superiores a 60% em pH > 6,5. Já as extrações de cálcio atingiram um máximo de extração, em torno de 30-40%, numa faixa de pH entre 5,5 e 6,1, decrescendo com a elevação do pH do licor. De acordo com Guimarães et al. [3], este comportamento pode ser atribuído a uma troca catiônica entre cálcio e níquel. Logo, à medida que o pH do licor é aumentado, o cálcio extraído pela mistura de extratantes é substituído pelo níquel, retornando, assim, para a fase aquosa e resultando em menores extrações de cálcio.

3.2 Fator de Separação entre os Metais Cálcio, Magnésio e Níquel

A separação ou seletividade dos metais cálcio, magnésio e níquel foi calculada utilizando-se o fator de separação, $\beta_{A/B}$, conforme a equação (1):

$$\beta_{A/B} = \frac{D_A}{D_B} = \frac{[A]_{org}/[A]_{aqu}}{[B]_{org}/[B]_{aqu}} \quad (1)$$

em que D_A (ou D_B) é o coeficiente de distribuição dos metais, que é definido por meio da razão entre a concentração do metal A (ou B) na fase orgânica e na fase aquosa, em cada valor de pH de equilíbrio [4].

Os valores das seletividades $\beta_{Ca/Ni}$, $\beta_{Mg/Ca}$ e $\beta_{Mg/Ni}$ encontram-se mostrados na Tabela 1.

Tabela 1. Seletividade entre os metais cálcio, magnésio e níquel, $\beta_{Ca/Ni}$, $\beta_{Mg/Ni}$ e $\beta_{Mg/Ca}$, utilizando-se os extratantes Cyanex 272 (20%v/v) e/ou Cyanex 301 (5,10 e 20%v/v) para $4,5 < \text{pH} < 6,6$ (razão A/O = 1, T = 50°C)

pH de equilíbrio	10%v/v Cyanex 301			20%v/v Cyanex 272								
				5%v/v Cyanex 301			10%v/v Cyanex 301			20%v/v Cyanex 301		
	$\beta_{Ca/Ni}$	$\beta_{Mg/Ni}$	$\beta_{Mg/Ca}$									
4,5 - 4,8	≈ 0	≈ 0	0,2	2	7	3	0,4	2	5	0,9	2	2
4,9 - 5,3	≈ 0	≈ 0	0,7	2	13	7	1	13	13	0,8	6	7
5,4 - 5,7	≈ 0	≈ 0	≈ 0	3	26	8	2	21	11	1	11	9
5,8 - 6,6	≈ 0	≈ 0	≈ 0	0,2	17	93	1	28	23	0,2	8	37

Os valores de seletividade inferiores à unidade mostrados na Tabela 1 revelam a baixa seletividade do Cyanex 301 puro (10%v/v) na separação entre os metais cálcio, magnésio e níquel. O uso somente de Cyanex 272 (20%v/v) também não permite uma separação eficiente entre estas três espécies metálicas, como apresentado por Guimarães et al. [3], daí a busca por uma mistura entre extratantes. A mistura entre Cyanex 272 e Cyanex 301, de uma maneira geral, apresentaram maiores valores dos fatores de separação para $\beta_{Ca/Ni}$ (entre 0,2 e 3) e principalmente para $\beta_{Mg/Ni}$ (entre 2 e 28) e $\beta_{Mg/Ca}$ (entre 3 e 93), na faixa de pH entre 4,5 e 6,6, sobretudo quando se utiliza menores níveis de concentração de Cyanex 301 (5-10%v/v) misturados com 20%v/v de Cyanex 272. Tal resultado indica maior facilidade na separação do magnésio frente ao cálcio e níquel. Já a separação de cálcio frente ao níquel não é favorecida pela mistura entre Cyanex 272 e Cyanex 301, uma vez que os valores de $\beta_{Ca/Ni}$ apresentaram valores menores que 3.

A condição operacional mais favorável para realizar a separação Mg/Ni e Mg/Ca ocorre com o sistema extrator contendo 5-10%v/v de Cyanex 301 com 20%v/v de Cyanex 272, na faixa de pH entre 5,4-5,7, na qual se extraiu aproximadamente 70-80% de magnésio, 15-35% de cálcio e 10-15% de níquel. Nestas condições, a separação do magnésio frente aos demais metais pode ser realizada em dois estágios de contactação. Há, porém, duas desvantagens apontadas para o sistema Cyanex 272 e Cyanex 301: (1) A extração de níquel é elevada, logo é preciso lavar o extrato para reduzir perdas no metal, e (2) A extração de cálcio é baixa, sendo necessário o polimento da solução aquosa final mediante uso de outro extrator orgânico sinérgico ou mesmo outro método de separação, por exemplo, sistemas aquosos bifásicos que se mostraram seletivos para cálcio sem a necessidade de extratantes [10]. Outra desvantagem levantada é inerente ao Cyanex 301. Segundo Flett [8], a presença de ferro(III) no licor pode degradar o reagente, logo sua remoção completa é imperativa, sendo recomendada, ainda, uma etapa adicional de redução do ferro(III) remanescente a ferro(II).

4 CONCLUSÕES

A separação dos metais cálcio, magnésio e níquel em níveis de concentração similares aos licores sulfúricos HPAL utilizando-se a extração por solventes sinérgica com os extratantes Cyanex 272 e Cyanex 301 foi avaliada neste trabalho. As principais conclusões são:

- O uso de Cyanex 301 (ou Cyanex 272) somente é ineficaz na extração seletiva dos metais cálcio, magnésio e níquel. No caso do Cyanex 301 (10%v/v), foram obtidas extrações simultâneas de cálcio (entre 3 e 41%), magnésio (entre 3 e 36%) e níquel (entre 9 e 38%), e a seletividade $\beta_{Ca/Ni}$, $\beta_{Mg/Ni}$ e $\beta_{Mg/Ca}$ foram menores que 1;
- Os sistemas extrativos sinérgicos contendo menores níveis de concentração de Cyanex 301 (5-10% v/v) misturados com Cyanex 272 (20%v/v) propiciam a separação efetiva do magnésio frente ao cálcio e níquel, porém não permite a separação entre cálcio e níquel;
- A condição operacional mais favorável para realizar a separação Mg/Ni e Mg/Ca ocorre com o sistema extrator contendo 5-10%v/v de Cyanex 301 com 20%v/v de Cyanex 272, na faixa de pH entre 5,4-5,7, na qual se extraiu aproximadamente 70-80% de magnésio, 15-35% de cálcio e 10-15% de níquel.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Cytec Canadá pelo fornecimento das amostras de Cyanex 272 e Cyanex 301, ao Laboratório de Análises Químicas do DEMET/UFMG pelas análises realizadas, ao apoio financeiro do CNPq (CT-Mineral, Processo 550243/2011-9 e bolsa de doutorado), à FAPEMIG, à CAPES-PROEX e ao INCT-Acqua (Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia em Recursos Minerais, Água e Biodiversidade www.acqua-inct.org).

REFERÊNCIAS

- 1 Rydberg J, Cox M, Musikas C, Choppin GR. Principles and practices of solvent extraction. New York: Marcel Dekker; 2004.

- 2 Lara MV. Separação de metais em meio sulfúrico, por extração líquido-líquido, a partir de mistura multicomponente [Dissertação de Mestrado]. Belo Horizonte, Universidade Federal de Minas Gerais; 2011.
- 3 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;50,173-177.
- 4 Ritcey GM, Ashbrook AW. Solvent Extraction - Principles and Applications to Process Metallurgy: Part I. Process Metallurgy, vol 1.; Amsterdam, Netherlands; 1984.
- 5 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.
- 6 Cheng CY, Boddy G, Zhang W, Godfrey M, Robinson DJ, Pranolo Y, et al. Recovery of nickel and cobalt from laterite leach solutions using direct solvent extraction: Part 1 - selection of a synergistic SX system. *Hydrometallurgy*, 2010;104:45-52.
- 7 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.
- 8 Flett DS. Solvent extraction in hydrometallurgy: the role of organophosphorus extractants. *Journal of Organometallic Chemistry*, 2005;690:2426-2438.
- 9 Devi N, Nathasarma K, Chakravortt V. Separation and recovery of cobalt (II) and nickel (II) from sulphate solutions using sodium salts of D2EHPA, PC 88A and Cyanex 272. *Hydrometallurgy*, 1998;49:47-61.
- 10 Santos LH, Carvalho PLG, Rodrigues GD, Mansur MB. Selective removal of calcium from sulfate solutions containing magnesium and nickel using Aqueous Two-Phase Systems. *Hydrometallurgy*, submitted.