

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA METALÚRGICA,  
MATERIAIS E DE MINAS

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**“Purificação de níquel a partir de soluções sulfúricas  
por extração por solventes utilizando-se Cyanex 272 e  
misturas de extratantes”**

**AUTOR:** Alexandre Silva Guimarães  
**ORIENTADOR:** Prof. Marcelo Borges Mansur

JANEIRO DE 2014

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA METALÚRGICA,  
MATERIAIS E DE MINAS

Alexandre Silva Guimarães

PURIFICAÇÃO DE NÍQUEL A PARTIR DE SOLUÇÕES SULFÚRICAS POR  
EXTRAÇÃO POR SOLVENTES UTILIZANDO-SE CYANEX 272 E MISTURAS  
DE EXTRATANTES

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais.

Área de Concentração: Tecnologia Mineral  
Orientador: Prof. Marcelo Borges Mansur

Belo Horizonte  
Escola de Engenharia da UFMG  
2014

## Dedicatória

“A vontade de Deus nunca irá levá-lo aonde a Graça de Deus não possa protegê-lo.”

*Chico Xavier*

a Deus pela força e inspiração e  
aos meus pais pelo companheirismo, carinho e amor.

## Agradecimentos

O autor deste trabalho agradece, sinceramente e de coração, a todos aqueles que contribuíram, direta ou indiretamente, com este projeto, e em especial a:

a Deus pela iluminação, coragem e perseverança.

aos meus pais, Geraldo e Maria Geralda, pelo apoio e carinho incondicionais, sou eternamente grato.

ao meu orientador, professor e amigo, Marcelo Borges Mansur, pelo apoio, atenção, entusiasmo, comprometimento, dedicação, ajuda, amizade e ótima orientação que contribuíram de forma decisiva para o meu aprendizado e crescimento pessoal e profissional. Sou muito grato.

ao prof. Emílio Osório Neto e aos técnicos do Laboratório de Análises Químicas (LAQ-DEMET), Bárbara, Evaldo, Guilhermina, Júlia e Ricardo pela paciência, atenção e ajuda, principalmente, nas análises de Espectrofotometria de Absorção Atômica e pela amizade.

à prof. Sônia Rocha e à Emily Becheleni pela ajuda, disponibilidade e permissão para realização de algumas análises por Espectrofotometria de Absorção Atômica no laboratório da Sônia.

à Cláudia Lima Caldeira pela ajuda, disponibilidade, atenção e boas ideias sobre o trabalho.

à Sica (Maria Sylvia Dantas) pela paciência, ajuda e atenção nas análises realizadas por Espectroscopia Raman.

ao Daniel Majuste pela ajuda, atenção e disponibilidade.

ao INCT-Acqua pelo apoio e ajuda.

à Ilda Batista pelo carinho, atenção, alegria, ajuda, amizade e disponibilidade para nos ajudar.

à Marcela Rodrigues e à Priscila Siqueira da Silva pela atenção, comprometimento, ajuda, carinho e amizade.

aos companheiros mestrandos: Natália Lobato e Emanuel Augusto pela ajuda, atenção, disponibilidade e amizade.

aos companheiros de laboratório: Carolina Bittencourt, Leandro Santos, Marcel Souza e Márcio Eustáquio pela atenção, ajuda e amizade.

à CAPES pelo financiamento da bolsa de Mestrado.

à Cida e ao Nelson pela atenção, ajuda, dedicação e amizade.

Sou muito Grato por toda ajuda que recebi, muito Obrigado por contribuírem com esta importante conquista.

## Sumário

Lista de Figuras.....	viii
Lista de Tabelas.....	xii
Resumo.....	xvi
Abstract.....	xvii
1. Introdução .....	1
2. Objetivos .....	3
2.1 Objetivo Geral.....	3
2.2 Objetivos específicos .....	3
3. Revisão de Literatura .....	4
3.1 Níquel: aplicações e produção industrial brasileira.....	4
3.2 Processos hidrometalúrgicos para a obtenção de níquel .....	7
3.3 Extração por solventes aplicada a licores sulfúricos de níquel.....	11
3.3.1 Extratantes D2EHPA, PC 88A e Cyanex 272 aplicados na separação cobalto-níquel .....	13
3.3.2 Extração por solventes de níquel com misturas de extratantes .....	20
4. Metodologia.....	33
4.1 Preparação do licor sintético sulfúrico.....	34
4.2 Procedimento experimental dos ensaios de extração por solventes .....	34
4.3 Procedimentos analíticos .....	36
4.3.1 Espectrofotometria de Absorção Atômica.....	36
4.3.2 Espectroscopia Raman .....	37
4.4 Detalhamento das condições operacionais.....	38
4.4.1 Pré-tratamento do licor .....	38
4.4.2 Purificação de níquel.....	40
4.4.3 Obtenção da Mistura de Ácidos Carboxílicos (MAC) .....	41
4.5 Reagentes, equipamentos e materiais utilizados .....	42
5. Resultados e discussão.....	45
5.1 Extração por solventes: etapa de pré-tratamento do licor .....	45

5.1.1 Comportamento geral de extração dos metais com Cyanex 272 .....	45
5.1.2 Efeito do pH e da concentração de Cyanex 272 no pré-tratamento do licor 51	
5.1.3 Análise da seletividade do pré-tratamento do licor .....	57
5.1.4 Isotermas de extração dos metais extraídos com Cyanex 272 .....	62
5.2 Extração por solventes: etapa de purificação de níquel .....	66
5.2.1 Efeito da mistura de extratantes: Cyanex 272 + ácido versático .....	66
5.2.2 Efeito da mistura de extratantes: Cyanex 272 + Cyanex 301 .....	75
5.2.3 Efeito da mistura de extratantes: Cyanex 272 + ácido naftênico.....	80
5.2.4 Efeito da mistura de extratantes: Cyanex 272 + mistura de ácidos carboxílicos (MAC).....	86
5.2.5 Efeito da mistura de extratantes: Cyanex 272 + D2EHPA .....	93
6. Conclusões .....	101
7. Sugestões para trabalhos futuros.....	103
8. Referências Bibliográficas .....	104
Anexo A: Análise Raman do precipitado formado no licor sintético .....	107
Anexo B: Resultados quantitativos das análises por espectrofotometria de absorção atômica (EAA) dos metais contidos no licor referente à etapa de Pré-tratamento do licor. ....	113
Anexo C: Resultados quantitativos das análises por espectrofotometria de absorção atômica (EAA) dos metais Ca, Mg e Ni do sistema extrator Cyanex 272 + ácido versático.....	116
Anexo D: Resultados quantitativos das análises por espectrofotometria de absorção atômica (EAA) dos metais Ca e Ni contidos nos licores sintéticos de lixiviação dos sistemas monocomponentes.....	118
Anexo E: Resultados quantitativos das análises por espectrofotometria de absorção atômica (EAA) dos metais Ca, Mg e Ni do sistema extrator Cyanex 272 + Cyanex 301. .....	120
Anexo F: Resultados quantitativos das análises por espectrofotometria de absorção atômica (EAA) dos metais Ca, Mg e Ni do sistema extrator Cyanex 272 + ácido naftênico. ....	122

Anexo G: Resultados quantitativos das análises por espectrofotometria de absorção atômica (EAA) dos metais Ca, Mg e Ni do sistema extrator Cyanex 272 + MAC.....124

Anexo H: Resultados quantitativos das análises por espectrofotometria de absorção atômica (EAA) dos metais Ca, Mg e Ni do sistema extrator Cyanex 272 + D2EHPA.126

## Lista de Figuras

Figura 3.1: Aplicações comerciais de níquel em bens de consumo (Adaptado de Farias, 2009). .....	4
Figura 3.2: Balança comercial mensal brasileira de níquel para os anos de (a) 2011 e (b) 2012, de acordo com o Instituto de Metais não Ferrosos - ICZ.....	6
Figura 3.3: Preço médio de níquel por tonelada no mercado mundial na última década, de acordo com o International Nickel Study Group. ....	6
Figura 3.4: Fluxograma genérico de um processo hidrometalúrgico para a obtenção de níquel.....	9
Figura 3.5: Representação esquemática de uma rota de extração hidrometalúrgica para recuperação de metais de soluções aquosas (Adaptado de Rydberg <i>et al.</i> , 1992).....	12
Figura 3.6: Representação das estruturas moleculares dos extratantes (a) D2EHPA, (b) PC 88A e (c) Cyanex 272.....	15
Figura 3.7: Extração de cobalto e níquel com sais de sódio de D2EHPA, PC 88A e Cyanex 272 diluídos em querosene, variando-se a concentração de extratante em (a) 0,03mol/L, (b) 0,05mol/L e (c) 0,06mol/L (Adaptado de Devi <i>et al.</i> , 1998).....	17
Figura 3.8: Carregamento da fase orgânica utilizando-se licores oriundos da lixiviação de minérios lateríticos (Flett, 2005).....	19
Figura 3.9: Representação das estruturas moleculares dos extratantes (a) ácido versático 10, (b) 4PC, (c) LIX63, e (d) TBP.....	21
Figura 3.10: Extração de diversos metais sob a forma catiônica a partir de licor sintético utilizando-se como extratante: (a) ácido versático 10, (b) ácido versático 10/LIX63/TBP e (c) ácido versático 10/4PC diluídos em Shellsol D70 nas condições mostrada na Tabela III.4 (Cheng <i>et al.</i> , 2010).....	23
Figura 3.11: Representação da estrutura molecular do composto alquil-piridina (Preston e du Preez, 2000).....	25
Figura 3.12: Extração de níquel e cálcio utilizando-se ácido versático (—■—) e empregando uma mistura de ácido versático e alquil-piridina (—□—) diluídos em xileno (Preston e du Preez, 2000).....	25
Figura 3.13: Extração de cátions metálicos divalentes contidos em licores sintéticos sulfúricos utilizando-se mistura de ácido versático e alquil-piridina diluídos em parafina (C12-C13) (Preston e du Preez, 2000).....	28

Figura 3.14: Representação da estrutura molecular do LIX® 84-IC (Ndlovu e Mahlangu, 2008).....	30
Figura 3.15: Extração de níquel, cálcio e magnésio pelos extratantes (a) ácido versático, (b) LIX® 84-IC e (c) pela mistura de ácido versático 10 e LIX® 84-IC diluídos em xileno (Ndlovu e Mahlangu, 2008).....	31
Figura 4.1: Montagem experimental utilizada nos ensaios de extração por solventes..	35
Figura 5.1: Efeito da extração de Zn, Cu, Co, Mn, Mg, Ca e Ni com Cyanex 272 diluído em n-heptano em concentrações entre 5 e 20%v/v e pH variável (T = 50°C; A/O = 1).....	49
Figura 5.2: Extração percentual de diversos metais contidos no licor sintético sulfúrico em função do pH em diferentes níveis de concentrações de Cyanex 272 diluídos em n-heptano (T = 50°C; A/O = 1): (a) 5%v/v; (b) 10%v/v; (c) 15%v/v e (d) 20%v/v.....	53
Figura 5.3: Aspecto final dos ensaios de extração por solventes utilizando-se as soluções orgânicas mais concentradas de Cyanex 272: (a) 15%v/v e (b) 20%v/v, diluídas em n-heptano, T = 50°C; A/O = 1.....	56
Figura 5.4: Seletividade dos metais contidos no licor sintético sulfúrico frente ao níquel em função do pH em diferentes níveis de concentração de Cyanex 272 diluídos em n-heptano: (a) 5%v/v; (b) 10%v/v; (c) 15%v/v e (d) 20%v/v (T = 50°C; A/O = 1).....	59
Figura 5.5: Isotermas de extração dos metais (a) manganês, (b) cobre, (c) cobalto e (d) zinco utilizando-se o extratante Cyanex 272 (20%v/v) diluído em n-heptano (T = 50°C; A/O = 1; pH ≈ 3,87-3,91).....	64
Figura 5.6: Extração percentual de cálcio, magnésio e níquel contidos no licor sintético sulfúrico em função do pH com 20%v/v de Cyanex 272 variando-se os níveis de concentrações de ácido versático em: (a) 5%v/v; (b) 10%v/v e (c) 20%v/v, diluídos em n-heptano, (T = 50°C; A/O = 1). .....	69
Figura 5.7: Extração percentual de cálcio e níquel a partir dos licores sintéticos sulfúricos monocomponentes em função do pH utilizando-se 5%v/v de ácido versático com 20%v/v de Cyanex 272 diluídos em n-heptano (T = 50°C; A/O = 1).....	70
Figura 5.8: Imagem do aspecto final dos ensaios de extração por solventes utilizando-se misturas entre Cyanex 272 (20%v/v) e ácido versático (5, 10 e 20% v/v) diluídos em n-heptano, T = 50°C; A/O = 1.....	75

- Figura 5.9: Extração percentual de cálcio, magnésio e níquel contidos no licor sintético sulfúrico em função do pH mantendo-se a concentração de Cyanex 272 fixa em 20%v/v e variando-se os níveis de concentrações de Cyanex 301 em: (a) 5%v/v; (b) 10%v/v e (c) 20%v/v, diluídos em n-heptano, ( $T = 50^{\circ}\text{C}$ ;  $A/O = 1$ ).....77
- Figura 5.10: Aspecto inicial e final dos ensaios de extração por solventes utilizando-se misturas entre Cyanex 272 (20%v/v) e Cyanex 301 (5, 10 e 20%v/v) diluídos em n-heptano,  $T = 50^{\circ}\text{C}$ ;  $A/O = 1$ . ....80
- Figura 5.11: Extração percentual de cálcio, magnésio e níquel contidos no licor sintético sulfúrico em função do pH mantendo-se a concentração de Cyanex 272 fixa em 20%v/v e variando-se os níveis de concentrações do ácido naftênico em: (a) 5%v/v; (b) 10%v/v e (c) 20%v/v, diluídos em n-heptano, ( $T = 50^{\circ}\text{C}$ ;  $A/O = 1$ ). ....82
- Figura 5.12: Extração percentual de cálcio, magnésio e níquel contidos no licor sintético sulfúrico em função do pH mantendo-se a concentração de Cyanex 272 fixa em 20%v/v e variando-se os níveis de concentrações de MAC em: (a) 5%v/v; (b) 10%v/v e (c) 20%v/v, diluídos em n-heptano, ( $T = 50^{\circ}\text{C}$ ;  $A/O = 1$ ). ....88
- Figura 5.13: Imagem do aspecto final dos ensaios de extração por solventes utilizando-se misturas entre Cyanex 272 (20%v/v) e MAC (5, 10 e 20%v/v) diluídos em n-heptano,  $T = 50^{\circ}\text{C}$ ;  $A/O = 1$ . ....93
- Figura 5.14: Extração percentual de cálcio, magnésio e níquel contidos no licor sintético sulfúrico em função do pH mantendo-se a concentração de Cyanex 272 fixa em 20%v/v e variando-se os níveis de concentrações de D2EHPA em: (a) 5%v/v; (b) 10%v/v e (c) 20%v/v, diluídos em n-heptano, ( $T = 50^{\circ}\text{C}$ ;  $A/O = 1$ ).....95
- Figura 5.15: Aspecto final dos ensaios de extração por solventes utilizando-se misturas entre Cyanex 272 (20%v/v) e D2EHPA (5, 10 e 20%v/v) diluídos em n-heptano,  $T = 50^{\circ}\text{C}$ ;  $A/O = 1$ . ....99
- Figura A.1: Imagem do precipitado de cor branca: (a) no momento de preparação do licor sintético sulfúrico; (b) durante a filtração do licor; e (c) após secagem à temperatura ambiente.....107
- Figura A.2: Solubilidade do sulfato de cálcio em soluções sintéticas contendo 0,2mol/L de  $\text{Fe}(\text{SO}_4)_{1,5}$ ; 0,15mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; 0,3mol/L LiCl variando-se as concentrações de sulfato de níquel de 0 a 1,4mol/L (Dutrizac, 2006). ...108

Figura A.3: Imagem da superfície do sólido precipitado no licor sintético sulfúrico (aumento 50x).....	109
Figura A.4: Espectros Raman do $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e do precipitado formado no licor sintético sulfúrico correspondentes as frequências de (a) 0 a $1300\text{cm}^{-1}$ e (b) $3000$ a $3800\text{cm}^{-1}$ .....	111
Figura A.5: Espectros Raman dos reagentes analíticos (a) $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e (b) $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ utilizados na preparação do licor sintético sulfúrico.....	112

## Lista de Tabelas

Tabela III.1: Principais processos hidrometalúrgicos para a obtenção de níquel (Rydberg <i>et al.</i> , 2004). .....	8
Tabela III.2: Principais propriedades físicas e químicas do cobalto e níquel (Stoepler e Ostapczuk, 1992; Carvalho <i>et al.</i> , 1992). .....	14
Tabela III.3: Fator de separação $\beta_{Co/Ni}$ utilizando-se D2EHPA, PC 88A e Cyanex 272 variando-se o pH de equilíbrio e a concentração de extratante (Devi <i>et al.</i> , 1998). .....	18
Tabela III.4: Extração preferencial dos extratantes D2EHPA, PC 88A e Cyanex 272 (Flett, 2005). .....	20
Tabela III.5: Composição química da fase orgânica e condições operacionais dos experimentos realizados por Cheng <i>et al.</i> (2010). .....	22
Tabela III.6: Valores de $pH_{1/2}$ e fator de separação para os metais cobalto, níquel e manganês (Cheng <i>et al.</i> , 2010). .....	24
Tabela III.7: Extração de níquel e cálcio por diferentes ácidos carboxílicos e pela mistura deste ácidos com alquil-piridina (Preston e du Preez, 2000). .....	27
Tabela III.8: Percentual de extração e de carregamento da fase orgânica pelo sistema extrativo formado por ácido versático e alquil-piridina (0,5mol/L para cada extratante) diluídos em parafina (C12-C13) em pH = 5,8 (Preston e du Preez, 2000). .....	29
Tabela IV.1: Composição química do licor sintético sulfúrico. ....	34
Tabela IV.2: Detalhamento dos parâmetros operacionais utilizados na leitura das amostras aquosas via espectrofotômetro de absorção atômica. ....	37
Tabela IV.3: Composição da fase orgânica e variação de acidez dos ensaios de pré-tratamento do licor. ....	39
Tabela IV.4: Composição típica do óleo de coco (Fonte: Óleo de coco Copra – Extra Virgem). .....	40
Tabela IV.5: Composição da fase orgânica e variação de acidez para os ensaios de extração por solventes com misturas entre o Cyanex 272 e outro extratante. ....	41
Tabela V.1: Composição elementar inicial do licor sintético por EAA referente a cada ensaio de extração por solventes, antes da contactação com as soluções orgânicas. ....	46

Tabela V.2. Valores de $pH_{1/2}$ para os metais estudados com Cyanex 272 ( $T = 50^{\circ}C$ ; $A/O = 1$ ).....	53
Tabela V.3: Composição inicial do licor sintético sulfúrico contendo cálcio, magnésio e níquel por EAA referente a cada ensaio de extração por solventes com misturas entre Cyanex 272 e ácido versático, antes da contactação com as soluções orgânicas. ....	67
Tabela V.4: Competição de cálcio e níquel na fase aquosa ( $[Cyanex\ 272] = 20\%v/v$ ; $[ácido\ versático] = 5\%v/v$ ; $T = 50^{\circ}C$ ; $A/O = 1$ ).....	72
Tabela V.5: Fatores de separação dos contaminantes, cálcio e magnésio, em relação ao níquel, utilizando-se 20%v/v de Cyanex 272 variando-se o pH e a concentração de ácido versático.....	74
Tabela V.6: Composição inicial do licor sintético sulfúrico contendo cálcio, magnésio e níquel por EAA referente a cada ensaio de extração por solventes com misturas entre Cyanex 272 e Cyanex 301, antes da contactação com as soluções orgânicas. ....	76
Tabela V.7: Fatores de separação dos contaminantes, cálcio e magnésio, em relação ao níquel utilizando-se 20%v/v de Cyanex 272 variando-se o pH e a concentração de Cyanex 301. ....	79
Tabela V.8: Composição inicial do licor sintético sulfúrico contendo cálcio, magnésio e níquel por EAA referente a cada ensaio de extração por solventes com misturas entre Cyanex 272 e ácido naftênico, antes da contactação com as soluções orgânicas. ....	81
Tabela V.9: Fatores de separação dos contaminantes, cálcio e magnésio, em relação ao níquel utilizando-se 20%v/v de Cyanex 272 variando-se o pH e a concentração de ácido naftênico. ....	84
Tabela V.10: Composição inicial do licor sintético sulfúrico contendo cálcio, magnésio e níquel por EAA referente a cada ensaio de extração por solventes com misturas entre Cyanex 272 e MAC, antes da contactação com as soluções orgânicas.....	87
Tabela V.11: Fatores de separação dos contaminantes, cálcio e magnésio, em relação ao níquel utilizando-se 20%v/v de Cyanex 272 variando-se o pH e a concentração de MAC. ....	90
Tabela V.12: Composição inicial do licor sintético sulfúrico contendo cálcio, magnésio e níquel por EAA referente a cada ensaio de extração por solventes com	

misturas entre Cyanex 272 e D2EHPA, antes da contactação com as soluções orgânicas. ....	93
Tabela V.13: Fatores de separação dos contaminantes, cálcio e magnésio, em relação ao níquel utilizando-se 20%v/v de Cyanex 272 variando-se o pH e a concentração de D2EHPA. ....	96
Tabela B1: Concentração dos metais contidos nos licores sintéticos sulfúricos via EAA referente ao ensaio de extração por solventes utilizando-se 5%v/v de Cyanex 272. ....	113
Tabela B2: Concentração dos metais contidos nos licores sintéticos sulfúricos via EAA referente ao ensaio de extração por solventes utilizando-se 10%v/v de Cyanex 272. ....	114
Tabela B3: Concentração dos metais contidos nos licores sintéticos sulfúricos via EAA referente ao ensaio de extração por solventes utilizando-se 15%v/v de Cyanex 272. ....	114
Tabela B4: Concentração dos metais contidos nos licores sintéticos sulfúricos via EAA referente ao ensaio de extração por solventes utilizando-se 20%v/v de Cyanex 272. ....	115
Tabela C1: Concentração dos metais Ca, Mg e Ni contidos no licor sintético sulfúrico por EAA referente ao ensaio de extração por solventes com misturas entre Cyanex 272 (20%v/v) e ácido versático (5%v/v). ....	116
Tabela C2: Concentração dos metais Ca, Mg e Ni contidos no licor sintético sulfúrico por EAA referente ao ensaio de extração por solventes com misturas entre Cyanex 272 (20%v/v) e ácido versático (10%v/v). ....	117
Tabela C3: Concentração dos metais Ca, Mg e Ni contidos no licor sintético sulfúrico por EAA referente ao ensaio de extração por solventes com misturas entre Cyanex 272 (20%v/v) e ácido versático (20%v/v). ....	117
Tabela D1: Concentração de cálcio contido no licor sintético sulfúrico monocomponente por EAA referente ao ensaio de extração por solventes com misturas entre Cyanex 272 (20%v/v) e ácido versático (5%v/v). ....	118
Tabela D2: Concentração de níquel contido no licor sintético sulfúrico monocomponente por EAA referente ao ensaio de extração por solventes com misturas entre Cyanex 272 (20%v/v) e ácido versático (5%v/v). ....	119
Tabela E1: Concentração dos metais Ca, Mg e Ni contidos no licor sintético sulfúrico por EAA referente ao ensaio de extração por solventes com misturas entre Cyanex 272 (20%v/v) e Cyanex 301 (5%v/v). ....	120

Tabela E2: Concentração dos metais Ca, Mg e Ni contidos no licor sintético sulfúrico por EAA referente ao ensaio de extração por solventes com misturas entre Cyanex 272 (20%v/v) e Cyanex 301 (10%v/v).....	121
Tabela E3: Concentração dos metais Ca, Mg e Ni contidos no licor sintético sulfúrico por EAA referente ao ensaio de extração por solventes com misturas entre Cyanex 272 (20%v/v) e Cyanex 301 (20%v/v).....	121
Tabela F1: Concentração dos metais Ca, Mg e Ni contidos no licor sintético sulfúrico por EAA referente ao ensaio de extração por solventes com misturas entre Cyanex 272 (20%v/v) e ácido naftênico (5%v/v).....	122
Tabela F2: Concentração dos metais Ca, Mg e Ni contidos no licor sintético sulfúrico por EAA referente ao ensaio de extração por solventes com misturas entre Cyanex 272 (20%v/v) e ácido naftênico (10%v/v).....	123
Tabela F3: Concentração dos metais Ca, Mg e Ni contidos no licor sintético sulfúrico por EAA referente ao ensaio de extração por solventes com misturas entre Cyanex 272 (20%v/v) e ácido naftênico (20%v/v).....	123
Tabela G1: Concentração dos metais Ca, Mg e Ni contidos no licor sintético sulfúrico por EAA referente ao ensaio de extração por solventes com misturas entre Cyanex 272 (20%v/v) e MAC (5%v/v).....	124
Tabela G2: Concentração dos metais Ca, Mg e Ni contidos no licor sintético sulfúrico por EAA referente ao ensaio de extração por solventes com misturas entre Cyanex 272 (20%v/v) e MAC (10%v/v).....	125
Tabela G3: Concentração dos metais Ca, Mg e Ni contidos no licor sintético sulfúrico por EAA referente ao ensaio de extração por solventes com misturas entre Cyanex 272 (20%v/v) e MAC (20%v/v).....	125
Tabela H1: Concentração dos metais Ca, Mg e Ni contidos no licor sintético sulfúrico por EAA referente ao ensaio de extração por solventes com misturas entre Cyanex 272 (20%v/v) e D2EHPA (5%v/v).....	126
Tabela H2: Concentração dos metais Ca, Mg e Ni contidos no licor sintético sulfúrico por EAA referente ao ensaio de extração por solventes com misturas entre Cyanex 272 (20%v/v) e D2EHPA (10%v/v).....	127
Tabela H3: Concentração dos metais Ca, Mg e Ni contidos no licor sintético sulfúrico por EAA referente ao ensaio de extração por solventes com misturas entre Cyanex 272 (20%v/v) e D2EHPA (20%v/v).....	127

## Resumo

A purificação de soluções aquosas simulando licores da lixiviação sulfúrica de minérios lateríticos contendo cálcio, cobalto, cobre, magnésio, manganês, níquel e zinco empregando-se a técnica de extração por solventes utilizando-se o extratante Cyanex 272 e misturas de Cyanex 272 com ácido versático, Cyanex 301, ácido naftênico, misturas de ácidos carboxílicos (MAC), e D2EHPA, diluídos em n-heptano, foi investigada no presente trabalho. O objetivo principal consistiu no desenvolvimento de um sistema extrativo orgânico formado pela combinação mais apropriada entre extratantes visando-se obter um licor em condições de pureza tal que permita seu encaminhamento direto à etapa de eletrorrecuperação de níquel. Os ensaios de extração por solventes foram conduzidos a 50°C, mantendo-se a razão entre os volumes das fases aquosa e orgânica (A/O) unitária, e variando-se a condição de acidez do licor na faixa de pH entre 2 e 7 (na etapa de Pré-tratamento do licor, quando se utilizou somente Cyanex 272 como extratante), e entre 3,8 a 7,0 (na etapa de Purificação de níquel, quando se utilizou misturas entre extratantes). O licor foi pré-purificado em relação aos metais Co, Cu, Mn e Zn, em pH = 3,88 e 20%v/v de Cyanex 272, de forma que permanecem no refinado cerca de 98,5% de níquel, 76% de cálcio e 64% de magnésio. Foram identificados os seguintes potenciais sistemas extratores: ácido versático (10%v/v), ácido naftênico (10%v/v), MAC (5 e 10%v/v) e D2EHPA (5 e 10%v/v) misturados com Cyanex 272 (20%v/v), suscetíveis de promover a purificação do licor em relação ao níquel frente aos metais alcalinos terrosos, cálcio e magnésio. A combinação de 5%v/v de D2EHPA com 20%v/v de Cyanex 272, em pH = 4,8, foi identificada como o sistema extrator orgânico mais adequado para purificação do licor, por extrair preferencialmente elevados teores de cálcio (aproximadamente 72%) e magnésio (cerca de 60%), em detrimento do níquel (extrações em torno de 2%), permitindo a obtenção de um refinado com aproximadamente 96% de níquel passível de ser encaminhado diretamente para a etapa de eletrorrecuperação.

Palavras-chaves: Níquel, Cyanex 272, extração por solventes, D2EHPA, mistura de extratantes.

## Abstract

The purification of aqueous solutions simulating leach liquors of sulfuric acid lateritic ores containing calcium, cobalt, copper, magnesium, manganese, nickel and zinc employing the solvent extraction technique using the extractant Cyanex 272 and mixtures of Cyanex 272 with versatic acid, Cyanex 301, naphthenic acid, mixture of carboxylic acids (MAC) and D2EHPA, diluted in n-heptane, was investigated in the present work. The main objective was to develop an organic extraction system formed by combining suitable extractants aiming to obtain a liquor purity in conditions such that allow its direct routing to the nickel eletrodeposition step. The solvent extraction tests were carried out at 50°C maintaining the volume ratio of the aqueous and organic phases (A/O) at unit, and varying the conditions of acidity of the liquor in the pH range from 2 to 7 (the pre-treatment step of liquor, when solely Cyanex 272 was used as extractant), and from 3.8 to 7.0 (in the purification step of nickel, when mixtures of extractants were used). The liquor was pre-purified in relation to the metals Co, Cu, Mn and Zn at pH = 3.88 and 20%v/v Cyanex 272, so that remain in the raffinate about 98.5% nickel, 76% calcium and 64% magnesium. Potential extractants systems have been identified: versatic acid (10%v/v), naphthenic acid (10%v/v), MAC (5 and 10%v/v) and D2EHPA (5 and 10%v/v) mixed with Cyanex 272 (20%v/v), which were found to be susceptible to promote the purification of liquor to nickel against alkaline earth metals calcium and magnesium. The combination of 5%v/v D2EHPA with 20%v/v Cyanex 272, at pH 4.8, was identified as the most suitable for the purification of organic liquor extractor system for extracting preferably high levels of calcium (about 72%) and magnesium (about 60%) over nickel (extractions around 2%), thus allowing to obtain a raffinate stream with about 96% nickel that can be routed directly to step eletrodeposition.

Key Words: Nickel, Cyanex 272, solvent extraction, D2EHPA, mixture of extractants.

## 1. Introdução

Aproximadamente dois terços do níquel vendido no mundo são utilizados na produção de aço inoxidável (DNPM, 2010), cujo consumo representa um indicador importante de desenvolvimento. A atual demanda, em nível global, por níquel impulsionada pelo forte crescimento recente de países em desenvolvimento como os BRIC's (Brasil, Rússia, Índia, China e África do Sul), por exemplo, estimulou o beneficiamento de minérios lateríticos em escala comercial. Minérios lateríticos apresentam composição mais complexa que os minérios sulfetados e são mais abundantes nas reservas brasileiras. Comercialmente, a extração hidrometalúrgica de níquel a partir de minérios lateríticos é obtida por meio de lixiviação sulfúrica sob pressão. Os licores provenientes desta operação possuem elevadas concentrações de níquel (entre 70 e 100g/L) associado a outros metais como cobre, manganês, zinco, magnésio, cálcio e em especial ao cobalto, que apresenta elevado valor agregado, mas cuja separação frente ao níquel era dificultada em decorrência das similaridades físicas e químicas apresentadas por estes dois metais. Para purificar tais licores industriais, produzindo níquel e cobalto com elevada pureza, utiliza-se a técnica de extração por solventes, que permite obter separações altamente seletivas em amplas faixas de concentração e teores variados de metais, assim como em larga escala (Ritcey e Ashbrook, 1984; Rydberg *et al.*, 1992).

Historicamente, a separação industrial cobalto/níquel via extração por solventes, que há algumas décadas era realizada utilizando-se como extratante o D2EHPA (ácido di-2-etilhexil fosfórico) e posteriormente o Ionquest ou PC 88A (ácido 2-etilhexil fosfônico ester mono 2-etilhexil), é realizada hoje predominantemente com a utilização do extratante Cyanex 272 (ácido 2,4,4-trimetil-pentil fosfínico). Antes do advento deste último, tal separação era considerada difícil e representava uma das etapas cruciais no beneficiamento dos metais cobalto e níquel. Atualmente, dada a necessidade comercial de exploração de níquel a partir de minérios lateríticos, a separação de níquel frente a outros metais contidos nos licores industriais, em especial, os alcalinos terrosos cálcio e magnésio, constitui o desafio operacional e tecnológico na recuperação e purificação do níquel. O desenvolvimento de um novo extratante comercial para esta aplicação pode ser inviável economicamente em decorrência dos elevados custos de investimentos normalmente envolvidos, estimados em aproximadamente US\$ 3 milhões, segundo Ritcey (2003). Além disso, novos

extratantes podem enfrentar dificuldades para serem incorporados por parte das indústrias em virtude dos riscos inerentes de rotas não consolidadas. Com isso, a utilização de misturas entre dois ou mais extratantes comercialmente disponíveis (denominados de sistemas extrativos sinérgicos), visando maximizar a seletividade e a separação de metais, sem a necessidade de desenvolvimento de novos extratantes, pode representar uma alternativa atrativa e, portanto, precisa ser investigada.

Assim, diante do exposto, este projeto de pesquisa propõe identificar e avaliar a utilização de misturas de extratantes para recuperação de níquel a partir de soluções sulfúricas na presença dos metais tipicamente encontrados nos licores oriundos do tratamento de minérios lateríticos. Pretende-se que o efeito da combinação dos extratantes possibilite a obtenção de licores concentrados e purificados de níquel, passíveis de serem encaminhados diretamente à etapa de eletrorecuperação. Isso permitirá contribuir para o desenvolvimento do processamento de um dos metais que constitui importante parcela na balança comercial das *commodities* minerais brasileiras.

## 2. Objetivos

### 2.1 Objetivo Geral

O objetivo principal deste trabalho reside na obtenção de um sistema extrator orgânico formado pela combinação mais apropriada entre extratantes que permita o tratamento de soluções sulfúricas semelhantes aos licores provenientes da lixiviação industrial de minérios lateríticos de níquel, de modo a se obter um licor em condições de pureza que permita seu encaminhamento à etapa de eletrodeposição de níquel.

### 2.2 Objetivos específicos

O estudo compreende o uso da técnica de extração por solventes e foi dividido em duas etapas: (i) Pré-tratamento da solução aquosa sulfúrica utilizando-se somente Cyanex 272, de modo a identificar que espécies metálicas podem ser separadas do níquel, e (ii) Purificação do níquel das espécies não extraídas com Cyanex 272, denominadas de contaminantes, utilizando-se misturas de extratantes. Assim, para este trabalho, foram traçados os seguintes objetivos específicos:

- Identificar os potenciais contaminantes comumente presentes nos licores sulfúricos de níquel e que possam dificultar a sua purificação com Cyanex 272;
- Definir a concentração de extratante e o pH mais favorável à remoção dos metais que podem ser extraídos utilizando-se somente Cyanex 272;
- Obter a isoterma de extração dos metais passíveis de serem extraídos seletivamente ao níquel utilizando-se somente Cyanex 272;
- Avaliar a purificação de níquel frente aos contaminantes utilizando-se misturas de extratantes contendo Cyanex 272 e outros extratantes comerciais, como D2EHPA, ácido versático, ácido naftênico e Cyanex 301;
- Avaliar o potencial de extração dos contaminantes do licor misturando-se ácidos carboxílicos contidos em óleo de coco com o Cyanex 272; e,
- Avaliar o efeito do pH e da concentração ótima de Cyanex 272 com o extratante que se mostrar mais promissor à purificação do licor.

## 3. Revisão de Literatura

### 3.1 Níquel: aplicações e produção industrial brasileira

O níquel constitui uma das espécies metálicas de maior relevância comercial atualmente. Suas propriedades o tornam imprescindível em uma variedade de produtos nos setores de bens de consumos duráveis, industriais, transportes, militares, marítimo, aeroespacial e aplicações arquitetônicas, dentre as quais, pode-se citar: (i) elevada resistência à corrosão e oxidação, (ii) moderada condutividade térmica e elétrica, (iii) maleabilidade e ductilidade, e (iv) elevada resistência e tenacidade a altas temperaturas (Farias, 2009).

A utilização comercial mais significativa do níquel é como elemento de liga em aços inoxidáveis, representando um consumo de aproximadamente 65%. A segunda aplicação mais importante, em torno de 15%, ocorre na produção de ligas ferrosas e não-ferrosas, como as ligas Monel (constituídas essencialmente por níquel e cobre) e que possuem aplicações nas indústrias alimentícia, naval e petrolífera; e as ligas níquel-cromo, que são utilizadas em resistências elétricas de torradeiras e fornos. O restante do níquel é utilizado em operações de niquelagem, baterias recarregáveis, cunhagens de moedas, galvanização, fundição, dentre outras aplicações. Na Figura 3.1, são apresentadas as principais aplicações de níquel.

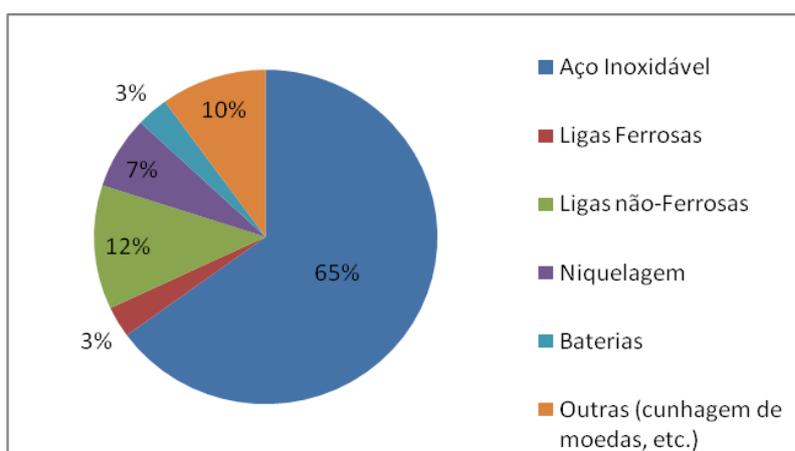
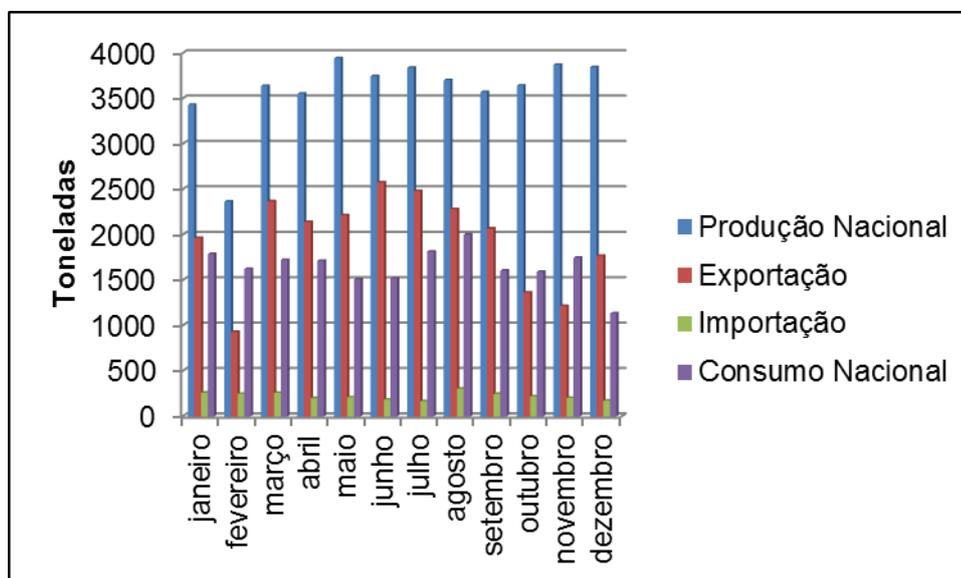


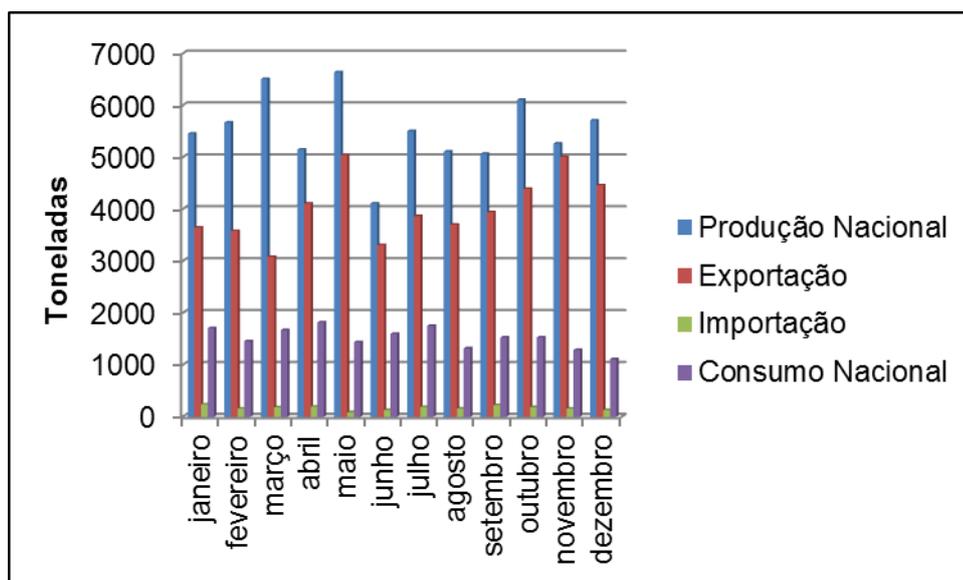
Figura 3.1: Aplicações comerciais de níquel em bens de consumo (Adaptado de Farias, 2009).

De acordo com o Instituto de Metais não Ferrosos - ICZ (2013), a produção industrial de níquel metálico no Brasil está concentrada nos estados de Minas Gerais e Goiás, que produzem cerca de 85% do metal. Outros estados como Pará, Piauí, Bahia e São Paulo são responsáveis pelo restante da produção. As reservas nacionais de minério de níquel são predominantemente formadas por minérios lateríticos, representando um total aproximado de 10 milhões de toneladas do metal. Ainda segundo o ICZ, os estados de Goiás e Pará concentram mais de 80% destas reservas, representando os depósitos de maior importância econômica para o Brasil. As principais empresas que exploram estas minas, e produzem níquel metálico, são Anglo American Brasil LTDA, Vale S.A. e o Grupo Votorantim.

O segmento mínero-metalúrgico de níquel brasileiro concentra grande parte da produção do metal para ser comercializada no mercado externo, conforme mostrado na Figura 3.2, para os anos de 2011 e 2012. Esta tendência de mercado se manteve ao longo destes 2 últimos anos. Além disso, observa-se um aumento na produção média do metal, de 3.000 toneladas/mês em 2011 para em torno de 5.000 toneladas/mês em 2012, conforme relatado pelo ICZ.



(a)



(b)

Figura 3.2: Balança comercial mensal brasileira de níquel para os anos de (a) 2011 e (b) 2012, de acordo com o Instituto de Metais não Ferrosos - ICZ.

Na Figura 3.3, é apresentado o preço médio de níquel no mercado internacional, considerando os últimos doze anos, segundo dados do International Nickel Study Group (2013).

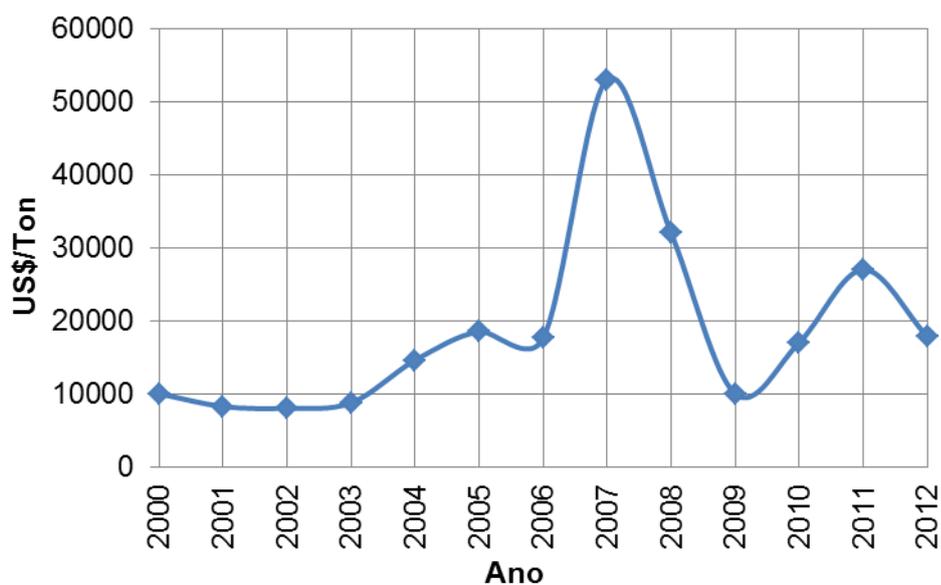


Figura 3.3: Preço médio de níquel por tonelada no mercado mundial na última década, de acordo com o International Nickel Study Group.

O aumento do preço de níquel verificado a partir de 2003 até atingir um ápice em 2007 foi potencializado especialmente pela China, que elevou o consumo médio global de níquel de 11% em 2003 para 22,4% em 2007, de acordo com o PiB - Perspectivas do Investimento no Brasil (2009). A crise de crédito internacional nos Estados Unidos e na Europa resultou na redução dos preços de níquel até meados de 2009. A partir de 2010, a recuperação da economia mundial e a elevada demanda por níquel pela China possibilitaram incrementos nos valores deste metal, com alguma oscilação. De acordo com o London Metal Exchange - LME, a cotação média do preço de venda do níquel foi de aproximadamente US\$ 13,700.00 por tonelada no mês novembro de 2013.

Portanto, com a recuperação gradual da crise econômica, a crescente demanda por aço inoxidável pela China, a elevação do preço deste metal observada nos últimos 3 anos e o número de produtos que requerem o consumo de níquel, conduziram novos investimentos no Brasil, da ordem de 6,5 bilhões de dólares entre 2011 e 2015 para produção de níquel, segundo o Instituto Brasileiro de Mineração - IBRAM (2011). As perspectivas das mineradoras brasileiras apontam para uma contínua e crescente produção de níquel por pelo menos mais 20 anos.

### **3.2 Processos hidrometalúrgicos para a obtenção de níquel**

A produção industrial de níquel metálico pode ser realizada por meio de processos pirometalúrgicos e/ou hidrometalúrgicos. Atualmente, as rotas pirometalúrgicas de níquel vêm sendo substituídas progressivamente por rotas hidrometalúrgicas. [Habashi \(1993\)](#) e [Mantuano \(2005\)](#) afirmam que este fato ocorre devido a algumas desvantagens associadas aos processos pirometalúrgicos como, por exemplo: (i) maior geração de resíduos tóxicos (sólidos e gasosos) inerentes aos processos de produção, incluindo poeira poluidora, (ii) exigência de operações em larga escala, o que aumenta os custos de investimento, (iii) consumo de energia elevado e, principalmente, (iv) dificuldade de purificar e concentrar metais provenientes de minérios de composição mais complexa, pelo motivo de as espécies metálicas níquel e cobalto (metal normalmente associado à produção de níquel) apresentarem pontos de ebulição muito próximos. Desta forma, o emprego de processos hidrometalúrgicos para a purificação de níquel torna-se uma opção atrativa por permitir o tratamento de espécies metálicas contidas em minérios de composição

complexa, poluir relativamente menos e possibilitar a implementação de plantas de operações em menor escala, requerendo, com isso, menor investimento de capital.

O tratamento hidrometalúrgico industrial de níquel pode ser realizado a partir de minérios sulfetados e/ou lateríticos. O teor de níquel em tais depósitos situa-se entre 1-3% em massa. Segundo [Oliveira \(1990\)](#), aproximadamente 55% do níquel produzido no mundo provinham de depósitos sulfetados. Estes, porém, encontram-se mais escassos, o que tem elevado os custos associados à mineração e ao tratamento de tais minérios, principalmente aqueles com baixos teores de níquel. Com isso, o aproveitamento de minérios lateríticos tem se tornado cada vez mais importante estrategicamente. Como as lateritas predominam nas reservas brasileiras de níquel, torna-se imprescindível a utilização de minérios lateríticos, de composição mais complexa e com elevados teores de contaminantes em relação aos minérios sulfetados, para a obtenção de níquel no Brasil.

A tecnologia empregada no tratamento de minérios lateríticos de níquel é amplamente conhecida e utilizada em diversas plantas e processos industriais. As características dos principais processos hidrometalúrgicos encontram-se reunidas na Tabela III.1.

Tabela III.1: Principais processos hidrometalúrgicos para a obtenção de níquel ([Rydberg et al., 2004](#)).

<b>Principais processos hidrometalúrgicos</b>	<b>Agente lixiviante</b>	<b>Temperatura de operação (°C)</b>	<b>Precipitação preferencial de espécies metálicas contidas no licor</b>	<b>Após ressolubilização, extração preferencial</b>
Bulong	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	entre 250 e 270	Fe, Cr e Al	Co, Mn, Zn
Cawse			Co, Ni	Co e Zn
Murin Murin			Co, Ni	Co e Zn

Todos os processos mostrados na Tabela III.1 são realizados por meio de lixiviação ácida sob pressão. Emprega-se, para tal, ácido sulfúrico como agente lixiviante para dissolver majoritariamente os minerais contidos nos minérios (Rydberg *et al.*, 2004). Estes processos visam à obtenção de níquel e outras espécies metálicas com elevado teor de pureza. No processo Bulong, após a etapa de extração preferencial de cobalto, manganês e zinco com os extratantes Cyanex 272 e TBP, o níquel é extraído preferencialmente do licor com ácido versático em detrimento de cálcio e magnésio. Nas plantas industriais hidrometalúrgicas Cawse, o níquel é extraído com LIX 84I e nas operações hidrometalúrgicas Murin Murin, o níquel permanece em solução aquosa, enquanto cobalto e zinco são extraídos com Cyanex 272. Uma das desvantagens que acompanham estes processos consiste nas etapas intermediárias de precipitação e ressolubilização de espécies metálicas. Estas etapas requerem um elevado consumo de reagentes, o que acarreta em maiores custos de produção.

Na Figura 3.4, é apresentado um fluxograma geral para a produção industrial de níquel a partir de minérios lateríticos empregando-se uma rota hidrometalúrgica.

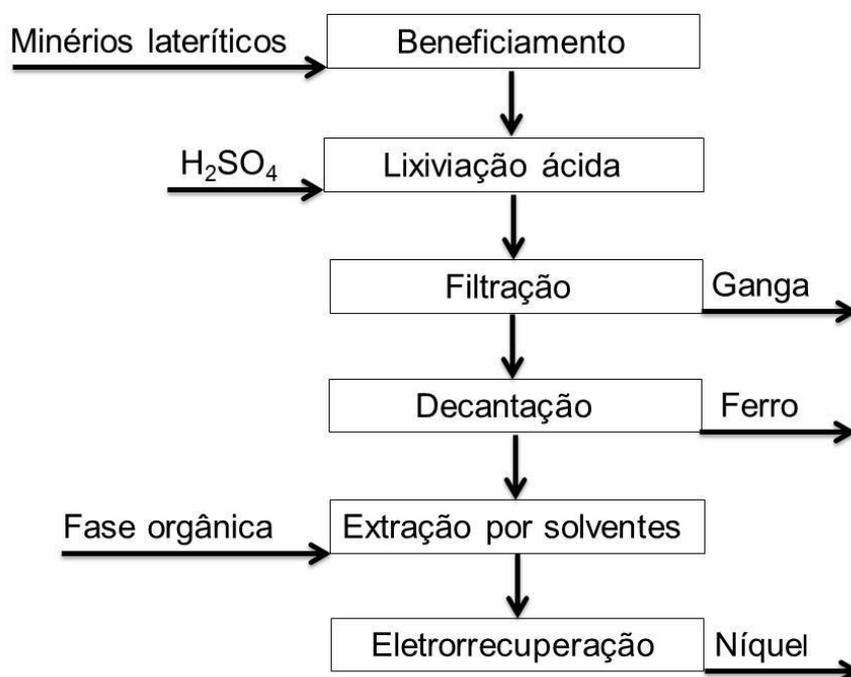


Figura 3.4: Fluxograma genérico de um processo hidrometalúrgico para a obtenção de níquel.

Inicialmente, os minérios lateríticos passam por operações convencionais de beneficiamento (cominuição, classificação, concentração e separação sólido-líquido) visando concentrar o minério em níquel e ajustar as propriedades físico-químicas do minério para a etapa de lixiviação. Em seguida, a lixiviação do minério beneficiado em níquel é comercialmente realizada utilizando-se ácido sulfúrico como agente lixivante, sob condições de elevadas temperaturas (entre 250 e 270°C) e pressões (de 1 a 2atm) mediante o uso de autoclaves, processo denominado de HPAL - *High Pressure Acid Leaching*.

Na sequência, o licor é filtrado para a remoção da ganga. Este licor apresenta elevadas concentrações de níquel, entre 70 e 100g/L, além da presença de outras espécies metálicas como ferro, cobre, manganês, cálcio, magnésio, zinco e cobalto, em concentrações comparativamente mais baixas. Segundo [Rydberg et al. \(2004\)](#), o licor é aquecido entre 150 e 200°C para precipitar o ferro na forma de jarosita ou hematita. Após a remoção de ferro do licor por decantação, tratamentos distintos podem ser realizados para comercialização de níquel contido no licor, tais como: (i) adição de óxido de magnésio para formar um precipitado mineral das espécies metálicas contidas no licor (Precipitado de Hidróxido Misto - MHP), e (ii) tratamento do licor com gás sulfídrico (H<sub>2</sub>S) para formação de um composto misto de níquel e outros metais presentes no licor (Precipitado de Sulfeto Misto - MSP) ([Cheng, 2010](#)). Estes concentrados possuem baixo valor agregado em comparação ao níquel puro, e podem ser comercializados ou transportados para unidades de tratamento.

O licor isento de ferro, ou o concentrado de níquel após ressolubilização, é tratado para a obtenção de níquel com elevado grau de pureza mediante o uso da técnica de extração por solventes (SX, do inglês *solvent extraction*). De acordo com [Mihaylov \(2003\)](#) e [Cheng \(2006\)](#), a técnica é recomendada para sistemas de difícil separação, como é o caso do sistema níquel-cobalto. A extração por solventes permite realizar separações amplamente seletivas em diversas faixas de concentração e teores variados de metais, assim como em larga escala ([Ritcey e Ashbrook, 1984](#); [Rydberg et al., 1992](#)). O emprego desta técnica, imediatamente após a etapa de purificação do ferro, elimina as etapas intermediárias de precipitação e ressolubilização de espécies metálicas, o que resulta em redução de custos operacionais e de instalação, diminuição de equipamentos e aumento da capacidade produtiva.

A extração por solventes permite a obtenção de uma solução aquosa de níquel passível de ser encaminhada diretamente para a etapa de eletrorecuperação, possibilitando a aquisição de níquel puro via eletrólise ou cristalização do licor purificado para a obtenção de sais comercializáveis de níquel (NiHP - Precipitado de hidróxido de níquel), de forma a potencializar o valor agregado do metal ([Mubarok e Lieberto, 2013](#)).

### 3.3 Extração por solventes aplicada a licores sulfúricos de níquel

A extração por solventes aplicada a processos hidrometalúrgicos visa separar espécies metálicas contidas em uma solução aquosa, neste caso, o licor sulfúrico, por contato com outro líquido ou fase orgânica, que é imiscível ou parcialmente miscível na solução aquosa. A fase orgânica, denominada comumente de solvente, contém um ou mais extratante(s) específico(s) solubilizado(s) em um diluente adequado ([Mantuano, 2005](#)), podendo conter ainda um modificador, usado para evitar a formação de terceira fase, efeito indesejável associado à baixa solubilidade do complexo metálico na fase orgânica e normalmente verificado em sistemas que usam extratantes derivados de aminas ([Ritcey e Ashbrook, 1984](#); [Rydberg et al., 1992](#)). O extratante pode reagir com o metal presente na fase aquosa sob a forma de cátions, ânions e/ou espécies neutras, e isto os classifica como extratantes catiônicos, aniônicos e/ou de solvatação, respectivamente. Uma revisão completa das diferentes classes de extratantes na extração de metais é disponível em [Fábrega \(2005\)](#).

No caso dos licores sulfúricos de níquel, tem-se que os metais encontram-se sob a forma de cátions. Neste contexto, o processo de extração de cátions metálicos da fase aquosa para a fase orgânica ocorre por intermédio de reações químicas na interface de separação líquido-líquido via extratantes catiônicos. As duas fases são mantidas sob agitação com o intuito de aumentar a área interfacial líquido-líquido, potencializando, assim, as taxas de transferência de massa e de reação química entre o metal e o extratante. O contato é mantido por um tempo suficiente para se atingir a condição de equilíbrio químico da reação metal extratante ou próxima a esta. O produto destas reações é um complexo metálico solúvel na fase orgânica ([Fábrega, 2005](#)). O grau de separação das espécies metálicas pode ser ampliado por meio do uso de múltiplos estágios ([Treybal, 1981](#)). Portanto, a extração por solventes aplicada

à purificação dos licores de níquel visa à recuperação, purificação e concentração de metais obtidos após a lixiviação de minérios lateríticos.

Na Figura 3.5, é mostrada, de forma esquemática, a operação de extração geral em um processamento hidrometalúrgico para a recuperação de metais.

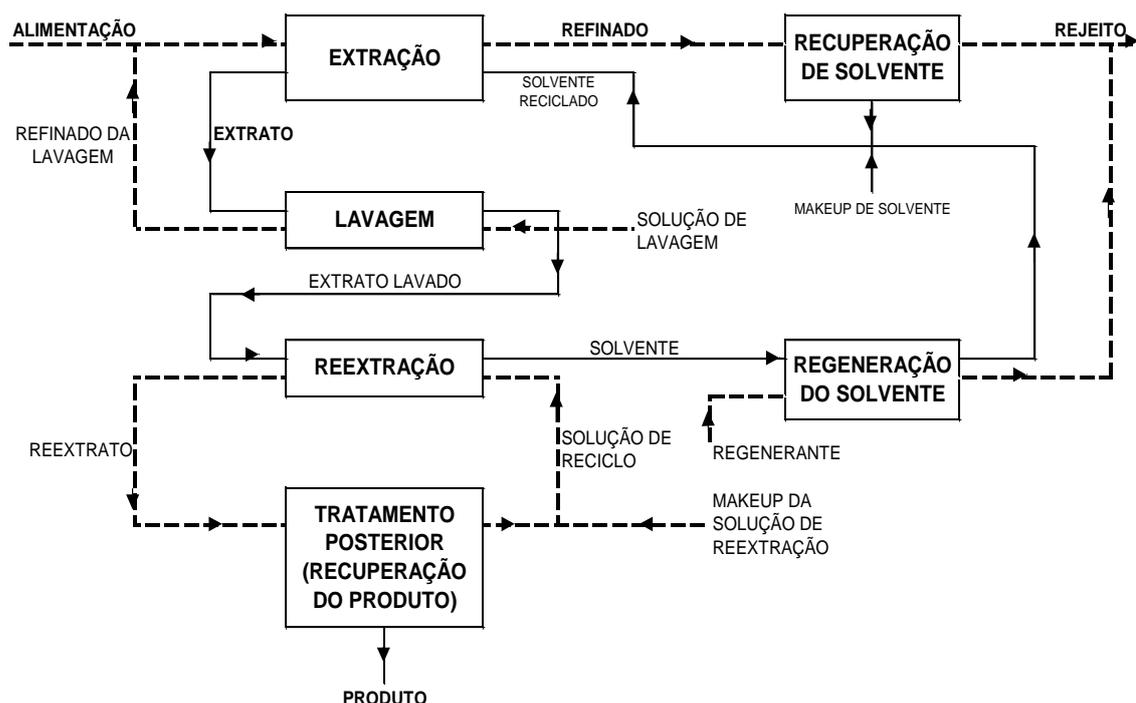


Figura 3.5: Representação esquemática de uma rota de extração hidrometalúrgica para recuperação de metais de soluções aquosas (Adaptado de Rydberg *et al.*, 1992).

Na etapa de extração, a alimentação constituída pela fase aquosa (licor sulfúrico) é colocada em contato com a fase orgânica. Por meio de reações químicas, os cátions metálicos de interesse são transferidos da fase aquosa para a orgânica. A fase aquosa depleta dos metais de interesse é denominada de refinado da extração, que pode ser separada e encaminhada para uma etapa opcional de recuperação do solvente. Após a recuperação do solvente, este se junta à reciclagem geral do solvente, proveniente da regeneração, e ao *make-up* do solvente. O refinado destituído do solvente é conduzido para descarte ou tratamento posterior.

A fase orgânica carregada nos metais de interesse é denominada de extrato. Este extrato normalmente é direcionado para uma etapa de lavagem com o intuito de

remover as impurezas que foram coextraídas com as espécies de interesse na etapa de extração. A solução de lavagem rica de espécies indesejadas é denominada de refinado da lavagem, e geralmente é encaminhada para a etapa de extração, juntando-se com a alimentação. O extrato lavado é direcionado para a etapa de reextração.

Na reextração, uma solução aquosa adequada é contactada ao extrato lavado para promover reações químicas visando recuperar a(s) espécie(s) desejada(s). A solução de reextração carregada, denominada de reextrato, segue para a etapa de recuperação do produto para ser disponibilizado e encaminhado para utilização. A fase líquida descartada nesta última etapa é tratada para formar uma solução de reciclagem, retornando para a etapa de reextração. Na saída da etapa de reextração, o solvente isento da(s) espécie(s) de interesse é reciclado diretamente para ser utilizado na etapa de extração ou, se houver necessidade, contactado com uma solução regenerante para restaurar sua composição química, fechando o circuito (Rydberg *et al.*, 1992). A operação do solvente em circuito fechado é crucial para viabilizar economicamente o processo.

### **3.3.1 Extratantes D2EHPA, PC 88A e Cyanex 272 aplicados na separação cobalto-níquel**

A escolha adequada do(s) extratante(s) deve possibilitar uma elevada seletividade para a separação de metais por meio da técnica de extração por solventes. O níquel e o cobalto são as espécies metálicas de maior valor agregado que estão contidas na forma catiônica nos licores sulfúricos provenientes das etapas de lixiviação de minérios lateríticos. Durante muitos anos, a separação Co/Ni foi considerada de difícil realização em decorrência das similaridades físicas e químicas apresentadas por estes dois metais, conforme mostrado na Tabela III.2:

Tabela III.2: Principais propriedades físicas e químicas do cobalto e níquel (Stoepler e Ostapczuk, 1992; Carvalho *et al.*, 1992).

Espécie metálica	Densidade (kg/m <sup>3</sup> )	Ponto (°C)		Estado de oxidação	Pressão de vapor a 1Pa	ΔH (kcal/mol)	
		fusão	ebulição			fusão	vaporização
Co	8900	1453	2732	+2 e +3	1790	3,87	89,21
Ni	8908	1495	2870	+1; +2 e +3	1783	4,10	89,60

Inicialmente, a separação Co/Ni era realizada utilizando-se o extratante catiônico D2EHPA (ácido di-2-etilhexil fosfórico). Posteriormente, com o passar dos anos, foi utilizado outro extratante, PC 88A (ácido 2-etilhexil fosfônico ester mono 2-etilhexil), para realizar e melhorar a separação destas espécies químicas. Atualmente, a separação industrial Co/Ni é realizada, quase que exclusivamente, empregando-se o extratante Cyanex 272 (ácido 2,4,4-trimetil-pentil fosfínico). Estes extratantes catiônicos ainda são tradicionalmente usados para separar diversos metais (Flett, 2005). As estruturas moleculares dos extratantes D2EHPA, PC 88A e Cyanex 272 são mostradas na Figura 3.6.

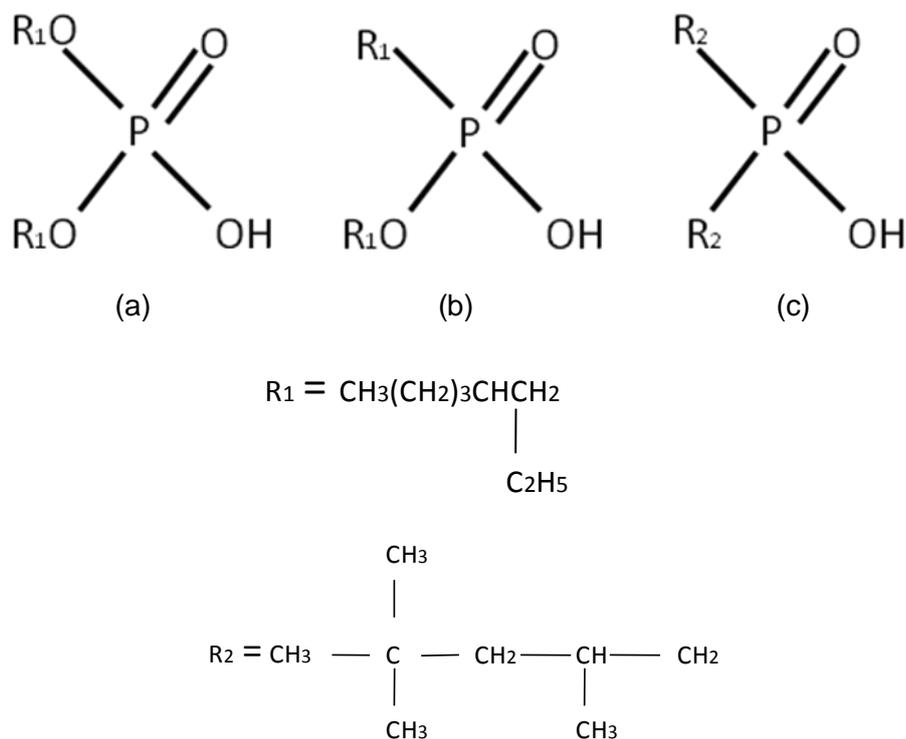
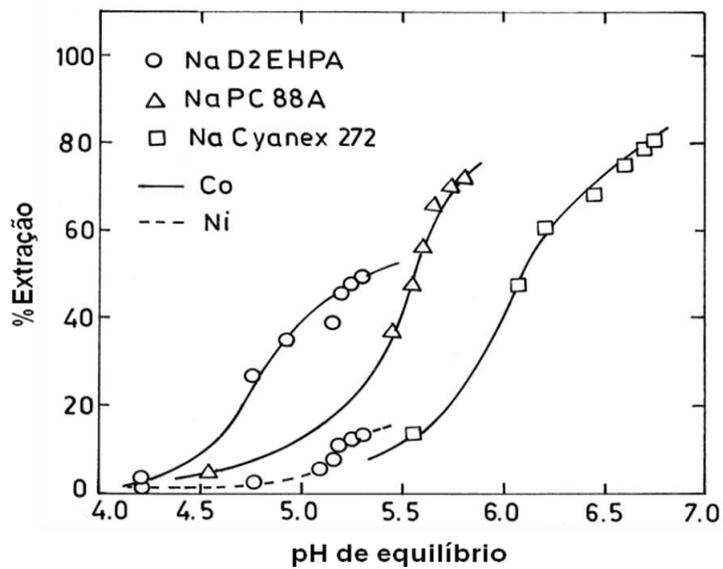
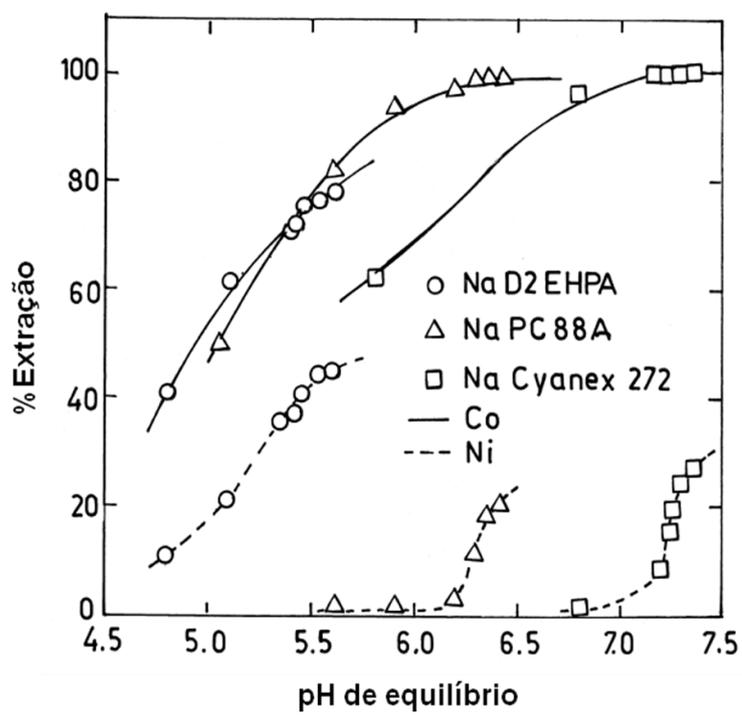


Figura 3.6: Representação das estruturas moleculares dos extratantes (a) D2EHPA, (b) PC 88A e (c) Cyanex 272.

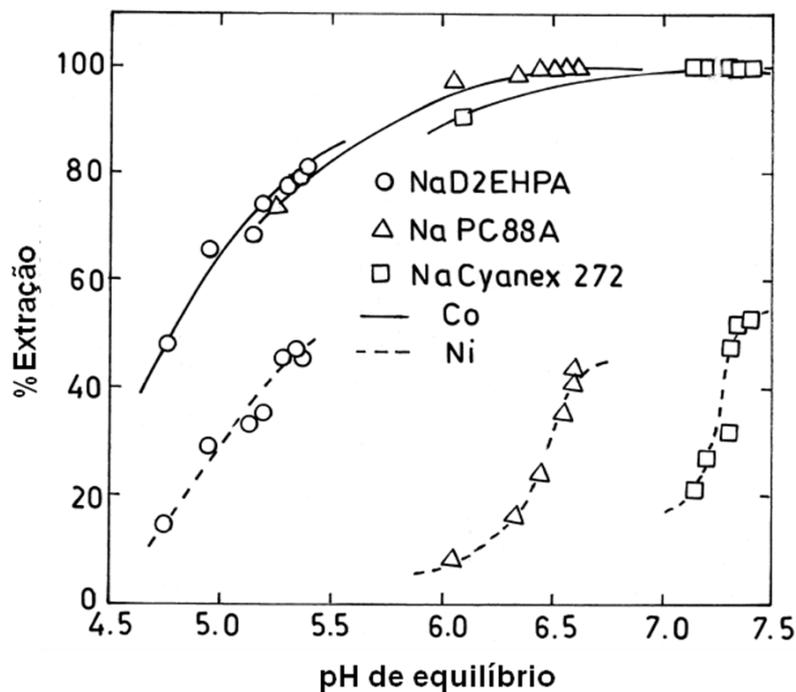
[Devi et al. \(1998\)](#) demonstraram por meio de estudos comparativos que a preferência atual pelo uso de Cyanex 272 é devido a elevada seletividade Co/Ni proporcionada por este extratante. Para o estudo foram preparadas soluções sulfúricas (pH inicial por volta de 2,5) de Co e Ni, cuja concentração inicial era de 0,01mol/L para ambos os metais. Estas soluções foram colocadas em contato com iguais volumes de fase orgânica. Nesta fase, sais de sódio de D2EHPA, PC 88A e Cyanex 272 foram diluídos em querosene. Os ensaios de extração por solventes foram realizados variando-se a concentração destes extratantes em 0,03, 0,05 e 0,06mol/L, a temperatura foi igual a  $(30 \pm 1)^\circ\text{C}$  e o pH de equilíbrio foi avaliado na faixa de 2,5 a 7,0. Os resultados destes experimentos são apresentados na Figura 3.7.



(a)



(b)



(c)

Figura 3.7: Extração de cobalto e níquel com sais de sódio de D2EHPA, PC 88A e Cyanex 272 diluídos em querosene, variando-se a concentração de extratante em (a) 0,03mol/L, (b) 0,05mol/L e (c) 0,06mol/L (Adaptado de [Devi et al., 1998](#)).

Os resultados do estudo realizado por [Devi et al. \(1998\)](#) demonstram que ao se aumentar a concentração de D2EHPA, PC 88A e Cyanex 272, bem como o pH de equilíbrio, a porcentagem de extração tanto de cobalto quanto de níquel é aumentada. Para todos os extratantes avaliados, o cobalto é preferencialmente extraído para a fase orgânica, permanecendo o níquel em solução aquosa. A distância entre as curvas de extração entre cobalto e níquel deixa evidente a melhor eficiência de separação do Cyanex 272 frente ao D2EHPA e PC 88A. Analisando os valores do fator de separação do cobalto em relação ao níquel ( $\beta_{Co/Ni} = D_{Co}/D_{Ni}$ , em que  $D_M$  é o coeficiente de distribuição do metal M definido pela razão entre as concentrações do metal M nas fases orgânica e aquosa), conforme mostrado na Tabela III.3, observa-se que os maiores valores de  $\beta_{Co/Ni}$  ocorrem quando se utiliza Cyanex 272.

Quanto maior o valor de  $\beta_{Co/Ni}$ , maior é a extração de cobalto para a fase orgânica e, conseqüentemente, maior é a quantidade de níquel que permanece na solução aquosa. Esta situação é alcançada com 0,05mol/L de Na-Cyanex 272 em um pH de equilíbrio igual a 6,85, que corresponde a  $\beta_{Co/Ni}$  igual a 3936. Nesta condição, a

porcentagem de extração de cobalto é aproximadamente 85% e a quase a totalidade de níquel (por volta de 95%) permanece em solução aquosa. Os valores menores de  $\beta_{\text{Co/Ni}}$  nos ensaios realizados com os sais de sódio de D2EHPA e PC 88A são consequência da coextração de níquel juntamente com o cobalto para a fase orgânica. Desta forma, a eficiência de separação entre cobalto e níquel para estes três extratantes pode ser apresentada na seguinte ordem: sais de sódio de ácidos fosfínico > ácido fosfínico > ácido fosfórico. Ou seja, o extratante menos ácido (Cyanex 272) apresenta a melhor seletividade Co/Ni.

Tabela III.3: Fator de separação  $\beta_{\text{Co/Ni}}$  utilizando-se D2EHPA, PC 88A e Cyanex 272 variando-se o pH de equilíbrio e a concentração de extratante (Devi *et al.*, 1998).

Concentração de extratante (mol/L)	D2EHPA		PC 88A		Cyanex 272	
	pH	$\beta_{\text{Co/Ni}}$	pH	$\beta_{\text{Co/Ni}}$	pH	$\beta_{\text{Co/Ni}}$
0,03	4,20	9,4	4,55	-	5,55	-
	4,75	9,0	5,45	-	6,00	-
	4,85	8,2	5,55	-	6,20	-
	5,20	6,9	5,60	-	6,45	-
	5,25	6,7	5,65	-	6,60	-
	5,30	6,8	5,75	-	6,70	-
0,05	4,80	3,8	5,75	1042	6,85	3936
	5,10	6,0	5,90	1125	7,20	3056
	5,40	4,5	6,20	1810	7,25	2298
	5,45	4,4	6,30	521	7,20	1907
	5,55	4,1	6,35	346	7,30	1407
	5,60	4,3	6,4	368	7,35	1276
0,06	4,75	5,4	6,05	385	7,15	2036
	4,95	4,2	6,35	367	7,20	1916
	5,15	4,0	6,45	358	7,30	1701
	5,20	4,0	6,55	288	7,30	1220
	5,30	4,1	6,60	268	7,35	1019
	5,35	4,1	6,55	248	7,40	905

Flett (2005) realizou ensaios de extração por solventes utilizando-se licores obtidos a partir da lixiviação sulfúrica de minérios lateríticos de níquel para avaliar o

carregamento do solvente em relação aos metais cobalto (0,22g/L) e níquel (89,6g/L). Os extratantes utilizados foram D2EHPA, PC 88A e Cyanex 272, cuja concentração foi de 10%v/v, diluídos em diluente Escaid 110 com 5%v/o de TBP (Tributil fosfato) que foi utilizado como modificador. Os resultados revelaram maior carregamento de cobalto na fase orgânica quando se utilizou o Cyanex 272, conforme mostrado na Figura 3.8, corroborando o estudo realizado por [Devi et al. \(1998\)](#).

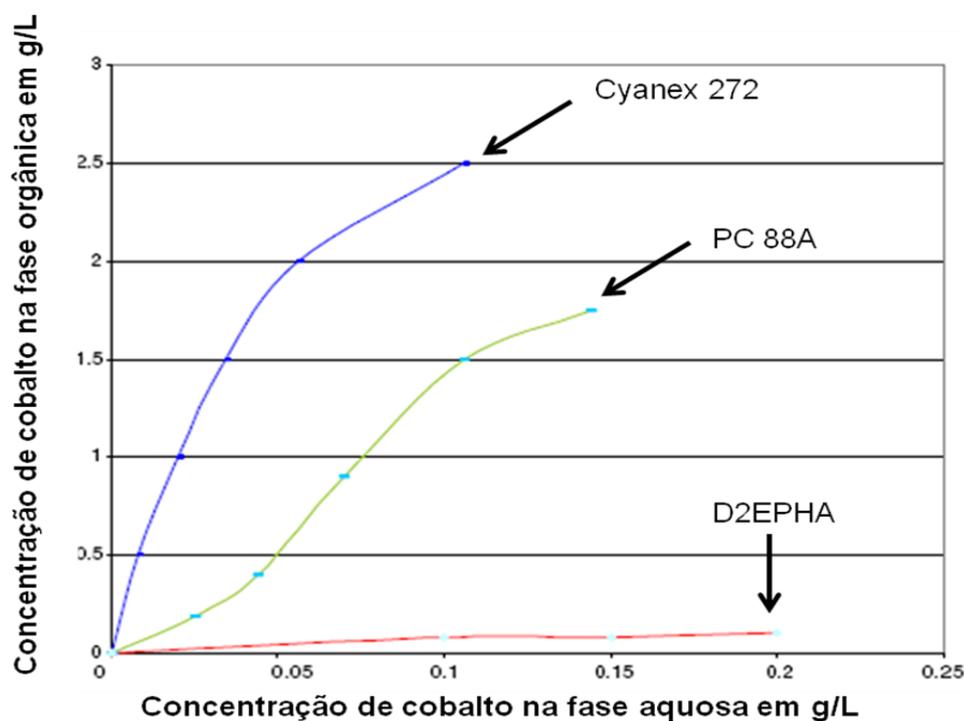


Figura 3.8: Carregamento da fase orgânica utilizando-se licores oriundos da lixiviação de minérios lateríticos ([Flett, 2005](#)).

Em outro momento de seu estudo, [Flett \(2005\)](#) comparou a ordem preferencial de extração de espécies metálicas comumente encontradas nos licores de lixiviação de níquel utilizando-se os extratantes D2EHPA, PC 88A e Cyanex 272. Os resultados são mostrados na Tabela III.4.

Tabela III.4: Extração preferencial dos extratantes D2EHPA, PC 88A e Cyanex 272 (Flett, 2005).

D2EHPA	Fe <sup>3+</sup> >Zn> <b>Ca</b> >Cu> <b>Mg</b> >Co>Ni
PC 88A	Fe <sup>3+</sup> >Zn>Cu> <b>Ca</b> >Co> <b>Mg</b> >Ni
Cyanex 272	Fe <sup>3+</sup> >Zn>Cu>Co> <b>Mg</b> > <b>Ca</b> >Ni

A seletividade Co/Ni foi favorecida pela utilização de extratantes menos ácidos (Cyanex 272 > PC 88A > D2EHPA). O fato de a molécula de Cyanex 272 possuir menor quantidade de átomos de oxigênio ligados ao fósforo (i.e., ser menos ácida), ter localização e tipo de ramificação diferentes em comparação com as moléculas de D2EHPA e PC 88A (conforme mostrado na Figura 3.6), permitiu a extração preferencial de cobalto na forma de uma espécie polimérica tetraédrica anidra para a fase orgânica, em relação ao níquel, que se manteve na fase aquosa na forma de um complexo octaédrico hidratado (Flett, 2005).

Em suma, o uso de Cyanex 272 possibilitou a extração seletiva de Co em relação ao Ni. Porém, as extrações de Mg e Ca são desfavorecidas pelo uso deste extratante, dificultando, assim, a recuperação, purificação e concentração de níquel frente a estes metais alcalino-terrosos, que passam a comportar-se como potenciais contaminantes.

### 3.3.2 Extração por solventes de níquel com misturas de extratantes

Frente ao atual cenário para a produção industrial de níquel, uma alternativa possível para o desenvolvimento de reagentes ou extratantes aplicados a esta separação, envolve a mistura de extratantes, preferencialmente daqueles disponíveis no mercado, visando potencializar a separação Ni/contaminantes. Considerando o número de diferentes reagentes disponíveis comercialmente, a gama de diferentes sistemas extrativos que pode ser elaborada é considerável (Ritcey, 2003). Desta forma, tal estratégia pode ser empregada para se obter vários sistemas extrativos, o que pode representar em incrementos de extração e seletividade sem a necessidade de que novos reagentes sejam desenvolvidos. Tal estratégia já vem sendo testada na tentativa de se obter soluções aquosas de níquel com elevado teor de pureza,

passíveis de serem direcionadas para a etapa de eletrorecuperação, como se apresenta a seguir.

Para avaliar o efeito da mistura de extratantes na purificação de licores sulfúricos de minérios lateríticos contendo níquel e cobalto diante de impurezas como cálcio, magnésio e manganês, [Cheng et al. \(2010\)](#) utilizaram um licor sintético sulfúrico com o intuito de simular o comportamento do licor de lixiviação de minério laterítico de níquel ([Ni] = 5,048g/L; [Co] = 0,271g/L; [Zn] = 0,118g/L; [Mn] = 0,573g/L; [Mg] = 30,422g/L; [Ca] = 0,486g/L; [Si] = 0,0156g/L; [Na] = 2,839g/L; [Cl] = 8,207g/L). A separação Co/Ni foi estudada utilizando-se os extratantes ácido versático 10, 4PC, LIX63 e TBP. As estruturas moleculares destes extratantes são mostradas na Figura 3.9.

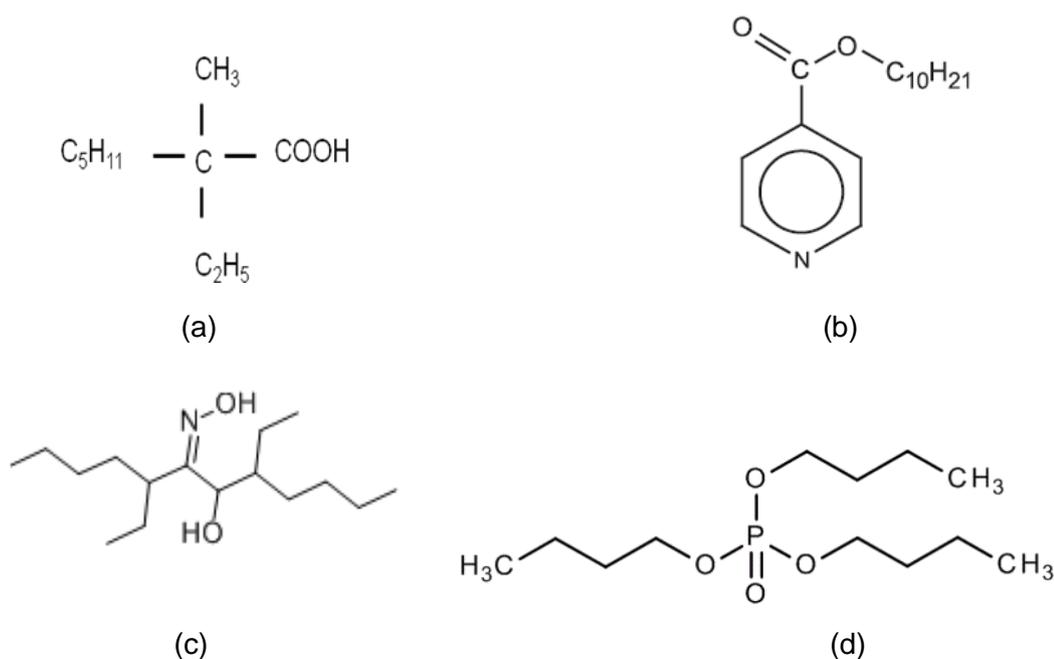


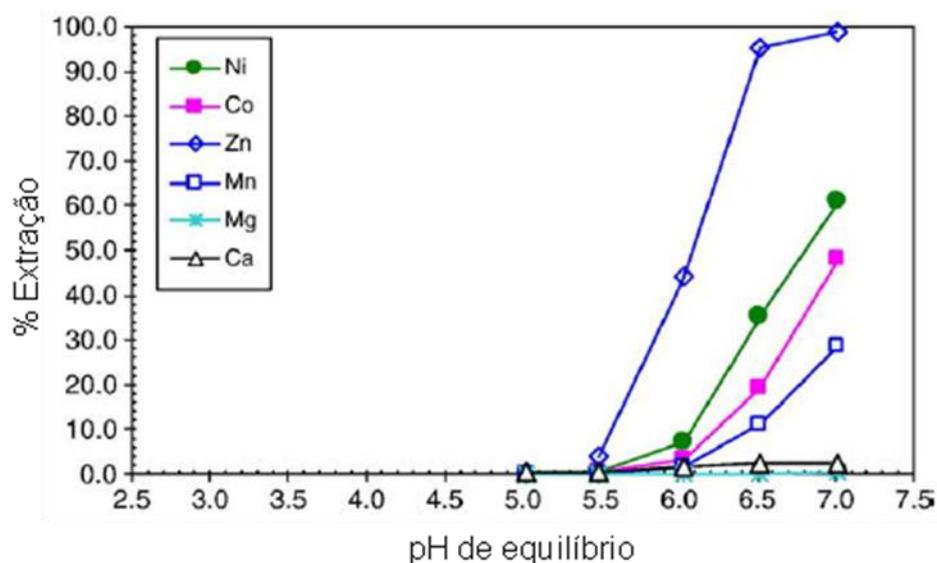
Figura 3.9: Representação das estruturas moleculares dos extratantes (a) ácido versático 10, (b) 4PC, (c) LIX63, e (d) TBP.

A composição da fase orgânica e as condições operacionais dos ensaios realizados por [Cheng et al. \(2010\)](#) são mostrados na Tabela III.5.

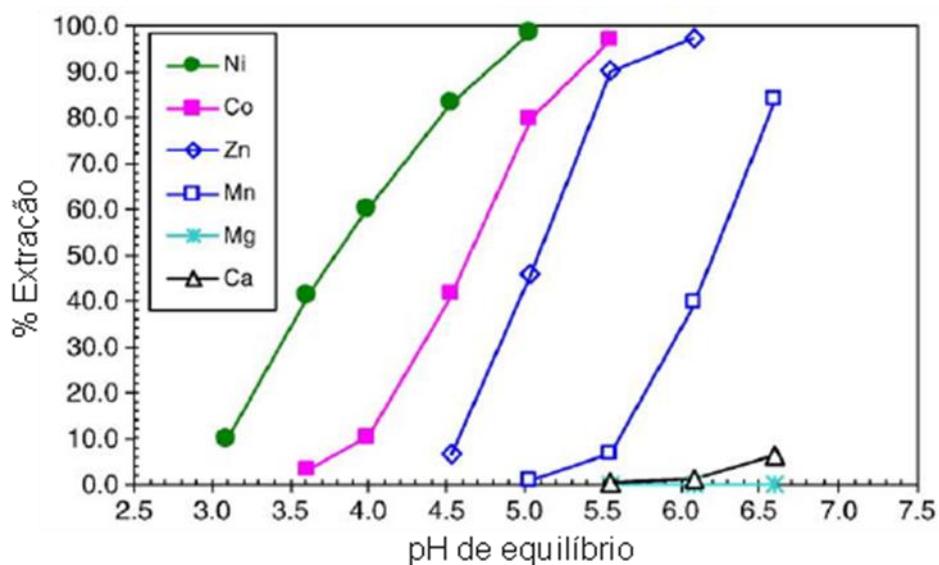
Tabela III.5: Composição química da fase orgânica e condições operacionais dos experimentos realizados por Cheng *et al.* (2010).

Ensaio	Concentração dos extratantes (mol/L)				Diluyente	A/O	Temperatura (°C)
	Ácido versático 10	LIX63	4PC	TBP			
1	0,50	-	-	-	Shellsol D70	1,50	40 ± 1
2	0,50	0,45	-	1,00		0,50	
3	0,50	-	1,00	-		1,50	

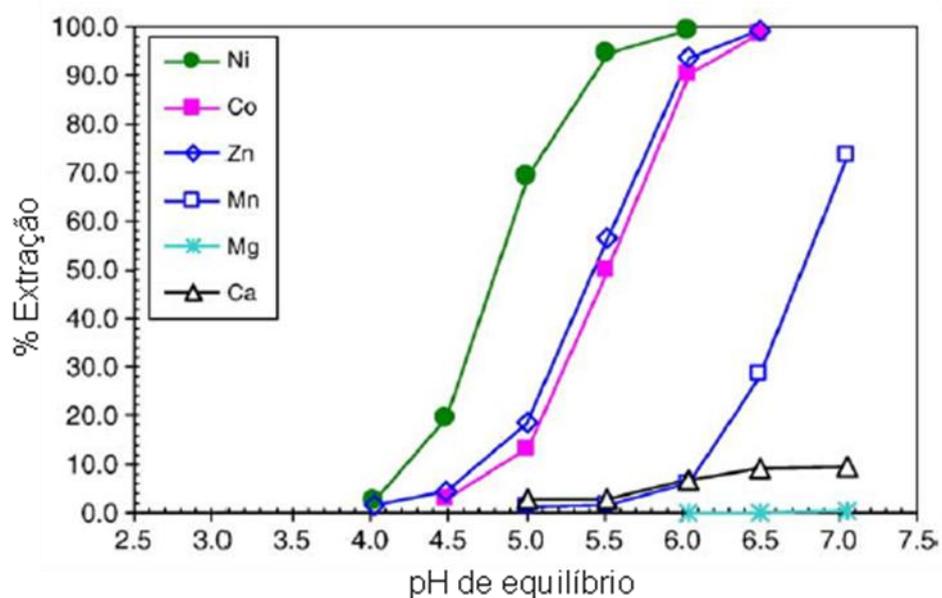
Em um primeiro momento, Cheng *et al.* (2010) analisaram a extração de níquel e cobalto usando apenas o ácido versático 10 como extratante. Os resultados deste ensaio revelam baixos valores para o fator de separação,  $\beta_{Ni/Mn} = 15$  e  $\beta_{Co/Mn} = 6$ , indicando que estes metais são coextraídos com o manganês. Posteriormente, para melhorar as extrações de níquel e cobalto, foram conduzidos os ensaios de extração por solventes misturando-se os extratantes ácido versático 10/LIX63/TBP e ácido versático 10/4PC nas concentrações mostradas na Tabela III.5. Os resultados destes ensaios são mostrados na Figura 3.10.



(a)



(b)



(c)

Figura 3.10: Extração de diversos metais sob a forma catiônica a partir de licor sintético utilizando-se como extratante: (a) ácido versático 10, (b) ácido versático 10/LIX63/TBP e (c) ácido versático 10/4PC diluídos em Shellsol D70 nas condições mostradas na Tabela III.4 (Cheng *et al.*, 2010).

Os sistemas extrativos com misturas de extratantes estudados por Cheng *et al.* (2010) resultaram em deslocamentos significativos nas curvas de níquel e cobalto, melhorando a seletividade destes metais em relação às impurezas cálcio, magnésio e manganês, em comparação com o sistema orgânico em que se utilizou apenas ácido

versático 10 como extratante. Com isso, houve um decréscimo nos valores de  $pH_{1/2}$  (pH no qual 50% de um metal é extraído) e um aumento significativo no valor do fator de separação (calculado em relação ao manganês) destas espécies metálicas, conforme mostrado na Tabela III.6.

Tabela III.6: Valores de  $pH_{1/2}$  e fator de separação para os metais cobalto, níquel e manganês (Cheng *et al.*, 2010).

Fase orgânica	$pH_{1/2}$ (Co)	$pH_{1/2}$ (Mn)	$pH_{1/2}$ (Ni)	$\beta$ (Co/Mn)	$\beta$ (Ni/Mn)
ácido versático10	7,02	7,35	7,00	6	15
ácido versático 10/LIX63/TBP	4,55	6,20	3,80	534	7720
ácido versático 10/4PC	5,41	6,57	4,79	147	1870

O sistema extrativo formado por ácido versático 10/4PC extraiu aproximadamente 99,3% de níquel e 90,1% de cobalto em pH igual a 6. No solvente deste sistema foi detectado 134mg/L Mn, 28mg/L Mg e 44mg/L Ca. Enquanto a combinação de ácido versático 10/LIX63/TBP extraiu por volta de 98,3% de níquel e 79,7% de cobalto, em pH igual a 5. Foram quantificados 6mg/L Mn, 6mg/L Mg e 0,5mg/L Ca nesta solução orgânica. A fase orgânica formada por ácido versático 10/LIX63/TBP foi considerada o sistema de melhor desempenho para extração de níquel e cobalto, por apresentar os maiores valores de fator de separação,  $\beta_{Ni/Mn} = 7720$  e  $\beta_{Co/Mn} = 534$  e menor concentração das principais impurezas Mn, Mg e Ca no solvente em comparação com os outros sistemas extratores.

Em um outro estudo conduzido por Preston e du Preez (2000) foram utilizadas soluções sintéticas de cálcio e níquel (0,05mol/L de cada metal) e sulfato de sódio (1 mol/L) para avaliar o efeito da extração de níquel pelo ácido versático (0,5mol/L). O sulfato de sódio foi utilizado nestes experimentos para diminuir a solubilidade dos compostos orgânicos de níquel e de cálcio na fase aquosa e, com isso, aumentar a

partição destes compostos na fase orgânica (efeito *salting-out*). Posteriormente, com o intuito de melhorar a seletividade da extração de níquel em relação ao cálcio, o extratante alquil-piridina (0,5mol/L) foi adicionado ao ácido versático. O xileno foi utilizado como diluente nestes ensaios, mantendo-se a relação A/O unitária e temperatura de operação de  $(20 \pm 0,2)^\circ\text{C}$ . A estrutura molecular do composto alquil-piridina é apresentada na Figura 3.11 e os resultados obtidos por [Preston e du Preez \(2000\)](#) podem ser vistos na Figura 3.12.

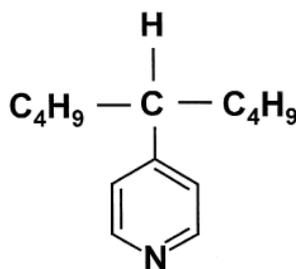


Figura 3.11: Representação da estrutura molecular do composto alquil-piridina ([Preston e du Preez, 2000](#)).

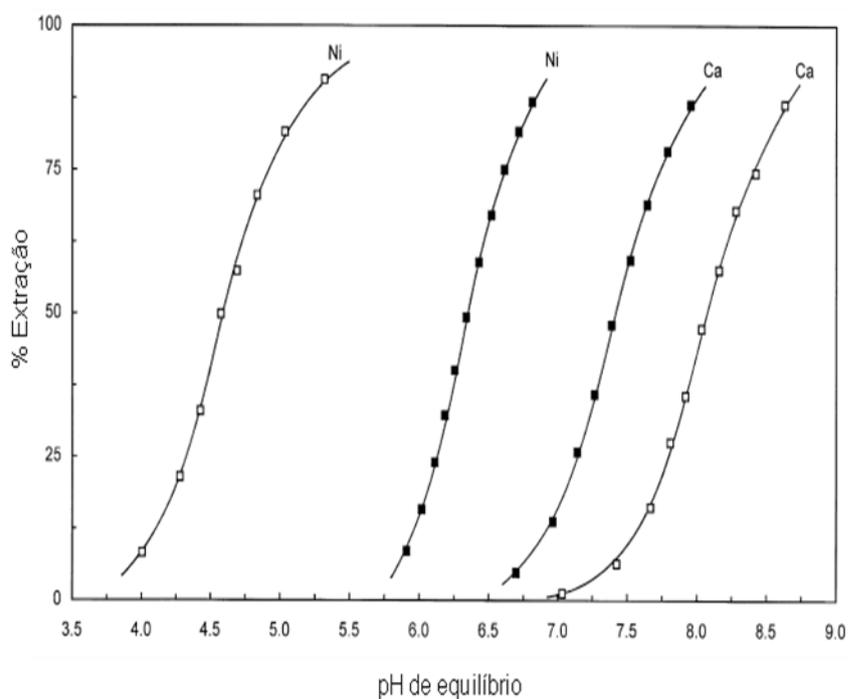
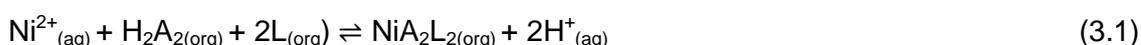


Figura 3.12: Extração de níquel e cálcio utilizando-se ácido versático (—■—) e empregando uma mistura de ácido versático e alquil-piridina (—□—) diluídos em xileno ([Preston e du Preez, 2000](#)).

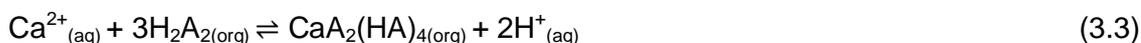
Pode-se observar que na ausência de alquil-piridina as curvas de extração de níquel e cálcio encontram-se bem próximas entre si. A presença de alquil-piridina no solvente provocou deslocamentos da curva de extração de níquel para baixos valores de pH. [Preston e du Preez \(2000\)](#) atribuem este fato a preferência dos extratantes ácido versático ( $H_2A_2$ ) e alquil-piridina (L) pelo níquel na formação de um complexo orgânico estável contendo a parte aniônica das moléculas destes extratantes com consequente liberação de íons  $H^+$  na fase aquosa, diminuindo os valores de pH de extração de níquel, conforme ilustrado pela equação (3.1):



[Preston e du Preez \(2000\)](#) concluíram que os extratantes ácido versático e alquil-piridina reagiram entre si na fase orgânica como consequência das interações químicas entre os componentes ácido e básico destes extratantes, como mostrado pela equação (3.2), à medida que o pH da solução sintética de níquel e cálcio foi aumentado.



As moléculas de alquil-piridina competem com os cátions divalentes de cálcio pelas moléculas livres de ácido versático, que são necessárias para a formação do complexo  $CaA_2(HA)_4$ . Desta forma, o cálcio foi extraído essencialmente pelo ácido versático, conforme mostrado pela equação (3.3), em elevados valores de pH (entre 7 e 8,5).

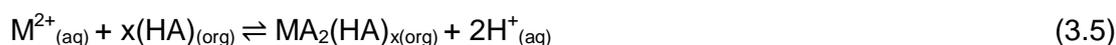


[Preston e du Preez \(2000\)](#), em outro momento de seu trabalho, contactaram soluções sintéticas de cálcio e níquel com diferentes tipos de ácidos carboxílicos (0,05 mol/L cada) e com misturas destes ácidos com alquil-piridina (0,5 mol/L) diluídos em xileno, mantendo-se a relação A/O unitária e temperatura de  $(20 \pm 0,2)^\circ C$ . Os resultados destes experimentos podem ser vistos na Tabela III.7.

Tabela III.7: Extração de níquel e cálcio por diferentes ácidos carboxílicos e pela mistura destes ácidos com alquil-piridina (Preston e du Preez, 2000).

Ácidos carboxílicos	pH <sub>1/2</sub>			
	ácido carboxílico		ácido carboxílico com alquil-piridina	
	Ni	Ca	Ni	Ca
Versático 10	6,34	7,42	4,62	8,07
Naftênico	5,92	6,64	4,49	7,52
n-decanóico	5,81	-	4,54	-
2-etilhexanóico	5,96	-	4,50	-
Ácido 3,5,5-trimetilhexanóico	5,92	6,64	4,57	7,48

Todos os sistemas extrativos com misturas de extratantes estudados por Preston e du Preez (2000) mostrados na Tabela III.7 revelam que a adição de alquil-piridina aos ácidos carboxílicos provocou uma diminuição dos valores de pH<sub>1/2</sub> de extração de níquel e acréscimo no valor de pH<sub>1/2</sub> para o cálcio, melhorando a seletividade de níquel em relação ao cálcio. Preston e du Preez (2000) atribuem este fato à presença de alquil-piridina (L), na fase orgânica, que enfraquece a afinidade dos ácidos carboxílicos (HA) de atuarem como ligantes de solvatação e reage com o composto MA<sub>2</sub>(HA)<sub>x</sub>, conforme mostrado pela reação genérica 3.4, ocasionando a liberação dos ácidos carboxílicos, os quais deslocam o equilíbrio da reação genérica 3.5 para direita aumentando a acidez do meio aquoso e conseqüentemente diminuindo o pH de extração do níquel. A afinidade química da mistura dos extratantes da Tabela III.7, com exceção do ácido versático e alquil-piridina, pelo cálcio não foi comentada por Preston e du Preez (2000).



Em outra oportunidade, Preston e du Preez (2000) analisaram o efeito da mistura de ácido versático e alquil-piridina (0,5mol/L para cada extratante) diluídos em parafina (com cadeia carbônica de 12 a 13 carbonos) contactando um licor sintético

sulfúrico contendo cobalto, cobre, ferro, magnésio, manganês e zinco (0,05mol/L), cálcio (0,02mol/L) e sódio (0,33mol/L). A relação de fases A/O foi unitária e a temperatura fixada em  $(20 \pm 0,2)^\circ\text{C}$ . O resultado deste experimento pode ser visto na Figura 3.13.

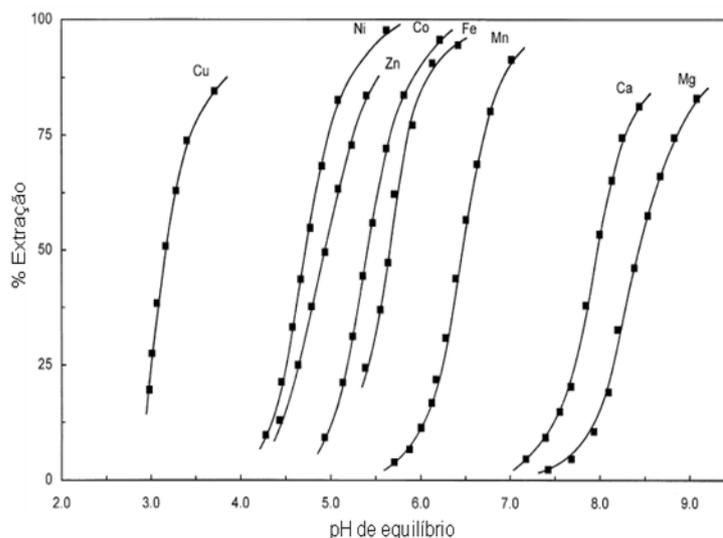


Figura 3.13: Extração de cátions metálicos divalentes contidos em licores sintéticos sulfúricos utilizando-se mistura de ácido versático e alquil-piridina diluídos em parafina (C12-C13) (Preston e du Preez, 2000).

Segundo os autores, a presença de outros cátions divalentes no licor praticamente não alterou os deslocamentos das curvas de extração de níquel e cálcio, mantendo elevada a seletividade para o níquel em relação ao cálcio e magnésio. Estas espécies permanecem em quase totalidade no refinado, enquanto cobalto, cobre e zinco são extraídos para a fase orgânica, conforme mostrado na Tabela III.8, e podem ser reextraídos separadamente e comercializados.

Tabela III.8: Percentual de extração e de carregamento da fase orgânica pelo sistema extrativo formado por ácido versático e alquil-piridina (0,5mol/L para cada extratante) diluídos em parafina (C12-C13) em pH = 5,8 (Preston e du Preez, 2000).

Metais	% Extração	% Carregamento da fase orgânica
Ni	99,9	82,1
Co	98,8	12,5
Cu	>98	1,6
Zn	>97,9	1,7
Mn	4,2	1,5
Ca	1,3	0,1
Mg	<0,04	<0,04

A extração dos metais por este sistema extrativo ocorre na seguinte ordem (pH em parêntesis): Cobre (3,16) > níquel (4,73) > zinco (4,94) > cobalto (5,41) > ferro (5,65) > manganês (6,45) > cálcio (7,96) > magnésio (8,43).

Em um estudo semelhante, Ndlovu e Mahlangu (2008), em um primeiro momento, realizaram uma purificação preliminar com Cyanex 272 para remoção de impurezas, como o cobalto, contidas em licores sintéticos sulfúricos de níquel simulando licores provenientes da etapa de lixiviação de minérios lateríticos. O extratante se mostrou ineficiente na remoção dos contaminantes cálcio e magnésio, que permaneceram no licor juntamente com o níquel. Em seguida, Ndlovu e Mahlangu (2008) avaliaram a purificação posterior do licor de níquel (0,050mol/L) em relação a cálcio (0,012mol/L) e magnésio (0,620mol/L) utilizando-se uma mistura com os extratantes ácido versático 10 e LIX<sup>®</sup> 84-IC (0,5mol/L cada extratante), cuja estrutura molecular pode ser vista na Figura 3.14.

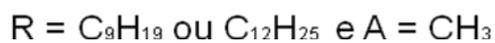
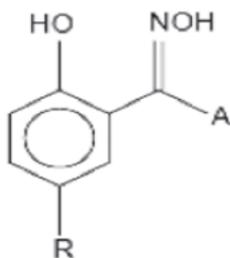
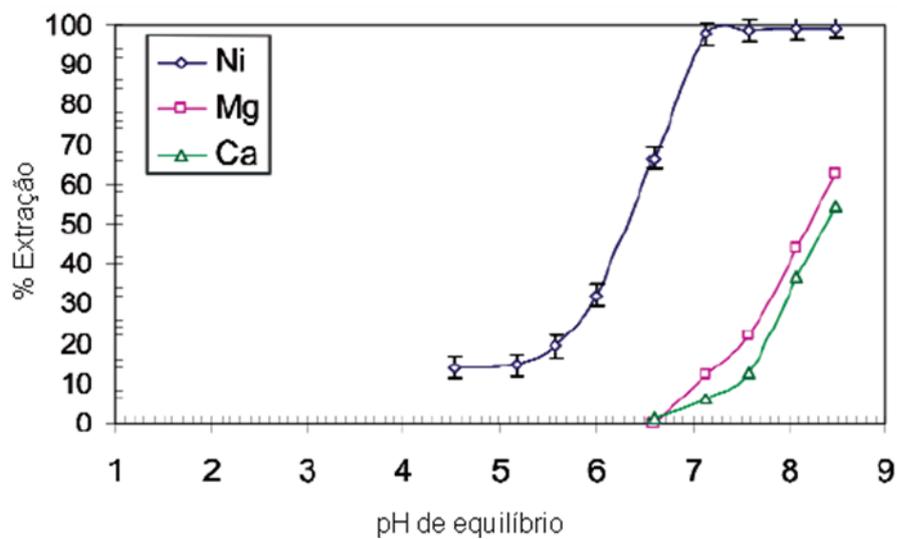
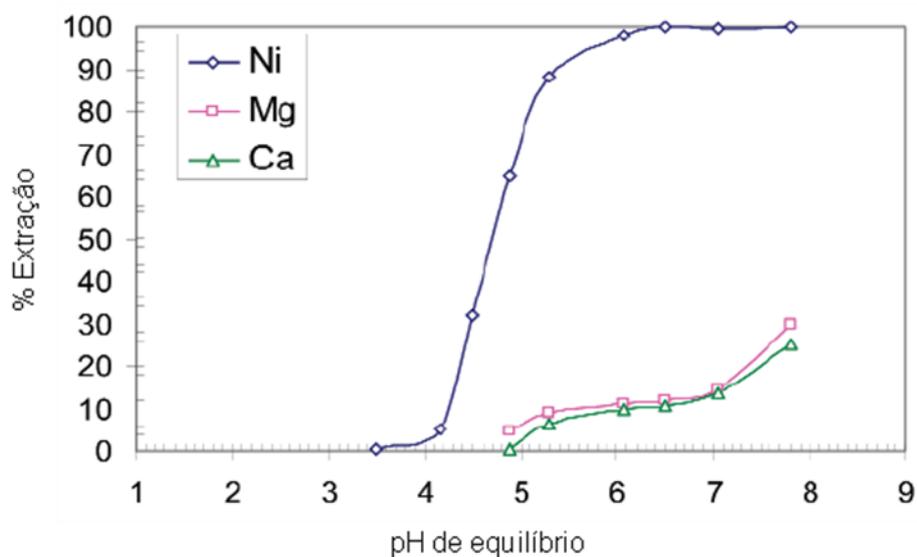


Figura 3.14: Representação da estrutura molecular do LIX® 84-IC (Ndlovu e Mahlangu, 2008).

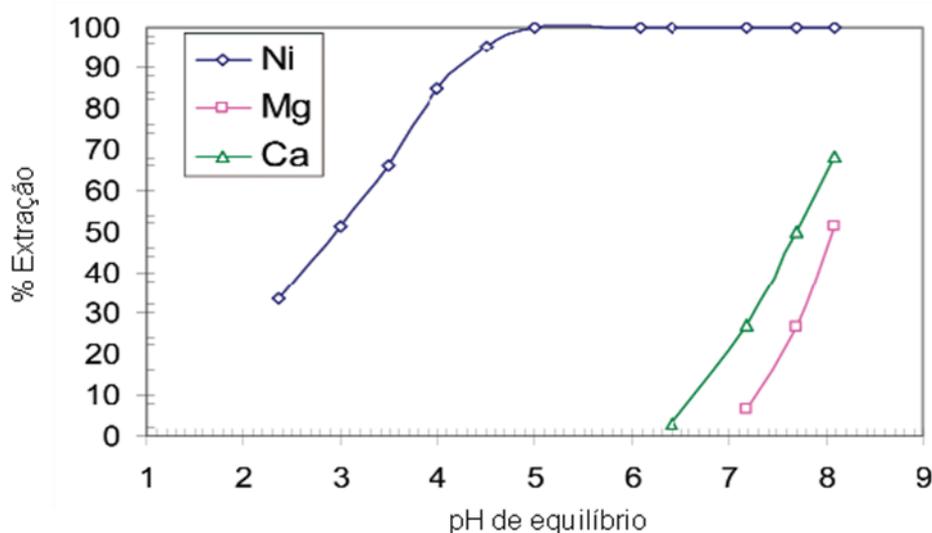
Os ensaios de extração por solventes foram conduzidos a 40°C e a relação de fases A/O foi unitária. Os resultados obtidos por Ndlovu e Mahlangu (2008) podem ser vistos na Figura 3.15.



(a)



(b)

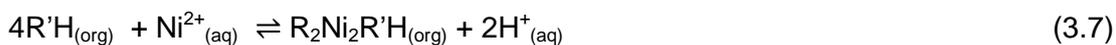


(c)

Figura 3.15: Extração de níquel, cálcio e magnésio pelos extratantes (a) ácido versático, (b) LIX® 84-IC e (c) pela mistura de ácido versático 10 e LIX® 84-IC diluídos em xileno (Ndlovu e Mahlangu, 2008).

O sistema extrativo ácido versático 10/LIX® 84-IC deslocou a curva de extração de níquel para baixos valores de pH, possibilitando 100% de extração de níquel em valores de pH entre 5 e 6, maximizando a seletividade do processo de extração para o níquel em relação ao cálcio e magnésio. Ndlovu e Mahlangu (2008) atribuem este fato a maior disponibilidade de LIX® 84-IC (RH) para extração de níquel em comparação com o ácido versático 10 (R'H), embora a afinidade química não tenha sido comentada. Para extrair a mesma quantidade em número de mols de níquel são

necessários dois mols de LIX<sup>®</sup> 84-IC e quatro mols de ácido versático, conforme mostrado pelas equações (3.6) e (3.7).



Observa-se, com base na revisão realizada, que o uso de misturas de extratantes para a purificação de níquel encontra-se em estágio preliminar, apesar da potencialidade já demonstrada nos poucos estudos já realizados. Contudo, estes foram realizados com concentrações de níquel muito baixas, entre 2 e 5g/L, o que pode favorecer na extração do níquel frente aos contaminantes estudados; sabe-se que os licores industriais contém até 100g/L de níquel e que as curvas de extração de metal deslocam-se para a direita com o aumento na concentração de metal no licor. Outro fator limitante observado nos estudos realizados é o uso de extratantes pouco usuais comercialmente, como é o caso do 4PC e da alquil-piridina. Assim, faz-se necessário, ainda, avaliar misturas de extratantes na purificação dos licores de níquel utilizando-se licores com concentrações metálicas mais realistas, além do uso de extratantes consolidados comercialmente, sendo este o intuito da presente pesquisa.

## 4. Metodologia

Os ensaios de extração por solventes realizados para esta Dissertação de Mestrado foram basicamente divididos em 2 etapas principais (Pré-tratamento do licor e Purificação do níquel), utilizando-se, em todos eles, um licor sintético sulfúrico (cujo detalhamento é apresentado no item 4.1), o mesmo procedimento experimental (vide item 4.2) e analítico (item 4.3):

- 1) Pré-tratamento do licor: realizado via extração por solventes, utilizando-se Cyanex 272 como extratante. O intuito desta etapa foi: (i) Identificar os metais que podem ser extraídos do licor com Cyanex 272 e aqueles que atuam como contaminantes; (ii) Determinar a melhor concentração de extratante Cyanex 272 e pH da fase aquosa que permita extrair tais metais, mantendo-se o níquel em solução aquosa; e (iii) Construir a isoterma de extração dos metais passíveis de serem extraídos do licor nas condições ótimas de pH e concentração de Cyanex 272.
  
- 2) Purificação do níquel: fez-se a separação do níquel contido no licor pré-tratado combinando-se o Cyanex 272 com outro extratante adicionado à fase orgânica. O intuito desta etapa foi: (i) Identificar extratantes que atuem com o Cyanex 272 na purificação de níquel e (ii) Determinar a melhor concentração deste segundo extratante e o pH mais adequado à purificação do licor.

Todos os ensaios foram conduzidos na temperatura de 50°C, sendo esta idêntica àquela utilizada industrialmente na purificação convencional de licores de níquel por extração por solventes com Cyanex 272 e a relação de volumes das fases aquosa/orgânica (A/O) foi unitária. O detalhamento de cada etapa, ou seja, as condições operacionais estudadas, encontra-se apresentado no item 4.4. Por fim, no item 4.5, encontram-se listados os equipamentos, materiais e reagentes utilizados.

#### 4.1 Preparação do licor sintético sulfúrico

A composição do licor sintético sulfúrico usado no presente estudo encontra-se mostrada na Tabela IV.1. Esta solução foi definida com base nos teores das espécies normalmente encontradas nos licores industriais obtidos por meio da lixiviação sulfúrica de minérios lateríticos de níquel através do processo HPAL, tendo pH inicial igual a 2,0.

Tabela IV.1: Composição química do licor sintético sulfúrico.

Elemento	Concentração (mol/L)	Concentração (g/L)
Ni	1,278	75,00
Co	0,034	2,00
Mn	0,010	0,55
Mg	0,144	3,50
Cu	0,004	0,25
Zn	0,001	0,07
Ca	0,013	0,50
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1,484	81,87

As massas dos reagentes (grau analítico, com pureza e marca indicadas no item 4.5) após pesagem em uma balança de precisão, foram dissolvidas sob agitação em um bécker, no qual foi adicionado 500mL de solução de ácido sulfúrico 0,01mol/L, a qual foi previamente preparada. Após solubilização, o licor sintético sulfúrico foi filtrado para a remoção de eventuais sólidos em suspensão, transferido e homogeneizado em um balão volumétrico.

#### 4.2 Procedimento experimental dos ensaios de extração por solventes

Nos ensaios de extração por solventes, a fase aquosa foi colocada em um reator de vidro com capacidade de 1L que se encontrava posicionado no interior de um banho maria. Uma alíquota de 10mL da solução aquosa foi coletada para análise química, à qual foram adicionadas 3 gotas de solução de ácido nítrico 1mol/L para evitar a precipitação de espécies químicas. Em seguida, adicionou-se a fase orgânica, que consistiu de uma mistura de diluente (n-heptano) e extratante (Cyanex 272 e/ou

outro extratante), em concentrações variáveis a depender de cada ensaio, e aguardou-se as soluções atingirem a temperatura desejada para o ensaio. O detalhamento das condições operacionais dos ensaios realizados encontra-se apresentado no item 4.4.

A montagem experimental utilizada em todos os experimentos foi semelhante à empregada em uma série de trabalhos anteriores (Mansur *et al.*, 2002; Morais e Mansur, 2004; Mansur e Dorella, 2007; Mantuano *et al.*, 2005; Mansur *et al.*, 2008) e está mostrada na Figura 4.1.



Figura 4.1: Montagem experimental utilizada nos ensaios de extração por solventes.

O reator contendo o licor já posicionado em um banho maria foi mantido tampado com uma tampa de vidro contendo 4 furos. O furo central da tampa foi utilizado para posicionar o eixo do agitador, que consistiu de um impelidor de aço inoxidável do tipo marina. Os outros furos foram obstruídos com o objetivo de minimizar a evaporação da fase orgânica, mais especificamente do diluente, no caso,

n-heptano. Quando as soluções atingiram a temperatura desejada para o ensaio, iniciou-se a agitação das fases com o auxílio de um agitador mecânico, que foi ligado à velocidade de 400 rotações por minuto (rpm) durante 5 minutos. Após esta etapa, as soluções foram deixadas em repouso por 2 minutos a fim de se obter a separação das fases. O equilíbrio de transferência de massa líquido-líquido para este sistema é normalmente alcançado em tempo inferior a 2 minutos, conforme constatado em estudos anteriores (Mansur *et al.*, 2002; Morais e Mansur, 2004; Mansur e Dorella, 2007; Mantuano *et al.*, 2005; Mansur *et al.*, 2008).

O pH foi medido com um pHmetro e, em seguida, recolheu-se uma alíquota de 10mL da fase aquosa, à qual foram adicionadas 3 gotas de solução de ácido nítrico 1mol/L para evitar a precipitação de espécies químicas. Como é inevitável que ocorra a evaporação da fase orgânica durante a realização dos ensaios, mais especificamente do n-heptano, verificou-se, mediante ensaios preliminares, ser dispensável a retirada de igual volume da fase orgânica para manter a relação de fases aquoso/orgânico constante. Com isso, foi observado durante todos os experimentos que a proporção A/O manteve-se aproximadamente unitária. Para proceder ao aumento no pH do licor, dando continuidade ao ensaio, fez-se a adição de gotas de solução de NaOH 5 e 10mol/L sob agitação das fases aquosa e orgânica, repetindo-se o procedimento descrito, sob nova condição de equilíbrio.

### **4.3 Procedimentos analíticos**

#### **4.3.1 Espectrofotometria de Absorção Atômica**

As alíquotas do licor sintético sulfúrico coletadas durante a realização dos ensaios foram analisadas por Espectrofotometria de Absorção Atômica, no Laboratório de Análises Químicas do DEMET/UFMG e no laboratório de Plasma/Preparação de amostras do DEMIN/UFMG. As análises foram baseadas no método de rotina, que compara as absorbâncias de padrões analíticos de concentrações conhecidas com as absorbâncias das amostras. Desta forma, foram preparadas soluções de leitura múltiplas (padrões) dos metais de interesse (Ca, Co, Cu, Mg, Mn, Ni e Zn) com o intuito de se obter a compatibilização dos padrões das espécies metálicas contidas no licor sintético sulfúrico.

Os parâmetros operacionais utilizados para determinar a concentração dos metais no licor sintético sulfúrico nas condições de acidez avaliadas estão mostrados na Tabela IV.2.

Tabela IV.2: Detalhamento dos parâmetros operacionais utilizados na leitura das amostras aquosas via espectrofotômetro de absorção atômica.

<b>Metal</b>	<b>Composição da chama (oxidante/combustível)</b>	<b>Comprimento de onda (nm)</b>	<b>Diluição das alíquotas</b>	<b>Concentração dos padrões analíticos (mg/L)</b>
Ca	N <sub>2</sub> O/C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	422,7	100x	0,5; 1; 2,5; 5; 10
Co	Ar/C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	240,7	2000x	0,5; 1; 2,5; 5
Cu	Ar/C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	324,7	100x	0,25; 0,5; 1; 2,5
Mg	N <sub>2</sub> O/C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	285,2	2000x	1; 2,5; 5
Mn	Ar/C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	279,8	100x	1; 2,5 ;5 ; 10
Ni	Ar/C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	346,2	2000x	5; 10; 25; 50
Zn	Ar/C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	213,9	100x	0,1; 0,25; 0,5; 1

A concentração dos metais na fase orgânica foi determinada mediante balanço de massa, utilizando-se os valores determinados analiticamente na fase aquosa.

#### 4.3.2 Espectroscopia Raman

A composição química do sólido obtido durante a preparação do licor sintético sulfúrico, após etapa de filtração, foi realizada por meio de Espectroscopia Raman no Laboratório de Espectroscopia Raman do DEMET/UFMG. Os espectros dos sólidos foram obtidos através do Espalhamento Raman, que tem como princípio básico o espalhamento inelástico da luz (um fóton incidente perde ou ganha energia para o material no processo de espalhamento, tendo o fóton espalhado energia superior ou inferior à energia do fóton incidente) resultando em diferenças de energia entre a luz

incidente e a espalhada, as quais estão relacionadas aos modos normais de vibração do sólido cristalino, que descrevem os movimentos dos átomos no material.

Em uma lâmina de vidro, foi colocada 0,1g de amostra, fazendo-se incidir diretamente sobre o sólido um laser (He-Ne de 632,8nm) de 0,08mW de potência sem filtro por meio de um microscópio com objetivas de 10, 50 e 100 vezes. A luz espalhada pela amostra foi recolhida pelo mesmo microscópio e atravessou um filtro *notch* (que rejeita a linha do laser) e uma rede de difração (600g/mm) e foi detectada por uma CCD (*charge couple device*), resfriada a nitrogênio líquido. O tempo de aquisição foi de 60s. A fim de se aumentar a razão sinal/ruído, o número de varreduras foi de 20 vezes.

A construção dos espectros Raman foi realizada utilizando-se o programa Origin 7.0. A identificação dos elementos constituintes do precipitado ocorreu mediante a comparação dos picos característicos dos espectros Raman dos padrões, que neste contexto foram os reagentes analíticos  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  utilizados na preparação do licor sintético sulfúrico, com as linhas de identificação típicas do espectro Raman do precipitado.

## **4.4 Detalhamento das condições operacionais**

### **4.4.1 Pré-tratamento do licor**

Nos ensaios para a determinação das condições ótimas para o pré-tratamento do licor sintético sulfúrico foram utilizados 300mL de cada uma das fases aquosa e orgânica, de modo a manter a relação A/O unitária. A concentração dos metais no licor empregado nesta etapa encontra-se mostrado na Tabela IV.1. As soluções orgânicas, por sua vez, foram preparadas para cada ensaio variando-se a concentração do extratante Cyanex 272, solubilizado em n-heptano, que foi utilizado como diluente por ser um reagente de grau analítico com elevado teor de pureza (99%), permitindo maior solubilização e partição do Cyanex 272 e/ou de outro extratante(s) na fase orgânica (Ritcey e Ashbrook, 1984). Nenhum modificador foi utilizado para a elaboração da fase orgânica, não tendo sido verificada a formação de terceira fase em nenhum dos ensaios realizados. O procedimento adotado é descrito no item 4.2, em diferentes

condições de acidez do licor e concentrações de Cyanex 272 na fase orgânica, cujos níveis encontram-se mostrados na Tabela IV.3.

Tabela IV.3: Composição da fase orgânica e variação de acidez dos ensaios de pré-tratamento do licor.

<b>Ensaio</b>	<b>Fração de Cyanex 272 (%v/v)</b>	<b>Fração de n-heptano (%v/v)</b>	<b>pH do licor</b>
1	5	95	Desde o pH inicial do licor até pH $\approx$ 7 (incrementos de 1 em 1 até pH 4 e incrementos de 0,5 em 0,5 até pH 7)
2	10	90	
3	15	85	
4	20	80	

Os ensaios para a obtenção da isoterma de extração foram realizados na condição mais favorável ao pré-tratamento do licor sintético sulfúrico, ou seja, no valor de pH e de concentração de Cyanex 272 em que se observou a máxima extração de metais contidos no licor. Inicialmente foram contactadas 200mL das fases aquosa e orgânica, deixando-se atingir o equilíbrio químico. Fez-se o controle do pH de modo a garantir que as fases fossem separadas somente nas condições ótimas ou de pH ideal. Em seguida, transferiu-se a mistura para um funil de separação e, após a coleta de amostras e medição dos volumes, procedeu-se o carregamento da fase orgânica mediante contactação deste com sucessivos licores novos, e o descarregamento ou esgotamento da fase aquosa mediante contactação desta com sucessivas fases orgânicas novas. Todos os ensaios foram realizados a 50°C e relação A/O unitária, seguindo-se o procedimento descrito no item 4.2. Adotou-se realizar 3 contactações sucessivas para o carregamento da fase orgânica, e 3 contactações para o descarregamento da fase aquosa.

#### 4.4.2 Purificação de níquel

Os ensaios da etapa de purificação de níquel foram realizados utilizando-se misturas entre o Cyanex 272 com outro extratante. Para tal, foi preparado um licor sintético sulfúrico de níquel contendo somente os metais tidos como contaminantes que não foram extraídos pelo Cyanex 272 na etapa de pré-tratamento do licor. A fase orgânica, por sua vez, foi preparada na condição ótima de concentração do extratante Cyanex 272, também definida na etapa de pré-tratamento do licor, variando-se a concentração de outros extratantes, que foram definidos com base na revisão de literatura. Os extratantes utilizados no presente estudo foram: D2EHPA, Ácido naftênico, Ácido versático, Cyanex 301 e uma mistura de ácidos carboxílicos (denominada MAC) obtida a partir do óleo de coco (vide procedimento de obtenção no item 4.4.3). O óleo de coco foi proposto como extratante para o estudo por ser uma fonte natural de ácidos carboxílicos de cadeia carbônica variável (vide composição típica na Tabela IV.4), possuir baixa solubilidade em água em função do forte caráter apolar apresentado pelas cadeias carbônicas (entre C<sub>5</sub> e C<sub>17</sub>) (Santana, 2008) e ser um material amplamente encontrado em países tropicais como o Brasil. Os ensaios foram realizados a 50°C, na relação A/O unitária, e variando-se o pH a partir do valor ótimo encontrado nos ensaios de pré-tratamento do licor até aproximadamente 7, conforme mostrado na Tabela IV.5.

Tabela IV.4: Composição típica do óleo de coco (Fonte: Óleo de coco Copra – Extra Virgem).

Ácido carboxílico	Fórmula química	Faixa de composição (%/100 g de óleo)
Capróico	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> COOH	0,38
Caprílico	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> COOH	5,56
Cáprico	C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> COOH	4,99
Láurico	C <sub>11</sub> H <sub>23</sub> COOH	45,78
Mirístico	C <sub>13</sub> H <sub>27</sub> COOH	18,56
Palmítico	C <sub>15</sub> H <sub>31</sub> COOH	8,85
Esteárico	C <sub>17</sub> H <sub>35</sub> COOH	3,39
Oléico	C <sub>17</sub> H <sub>33</sub> COOH	5,65
Linonéico	C <sub>17</sub> H <sub>31</sub> COOH	0,94

Tabela IV.5: Composição da fase orgânica e variação de acidez para os ensaios de extração por solventes com misturas entre o Cyanex 272 e outro extratante.

Ensaio	Fração de Cyanex 272 (%v/v)	Fração de outro extratante (%v/v)	Fração de n-heptano (%v/v)	pH
1	20	5	75	Desde o pH ótimo até pH $\approx$ 7 (incrementos de 0,5 em 0,5)
2		10	70	
3		20	60	

O procedimento experimental adotado é idêntico ao descrito no item 4.2, tendo sido utilizados 200mL das fases aquosa e orgânica, i.e., mantendo-se a relação A/O unitária.

#### 4.4.3 Obtenção da Mistura de Ácidos Carboxílicos (MAC)

O procedimento adotado para a obtenção de uma mistura de ácidos carboxílicos (MAC) a partir de óleo de coco foi dividido em duas etapas: Saponificação e Acidificação. O intuito destas etapas é potencializar a liberação da MAC. Na primeira, obteve-se um sabão ou carboxilato de sódio. Para isso, foram pesados em uma balança analítica 43,96g de NaOH que foram dissolvidos em 160mL de água destilada em um bécker de 1L. Foram adicionados a este bécker, sob agitação manual com um bastão de vidro, 220mL de óleo de coco e 600mL de álcool etílico. Em seguida, esta mistura foi transferida para um balão volumétrico de fundo redondo de 2L, que foi acoplado a um condensador de refluxo e a uma manta aquecedora com um regulador de tensão por 2 horas. Após esta etapa, o líquido amarelo contido no balão foi colocado em um tabuleiro de vidro sobre uma placa aquecedora a 80°C, sob agitação manual, até formar uma pasta branca consistente. Em seguida, o sabão foi secado em uma estufa a 40°C e fragmentado (Forte, 1998). A massa total de sabão obtida e fragmentada foi de 407,10g.

Na etapa de acidificação, preparou-se uma solução ácida com 2 partes de ácido sulfúrico e uma de água (2:1 em volume) em um bécker, que foi resfriado em um banho maria. Em seguida, a solução ácida foi transferida para uma bureta de 50 mL. Para cada 100g de sabão foi necessário gotejar 20mL de solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Desta

forma, foram transferidos 100g do carboxilato de sódio para uma cuba de 1L e a solução ácida foi gotejada, enquanto o sabão era agitado manualmente com um bastão de vidro. Ao adicionar mais 100g de sabão, a cuba foi transferida para um agitador mecânico que foi ligado a uma velocidade de 300rpm com o contínuo gotejamento de solução ácida na mistura contida na cuba. Utilizou-se toda a massa de carboxilato de sódio e gastou-se um volume total de 80mL de solução de ácido sulfúrico. Finalizada esta etapa, foi possível distinguir três fases: uma sólida esbranquiçada no fundo do recipiente, uma líquida aquosa e outra líquida oleosa (Santana, 2008).

A mistura contida na cuba foi filtrada para separar as fases sólida e líquida. Em seguida, as fases líquidas foram adicionadas a um funil de separação e lavadas com um pouco de água destilada. Este sistema permaneceu em repouso por 24 horas. Após a separação das fases, a fase orgânica de aspecto viscoso e amarelo foi centrifugada para a obtenção da mistura de ácidos carboxílicos (MAC).

#### **4.5 Reagentes, equipamentos e materiais utilizados**

- Hidróxido de Sódio (NaOH) P.A., marca Synth, 98% de pureza;
- Sulfato de níquel, marca Synth, 98% de pureza;
- Sulfato de cobre, marca Synth, 99% de pureza;
- Sulfato de manganês, marca Synth, 98% de pureza;
- Sulfato de zinco, marca Synth, 99% de pureza;
- Sulfato de cobre, marca Synth, 98% de pureza;
- Sulfato de magnésio, marca Synth, 98% de pureza;
- Sulfato de cálcio, marca Synth, 98% de pureza;
- Álcool etílico absoluto P.A., Vetec, 99,8% de pureza;
- Ácido sulfúrico, marca Synth, 95% de pureza;
- Ácido nítrico, marca Synth, 65% de pureza;

- Cyanex 272, marca Cytec, 98% de pureza;
- D2EHPA, 98% de pureza;
- Ácido versático, 98% de pureza;
- Ácido naftênico, marca Aldrich Chemistry, 97% de pureza;
- Óleo de coco Extra Virgem, marca Copra;
- n-heptano, marca Synth, 99% de pureza;
- Banho Maria digital, marca Kacil, modelo BM-02;
- Espectrofotômetro de Absorção Atômica, marca GBC, modelo Avanta;
- Espectrofotômetro de Absorção Atômica, marca Perkim Elmer AAnalyst, modelo 300;
- Espectrômetro Raman, marca Labran HR800 Jobin-Horiba;
- Microscópio, marca Olympus BX-41;
- Balança digital, marca Mettler Toledo, modelo AG245;
- Agitador mecânico, marca Ika, modelo RW 20.N;
- pHmetro, marca Quimis, modelo 0400AS;
- Manta aquecedora, capacidade para balão volumétrico de 2L, marca Fisaton;
- Placa aquecedora, marca Fisaton, modelo 0752A1;
- Regulador de tensão, marca Fisaton, modelo 407;
- Estufa, marca Olidex cz, modelo ES1A 92A 06;
- Condensador de refluxo;
- Micropipeta 100 - 1000 $\mu\text{L}$  e 1000 $\mu\text{L}$  - 5000 $\mu\text{L}$ , marca Digipet;
- Beckers de 2000, 1000, 500, 50mL, marca Satelit;
- Reator de vidro de 1L;

- Cuba de 1L;
- Balões volumétricos de 50, 100 e 1000mL, marca Satelit;
- Provetas de 10, 50, 100, 250mL, marca Phox;
- Pipeta de 10mL, marca Vitrex;
- Pêra;
- Rolhas de plástico;
- Frascos de plástico para recolher as alíquotas;
- Vidros de relógio;
- Espátulas;
- Suporte;
- Garras;
- Bastão de vidro;
- Conta gotas;
- Funil de separação de 500mL.

## 5. Resultados e discussão

Conforme estabelecido na Metodologia, a discussão dos resultados obtidos nesta dissertação encontra-se apresentada em duas partes: (i) Pré-tratamento do licor e (ii) Purificação de níquel. Na primeira etapa, foram identificadas as espécies que podem ser extraídas do licor sintético de lixiviação de níquel, por meio da técnica de extração por solventes, empregando-se o extratante Cyanex 272. Determinou-se a condição operacional (pH e concentração de Cyanex 272) mais favorável visando à remoção destas espécies em detrimento da extração de níquel. A remoção das espécies cuja extração se mostrou desfavorável com Cyanex 272 foi estudada na segunda etapa do estudo, cuja purificação do licor de lixiviação se deu mediante a combinação de misturas entre extratantes. O intuito foi identificar extratantes que atuem conjuntamente com o Cyanex 272 almejando-se a condição experimental (pH e concentração do segundo extratante) mais apropriada à purificação de níquel.

### 5.1 Extração por solventes: etapa de pré-tratamento do licor

Durante a preparação do licor sintético sulfúrico, foi observada a formação de um precipitado de cor branca cuja análise de composição química por espectroscopia Raman revelou que o sólido em questão é a gipsita ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). A elevada concentração de sulfato de níquel no licor ( $\approx 75\text{g/L}$ ) e a temperatura do processo de extração,  $50^\circ\text{C}$ , a qual o licor é submetido podem favorecer a precipitação deste composto pelo efeito do íon comum, conforme detalhamento apresentado no Anexo A. Desta maneira, o licor sintético de lixiviação foi filtrado para a realização dos ensaios de extração por solventes.

#### 5.1.1 Comportamento geral de extração dos metais com Cyanex 272

Na etapa de pré-tratamento do licor sintético, foram realizados quatro ensaios de extração por solventes, utilizando-se, em cada um deles, o mesmo licor sintético sulfúrico que foi colocado em contato com soluções orgânicas contendo diferentes concentrações de Cyanex 272 (5, 10, 15, 20%v/v) diluídas em n-heptano. Os ensaios foram realizados mantendo-se a relação A/O unitária e a temperatura igual a  $50^\circ\text{C}$  (semelhante àquela empregada industrialmente). Antes de cada ensaio, uma amostra da fase aquosa inicial foi coletada para análise química. Os resultados da análise

quantitativa por espectrofotometria de absorção atômica (EAA) das concentrações iniciais de cada espécie metálica contida no licor em pH inicial igual a 2, referente a cada um dos quatro ensaios de extração por solventes, antes da contactação com as soluções orgânicas, são mostrados na Tabela V.1.

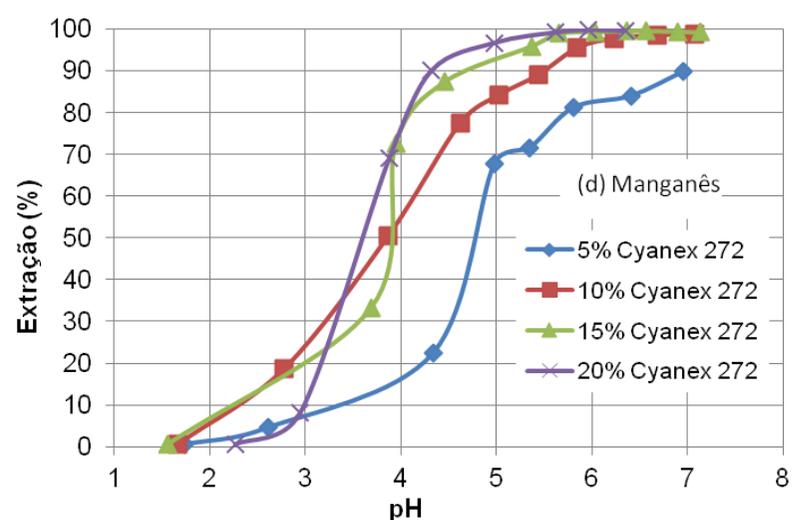
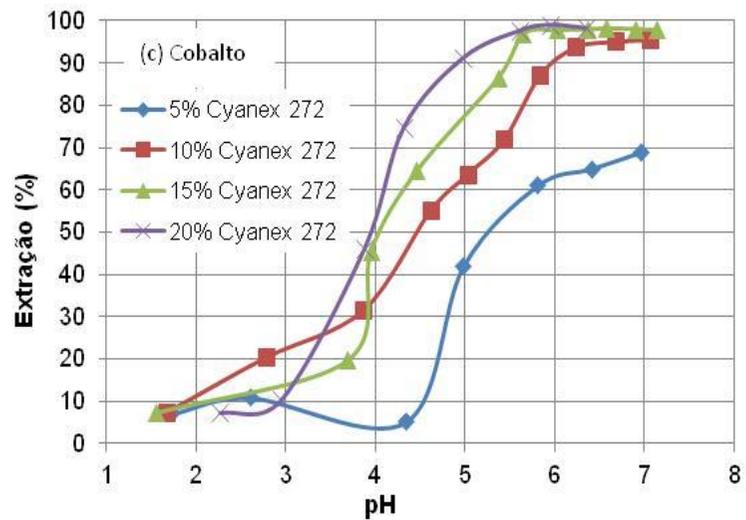
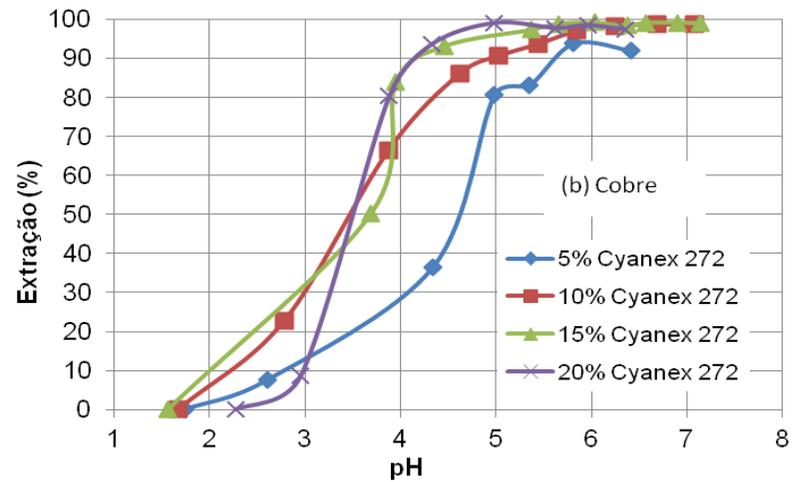
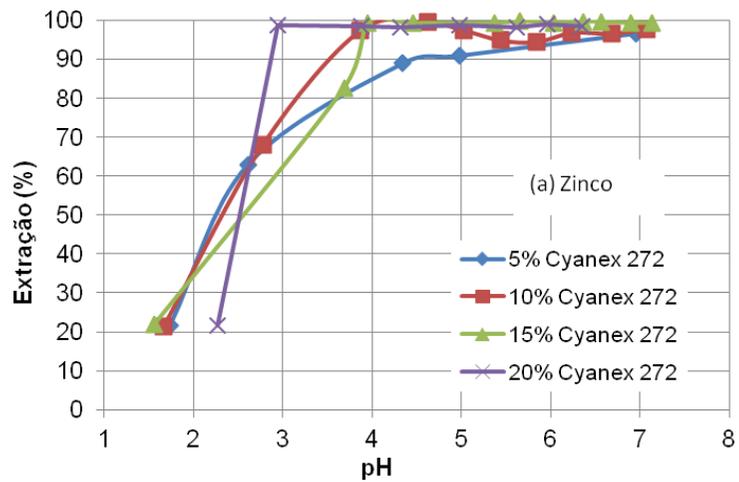
Tabela V.1: Composição elementar inicial do licor sintético por EAA referente a cada ensaio de extração por solventes, antes da contactação com as soluções orgânicas.

Ensaio	Concentração de Cyanex 272 (%v/v)	Concentração das espécies metálicas (g/L)						
		Ni <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>
1	5	73,41	2,26	0,55	3,03	0,25	0,06	0,60
2	10	71,45	1,98	0,53	3,16	0,22	0,06	0,54
3	15	77,50	2,01	0,55	3,71	0,22	0,06	0,54
4	20	75,19	2,04	0,56	3,97	0,22	0,06	0,47
média	-	74±3	2,1±0,1	0,55±0,01	3,5±0,4	0,23±0,02	0,06	0,5±0,1

Comparando-se com as concentrações mostradas na Tabela IV.1, observa-se que a variação obtida nos teores das espécies no licor inicial encontra-se praticamente dentro do desvio experimental nas medidas. A medida com maior variação percentual observada foi o cálcio (variação de 20%, seguida da de magnésio, em torno de 10%), provavelmente em decorrência da precipitação de CaSO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O discutida no anexo A. Ainda, como os ensaios e as análises químicas por EAA foram realizadas em diferentes datas, possíveis fontes de variação nos teores analisados além da formação continuada do precipitado de cálcio entre um ensaio e outro, incluem: variações operacionais durante a execução dos ensaios, diferenças na calibração do equipamento de absorção atômica, diluição das amostras, dentre outros fatores. De qualquer forma, tais variações não comprometeram a reprodutibilidade dos resultados.

Na Figura 5.1, são mostradas as curvas de extração particular de cada metal para a realização de uma análise geral dos comportamentos extrativos dos sistemas estudados, nos quais o licor sintético sulfúrico foi colocado em contato com soluções orgânicas contendo diferentes concentrações de Cyanex 272 (5, 10, 15 e 20%v/v), variando-se a condição de acidez da fase aquosa desde o pH inicial ≈ 2 até pH ≈ 7. Os

resultados quantitativos das análises por espectrofotometria de absorção atômica dos metais contidos no licor encontram-se no Anexo B.



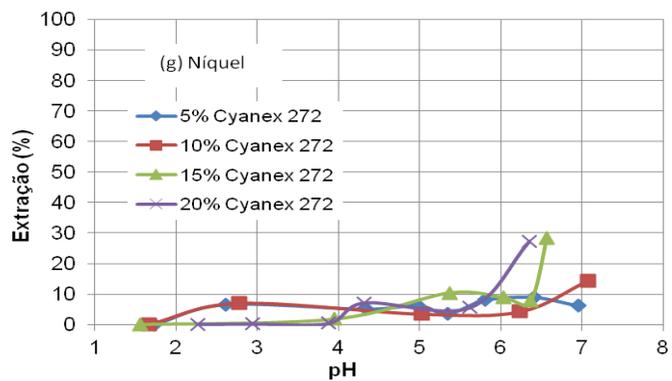
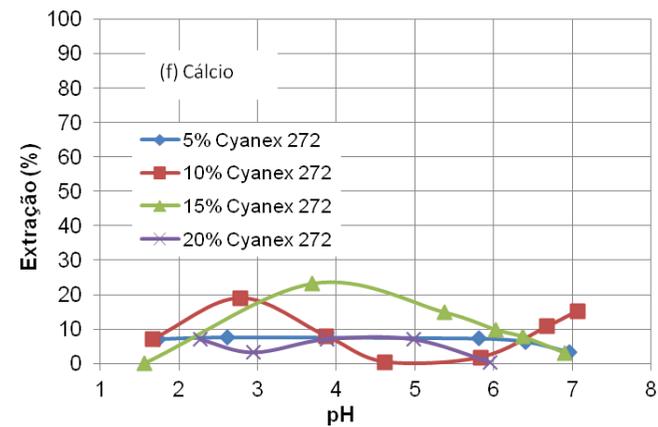
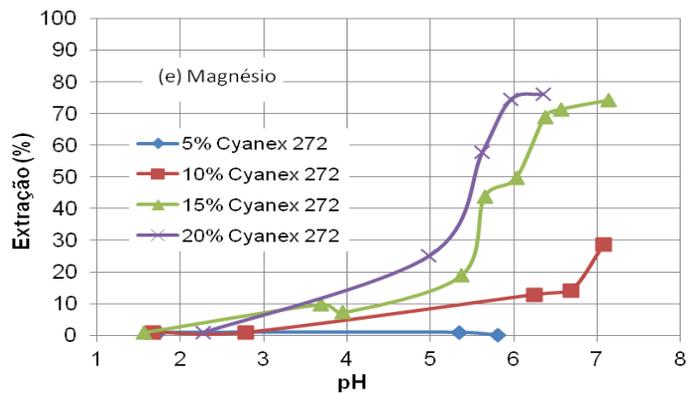
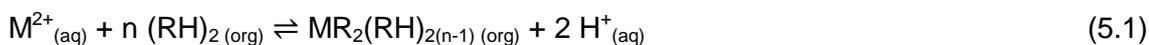


Figura 5.1: Efeito da extração de Zn, Cu, Co, Mn, Mg, Ca e Ni com Cyanex 272 diluído em n-heptano em concentrações entre 5 e 20%v/v e pH variável ( $T = 50^{\circ}\text{C}$ ;  $A/O = 1$ ).

A análise das curvas de extração mostradas na Figura 5.1 mostra que as variáveis pH e concentração de extratante influenciam de forma significativa o comportamento extrativo do sistema (Ritcey e Ashbrook, 1984). De uma maneira geral, a elevação do pH da fase aquosa e o aumento na concentração de Cyanex 272 nas soluções orgânicas acarretam em maiores extrações percentuais dos metais cobalto, cobre, magnésio, manganês e zinco. Este comportamento é característico da extração de cátions metálicos ( $M^{2+}$ ) utilizando-se extratantes de natureza catiônica, como é o caso do Cyanex 272, cuja extração pode ser representada pela reação estequiométrica mostrada na equação 5.1.

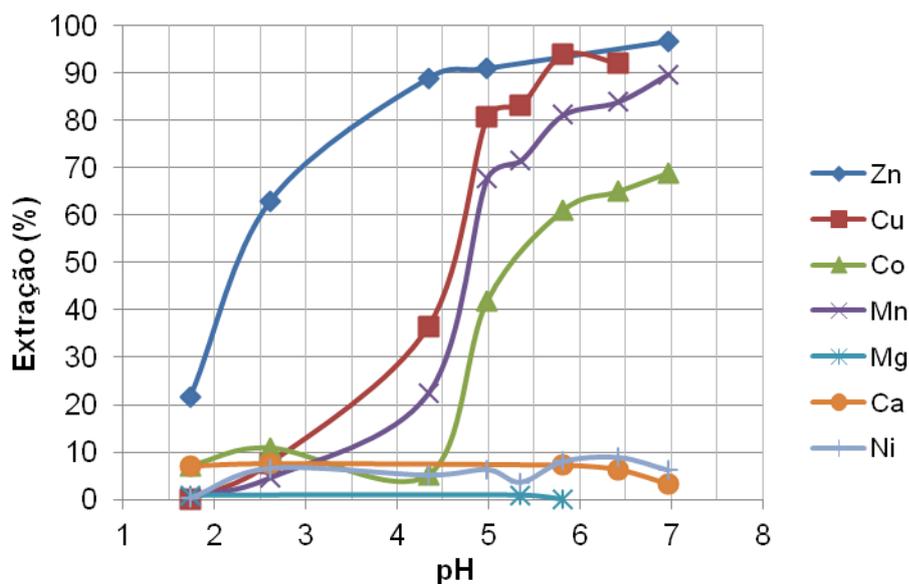


em que  $(RH)_2$  representa a molécula dimérica do Cyanex 272 que, conforme destacou Kolarick (1982), predomina na presença de diluentes alifáticos como é o caso do n-heptano. Valores do coeficiente estequiométrico e das constantes de equilíbrio para a reação de extração de cobalto, cobre, manganês e zinco com Cyanex 272 a partir de soluções sulfúricas, na temperatura de 50°C, são apresentados por Mantuano *et al.* (2006). Segundo este estudo,  $n = 2$  para a extração dos metais estudados com Cyanex 272, enquanto que a constante de equilíbrio  $K_{Zn} \gg K_{Mn} > K_{Cu} \approx K_{Co}$ .

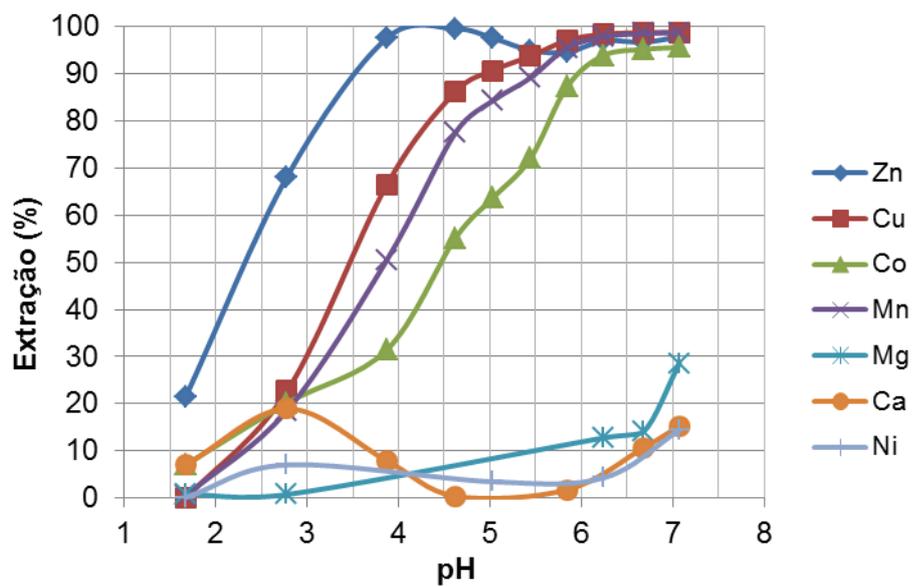
As curvas de extração dos cátions divalentes Co, Cu, Mg, Mn e Zn se deslocaram para condições mais ácidas (para à esquerda nos gráficos da Figura 5.1) com o aumento da concentração do Cyanex 272, em decorrência do aumento na extração dos metais verificado ao se aumentar a concentração de extratante. É importante notar que as curvas das espécies metálicas de cobre, manganês e zinco se deslocaram de forma mais sutil para menores valores de pH quando se elevou os níveis de concentração de Cyanex 272 de 10 para 15 e para 20%v/v. O percentual de extração de cada um destes cinco metais tende a aumentar, de uma maneira geral, mantendo-se fixo um determinado valor de pH, à medida que as soluções orgânicas se tornam mais concentradas em Cyanex 272. Nenhum destes comportamentos de extração foi observado para o cálcio e o níquel, que tendem a não serem extraídos do licor pelo extratante Cyanex 272 nas condições experimentais investigadas.

### 5.1.2 Efeito do pH e da concentração de Cyanex 272 no pré-tratamento do licor

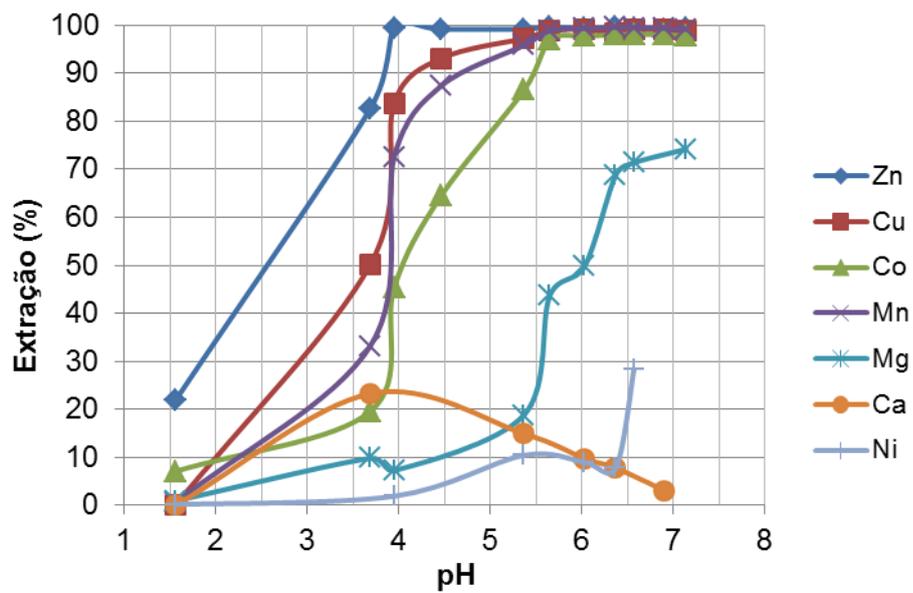
Tendo em vista a necessidade de purificação do licor sulfúrico em relação ao níquel, os dados da Figura 5.1 são apresentados, na Figura 5.2, sob a forma de curvas de extração conjunta para todos os metais estudados, após contactação do licor com soluções orgânicas em diferentes níveis de concentração de Cyanex 272 (5, 10, 15 e 20%v/v), varrendo-se a faixa de pH entre 2 e 7, aproximadamente. A apresentação destas curvas visa facilitar a visualização dos metais que podem ser removidos da solução aquosa e aqueles que permanecerão com o níquel no refinado, para uma dada condição experimental. Por este motivo, o valor do  $pH_{1/2}$  para cada metal estudado, nas diversas situações avaliadas, encontram-se mostradas na Tabela V.2.



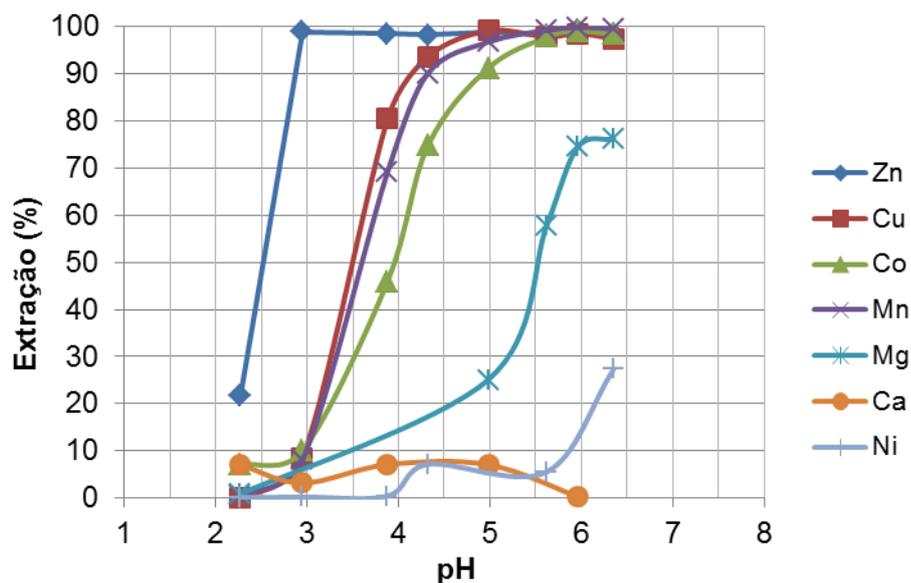
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 5.2: Extração percentual de diversos metais contidos no licor sintético sulfúrico em função do pH em diferentes níveis de concentrações de Cyanex 272 diluídos em n-heptano ( $T = 50^{\circ}\text{C}$ ;  $A/O = 1$ ): (a) 5%v/v; (b) 10%v/v; (c) 15%v/v e (d) 20%v/v.

Tabela V.2. Valores de  $\text{pH}_{1/2}$  para os metais estudados com Cyanex 272 ( $T = 50^{\circ}\text{C}$ ;  $A/O = 1$ ).

Concentração de Cyanex 272 (%v/v)	Zn	Cu	Mn	Co	Mg	Ca	Ni
5	2,13	4,77	4,82	5,22	-	-	-
10	2,26	3,46	3,86	4,50	-	-	-
15	2,52	3,67	3,95	4,01	6,04	-	-
20	2,50	3,50	3,57	3,98	5,50	-	-

A análise das curvas mostradas na Figura 5.2 conjuntamente com os valores de  $\text{pH}_{1/2}$  listados na Tabela V.2 indicam que os metais estudados podem ser extraídos com Cyanex 272, na faixa de concentração sob investigação, em 4 grupos distintos: (1) zinco, em  $2 < \text{pH}_{1/2} < 3$ , (2) cobre, manganês e cobalto, em  $3,0 < \text{pH}_{1/2} < 5,3$ , (3) magnésio, em  $5 < \text{pH}_{1/2} < 6$  para concentrações de Cyanex 272 a partir de 15%v/v e

extrações inferiores a 50% para menores concentrações de Cyanex 272, e (4) cálcio e níquel, cujas extrações não atingiram 50% em nenhuma das condições avaliadas.

Observa-se que o zinco é o metal mais facilmente separado frente ao níquel, sendo extraído quantitativamente em menores valores de pH, independentemente da concentração de extratante estudada. Praticamente 99% do zinco pode ser extraído em  $\text{pH} = 3$  para 20%v/v de Cyanex 272 em uma única contactação, embora também seja possível remover todo o metal em menores concentrações de extratante, porém mais de um estágio é requerido. Os dados indicam ser possível separar zinco como um coproduto do processo, porém, como este se apresenta em concentração muito baixa, é preciso avaliar se isto seria viável economicamente.

Os metais cobalto, cobre e manganês são extraídos conjuntamente do licor sintético sulfúrico, em valores intermediários de pH entre 3 e 5. Quanto maior a concentração de extratante, menor o valor de pH em que se observa sua remoção, como esperado. Observa-se que as extrações destas espécies metálicas aumentam de 92%, 69% e 90% ( $\text{pH} = 6,96$ , com 5%v/v de Cyanex 272) para 97%, 98% e 99% ( $\text{pH} = 6,35$ , com 20%v/v de Cyanex 272), em uma única contactação. No entanto, para as soluções mais concentradas de Cyanex 272 (principalmente 15 e 20%v/v), deve-se destacar que em valores de pH acima de 6, aproximadamente 28% de níquel é coextraído, prejudicando significativamente a eficiência e a seletividade do processo de extração em relação ao níquel. Assim, tem-se que estes metais são extraídos mais eficientemente na faixa de pH entre 4 e 5, independentemente da concentração de Cyanex 272 estudada, fazendo-se uso de múltiplos estágios. O extrato desta etapa é importante por conter cobalto, logo deve ser encaminhado para tratamento visando à purificação do cobalto frente ao manganês e cobre. Em suma, a separação de cobalto, cobre e manganês deve ocorrer em condições operacionais tais que minimizem a extração de níquel, daí a necessidade de se controlar rigorosamente o pH da operação. Neste sentido, a avaliação do fator de separação dos metais estudados frente ao níquel é crucial, sendo realizada no item 5.1.3.

O comportamento de extração do magnésio mostrou-se fortemente dependente da concentração de Cyanex 272. Como se observa nas curvas mostradas na Figura 5.2, a extração de magnésio passou de praticamente nula (percentual de extração inferior a 1% em toda a faixa de pH estudada) quando se usou 5%v/v de

Cyanex 272, para superior a 70% com 15 e 20%v/v de Cyanex 272 (na faixa de pH entre 5 e 7). Nesta condição de acidez e de concentração de extratante, no entanto, são extraídos conjuntamente com o magnésio cerca de 28% de níquel, o que diminui substancialmente a seletividade do processo extrativo em relação ao níquel. Já a solução orgânica contendo 10%v/v de Cyanex 272 extrai aproximadamente 28% de magnésio juntamente com cerca de 14% de níquel em um meio reacional menos ácido (em pH igual a 7,1), diminuindo a seletividade em relação ao níquel nestas circunstâncias. Tem-se, portanto, que a remoção de magnésio é possível em algumas condições operacionais, porém acarreta em perda substancial de níquel.

A extração de cálcio da solução sintética sulfúrica ocorreu em teores inferiores a 10% para toda a faixa de pH estudada quando se contactou o licor com uma solução orgânica contendo 5%v/v ou 20%v/v de Cyanex 272. Na faixa intermediária de extratante (10 e 15%v/v), observou-se um ponto de máximo (em torno de 20%) nas curvas de extração de cálcio na faixa de pH situada entre 2,8 e 3,7, respectivamente. Este comportamento deve-se possivelmente à competição do extratante por alguma outra espécie metálica, com a qual o Cyanex 272 possui maior afinidade ou que esteja em maior quantidade que o cálcio, como é o caso do níquel, por exemplo. Com isso, tem-se uma troca entre os metais, de forma semelhante ao que se verifica na etapa de lavagem do extrato. Apesar disso, tem-se que cálcio não é separado, permanecendo na fase aquosa juntamente com o níquel.

Dentro deste contexto, a análise das curvas mostradas nas Figuras 5.1 e 5.2 permite inferir que o extratante Cyanex 272 é seletivo para a extração preferencial de cobalto em relação ao níquel, confirmando os estudos anteriores realizados por [Devi et al. \(1998\)](#) e [Flett \(2005\)](#). A seletividade do Cyanex 272 em detrimento à remoção do níquel contido no licor também é verificada para os metais cobre, manganês e zinco, corroborando [Mantuano et al. \(2006\)](#). Para a extração dos metais alcalinos terrosos (magnésio e cálcio), porém, o uso do Cyanex 272 não se mostrou seletivo ou eficiente, uma vez que o níquel foi coextraído em quantidade significativa com o magnésio em algumas condições experimentais, e também pelo fato do cálcio não ter sido removido do licor em toda a faixa de pH estudada. Desta maneira, cálcio e magnésio constituem os principais contaminantes presentes nos licores de lixiviação de níquel. Este resultado corrobora o estudo realizado por [Flett \(2005\)](#) e [Ndlovu e Mahlangu \(2008\)](#), uma vez que a extração destes metais alcalinos terrosos implica em perda de

seletividade em relação ao níquel. Desta maneira, o desafio tecnológico na purificação dos licores sulfúricos industriais a partir de minérios lateríticos de níquel utilizando-se Cyanex 272 como extratante consiste na separação eficiente do níquel em relação aos metais alcalinos terrosos cálcio e magnésio.

Deve-se ressaltar que, durante a realização dos ensaios de extração por solventes, nos níveis de concentração de Cyanex 272 iguais a 15%v/v (em pH = 7,14) e 20%v/v (em pH = 6,35), foi observada a solidificação das soluções orgânicas, conforme mostrado na Figura 5.3. Nas demais condições, a fase orgânica se manteve líquida durante todo o processo de extração.

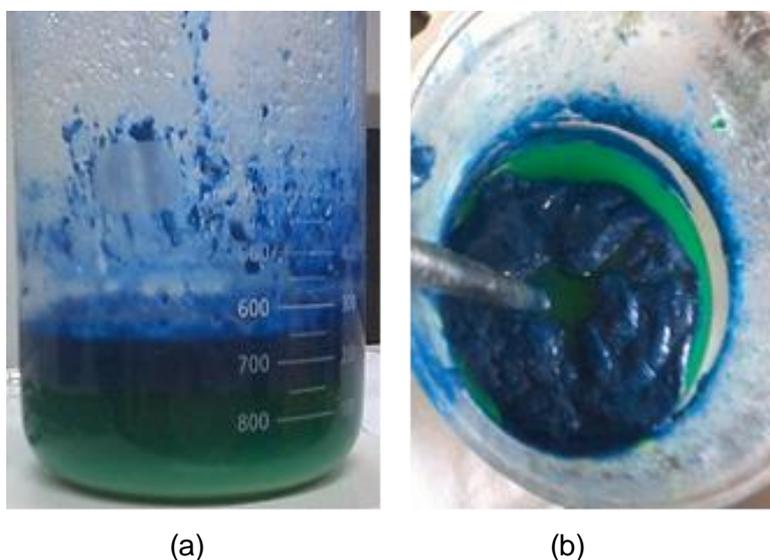


Figura 5.3: Aspecto final dos ensaios de extração por solventes utilizando-se as soluções orgânicas mais concentradas de Cyanex 272: (a) 15%v/v e (b) 20%v/v diluídas em n-heptano,  $T = 50^{\circ}\text{C}$ ;  $A/O = 1$ .

A solidificação da fase orgânica é prejudicial aos processos industriais de purificação de metais, utilizando-se a técnica de extração por solventes pelo fato de provocar a perda da fase orgânica e eventual entupimento das tubulações dos equipamentos (misturadores-decantadores) nos quais se realizam a operação, impedindo o fluxo e contato ideal entre as fases líquidas e reduzindo significativamente a extração dos metais entre as fases. Supõe-se que tal solidificação decorra do fato de as soluções mais concentradas de Cyanex 272, 15 e 20%v/v, já se apresentavam carregadas com 100% das seguintes espécies metálicas: Co, Cu, Mn e Zn em pH igual a 6 e 5,5, respectivamente (vide Figura 5.2); e à medida que estes sistemas

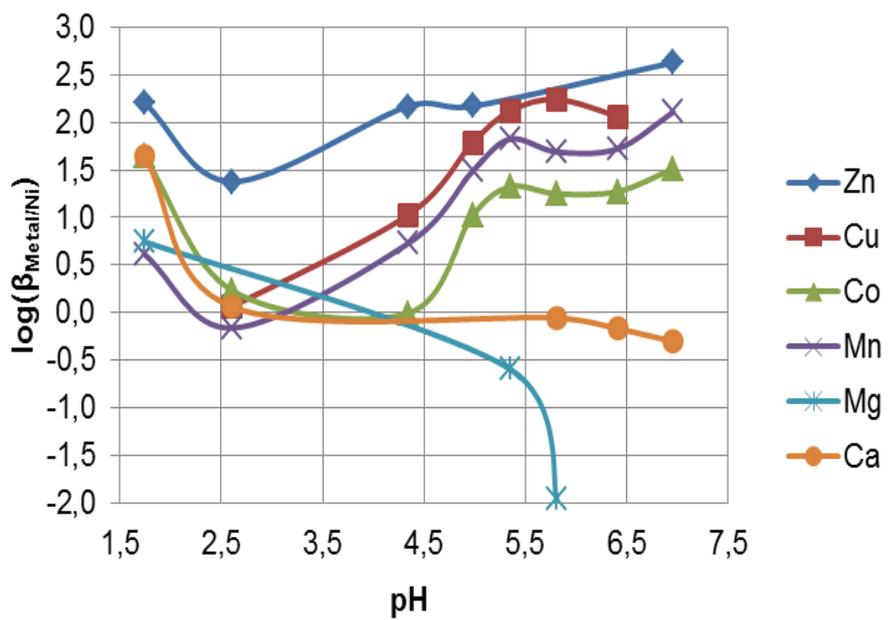
orgânicos extraíram, principalmente, magnésio, em torno de 70-80%, em pH igual a 7,14 e 6,35, respectivamente, acarretou-se na solidificação da fase orgânica, nestas condições de acidez, conforme mostrado na Figura 5.3. Neste contexto, as extrações dos metais devem ocorrer em valores de pH inferiores a aproximadamente 6, para garantir que não ocorra o endurecimento das soluções orgânicas contendo Cyanex 272, de forma a viabilizar o uso deste procedimento operacional.

### 5.1.3 Análise da seletividade do pré-tratamento do licor

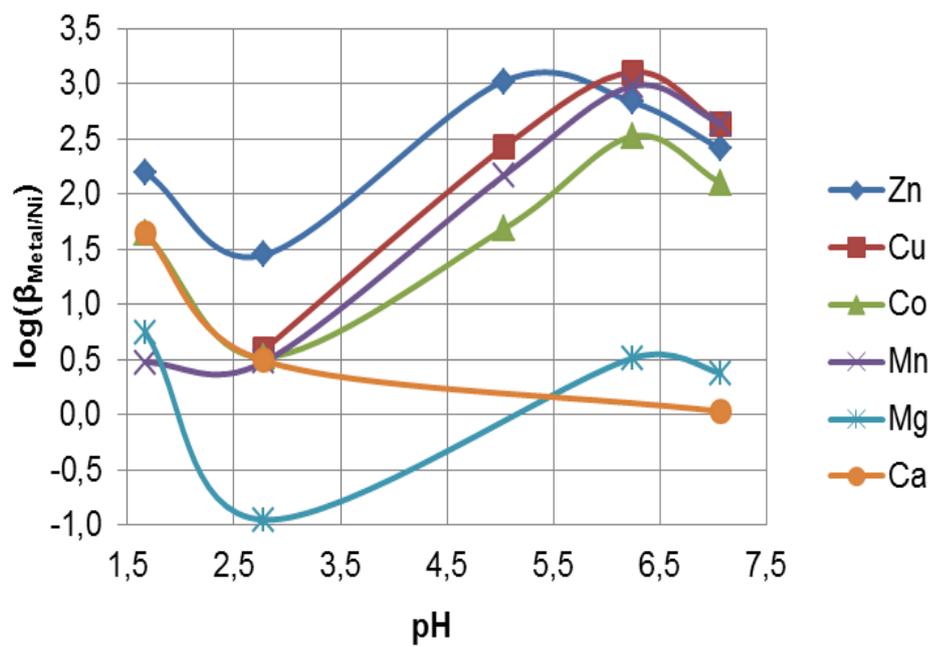
A seletividade do extratante Cyanex 272 em relação aos metais contidos no licor sintético sulfúrico frente ao níquel foi analisada por meio do fator de separação  $\beta_{M/Ni}$  calculado para cada condição experimental estudada (concentração de Cyanex 272 e pH da fase aquosa) utilizando-se a equação 5.2:

$$\beta_{M/Ni} = \frac{D_M}{D_{Ni}} \quad (5.2)$$

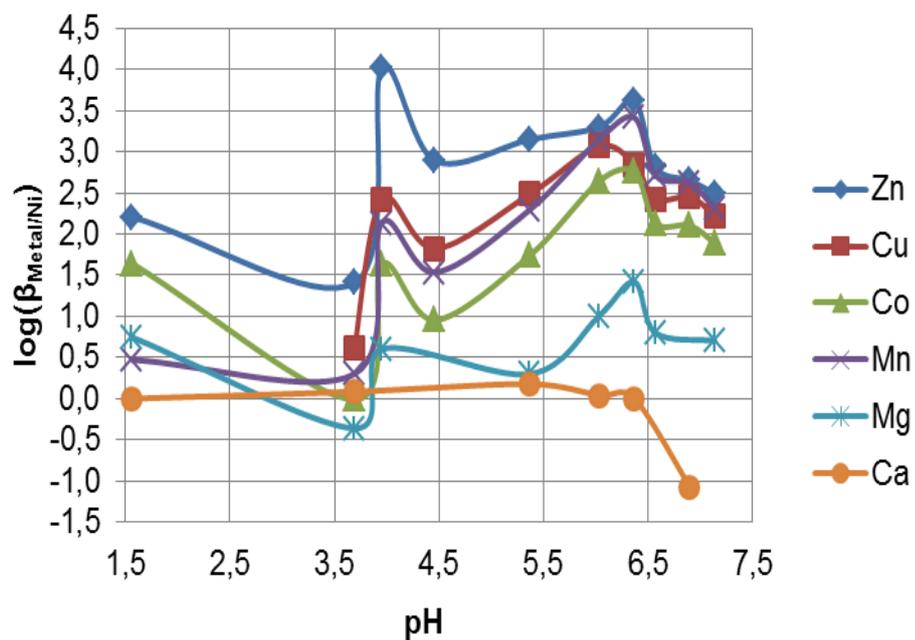
em que  $D_M$  é o coeficiente de distribuição do metal M (concentração do metal na fase orgânica dividido pela concentração do metal na fase aquosa em equilíbrio com a fase orgânica). Desta maneira, as curvas de seletividade dos metais ( $\log\beta_{M/Ni}$ ) para os diferentes níveis de concentração do extratante Cyanex 272 (5, 10, 15 e 20%v/v), variando-se a condição de acidez do licor desde pH inicial  $\approx 2$  até pH  $\approx 7$ , são apresentadas na Figura 5.4.



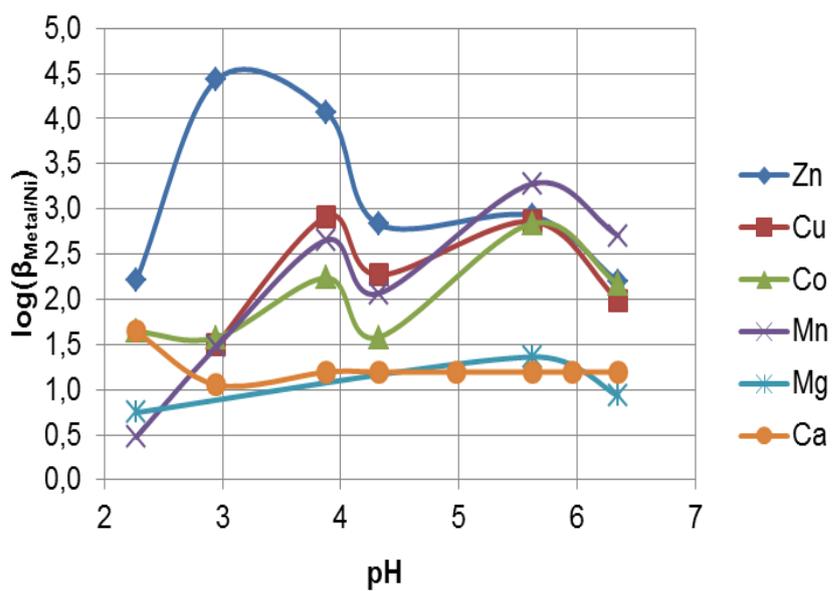
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 5.4: Seletividade dos metais contidos no licor sintético sulfúrico frente ao níquel em função do pH em diferentes níveis de concentração de Cyanex 272 diluídos em n-heptano: (a) 5%v/v; (b) 10%v/v; (c) 15%v/v e (d) 20%v/v ( $T = 50^{\circ}\text{C}$ ;  $A/O = 1$ ).

De uma maneira geral, é possível observar que aumentando os níveis de concentração de Cyanex 272 nas soluções orgânicas, as curvas de seletividade dos metais cobalto, cobre, manganês e zinco se deslocam em direção aos maiores valores de  $\log\beta_{M/Ni}$ , indicando que a separação destas espécies metálicas em relação ao níquel é favorecida pelo aumento da concentração de Cyanex 272. Isto significa que menores teores de níquel são extraídos conjuntamente com estes metais, tendência esta observada pelas análises das curvas de extração (Figuras 5.1 e 5.2), uma vez que as curvas de extração de cobalto, cobre, manganês e zinco deslocam-se para a esquerda com o aumento na concentração de Cyanex 272, permitindo que estes metais sejam separados do níquel em condições de maior acidez do licor.

Em relação ao zinco, por exemplo, é possível verificar que, com o aumento nos níveis de concentração de Cyanex 272 de 5 para 20%v/v, o  $\log\beta_{Zn/Ni}$  aumentou de 2,63 para 4,50 (indicando a seletividade do Cyanex 272 pelo zinco em detrimento do níquel) com a diminuição no pH de equilíbrio de 6,96 para 3,18, respectivamente. Analisando ainda o  $\log\beta_{Zn/Ni}$  na concentração de 20%v/v de Cyanex 272, nota-se, no entanto, que elevando o pH de equilíbrio para 3,88, o  $\log\beta_{Zn/Ni}$  diminuiu para 4,07, indicando que o fator de separação é um parâmetro notavelmente sensível a condição de acidez do licor. Independentemente dos valores obtidos, a separação Zn/Ni é bastante seletiva nas condições estudadas.

Analisando o comportamento dos metais cobre, cobalto e manganês, observa-se que os valores do  $\log\beta_{Cu/Ni}$ ,  $\log\beta_{Co/Ni}$  e  $\log\beta_{Mn/Ni}$  aumentaram de 2,24 (pH = 5,81), 1,51 e 2,11 (pH = 6,96) para 2,91, 2,24 e 2,67, respectivamente, em pH igual a 3,88 com o aumento da concentração de Cyanex 272 de 5 para 20%v/v. Isso indica que o extratante Cyanex 272 é seletivo para a extração de cobalto, cobre e manganês. No entanto, a seletividade do Cyanex 272 em relação a estas três espécies metálicas tende, de forma geral, a diminuir com a elevação do pH da fase aquosa, ou seja, os valores do  $\log\beta_{M/Ni}$  diminuem com a redução da acidez do licor, principalmente ao se colocar em contato o licor com as soluções orgânicas mais concentradas de Cyanex 272 (15 e 20%v/v), indicando que maiores extrações de níquel são obtidas conjuntamente com estes metais. Logo, separações seletivas destas espécies frente ao níquel requerem contactações em baixos níveis de acidez, ou seja,  $pH \leq 4$ .

Em relação ao magnésio, quando se utilizou 5 e 10%v/v de Cyanex 272, os valores do  $\log\beta_{\text{Mg/Ni}}$  diminuíram de 0,75 para 0 ( $1,74 < \text{pH} < 3,00$ ) e de 0,74 para 0 ( $1,67 < \text{pH} < 2,00$ ), respectivamente. Nestas circunstâncias, o níquel é extraído conjuntamente com o magnésio acarretando em uma menor seletividade do extratante Cyanex 272 em relação a esta espécie metálica. Continuando a análise do  $\log\beta_{\text{Mg/Ni}}$  nas concentrações de 5 e 10%v/v de Cyanex 272, nota-se que os valores do  $\log\beta_{\text{Mg/Ni}}$  diminuem de 0 para -1,96 ( $3,00 < \text{pH} < 5,81$ ) e de 0 para -0,95 ( $2,00 < \text{pH} < 2,78$ ), respectivamente. Para estas condições de acidez e de concentração de Cyanex 272, os valores negativos do  $\log\beta_{\text{Mg/Ni}}$  indicam que o níquel é extraído preferencialmente para a fase orgânica, enquanto o magnésio praticamente não é extraído e permanece na fase aquosa (corroborando com as curvas de extração mostradas nas Figuras 5.1 e 5.2), o que resulta em uma diminuição de seletividade do Cyanex 272 em relação ao magnésio. Utilizando-se soluções orgânicas com 15 e 20%v/v de Cyanex 272, o comportamento de seletividade do Cyanex 272 pelo magnésio, de uma maneira geral, é semelhante ao dos metais cobalto, cobre, manganês e zinco, ou seja, os valores de  $\log\beta_{\text{Mg/Ni}}$  aumentaram com a elevação do pH do licor. No entanto, os valores dos  $\log\beta_{\text{Mg/Ni}}$  são comparativamente menores em relação aos demais metais indicando a menor seletividade do Cyanex 272 em relação ao magnésio devido à extração conjunta de níquel, confirmando as análises realizadas por meio das curvas de extração apresentadas nas Figuras 5.1 e 5.2.

Analisando a seletividade do cálcio, observa-se que, na concentração de 5% v/v de Cyanex 272, os valores do  $\log\beta_{\text{Ca/Ni}}$  diminuem de 1,64 para 0 com o aumento do pH entre 1,74 e 2,60, indicando que maiores teores de níquel são extraídos conjuntamente com esta espécie metálica, revelando a menor seletividade do Cyanex 272 pelo cálcio. Elevando-se o pH do licor em valores acima de 2,60, nota-se uma redução nos valores do  $\log\beta_{\text{Ca/Ni}}$  de 0 para -0,30, indicando que o níquel é extraído preferencialmente para a fase orgânica em detrimento do cálcio que permanece no refinado. Com 10%v/v de Cyanex 272, os valores do  $\log\beta_{\text{Ca/Ni}}$  diminuíram progressivamente de 1,65 até atingir 0,03, à medida que o pH da fase aquosa foi aumentado de 1,67 a 7,07. Isso significa que a redução da acidez do licor acarreta na coextração de níquel, diminuindo a seletividade do Cyanex 272 em relação ao cálcio.

Na concentração de 15%v/v de Cyanex 272, observa-se pouca variação dos valores do  $\log\beta_{\text{Ca/Ni}}$  (entre 0 e 0,30) na faixa de pH entre 1,56 e 6,37, revelando que o

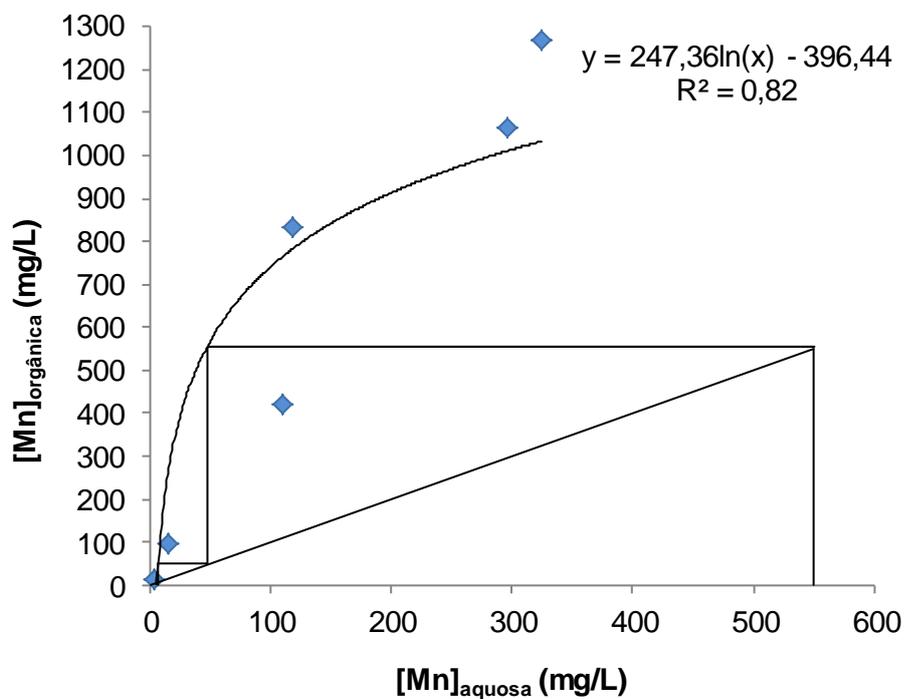
cálcio praticamente não é extraído do licor. Em valores de pH acima de 6,37, o  $\log\beta_{Ca/Ni}$  diminui para -1,07 indicando que maiores teores de níquel são extraídos para a fase orgânica, enquanto o cálcio se mantém na fase aquosa. Com 20%v/v de Cyanex 272, o  $\log\beta_{Ca/Ni}$  diminuiu de 1,63 para 1,05 ( $2,27 < \text{pH} < 2,95$ ) devido a extração simultânea de níquel. Na faixa de pH entre 2,95 e 6,35, os valores do  $\log\beta_{Ca/Ni}$  se mantêm em torno de 1,20 (valor comparativamente menor em relação aos metais Co, Cu, Mn e Zn), pelo motivo de o cálcio praticamente não ser extraído do licor, indicando a menor seletividade do Cyanex 272 em relação a esta espécie metálica ratificando as análises realizadas por intermédio das curvas de extração (Figuras 5.1 e 5.2).

Realizando uma análise simultânea das curvas de extração e de seletividade dos metais extraídos (cobalto, cobre, manganês e zinco), tem-se que a condição mais adequada para a extração destes metais ocorre em pH igual a 3,88, uma vez que para esta condição de acidez quantidades insignificantes de níquel ( $\approx 0,5\%$ ) são extraídas conjuntamente com os metais Co, Cu, Mn e Zn. Em termos quantitativos, aproximadamente 99,5% de níquel são mantidos em solução aquosa e são extraídos cerca de 46% de cobalto, 80% de cobre, 70% de manganês e 98% de zinco. Nestas circunstâncias, o licor é pré-purificado em relação a estas espécies metálicas utilizando-se 20%v/v de Cyanex 272, que corresponde aos maiores valores do  $\log\beta_{M/Ni}$ , conforme mostrado no gráfico (d) da Figura 5.4, indicando maior seletividade para extração de cobalto, cobre, manganês e zinco em detrimento da extração de níquel, que permanece no licor de lixiviação juntamente com os metais alcalinos terrosos cálcio e magnésio, os quais são extraídos em níveis próximos a 10%. Desta maneira, cálcio e magnésio constituem os contaminantes presentes nos licores de lixiviação e não podem ser extraídos com Cyanex 272 sem resultar em perda de seletividade em relação ao níquel.

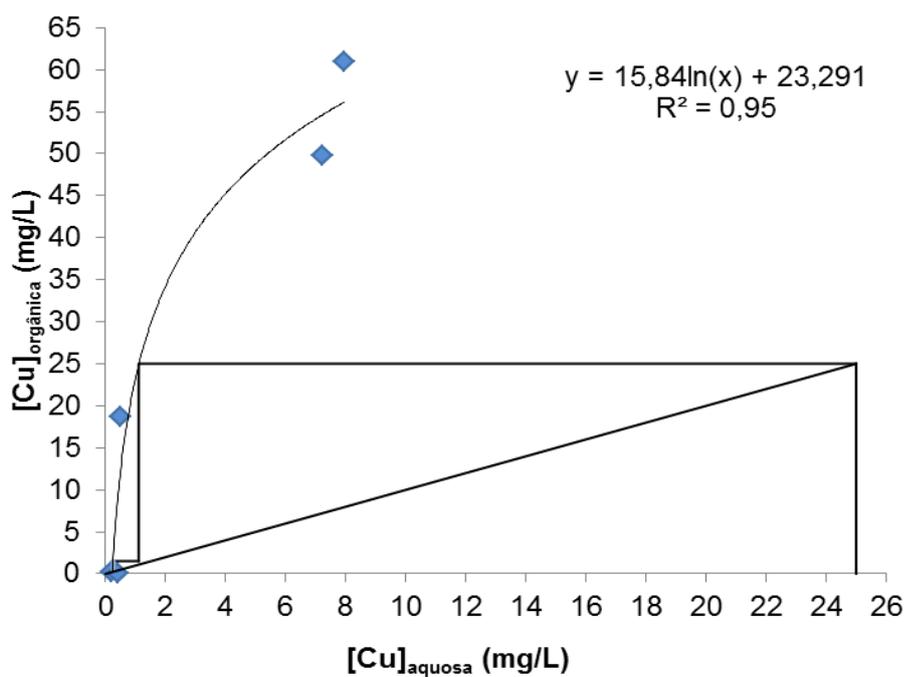
#### **5.1.4 Isotermas de extração dos metais extraídos com Cyanex 272**

Visando avaliar o carregamento da fase orgânica e o descarregamento do licor sintético sulfúrico, foram realizados ensaios de extração por solventes (temperatura igual a 50°C e relação A/O unitária, vide item 4.4.1), de forma a serem obtidas as isotermas de extração mostradas na Figura 5.5 dos metais cobalto, cobre, manganês e zinco. Estes metais mostraram-se passíveis de serem extraídos do licor de lixiviação

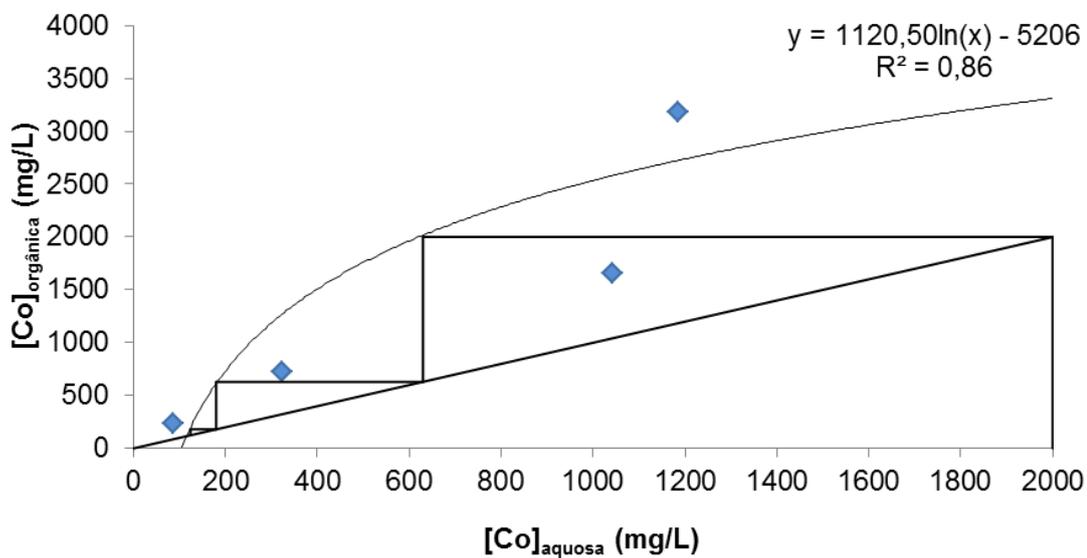
utilizando-se a condição operacional mais favorável à purificação de níquel, a saber, pH = 3,88 e concentração de 20%v/v de Cyanex 272.



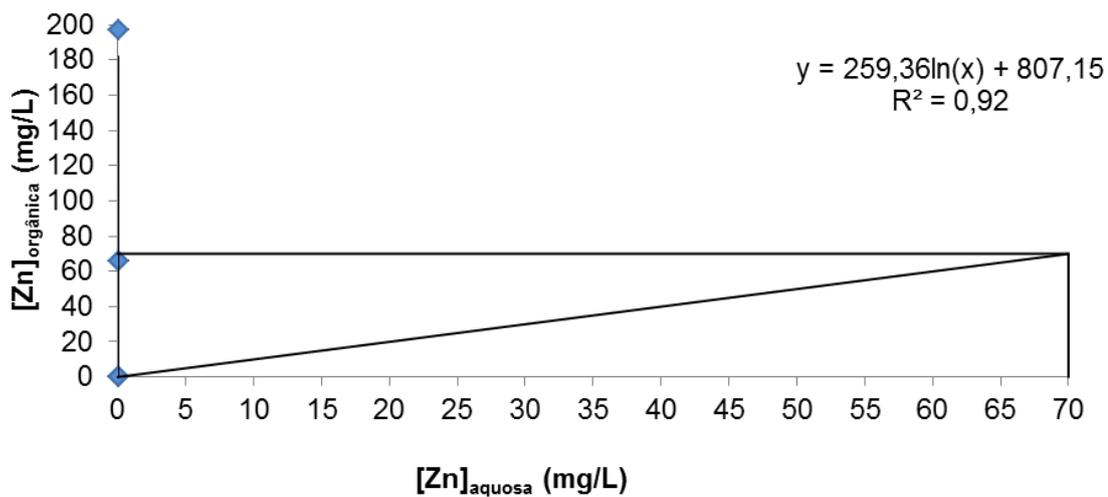
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 5.5: Isotermas de extração dos metais (a) manganês, (b) cobre, (c) cobalto e (d) zinco utilizando-se o extratante Cyanex 272 (20%v/v) diluído em n-heptano ( $T = 50^{\circ}\text{C}$ ;  $A/O = 1$ ;  $\text{pH} \approx 3,87\text{-}3,91$ ).

De uma maneira geral, alguns pontos experimentais das isotermas de extração, apresentadas na Figura 5.5, não se ajustaram satisfatoriamente às curvas logarítmicas, principalmente em relação às curvas de extração do cobalto e do manganês. No entanto, é possível realizar uma estimativa do número de estágios teóricos de contactação entre as fases aquosa e orgânica. Neste contexto, as isotermas de extração mostradas na Figura 5.5 indicam que, para a relação de fases A/O unitária, o licor sintético de lixiviação pode ser completamente pré-purificado em relação aos metais cobalto, cobre, manganês e zinco em até três estágios de contactação do licor com a solução orgânica contendo 20%v/v de Cyanex 272 em pH = 3,88, permanecendo, na fase aquosa, os metais cálcio, magnésio e níquel.

Em torno de 99,9% do zinco presente no licor pode ser extraído em um único estágio de contactação, com diminuição na concentração inicial de 0,066 para aproximadamente  $5 \times 10^{-5}$  g/L. O cobre e o manganês tendem a ser removidos do licor em dois estágios de contactação, com percentuais de extração final de 99,8% e 98,9%, respectivamente. Na primeira contactação, a concentração inicial de cobre (0,25g/L) é reduzida para cerca de  $2 \times 10^{-3}$  g/L, enquanto o manganês tem a sua concentração inicial (0,55g/L) diminuída para aproximadamente  $4,7 \times 10^{-2}$  g/L. No segundo estágio, as concentrações de cobre e manganês no refinado ficam por volta de  $5 \times 10^{-4}$  g/L e  $6 \times 10^{-3}$  g/L, respectivamente.

O cobalto é a espécie metálica que necessita de um número maior de contactações com a fase orgânica, em um total de três, para ser extraído por volta de 94% do licor de lixiviação. No primeiro contato do licor com a solução orgânica (20%v/v de Cyanex 272), a concentração inicial de cobalto (2,00g/L) é reduzida para cerca de 0,64g/L, depois para aproximadamente 0,18g/L no segundo estágio de contactação, caindo para cerca 0,12g/L no refinado após a terceira contactação.

A perda de níquel equivalente a 3 estágios de contactação nestas condições operacionais (relação A/O = 1, pH = 3,88 e 20%v/v de Cyanex 272, a 50°C) seria de 1,47%, enquanto que a remoção de cálcio e magnésio seria de aproximadamente 24% e 36%, respectivamente, estando o licor após a etapa de pré-tratamento com Cyanex 272 com 73,90g/L de níquel, 0,46g/L de cálcio e 2,24g/L de magnésio, em média.

## **5.2 Extração por solventes: etapa de purificação de níquel**

Na etapa de purificação de níquel, foram realizados ensaios de extração por solventes com misturas de extratantes. Para tal, utilizou-se o mesmo licor sintético sulfúrico em níveis de concentração semelhantes aos licores industriais obtidos pelo processo HPAL, conforme mostrado na Tabela IV.1, item 4.1 da Metodologia, contendo somente os metais cálcio (0,013mol/L ou 0,50g/L), magnésio (0,125mol/L ou 3,04g/L) e níquel (1,5mol/L ou 88g/L), os quais não foram extraídos do licor adotando-se a condição ótima operacional, 20%v/v de Cyanex 272 e pH igual 3,88, determinada na etapa de pré-tratamento do licor. Foram colocadas em contato com este licor, soluções orgânicas mantendo-se a concentração ótima de Cyanex 272 (20%v/v) contendo um segundo extratante, a saber, ácido versático, Cyanex 301, ácido naftênico, mistura de ácidos carboxílicos (denominada MAC) e D2EHPA, em níveis de concentração variáveis (5, 10 e 20%v/v) diluídos em n-heptano, visando à purificação do licor em relação ao níquel. Os ensaios foram conduzidos mantendo-se a relação A/O unitária e a temperatura igual a 50°C (semelhante à empregada industrialmente), variando-se o pH desde o valor ótimo, em torno de 4, até aproximadamente 7.

### **5.2.1 Efeito da mistura de extratantes: Cyanex 272 + ácido versático**

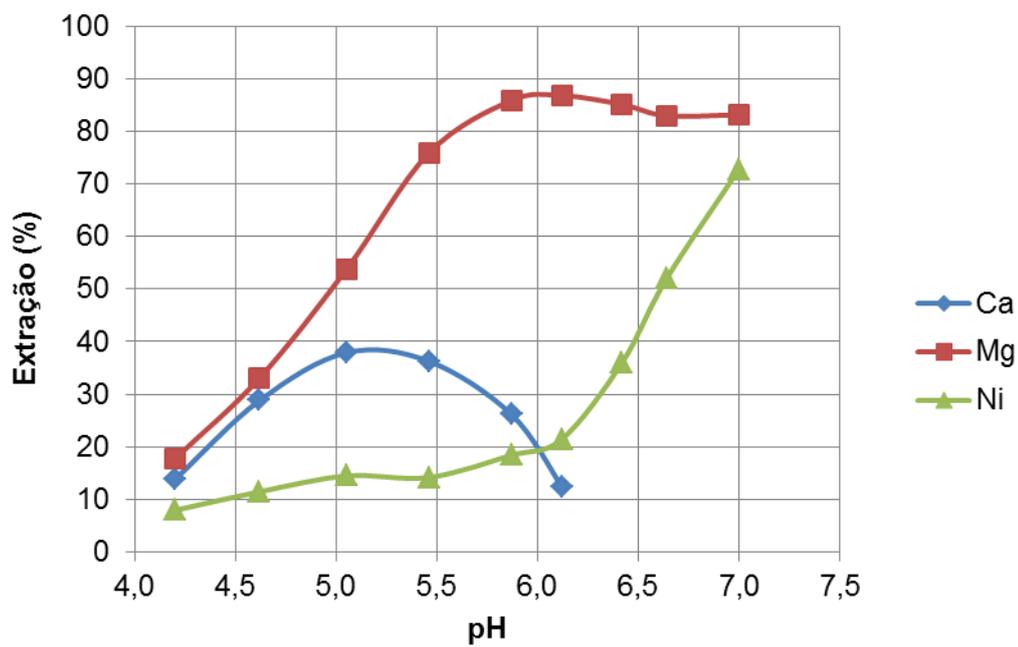
Para avaliar o efeito da combinação dos extratantes ácido versático e Cyanex 272 na purificação do licor sintético sulfúrico em relação ao níquel, uma alíquota da fase aquosa inicial foi coletada para a análise química, a fim de se obter os valores das concentrações iniciais dos metais cálcio, magnésio e níquel, conforme mostrado na Tabela V.3, via espectrofotometria de absorção atômica (EAA), antes da contactação do licor com a fase orgânica, ou seja, antes da realização dos ensaios de extração por solventes.

Tabela V.3: Composição inicial do licor sintético sulfúrico contendo cálcio, magnésio e níquel por EAA referente a cada ensaio de extração por solventes com misturas entre Cyanex 272 e ácido versático, antes da contactação com as soluções orgânicas.

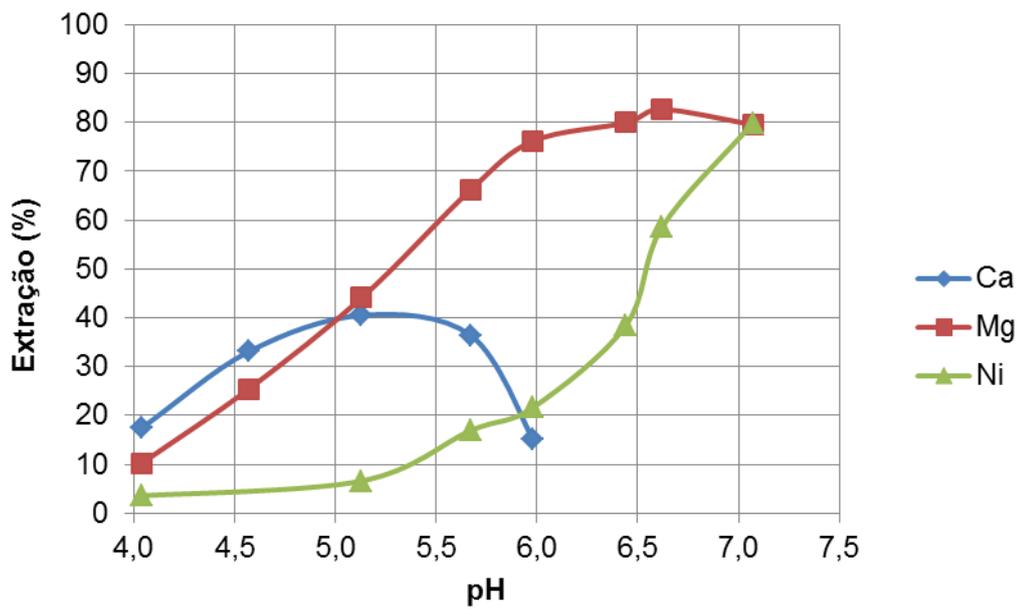
Ensaio	Concentração de Cyanex 272 (%v/v)	Concentração de ácido versático (%v/v)	Concentração das espécies metálicas (g/L)		
			Ni	Ca	Mg
1	20	5	91,45	0,67	3,13
2		10	85,80	0,63	2,99
3		20	83,13	0,62	2,94
média	-	-	87 ± 4	0,64 ± 0,01	3,02 ± 0,01

Como discutido anteriormente, as variações dos teores das espécies metálicas no licor inicial, após a filtração do precipitado de gipsita ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), podem estar relacionadas a diferenças na calibração do equipamento de absorção atômica, diluição das amostras, o fato de os ensaios e as análises químicas por EAA terem sido realizadas em diferentes datas, dentre outros. Novamente, tais variações não comprometeram a reprodutibilidade dos resultados.

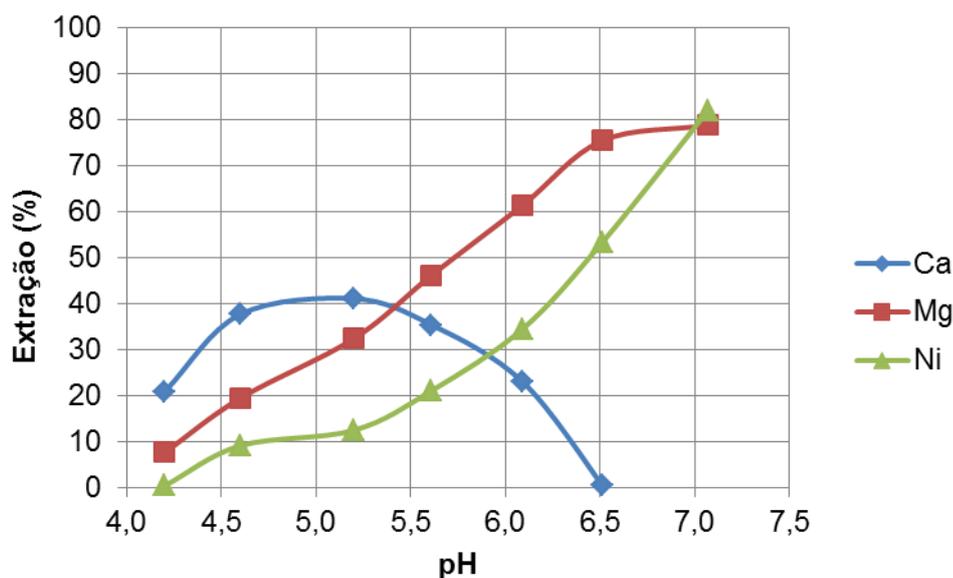
Na Figura 5.6, são mostradas as curvas de extração dos metais cálcio, magnésio e níquel contidos no licor sintético sulfúrico, o qual foi colocado em contato com soluções orgânicas contendo 20%v/v de Cyanex 272 com ácido versático em níveis de concentrações variáveis (5, 10 e 20%v/v) diluídos em n-heptano, variando-se a condição de acidez do licor em uma faixa de pH entre 3,7 e 7, aproximadamente. Os resultados quantitativos das análises por EAA dos metais cálcio, magnésio e níquel contidos no licor referentes a estes ensaios encontram-se listados no Anexo C.



(a)



(b)



(c)

Figura 5.6: Extração percentual de cálcio, magnésio e níquel contidos no licor sintético sulfúrico em função do pH com 20%v/v de Cyanex 272 variando-se os níveis de concentrações de ácido versático em: (a) 5%v/v; (b) 10%v/v e (c) 20%v/v, diluídos em n-heptano, ( $T = 50^{\circ}\text{C}$ ;  $A/O = 1$ ).

A análise das curvas de extração mostradas na Figura 5.6 permite a observação, de uma maneira geral, de que mantendo-se fixo um determinado valor de pH e aumentando os níveis de concentração de ácido versático de 5 para 20%v/v nas soluções orgânicas contendo Cyanex 272 (20%v/v), acarreta em um decréscimo das extrações de magnésio, enquanto maiores teores de níquel tendem a ser extraídos para a fase orgânica. Tal comportamento indica uma maior rejeição ao magnésio e maior preferência ao níquel com o aumento na concentração de ácido versático. Em relação ao cálcio, é possível notar que ocorreu um ponto máximo de extração, em torno de 40%, na faixa de pH situada entre 4,5 e 5,5 para todos os níveis de concentração de ácido versático (5, 10 e 20%v/v), misturados com Cyanex 272 (20%v/v) nas soluções orgânicas. Observa-se um ligeiro deslocamento para a esquerda no máximo da curva de cálcio com o aumento na concentração de ácido versático, indicando que a extração de cálcio diminui quando aumenta a de níquel. Este comportamento extrativo do cálcio também foi verificado na faixa de concentração intermediária de Cyanex 272 (10 e 15%v/v) utilizado na etapa de pré-tratamento do licor, vide Figuras 5.1 e 5.2. Neste contexto, o comportamento das

curvas de extração do cálcio sugere a possibilidade de haver uma competição na fase aquosa acarretando uma troca catiônica entre os metais cálcio e níquel com o(s) extratante(s) Cyanex 272 e/ou ácido versático, uma vez que o níquel encontra-se em elevados teores no licor (1,5mol/L). Tal efeito assemelha-se ao comportamento que ocorre na etapa de lavagem do extrato, sendo desvantajoso do ponto de vista da purificação do níquel frente ao cálcio.

A fim de se verificar a competição e troca catiônica entre os metais cálcio e níquel com os o(s) extratante(s) Cyanex 272 e/ou ácido versático, foram preparados licores sintéticos sulfúricos monocomponentes contendo apenas cálcio (0,013mol/L) e outro contendo somente níquel (1,5mol/L), conforme procedimento experimental apresentado no item 4.1 da Metodologia. Cada um destes licores foi colocado em contato com uma solução orgânica contendo 5%v/v de ácido versático e 20%v/v de Cyanex 272 diluídos em n-heptano, conforme metodologia apresentada no item 4.2, mantendo-se as mesmas condições operacionais ( $A/O = 1$  e Temperatura =  $50^{\circ}\text{C}$ ). Assim, nestas circunstâncias, são apresentadas, na Figura 5.7, as curvas de extração dos metais cálcio e níquel variando-se a faixa de pH entre 2 e 7. Os resultados quantitativos das análises por espectrofotometria de absorção atômica de cálcio e níquel encontram-se mostrados no Anexo D.

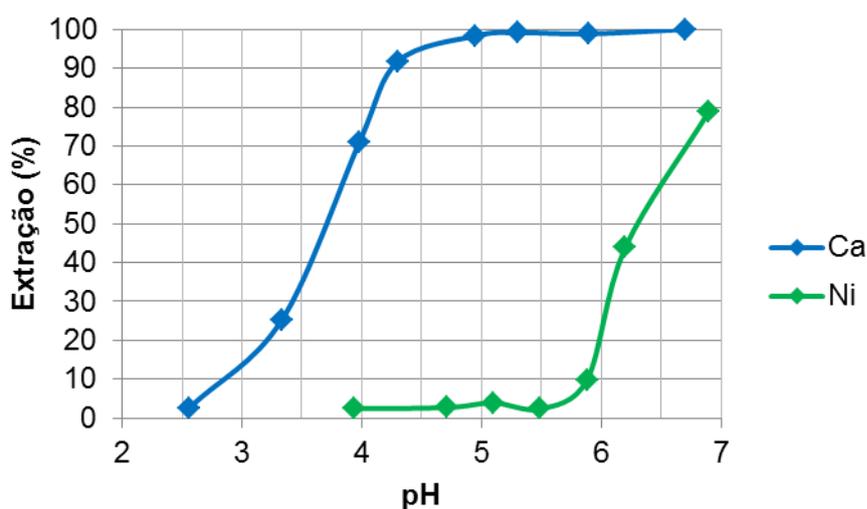


Figura 5.7: Extração percentual de cálcio e níquel a partir dos licores sintéticos sulfúricos monocomponentes em função do pH utilizando-se 5%v/v de ácido versático com 20%v/v de Cyanex 272 diluídos em n-heptano ( $T = 50^{\circ}\text{C}$ ;  $A/O = 1$ ).

A extração dos metais cálcio e níquel (Figura 5.7) inicia-se em diferentes valores de pH (aproximadamente 2,5 e 5,5, respectivamente). O cálcio é totalmente extraído do licor em pH igual a 5, enquanto o níquel atinge 80% de extração em pH em torno de 6,9.

Comparando-se as curvas de extração dos metais cálcio e níquel mostradas nas Figuras 5.6 e 5.7 é possível observar que as extrações de cálcio atingem um limite de extração, aproximadamente 40% em  $\text{pH} \approx 5,15$ , e à medida que o pH do licor é aumentado as extrações de níquel aumentam, porém, afetando negativamente as extrações de cálcio. Tal comportamento revela a existência de competição e troca catiônica entre cálcio e níquel com os extratantes Cyanex 272 e/ou ácido versático, quando estas espécies metálicas encontram-se misturadas no licor (sistema multicomponente).

É possível observar que em condições mais ácidas ( $2,5 < \text{pH} < 5$ ) os extratantes ácido versático (5%v/v) e Cyanex 272 (20%v/v) apresentam maior afinidade para a extração de cálcio. Aumentando o pH da fase aquosa ( $5 < \text{pH} < 7$ ), a preferência dos extratantes ácido versático e Cyanex 272 pelo cálcio diminui, enquanto a afinidade destes extratantes pelo níquel aumenta. Isso pode estar associado ao fato de o níquel ser extraído do licor em valores de pH acima de 5,5 (Figura 5.7) e pela elevada concentração de níquel no licor sintético (aproximadamente 1,5mol/L) provocarem a competição e a troca catiônica entre cálcio e níquel. A reação de troca catiônica entre estas espécies metálicas é mostrada por meio da equação 5.2:



em que  $\text{X}_2$  representa a molécula dimérica do Cyanex 272 ou do ácido versático. Para avaliar a competição entre as espécies de cálcio e níquel contidas no licor sintético sulfúrico pelos extratantes ácido versático e Cyanex 272, foi calculado o efeito da competição dos metais cálcio e níquel na fase aquosa (CA) por intermédio da equação 5.3:

$$CA = \frac{[D_{Ca} + D_{Ni}]_{\text{monocomponente}}}{[D_{Ca} + D_{Ni}]_{\text{multicomponente}}} \quad (5.3)$$

em que  $[D_{Ca} + D_{Ni}]_{monocomponente}$  representa a soma dos coeficientes de distribuição do cálcio e do níquel obtidos do licor monocomponente, e  $[D_{Ca} + D_{Ni}]_{multicomponente}$  corresponde à soma dos coeficientes de distribuição dos metais cálcio e níquel do licor multicomponente. De acordo com a equação 5.3,  $CA < 1$  indica uma maior extração das espécies cálcio e níquel no sistema multicomponente, logo a presença dos dois metais na fase aquosa favorece a extração conjunta quando comparado ao sistema monocomponente, revelando, assim, menor competitividade na fase aquosa para reagir com o extratante. Efeito inverso é verificado quando  $CA > 1$ , ou seja, maior competitividade na fase aquosa pelo extratante, enquanto a ausência do efeito é verificado para  $CA = 1$ . Os valores da competição entre os metais cálcio e níquel na fase aquosa são mostrados na Tabela V.4:

Tabela V.4: Competição de cálcio e níquel na fase aquosa ([Cyanex 272] = 20%v/v; [ácido versático] = 5%v/v; T = 50°C; A/O = 1).

<b>pH médio</b>	<b><math>[D_{Ca} + D_{Ni}]_{monocomponente}</math></b>	<b><math>[D_{Ca} + D_{Ni}]_{multicomponente}</math></b>	<b>CA</b>
4,2	11,20	0,25	44,8
5,2	118,68	0,78	152,2
6,1	88,22	0,41	215,2

Os valores de CA mostrados na Tabela V.4 permitem inferir que em condições mais ácidas (pH = 4,2), o efeito da competição entre cálcio e níquel é menor (CA = 44,8) devido ao fato de o cálcio tender a ser extraído em valores de pH entre 2,5 e 5 (Figura 5.7). Aumentando o pH do licor para 5,2 e 6,1, os valores de CA aumentam consideravelmente (152,2 e 215,2, respectivamente) indicando que há uma maior competição entre cálcio e níquel, uma vez que o aumento de pH também favorece a extração de níquel em valores de pH acima de 5,5. Este fato, somado à maior proporção de níquel no licor ( $[Ni]/[Ca]_{inicial} \approx 136$ ), atuam de forma a favorecer a extração do níquel ( $5,5 < pH < 7$ ) em detrimento do cálcio, aumentando ainda mais o efeito de competição entre estes metais, em concordância com a análise das curvas de extração apresentadas nas Figuras 5.6 e 5.7.

Almejando-se a purificação do licor sintético sulfúrico em relação ao níquel, é necessário analisar os percentuais de extração mostrados na Figura 5.6 conjuntamente com os fatores de separação ( $\beta_{Ca/Ni}$  e  $\beta_{Mg/Ni}$ ) apresentados na Tabela V.5, na qual encontram-se destacados os valores iguais ou superiores a 10, onde se observa uma maior purificação do níquel frente ao cálcio e magnésio. Como já verificado anteriormente, a separação Mg/Ni é relativamente mais fácil que a separação Ca/Ni.

Com base no ponto de vista do fator de separação, a purificação do níquel frente ao cálcio não se mostrou interessante para concentração de ácido versático de 5%v/v, independentemente da faixa de pH estudada. Para concentrações de ácido versático 10%v/v e 20%v/v, a separação Ca/Ni é facilitada somente em pH igual a 5,1 e 4,2, respectivamente. Em ambas as condições, também se verifica possível a separação Mg/Ni. Os traços nos valores de  $\beta_{Ca/Ni}$  mostrados na Tabela V.5 indicam que a seletividade não foi calculada pelo motivo de o cálcio não ser extraído do licor naquela condição de acidez e concentração de ácido versático.

Do ponto de vista prático, somente a primeira condição (pH = 5,1; 10%v/v de ácido versático com 20%v/v de Cyanex 272) se mostra viável, uma vez que as extrações de Ca e Mg situam-se em torno de 40%; desta forma, estima-se que podem ser utilizados três estágios de contactação em que seriam extraídos aproximadamente 40% de cada um dos metais alcalinos terrosos conjuntamente com cerca de 6% de níquel em cada estágio, obtendo-se um refinado com cerca de 82% de níquel, que pode ser encaminhado diretamente para uma etapa de eletrodeposição. Na segunda condição (pH = 4,2; 20%v/v de ácido versático e 20%v/v de Cyanex 272), o percentual de extração de cálcio é de 20%, enquanto que o de magnésio é de 10%, logo um maior número de estágios (estimado em aproximadamente 11) seria requerido para efetuar a separação, apesar dos fatores de separação serem mais elevados. A escolha por uma ou outra condição dependerá do grau de purificação exigido, já que a separação Ca/Ni e Mg/Ni é possível, mas, em ambos os casos, à custa de um controle rígido no pH da fase aquosa.

Tabela V.5: Fatores de separação dos contaminantes, cálcio e magnésio, em relação ao níquel, utilizando-se 20%v/v de Cyanex 272 variando-se o pH e a concentração de ácido versático.

Concentração de ácido versático (%v/v)	pH de equilíbrio	$\beta_{Ca/Ni}$	$\beta_{Mg/Ni}$
5	4,2	1,9	2,5
	4,7	3,1	3,8
	5,1	3,6	6,9
	5,5	3,5	19
	5,9	1,6	27
	6,1	0,5	24
	6,4	-	10
	6,6	-	4,5
	7,0	-	1,8
10	4,0	5,7	3,1
	4,6	2,6	1,8
	5,1	10	11
	5,7	2,8	10
	6,4	-	6,4
	6,6	-	3,4
	7,1	-	1,0
20	4,2	79	24
	4,6	6,1	2,4
	5,2	4,9	3,4
	5,6	2,1	3,2
	6,1	0,6	3,0
	6,5	<0,1	2,7
	7,1	-	0,8

Foi observado, durante a realização dos ensaios de extração por solventes combinando-se misturas entre os extratantes Cyanex 272 (20%v/v) com ácido

versático nos níveis de concentração iguais a 5 e 10%v/v (pH = 6,6) e 20%v/v (pH = 6,5), a solidificação das soluções orgânicas, conforme mostrado na Figura 5.8. Como discutido no item 5.1.2, o endurecimento da fase orgânica reduz significativamente a extração dos metais acarretando na inviabilidade do processo extrativo. As extrações de elevados teores de níquel, acima de 70% (associado com a alta concentração desta espécie metálica na fase aquosa,  $\approx 88\text{g/L}$ ) em condições de menor acidez do licor (pH > 6) podem ter ocasionado na solidificação da fase orgânica, neste contexto. Desta maneira, de forma a se evitar o endurecimento das soluções orgânicas, as extrações dos metais cálcio, magnésio e níquel devem ocorrer em valores de pH menores que 6.

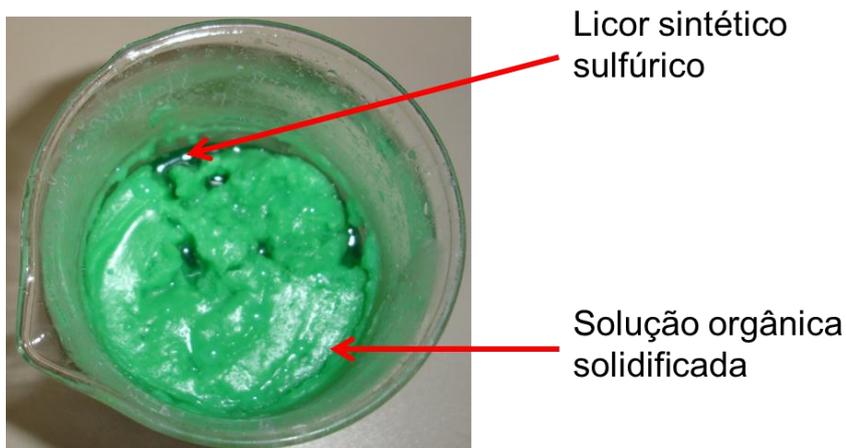


Figura 5.8: Imagem do aspecto final dos ensaios de extração por solventes utilizando-se misturas entre Cyanex 272 (20%v/v) e ácido versático (5, 10 e 20%v/v) diluídos em n-heptano,  $T = 50^{\circ}\text{C}$ ;  $A/O = 1$ .

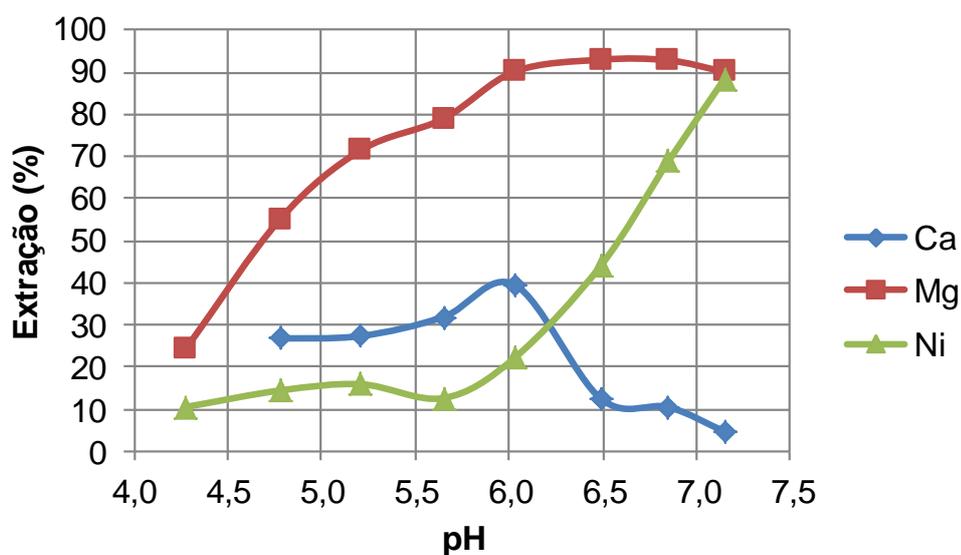
### 5.2.2 Efeito da mistura de extratantes: Cyanex 272 + Cyanex 301

Dando prosseguimento ao estudo da purificação de níquel contido em licores sintéticos, na Tabela V.6 são apresentados os resultados da análise química por EAA de uma alíquota retirada da fase aquosa inicial, correspondente às concentrações iniciais dos metais cálcio, magnésio e níquel, em pH inicial médio igual a 3,81, referente a cada um dos três ensaios de extração por solventes com misturas entre Cyanex 272 e Cyanex 301, antes da contactação do licor com estas soluções orgânicas.

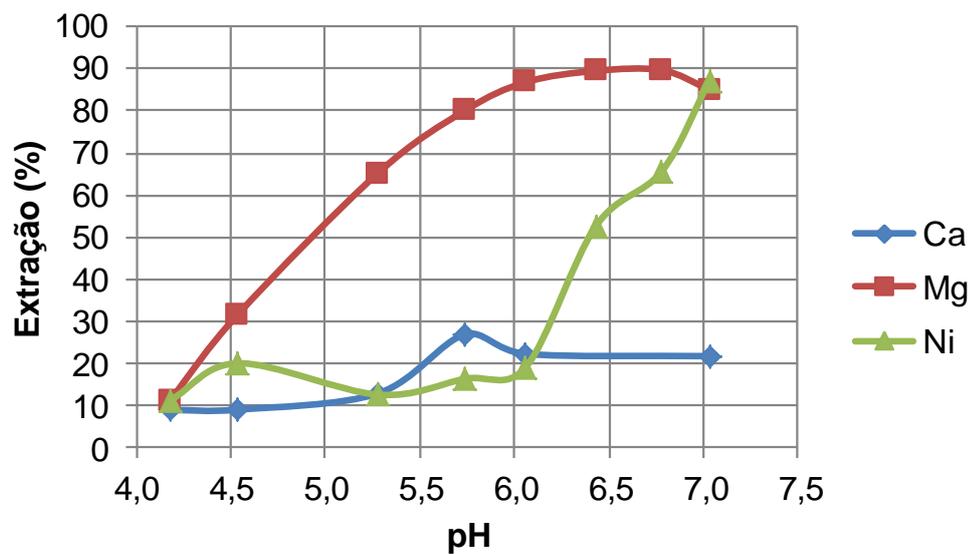
Tabela V.6: Composição inicial do licor sintético sulfúrico contendo cálcio, magnésio e níquel por EAA referente a cada ensaio de extração por solventes com misturas entre Cyanex 272 e Cyanex 301, antes da contactação com as soluções orgânicas.

Ensaio	Concentração de Cyanex 272 (%v/v)	Concentração de Cyanex 301 (%v/v)	Concentração das espécies metálicas (g/L)		
			Ni	Ca	Mg
1	20	5	94,21	0,71	3,30
2		10	84,76	0,63	3,01
3		20	92,26	0,74	3,28
média	-	-	90 ± 5	0,69 ± 0,06	3,2 ± 0,2

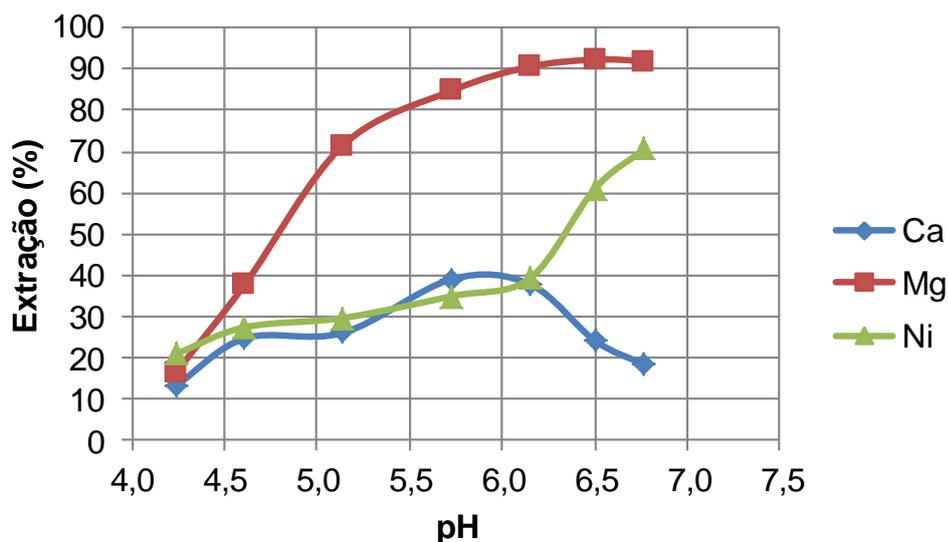
As curvas de extração dos metais cálcio, magnésio e níquel contidos no licor sintético, que foi colocado em contato com soluções orgânicas contendo Cyanex 272 (20%v/v), misturado com Cyanex 301 em níveis de concentração variáveis (5, 10 e 20%v/v), em cada um dos ensaios de extração por solventes, diluídos em n-heptano, variando-se o pH na faixa entre 4 e 7, são apresentadas na Figura 5.9. Os resultados quantitativos das análises por espectrofotometria de absorção atômica dos metais cálcio, magnésio e níquel contidos no licor encontram-se no Anexo E.



(a)



(b)



(c)

Figura 5.9: Extração percentual de cálcio, magnésio e níquel contidos no licor sintético sulfúrico em função do pH mantendo-se a concentração de Cyanex 272 fixa em 20%v/v e variando-se os níveis de concentrações de Cyanex 301 em: (a) 5%v/v; (b) 10%v/v e (c) 20%v/v, diluídos em n-heptano, ( $T = 50^{\circ}\text{C}$ ;  $A/O = 1$ ).

A utilização de 5%v/v de Cyanex 301 nas soluções orgânicas contendo 20%v/v de Cyanex 272, conforme mostrado na Figura 5.9, resultou, de uma maneira geral, em extrações simultâneas de cálcio, magnésio e níquel com o aumento do pH na faixa

estudada, entre 4 e 7,5. As extrações de magnésio aumentam de cerca de 15-25% em pH igual a 4,3 para aproximadamente 90% em pH igual a 7, não sendo observadas mudanças significativas nas curvas de extração com o aumento na concentração de Cyanex 301 de 5%v/v para 20%v/v. Já o cálcio atinge um ponto máximo de extração em pH igual a 5,5-6 em torno de 30-40%, decrescendo com a elevação do pH do licor. Da mesma forma que verificado nos sistemas já analisados, supõe-se que haja competição na fase aquosa e troca catiônica do cálcio com o níquel, como discutido no item 5.2.1. De fato, as extrações de níquel aumentam significativamente com o acréscimo na concentração de Cyanex 301, equivalendo-se e/ou ultrapassando a curva de extração do cálcio em algumas condições de pH, atingindo patamares de até 90% em pH próximos a 7.

A análise da purificação do níquel requer avaliar as curvas de extração conjuntamente com os fatores de separação,  $\beta_{Ca/Ni}$  e  $\beta_{Mg/Ni}$ , mostrados na Tabela V.7. Observa-se que a mistura entre Cyanex 272 e Cyanex 301 é seletiva somente na separação Mg/Ni, mas não para a separação Ca/Ni. Porém, a seletividade Mg/Ni diminui com o aumento na concentração de Cyanex 301; em pH  $\approx 6$ , por exemplo, passa de  $\beta_{Mg/Ni} = 32$  com 5%v/v de Cyanex 301 para  $\beta_{Mg/Ni} = 28$  com 10%v/v de Cyanex 301, diminuindo ainda mais para  $\beta_{Mg/Ni} = 15$  com 20%v/v de Cyanex 301. Tal comportamento deve-se à maior acidez do Cyanex 301, o que resulta em maiores extrações de níquel e, portanto, menores seletividades. Logo, a mistura entre 20%v/v de Cyanex 272 com o Cyanex 301, independentemente das faixas investigadas de concentração deste último reagente e do pH da fase aquosa, não resulta em um sistema orgânico potencial para a purificação de licores sulfúricos de níquel contendo cálcio e magnésio.

Tabela V.7: Fatores de separação dos contaminantes, cálcio e magnésio, em relação ao níquel utilizando-se 20%v/v de Cyanex 272 variando-se o pH e a concentração de Cyanex 301.

Concentração de Cyanex 301 (%v/v)	pH de equilíbrio	$\beta_{Ca/Ni}$	$\beta_{Mg/Ni}$
5	4,8	2,2	7,3
	5,2	2,0	13
	5,7	3,2	26
	6,0	2,3	32
	6,5	0,2	17
	6,9	0,1	5,9
	7,2	0,01	1,2
10	4,2	0,8	1,0
	4,5	0,4	1,9
	5,3	1,0	13
	5,7	1,9	21
	6,1	1,2	28
	7,0	0,04	0,9
20	4,2	0,6	0,8
	4,6	0,9	1,6
	5,1	0,8	6,0
	5,7	1,2	10
	6,1	0,9	15
	6,5	0,2	7,7
	6,8	0,09	4,8

Deve-se comentar que em todos os níveis estudados de concentração de Cyanex 301 (5, 10 e 20%v/v) misturados com Cyanex 272 (20%v/v), foi observada, em valores de pH acima de 6,5, a solidificação das soluções orgânicas, de maneira que a fase orgânica endurecida encapsulou ou prendeu a fase aquosa (licor) em seu interior, de forma que não foi possível haver a separação das duas fases, conforme mostrado na Figura 5.10, comprometendo significativamente o processo de separação. Portanto,

de acordo com os comentários realizados nos itens 5.1.2 e 5.2.1, as extrações destes metais devem ocorrer em valores de pH menores que 6.

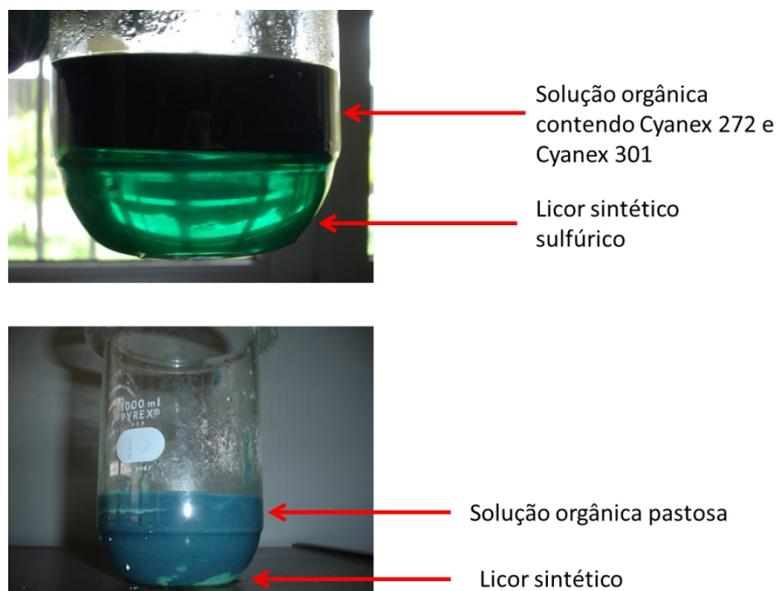


Figura 5.10: Aspecto inicial e final dos ensaios de extração por solventes utilizando-se misturas entre Cyanex 272 (20%v/v) e Cyanex 301 (5, 10 e 20%v/v) diluídos em n-heptano,  $T = 50^{\circ}\text{C}$ ;  $A/O = 1$ .

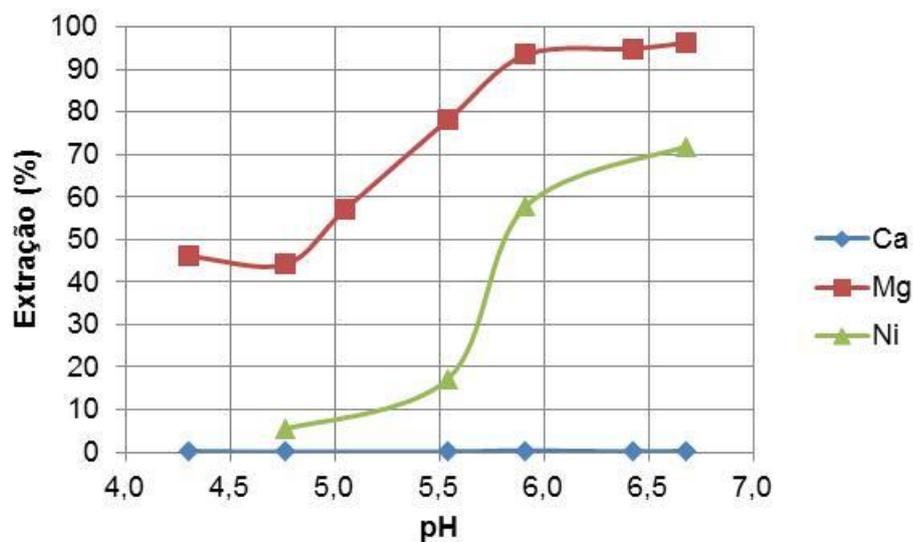
### 5.2.3 Efeito da mistura de extratantes: Cyanex 272 + ácido naftênico

Para o estudo do sistema extrativo contendo misturas entre os extratantes Cyanex 272 e ácido naftênico, uma alíquota inicial da fase aquosa foi recolhida em pH médio do licor igual a 3,94 para análise química por EAA. Os resultados são mostrados na Tabela V.8, antes da realização dos ensaios de extração por solventes.

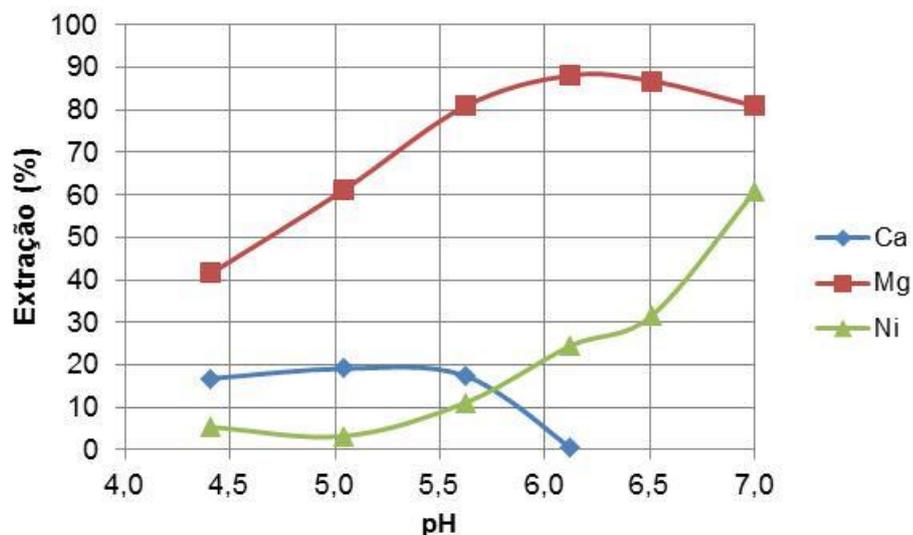
Tabela V.8: Composição inicial do licor sintético sulfúrico contendo cálcio, magnésio e níquel por EAA referente a cada ensaio de extração por solventes com misturas entre Cyanex 272 e ácido naftênico, antes da contactação com as soluções orgânicas.

Ensaio	Concentração de Cyanex 272 (%v/v)	Concentração de ácido naftênico (%v/v)	Concentração das espécies metálicas (g/L)		
			Ni	Ca	Mg
1	20	5	74,56	0,59	2,58
2		10	74,56	0,58	2,59
3		20	88,74	1,09	3,09
Média	-	-	79 ± 8	0,75 ± 0,29	2,8 ± 0,3

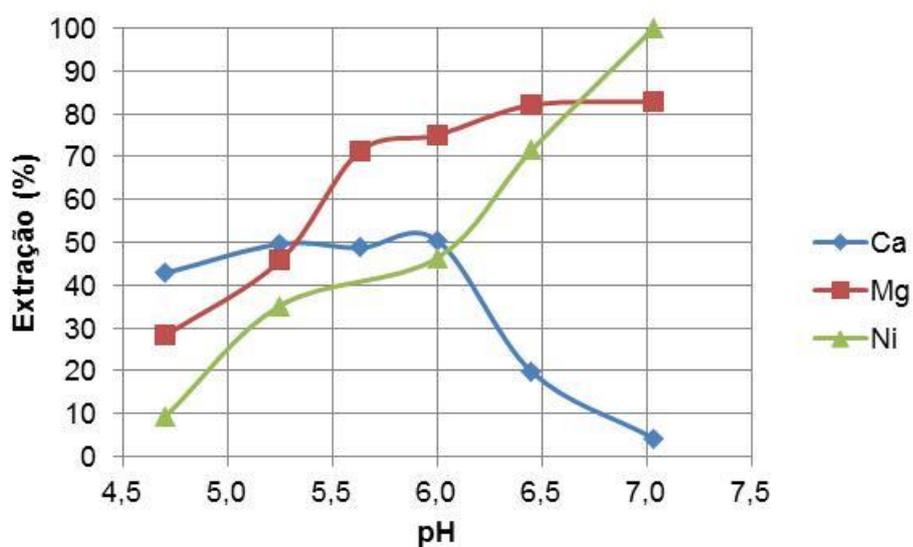
As curvas de extração de níquel, cálcio e magnésio contidos no licor sintético sulfúrico correspondentes aos três ensaios de extração por solventes com misturas entre o Cyanex 272 (20%v/v) com ácido naftênico em níveis de concentração variáveis (5, 10 e 20%v/v), diluídos em n-heptano, alterando-se a condição de acidez do licor entre pH 4 e 7, são apresentadas na Figura 5.11. Os resultados quantitativos das análises por espectrofotometria de absorção atômica dos metais cálcio, magnésio e níquel contidos no licor encontram-se no Anexo F.



(a)



(b)



(c)

Figura 5.11: Extração percentual de cálcio, magnésio e níquel contidos no licor sintético sulfúrico em função do pH mantendo-se a concentração de Cyanex 272 fixa em 20%v/v e variando-se os níveis de concentrações do ácido naftênico em: (a) 5%v/v; (b) 10%v/v e (c) 20%v/v, diluídos em n-heptano, ( $T = 50^{\circ}\text{C}$ ;  $A/O = 1$ ).

A adição de 5%v/v de ácido naftênico ao Cyanex 272 (20%v/v) nas soluções orgânicas, conforme mostrado na Figura 5.11(a), acarretou na extração de magnésio (de 45 a 96%) e de níquel (desde 5% a 72%), à medida que o pH do licor foi aumentado de 4 a 7, enquanto o cálcio praticamente não foi extraído do licor

(extrações inferiores a 0,5%). Tal condição revela a possibilidade de remoção de níquel e magnésio, mantendo-se o cálcio em solução aquosa. Aumentando-se a concentração de ácido naftênico para 10%v/v e 20%v/v, Figuras 5.11(b) e 5.11(c), respectivamente, verificou-se, para níveis idênticos de acidez da fase aquosa, uma diminuição relativa nos percentuais de extração de magnésio, acompanhado de aumento considerável nos percentuais de extração de cálcio e níquel. Tal comportamento revela maior afinidade do extratante ácido naftênico por estes últimos metais, o que compromete o nível de purificação do licor.

A análise dos fatores de separação apresentados na Tabela V.9 permite a observação de que ocorreram variações pouco significativas nos valores de  $\beta_{Mg/Ni}$  pelo fato da mistura de extratantes ácido naftênico (5%v/v) e Cyanex 272 (20%v/v) coextraírem magnésio e níquel durante toda a faixa de pH estudada, entre 4 e 7, enquanto os valores de  $\beta_{Ca/Ni}$  diminuem de 1,3 (pH = 4,3) para 0,3 (pH = 6,7) em virtude do aumento da extração percentual de níquel em detrimento do cálcio. Estes fatores permitem inferir que a combinação de ácido naftênico no nível de concentração igual a 5%v/v misturado com o Cyanex 272 (20%v/v) não é seletiva para a purificação do licor em relação ao níquel.

Tabela V.9: Fatores de separação dos contaminantes, cálcio e magnésio, em relação ao níquel utilizando-se 20%v/v de Cyanex 272 variando-se o pH e a concentração de ácido naftênico.

Concentração de Ácido naftênico (% v/v)	pH de equilíbrio	$\beta_{Ca/Ni}$	$\beta_{Mg/Ni}$
5	4,30	1,3	1,4
	4,76	0,5	14
	5,91	1,3	17
	6,42	1,1	10
	6,68	0,2	16
	6,95	0,3	10
10	4,4	3,6	13
	5,0	7,0	47
	5,6	1,7	34
	6,1	0,02	23
	6,5	-	14
	7,0	-	2,7
20	4,70	5,7	3,0
	5,25	4,0	3,4
	5,63	1,3	3,3
	6,00	1,6	4,7
	6,45	0,2	4,1
	7,03	0,02	1,6

Quando se utiliza concentrações intermediárias de ácido naftênico (10%v/v) nas soluções orgânicas contendo 20%v/v de Cyanex 272, é possível observar de acordo com as curvas de extração apresentadas na Figura 5.11(b) que são extraídos entre 40 e 70% de magnésio com cerca de 20% de cálcio simultaneamente com baixos teores de níquel (extrações entre 3 e 11%), à medida que o pH do licor é aumentado de 4 a 5,5. O licor sintético, nestas circunstâncias, pode ser purificado em relação ao níquel em etapas fixando-se a condição de acidez do licor em pH igual a 5 pelo fato de corresponder aos maiores valores simultâneos dos fatores de separação,

$\beta_{Ca/Ni} = 7$  e  $\beta_{Mg/Ni} = 47$ , mostrados na Tabela V.9, uma vez que menores teores de níquel são extraídos conjuntamente com os contaminantes cálcio e magnésio. Desta maneira, estima-se que a purificação de níquel pode ser realizada em cinco estágios de contactação de forma que em cada estágio são extraídos cerca de 60% de magnésio, 20% de cálcio conjuntamente com menores extrações de níquel (em torno de 3%) obtendo-se um refinado com aproximadamente 85% de níquel, que pode ser encaminhado diretamente para a etapa de eletrorrecuperação.

É possível verificar, vide Figura 5.11(b), que diminuindo a condição de acidez do licor ( $pH > 5,5$ ) o magnésio atinge cerca de 90% de extração em  $pH$  igual a 6,1, enquanto elevados teores de níquel, em torno de 70%, em  $pH$  igual a 7 são extraídos do licor, ao mesmo tempo em que as extrações de cálcio diminuem de cerca de 20% em  $pH$  igual a 5,5 para 0,5% em  $pH$  igual a 6,1 em decorrência da competição catiônica entre cálcio e níquel pelos extratantes ácido naftênico e Cyanex 272. Observando-se os valores dos fatores de separação, apresentados na Tabela V.9, a partir de  $pH > 5,5$ , é possível verificar que os valores de  $\beta_{Ca/Ni}$  e  $\beta_{Mg/Ni}$  decrescem com o aumento do  $pH$  do licor pelo fato de maiores teores de níquel serem extraídos conjuntamente com os contaminantes, cálcio e magnésio, até atingir  $pH$  igual a 7, corroborando as curvas de extração mostradas na Figura 5.11(b).

O uso de elevadas concentrações de ácido naftênico (20%v/v) nas soluções orgânicas contendo 20%v/v de Cyanex 272 proporciona um aumento nas extrações de cálcio, que atingiram numa faixa de  $pH$  entre 5,3 e 5,7 um máximo de extração, em torno de 50%, diminuindo para cerca de 4% em  $pH$  igual a 7, em virtude do efeito da competição e troca catiônica entre cálcio e níquel, ao mesmo tempo em que as extrações de magnésio aumentam de cerca de 28% em  $pH$  igual a 4,7 para 83% em  $pH$  igual a 7, enquanto as extrações de níquel aumentam de 9% em  $pH$  igual 4,7 até atingir 100% de extração em  $pH$  igual a 7,1. Além disso, a análise das curvas de extração mostradas nas Figuras 5.11(a), 5.11(b) e 5.11(c), de uma maneira geral, permite a observação de que o aumento dos níveis de concentração de ácido naftênico de 5 para 10 e 20%v/v nas soluções orgânicas contendo 20%v/v de Cyanex 272, fixando-se um determinado valor de  $pH$  numa faixa entre 4,5 e 5,5, acarretou em uma diminuição nas extrações de magnésio e aumento nas extrações de cálcio e níquel. Os valores dos fatores de separação  $\beta_{Ca/Ni}$  e  $\beta_{Mg/Ni}$  dos extratantes ácido naftênico e Cyanex 272 utilizados em um nível de concentração igual a 20%v/v são

comparativamente menores aos valores de  $\beta_{Ca/Ni}$  e  $\beta_{Mg/Ni}$  quando se usou 5 e 10%v/v de ácido naftênico adicionado ao Cyanex 272, conforme mostrado na Tabela V.9, pelo fato de maiores teores de níquel serem extraídos conjuntamente com o cálcio e magnésio durante toda a faixa de pH estudada entre 4 e 7, refletindo em uma menor seletividade dos extratantes ácido naftênico e Cyanex 272 nos níveis de concentração iguais a 20%v/v na purificação do licor em relação ao níquel.

Deve-se comentar que durante a realização dos ensaios com misturas entre os extratantes Cyanex 272 (20%v/v) e ácido naftênico nos níveis de concentração iguais a 10%v/v (pH = 6,6) e 20%v/v (pH = 7), foi observada a solidificação das soluções orgânicas, de maneira semelhante a imagem mostrada na Figura 5.8. Como o endurecimento da fase orgânica é indesejável durante o processo de extrativo, conforme comentado nos itens 5.1.2 e 5.2.1, as extrações de níquel e dos contaminantes cálcio e magnésio contidos nos licores devem ocorrer em valores de pH menores que 6.

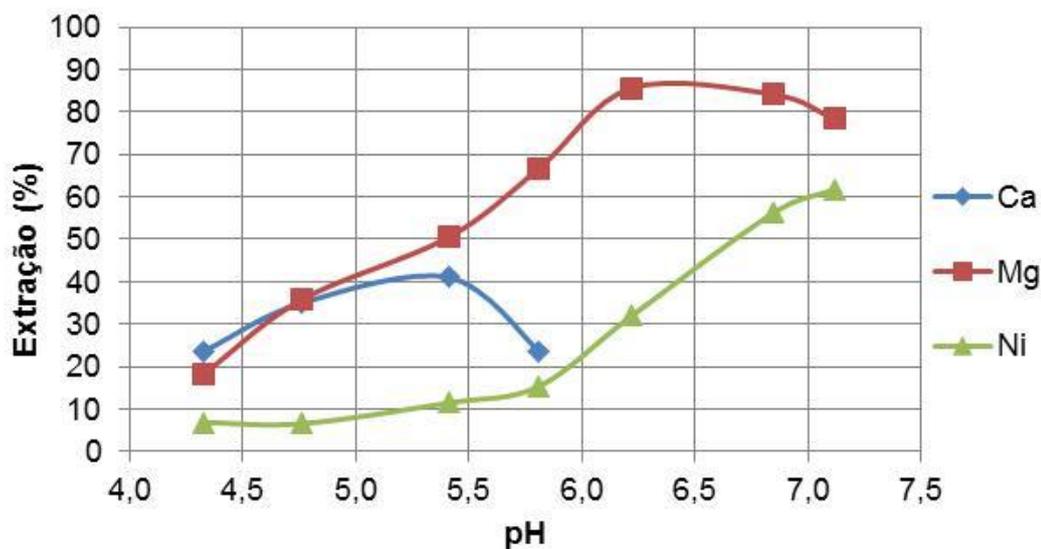
#### **5.2.4 Efeito da mistura de extratantes: Cyanex 272 + mistura de ácidos carboxílicos (MAC)**

Almejando-se estudar a extração dos metais cálcio, magnésio e níquel, contidos no licor sintético sulfúrico em pH médio igual a 3,88, uma alíquota da fase aquosa inicial foi coletada para análise via EAA para a obtenção das concentrações iniciais destas espécies metálicas antes da contactação do licor com as soluções orgânicas contendo os extratantes Cyanex 272 e MAC, conforme apresentado na Tabela V.10.

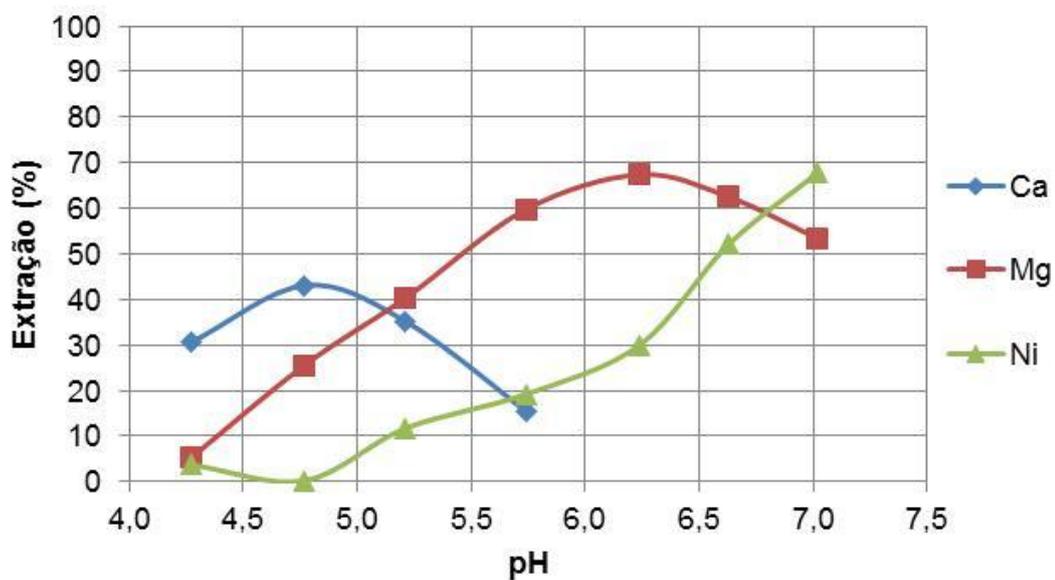
Tabela V.10: Composição inicial do licor sintético sulfúrico contendo cálcio, magnésio e níquel por EAA referente a cada ensaio de extração por solventes com misturas entre Cyanex 272 e MAC, antes da contactação com as soluções orgânicas.

Ensaio	Concentração de Cyanex 272 (%v/v)	Concentração de MAC (%v/v)	Concentração das espécies metálicas (g/L)		
			Ni	Ca	Mg
1	20	5	80,78	0,67	3,27
2		10	74,36	0,61	3,28
3		20	74,67	0,60	3,27
média	-	-	$77 \pm 4$	$0,62 \pm 0,04$	$3,27 \pm 0,01$

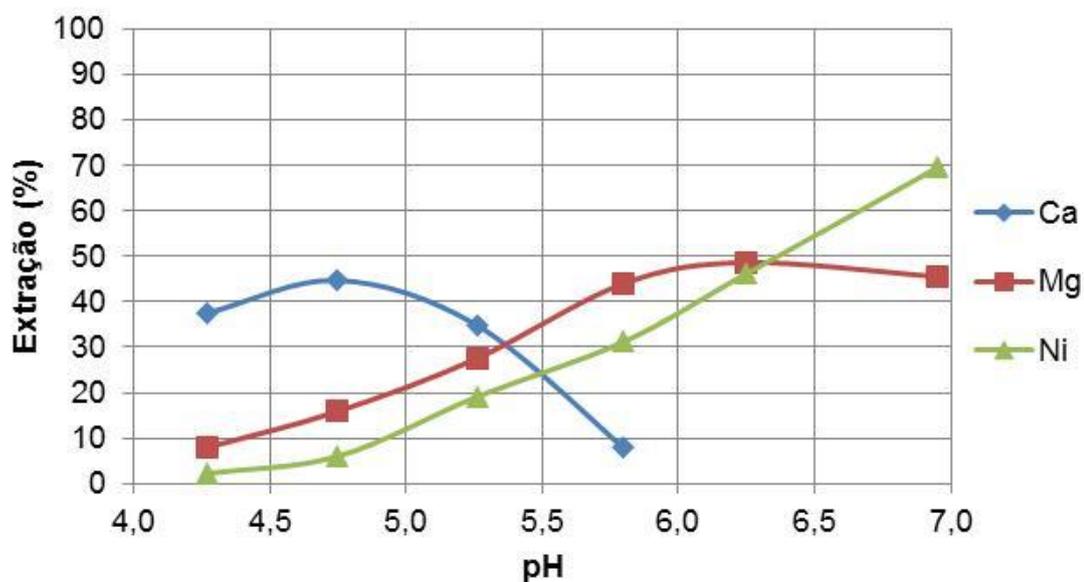
Na Figura 5.12, são exibidas as curvas de extração de níquel, cálcio e magnésio contidos no licor sintético, que foi colocado em contato com soluções orgânicas contendo Cyanex 272 (20%v/v) e MAC em níveis de concentração variáveis (5, 10 e 20%v/v), diluídos em n-heptano, avaliando-se a acidez em uma faixa de pH entre 4 e 7,1. Os resultados quantitativos das análises por EAA dos metais cálcio, magnésio e níquel contidos no licor encontram-se no Anexo G.



(a)



(b)



(c)

Figura 5.12: Extração percentual de cálcio, magnésio e níquel contidos no licor sintético sulfúrico em função do pH mantendo-se a concentração de Cyanex 272 fixa em 20%v/v e variando-se os níveis de concentrações de MAC em: (a) 5%v/v; (b) 10%v/v e (c) 20%v/v, diluídos em n-heptano, ( $T = 50^{\circ}\text{C}$ ;  $A/O = 1$ ).

A adição de 5%v/v de MAC ao Cyanex 272 (20%v/v) nas soluções orgânicas, de uma maneira geral, extrai preferencialmente os metais alcalinos terrosos, cálcio e magnésio, em detrimento do níquel, na faixa de pH entre 4 e 5,5 (vide Figura 5.12(a)). É possível observar que o magnésio é extraído em torno de 18 a 51%, enquanto o cálcio atinge um ponto máximo de extração, por volta de 40%, numa faixa de pH entre 5 e 5,5, ao mesmo tempo em que o níquel é extraído entre 7 e 11%. A explicação para a ocorrência deste ponto de máximo na curva de extração de cálcio foi apresentada no item 5.2.1. Nestas circunstâncias, existe a possibilidade de o níquel ser purificado, em  $\text{pH} = 4,8$ , que corresponde aos maiores valores simultâneos das seletividades  $\beta_{\text{Ca/Ni}} \approx 8$  e  $\beta_{\text{Mg/Ni}} \approx 8$  (vide Tabela V.11), utilizando-se, por volta de, três estágios de contactação, de maneira que em cada estágio seriam extraídos cerca de 35% de cada um dos contaminantes, cálcio e magnésio, conjuntamente com aproximadamente 7% de níquel, sendo possível obter um refinado com aproximadamente 79% de níquel, que pode ser encaminhado de forma direta para uma etapa de eletrodeposição.

Tabela V.11: Fatores de separação dos contaminantes, cálcio e magnésio, em relação ao níquel utilizando-se 20%v/v de Cyanex 272 variando-se o pH e a concentração de MAC.

Concentração de MAC (%v/v)	pH de equilíbrio	$\beta_{Ca/Ni}$	$\beta_{Mg/Ni}$
5	4,3	4,2	3,1
	4,8	7,6	7,9
	5,4	5,4	7,9
	5,8	1,7	11
	6,2	-	13
	6,9	-	4,1
	7,1	-	2,2
10	4,3	11	1,4
	4,8	281	128
	5,2	4,1	5,1
	5,7	0,78	6,2
	6,2	-	4,8
	6,6	-	1,5
	7,0	-	0,5
20	4,3	26	3,8
	4,8	13	3,0
	5,3	2,4	1,6
	5,8	0,2	1,7
	6,3	-	1,1
	7,0	-	0,4

Diminuindo-se a acidez do licor ( $\text{pH} > 5,5$ ), é possível observar que as extrações de magnésio aumentam de 51% ( $\text{pH} = 5,5$ ) para cerca de 78% ( $\text{pH} = 7,1$ ), enquanto o níquel é extraído em torno de 12% ( $\text{pH} = 5,5$ ) até atingir aproximadamente 70% de extração ( $\text{pH} = 7,1$ ), ao mesmo tempo em que as extrações de cálcio diminuem até cerca de 24% em pH igual a 5,8 em decorrência da competição com o níquel. Analisando as curvas de extração, mostradas na Figura 5.12(a), juntamente com os cálculos das seletividades mostradas na Tabela V.11, é possível inferir que o aumento do pH do licor para valores acima de 5,5 diminui a seletividade (menores

valores  $\beta_{Ca/Ni}$  e  $\beta_{Mg/Ni}$ ), de uma maneira geral, dos extratantes MAC (5%v/v) e Cyanex 272 (20%v/v), pelos contaminantes cálcio e magnésio pelo fato de maiores teores de níquel serem extraídos conjuntamente com estes metais.

A adição de 10%v/v de MAC nas soluções orgânicas contendo 20%v/v de Cyanex 272 acarretou, de uma maneira geral, em redução nas extrações de magnésio embora esta espécie metálica juntamente com o cálcio sejam predominantemente extraídas na faixa de pH entre 4 e 5,5, em detrimento do níquel. Desta maneira, é possível observar, de acordo com as curvas de extração mostradas na Figura 5.12(b), que o magnésio é extraído em torno de 8 a 33% conjuntamente com o cálcio, que alcançou um máximo de extração em torno de 43%, o qual foi deslocado suavemente para condições mais ácidas ( $4,5 < \text{pH} < 5$ ) devido ao aumento da concentração de MAC para 10%v/v em comparação com a utilização de 5%v/v de MAC, vide Figura 5.12(a), ao mesmo tempo em que baixos teores de níquel (entre 3 e 8% de extração) são extraídos simultaneamente com os metais alcalinos terrosos. Nestas condições, o níquel contido no licor sintético sulfúrico pode ser purificado, em estágios, mantendo-se constante o pH do licor em 4,8, pelo fato desta condição de acidez do licor extrair majoritariamente os metais cálcio e magnésio em detrimento do níquel, corroborando os valores dos fatores de separação,  $\beta_{Ca/Ni} = 281$  e  $\beta_{Mg/Ni} = 128$ , mostrados na Tabela V.11, indicando elevada seletividade dos extratantes MAC (10%v/v) e Cyanex 272 (20%v/v) pelo metais alcalinos terrosos em detrimento do níquel. Desta maneira, estima-se que a purificação do licor pode ser realizada utilizando-se de quatro estágios de contactação, em que seriam extraídos em cada estágio cerca de 26% de magnésio, 43% de cálcio conjuntamente com 0,3% de níquel, obtendo-se um refinado com cerca de 99% de níquel passível de ser encaminhado diretamente para uma etapa de eletrorrecuperação. Assim, a escolha do sistema extrativo composto por 10%v/v de MAC com 20%v/v de Cyanex 272 possibilita maior quantidade de níquel no refinado, sendo esta opção ainda mais vantajosa que a obtida com 5%v/v de MAC com 20%v/v de Cyanex 272, em que permaneceriam cerca de 79% de níquel na fase aquosa.

Continuando a análise do sistema extrativo contendo 10%v/v de MAC com 20%v/v de Cyanex 272, é possível perceber na medida em que o pH do licor é aumentado de 5 até aproximadamente 7,1, que as extrações de magnésio atingem um ponto máximo de extração (em torno de 67% em  $\text{pH} = 6,2$ ) e diminuem para cerca de 52% em  $\text{pH} = 7$ , assim como as extrações de cálcio diminuem de 43% ( $\text{pH} = 4,8$ ) para

aproximadamente 15% (pH = 5,7) em decorrência de competição iônica de cálcio e magnésio com o níquel pelos extratantes MAC e Cyanex 272, conforme comentado no item 5.2.1, uma vez que as extrações de níquel aumentam de 8% (pH = 5) até alcançar cerca de 68% (pH = 7). Portanto, o aumento do pH do licor diminui a seletividade dos extratantes MAC (10%v/v) e Cyanex 272 (20%v/v) pelo cálcio e magnésio, resultando em menores valores dos fatores de separação,  $\beta_{Ca/Ni}$  e  $\beta_{Mg/Ni}$ .

O aumento no nível de concentração de MAC para 20%v/v nas soluções orgânicas contendo 20%v/v de Cyanex 272 provocou uma diminuição significativa nas extrações de magnésio, que atingiram um ponto máximo de extração em torno de 50% em pH = 6,3, em comparação com os níveis de concentração de MAC (5 e 10%v/v). Em relação ao cálcio, à medida que o pH do licor foi aumentado de 4 até 4,5, esta espécie metálica obteve em pH igual a 4,8 um máximo de extração, em torno de 45%, diminuindo com o aumento do pH do licor até atingir cerca de 8% de extração em pH igual a 5,8, enquanto as extrações de níquel aumentaram de 2% (pH = 4,3) até alcançar cerca de 70% (pH  $\approx$  7). Desta maneira, a combinação de 20%v/v de MAC com 20%v/v de Cyanex 272 não é seletiva para a purificação do licor em relação ao níquel, uma vez que esta espécie metálica é extraída do licor simultaneamente com cálcio e magnésio em toda a faixa de pH estudada, entre 4 e 7, refletindo nos menores valores dos fatores de separação,  $\beta_{Ca/Ni}$  e  $\beta_{Mg/Ni}$ , mostrados na Tabela V.11, em comparação com os valores de  $\beta_{Ca/Ni}$  e  $\beta_{Mg/Ni}$  correspondentes aos níveis de concentração iguais a 5 e 10%v/v de MAC com 20%v/v de Cyanex 272.

Deve-se comentar que também foi observada a solidificação das soluções orgânicas nos níveis de concentração iguais a 5%v/v (pH = 6,8), 10%v/v (pH = 6,5) e 20%v/v (pH = 6,3) de MAC misturada com Cyanex 272 (20%v/v), conforme mostrado na Figura 5.13. Neste contexto, como discutido nos itens 5.1.2 e 5.2.1, as extrações de cálcio, magnésio e níquel devem ocorrer em valores de pH menores que 6, com a finalidade de viabilizar o processo extrativo destes metais.



Figura 5.13: Imagem do aspecto final dos ensaios de extração por solventes utilizando-se misturas entre Cyanex 272 (20%v/v) e MAC (5, 10 e 20%v/v) diluídos em n-heptano,  $T = 50^{\circ}\text{C}$ ; A/O = 1.

### 5.2.5 Efeito da mistura de extratantes: Cyanex 272 + D2EHPA

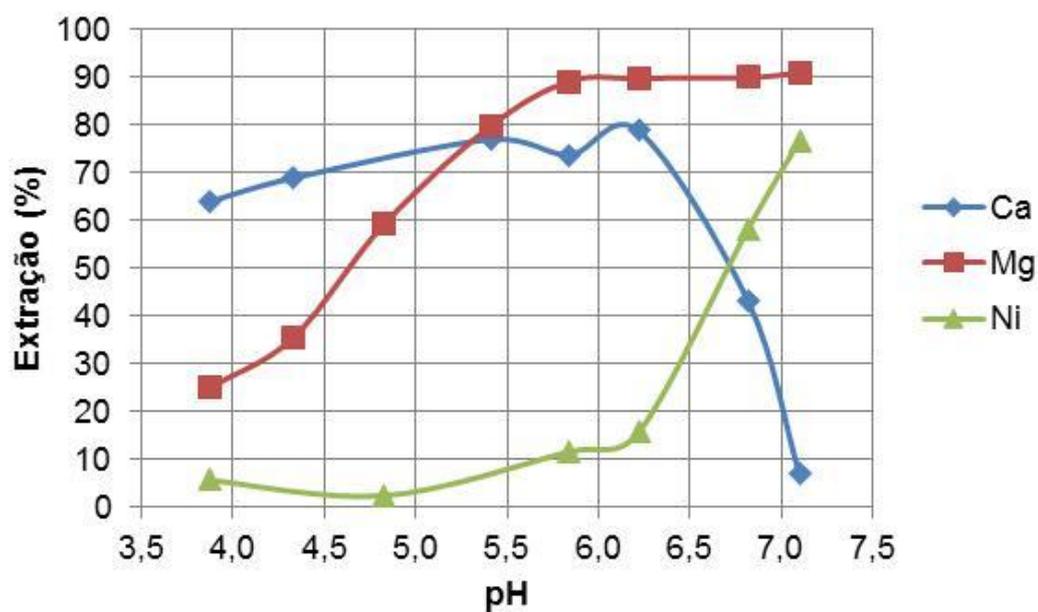
Para a realização do estudo do sistema extrator contendo misturas entre os extratantes Cyanex 272 e D2EHPA, uma alíquota da fase aquosa inicial em pH médio igual a 3,78 foi recolhida e analisada por EAA para obtenção das concentrações iniciais dos metais cálcio, magnésio e níquel, mostradas na Tabela V.12, antes de se colocar o licor em contato com a fase orgânica para prosseguimento dos ensaios de extração por solventes.

Tabela V.12: Composição inicial do licor sintético sulfúrico contendo cálcio, magnésio e níquel por EAA referente a cada ensaio de extração por solventes com misturas entre Cyanex 272 e D2EHPA, antes da contactação com as soluções orgânicas.

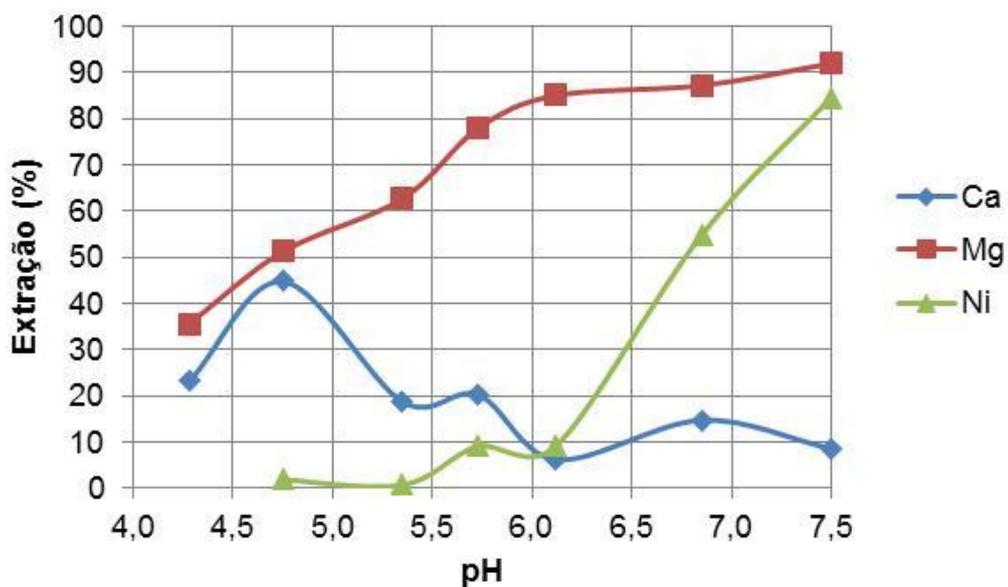
Ensaio	Concentração de Cyanex 272 (%v/v)	Concentração de D2EHPA (%v/v)	Concentração das espécies metálicas (g/L)		
			Ni	Ca	Mg
1	20	5	76,20	0,54	2,77
2		10	77,94	0,45	2,90
3		20	83,65	0,48	3,24
média	-	-	$79 \pm 4$	$0,49 \pm 0,04$	$2,97 \pm 0,24$

As curvas de extração dos metais cálcio, magnésio e níquel contidos nos licores sintéticos utilizando-se Cyanex 272 (20%v/v) e D2EHPA em níveis de concentração variáveis (5, 10 e 20%v/v), diluídos em n-heptano, variando-se a

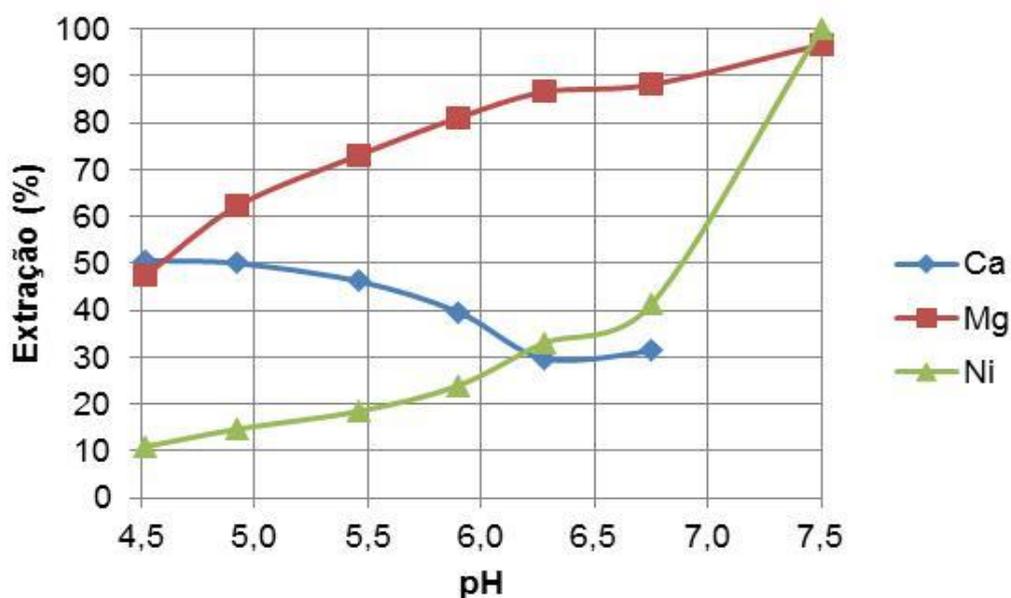
condição de acidez do licor numa faixa de pH entre 3,5 e 7, são apresentadas na Figura 5.14. Os resultados quantitativos das análises por espectrofotometria de absorção atômica dos metais cálcio, magnésio e níquel contidos no licor encontram-se no Anexo H.



(a)



(b)



(c)

Figura 5.14: Extração percentual de cálcio, magnésio e níquel contidos no licor sintético sulfúrico em função do pH mantendo-se a concentração de Cyanex 272 fixa em 20%v/v e variando-se os níveis de concentrações de D2EHPA em: (a) 5%v/v; (b) 10%v/v e (c) 20%v/v, diluídos em n-heptano, (T = 50°C; A/O = 1).

A combinação de 5%v/v de D2EHPA com 20%v/v de Cyanex 272 nas soluções orgânicas, conforme mostrado na Figura 5.14(a), de uma maneira geral, extraiu preferencialmente os metais alcalinos terrosos cálcio e magnésio em detrimento do níquel. Na faixa de pH entre 3,5 e 5,5, a extração de magnésio aumenta de cerca de 25% (pH = 3,9) para 80% (pH = 5,5), ao mesmo tempo em que o cálcio tende a ser extraído por volta de 64% em pH = 3,9 até atingir cerca de 78% em pH = 5,5, enquanto baixos percentuais de níquel são extraídos (entre 2 e 9%) conjuntamente com estes contaminantes. Tais circunstâncias permitem a possibilidade de purificação do licor sintético sulfúrico em relação ao níquel extraído-se preferencialmente os metais cálcio e magnésio conjuntamente com menores proporções de níquel fixando-se a condição de acidez do licor em pH igual a 4,8, pelo motivo de corresponder aos maiores valores simultâneos dos fatores de separação  $\beta_{Ca/Ni} = 36$  e  $\beta_{Mg/Ni} = 61$ , conforme mostrado na Tabela V.13, pelo fato de menores teores de níquel serem coextraídos com cálcio e magnésio, o que possibilita inferir que a mistura de D2EHPA (5%v/v) com Cyanex 272 (20%v/v) é seletiva para extração dos metais alcalinos terrosos, estimando-se, desta forma, o uso de dois estágios de contactação, de

maneira que em cada estágio seriam extraídos cerca de 60% de magnésio, 72% de cálcio conjuntamente com 2% de níquel, obtendo-se um refinado com cerca de 96% de níquel, que pode ser direcionado de forma direta para uma etapa de eletrodeposição.

Tabela V.13: Fatores de separação dos contaminantes, cálcio e magnésio, em relação ao níquel utilizando-se 20%v/v de Cyanex 272 variando-se o pH e a concentração de D2EHPA.

Concentração de D2EHPA (% v/v)	pH de equilíbrio	$\beta_{Ca/Ni}$	$\beta_{Mg/Ni}$
5	3,9	30	5,6
	4,8	36	61
	5,8	22	62
	6,2	20	47
	6,8	0,5	6,4
	7,1	0,02	3,0
10	4,8	40	52
	5,4	31	222
	5,7	2,5	35
	6,1	0,7	55
	6,9	0,1	5,6
	7,5	0,02	2,1
20	4,5	8,4	7,4
	4,9	5,9	9,6
	5,5	3,8	12
	5,9	2,1	14
	6,3	0,9	13
	6,8	0,7	11
	7,5	0,01	0,04

Continuando a análise do sistema extrativo contendo 5%v/v de D2EHPA com Cyanex 272 (20%v/v), é possível observar que diminuindo a acidez do licor (pH > 5,5), as extrações de magnésio se mantêm em torno de 89% numa faixa de pH entre 5,8 e

7,1, enquanto o cálcio atinge um ponto máximo de extração, em pH igual a 6,2, por volta de 80%, diminuindo com o aumento do pH do licor até atingir cerca de 7% de extração em pH = 7,1, em decorrência da competição e troca catiônica com o níquel pelos extratantes D2EHPA e Cyanex 272, ao mesmo tempo em que o percentual de extração desta espécie metálica aumenta de 12% (pH = 5,5) para cerca de 70% (pH = 7,1). Os valores dos fatores de separação,  $\beta_{Ca/Ni}$  e  $\beta_{Mg/Ni}$ , na faixa de pH ente 5,7 e 7,1, de uma maneira geral, diminuem, ou seja, a seletividade dos extratantes D2EHPA (5%v/v) e Cyanex 272 (20%v/v) para a extração preferencial de cálcio e magnésio decresce devido à extração simultânea de elevados teores de níquel, conforme mostrado na Tabela V13.

As curvas de extração mostradas na Figura 5.14(b) permitem a observação de que a adição de 10%v/v de D2EHPA ao Cyanex 272 (20%v/v) nas soluções orgânicas acarretou em uma diminuição nas extrações de cálcio com um máximo de extração atingindo cerca de 45%, o qual se deslocou para condições mais ácidas (pH = 4,8), devido ao aumento da concentração de D2EHPA para 10%v/v na fase orgânica, enquanto as extrações de magnésio aumentaram em toda a faixa de pH estudada entre 4 e 7,5, assim como as de níquel numa faixa de pH entre 6 e 7,5. Cálcio e magnésio são extraídos predominantemente do licor em detrimento do níquel (extrações < 3%) em uma faixa de pH entre 4 e 5,5, o que possibilita a purificação de níquel, em etapas, fixando-se a condição de acidez do licor em pH igual a 4,8 em função da maior seletividade,  $\beta_{Ca/Ni} = 40$  e  $\beta_{Mg/Ni} = 52$ , mostradas na Tabela V.13. Desta forma, estima-se que os metais alcalinos terrosos, cálcio e magnésio, podem ser extraídos do licor em três estágios de contactação de maneira que em cada estágio seriam extraídos cerca de 45% de cálcio, 51% de magnésio simultaneamente com baixas extrações de níquel, em torno de 2%, proporcionando a obtenção de um refinado com cerca de 94% de níquel em condições de ser encaminhado para uma etapa de eletrorecuperação.

Analisando o restante da faixa de pH entre 5,5 e 7,5 das curvas de extração mostradas na Figura 5.14(b), é possível verificar que as extrações de magnésio aumentam de cerca de 78% em pH igual a 5,5 até atingir por volta de 92% em uma condição de acidez igual a 7,5, enquanto as extrações de cálcio diminuem até alcançar cerca de 9% em pH = 7,5, devido a troca catiônica com o níquel, ao mesmo tempo em que as extrações de níquel aumentam de aproximadamente 9% em pH

igual a 6 até cerca de 85% em pH igual a 7,5. Desta forma, em condições de menor acidez do licor ( $5,5 < \text{pH} < 7,5$ ), a mistura dos extratantes D2EHPA (10%v/v) e Cyanex 272 (20%v/v) se mostra ineficiente para purificar o licor.

O aumento dos níveis de concentração de D2EHPA para 20%v/v nas soluções orgânicas contendo 20%v/v de Cyanex 272, conforme mostrado na Figura 5.14(c), de uma maneira geral, acarretou em um aumento nas extrações de magnésio (de cerca de 48% em  $\text{pH} = 4,5$  para aproximadamente 97% em  $\text{pH} = 7,5$ ) e de níquel (em torno de 11% em  $\text{pH} = 4,5$  para cerca de 100% em  $\text{pH} = 7,5$ ) durante toda a faixa de pH estudada entre 4,5 e 7,5, enquanto o cálcio em pH igual a 4,5 atingiu um máximo de extração em torno de 50%, diminuindo com o aumento do pH do licor até atingir cerca de 30% em pH igual a 6,8, em função da competição e troca catiônica com o níquel pelos extratantes D2EHPA e Cyanex 272. O fato de elevados teores de níquel serem extraídos conjuntamente com magnésio e cálcio em toda a faixa de pH estudada resulta em menores seletividades dos extratantes D2EHPA e Cyanex 272 nos níveis de concentrações iguais a 20%v/v, impossibilitando sua utilização na purificação do licor.

De maneira semelhante ao que ocorreu com os outros ensaios de extração por solventes com misturas de extratantes, foi observada em valores de pH maiores que 6,6 a solidificação da fase orgânica para todos os níveis de concentração D2EHPA (5, 10 e 20%v/v) adicionados ao Cyanex 272 (20%v/v), conforme mostrado na Figura 5.15. Neste contexto, as extrações dos metais alcalinos terrosos e do níquel devem ocorrer em valores de pH menores que 6 de forma a permitir que a solução orgânica permaneça no estado líquido durante todo o processo extrativo destes metais, conforme comentado nos itens 5.1.2 e 5.2.1.

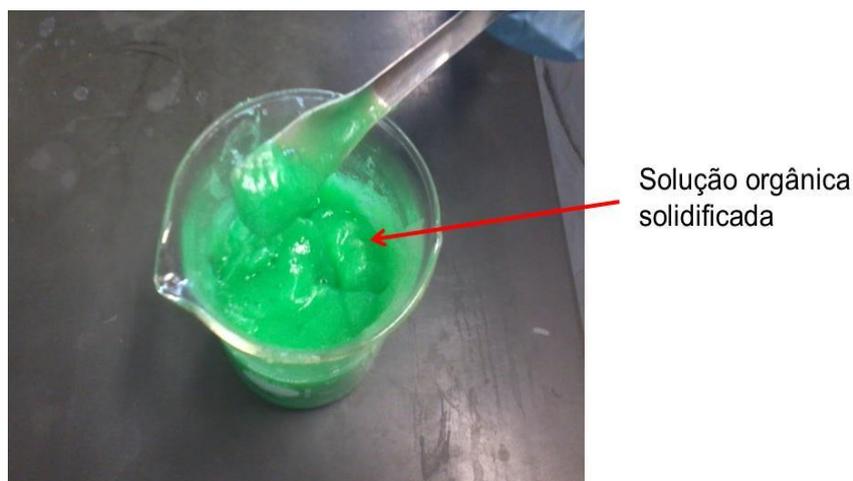


Figura 5.15: Aspecto final dos ensaios de extração por solventes utilizando-se misturas entre Cyanex 272 (20%v/v) e D2EHPA (5, 10 e 20%v/v) diluídos em n-heptano, T = 50°C; A/O = 1.

A análise conjunta das curvas de extração e dos valores das seletividades ( $\beta_{Ca/Ni}$  e  $\beta_{Mg/Ni}$ ) dos sistemas (10%v/v de ácido versático, 10%v/v de ácido naftênico, 5 e 10%v/v de MAC, e 5 e 10%v/v de D2EHPA, misturados com 20%v/v de Cyanex 272) mostraram-se passíveis de promover a purificação do licor sintético sulfúrico em relação ao níquel. Comparativamente, o sistema extrativo contendo 5%v/v de D2EHPA e 20%v/v de Cyanex 272 mostrou-se mais favorável e adequado à purificação do licor, uma vez que do ponto de vista operacional, esta combinação de extratantes possibilita a utilização de um menor número de estágios, estimados em dois, em comparação com os outros sistemas em que são necessários três ou mais estágios de contactação. Ainda, considerando-se os aspectos econômicos, este sistema permite reduzir os custos com reagentes (diluente e extratantes) pelo fato de se extrair maiores teores de cálcio (aproximadamente 72%) e magnésio (cerca 60%) conjuntamente com menores extrações de níquel (em torno de 2%), fixando-se o pH do licor em 4,8, proporcionando a obtenção de soluções aquosas com elevado teor de pureza de níquel, aproximadamente 96%, que podem ser encaminhada diretamente para uma etapa de eletrorecuperação.

É interessante observar que a eletrorecuperação de níquel é favorecida pela etapa de Pré-tratamento do licor, uma vez que são extraídas da fase aquosa as principais espécies metálicas, cobalto e cobre, que poderiam diminuir a eficiência de corrente da eletrodeposição de níquel devido à possível codeposição dessas

impurezas no catodo. O potencial padrão de redução do cobalto (-0,26V vs. *Standard Hydrogen Electrode* - SHE) e cobre (0,34V vs. SHE) são próximo ou maior, respectivamente, que o potencial padrão de redução do níquel (-0,28V vs. SHE) (Brett e Brett, 1998). Os metais alcalinos terrosos, cálcio e magnésio, possuem menores potenciais padrão de redução, -2,84 e -2,36V, respectivamente (Brett e Brett, 1998) e menores concentrações no licor (0,50 e 3,04g/L, respectivamente), o que indica que tais espécies são eletroquimicamente inativas no processo de eletrorrecuperação de níquel. Entretanto, a presença dessas espécies na solução que alimenta a etapa de eletrorrecuperação de níquel pode ser prejudicial ao processo devido à precipitação dos respectivos sulfatos no diafragma que reveste os catodos, afetando assim o fluxo de solução no tanque de eletrorrecuperação. Como discutido anteriormente, o sistema orgânico extrator formado por 20%v/v de Cyanex 272 e 5%v/v de D2EHPA pode extrair teores de cálcio e magnésio acima de 99%, em dois estágios de contactação, o que diminui significativamente a possibilidade de precipitação de cálcio e magnésio no diafragma, podendo-se maximizar a eficiência da etapa de eletrorrecuperação de níquel em processos industriais.

## 6. Conclusões

O desenvolvimento de sistemas extratores para a purificação de níquel a partir de licores provenientes da lixiviação sulfúrica de minérios lateríticos utilizando-se a técnica de extração por solventes representa uma importante contribuição tecnológica. A possibilidade de se obter um licor em condições de pureza tal que possibilite de forma direta seu encaminhamento à etapa de eletrodeposição de níquel pode representar ganho significativo ao processo de obtenção do metal, que constitui importante *commodity* brasileira. Neste contexto, as seguintes conclusões podem ser traçadas com base nos resultados obtidos nas etapas de: (i) Pré-tratamento do licor e (ii) Purificação de níquel, no presente trabalho:

- Na etapa de Pré-tratamento do licor, observou-se que os metais cobalto, cobre, manganês e zinco podem ser separados do licor sintético em relação ao níquel, em estágios, independentemente da concentração de Cyanex 272 utilizada (5, 10, 15 e 20%v/v). O zinco é extraído em menores condições de acidez do licor ( $\text{pH} \leq 3$ ) e pode ser separado em relação ao níquel em uma única contactação utilizando-se 20%v/v de Cyanex 272 em  $\text{pH} = 3$ . As espécies Co, Cu e Mn são extraídas conjuntamente do licor, em uma faixa de pH entre 3,5 e 5,0 para todos os níveis de concentração de Cyanex 272 utilizados;
- Elevados teores de magnésio (aproximadamente 99 e 70%) permanecem em fase aquosa juntamente com cálcio e níquel, quando se utiliza menores níveis de concentração de Cyanex 272 nas soluções orgânicas, 5 e 10%v/v, respectivamente. Elevando-se os níveis de concentração de Cyanex 272 para 15 e 20%v/v, foi verificado um aumento no percentual de extração do magnésio (atingindo cerca de 80% em valores de  $\text{pH} > 6$ ), porém a seletividade do processo extrativo diminui uma vez que elevados teores de níquel são extraídos conjuntamente com o magnésio;
- A extração de cálcio do licor ocorreu em teores inferiores a 10% em toda a faixa de pH estudada, entre 2 e 7, para os níveis de concentração iguais a 5 e 20%v/v de Cyanex 272. Em concentrações intermediárias deste extratante (10 e 15%v/v), foi verificado um ponto máximo de extração, em torno de 20%, na faixa de pH entre 2,8 e 3,7, diminuindo com o aumento do pH do licor, em

decorrência da competição e troca catiônica com o níquel, de forma que o cálcio não é separado, permanecendo no refinado juntamente com o níquel;

- O licor é pré-purificado em relação aos metais cobalto, cobre, manganês e zinco, em três estágios de contactação, utilizando-se 20%v/v de Cyanex 272, que corresponde aos maiores valores simultâneos do  $\log\beta_{\text{Co/Ni}} = 2,23$ ,  $\log\beta_{\text{Cu/Ni}} = 2,92$ ,  $\log\beta_{\text{Mn/Ni}} = 2,66$  e  $\log\beta_{\text{Zn/Ni}} = 4,07$ , indicando maior seletividade para extração destas espécies metálicas, em  $\text{pH} = 3,88$ . Ainda, quantidades insignificantes de níquel (extrações inferiores a 0,5%) são extraídas conjuntamente com estes metais, de maneira que se obtém um refinado com cerca de 98,5% de níquel, 76% de cálcio e 64% de magnésio. Desta forma, os metais alcalinos terrosos cálcio e magnésio constituem os contaminantes contidos em licores de lixiviação de níquel e que não são extraídos com Cyanex 272 sem acarretar em perda de seletividade em relação ao níquel;
- Na etapa de Purificação de níquel, foi verificado que os sistemas extratores: ácido versático (20%v/v), Cyanex 301 (5, 10 e 20%v/v), ácido naftênico (5 e 20%v/v), MAC (20%v/v) e D2EHPA (20%v/v) combinados com Cyanex 272 (20%v/v) apresentaram menor seletividade ou não foram seletivos para promover a purificação do licor sintético de lixiviação pelo fato de elevados teores de níquel serem extraídos conjuntamente com os contaminantes, cálcio e magnésio, em toda a faixa de pH estudada, entre 3,5 e 7;
- Os sistemas orgânicos compostos por ácido versático (10%v/v), ácido naftênico (10%v/v), MAC (5 e 10%v/v) e D2EHPA (5 e 10%v/v) misturados com Cyanex 272 (20%v/v) em condições mais ácidas ( $4 < \text{pH} < 5,5$ ) extraem preferencialmente os contaminantes, Ca e Mg, em estágios, em detrimento do níquel, e, desta maneira, constituem potenciais sistemas de extração capazes de promover a purificação do licor sintético sulfúrico em relação ao níquel;
- O sistema extrativo contendo 5%v/v de D2EHPA com 20%v/v de Cyanex 272 se mostrou mais apropriado à purificação do licor de lixiviação em relação ao níquel, por extrair maiores teores de cálcio ( $\approx 72\%$ ) e magnésio (cerca de 60%) conjuntamente com menores teores de níquel (em torno de 2%), em  $\text{pH} = 4,8$ , necessitando de um menor número de estágios (estimado em 2), de forma a se obter um refinado com aproximadamente 96% de níquel passível de ser encaminhado diretamente para a etapa de eletrorecuperação.

## 7. Sugestões para trabalhos futuros

Tendo como base os resultados obtidos nesta Dissertação de Mestrado, propõem-se os seguintes tópicos para sua continuidade em trabalhos futuros:

- ✓ Otimização dos potenciais sistemas extratores identificados na etapa de Purificação de Níquel em relação à concentração dos extratantes, pH, relação de fases A/O e temperatura. Construção da isoterma de extração do sistema otimizado e avaliação da reextração para reuso da fase orgânica no circuito de extração por solventes;
- ✓ Realizar ensaios contínuos, em maior escala, utilizando-se baterias de misturadores-decantadores, por exemplo;
- ✓ Estudar e identificar as ligações existentes entre os metais complexados e os extratantes nos sistemas extratores passíveis de promover a purificação de níquel;
- ✓ Estudar o efeito da combinação de outros extratantes na purificação do níquel em relação aos metais cálcio e magnésio;
- ✓ Estudar a purificação do cobalto em relação aos metais cobre e manganês.

## 8. Referências Bibliográficas

- BRETT, C.M.A., BRETT, A.M.O. *Electrochemistry principles, methods and applications*. New York. Oxford University press, 427p., 1998.
- CARVALHO, J.L.R., ASSIS, P.S., CAMILO, R.D., CASTRO, L.F.A., TAVARES, R.P., OLIVEIRA, P.O. *Dados termodinâmicos para metalurgistas*. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. Universidade Federal de Minas Gerais. BH, MG, Brasil, 392p., 2008.
- CHENG, C.Y., BODDY, G., ZHANG, W., GODFREY, M., ROBINSON, D.J., PRANOLO, Y., ZHU, Z., WANG, W. Recovery of nickel and cobalt from laterite leach solutions using direct solvent extraction: Part 1 - selection of a synergistic SX system. *Hydrometallurgy*, v.104, p.45-52, 2010.
- CHENG, C. Solvent extraction of nickel and cobalt with synergistic systems consisting of carboxylic acid and aliphatic hydroxyoxime. *Hydrometallurgy*, v.84, p.109-117, 2006.
- DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL - DNPM. Disponível em < [https://sistemas.dnpm.gov.br/publicacao/mostra\\_imagem.asp?IDBancoArquivoArquivo=3984](https://sistemas.dnpm.gov.br/publicacao/mostra_imagem.asp?IDBancoArquivoArquivo=3984) >. Acessado em 22 de outubro de 2013.
- 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.
- DUTRIZAC, J.E., KUIPER, A. The solubility of calcium sulphate in simulated nickel sulphate-chloride processing solutions. *Hydrometallurgy*, v.82, p.13-31, 2006.
- FÁBREGA, F.M. *Remoção de mercúrio presente na poeira fosforosa de lâmpadas fluorescentes: Estudo da lixiviação e da extração líquido-líquido utilizando-se os extratantes Cyanex 302, Aliquat 336 e Cyanex 923*. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Minas Gerais, BH, MG, Brasil, 146p., 2005.
- FARIAS, J.O.G. Ministério das Minas e Energia - MME. *Minério de Níquel. Relatório Técnico 64*. 56p., 2009.
- FLETT, D.S. Solvent extraction in hydrometallurgy: the role of organophosphorus extractants. *Journal of Organometallic Chemistry*, v.609, p.2426-2438, 2005.
- FORTE, K.R. *Extração de metais pesados utilizando microemulsão*. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, Brasil, 95p., 1998.

- HABASHI, F. A textbook of hydrometallurgy. Librairie des Presses de l'Universite Laval. Canada, 1993.
- HAND, R.J. Calcium sulphate hydrates: a review. *Br. Ceram.Trans.* v.96, p.116-120, 1997.
- INSTITUTO BRASILEIRO DE MINERAÇÃO - IBRAM. Informações e análises da economia mineral brasileira 2011. Disponível em < [http: www.ibram.org.br/sites/1300/382/0001669.pdf](http://www.ibram.org.br/sites/1300/382/0001669.pdf) >. Acessado em 18 de novembro de 2013.
- INSTITUTO DE METAIS NÃO FERROSOS - ICZ. Disponível em < [http: www.icz.org.br/niquel.php](http://www.icz.org.br/niquel.php) >. Acessado em 5 de novembro de 2013.
- INTERNATIONAL NICKEL STUDY GROUP - INSG. Disponível em < [http: www.insg.org/prodnickel.aspx](http://www.insg.org/prodnickel.aspx)>. Acessado em 20 de novembro de 2013.
- KOLARIK, Z. Critical evaluation of some equilibrium constants involving acidic organophosphorous extractants. *Pure Applied Chemistry*, v.54, n.12, 2593-2674, 1982.
- LONDON METAL EXCHANGE - LME. Disponível em < [http: www.lme.com/en-gb/metals/non-ferrous/nickel/](http://www.lme.com/en-gb/metals/non-ferrous/nickel/) >. Acessado em 8 de novembro de 2013.
- 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., SLATER, M.J., BISCAISA Jr., E.C. Equilibrium analysis of the reactive liquid-liquid test system ZnSO<sub>4</sub>/D2EHPA/n-heptane. *Hydrometallurgy*, v.63, p.107-116, 2002.
- 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. Desenvolvimento de uma rota processual hidrometalúrgica para a recuperação de metais provenientes de baterias de celular descarregadas. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Minas Gerais, BH, MG, Brasil, 127p., 2005.
- 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.
- MORAIS, B.S., MANSUR, M.B. Characterization of the reactive test system ZnSO<sub>4</sub>/D2EHPA in n-heptane. *Hydrometallurgy*, v.74, p.11-18, 2004.

- MUBAROK, M.Z., LIEBERTO, J. Precipitation of nickel hydroxide from simulated and atmospheric-leach solution of nickel laterite ore. *Procedia earth and planetary science*, v.6, p.457-464, 2013.
- NDLOVU, B., MAHLANGU, T. Calcium and magnesium rejection from sulphate solutions in lateritic nickel solvent extraction using Versatic 10 acid-Lix<sup>®</sup> 84 IC system. *Template Journal*, v.108, p.223-227, 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.
- PERSPECTIVAS DO INVESTIMENTO NO BRASIL - PiB. Perspectivas do investimento em insumos básicos 2009. Disponível em < [http://www.eco.unicamp.br/neit/images/stories/arquivos/ds\\_isumos\\_basicos\\_metais\\_n\\_ao\\_ferrosos.pdf](http://www.eco.unicamp.br/neit/images/stories/arquivos/ds_isumos_basicos_metais_n_ao_ferrosos.pdf) >. Acessado em 4 de dezembro de 2013.
- PRESTON, J.S., DU PREEZ, A.C. Separation of nickel and calcium by solvent extraction using mixtures of carboxylic acids and alkylpyridines. *Hydrometallurgy*, v.58, p.239-250, 2000.
- RITCEY, G.M. State of the art and future directions in solvent extraction. In: Proc. of the third International Solvent Extraction Workshop, Canada, 42p., 2003.
- RITCEY, G.M., ASHBROOK, A.W. Solvent Extraction – Principles and Applications to Process Metallurgy. Amsterdam. Elsevier, v.1-2, 376p., 1984.
- RYDBERG, J., COX, M., MUSIKAS, C., CHOPPIN, G.R. Principles and practices of solvent extraction. 2ed. Marcel Dekker, New York, 723p., 2004.
- SANTANA, D.C. Extração de metais pesados de efluentes da indústria do petróleo utilizando derivados de óleos vegetais como extratantes. Tese de Doutorado, Programa de Pós- Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, Brasil, 136p., 2008.
- STOEPLER, M., OSTAPCZUK, P. Metals in the environment. *Elsevier Publish B.V.*, p.405-450, 1992.
- TREYBAL, R.E. Mass-transfer operations. McGraw-Hill Book Co, Singapoure, 1981.

## Anexo A: Análise Raman do precipitado formado no licor sintético

Durante a preparação do licor sintético sulfúrico com os metais de interesse nos níveis de concentração mostrados na Tabela IV.1 (Ni 1,278mol/L; Co 0,034mol/L; Mn 0,010mol/L; Mg 0,144mol/L; Cu 0,004mol/L; Zn 0,001mol/L; Ca 0,013mol/L; pH 2,0), similar aos licores industriais obtidos pelo processo HPAL, conforme detalhamento apresentado no item 4.1 da metodologia, observou-se a formação de um precipitado de aparência gelatinosa e coloração branca que se depositou no fundo do balão, conforme mostrado na Figura A.1.

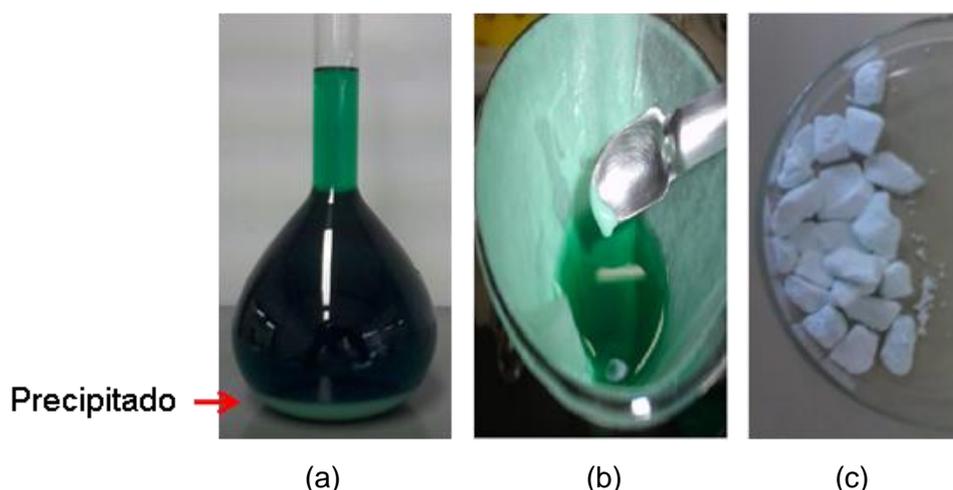


Figura A.1: Imagem do precipitado de cor branca: (a) no momento de preparação do licor sintético sulfúrico; (b) durante a filtração do licor; e (c) após secagem à temperatura ambiente.

Dada à cor branca do sólido obtido e a composição química do licor sintético, supôs-se que o precipitado seja constituído por sulfato de cálcio ou sulfato de magnésio. Ainda, sabendo-se que a solubilidade em água do sulfato de cálcio (0,24g/100 mL de água, a 20°C) é menor que a de sulfato de magnésio (25,5g/100 mL de água, a 20°C), é mais provável que a composição do precipitado seja, de fato, sulfato de cálcio. A solubilidade em água do sulfato de níquel é 65g/100 mL de água, a 20°C.

Em operações hidrometalúrgicas de lixiviação de minérios contendo níquel e cálcio em meio aquoso com presença de elevadas concentrações de sulfato, conforme estudado por [Dutrizac \(2006\)](#), a solubilidade do sulfato de cálcio tende a diminuir com o aumento da concentração de sulfato de níquel e com a redução da temperatura, conforme mostrado na Figura A.2.

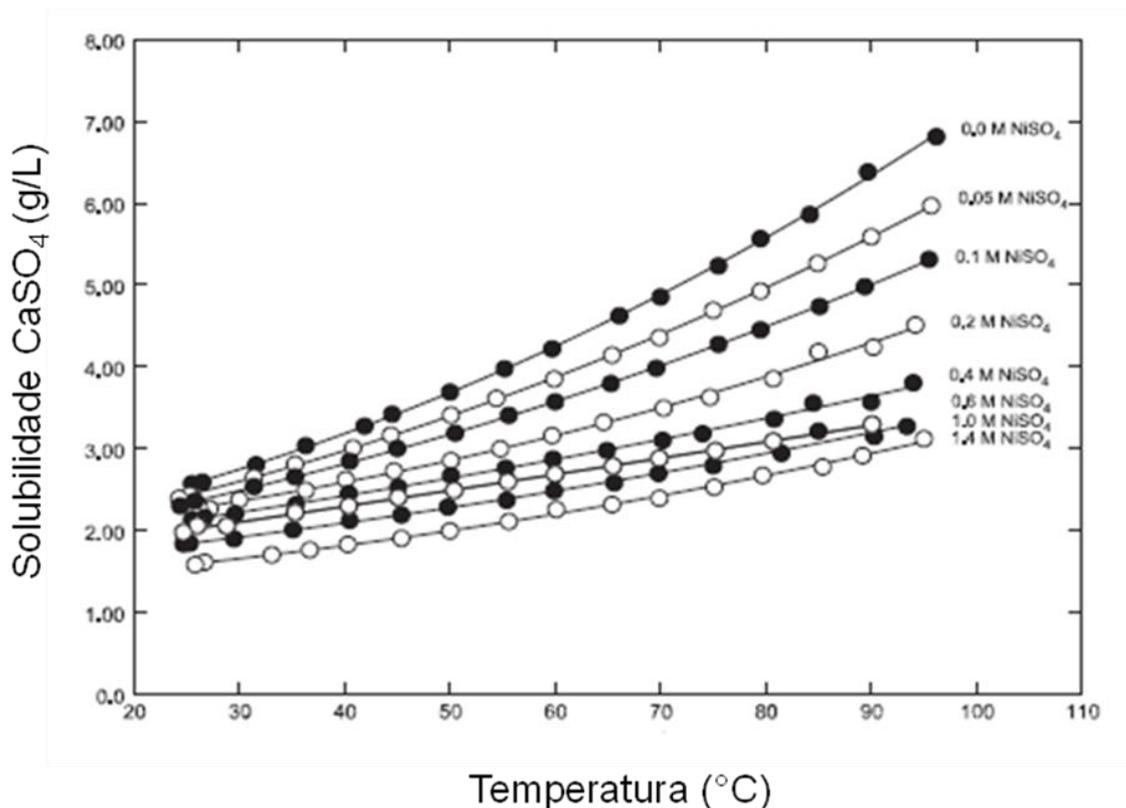


Figura A.2: Solubilidade do sulfato de cálcio em soluções sintéticas contendo 0,2mol/L de  $\text{Fe}(\text{SO}_4)_{1,5}$ ; 0,15mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; 0,3mol/L LiCl variando-se as concentrações de sulfato de níquel de 0 a 1,4mol/L ([Dutrizac, 2006](#)).

Segundo [Hand \(1997\)](#), o sulfato de cálcio apresenta três formas polimórficas: gipsita ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), bassanita ou hemidrato ( $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ ) e anidro ( $\text{CaSO}_4$ ). Nos estudos realizados por [Dutrizac \(2006\)](#) foi identificada gipsita, por difração de raios X, como precipitado formado em todas as soluções sintéticas (0,2mol/L de  $\text{Fe}(\text{SO}_4)_{1,5}$ ; 0,15mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; 0,3mol/L LiCl), nas quais as concentrações de sulfato de níquel foi variada de 0 a 1,4mol/L, para todos os valores de temperatura analisados na faixa de 25 a 100°C. Assim, de uma maneira geral, o aumento da concentração de sulfato de níquel nas soluções sintéticas, conforme mostrado pela equação A.1, desloca o equilíbrio da reação estequiométrica, mostrada pela equação A.2, para a esquerda,

favorecendo a precipitação de  $\text{CaSO}_4$ , e conseqüentemente diminuindo a concentração de  $\text{Ca}^{2+}$  em solução aquosa (efeito do íon comum):



Desta maneira, a fim de se comprovar a tendência de o precipitado formado no licor sintético ser gipsita, a solução foi filtrada para a execução dos ensaios de extração por solventes e o sólido obtido analisado por espectroscopia Raman.

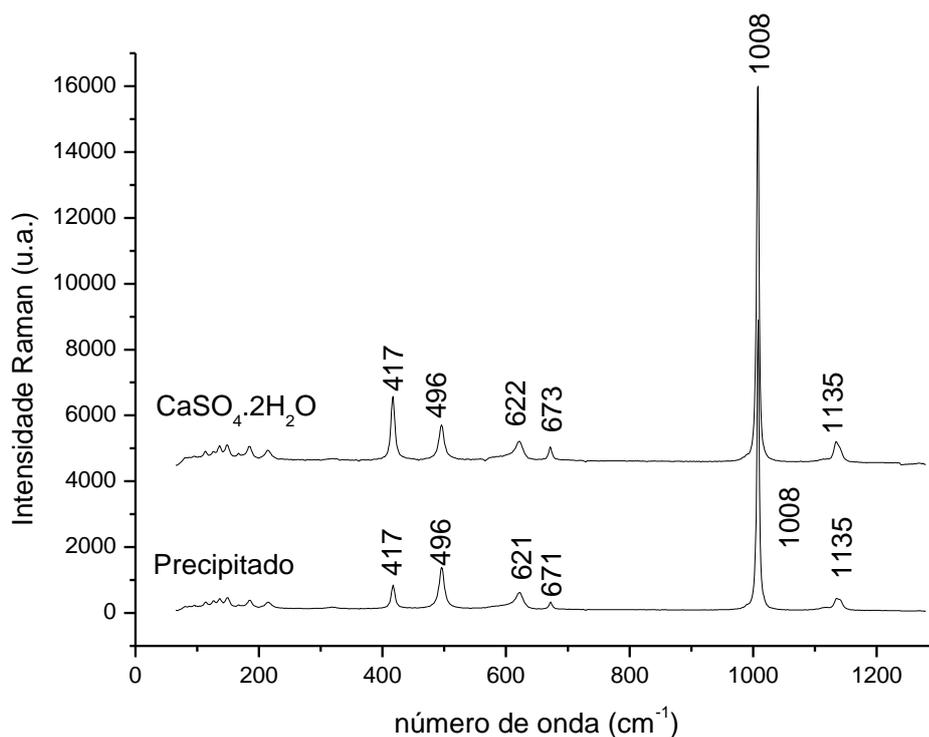
Na Figura A.3, é apresentada a imagem ampliada por meio de um microscópio óptico (aumento de 50x) da superfície do precipitado branco, onde foi realizada a análise via espectroscopia Raman. A geometria do sólido em destaque sugere que o precipitado é um material cristalino.



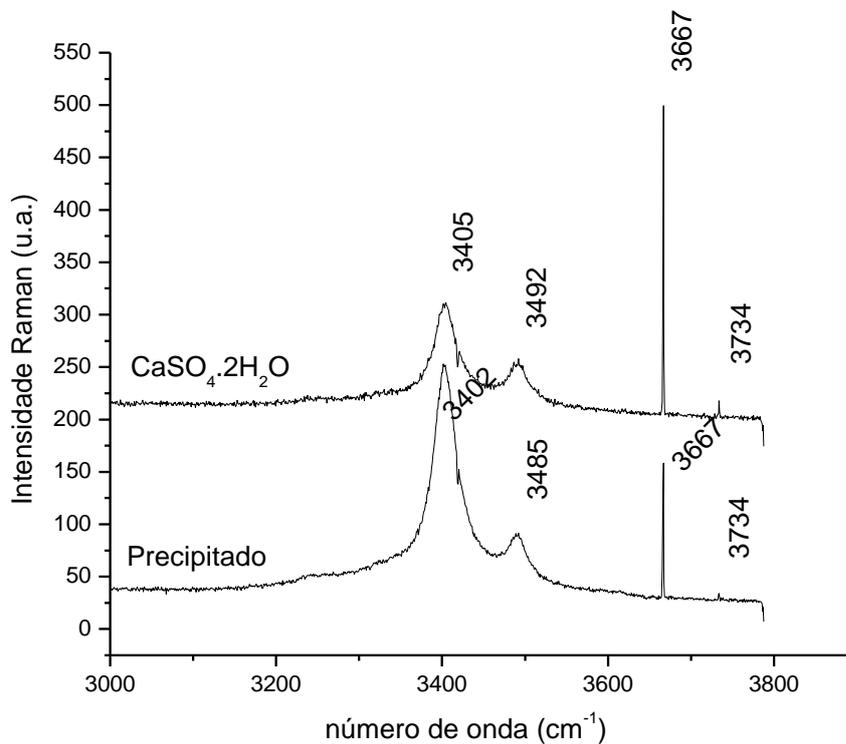
Figura A.3: Imagem da superfície do sólido precipitado no licor sintético sulfúrico (aumento 50x).

Foram obtidos espectros dos reagentes analíticos sólidos ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), os quais foram utilizados para a preparação do licor

sintético sulfúrico, visando comparar os picos característicos dos espectros Raman destes compostos com os do precipitado formado no licor. Os resultados da análise dos espectros Raman, mostrados na Figura A.4, revelam que o espectro do sulfato de cálcio ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) possui linhas de identificação nas frequências de 417, 496, 622, 673, 1008, 1135, 3405, 3492, 3667 e  $3734\text{cm}^{-1}$ , as quais se assemelham com as linhas características de identificação Raman do precipitado sugerindo que o sólido em questão é o  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , corroborando o estudo realizado por [Dutrizac \(2006\)](#). Não foram apresentadas as regiões do espectro entre as posições  $1300$  e  $3000\text{cm}^{-1}$ , uma vez que não houve linhas de identificação Raman características neste intervalo de frequência. Os espectros Raman do  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  são mostrados na Figura A.5 de onde se pode descartar a formação destes compostos no precipitado.



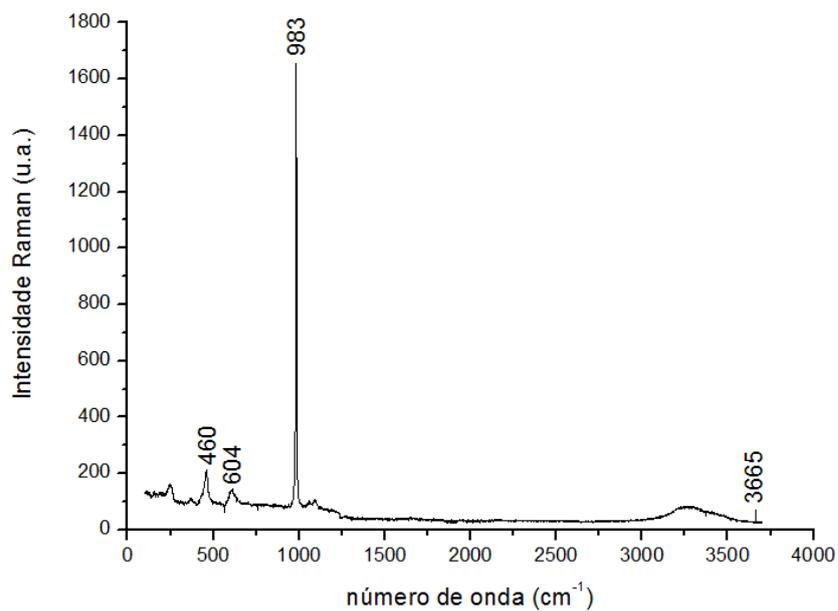
(a)



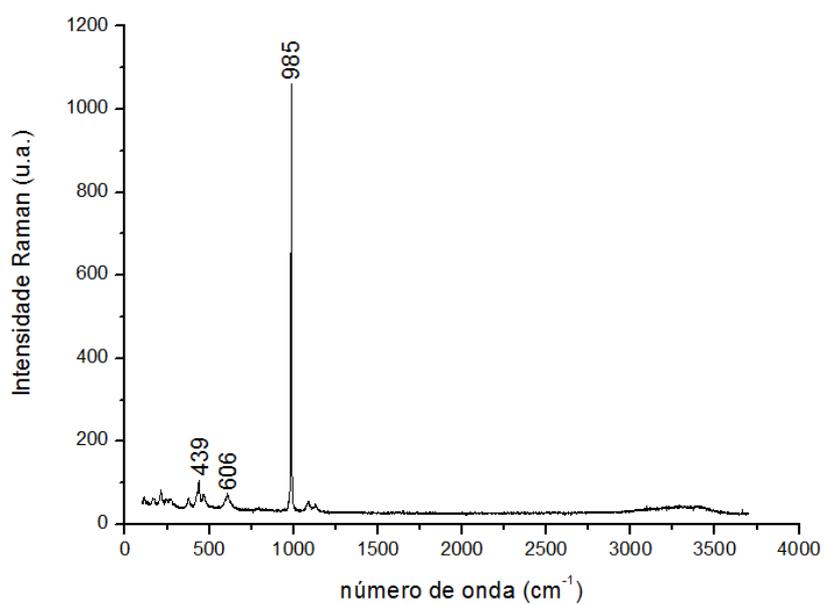
(b)

Figura A.4: Espectros Raman do  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  e do precipitado formado no licor sintético sulfúrico correspondentes as frequências de (a) 0 a  $1300\text{cm}^{-1}$  e (b) 3000 a  $3800\text{cm}^{-1}$ .

Assim, as elevadas concentrações de níquel ( $\approx 1,28\text{mol/L}$ ) e de sulfato ( $\approx 1,60\text{mol/L}$ ) no licor sintético, que se assemelha aos licores industriais produzidos no processo HPAL a partir de minérios lateríticos, e as baixas temperaturas (entre 25 e  $50^\circ\text{C}$ ), nas quais o licor é submetido nas subseqüentes etapas de purificação dos metais, contribuem de forma significativa para a precipitação da gipsita ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ).



(a)



(b)

Figura A.5: Espectros Raman dos reagentes analíticos (a)  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  e (b)  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  utilizados na preparação do licor sintético sulfúrico.

**Anexo B: Resultados quantitativos das análises por espectrofotometria de absorção atômica (EAA) dos metais contidos no licor referente à etapa de Pré-tratamento do licor.**

Os resultados das análises quantitativas por espectrofotometria de absorção atômica das concentrações dos metais contidos nos licores sintéticos sulfúricos referentes aos quatro ensaios de extração por solventes, realizados na etapa de Pré-tratamento do licor, utilizando-se o extratante Cyanex 272 em níveis de concentrações variáveis (5, 10, 15 e 20%v/v) são apresentados nas Tabelas B1, B2, B3 e B4, respectivamente.

Tabela B1: Concentração dos metais contidos nos licores sintéticos sulfúricos via EAA referente ao ensaio de extração por solventes utilizando-se 5%v/v de Cyanex 272.

pH	Concentração (g/L)						
	Zn	Cu	Co	Mn	Mg	Ca	Ni
1,74	0,0519	0,2512	2,0972	0,5472	3,0050	0,5559	73,2839
2,61	0,0245	0,2308	2,0129	0,5252	3,0311	0,5530	68,5420
4,34	0,0074	0,1586	2,1420	0,4272	3,1894	0,6575	69,6276
4,98	0,0060	0,0485	1,3127	0,1781	3,2590	0,5996	68,7335
5,35	0,0244	0,0420	1,2584	0,1570	3,0050	0,6405	70,7476
5,81	0,0253	0,0153	0,8800	0,1040	3,0311	0,5550	67,4694
6,41	0,0240	0,0202	0,7904	0,0885	3,1824	0,5603	66,8006
6,96	0,0022	0,0400	0,7020	0,0566	3,2590	0,5784	68,7322

Tabela B2: Concentração dos metais contidos nos licores sintéticos sulfúricos via EAA referente ao ensaio de extração por solventes utilizando-se 10%v/v de Cyanex 272.

pH	Concentração (g/L)						
	Zn	Cu	Co	Mn	Mg	Ca	Ni
1,67	0,0512	0,2223	1,8356	0,5236	3,1330	0,5021	71,3294
2,78	0,0208	0,1719	1,5766	0,4285	3,1367	0,4378	66,3920
3,87	0,0017	0,0748	1,3549	0,2609	4,1940	0,4973	75,6610
4,62	0,0004	0,0309	0,8874	0,1191	4,5791	0,5378	74,6359
5,03	0,0017	0,0209	0,7193	0,0833	4,1226	0,6251	68,9441
5,44	0,0033	0,0142	0,5540	0,0578	3,4871	0,5569	75,7447
5,84	0,0036	0,0068	0,2545	0,0244	3,4718	0,5306	74,7690
6,24	0,0020	0,0038	0,1230	0,0120	2,7585	0,6222	68,3574
6,68	0,0022	0,0032	0,0977	0,0082	2,7152	0,4824	72,1627
7,07	0,0015	0,0030	0,0889	0,0071	2,2591	0,4577	61,1330

Tabela B3: Concentração dos metais contidos nos licores sintéticos sulfúricos via EAA referente ao ensaio de extração por solventes utilizando-se 15%v/v de Cyanex 272.

pH	Concentração (g/L)						
	Zn	Cu	Co	Mn	Mg	Ca	Ni
1,56	0,0519	0,2211	1,8697	0,5491	3,6776	0,8416	77,3705
3,69	0,0090	0,1101	1,6187	0,3687	3,3490	0,4109	62,0394
3,95	0,0003	0,0359	1,0984	0,1512	3,4451	0,4977	76,0258
4,46	0,0004	0,0153	0,7165	0,0700	3,6955	0,5390	64,5254
5,37	0,0004	0,0060	0,2715	0,0229	3,0133	0,4557	69,4118
5,65	0,0002	0,0026	0,0628	0,0061	2,0922	0,5151	77,8551
6,03	0,0003	0,0019	0,0458	0,0039	1,8651	0,4832	70,5567
6,37	0,0002	0,0037	0,0409	0,0025	1,1603	0,4939	71,4910
6,57	0,0003	0,0021	0,0370	0,0027	1,0641	0,5449	55,5636
6,9	0,0004	0,0020	0,0408	0,0035	1,2166	0,5189	56,1745
7,14	0,0004	0,0023	0,0443	0,0047	0,9584	0,5483	49,3306

Tabela B4: Concentração dos metais contidos nos licores sintéticos sulfúricos via EAA referente ao ensaio de extração por solventes utilizando-se 20%v/v de Cyanex 272.

pH	Concentração (g/L)						
	Zn	Cu	Co	Mn	Mg	Ca	Ni
2,27	0,0519	0,2198	1,8935	0,5534	3,9287	0,4374	75,0622
2,95	0,0008	0,2009	1,8313	0,5108	4,1329	0,4554	74,9690
3,88	0,0011	0,0432	1,1015	0,1717	4,2443	0,4370	74,8233
4,32	0,0012	0,0143	0,5157	0,0557	4,0481	0,4728	69,7779
4,98	0,0008	0,0022	0,1818	0,0188	2,9708	0,4371	76,4273
5,62	0,0013	0,0050	0,0482	0,0049	1,6733	0,4779	70,9666
5,96	0,0007	0,0035	0,0216	0,0018	1,0162	0,4694	74,2709
6,35	0,0011	0,0058	0,0367	0,0029	0,9462	0,4969	54,6299

**Anexo C: Resultados quantitativos das análises por espectrofotometria de absorção atômica (EAA) dos metais Ca, Mg e Ni do sistema extrator Cyanex 272 + ácido versático.**

Os resultados das análises quantitativas por EAA das concentrações dos metais Ca, Mg e Ni contidos nos licores sintéticos sulfúricos durante a realização dos ensaios de extração por solventes, com misturas entre Cyanex 272 (20%v/v) e ácido versático (5, 10 e 20%v/v), realizados na etapa de Purificação de níquel, são mostrados nas Tabelas C1, C2 e C3, respectivamente.

Tabela C1: Concentração dos metais Ca, Mg e Ni contidos no licor sintético sulfúrico por EAA referente ao ensaio de extração por solventes com misturas entre Cyanex 272 (20%v/v) e ácido versático (5%v/v).

pH	Concentração (g/L)		
	Ni	Ca	Mg
3,73	91,45	0,67	3,19
4,20	84,22	0,58	2,62
4,62	80,96	0,48	2,13
5,05	78,23	0,42	1,47
5,46	78,49	0,43	0,77
5,87	74,63	0,49	0,45
6,12	71,85	0,59	0,42
6,42	58,49	0,70	0,47
6,64	43,92	0,74	0,54
7,00	24,84	0,78	0,54

Tabela C2: Concentração dos metais Ca, Mg e Ni contidos no licor sintético sulfúrico por EAA referente ao ensaio de extração por solventes com misturas entre Cyanex 272 (20%v/v) e ácido versático (10%v/v).

pH	Concentração (g/L)		
	Ni	Ca	Mg
3,73	85,80	0,63	2,99
4,04	82,75	0,52	2,69
4,57	72,24	0,42	2,23
5,13	80,14	0,38	1,67
5,67	71,29	0,40	1,01
5,98	67,23	0,54	0,71
6,44	52,85	0,66	0,60
6,62	35,57	0,66	0,52
7,07	17,26	0,78	0,61

Tabela C3: Concentração dos metais Ca, Mg e Ni contidos no licor sintético sulfúrico por EAA referente ao ensaio de extração por solventes com misturas entre Cyanex 272 (20%v/v) e ácido versático (20%v/v).

pH	Concentração (g/L)		
	Ni	Ca	Mg
3,68	83,13	0,62	2,94
4,20	82,85	0,49	2,72
4,60	75,61	0,39	2,37
5,20	72,83	0,37	1,99
5,61	65,66	0,40	1,59
6,09	54,54	0,48	1,14
6,51	38,92	0,62	0,73
7,07	15,05	0,71	0,63

**Anexo D: Resultados quantitativos das análises por espectrofotometria de absorção atômica (EAA) dos metais Ca e Ni contidos nos licores sintéticos de lixiviação dos sistemas monocomponentes.**

Nas Tabelas D1 e D2, são apresentados os resultados por EAA das concentrações dos metais cálcio e níquel, respectivamente, referente aos licores sintéticos sulfúricos monocomponentes correspondente aos ensaios de extração por solventes com misturas entre Cyanex 272 (20%v/v) e ácido versático (5%v/v).

Tabela D1: Concentração de cálcio contido no licor sintético sulfúrico monocomponente por EAA referente ao ensaio de extração por solventes com misturas entre Cyanex 272 (20%v/v) e ácido versático (5%v/v).

pH	Concentração (g/L)
	Ca
4,00	0,65
2,56	0,63
3,33	0,48
3,98	0,19
4,30	0,05
4,95	0,01
5,30	0,01
5,90	0,01
6,70	0,00

Tabela D2: Concentração de níquel contido no licor sintético sulfúrico monocomponente por EAA referente ao ensaio de extração por solventes com misturas entre Cyanex 272 (20%v/v) e ácido versático (5%v/v).

pH	Concentração (g/L)
	Ni
3,47	84,26
3,94	82,20
4,41	76,90
4,71	81,98
5,10	80,97
5,49	82,28
5,88	76,03
6,20	47,33
6,90	17,78

**Anexo E: Resultados quantitativos das análises por espectrofotometria de absorção atômica (EAA) dos metais Ca, Mg e Ni do sistema extrator Cyanex 272 + Cyanex 301.**

Nas Tabelas E1, E2 e E3, são apresentados os resultados das concentrações dos metais cálcio, magnésio e níquel, contidos nos licores sintéticos sulfúricos, via EAA, referente aos ensaios de extração por solventes misturando-se Cyanex 272 (20%v/v) e Cyanex 301 (5, 10 e 20%v/v), realizados na etapa de Purificação de níquel.

Tabela E1: Concentração dos metais Ca, Mg e Ni contidos no licor sintético sulfúrico por EAA referente ao ensaio de extração por solventes com misturas entre Cyanex 272 (20%v/v) e Cyanex 301 (5%v/v).

pH	Concentração (g/L)		
	Ni	Ca	Mg
3,87	94,21	0,71	3,30
4,28	84,31	0,89	2,49
4,78	80,64	0,52	1,48
5,21	79,25	0,52	0,94
5,65	82,36	0,49	0,69
6,03	73,33	0,43	0,32
6,49	52,68	0,62	0,23
6,85	29,35	0,64	0,24
7,15	10,85	0,68	0,33

Tabela E2: Concentração dos metais Ca, Mg e Ni contidos no licor sintético sulfúrico por EAA referente ao ensaio de extração por solventes com misturas entre Cyanex 272 (20%v/v) e Cyanex 301 (10%v/v).

pH	Concentração (g/L)		
	Ni	Ca	Mg
3,84	84,76	0,63	3,01
4,18	75,19	0,57	2,67
4,54	67,77	0,57	2,05
5,28	74,10	0,55	1,04
5,74	70,88	0,46	0,60
6,06	68,56	0,49	0,40
6,43	40,19	0,67	0,32
6,78	29,10	0,68	0,31
7,03	11,01	0,49	0,45

Tabela E3: Concentração dos metais Ca, Mg e Ni contidos no licor sintético sulfúrico por EAA referente ao ensaio de extração por solventes com misturas entre Cyanex 272 (20%v/v) e Cyanex 301 (20%v/v).

pH	Concentração (g/L)		
	Ni	Ca	Mg
3,71	92,26	0,74	3,28
4,24	72,89	0,64	2,74
4,61	66,97	0,56	2,04
5,14	64,90	0,55	0,94
5,73	60,02	0,45	0,50
6,15	56,01	0,46	0,31
6,50	36,01	0,56	0,25
6,77	27,11	0,61	0,26

**Anexo F: Resultados quantitativos das análises por espectrofotometria de absorção atômica (EAA) dos metais Ca, Mg e Ni do sistema extrator Cyanex 272 + ácido naftênico.**

Os resultados das concentrações dos metais alcalinos terrosos, cálcio e magnésio, e níquel presentes nos licores sintéticos de lixiviação, por EAA, referente aos ensaios de extração por solventes combinando-se Cyanex 272 (20%v/v) e ácido naftênico (5, 10 e 20%v/v), realizados na etapa de Purificação de níquel, são mostrados nas Tabelas F1, F2 e F3.

Tabela F1: Concentração dos metais Ca, Mg e Ni contidos no licor sintético sulfúrico por EAA referente ao ensaio de extração por solventes com misturas entre Cyanex 272 (20%v/v) e ácido naftênico (5%v/v).

pH	Concentração (g/L)		
	Ni	Ca	Mg
3,82	74,56	0,59	2,58
4,30	46,47	0,34	1,39
4,76	70,51	0,57	1,44
5,05	78,26	0,63	1,11
5,54	61,68	0,46	0,56
5,91	31,47	0,24	0,17
6,42	35,04	0,47	0,13
6,68	20,90	0,32	0,09
6,95	32,48	0,70	0,24

Tabela F2: Concentração dos metais Ca, Mg e Ni contidos no licor sintético sulfúrico por EAA referente ao ensaio de extração por solventes com misturas entre Cyanex 272 (20%v/v) e ácido naftênico (10%v/v).

pH	Concentração (g/L)		
	Ni	Ca	Mg
4,00	74,56	0,58	2,59
4,41	70,58	0,48	1,52
5,04	72,13	0,47	1,01
5,62	66,30	0,48	0,50
6,12	56,34	0,57	0,31
6,51	50,96	0,71	0,34
7,00	29,22	0,88	0,50

Tabela F3: Concentração dos metais Ca, Mg e Ni contidos no licor sintético sulfúrico por EAA referente ao ensaio de extração por solventes com misturas entre Cyanex 272 (20%v/v) e ácido naftênico (20%v/v).

pH	Concentração (g/L)		
	Ni	Ca	Mg
4,0	88,74	1,09	3,09
4,70	78,42	0,63	2,22
5,25	71,19	0,55	1,68
5,63	50,77	0,56	0,89
6,00	54,08	0,54	0,77
6,45	42,06	0,88	0,55
7,03	22,30	1,05	0,53

**Anexo G: Resultados quantitativos das análises por espectrofotometria de absorção atômica (EAA) dos metais Ca, Mg e Ni do sistema extrator Cyanex 272 + MAC.**

As concentrações dos metais cálcio, magnésio e níquel contidos nos licores sintéticos de lixiviação, determinadas por EAA, correspondente aos ensaios de extração por solventes com misturas entre os extratantes Cyanex 272 (20%v/v) e MAC (5, 10 e 20%v/v) executados na etapa de Purificação de níquel, são apresentadas nas Tabelas G1, G2 e G3.

Tabela G1: Concentração dos metais Ca, Mg e Ni contidos no licor sintético sulfúrico por EAA referente ao ensaio de extração por solventes com misturas entre Cyanex 272 (20%v/v) e MAC (5%v/v).

pH	Concentração (g/L)		
	Ni	Ca	Mg
3,95	80,78	0,67	3,27
4,33	75,24	0,51	2,67
4,76	75,47	0,43	2,10
5,41	71,52	0,39	1,62
5,81	68,36	0,51	1,09
6,22	54,97	0,74	0,47
6,85	35,30	0,81	0,52
7,12	30,91	0,88	0,71

Tabela G2: Concentração dos metais Ca, Mg e Ni contidos no licor sintético sulfúrico por EAA referente ao ensaio de extração por solventes com misturas entre Cyanex 272 (20%v/v) e MAC (10%v/v).

pH	Concentração (g/L)		
	Ni	Ca	Mg
3,85	74,36	0,61	3,28
4,27	71,57	0,42	3,11
4,77	74,16	0,35	2,44
5,21	65,66	0,39	1,96
5,74	60,07	0,51	1,32
6,24	52,02	0,69	1,07
6,63	35,62	0,74	1,23
7,02	23,92	0,73	1,53

Tabela G3: Concentração dos metais Ca, Mg e Ni contidos no licor sintético sulfúrico por EAA referente ao ensaio de extração por solventes com misturas entre Cyanex 272 (20%v/v) e MAC (20%v/v).

pH	Concentração (g/L)		
	Ni	Ca	Mg
3,84	74,67	0,60	3,27
4,27	72,99	0,37	3,01
4,75	70,18	0,33	2,75
5,26	60,42	0,39	2,37
5,80	51,35	0,55	1,83
6,25	40,18	0,67	1,68
6,95	22,79	0,74	1,78

**Anexo H: Resultados quantitativos das análises por espectrofotometria de absorção atômica (EAA) dos metais Ca, Mg e Ni do sistema extrator Cyanex 272 + D2EHPA.**

Nas Tabelas H1, H2 e H3, são mostrados os resultados das análises químicas por EAA das concentrações dos metais Ca, Mg e Ni contidos nos licores sintéticos de lixiviação referentes aos ensaios de extração por solventes combinando-se Cyanex 272 e D2EHPA, realizados na etapa de Purificação de níquel.

Tabela H1: Concentração dos metais Ca, Mg e Ni contidos no licor sintético sulfúrico por EAA referente ao ensaio de extração por solventes com misturas entre Cyanex 272 (20%v/v) e D2EHPA (5%v/v).

pH	Concentração (g/L)		
	Ni	Ca	Mg
3,71	76,20	0,54	2,77
3,87	71,92	0,19	2,08
4,33	78,79	0,17	1,79
4,83	74,43	0,29	1,13
5,41	76,34	0,12	0,56
5,84	67,42	0,14	0,30
6,22	64,30	0,11	0,29
6,82	31,84	0,31	0,28
7,10	17,76	0,50	0,26

Tabela H2: Concentração dos metais Ca, Mg e Ni contidos no licor sintético sulfúrico por EAA referente ao ensaio de extração por solventes com misturas entre Cyanex 272 (20%v/v) e D2EHPA (10%v/v).

pH	Concentração (g/L)		
	Ni	Ca	Mg
3,83	77,94	0,45	2,90
4,28	80,92	0,35	1,87
4,75	76,41	0,25	1,41
5,35	77,35	0,37	1,08
5,73	70,79	0,36	0,64
6,12	70,74	0,42	0,43
6,85	35,16	0,38	0,37
7,50	11,97	0,41	0,23

Tabela H3: Concentração dos metais Ca, Mg e Ni contidos no licor sintético sulfúrico por EAA referente ao ensaio de extração por solventes com misturas entre Cyanex 272 (20%v/v) e D2EHPA (20%v/v).

pH	Concentração (g/L)		
	Ni	Ca	Mg
3,81	83,65	0,48	3,24
4,52	74,53	0,24	1,70
4,92	71,46	0,24	1,23
5,46	68,23	0,26	0,87
5,90	63,64	0,29	0,61
6,28	56,02	0,34	0,44
6,75	49,21	0,33	0,39
7,50	0,12	0,06	0,11