

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

Alexandre Silva Guimarães¹
Marcelo Borges Mansur²

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 eletrorrecuperação 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.

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, 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/cm³), Cyanex 272 (pureza 85%; fabricante Cytec; peso molecular: 290 g/mol; densidade (24°C): 0,92 g/cm³) e ácido naftênico (pureza 97%; marca Sigma-Aldrich; densidade (20°C): 0,92 g/cm³) 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.

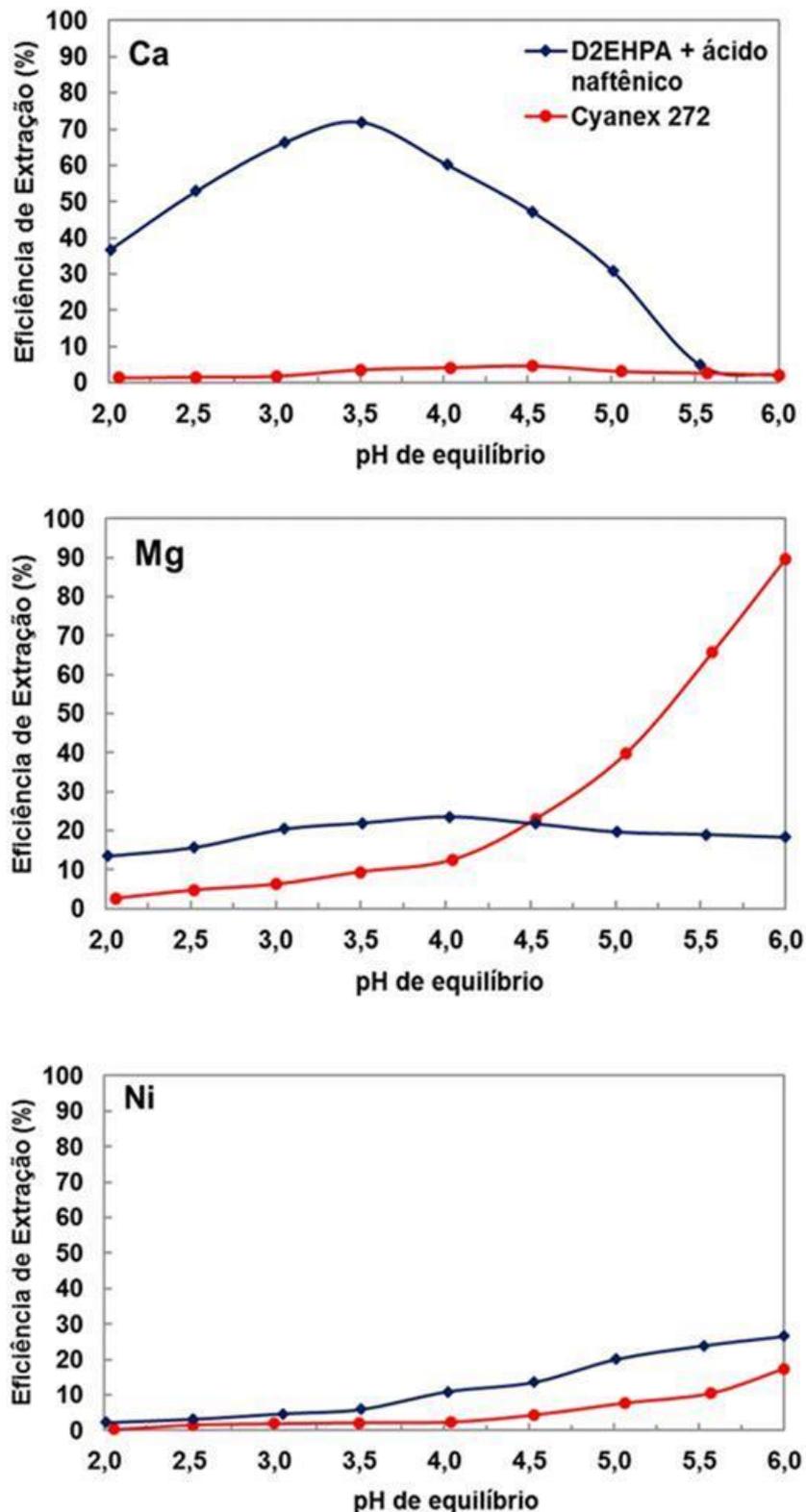


Figura 1. Curvas de extração percentual de Ca (0,5 g/L), Mg (3,04 g/L) e Ni (88 g/L) utilizando-se 10% v/v D2EHPA + 20% v/v ácido naftênico (curva azul) e 20% v/v Cyanex 272 (curva vermelha), dissolvidos em Exxsol D80, razão A/O = 1 a 50°C.

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)).

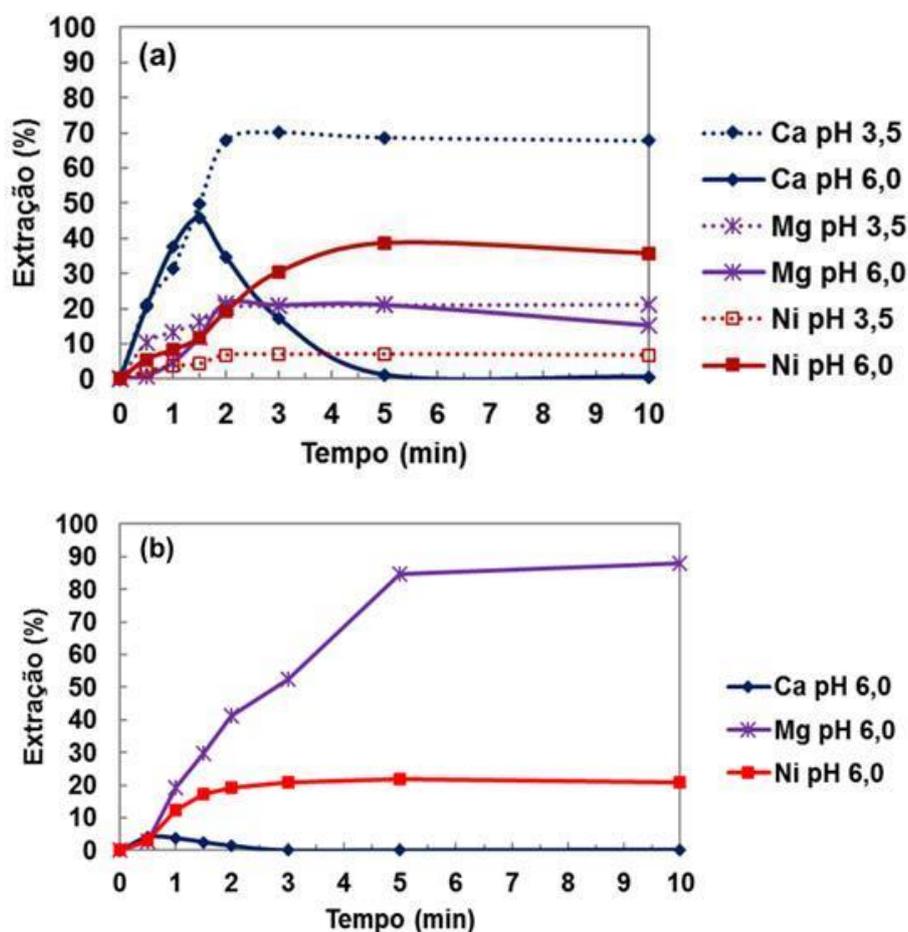


Figura 2. Extração cinética de Ca (0,5 g/L), Mg (3,04 g/L) e Ni (88 g/L) do licor sintético sulfúrico em pH 3,5 e 6,0 utilizando-se (a) 10% v/v D2EHPA + 20% v/v ácido naftênico, e (b) 20% v/v Cyanex 272, dissolvidos em Exxsol D80, razão A/O = 1 a 50°C.

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), e também à Cytec Canadá pelo fornecimento de amostras de Cyanex 272.

REFERÊNCIAS

* Contribuição técnica ao 72º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 17º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, parte integrante da ABM Week, realizada de 02 a 06 de outubro de 2017, São Paulo, SP, Brasil.

- 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.