

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS**

**ESCOLA DE ENGENHARIA**

**Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica,**

**Materiais e de Minas**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**Extração por Solventes Sinérgica aplicada à Separação Níquel/Cálcio  
utilizando-se os extratantes Cyanex 272 e D2HEPA**

**AUTOR:** Marcel Felipe Alves de Souza

**ORIENTADOR:** Prof. Marcelo Borges Mansur

**BELO HORIZONTE**

**MARÇO DE 2015**

Marcel Felipe Alves de Souza

Extração por Solventes Sinérgica aplicada à Separação Níquel/Cálcio  
utilizando-se os extratantes Cyanex 272 e D2HEPA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas.

Área de Concentração: Tecnologia Mineral

Orientador: Prof. Marcelo Borges Mansur

Belo Horizonte  
Universidade Federal de Minas Gerais  
Escola de Engenharia

2015

*“A felicidade só é verdadeira se for compartilhada.”*

Christopher McCandless

Dedico este trabalho aos meus pais  
e irmãos.

## AGRADECIMENTOS

A conclusão desse trabalho só foi possível com a compreensão de cada um que contribuiu direta ou indiretamente para essa realização. Por isso agradeço a todos e em especial:

a Deus pela orientação e cuidado com a minha vida, sempre oferecendo o melhor para mim.

aos meus pais Meire e Valter pela dedicação à minha vida e por proporcionar as várias experiências que ajudaram na minha formação. Por serem pais que querem sempre o melhor para seus filhos. Amo vocês!

aos meus irmãos Fernanda e Ricardo pelo eterno companheirismo e incentivo, além da grande amizade e fidelidade. Amo vocês!

à toda minha família que de uma forma ou de outra sempre me incentivaram a seguir o caminho que eu escolhi.

ao João Alves pelo carinho e atenção nesses anos. Obrigado por estar na minha vida. E à sua família pela recepção e carinho.

ao meu orientador, professor Marcelo Borges Mansur pela parceria, apoio e orientação antes e durante o trabalho. Obrigado por me receber tão bem na Metalúrgica, mesmo sem me conhecer muito no início, e me ajudar a entender mais dessa área. Agradeço também pela excelente orientação, disponibilidade e entusiasmo durante a realização desse projeto. Espero ter retribuído a confiança.

aos meus amigos do 107º GEVIT, obrigado pelo companheirismo e ajuda na minha formação pessoal.

aos meus amigos Daniela (Sônia), Livita e Regeane pelo apoio na graduação e nas dúvidas sobre o mestrado. Obrigado por sempre estarem disponíveis para me ouvir.

à Mirra, Cassiano e Wiliam, que ajudaram a pensar “quimicamente” sobre o projeto e discutir soluções. Sou grato pela amizade, ajuda e disponibilidade.

aos meus novos amigos da metalurgia e em especial os companheiros de laboratório: Alexandre, Natália, Leandro, Emanuel, Márcio e Priscila. Obrigado também pela recepção e companheirismo.

ao prof. Emílio Osório Neto pelos ensinamentos e exemplo de profissional da química e aos técnicos do Laboratório de Análises Químicas (LAQ-DEMET), Guilhermina, Ricardo e Túlio pela atenção e ajuda, principalmente, nas análises de Espectrofotometria de Absorção Atômica.

aos professores Virgínia Ciminelli e Daniel Majuste que me fizeram compreender melhor a área de hidrometalurgia, além de serem exemplos de professores.

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

aos funcionários do PPGEM, principalmente a Cida e ao Nelson, por estarem sempre disponíveis e receptivos.

aos professores do Departamento de Química da UFMG que me passaram um pouquinho do seu conhecimento e me ajudaram a continuar na área.

ao CNPq, CAPES, FAPEMIG e INCT-AQUA pelo apoio financeiro, principalmente ao CAPES pela concessão da bolsa de estudos.

Muito Obrigado!

## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS .....	vii
LISTA DE TABELAS .....	xi
RESUMO.....	xiii
ABSTRACT .....	xv
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	5
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	6
3.1. Níquel: propriedades e utilização .....	6
3.2. Exploração mineral de níquel.....	7
3.2.1. Lateritas de níquel .....	7
3.2.2. Processamento de minérios lateríticos de níquel.....	10
3.2.2.1. Processo Pirometalúrgico .....	11
3.2.2.2. Processo Caron – Lixiviação Amoniacal.....	12
3.2.2.3. Processo HPAL – Lixiviação Ácida Pressurizada .....	15
3.3. Purificação do níquel: extração por solventes.....	16
3.4. Extração por solventes aplicada à purificação do níquel.....	19
3.4.1. Extratantes.....	19
3.4.1.1. Extratantes catiônicos .....	20
3.4.1.2. Extratantes utilizados na purificação de licores de níquel.....	23
3.4.1.3. Extração por solventes sinérgica aplicada à purificação de níquel.....	29
3.5. Análise da fase orgânica por Espectrometria de Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR).....	44
4. METODOLOGIA.....	45
4.1. Preparação das fases aquosa e orgânica.....	48

4.2.	Ensaio de extração: condições operacionais e montagem dos experimentos ..	48
4.3.	Procedimentos de análise química.....	50
4.3.1.	Análise quantitativa da fase aquosa – Absorção atômica .....	50
4.3.2.	Análise qualitativa da fase orgânica – FT-IR e Raman .....	51
4.4.	Reagentes, equipamentos e materiais utilizados .....	53
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	55
5.1.	Análise quantitativa da fase aquosa.....	55
5.1.1.	Análise da interação metal-extratante.....	56
5.1.2.	Análise da competição entre os metais na fase aquosa.....	59
5.1.2.1.	Fase orgânica contendo um único extratante: (Cyanex 272) ou (D2EHPA).....	60
5.1.2.2.	Fase orgânica contendo ambos os extratantes: (Cyanex 272 + D2EHPA).....	63
5.1.3.	Análise da competição entre os extratantes na fase orgânica .....	63
5.1.3.1.	Fase aquosa contendo um único metal: (Ca) ou (Ni) .....	64
5.1.3.2.	Fase aquosa contendo ambos os metais: (Ca + Ni) .....	65
5.1.4.	Análise da separação entre cálcio e níquel.....	67
5.1.5.	Sinergismo na separação Ca/Ni com a mistura Cyanex 272 + D2EHPA	71
5.2.	Análise qualitativa da fase orgânica .....	76
5.2.1.	Infravermelho (FT-IR).....	77
5.2.2.	Espectroscopia Raman.....	79
6.	CONCLUSÕES .....	82
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	85

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.1** – Extração de níquel e cálcio utilizando-se  $0,5\text{mol.L}^{-1}$  de ácido versático (pontos cheios) e a mistura entre  $0,5\text{mol.L}^{-1}$  de ácido versático mais alquilpiridina (pontos vazados) (Preston e du Preez, 2000). .....2
- Figura 1.2** – Extração percentual de diversos metais a partir de licor sintético sulfúrico em função do pH ( $T = 50^{\circ}\text{C}$ ;  $A/O = 1$ ): (a)  $[\text{Ca}] = 0,48\text{g.L}^{-1}$ ,  $[\text{Mg}] = 3,24\text{g.L}^{-1}$  e  $[\text{Ni}] = 83,6\text{g.L}^{-1}$  utilizando o extratante Cyanex 272 (20% v/v) + D2EHPA (5% v/v) diluídos em n-heptano; (b)  $[\text{Ca}] = 0,47\text{g.L}^{-1}$ ,  $[\text{Mg}] = 3,97\text{g.L}^{-1}$ ,  $[\text{Ni}] = 75,19\text{g.L}^{-1}$ ,  $[\text{Co}] = 2,09\text{g.L}^{-1}$ ,  $[\text{Mn}] = 0,56\text{g.L}^{-1}$ ,  $[\text{Mg}] = 3,97\text{g.L}^{-1}$ ,  $[\text{Cu}] = 0,22\text{g.L}^{-1}$  e  $[\text{Zn}] = 0,06\text{g.L}^{-1}$  utilizando o extratante Cyanex 272 (20% v/v) diluído em n-heptano (Guimarães, 2014). .....3
- Figura 3.1** – Fluxograma dos processos pirometalúrgicos e hidrometalúrgicos de extração de lateritas de níquel (Adaptado de Dalvi *et al.*, 2004). .....10
- Figura 3.2** – Fluxograma simplificado do processo Caron utilizado na Votorantim Metais na usina de Niquelândia (Gomes, 2010). .....14
- Figura 3.3** – Fluxograma geral de extração por solventes aplicada à recuperação de metais de soluções aquosas (Adaptado de Rydberg *et al.*, 2004). .....17
- Figura 3.4** – Faixa de pH de extração de um metal (Ritcey e Ashbrook, 1984). .....21
- Figura 3.5** – Separação de metais diversos utilizando-se o extratante D2EHPA (Cheng, 2000). .....22
- Figura 3.6** – Separação de metais diversos utilizando-se o extratante Cyanex 272 (Mantuano *et al.*, 2006). .....22
- Figura 3.7** – Separação de metais diversos utilizando-se o extratante Ácido Versático (Ritcey e Ashbrook, 1984). .....23
- Figura 3.8** – Estrutura molecular dos extratantes D2EHPA, Cyanex 272 e PC-88A. ....24



- Figura 3.9** – Extração de cobalto e níquel com sais de sódio de D2EHPA, PC-88A e Cyanex 272 diluídos em querosene, variando-se a concentração inicial de extratante (Devi *et al.*, 1998). .....26
- Figura 3.10** – Isotherma de extração de cobalto a partir de licores de lixiviação de minérios lateríticos (Flett, 2005). .....27
- Figura 3.11** – Extração de níquel e cobalto utilizando-se 0,6 mol.L<sup>-1</sup> de Cyanex 272 e Cyanex 302 diluídos em querosene à 25°C (Darvishi *et al.*, 2005). .....31
- Figura 3.12** – Extração de cobalto utilizando-se misturas de extratantes D2EHPA/Cyanex 272 e Cyanex 302 à 25°C, fixando concentração máxima de extratantes igual a 0,6 mol.L<sup>-1</sup> (Darvishi *et al.*, 2005). .....32
- Figura 3.13** – Extração de níquel utilizando-se misturas de extratantes D2EHPA/Cyanex 272 e Cyanex 302 à 25°C, fixando concentração máxima de extratantes igual a 0,6 mol.L<sup>-1</sup> (Darvishi *et al.*, 2005). .....32
- Figura 3.14** – Estrutura molecular: (a) Ácido Versático 10, e (b) 4-(5nonil)-piridina (Preston e du Preez, 2000). .....35
- Figura 3.15** – Extração de níquel e cálcio (0,05 mol.L<sup>-1</sup> cada) por Ácido Versático 10 (0,5 mol.L<sup>-1</sup>) (■) e por uma mistura com 4-(5nonil)-piridina (0,5 mol.L<sup>-1</sup>) (□) diluídos em xileno (Preston e du Preez, 2000). .....36
- Figura 3.16** – Curvas de extração de cátions metálicos divalentes contidos em licores sintéticos sulfúricos utilizando-se mistura de Ácido Versático 10 e alquilpiridina diluídos em parafina (C<sub>12</sub>-C<sub>13</sub>) (Preston e du Preez, 2000). .....38
- Figura 3.17** – Fórmula estrutural do LIX84-IC (Ndlovu e Mahlangu, 2008). .....40
- Figura 3.18** – Estruturas dos extratantes (a) 4PC, (b) LIX<sup>®</sup>63 e (c) TBP. .....41
- Figura 3.19** – Curvas de extração de cátions metálicos divalentes contidos em licores sintéticos sulfúricos (Solvente Exxsol D-80 + 5% TBP, T = 40°C): (a) Fase orgânica: 20% Ácido Versático 10, e Fase aquosa: 0,65g.L<sup>-1</sup> Co<sup>2+</sup>; 3,8g.L<sup>-1</sup>

Ni <sup>2+</sup> ; 0,25g.L <sup>-1</sup> Ca <sup>2+</sup> e 5,75g.L <sup>-1</sup> Mg <sup>2+</sup> e (b) Fase orgânica: 10% Cyanex 272, e Fase aquosa: 0,65g.L <sup>-1</sup> Co <sup>2+</sup> ; 3,8g.L <sup>-1</sup> Ni <sup>2+</sup> (Tsakiridis e Agatzini, 2004).....	42
<b>Figura 4.1</b> – Separação de metais diversos em meio sulfúrico (T = 25°C): (a) Cyanex 272 (Mantuano <i>et al.</i> , 2006), e (b) D2EHPA (Bukowsky <i>et al.</i> , 1992).....	47
<b>Figura 4.2</b> – Estrutura molecular dos extratantes (a) D2EHPA, e (b) Cyanex 272. ....	53
<b>Figura 5.1</b> – Extração de cálcio ou níquel com Cyanex 272 ou D2EHPA, a partir de fase aquosa monocomponente utilizando-se fase orgânica monocomponente (razão A/O = 1; T = 25°C). ....	57
<b>Figura 5.2</b> – Extração de cálcio ou níquel com Cyanex 272, a partir de fase aquosa mono- e bicomponente (razão A/O = 1; T = 25°C). ....	60
<b>Figura 5.3</b> – Extração de cálcio ou níquel com D2EHPA, a partir de fase aquosa mono- e bicomponente (razão A/O = 1; T = 25°C). ....	62
<b>Figura 5.4</b> – Extração de cálcio ou níquel com Cyanex 272 + D2EHPA, a partir de fase aquosa mono- e bicomponente (razão A/O = 1; T = 25°C).....	63
<b>Figura 5.5</b> – Extração de (a) cálcio e (b) níquel, a partir de fase aquosa monocomponente utilizando-se fase orgânica contendo Cyanex 272 e/ou D2EHPA (razão A/O = 1; T = 25°C). ....	65
<b>Figura 5.6</b> – Extração de (a) cálcio e (b) níquel a partir de fase aquosa bicomponente utilizando-se fase orgânica contendo Cyanex 272 e/ou D2EHPA (razão A/O = 1; T = 25°C). ....	66
<b>Figura 5.7</b> – Extração de cálcio e níquel a partir de fase aquosa (a) monocomponente e (b) bicomponente, utilizando-se fase orgânica contendo Cyanex 272 e/ou D2EHPA (razão A/O = 1; T = 25°C). ....	69
<b>Figura 5.8</b> – Seletividade cálcio/níquel com Cyanex 272 e/ou D2EHPA. ....	70

- Figura 5.9** – Extração de cálcio e níquel a partir de fase aquosa bicomponente, utilizando-se fase orgânica contendo ora  $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$  ora  $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$  de Cyanex 272 + D2EHPA (razão A/O = 1; T =  $25^\circ\text{C}$ ).....74
- Figura 5.10** – Seletividade cálcio/níquel com Cyanex 272 e/ou D2EHPA em diferentes concentrações. ....76
- Figura 5.11** – Espectro FT-IR do n-heptano, D2EHPA e Cyanex 272 puros.....77
- Figura 5.12** – Espectro FT-IR de (a) fase orgânica com Cyanex 272  $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$  (b) fase orgânica com D2EHPA  $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ . Nos dois casos um espectro da fase orgânica isenta e outro carregada do metal (cálcio e/ou níquel).....79
- Figura 5.13** – Espectro Raman do D2EHPA e Cyanex 272 (ambos  $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$  em n-heptano) e amostra da fase orgânica do ensaio 2.2 em pH = 6,5. ....80

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela III.1</b> – Propriedades físico-químicas do elemento Níquel (Silva, 2001). .....	6
<b>Tabela III.2</b> – Compostos de níquel comumente presentes em depósitos lateríticos (Joseph e Boldt, 1967; Dalvi <i>et al.</i> , 2004). .....	9
<b>Tabela III.3</b> – Extratantes usados na separação comercial níquel-cobalto. ....	23
<b>Tabela III.4</b> – Fator de separação Co-Ni utilizando-se extratantes organofosforados (Flett, 2005).....	27
<b>Tabela III.5</b> – Extração preferencial de metais utilizando-se os extratantes D2EHPA, PC-88A e Cyanex 272, conforme o aumento de pH (Flett, 2005). .....	28
<b>Tabela III.6</b> – Coeficientes estequiométricos determinados para cada extração sinérgica de cobalto e níquel utilizando D2EHPA + Aduto (Darvishi <i>et al.</i> , 2005).33	
<b>Tabela III.7</b> – Extração de níquel e cálcio por diferentes ácidos carboxílicos e pela mistura destes ácidos com 4-(5nonil)-piridina (Preston e du Preez, 2000). .....	37
<b>Tabela III.8</b> – Percentual de extração de cada metal e de carregamento da fase orgânica usando uma mistura formado por Ácido Versático 10 e 4-(5nonil)-piridina diluídos em parafina (C <sub>12</sub> -C <sub>13</sub> ) em pH = 5,8 (Preston e du Preez, 2000). .39	
<b>Tabela III.9</b> – Extração por solventes sinérgica de níquel e cobalto em presença de impurezas. ....	41
<b>Tabela IV.1</b> – Composição das fases aquosa e orgânica utilizadas nos ensaios de extração por solventes. ....	46
<b>Tabela IV.2</b> – Parâmetros operacionais utilizados na leitura das amostras aquosas via espectrofotometria de absorção atômica.....	51
<b>Tabela IV.3</b> – Frequências de vibração características de algumas ligações presentes nos extratantes D2EHPA e Cyanex 272. ....	52

<b>Tabela V.1</b> – Notação adotada nas legendas das figuras e tabelas para definir a composição da fase aquosa e da fase orgânica usada nos ensaios. ....	56
<b>Tabela V.2</b> – $pH_{1/2}$ dos metais cálcio e níquel em cada ensaio de extração. ....	67
<b>Tabela V.3</b> – Fator de Separação entre cálcio e níquel em função do pH da fase aquosa ( $\beta_{Ca/Ni}$ ). ....	71
<b>Tabela V.4</b> – Fator de Sinergismo para cálcio e níquel na extração com Cyanex 272 e D2EHPA, em função do pH. ....	73
<b>Tabela V.5</b> – Valores de $pH_{1/2}$ para a extração de cálcio e níquel utilizando-se fase orgânica com a mistura Cyanex 272 + D2EHPA em diferentes concentrações. ....	75

## RESUMO

O presente trabalho avaliou a extração por solventes sinérgica aplicada à separação entre cálcio e níquel presente em soluções aquosas sulfúricas sintéticas utilizando-se os extratantes organofosforados comerciais D2EHPA (di-2-etilhexil ácido fosfórico) e Cyanex 272 (bis-2,4,4-trimetilpentil ácido fosfínico), diluídos em n-heptano. O objetivo consistiu em avaliar os efeitos de competição entre os metais na fase aquosa e entre os extratantes na fase orgânica, tanto individual quanto conjuntamente. Para tal, foram analisadas extrações utilizando-se combinações entre fases aquosas mono e bicomponentes (somente cálcio ou níquel, e ambos os metais conjuntamente) e fases orgânicas mono e bicomponentes (somente D2EHPA ou Cyanex 272, e ambos extratantes conjuntamente). Os ensaios de extração foram realizados a temperatura de  $(25\pm 2)^\circ\text{C}$  e relação volumétrica entre as fases aquosa e orgânica (A/O) unitária, variando-se o pH de 3,5 a 7,0. Os parâmetros operacionais usados na análise dos resultados foram o percentual de extração dos metais e a seletividade cálcio/níquel. Amostras da fase orgânica foram analisadas por Espectrometria de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) e Espectroscopia Raman, com o intuito de inferir sobre as estruturas organometálicas formadas durante a extração. No que se refere à competição na fase aquosa, tem-se que a presença de níquel, em concentrações equimolares à de cálcio, não interfere na extração de cálcio independentemente do sistema extrator usado (Cyanex 272, D2EHPA ou Cyanex 272 + D2EHPA). Já a extração de níquel na presença de cálcio é deslocada para maiores valores de pH utilizando o D2EHPA e também a mistura de extratantes. Com o Cyanex 272, a extração de níquel na presença de cálcio também sofre alteração, mas em pequena proporção. Com relação à competição na fase orgânica, observou-se que as curvas de extração dos metais utilizando-se a mistura de extratantes são semelhantes às aquelas obtidas ao se usar somente D2EHPA, indicando ser esse reagente o principal responsável pela extração dos metais pela mistura Cyanex 272 + D2EHPA. No entanto, a presença de Cyanex 272 na fase orgânica bicomponente favorece a extração de níquel comparada à extração pelo D2EHPA, em presença de cálcio, a partir de pH 5, mesmo que a extração do metal pelo Cyanex 272 separadamente não seja considerável na faixa de pH avaliada. A mistura Cyanex 272 + D2EHPA é bastante seletiva ao cálcio frente

ao níquel ( $3,5 \leq \text{pH} \leq 5,0$ ) comparado aos extratantes separadamente, atingindo valor máximo em pH 4,5. Nesse pH, o fator de separação  $\beta_{\text{Ca/Ni}}$  com a mistura de extratantes é cerca de 17 vezes maior que com o D2EHPA e quase 800 vezes maior que com o Cyanex 272. Este resultado deve-se ao sinergismo ocorrido entre os extratantes, sendo o sistema extrator proposto superior aos extratantes usados individualmente nas condições avaliadas. O espectro FT-IR do Cyanex 272, D2EHPA e n-heptano puros foram obtidos e concordaram com a literatura, porém as análises das amostras de fase orgânica carregadas com organometálicos nas condições estudadas foram inconclusivas sobre as estruturas formadas em decorrência das baixas concentrações de organocomplexos obtidas.

Palavras-chave: extração por solventes sinérgica, Cyanex 272, D2EHPA, cálcio, níquel.

## ABSTRACT

The present work examined the synergistic extraction solvent applied to the separation of calcium and nickel present in synthetic aqueous sulfuric solutions using the commercial organophosphorus extractants D2EHPA (di-2-ethylhexyl phosphoric acid) and Cyanex 272 (bis-2,4,4-trimethylpentyl phosphinic acid), diluted in n-heptane. The objective was to evaluate the effects of competition between metals in the aqueous phase and between the extractants in the organic phase, both individually and simultaneously. To this end, extractions were analyzed using combinations of mono and bicomponents aqueous phases (only calcium or nickel, and both metals together), and mono and bicomponents organic phases (D2EHPA or Cyanex 272 alone, and both extractants together). Extraction tests were performed at a temperature of  $(25\pm 2)^{\circ}\text{C}$  and the volume ratio of phases of unity ( $A/O = 1$ ), varying the pH from 3.5 to 7.0. The operational parameters used in the analysis of the results were the percentage of metals extraction and calcium/nickel selectivity. Samples of the organic phase were analyzed by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) and Raman spectroscopy, in order to infer on the structures of the organometallic species formed during extraction. With regard to competition in the aqueous phase, it was observed that the presence of nickel, at equimolar concentrations of calcium does not interfere with calcium extraction independently of the extractor system used (Cyanex 272, D2EHPA, or D2EHPA + Cyanex 272). The nickel extraction in the presence of calcium is shifted to higher pH values using D2EHPA, as well as with the mixture of extractants. With Cyanex 272, the nickel extraction in the presence of calcium also was changed, but in a small proportion. With respect to competition in the organic phase, it was observed that the extraction curves of metals using the mixture of extractants are similar to those obtained when using only D2EHPA, indicating that it is the main reagent for the extraction of metals by mixing Cyanex 272 + D2EHPA. However, the presence of Cyanex 272 in the bicomponent organic phase favors nickel extraction compared to extraction by D2EHPA, in the presence of calcium, from pH 5, even if the metal extraction by Cyanex 272 separately is not significant in the range of pH evaluated. The mixture Cyanex 272 + D2EHPA is more selective for calcium to nickel ( $3.5 \leq \text{pH} \leq 5.0$ )



compared to extractants separately, reaching a maximum value at pH 4.5. In this pH, the separation factor  $\beta_{Ca/Ni}$  with the mixture of extractants is about 17 times higher than with D2EHPA and almost 800 times higher than with Cyanex 272. This result is due to the synergism occurred between extractants, therefore the extractor system proposed is more efficient than the extractants used individually in the evaluated conditions. The FT-IR spectrums of Cyanex 272, D2EHPA and n-heptane obtained corroborated literature, but the analysis of samples loaded organic phase under the conditions studied was inconclusive about the structures formed due to the low concentrations of organic complexes obtained.

**Keywords:** synergistic solvent extraction, Cyanex 272, D2EHPA, calcium, nickel.

## 1. INTRODUÇÃO

Os minérios lateríticos constituem as principais fontes minerais de níquel no Brasil (Gomes, 2010). O metal se encontra normalmente associado às seguintes espécies metálicas: cobalto, cálcio, magnésio, manganês, ferro, zinco, dentre outros. Sua produção industrial via rota hidrometalúrgica pode ocorrer a partir da lixiviação amoniacal (processo Caron) ou sulfúrica (processo HPAL - *High Pressure Acid Leaching*, a elevada temperatura e pressão). Independentemente do meio lixivante empregado, o licor deve passar por uma etapa de purificação, consistindo inicialmente na remoção de ferro por precipitação, seguida de purificação/concentração de níquel utilizando-se a técnica de extração por solventes.

A separação níquel-cobalto é realizada comercialmente utilizando-se o extratante Cyanex 272 (bis-2,4,4-trimetilpentil ácido fosfínico), deixando o níquel no licor na presença de cálcio e magnésio (Guimarães, 2014). Atualmente a separação do níquel frente aos metais alcalino-terrosos cálcio e magnésio constitui uma dificuldade operacional do processo de purificação de níquel por extração por solventes com Cyanex 272. Além da tendência de formação de precipitados, a presença de cálcio (e em menor importância, de magnésio) prejudica sobretudo a eletrólise de níquel, daí a necessidade de remoção desses alcalinos-terrosos do licor. Até pouco tempo atrás, tal dificuldade residia na separação cobalto-níquel, que se mostrava ineficiente com o uso de extratantes derivados de ácido fosfórico (D2EHPA, di(2-etilhexil) ácido fosfórico) e ácido fosfônico (PC 88-A, 2-etilhexílico do ácido 2-etilhexil fosfônico, ou Ionquest 281, bis-2,4,4-trimetilpentil ácido fosfônico).

Uma possibilidade de melhorar a separação do níquel frente ao cálcio (e/ou magnésio) reside no uso de sistemas extrativos sinérgicos, que consiste na mistura de diferentes extratantes para se conseguir um melhor resultado operacional. Desta forma, supõe-se que um dos extratantes atue favorecendo a extração de um dado metal (ou contaminantes), enquanto o outro extratante (denominado aduto) atue desfavorecendo a extração dos demais metais (ou do metal de interesse). Para ilustrar essa ideia, podem-se analisar as curvas de extração de níquel e cálcio frente ao pH da fase aquosa mostradas na Figura 1.1 utilizando-se ácido versático e alquil-piridina como extratantes, ambos dissolvidos em xileno. Percebe-se um maior afastamento nas curvas de extração de

níquel e cálcio quando se utiliza a solução orgânica contendo ambos extratantes, o que facilita a separação desses metais. Apesar da melhoria na separação obtida, a composição dessa fase orgânica pode constituir uma desvantagem comercial ao sistema extrator ora proposto, já que a alquil-piridina não é um extratante usual em sistemas hidrometalúrgicos.

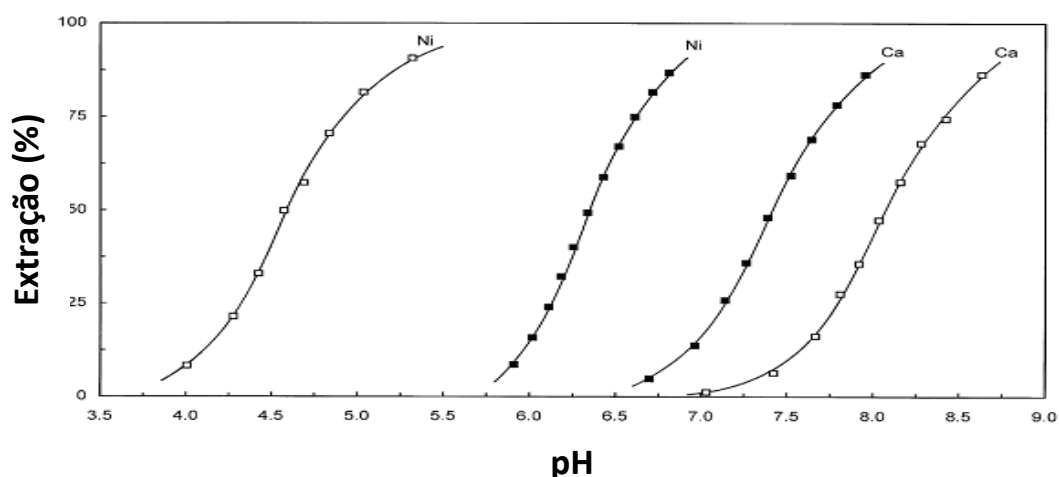
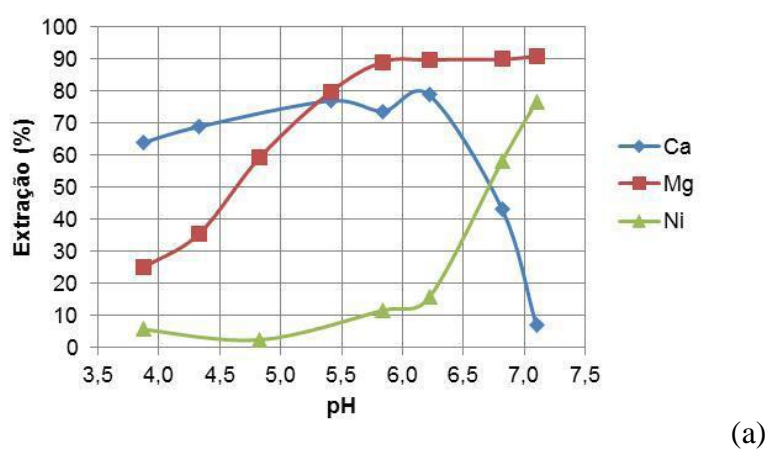


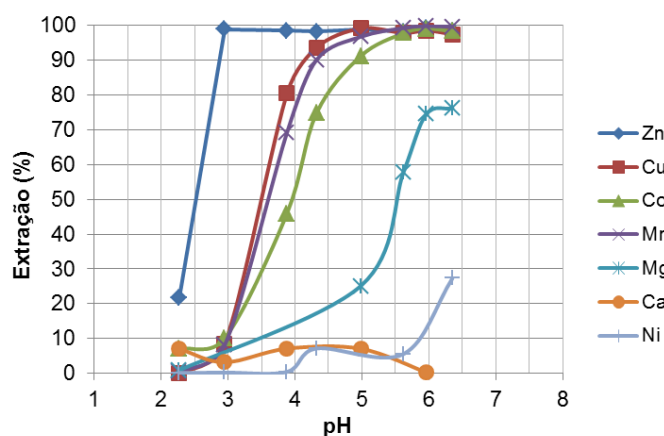
Figura 1.1 – Extração de níquel e cálcio utilizando-se  $0,5\text{mol.L}^{-1}$  de ácido versático (pontos cheios) e a mistura entre  $0,5\text{mol.L}^{-1}$  de ácido versático mais alquil-piridina (pontos vazados) (Preston e du Preez, 2000).

O procedimento de extração sinérgica amplia consideravelmente a gama de aplicação dos reagentes comerciais existentes. Diante dos custos envolvidos no desenvolvimento de novos extratantes, tal estratégia pode se mostrar mais viável econômica e operacionalmente de ser executada na prática (e em curto prazo). Segundo Ritcey (2003), no caso específico de extração por solventes de metais, o custo estimado para o desenvolvimento de um novo extratante (incluindo testá-lo em escala laboratorial e piloto) é elevado, da ordem de US\$ 2,5-3,0 milhões. Além disso, corre-se o risco da baixa aceitação comercial dos novos extratantes, seja por custo, instabilidade química, restrições operacionais ou receio das consequências durante o processo. Assim, a extração por solventes sinérgica se torna uma alternativa inteligente para a otimização dos processos de separação de metais.

Recentemente, Guimarães (2014) observou uma extração significativamente maior de cálcio e magnésio em menores valores de pH ao se utilizar a mistura de extratantes Cyanex 272 (20%) + D2EHPA (5%), Figura 1.2(a), quando comparada com a remoção desses mesmos metais por uma fase orgânica contendo somente Cyanex 272 (20%), Figura 1.2(b). Apesar da diferença de composição entre os licores utilizados, tem-se que a mistura de extratantes proposta pode proporcionar a obtenção de um licor mais puro em níquel. Isso confere atratividade comercial a esse sistema extrator, já que o mesmo é constituído por extratantes consolidados e amplamente empregados industrialmente.



(a)



(b)

Figura 1.2 – Extração percentual de diversos metais a partir de licor sintético sulfúrico em função do pH ( $T = 50^{\circ}\text{C}$ ;  $A/O = 1$ ): (a)  $[\text{Ca}] = 0,48\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $[\text{Mg}] = 3,24\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  e  $[\text{Ni}] = 83,6\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  utilizando o extratante Cyanex 272 (20% v/v) + D2EHPA (5% v/v) diluídos em n-heptano; (b)  $[\text{Ca}] = 0,47\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $[\text{Mg}] = 3,97\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $[\text{Ni}] = 75,19\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $[\text{Co}] = 2,09\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $[\text{Mn}] = 0,56\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $[\text{Mg}] = 3,97\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $[\text{Cu}] = 0,22\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  e  $[\text{Zn}] = 0,06\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  utilizando o extratante Cyanex 272 (20% v/v) diluído em n-heptano (Guimarães, 2014).

Observa-se, ainda, uma possível troca entre os metais cálcio e níquel na faixa de pH entre 6 e 7, o que pode indicar a existência de competição entre os metais pelos extratantes durante a reação de extração. Dada a existência de competição também entre os extratantes dissolvidos na fase orgânica, o que caracteriza a extração por solventes sinérgica, é preciso investigar e quantificar o efeito de competição nas duas fases líquidas.

Apesar de amplamente empregado em diversos sistemas extrativos comerciais, pouco se conhece sobre as interações em sistemas com misturas de extratantes, sendo esta normalmente avaliada de maneira empírica e aplicada a determinados sistemas sob condições operacionais específicas. Por estas razões, a extração utilizando mistura de extratantes, também conhecida como Extração por Solventes Sinérgica, tem gerado crescente interesse na literatura especializada, principalmente visando à melhoria de separações consideradas difíceis. É nesse contexto que se insere o presente projeto de pesquisa.

## 2. OBJETIVOS

Objetivo geral:

Estudar a extração por solventes sinérgica utilizando a mistura de extratantes contendo Cyanex 272 e D2EHPA aplicada aos metais cálcio e níquel, presentes em meio aquoso sulfúrico.

Objetivos específicos:

- Desenvolver uma metodologia experimental alternativa que permita avaliar a extração por solventes sinérgica em condições de igualdade de competição entre as várias espécies presentes em ambas as fases líquidas;
- Investigar as possíveis interações ocorridas entre as espécies químicas presentes nas fases aquosa (metais) e orgânica (extratantes) que interferem na extração sinérgica dos metais níquel e cálcio com Cyanex 272 e D2EHPA. Para isso, pretende-se avaliar os efeitos de competição entre os metais na fase aquosa e entre os extratantes na fase orgânica, na extração de cada metal em separado e conjuntamente, assim como por cada extratante em separado e conjuntamente;
- Analisar e quantificar o efeito sinérgico na extração por solventes de níquel em presença de cálcio utilizando-se os extratantes Cyanex 272 e D2EHPA; e,
- Avaliar o uso de técnicas analíticas como espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR) e espectroscopia Raman na análise qualitativa da composição da fase orgânica durante a extração.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. Níquel: propriedades e utilização

O níquel é um metal de transição de número atômico 28 pertencente à coluna 10 da tabela periódica, sendo da mesma família que os elementos químicos paládio e platina. Apresenta propriedades ferromagnéticas, sistema de cristalização isométrico e dureza escala de Mohs 3,5 sendo mais duro que o ferro, por exemplo (Silva, 2001). Outras propriedades do níquel estão dispostas na Tabela III.1.

Tabela III.1 – Propriedades físico-químicas do elemento níquel (Silva, 2001).

<b>Propriedade</b>	<b>Valor</b>
Número Atômico	28
Massa Atômica	58,68
Peso Específico	8,5 g.cm <sup>-3</sup>
Temperatura de Fusão	1453°C
Configuração Eletrônica	[Ar] 4s <sup>2</sup> 3d <sup>8</sup>
Valências mais comuns	+2 e +3

O metal de cor prateada é dúctil, maleável, apresentando alta resistência à oxidação e corrosão. Com essas características mostra-se de relativa importância na proteção de materiais metálicos. É utilizado na composição de ligas ferrosas e não-ferrosas do setor industrial em materiais militares, baterias portáteis, moedas, transportes/aeronaves, materiais da construção civil e em diversos aços resistentes à corrosão como os aços inoxidáveis. Também é usado na niquelagem de peças por galvanoplastia a partir de sais de níquel (Silva, 2001).

## **3.2. Exploração mineral de níquel**

Os depósitos de níquel são formados por minérios sulfetados ou minérios silicatados/oxidados de níquel (lateritas). A extração de níquel vem se ancorando há alguns anos na exploração de minérios sulfetados de níquel. A possibilidade de esse tipo de minério ser previamente concentrado e a larga experiência no seu tratamento justificam tal dependência que, paradoxalmente, tende a diminuir visto que 70% dos depósitos mundiais de níquel são de minérios lateríticos (Dalvi *et al.*, 2004). No Brasil, contudo, as reservas minerais de níquel são predominantemente de minérios lateríticos e, por isso, o enfoque desse trabalho encontra-se restrito a este tipo de minério de níquel. Maiores informações sobre minérios sulfetados encontram-se disponíveis em Mudd (2010) e Barnes e Lightfoot (2005).

### **3.2.1. Lateritas de níquel**

De acordo com Burkin (1987), os depósitos de minérios lateríticos de níquel são formados pelo intemperismo de uma rocha mãe – peridotito ou serpentinito. O peridotito é composto principalmente por um silicato de ferro e magnésio denominado olivina –  $[(Fe,Mg)_2SiO_4]$ . As olivinas podem conter pequenas quantidades de níquel devido à substituição do  $Fe^{2+}$  pelo  $Ni^{2+}$  na sua estrutura. Esses dois cátions apresentam características semelhantes, como o estado de oxidação e o raio iônico, possibilitando, pois, a troca.

Devido à ação da água das chuvas, acidificada pela presença do dióxido de carbono e/ou ácidos orgânicos, os íons do peridotito são carregados e penetram no solo poroso. As novas substâncias formadas são imobilizadas em diferentes profundidades.



Os depósitos lateríticos de níquel podem ser divididos em três zonas considerando a profundidade a partir da superfície (Gomes, 2010):



*Zona Limonítica (minério L ou oxidado):* situa-se mais próxima da superfície e consiste predominantemente de goethita ( $\text{FeOOH}$ ). A limonita niquelífera possui baixos teores de níquel.

*Zona de Serpentina (minério S):* geralmente ocorre uma zona de transição, composta de vários silicatos de magnésio, com teores intermediários de níquel, ferro, magnésio e sílica.

*Zona Garnierítica (minério G ou silicatado):* em profundidades maiores encontram-se os silicatos de magnésio enriquecidos de níquel – maiores concentrações de níquel.

Em geral, os depósitos lateríticos de níquel são formados por óxido de ferro hidratado e silicatos de magnésio também hidratados contendo pequenas quantidades de níquel e cobalto, além de diversas impurezas em menores concentrações (Gomes, 2010). Os componentes de níquel normalmente encontrados nos depósitos lateríticos encontram-se listados na Tabela III.2.

Tabela III.2 – Compostos de níquel comumente presentes em depósitos lateríticos  
(Joseph e Boldt, 1967; Dalvi *et al.*, 2004).

<b>Mineral</b>	<b>Fórmula</b>	<b>Concentração de Níquel (%)</b>
<b>Sulfetos</b>		
Pentlandita	$(\text{Ni,Fe})_9\text{S}_8$	34,22
Milerita	$\text{NiS}$	64,67
Hearzlewoodita	$\text{Ni}_3\text{S}_2$	73,30
Séries Linaeíta	$(\text{Fe, Co, Ni})_3\text{S}_4$	Variável
Polidimita	$\text{Ni}_3\text{S}_4$	57,86
Violarita	$\text{Ni}_2\text{FeS}_4$	38,94
Siegenita	$(\text{Co,Ni})_3\text{S}_4$	28,89
<b>Arsenetos</b>		
Nicolita	$\text{NiAs}$	43,92
Maucherita	$\text{Ni}_{11}\text{As}_8$	51,85
Rammelsberguita	$\text{NiAs}_2$	22,15
Gersdorfita	$\text{NiAsS}$	35,53
<b>Antimoneto</b>		
Breithauptita	$\text{NiSb}$	32,53
<b>Arsenato</b>		
Annabergita	$\text{Ni}_3\text{As}_2\text{O}_8 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	29,40
<b>Silicatos e Óxidos</b>		
Garnierita	$(\text{Ni,Mg})_6\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$	Variável (>48)
Limonita niquelífera	$(\text{Fe,Ni})\text{O}(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Variável (1 – 1,7)

### 3.2.2. Processamento de minérios lateríticos de níquel

A extração de níquel a partir de minérios lateríticos ocorre geralmente utilizando-se processos classificados em duas categorias: pirometalúrgicos e hidrometalúrgicos. Os processos pirometalúrgicos geralmente apresentam uma rota semelhante e produzem uma liga de ferro-níquel ou um composto contendo níquel, ferro e enxofre denominado “mate”. Já os produtos finais dos processos hidrometalúrgicos são alguns compostos concentrados de níquel e o níquel metálico. O processamento hidrometalúrgico das lateritas de níquel ocorre via duas rotas diferentes de lixiviação: (i) lixiviação amoniacal (processo Caron), e (ii) lixiviação ácida em tanques pressurizados (processo HPAL – *High Pressure Acid Leaching*). Um fluxograma resumido de cada um desses processos é mostrado esquematicamente na Figura 3.1.

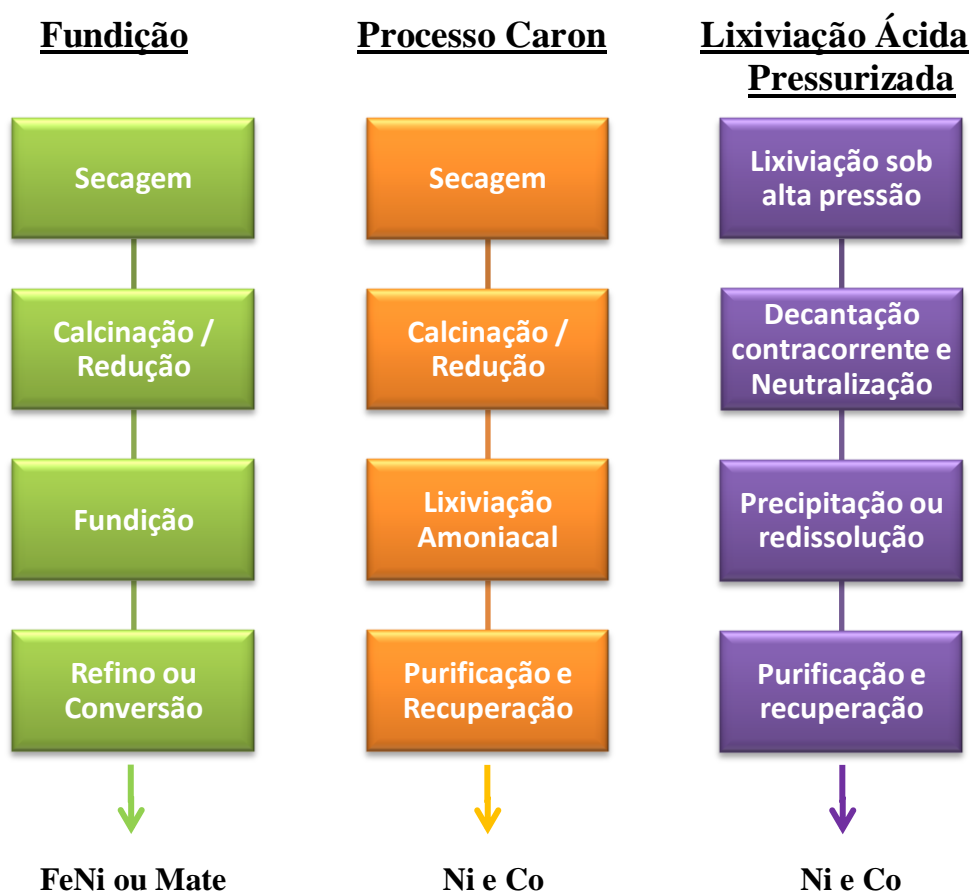


Figura 3.1 – Fluxograma dos processos pirometalúrgicos e hidrometalúrgicos de extração de lateritas de níquel (Adaptado de Dalvi *et al.*, 2004).

A tecnologia empregada na lixiviação de minérios lateríticos de níquel com ácido sulfúrico é bem conhecida e empregada em diversas plantas e processos industriais como, por exemplo, nas plantas australianas de Murrin-Murrin e Bulong, no processo INCO para lateritas de níquel em Nova Caledônia, projeto Rio Tuba da Sumitomo nas Filipinas, dentre outros. No Brasil, as principais empresas que exploram o metal são Votorantim, Vale e Anglo American. As maiores reservas minerais de níquel encontram-se concentradas nos estados de Goiás e Pará, que corresponde a mais de 80% das reservas nacionais, enquanto que o restante encontra-se distribuído nos estados do Piauí, Minas Gerais, Bahia e São Paulo (ICZ, 2014).

### **3.2.2.1. Processo Pirometalúrgico**

O processo pirometalúrgico é indicado para o tratamento do minério laterítico de níquel da zona Garnierítica – alto teor de níquel em comparação com os teores de ferro e cobalto – produzindo a liga de ferro-níquel ou mate (composto contendo Ni, Fe e S) (Dalvi *et al.*, 2004; Gomes, 2010). Nesse processo, ocorre a fusão do material resultando uma liga de ferro-níquel com 20-40% de níquel e o descarte de uma escória de ferro-sílica.

Cominuição, secagem, redução, fusão e refino são etapas do processo pirometalúrgico convencional. Após a cominuição, o minério de níquel é calcinado e é retirada parte da água de hidratação e de umidade, que pode chegar a 45% nesse tipo de material (Xavier, 2008).

A energia para esse processo é fornecida por um combustível, normalmente o carvão, que além de retirar água reduz boa parte do ferro (III) a ferro (II) (em torno de 85%). A temperatura e combustão do combustível são controladas pela injeção de ar no forno. A redução ocorre principalmente com a adição de certa quantidade de carvão quando o forno atinge uma temperatura de 600°C e é retirado o restante de água presente no material (Xavier, 2008).

O material é então levado para a fusão em um forno elétrico. Nesse forno, parte do carvão que não reagiu anteriormente promove a redução do níquel e do ferro, conforme as equações 3.1 e 3.2. O material é fundido e separado em metal e escória (Joseph e Boldt, 1967):



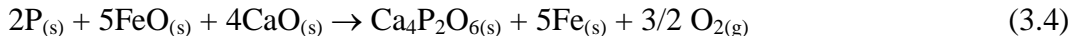
O ferro-níquel produzido, geralmente, pode conter impurezas sendo as mais comuns: cromo, enxofre, carbono, silício e fósforo. Dessa maneira, se faz necessária a etapa de refino, em que a liga de ferro-níquel é purificada de acordo com a pureza exigida para o produto final (Joseph e Boldt, 1967):

- *Enxofre*: condição redutora com adição de  $\text{Na}_2\text{O}$  ou  $\text{CaO}$  e  $\text{O}_2$ . O oxigênio reage com o silício que provoca a redução do enxofre.



- *Silício e Cromo*: condição oxidante com adição de  $\text{O}_2$ . O oxigênio oxida o cromo e o silício formando uma escória rica em cromo.

- *Fósforo*: adição de  $\text{CaO}$  para retirar o fósforo.



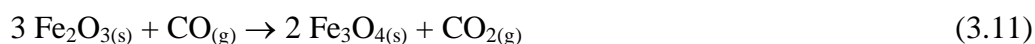
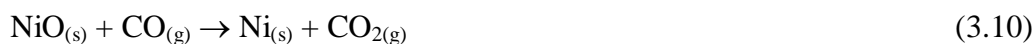
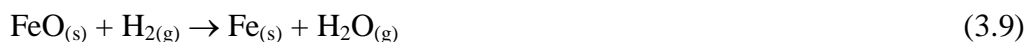
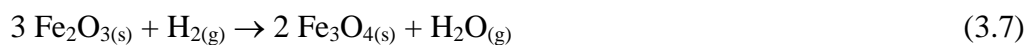
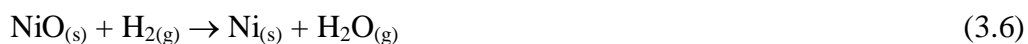
- *Carbono*: a injeção de oxigênio promove a eliminação do carbono como monóxido de carbono.



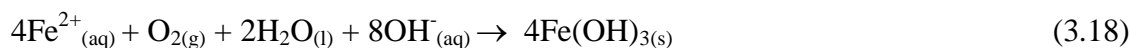
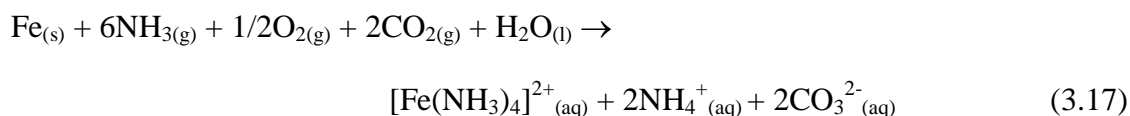
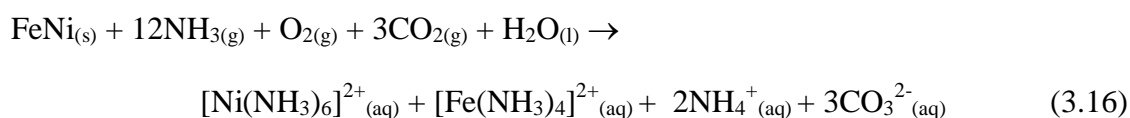
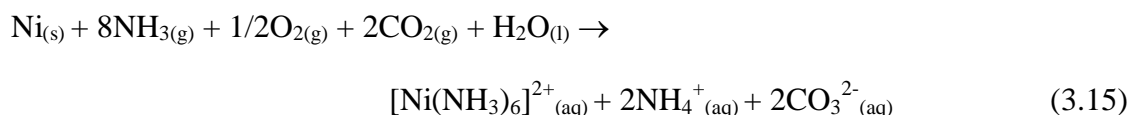
### 3.2.2.2. Processo Caron – Lixiviação Amoniacal

O processo Caron consiste no tratamento do minério envolvendo processos de pirometalurgia e hidrometalurgia. Inicialmente, são realizadas a cominuição e a secagem do material com redução de 20-50% para 1-3% de água (Xavier, 2008).

O minério é então transferido para a etapa de redução seletiva de níquel a uma temperatura aproximada de  $700^\circ\text{C}$ . Nesta etapa, o cobalto também é reduzido, bem como parte do ferro. As reações químicas que podem ocorrer com o níquel e o ferro presentes nos minérios lateríticos são representadas pelas equações 3.6 a 3.14. Reações semelhantes podem ocorrer também com o cobalto e o cobre (Joseph and Boldt, 1967).



Na lixiviação amoniacal, os metais de interesse são oxidados e dissolvidos – níquel, cobalto, outros – sendo que o ferro é precipitado na forma de hidróxido insolúvel devido ao alto valor de pH do meio (pH entre 9 e 10). As reações ocorridas são representadas pelas equações 3.15 a 3.18 (Xavier, 2008):



Após a separação por decantação, a lama é tratada para a retirada da amônia e gás carbônico, recirculando-os no processo. O licor resultante (rico em níquel) pode ser purificado utilizando vapor de extração, precipitação com sulfeto, extração por

solventes ou eletrorrecuperação, dependendo da composição e/ou fatores econômicos (Xavier, 2008).

Um esquema simplificado do processo Caron utilizado pela Votorantin Metais na usina de Niquelândia (GO) encontra-se representado na Figura 3.2.

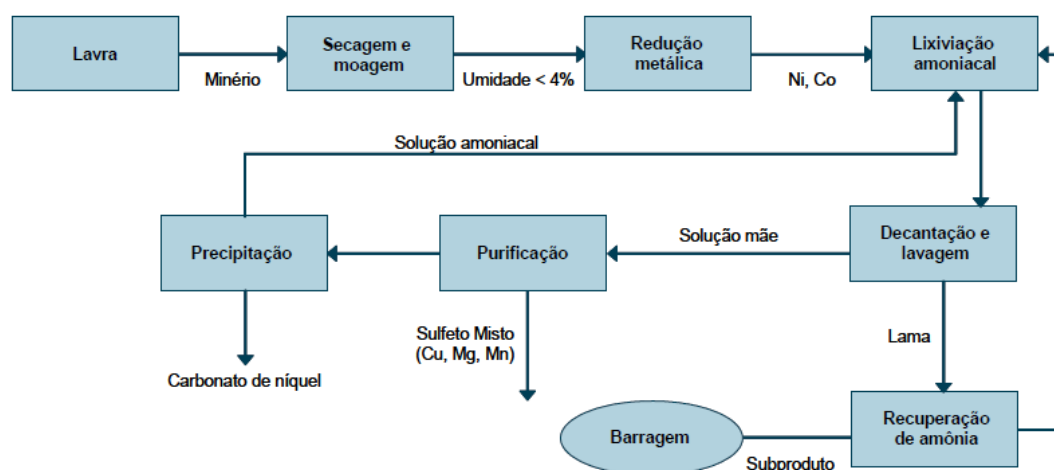


Figura 3.2 – Fluxograma simplificado do processo Caron utilizado na Votorantin Metais na usina de Niquelândia (Gomes, 2010).

Segundo Dalvi *et al.* (2004) e Gomes (2010), são vantagens do processo Caron:

- Não consumo de reagente de lixiviação (teoricamente): a amônia e o dióxido de carbono são recuperados e recirculados no processo.
- Seletividade das reações de lixiviação do níquel, cobalto e cobre frente ao ferro.
- Menores problemas com corrosão associados à lixiviação amoniacal quando comparados aos da HPAL.

Ainda de acordo com Dalvi *et al.* (2004) e Gomes (2010), as desvantagens desse processo são:

- Alto consumo de energia nas etapas de secagem e redução.
- Baixa recuperação do metal: normalmente 65-75% para o níquel e 40-50% para o cobalto devido à co-precipitação com hidróxido de ferro.
- A etapa hidrometalúrgica requer a utilização de vários reagentes.

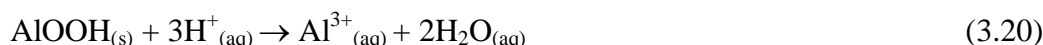
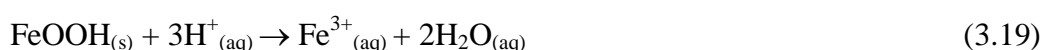
- Perda de níquel no forno devido à formação da fosterita, que depende da proporção de silicatos presentes no minério.

### 3.2.2.3. Processo HPAL – Lixiviação Ácida Pressurizada

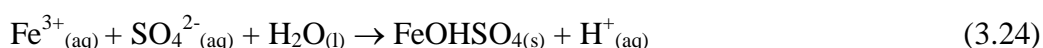
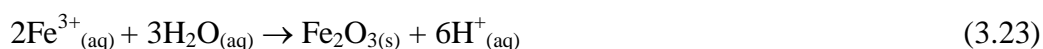
O minério limonítico é o mais adequado para o processo HPAL, segundo Reid e Barnett (2002), que apresenta alta concentração de ferro e baixos teores de magnésio (< 4%) e alumínio. No geral, o material adequado para o processo HPAL deve: (i) Conter certa quantidade de minério garnierítico, para aumentar a concentração de níquel na mistura e viabilizar economicamente a extração; e (ii) Apresentar baixos teores de magnésio (< 4%) e alumínio (< 5%), para minimizar o consumo de ácido por essas espécies (Gomes, 2010).

O minério passa pelos processos de beneficiamento (cominuição, concentração e separação) e é colocado em uma autoclave revestida de titânio para a lixiviação. A lixiviação é realizada com ácido sulfúrico a uma temperatura de 240-270°C e a pressão de vapor de equilíbrio chega a 33-35 atm (Moskalik e Alfantazi, 2002).

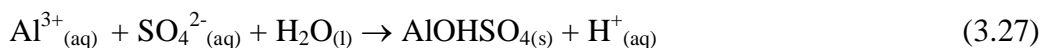
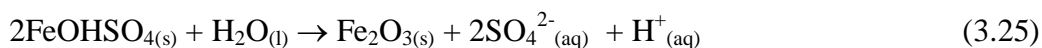
O ferro na forma de goetita (FeOOH) e o alumínio na forma de boemita (AlOOH) inicialmente se dissolvem conforme as equações químicas 3.19 e 3.20. A dissolução dos compostos de cobalto e níquel estão representadas pelas equações 3.21 e 3.22 (Georgiu e Papangelakis, 1998):



Boa parte do ácido que foi consumido na dissolução da goetita e da boemita é regenerada durante as reações de hidrólises dos cátions de ferro e alumínio, conforme as equações 3.23 a 3.27 (Georgiu e Papangelakis, 1998):







A solução ácida deixa a autoclave e passa por um processo de separação sólido-líquido por decantação em contracorrente. O licor rico em níquel apresenta também outras espécies metálicas solúveis, em menor proporção, como cobalto, ferro, alumínio, cobre, manganês, cálcio, magnésio e zinco, de acordo com a composição da laterita lixiviada (Xavier, 2008).

### 3.3. Purificação do níquel: extração por solventes

Após a etapa de lixiviação das lateritas, o licor concentrado de níquel produzido contém diversos contaminantes, entre eles, o cobalto cuja recuperação é de significativa importância econômica em função do valor do metal. A polpa é filtrada para a remoção da ganga e o licor de lixiviação encaminhado para sucessivas etapas de purificação para a remoção das impurezas. Alguns metais em solução podem ser removidos via precipitação seletiva, porém a perda de níquel e cobalto nesta etapa deve ser pequena, até 3% para não inviabilizar a operação (Xavier, 2008).

Existem vários processos para o tratamento do licor rico em níquel e cobalto, como a Precipitação de Hidróxido Misto (MHP), que consiste na adição de óxido de magnésio para formar um precipitado mineral das espécies metálicas contidas no licor, e a Precipitação de Sulfeto Misto (MSP), que é o tratamento do licor com gás sulfídrico ( $\text{H}_2\text{S}$ ) formando um sólido misto de níquel e outros metais presentes no licor. Estes concentrados, de menor valor agregado em relação ao níquel puro, podem ser comercializados e transportados para outras estações de tratamento onde o níquel é purificado (Xavier, 2008). Tal opção é realizada pela Votorantim, por exemplo.

Outro tratamento do licor consiste na separação de níquel e cobalto em soluções distintas mediante uso da técnica de extração por solventes. Neste caso, a ausência de etapas adicionais como dissolução e precipitação reduz os custos de produção. A extração por solventes permite obter uma solução de níquel de alta pureza podendo ser

encaminhada diretamente para o processo de eletrorrecuperação de níquel metálico ou de cristalização de sais de níquel. É uma técnica adequada para purificar misturas de difícil separação, como é o caso do licor de lixiviação de níquel (Cheng, 2006). A seletividade das interações ocorridas no processo de extração faz dessa técnica uma importante operação de purificação.

A técnica de extração por solventes se baseia na reação seletiva de espécies metálicas solúveis em uma fase aquosa com um ou mais compostos orgânicos solúveis em um diluente orgânico imiscível ou parcialmente miscível em água. Esse composto orgânico, o extratante, reage com a espécie metálica, solubilizando-a na fase orgânica ou solvente, composta normalmente pelo(s) extratante(s), diluente e um modificador. O modificador é necessário em alguns sistemas, pois evita a formação da terceira fase, de densidade intermediária e de difícil separação que afeta a eficiência da extração (Rydberg *et al.*, 2004).

Na Figura 3.3, é mostrado um fluxograma geral de um processo de extração por solventes aplicado na recuperação de metais:

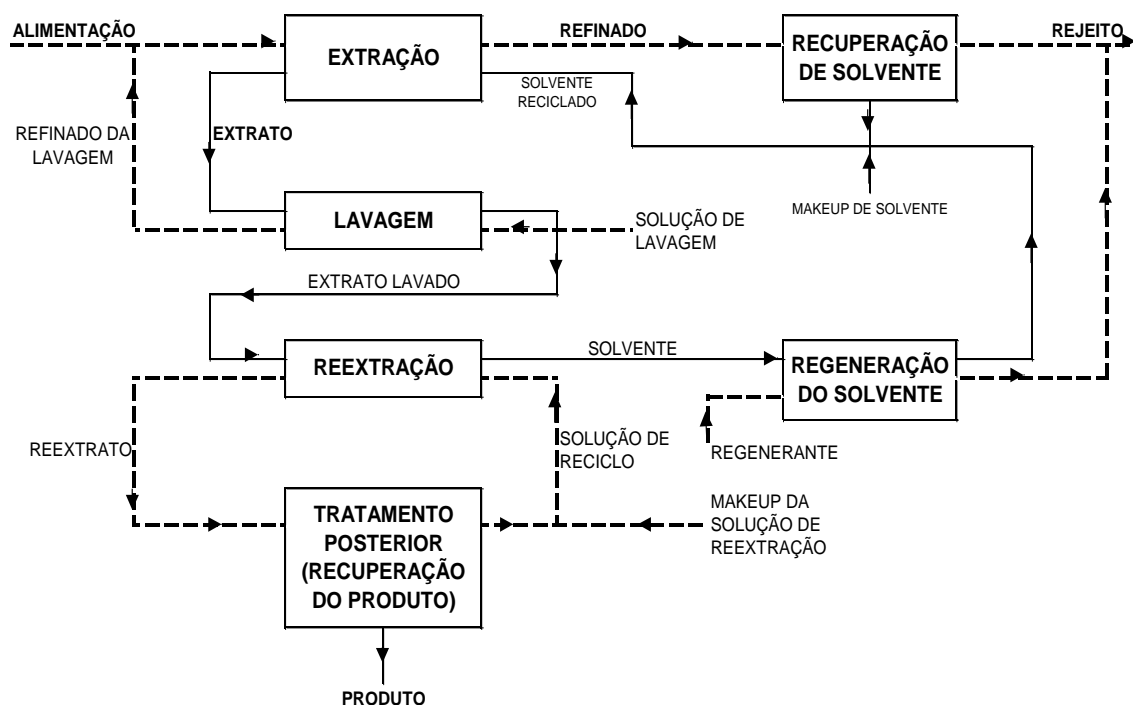


Figura 3.3 – Fluxograma geral de extração por solventes aplicada à recuperação de metais de soluções aquosas (Adaptado de Rydberg *et al.*, 2004).

A mistura formada pelo licor e o solvente alimenta o sistema de extração e o metal de interesse é extraído formando o extrato, nome dado ao solvente carregado na espécie de interesse. O refinado (como se denomina a fase aquosa deficiente no metal de interesse) é encaminhado à recuperação de solvente para retirar o solvente que possivelmente se encontra misturado à fase aquosa. Essa fase aquosa então é levada a tratamento e/ou descarte como rejeito e o solvente recuperado integrado novamente ao processo.

O extrato passa pela lavagem para solubilizar na solução de lavagem alguma outra espécie que foi extraída em conjunto com o metal de interesse e purificar o extrato. A solução de lavagem após contato com o extrato é encaminhada à primeira etapa do processo, junto com a alimentação. É importante comentar que a etapa de lavagem é opcional e depende da seletividade obtida na etapa de extração.

Na reextração, por fim, o metal de interesse é transferido do extrato lavado para uma solução de reciclo formando o reextrato. O reextrato é uma solução aquosa concentrada no metal de interesse que é encaminhada ao tratamento posterior para a recuperação desse metal. O solvente pobre em metal é regenerado e colocado novamente no ciclo do processo. A operação em circuito fechado do solvente é essencial para garantir a viabilidade econômica da técnica.

Na extração por solventes são utilizados alguns parâmetros de controle para avaliação dos resultados do processo (Gupta, 2003):

i. Coeficiente de distribuição do metal M ( $D_M$ )

Representa a relação entre as concentrações da espécie metálica M na fase orgânica  $[M]_{org}$  e na fase aquosa  $[M]_{aq}$ . Quanto maior o valor de  $D_M$  maior a extração da espécie M para a fase orgânica.

$$D_M = [M]_{org} / [M]_{aq} \quad (3.28)$$

ii. Fator de Separação ( $\beta_{x/y}$ )

Este parâmetro indica a seletividade para a extração da espécie x em relação à espécie y em um mesmo sistema. A separação das espécies é mais fácil quanto maior o fator de separação, ou seja, a separação é realizada em menor número de estágios.

$$\beta_{x/y} = D_x/D_y \quad (3.29)$$

em que  $D_x$  e  $D_y$  representam o coeficiente de distribuição das espécies  $x$  e  $y$  neste sistema, respectivamente. Para fator de separação igual a 1 tem-se que não ocorreu nenhuma separação. A separação é efetiva quando se tem  $\beta_{x/y}$  tendendo a se afastar de 1.

iii. Porcentagem de extração (% $E_M$ )

Mostra a porcentagem da espécie  $M$  que foi transferida da fase aquosa para a fase orgânica durante a extração.

$$\%E_M = 100D_M / (1+D_M) \quad (3.30)$$

### 3.4. Extração por solventes aplicada à purificação do níquel

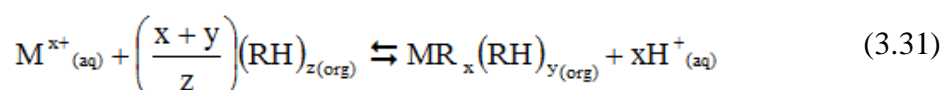
A extração por solventes aplicada ao níquel está normalmente relacionada à busca por uma alta seletividade para a extração de cobalto em relação ao níquel, já que ambos estão presentes nos licores de lixiviação e são metais de elevado valor agregado, além de possuírem comportamento químico semelhante. Tal seletividade é consequência das diferentes interações entre cada metal e o extratante presente na fase orgânica.

#### 3.4.1. Extratantes

Os extratantes são classificados como catiônicos, aniônicos ou de solvatação, de acordo com a carga da espécie extraída - catiônica, aniônica ou neutra, respectivamente (Rydberg *et al.*, 2004) -, sendo que o mecanismo de atuação de cada classe de extratante é diferente. O níquel após a lixiviação se apresenta na forma de cátions divalentes e os extratantes utilizados para a sua extração são do tipo catiônico. Em lixiviação sulfúrica, segundo Flett (2005), o níquel não forma complexos com o ânion sulfato nas condições operacionais do licor, não sendo realizada a extração por troca aniônica ou solvatação, mas sim por um extratante de troca catiônica. As demais espécies metálicas presentes no licor sulfúrico também se apresentam sob a forma de cátions. Assim, somente extratantes catiônicos são tratados no presente trabalho, sendo sugeridos os seguintes textos para abordagens referentes às demais classes de extratantes: Ritcey e Ashbrook (1984), Rydberg *et al.* (2004) e Fábrega (2005).

### 3.4.1.1. Extratantes catiônicos

O mecanismo da reação dos extratantes catiônicos se baseia na troca catiônica, em que o cátion metálico é capturado da solução aquosa para solução orgânica e um contra-cátion, normalmente  $H^+$  é liberado pelo extratante na solução aquosa. A equação 3.31 representa a reação geral de extração catiônica de um metal  $M^{x+}$  por um extratante catiônico RH (Mansur *et al.*, 2002):



Fazem parte dessa classe de extratantes os quelantes e os extratantes ácidos. Os extratantes quelantes – derivados de oximas, quinolinas e dicetonas – coordenam ao metal através de dois sítios de coordenação formando um complexo com o anel quelato neutro que se dissolve na fase orgânica. O extratante, após perder prótons, se coordena ao metal, resultando em um complexo neutro solúvel na fase orgânica. Já os extratantes ácidos – derivados substituídos de ácidos carboxílicos e ácidos organofosforados – atuam através da troca de prótons de suas moléculas pelo metal em somente um sítio de coordenação. Apesar de atuação semelhante, a descrição do mecanismo de reação dos extratantes quelantes se faz mais fácil que a dos extratantes ácidos, devido à possibilidade dos ácidos formarem estruturas polimerizadas na fase orgânicas ( $z \geq 1$ ).

A análise do comportamento dos extratantes ácidos é complexa, pois a determinação da estrutura do complexo formado após a extração não é trivial. Por exemplo, o grau de polimerização do extratante na fase orgânica varia de acordo com a interação entre extratante e diluente, conforme o tipo de diluente e extratante utilizado. De acordo com Kolarik (1982), a forma monomérica é observada em extratantes dissolvidos em diluentes aromáticos, enquanto a forma dimérica se apresenta em soluções com diluentes alifáticos. Tal comportamento foi observado por Mansur *et al.* (2002) na extração de zinco com extratante ácido D2EHPA (di(2-etilhexil) ácido fosfórico), utilizando-se dados experimentais obtidos por diversos pesquisadores. Como os diluentes aromáticos são mais caros, densos e tóxicos, os diluentes alifáticos são normalmente preferidos em escala industrial.

A concentração do extratante na fase orgânica interfere também na estrutura do complexo formado. Na literatura existem diversas estequiometrias descrevendo a mesma reação de extração e, como a estequiometria determina a estrutura do complexo, têm-se várias estruturas propostas para um mesmo complexo formado. Estudos realizados com D2EHPA, segundo Ritcey e Ashbrook (1984), mostram que o extratante se comporta como monômero em condições de elevado carregamento de metal, contudo a condição operacional a partir da qual o extratante passa a dissociar-se não é conhecida. Alguns pesquisadores consideram que não há mudança na estequiometria com o carregamento e atribuem tal comportamento à não-idealidade do sistema reativo (Sainz-Diaz *et al.*, 1996; Bart e Rousselle, 1999; Mörters e Bart, 2000). Outra possível explicação seria o reflexo da desconsideração da existência de uma segunda reação química, sendo essa homogênea, na fase orgânica, conforme evidenciado por Mansur *et al.* (2002) na extração de zinco com D2EHPA, e posteriormente por Kumar e Tulasi (2005).

A extração utilizando extratantes catiônicos sofre grande influência do pH da fase aquosa, conforme a equação 3.31. A extração dos metais é máxima em uma dada faixa de pH, conforme mostrado no pleateau da Figura 3.4. Em valores fora dessa faixa, a eficiência de extração desse metal diminui, sendo que em: (i) menores valores de pH, ocorre a diminuição da disponibilidade do extratante devido à menor ionização do mesmo, (ii) maiores valores de pH, devido à ocorrência da hidrólise do metal, o que dificulta a extração do metal para a fase orgânica.

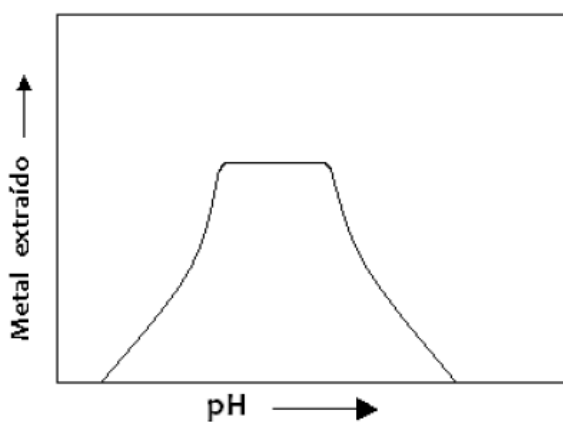


Figura 3.4 – Faixa de pH de extração de um metal (Ritcey e Ashbrook, 1984).

Ainda segundo Ritcey e Ashbrook (1984), de uma maneira geral, o valor de pH imediatamente anterior ao pH de hidrólise do metal é o mais indicado para a extração. A hidrólise dos metais é dependente do pH, da sua concentração e varia de metal para metal. Assim, um mesmo extratante apresenta seletividade a um ou mais metais em diferentes valores de pH. Nas Figuras 3.5, 3.6 e 3.7, pode-se verificar que os extratantes organofosforados (D2EHPA e Cyanex 272) extraem os metais em valores similares de pH quando comparado à extração com ácido carboxílico (ácido Versático). Os ácidos organofosforados, por apresentarem maior acidez, extraem os metais em menores valores de pH que os ácidos carboxílicos.

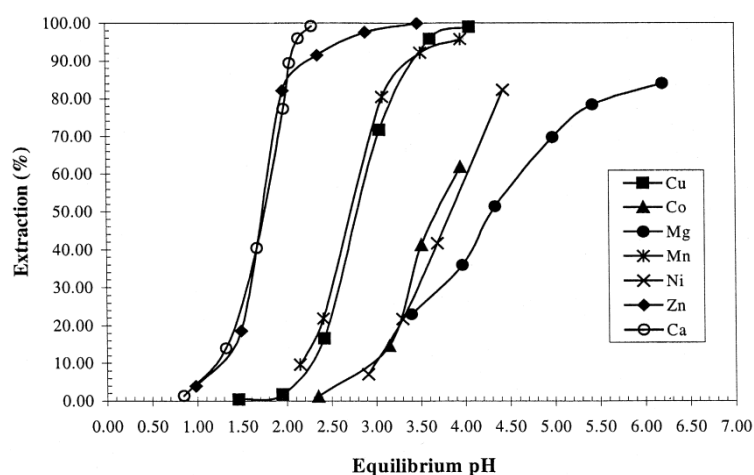


Figura 3.5 – Separação de metais diversos utilizando-se o extratante D2EHPA (Cheng, 2000).

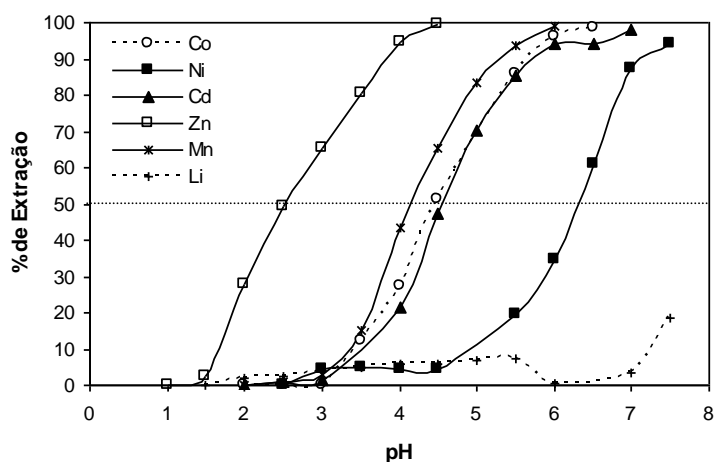


Figura 3.6 – Separação de metais diversos utilizando-se o extratante Cyanex 272 (Mantuano *et al.*, 2006).

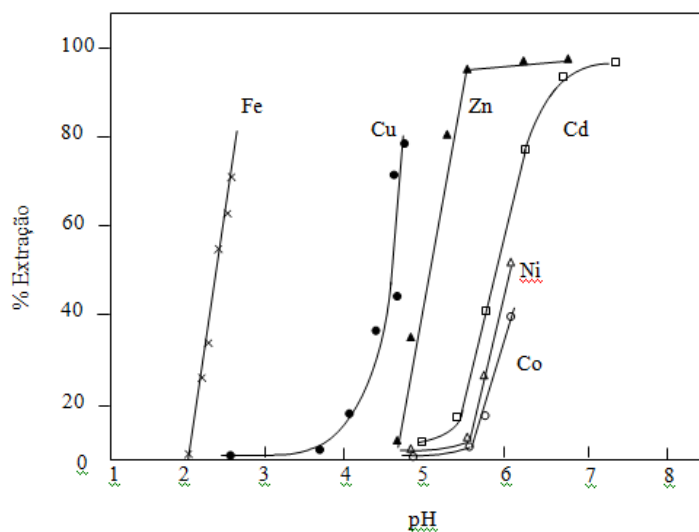


Figura 3.7 – Separação de metais diversos utilizando-se o extratante Ácido Versático (Ritcey e Ashbrook, 1984).

### 3.4.1.2. Extratantes utilizados na purificação de licores de níquel

Os principais extratantes utilizados na extração por solventes aplicada aos licores de níquel provenientes de lixiviação amoniacal e sulfúrica para a separação cobalto-níquel se encontram listados na Tabela III.3 (Xavier, 2008).

Tabela III.3 – Extratantes usados na separação comercial níquel-cobalto (Xavier, 2008).

Meio aquoso	Tipo de extratante (Função orgânica)	Exemplos
Amoniacal	Catiônico (cetona/oximas)	LIX 87QN, LIX84
Sulfúrico	Catiônico (ácido carboxílico, ácido organofosfórico)	Ácido Versático 10, D2EHPA
	Catiônico (ácido organofosfônico)	PC-88A, Ionquest 801
	Catiônico (ácido organofosfínico)	Cyanex 272



O níquel e o cobalto são as espécies metálicas presentes nos licores de lixiviação de minérios lateríticos que apresentam maior valor agregado. A eficiência na recuperação desses metais está ancorada na seletividade do extratante escolhido para essa separação. Durante muito tempo se estudou o melhor extratante para realizar a extração Ni-Co em decorrência da similaridade química entre os cátions desses dois metais.

Por serem amplamente empregados industrialmente, compostos organofosforados têm sido extensivamente estudados para a separação Ni-Co. Utilizou-se o di-(2-etilhexil) ácido fosfórico (D2EHPA) como o primeiro extratante dessa classe para a recuperação de sistemas com níquel e cobalto. A alta temperatura utilizada ( $>50^{\circ}\text{C}$ ) e a baixa seletividade (vide Figura 3.5) em altas razões Ni-Co exigiram o desenvolvimento de outros compostos. Dessa forma, foram realizados esforços para sintetizar compostos mais seletivos, tais como o 2-etilhexílico do ácido 2-etilhexil fosfônico (PC-88A) e o ácido 2,4,4-trimetil-pentil fosfínico (Cyanex 272), o que levou a bem sucedida separação Ni-Co em escala comercial com o uso desse último reagente, como se observa na Figura 3.6 (Park *et al.*, 2006). As estruturas desses compostos encontram-se representadas na Figura 3.8 (Voorde, 2008).

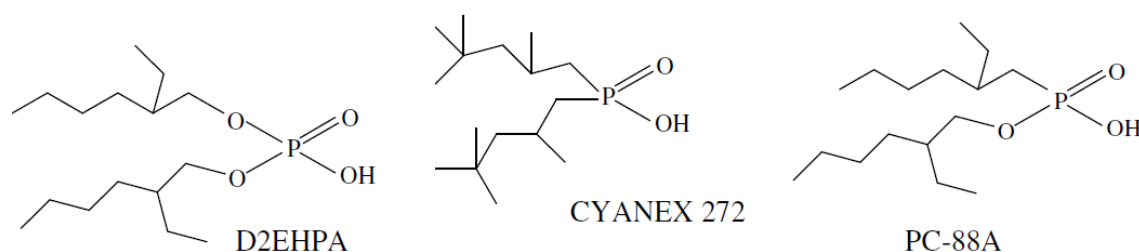
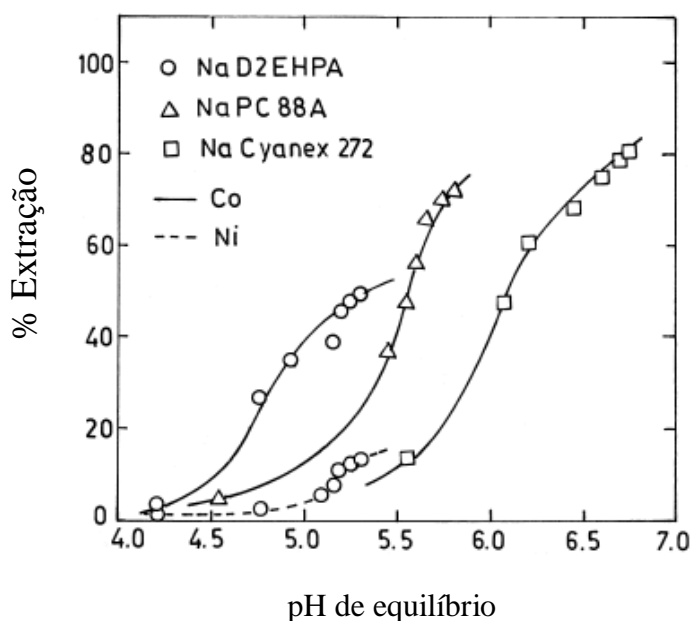


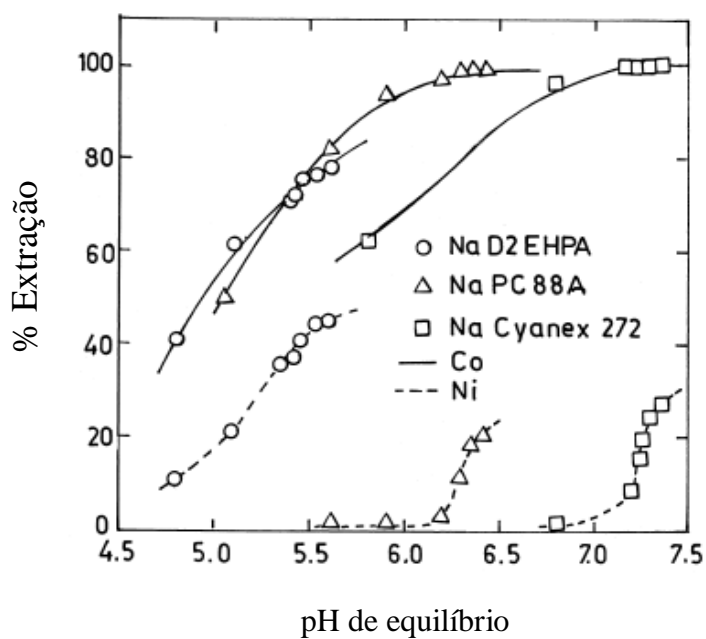
Figura 3.8 – Estrutura molecular dos extratantes D2EHPA, Cyanex 272 e PC-88A.

Assim, embora os ácidos organofosforados sejam usados na recuperação de vários metais, atualmente a separação Ni-Co é realizada utilizando quase que exclusivamente o Cyanex 272. Devi *et al.* (1998) mostram a recuperação de cátions divalentes de níquel e cobalto ( $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ ) presentes em uma solução de sulfato ( $0,1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ ) utilizando sais de sódio dos extratantes D2EHPA, PC-88A e Cyanex 272 (em concentrações de  $0,03$ ;  $0,05$  e  $0,06 \text{ mol.L}^{-1}$ ) diluídos em querosene. A variação do pH de equilíbrio durante o ensaio –  $2,5$  a  $7,0$  – mostrou uma maior recuperação de cobalto e níquel em maiores valores de pH, corroborando o equilíbrio representado na equação

3.31, como observado na Figura 3.9. O aumento na concentração dos extratantes também potencializa a extração dos metais, como esperado. Uma preferência na extração de cobalto frente ao níquel pelos três extratantes é observada, sendo o cobalto extraído em valores de pH mais baixos que o níquel, que permanece em solução. A maior distância entre as curvas de extração entre cobalto e níquel revela a maior eficiência na separação quando se utiliza o extratante Cyanex 272 em comparação com D2EHPA e PC-88A.



(a) 0,03 mol/L



(b) 0,05 mol/L

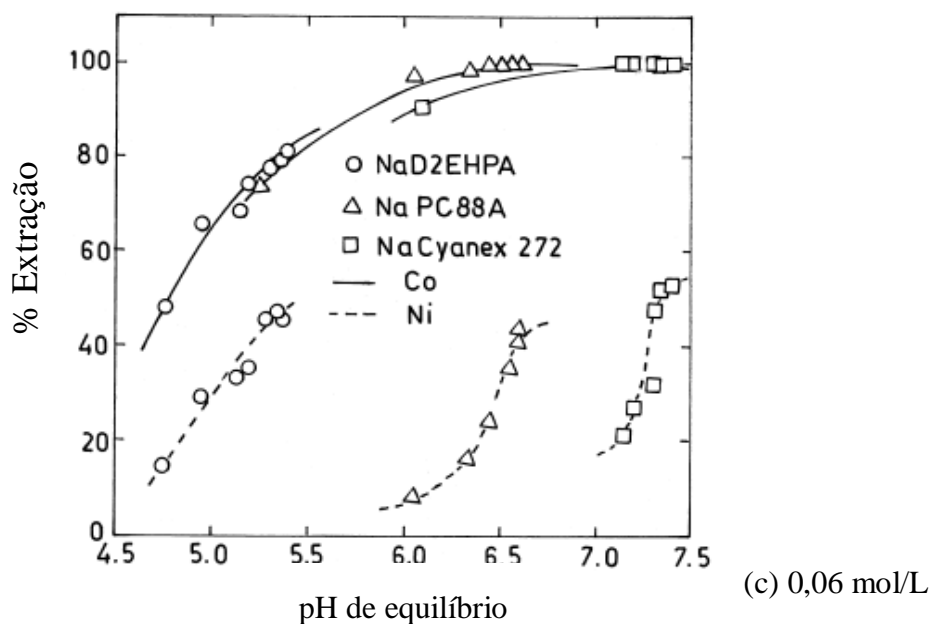


Figura 3.9 – Extração de cobalto e níquel com sais de sódio de D2EHPA, PC-88A e Cyanex 272 diluídos em querosene, variando-se a concentração inicial de extratante (Devi *et al.*, 1998).

Os fatores de separação de Co-Ni calculados por Devi *et al.* (1998) deixam evidente a preferência na extração de cobalto frente ao níquel utilizando-se Cyanex 272. A separação mais eficiente ( $\beta_{Co/Ni} = 3936$ ) foi conseguida no sistema com  $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$  de Na-Cyanex 272 em  $\text{pH} = 6,85$ . Nessa situação, a porcentagem de extração de Co foi cerca de 85% com, praticamente, todo o níquel permanecendo em solução.

Um elevado valor de  $\beta_{Co/Ni}$  na extração com Cyanex 272 foi comprovado em estudos posteriores realizados por Flett (2005), conforme dados mostrados na Tabela III.4. Os ensaios foram realizados em soluções contendo  $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$  de cada metal em pH igual a 4,0, e fase orgânica contendo  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  de extratante diluído em querosene Shell MSB 210. Comprovou-se que, para os extratantes organofosforados, o fator de separação Co-Ni aumenta na seguinte ordem dos ácidos: fosfórico < fosfônico < fosfínico, sendo que o ácido mais fraco, o Cyanex 272, apresenta maior seletividade para essa separação.

Tabela III.4 – Fator de separação Co-Ni utilizando-se extratantes organofosforados (Flett, 2005).

Extratante	Fator de separação Co/Ni
D2EHPA	14
PC-88A	280
Cyanex 272	7000

Flett (2005) também realizou, nesse mesmo estudo, ensaios de extração de cobalto ( $0,22 \text{ g.L}^{-1}$ ) e níquel ( $89,6 \text{ g.L}^{-1}$ ) em um licor sulfúrico de lixiviação de minérios lateríticos usando diferentes extratantes derivados de ácidos alquil fosfóricos. A extração com Cyanex 272 mostrou-se mais uma vez a mais eficiente, possibilitando um maior carregamento por cobalto da fase orgânica (Figura 3.10) quando comparado aos extratantes D2EHPA e PC-88A.

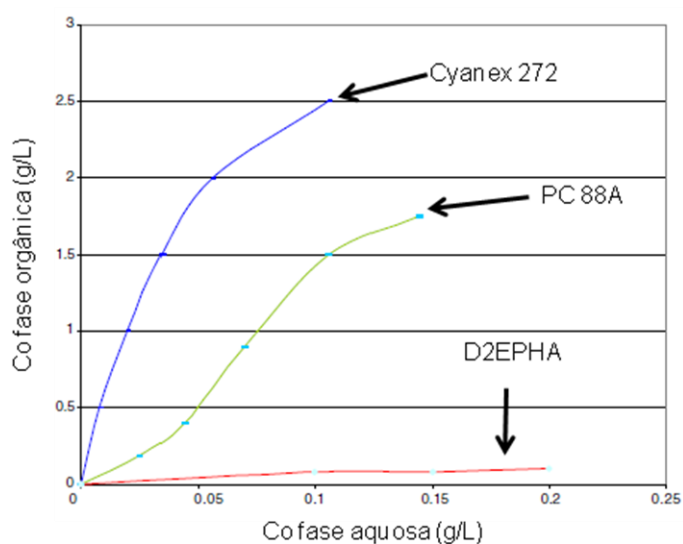


Figura 3.10 – Isoterma de extração de cobalto a partir de licores de lixiviação de minérios lateríticos (Flett, 2005).

Os extratantes tradicionalmente usados na purificação de níquel a partir de licores sulfúricos de minérios lateríticos apresentam algumas semelhanças. A extração

preferencial de outros metais como Mg, Ca, Fe(III), Cu, Zn e Mn, além do Co em relação ao níquel é comum aos extratantes organofosforados. O níquel é mantido na fase aquosa e é recuperado nas últimas etapas e em maiores valores de pH (entre 6 e 7). Essa extração preferencial foi evidenciada por Flett (2005) que listou, conforme mostrada na Tabela III.5, a sequência de extração dos metais mais comumente encontrados nos licores sulfúricos de lixiviação de minérios lateríticos realizadas por cada extratante. Tais resultados foram recentemente corroborados por Guimarães (2014) utilizando-se soluções aquosas multicomponentes contendo tais metais em valores típicos aos licores HPAL.

Tabela III.5 – Extração preferencial de metais utilizando-se os extratantes D2EHPA, PC-88A e Cyanex 272, conforme o aumento de pH (Flett, 2005).

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

A extração de cálcio e magnésio frente ao cobalto é diferenciada quando esses extratantes são utilizados. O PC-88A extrai preferencialmente o cálcio em relação ao cobalto, mas não o magnésio. O D2EHPA é seletivo para cálcio e magnésio em relação ao cobalto, enquanto o contrário é observado para o Cyanex 272. Assim, a separação de níquel via esse último extratante é dificultada pela troca entre o cobalto extraído e o cálcio da solução, necessitando de um controle rigoroso de pH e realização de vários estágios de extração. A troca que ocorre principalmente em soluções com alta concentração de cálcio, que pode ocasionar a formação de gesso na fase orgânica, dificultando, assim, a reutilização da mesma no processo de extração (Feather *et al.*, 2002).

Nesse contexto, o desenvolvimento de novos extratantes para a separação Co-Ni de impurezas como os metais alcalino-terrosos Ca e Mg se faz necessário. Os altos custos das pesquisas e de implantação desses novos reagentes nas plantas industriais podem

inviabilizar tal inovação. Assim, uma alternativa é o uso de sistemas extrativos sinérgicos (SSX, do inglês *Synergistic Solvent Extraction*).

#### **3.4.1.3. Extração por solventes sinérgica aplicada à purificação de níquel**

Na extração por solventes sinérgica, a combinação de mais de um extratante na fase orgânica interfere na viscosidade dessa fase e, por conseguinte, na transferência de massa e na cinética do processo, podendo alterar, também, as curvas de extração dos metais. Segundo Rydberg *et al.* (2004), a causa primária do sinergismo em sistemas extrativos está relacionada ao aumento na hidrofobia (lipofilia) do complexo metálico extraído via reação do extratante em decorrência da adição de um segundo reagente, denominado de aduto. O termo aduto normalmente é utilizado tanto para a espécie extratante quanto para o complexo extraído.

No caso da extração utilizando um extratante quelante, três mecanismos foram propostos por Rydberg *et al.* (2004) para explicar o sinergismo entre o metal e o extratante mais o aduto, no caso um extratante de solvatação:

- (1) Ocupação pela molécula do aduto no ponto de vacância de coordenação do metal em decorrência de uma abertura em um ou mais anéis do quelato;
- (2) Substituição de moléculas de água coordenadas ao íon metálico pelo aduto que estavam ligadas em consequência da insaturação do complexo formado pelo ligante quelante;
- (3) Adição de moléculas do aduto devido à expansão na esfera de coordenação do metal, sem substituição de moléculas de água no complexo.

Ainda segundo Rydberg *et al.* (2004), a existência desses mecanismos raramente pode ser confirmada com base nas constantes de equilíbrio, porém valores de entalpia e entropia das reações de sinergia poderiam oferecer argumentos para a definição do mecanismo que melhor descreva a reação envolvida.

Considerando o número de diferentes reagentes disponíveis comercialmente, a gama de sistemas extrativos que pode ser elaborada é considerável (Ritcey, 2003). Assim, a SSX constitui uma alternativa viável para otimização da extração de Ni-Co-contaminantes através da utilização de misturas de extratantes que possibilitem

diferentes seletividades e aumento na extração, sem que haja a necessidade de se desenvolver um reagente novo.

O sinergismo da extração Ni-Co utilizando-se o extratante D2EHPA, ora com o aduto Cyanex 272 ora em presença de Cyanex 302, foi analisado por Darvishi *et al.* (2005). Nesse estudo, foram determinadas as curvas de extração de cada sistema, a proporção estequiométrica e as entalpias das reações de extração, bem como a composição do complexo metálico extraído. Além disso, analisou-se a interferência da temperatura no processo.

Para isso, 20mL da fase aquosa contendo uma concentração inicial de  $5 \text{ g.L}^{-1}$  de cada metal (níquel e cobalto) foram contatados com igual volume de fase orgânica contendo D2EHPA e/ou aduto (Cyanex272 ou Cyanex 302) diluídos em querosene sob agitação magnética durante 60 minutos. Variou-se a proporção entre os extratantes presentes na fase orgânica mantendo-se sempre uma concentração máxima total igual a  $0,6 \text{ mol.L}^{-1}$ . Após 30 minutos de repouso para a separação das fases, as amostras da fase orgânica foram analisadas via titulação para determinação da concentração de metais. O ajuste de pH das soluções foi realizados com soluções de ácido sulfúrico e hidróxido de amônio.

Inicialmente, Darvishi *et al.* (2005) mostraram que a extração de algum níquel é possível somente em valores de  $\text{pH} > 6$  utilizando-se, separadamente, os extratantes do tipo Cyanex. A extração de cobalto por esses extratantes ocorre em valores de  $\text{pH} < 5$  conforme a Figura 3.11. Pode-se observar também uma distância considerável nas curvas de extração, mostrando alta seletividade desses extratantes para cobalto em relação ao níquel.

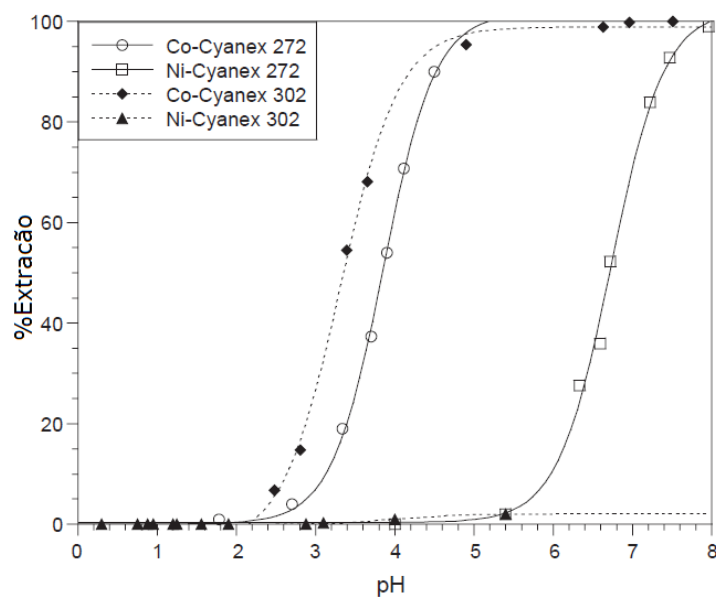


Figura 3.11 – Extração de níquel e cobalto utilizando-se  $0,6 \text{ mol.L}^{-1}$  de Cyanex 272 e Cyanex 302 diluídos em querosene à  $25^\circ\text{C}$  (Darvishi *et al.*, 2005).

O efeito da concentração do extratante e aduto, analisado pelos autores, pode ser observado nas Figuras 3.12 e 3.13. As curvas de extração de cobalto não sofrem alterações ao se utilizar misturas de extratantes D2EHPA e Cyanex 302 em diferentes proporções, exibindo comportamento semelhante ao da extração com D2EHPA. Entretanto, algumas alterações podem ser observadas ao se utilizar o Cyanex 272 como aduto em diferentes concentrações (Figura 3.12). No caso da extração de níquel, o aumento na relação entre as concentrações molares de D2EHPA/Cyanex (272 ou 302) deslocam as curvas de extração para a direita (Figura 3.13).



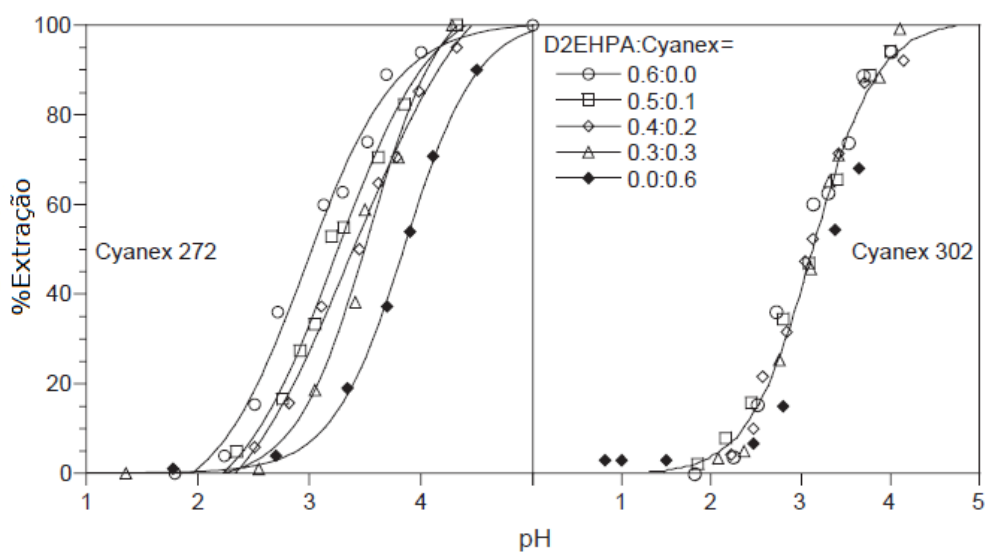


Figura 3.12 – Extração de cobalto utilizando-se misturas de extratantes D2EHPA/Cyanex 272 e Cyanex 302 à 25°C, fixando concentração máxima de extratantes igual a 0,6 mol.L<sup>-1</sup> (Darvishi *et al.*, 2005).

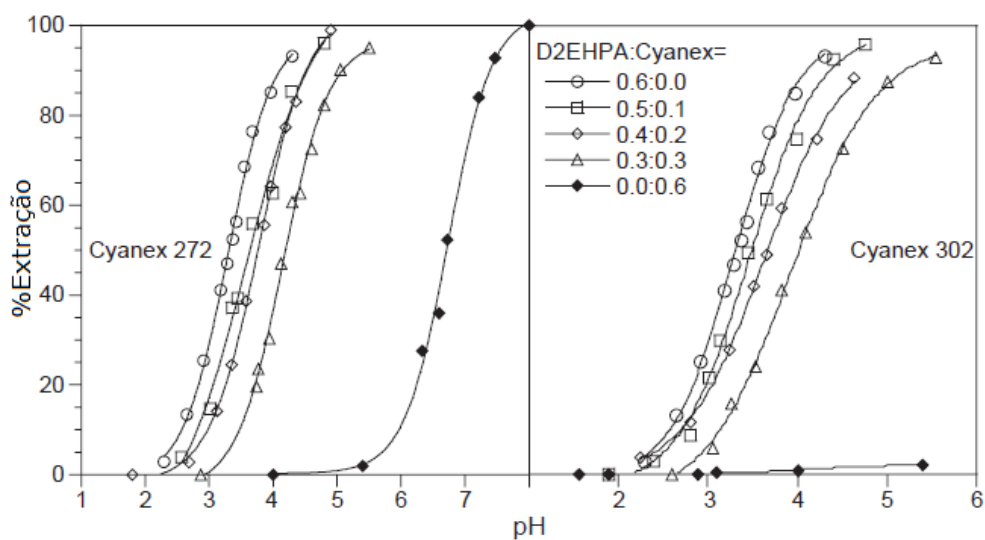
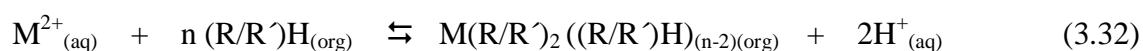


Figura 3.13 – Extração de níquel utilizando-se misturas de extratantes D2EHPA/Cyanex 272 e Cyanex 302 à 25°C, fixando concentração máxima de extratantes igual a 0,6 mol.L<sup>-1</sup> (Darvishi *et al.*, 2005).

As curvas de extração mostram também um aumento na seletividade da extração Ni-Co com o aumento da relação molar Cyanex/D2EHPA utilizando-se os dois tipos de Cyanex. Após comparar os valores de  $pH_{1/2}$  para as extrações, Darvishi *et al.* (2005) concluíram que a melhor separação de níquel frente ao cobalto foi exibida nos testes utilizando-se a proporção molar 0,3:0,3 de Cyanex/D2EHPA, sendo a seletividade do sistema Cyanex 302/D2EHPA ligeiramente melhor que a do sistema em que se utilizou o Cyanex 272.

Em outro momento do trabalho, Darvishi *et al.* (2005) determinaram o mecanismo de extração através da comparação dos dados obtidos com a equação global 3.32 da reação de extração de cátions metálicos divalentes ( $M^{2+}$ ) com uma mistura de extratantes ácidos organofosforados, em que R e R' representam os ácidos fosfóricos (D2EHPA) e fosfínicos (Cyanex 272 ou 302), respectivamente.



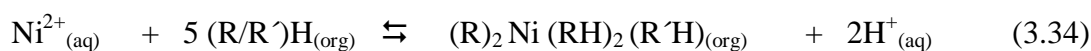
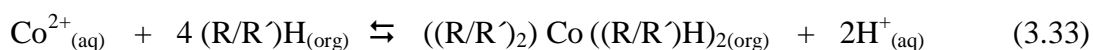
Através da manipulação da equação da constante de equilíbrio da equação 3.32, os autores determinaram os coeficientes estequiométricos (n), mostrados na Tabela III.6, para as reações de extração de cada metal com as misturas de extratantes, mediante ajuste entre o coeficiente de distribuição (D) em função do pH da fase aquosa.

Tabela III.6 – Coeficientes estequiométricos determinados para cada extração sinérgica de cobalto e níquel utilizando D2EHPA + Aduto (Darvishi *et al.*, 2005).

Aduto	Coeficiente Estequiométrico (n)	
	Co	Ni
Cyanex 272	4	4
Cyanex 302	4	5

Darvishi *et al.* (2005) citam que, em estudos anteriores, os coeficientes estequiométricos para a extração de ambos os metais, cobalto e níquel, são iguais a 4 (Tait, 1993) quando se realiza a extração com os extratantes D2EHPA e Cyanex 272 separadamente, e iguais a 6 (Preston, 1982) quando é utilizado o extratante Cyanex 302, considerando todos os extratantes como monômeros na fase orgânica. Também analisam que o coeficiente estequiométrico determinado para o cobalto extraído com D2EHPA-Cyanex 302 é semelhante ao coeficiente estequiométrico da extração do cobalto com o D2EHPA, indicando mesmo comportamento entre a extração com a mistura e o D2EHPA.

Em outro momento do estudo, Darvishi *et al.* (2005) analisaram os espectros de FT-IR e propuseram as equações químicas 3.33 e 3.34 para descrever as reações de extração dos metais cobalto e níquel, respectivamente, utilizando-se a mistura D2EHPA-Cyanex 302:



Ainda segundo os autores, a análise dos espectros de FT-IR mostraram a participação somente do D2EHPA na extração de níquel em  $\text{pH} < 5$ , e a participação do D2EHPA e do Cyanex 272 em  $\text{pH} > 5$  na extração de níquel, utilizando-se a mistura desses extratantes.

Nos processos de separação de cobalto frente ao níquel com Cyanex 272 na presença de impurezas, um dos problemas encontrados é a coextração do cálcio através da troca com o cobalto extraído, como mencionado anteriormente. Neste sentido, diversos estudos de sistemas sinérgicos foram desenvolvidos na tentativa de minimizar o problema. A separação Ni-Co na presença de Ca foi estudada em uma série de trabalhos realizada na Mintek (África do Sul) focando inicialmente o uso de oximas como aduto na separação Ni-Co (Preston, 1982, 1983a, 1983b), posteriormente usando ésteres de piridina-carboxilatos (Preston e du Preez, 1994, 1996), e mais recentemente usando alquil-piridina (Preston e Du Preez, 2000).

Preston e Du Preez (2000) analisaram o efeito sinérgico na extração de níquel em uma solução aquosa sulfúrica contendo cálcio utilizando ácido carboxílico como extratante e alquil-piridina como aduto. Em um primeiro momento, realizou-se a extração de níquel e cálcio em um licor sintético contendo além desses metais ( $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$  de cada), o sulfato de sódio ( $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ) para controle de força iônica. Em um ensaio, o extratante usado foi Ácido Versático 10,  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ , e em outro se utilizou além do extratante a 4-(5nonil)-piridina como aduto, ambos com concentração igual a  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ , diluídos em xileno. A relação volumétrica entre as fases aquosa/orgânica (A/O) foi unitária e o processo realizado a  $(20 \pm 0,2)^\circ\text{C}$ . As estruturas do extratante e do aduto, e os resultados obtidos são mostrados nas Figuras 3.14 e 3.15, respectivamente.

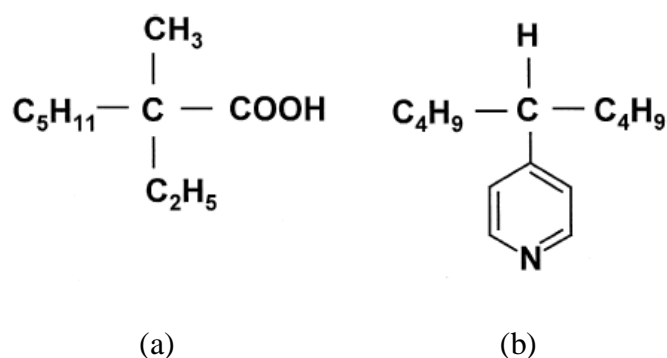


Figura 3.14 – Estrutura molecular: (a) Ácido Versático 10, e (b) 4-(5nonil)-piridina (Preston e du Preez, 2000).

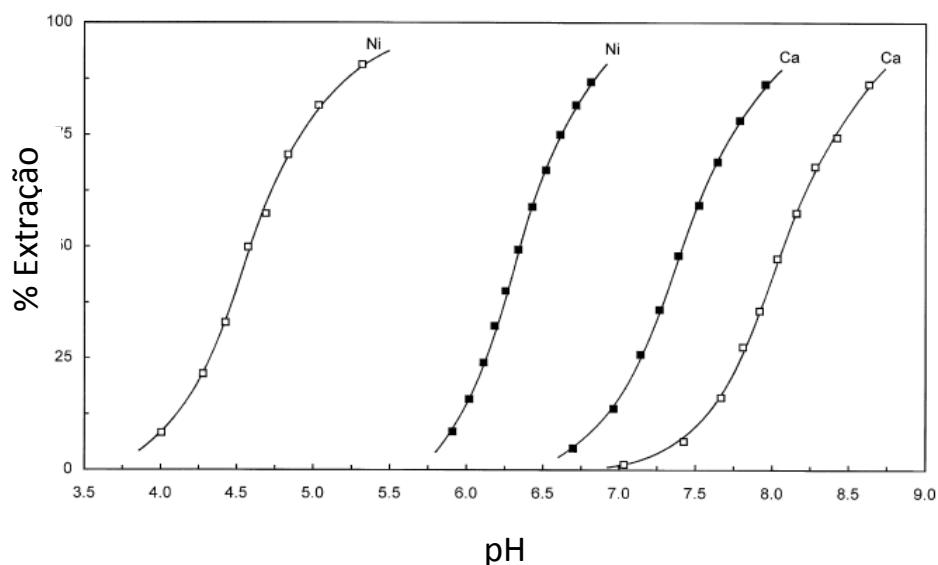
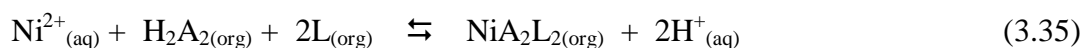
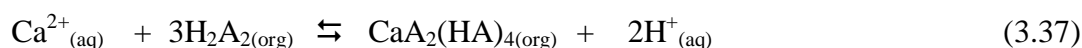


Figura 3.15 – Extração de níquel e cálcio ( $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$  cada) por Ácido Versático 10 ( $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ ) (■) e por uma mistura com 4-(5nonil)-piridina ( $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ ) (□) diluídos em xileno (Preston e du Preez, 2000).

Na Figura 3.15 observa-se que as curvas de extração de níquel e cálcio estão próximas quando se utiliza somente o Ácido Versático 10 como extratante. Ao adicionar a alquil-piridina ocorre um afastamento das curvas de extração, sendo o níquel extraído em menores valores de pH e o cálcio em maiores valores de pH. A coordenação de moléculas de alquil-piridina (L) e Ácido Versático 10 ( $\text{H}_2\text{A}_2$ ) com o níquel explica, segundo Preston e du Preez (2000), a maior extração em menores valores de pH. A equação 3.35 representa a reação descrita:



No caso da extração de cálcio, ocorre uma competição entre a alquil-piridina e o metal pelo ácido, representada respectivamente pelas equações 3.36 e 3.37. Essa competição, segundo os autores, promove a extração de cálcio em valores de pH mais elevados que em sistemas sem a presença da base.



Em outro momento do estudo, Preston e du Preez (2000) analisaram nas mesmas condições anteriores (exceto pela utilização de nitrato ao invés de sulfato de sódio) a variação no sinergismo da extração ora utilizando-se ácidos carboxílicos diferentes ora variando as alquil-piridinas. Nos testes realizados nos quais a composição dos ácidos foi variada, percebeu-se uma alteração no  $pH_{1/2}$  da extração de níquel e cálcio, aumentando a seletividade do método. Os resultados (vide Tabela III.7) mostram que o efeito sinérgico aumenta ao utilizar-se ácidos carboxílicos mais volumosos (estrutura maior) devido à maior facilidade na substituição desses ácidos pela alquil-piridina. A presença de grupos retiradores de elétrons que diminuem a força da ligação entre o ácido e o metal também resulta no mesmo efeito sinérgico (Preston e du Preez, 2000).

Tabela III.7 – Extração de níquel e cálcio por diferentes ácidos carboxílicos e pela mistura destes ácidos com 4-(5nonil)-piridina (Preston e du Preez, 2000).

Ácidos carboxílicos	$pH_{1/2}$			
	ácido carboxílico		ácido carboxílico com 4-(5nonil)-piridina	
	Ni	Ca	Ni	Ca
Ácido Versático 10	6,34	7,42	4,62	8,07
Ácido Naftênico	5,92	6,64	4,49	7,52
n-decanóico	5,81	-	4,54	-
2-etil hexanóico	5,96	-	4,50	-
2-bromo decanóico	4,49	4,74	3,00	6,28
3,5-Ácido salicílico diisopropil (DISPA)	5,26	5,71	3,15	6,69
Ácido 3,5,5-trimetilhexanóico	5,92	6,64	4,57	7,48

Segundo Preston e du Preez (2000), o efeito sinérgico mostra pouca dependência com o grupo alquila na posição 4 do anel piridínico. Enquanto que é um pouco menor quando a substituição ocorre na posição 3 e praticamente não existe em piridinas com grupos alquilas na posição 2. A coordenação da piridina ao metal ocorre através do nitrogênio, logo o maior impedimento estérico causado pelas substituições na posição 2 do anel impossibilita a ligação do aduto ao metal.

Com o objetivo de analisar a interferência da presença de outros cátions divalentes na fase aquosa no sinergismo apontado na extração de níquel e cálcio, Preston e du Preez (2000) realizaram um novo ensaio de extração. Utilizando a mistura de Ácido Versático 10 e a 4-(5nonil)-piridina diluídos em parafina (com cadeia carbônica de 12 a 13 carbonos) foi contatado um licor sintético sulfúrico contendo cobalto, cobre, ferro, magnésio, manganês e zinco (esses em concentrações iguais a  $0,05\text{mol.L}^{-1}$ ), cálcio ( $0,02\text{mol.L}^{-1}$ ) e sulfato de sódio ( $0,333\text{mol.L}^{-1}$ ). A relação de fases A/O também foi unitária e a temperatura utilizada foi de  $(20\pm 0,2)^\circ\text{C}$ . O resultado desse experimento é mostrado na Figura 3.16.

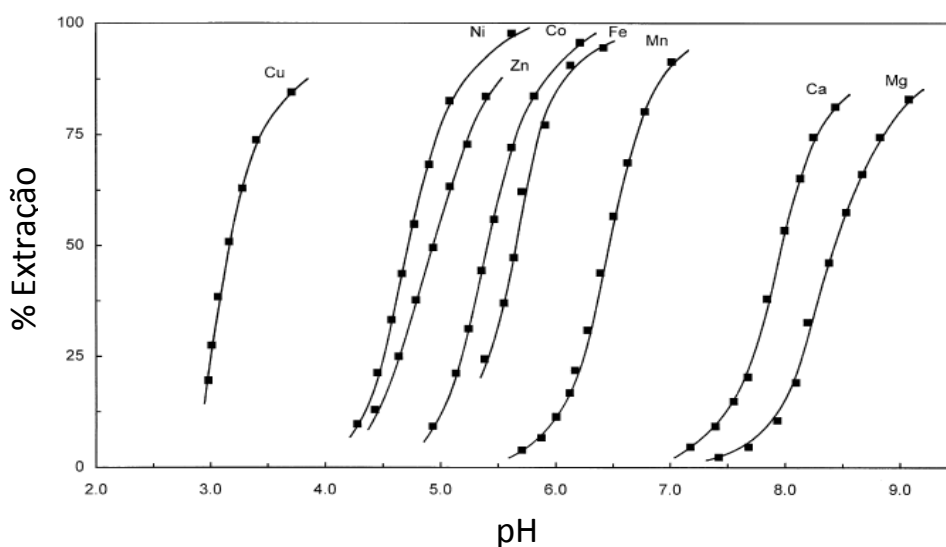


Figura 3.16 – Curvas de extração de cátions metálicos divalentes contidos em licores sintéticos sulfúricos utilizando-se mistura de Ácido Versático 10 e alquil-piridina diluídos em parafina ( $\text{C}_{12}\text{-C}_{13}$ ) (Preston e du Preez, 2000).

Analisando os resultados pode-se notar a seguinte sequência de extração dos metais de acordo com o pH da fase aquosa (pH<sub>1/2</sub> 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). Os deslocamentos nas curvas de níquel e cálcio praticamente não sofreram interferência da presença de outros cátions divalentes no licor, mantendo elevada a seletividade para o níquel em relação ao cálcio e magnésio. Na Tabela III.8 é mostrado que em pH = 5,8 é possível extrair quase a totalidade das espécies níquel, cobalto, cobre e zinco, enquanto as demais espécies permanecem no refinado. Os cátions retirados do licor podem ser reextraídos separadamente e comercializados.

Tabela III.8 – Percentual de extração de cada metal e de carregamento da fase orgânica usando uma mistura formado por Ácido Versático 10 e 4-(5nonil)-piridina diluídos em parafina (C<sub>12</sub>-C<sub>13</sub>) em pH = 5,8 (Preston e du Preez, 2000).

<b>Metais</b>	<b>% Extração</b>	<b>% Carregamento da fase orgânica</b>
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

Em outro estudo, Ndlovu e Mahlangu (2008) analisaram o sinergismo da purificação do Ni em presença de impurezas como cálcio e magnésio utilizando-se uma mistura dos extratantes Ácido Versático 10 e LIX84-IC, cujas estruturas químicas encontram-se mostradas nas Figuras 3.14 e 3.17. Os autores sugerem que esse processo sinérgico seria



realizado após um tratamento com Cyanex 272 para se retirar o cobalto, devido à baixa seletividade na extração do níquel frente ao cobalto daqueles extratantes.

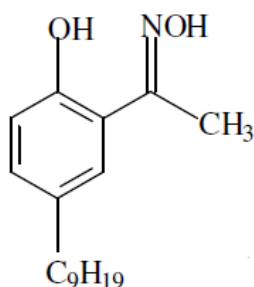


Figura 3.17 – Fórmula estrutural do LIX84-IC (Ndlovu e Mahlangu, 2008).

Ndlovu e Mahlangu (2008) avaliaram o sinergismo da mistura de extratantes Ácido Versático 10 - LIX84-IC avaliando a purificação do licor de níquel ( $0,050 \text{ mol.L}^{-1}$ ) em relação a cálcio ( $0,012 \text{ mol.L}^{-1}$ ) e magnésio ( $0,620 \text{ mol.L}^{-1}$ ) utilizando-se uma fase orgânica composta por uma mistura com  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$  cada extratante. Os experimentos foram realizados a  $40^\circ\text{C}$  e relação A/O unitária. Os resultados mostraram a possibilidade da extração de 100% de níquel em valores de pH entre 4 e 5 sem coextração das impurezas. A distância entre o pH de extração ( $\Delta\text{pH}_{1/2}$ ) do níquel e impurezas no sistema sem sinergismo foi de 1,95 para o Mg e 2,10 para o Ca, enquanto que no sistema sinérgico foi de 5,15 para o Mg e 4,75 para o cálcio.

Outros estudos recentes a respeito da extração por solvente sinérgica de sistemas contendo níquel e cobalto em presença de impurezas encontram-se dispostos na Tabela III.9.

Tabela III.9 – Extração por solventes sinérgica de níquel e cobalto em presença de impurezas.

Fase aquosa (g.L <sup>-1</sup> )	Fase Orgânica (mol.L <sup>-1</sup> ) *	Observações	Referência
Ni(II) 3,0; Co(II) 0,3; Cu(II) e Zn(II) 0,2; Mn(II) 2,0; Mg(II) e Ca(II) 0,5	Ácido Versático 10 (0,5), LIX <sup>®</sup> 63 (0,35) e TBP (0,5) diluídos em Shellsol 2046.	A mistura apresentou efeito sinérgico na extração de todos os metais, exceto Ca e Mg. Os valores de pH <sub>1/2</sub> indicaram fácil separação de Ni e Co frente ao Ca, Mg e Mn. Também foram analisadas as cinéticas de extração e reextração dos metais e sua variação na presença do modificador TBP.	Cheng (2006)
Ni(II) 5; Co(II) 0,3; Zn(II) 0,1; Mn(II) 1,6; Mg(II) 30 e Ca(II) 0,5; Si(IV) 0,02; Na 3; Cl 8 e os metais Cu(II), Fe, Al(III) e Cr <0,0002.	(i) Ácido Versático 10 (0,5), LIX <sup>®</sup> 63 (0,45) e modificador TBP (1,0), e (ii) Ácido Versático 10 (0,5) e 4PC (1,0), ambos sistemas diluídos em Shellsol D70.	Ambos sistemas apresentaram sinergismo para extração de Ni e Co frente as impurezas, sendo que o primeiro apresentou melhores resultados para seletividade, extração e reextração em comparação com o segundo.	Cheng (2010)

\* Fórmulas estruturais dos extratantes encontram-se mostradas Figura 3.18.

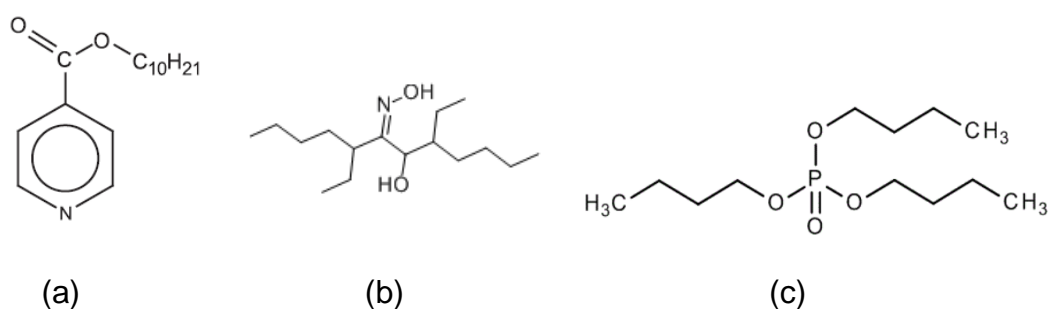


Figura 3.18 – Estruturas dos extratantes (a) 4PC, (b) LIX<sup>®</sup> 63 e (c) TBP.

Também interessados na interferência dos metais alcalinos terrosos na separação de cobalto e níquel, Tsakiridis e Agatzini (2004) propuseram a separação conjunta de cobalto e níquel dos interferentes magnésio e cálcio utilizando o ácido Versático 10 como extratante. Os resultados obtidos foram satisfatórios, como mostrado na Figura 3.19(a). Uma vez separados, procedeu-se a separação entre o cobalto e o níquel empregando-se o Cyanex 272, obtendo-se uma separação efetiva como mostrado na Figura 3.19(b).

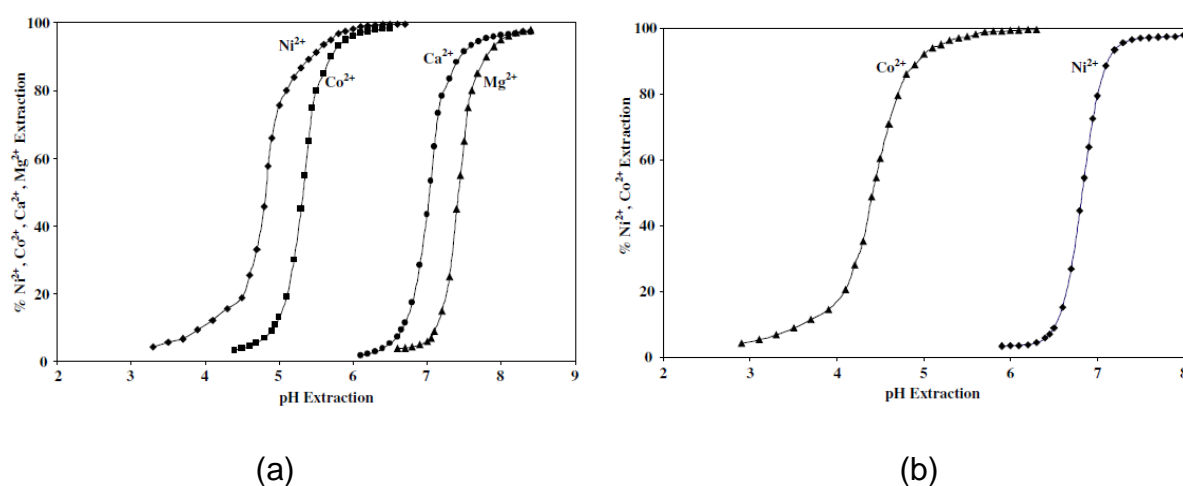


Figura 3.19 – Curvas de extração de cátions metálicos divalentes contidos em licores sintéticos sulfúricos (Solvente Exxsol D-80 + 5% TBP, T = 40°C): (a) Fase orgânica: 20% Ácido Versático 10, e Fase aquosa: 0,65g.L<sup>-1</sup> Co<sup>2+</sup>; 3,8g.L<sup>-1</sup> Ni<sup>2+</sup>; 0,25g.L<sup>-1</sup> Ca<sup>2+</sup> e 5,75g.L<sup>-1</sup> Mg<sup>2+</sup> e (b) Fase orgânica: 10% Cyanex 272, e Fase aquosa: 0,65g.L<sup>-1</sup> Co<sup>2+</sup>; 3,8g.L<sup>-1</sup> Ni<sup>2+</sup> (Tsakiridis e Agatzini, 2004).

Tsakiridis e Agatzini (2004) analisaram também os principais fatores que interferem no processo de extração por solventes, a saber: pH, temperatura, concentração de extratante, e relação entre as fases aquosa e orgânica (A/O). Também foi determinada a natureza dos complexos de cobalto e níquel extraídos com cada um dos extratantes utilizando-se o método de análise de inclinação da curva de extração, a saber:  $\log D - 2\text{pH}$  versus  $\log [(HA)_2]$ . O número de estágios necessário para a extração e reextração de cobalto e níquel, também foi avaliada. Por fim, resultados obtidos em uma mini planta de extração contínua em contra-corrente indicaram a viabilidade da rota proposta.

Os extratantes Cyanex 272 e Ácido Versático 10 também foram aplicados em estudos recentes de Guimarães *et al.* (2014a) na purificação de níquel a partir de uma fase aquosa multicomponentes com concentrações típicas de um licor HPAL após a remoção de ferro (em g.L<sup>-1</sup>): [Ca] = 0,50; [Co] = 2,10; [Cu] = 0,25; [Mg] = 3,50; [Mn] = 0,55; [Ni] = 75,0; [Zn] = 0,06. O níquel foi separado seletivamente de zinco, cobalto, cobre e manganês em pH = 3,9 utilizando-se uma fase orgânica com 20% v/v de Cyanex 272, porém a solução aquosa resultante ainda possuía cálcio e magnésio. Licores contendo níquel, cálcio e magnésio foram utilizados como ponto de partida nos estudos realizados por Ndlovu e Mahlangu (2008) e Tsakiridis e Agatzini (2004).

Uma primeira alternativa apresentada por Guimarães *et al.* (2014a) para purificar níquel de cálcio e magnésio foi utilizar fases orgânicas contendo Cyanex 272 (20% v/v) e Ácido Versático 10 (5, 10, e 20% v/v), variando-se o pH da fase aquosa. Utilizando uma fase orgânica com 20% v/v de Cyanex 272 e 10% v/v de Ácido Versático 10, aproximadamente 40% de ambos os metais alcalino-terrosos foram extraídos seletivamente frente ao níquel, em pH = 5,1. Após três estágios de extração, pôde-se obter uma solução aquosa com baixas concentrações de cálcio e magnésio, mantendo cerca de 80% de níquel na solução.

Apesar do resultado promissor obtido com a mistura entre Cyanex 272 e Ácido Versático 10, extrações de cálcio e magnésio de até 80% em uma única contactação foram obtidas por Guimarães (2014) empregando-se Cyanex 272 (20% v/v) e D2EHPA (5% v/v), em pH = 5,5, como mostrado na Figura 1.2. Portanto, do ponto de vista operacional, o sistema sinérgico formado por Cyanex 272 e D2EHPA é mais eficaz. Mas independentemente do sistema sinérgico usado, o que se observa com base nos estudos encontrados na literatura é que o uso dessa combinação de extratantes é eficiente e constitui uma solução prática como etapa de polimento do licor de níquel obtido após a pré-purificação com Cyanex 272, em pH ≈ 4,0.

### 3.5. Análise da fase orgânica por Espectrometria de Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR)

A radiação de infravermelho corresponde a energia na região do espectro eletromagnético compreendida no intervalo do número de ondas entre 14290 e 200  $\text{cm}^{-1}$ . A região mais comumente utilizada, chamada de região de infravermelho médio, contém a radiação de número de ondas entre 4000 e 400  $\text{cm}^{-1}$ . A radiação infravermelha ao incidir sobre uma molécula é absorvida e provoca alterações nos modos vibracionais e rotacionais das mesmas, de acordo com os números de ondas característicos desses modos vibracionais e rotacionais. As características das ligações presentes nas moléculas indicam qual o comprimento de onda da radiação a ser absorvida e, assim, auxiliam na elucidação da estrutura dessa molécula (Barbosa, 2007).

Normalmente os espectros de infravermelho fornecem informações relevantes sobre os grupos funcionais presentes na molécula analisada. A interpretação desses espectros de infravermelho auxilia na identificação dos grupos funcionais presentes na molécula, caso não se conheça a sua composição, ou na comprovação da sua existência mediante comparação das bandas presentes no espectro obtido com as bandas de algum outro espectro. As regiões de absorção são características aos grupos funcionais e, assim, pode-se fazer tal comparação (Barbosa, 2007).

As espécies formadas na fase orgânica durante a extração por solventes podem ser analisadas utilizando Espectrometria de Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR) através da comparação dos espectros da fase orgânica antes e após a extração. A técnica foi utilizada na caracterização da fase orgânica em diversos estudos, a saber:

- Sainz-diaz *et al.* (1996) – extração de zinco, cobre e níquel com D2EHPA;
- Morais e Mansur (2004) – caracterização do sistema extrativo de zinco com D2EHPA;
- Darvishi *et al.* (2005) – sinergismo de Cyanex 272, Cyanex 301 e D2EHPA na extração de cobalto e níquel;
- Haghshenasa *et al.* (2009) – interação na extração de Zn, Cd, Mn, Cu, Co e Ni com TBP e D2EHPA.

#### 4. METODOLOGIA

A metodologia proposta para o presente trabalho foi estruturada com o objetivo de analisar as diferentes interações que podem ocorrer em cada uma das fases líquidas durante a operação de extração por solventes sinérgica aplicada a sistemas hidrometalúrgicos multicomponentes. Assim, para quantificar e melhor compreender cada uma das contribuições envolvidas na operação em batelada, utilizou-se o sistema cálcio-níquel em meio sulfúrico com os extratantes Cyanex 272 e D2EHPA em n-heptano, em temperatura ambiente. O estudo foi dividido em quatro etapas, a saber:

- Etapa 1 - Análise da interação metal-extratante: nesta etapa, avaliou-se a interação entre cada metal (Ca ou Ni) com cada extratante (Cyanex 272 ou D2EHPA), separadamente;
- Etapa 2 - Análise da competição entre os metais na fase aquosa: nesta etapa, avaliou-se a interação entre ambos metais (Ca e Ni) presentes conjuntamente na fase aquosa com cada extratante (Cyanex 272 ou D2EHPA) isoladamente;
- Etapa 3 - Análise da competição entre os extratantes na fase orgânica (efeito sinérgico): nesta etapa, investigou-se a interação entre cada metal (Ca ou Ni) isoladamente, na presença conjunta de ambos extratantes (Cyanex 272 e D2EHPA);
- Etapa 4 - Análise da competição simultânea entre os metais e os extratantes: nesta etapa, analisou-se a interação conjunta entre ambos metais (Ca e Ni) e ambos extratantes (Cyanex 272 e D2EHPA).

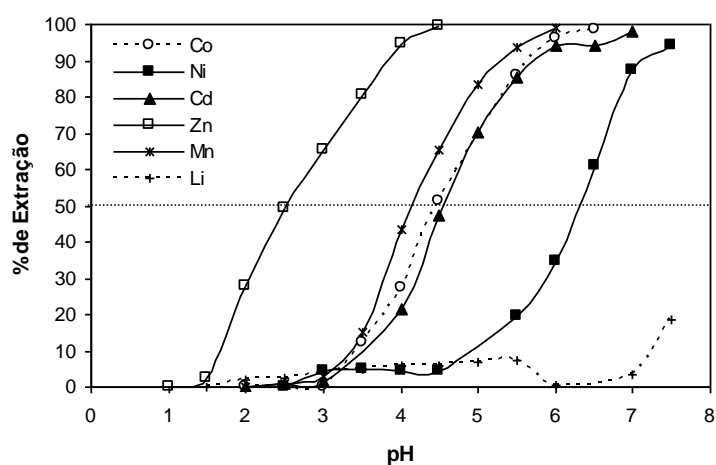
Uma quinta etapa foi realizada com o intuito de analisar a variação na extração dos metais devidos à variação na concentração total de extratantes disponíveis na fase orgânica. Para isso, nessa etapa foi utilizada uma fase aquosa de composição idêntica a fase aquosa utilizada na quarta etapa e uma fase orgânica contendo a metade da concentração de cada extratantes utilizada na etapa 4.

Na Tabela IV.1 encontra-se detalhada a composição inicial das fases aquosas e orgânicas utilizadas em cada ensaio de extração, nas etapas supramencionadas. As fases aquosas foram compostas por soluções sintéticas sulfúricas de níquel, de cálcio e de níquel+cálcio, enquanto que as fases orgânicas foram compostas pelos extratantes D2EHPA, Cyanex 272 e D2EHPA+Cyanex 272, diluídos em n-heptano. Os níveis de concentração dos metais e extratantes foram definidos de modo a permitir condições de igualdade de competição entre as várias espécies presentes em ambas fases líquidas e, também, condições que possibilitem a comparação quantitativa entre os diversos efeitos presentes.

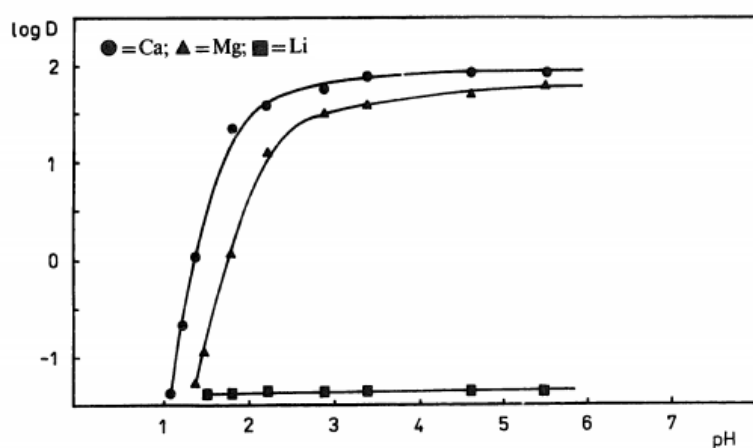
Tabela IV.1 – Composição das fases aquosa e orgânica utilizadas nos ensaios de extração por solventes.

Etapa	Ensaio	Composição (mol.L <sup>-1</sup> )					
		Fase aquosa				Fase orgânica	
		Ca	Ni	Li	Força iônica (I)	Cyanex 272	D2EHPA
1	1.1	0,01	-	0,126	0,229	0,050	-
	1.2	0,01	-	0,126	0,229	-	0,050
	1.3	-	0,01	0,126	0,229	0,050	-
	1.4	-	0,01	0,126	0,229	-	0,050
2	2.1	0,01	0,01	0,100	0,230	0,050	-
	2.2	0,01	0,01	0,100	0,230	-	0,050
3	3.1	0,01	-	0,126	0,229	0,050	0,050
	3.2	-	0,01	0,126	0,229	0,050	0,050
4	4.1	0,01	0,01	0,100	0,230	0,050	0,050
5	5.1	0,01	0,01	0,100	0,230	0,025	0,025

À fase aquosa foi adicionada uma quantidade determinada de sulfato de lítio, com o objetivo de manter a força iônica ( $I$ ) aproximadamente constante em torno de  $I = 0,230 \text{ mol.L}^{-1}$ . Com a diminuição das concentrações dos metais na fase aquosa durante a extração, ocorre uma variação na força iônica dessas soluções e, conseqüentemente, uma variação na constante de equilíbrio aparente de extração. A presença de  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  tem por intuito minimizar tal interferência provocada no equilíbrio químico, mantendo a força iônica da solução aproximadamente constante. A escolha do sulfato de lítio para manutenção da força iônica da fase aquosa foi baseada no fato de que a concentração de lítio durante os experimentos permaneça inalterada. Analisando-se as Figuras 4.1 e 4.2, nota-se que o lítio praticamente não é extraído pelos extratantes Cyanex 272 e D2EHPA na faixa de pH a ser utilizada nos experimentos ( $1 \leq \text{pH} \leq 7$ ).



(a)



(b)

Figura 4.1 – Separação de metais diversos em meio sulfúrico ( $T = 25^\circ\text{C}$ ): (a) Cyanex 272 (Mantuano *et al.*, 2006), e (b) D2EHPA (Bukowsky *et al.*, 1992).



A maioria dos ensaios (87%) foram realizados em duplicata, na temperatura ambiente (25°C) e na relação volumétrica Aquoso/Orgânico (A/O) unitária. A escolha das duplicatas se deu de maneira aleatória.

A preparação das fases aquosa e orgânica utilizadas no presente trabalho encontra-se detalhada no item 4.1. O procedimento experimental adotado nos ensaios de extração por solventes encontra-se descrito no item 4.2, incluindo as condições operacionais e a montagem dos experimentos. Os procedimentos analíticos empregados nas análises das amostras obtidas nos ensaios de extração encontram-se descritos no item 4.3. Por fim, os materiais e reagentes necessários para este estudo encontram-se listados no item 4.4.

#### **4.1. Preparação das fases aquosa e orgânica**

A fase aquosa foi preparada solubilizando-se massas definidas de sulfato de níquel, sulfato de cálcio e sulfato de lítio, todos os reagentes com 98% de pureza mínima (grau analítico), em água deionizada, de forma a obter soluções aquosas em níveis de concentração conforme mostrados na Tabela IV.1. As massas de cada sal foram pesadas em balança analítica (considerando a pureza e a hidratação de cada sal), transferidas para um béquer e diluídas em certo volume de água. A mistura foi transferida para um balão volumétrico de 500 mL, sendo completado com água deionizada. O pH da solução foi ajustado para um valor próximo a 3,5 via adição de solução de ácido sulfúrico (1:2) previamente preparada.

A fase orgânica foi composta pelo(s) extratante(s) Cyanex 272 e/ou D2EHPA, diluídos em n-heptano. Todos os reagentes foram utilizados conforme recebidos, sem a realização de procedimento de purificação adicional. A massa de cada extratante foi pesada em balança analítica e transferida para um balão volumétrico que foi completado com n-heptano, de modo a se obter soluções com as concentrações de cada extratante descritas na Tabela IV.1.

#### **4.2. Ensaios de extração: condições operacionais e montagem dos experimentos**

Um volume de 150 mL da solução aquosa sintética foi inicialmente colocado em um béquer com capacidade para 500 mL. Em seguida, 150 mL da fase orgânica constituída do(s) extratante(s) diluído(s) em n-heptano foram colocados em contato com a fase

aquosa, instante esse no qual se inicia o processo de extração. Todos os ensaios foram realizados mantendo-se a temperatura constante e igual a  $(25\pm 2)^{\circ}\text{C}$  e um volume de 150 mL de cada fase, mantendo-se, assim, a relação entre os volumes das fases A/O unitária.

O béquer foi tampado com uma tampa de vidro contendo um pequeno orifício circular no meio para minimizar a evaporação (principalmente do diluente n-heptano), de modo a evitar a variação na relação entre os volumes das fases. A agitação entre as fases foi realizada utilizando-se um agitador mecânico com impelidor do tipo marina, de aço inoxidável. A montagem experimental utilizada em todos os experimentos é semelhante à empregada em uma série de trabalhos anteriores (Mansur *et al.*, 2002; Morais e Mansur, 2004; Mansur e Dorella, 2007; Mantuano *et al.*, 2006; Mansur *et al.*, 2008; Guimarães, 2014).

Durante o processo de extração, a mistura contida no béquer foi agitada por 5 minutos, a uma velocidade de 400 rpm, com o intuito de aumentar a superfície de contato entre as fases. Esse tempo foi considerado suficiente para que as reações atinjam a condição de equilíbrio químico, visto que a partir desse tempo não foi observada a variação no valor de pH medido com o auxílio de um pHmetro, indicando, pois, a obtenção de um estado de equilíbrio. O equilíbrio líquido-líquido entre as fases líquidas nesses sistemas hidrometalúrgicos é alcançado normalmente em tempo inferior a 2 minutos, corroborando estudos anteriores (Mansur *et al.*, 2002; Morais e Mansur, 2004; Mansur e Dorella, 2007; Mantuano *et al.*, 2006; Mansur *et al.*, 2008; Guimarães, 2014).

Durante a agitação foram adicionadas gotas de solução aquosa de NaOH ( $10\text{ mol.L}^{-1}$ ) de modo a ajustar o pH para o valor desejado no ensaio, uma vez que o equilíbrio de extração de metais com extratantes catiônicos depende fortemente da concentração de prótons na solução aquosa (Ritcey e Ashbrook, 1984). Os extratantes utilizados no presente estudo são ácidos e sofrem ionização mais acentuada conforme o pH da fase aquosa aumenta. A forma ionizada desses extratantes é responsável pela complexação e extração do metal, sendo, por isso, necessário o controle do pH da fase aquosa. O valor de pH foi determinado com o auxílio de um pHmetro. Após cessar a agitação, o sistema foi deixado em repouso por 2 minutos para separação entre as fases.

Após o repouso, alíquotas de 10mL da fase aquosa e da fase orgânica foram retiradas e enviadas para análise química, conforme detalhado no item 4.3. Em cada experimento foram retiradas alíquotas das fases em valores de pH entre 3,5 e 7,0, em intervalos de aproximadamente 0,75.

O cálculo da porcentagem de extração dos metais em cada ensaio foi realizado comparando a concentração inicial da fase aquosa, em que foram retirados 10 mL do licor original para análise da concentração inicial dos metais, com a concentração das alíquotas de fase aquosa medidas em cada valor de pH. Uma alíquota de 10 mL da fase orgânica inicial e final também foi recolhida e enviada para análise química.

#### **4.3. Procedimentos de análise química**

As alíquotas das fases aquosas foram analisadas por espectroscopia de absorção atômica, com o objetivo de determinar a concentração total dos metais em solução. A porcentagem de extração e a concentração de cada metal na fase orgânica foi calculada pelo balanço de massa da fase aquosa, considerando-se a concentração inicial de metal e no equilíbrio.

Nas alíquotas retiradas das fases orgânicas foram realizadas análises das interações e ligações ocorridas entre as espécies presentes. As análises foram realizadas por espectrometria de infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR) e Espectroscopia Raman.

##### **4.3.1. Análise quantitativa da fase aquosa – Absorção atômica**

As alíquotas da fase aquosa coletadas durante a realização dos ensaios foram analisadas por espectrofotometria de Absorção Atômica no Laboratório de Processos Hidrometalúrgicos do DEMET/UFMG, utilizando-se um equipamento marca GBC, modelo XplorAA Dual, e no Laboratório de Análises Químicas do DEMET/UFMG, utilizando-se um equipamento marca Perkim Elmer, modelo Analyst 300. As análises foram realizadas empregando-se o método da curva analítica. Os parâmetros operacionais utilizados na determinação da concentração dos metais nas fases aquosas encontram-se mostrados na Tabela IV.2.

Tabela IV.2 – Parâmetros operacionais utilizados na leitura das amostras aquosas via espectrofotometria de absorção atômica.

<b>Metal</b>	<b>Chama</b>	<b>Comprimento de onda (nm)</b>	<b>Diluição das alíquotas</b>	<b>Concentração das curvas analíticas (mg.L<sup>-1</sup>)</b>
Ca	N <sub>2</sub> O/C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	422,7	10x e 100x	0,5; 1; 2,5; 5; 10
Ni	Ar/C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	346,2	100x	5; 10; 25; 50
Li	Ar/C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	670,8	100x	0,5; 1; 2,5; 5; 10

As concentrações dos metais cálcio, níquel e lítio na fase orgânica foram determinadas mediante balanço de massa, utilizando-se os valores de concentrações determinados analiticamente na fase aquosa. Com base nessas análises, foi possível quantificar o percentual de extração e o coeficiente de distribuição de cada metal, bem como o fator de separação (seletividade) entre os metais.

#### **4.3.2. Análise qualitativa da fase orgânica – FT-IR e Raman**

Com o intuito de melhor compreender as interações existentes no processo de extração sinérgica, foram realizadas análises das soluções orgânicas contendo cada extratante e mistura de extratantes, antes e depois de contato com a fase aquosa contendo cada um dos metais, além da mistura entre metais. Isso para se contribuir no entendimento de como cada extratante interage separadamente com as espécies metálicas estudadas e as diferenças das interações ocorridas na fase orgânica durante a extração sinérgica.

Para tal, amostras dos sistemas sob investigação foram analisadas por Espectrometria de Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR) e Espectroscopia Raman, visando estabelecer e identificar as ligações existentes em cada extratante em particular, bem como na mistura de extratantes, na ausência e na presença de metais complexados. Essa metodologia analítica permite a identificação das ligações entre as espécies presentes na fase orgânica de forma a avaliar o efeito da mistura entre

extratantes bem como as alterações ocorridas quando os extratantes são complexados com o metal.

Os espectros de Infravermelho e Raman das amostras de fase orgânica retiradas durante a extração foram comparados com os espectros de amostras da fase orgânica antes de se iniciar a extração. Também foram comparados os valores das bandas de absorção determinadas no experimento com os valores citados nas referências descritos na Tabela IV.3. Um esquema da estrutura dos extratantes Cyanex 272 e D2EHPA encontram-se mostradas na Figura 4.2.

Tabela IV.3 – Frequências de vibração características de algumas ligações presentes nos extratantes D2EHPA e Cyanex 272.

Ligação Química	Frequência (cm <sup>-1</sup> )	Referências
P – O	1034 – 990 (forte): nessa região aparecem sobrepostas a bandas de absorção relativas ao estiramento P – O dos grupos P – O – C e P – O – H.	Sainz-Diaz et al. (1996) Morais e Mansur (2004)
P = O	1230	Morais e Mansur (2004)
	1350–1160 (com ligação de hidrogênio) 1250–1140 (sem ligação de hidrogênio)	Rao (1963)
O – H	1690 (com ligação de hidrogênio)	Sato e Nakamura (1972)
C – H	3000–2840; 1465; 1380 (Grupos alquilas do D2EHPA, R <sub>1</sub> )	Morais e Mansur (2004)

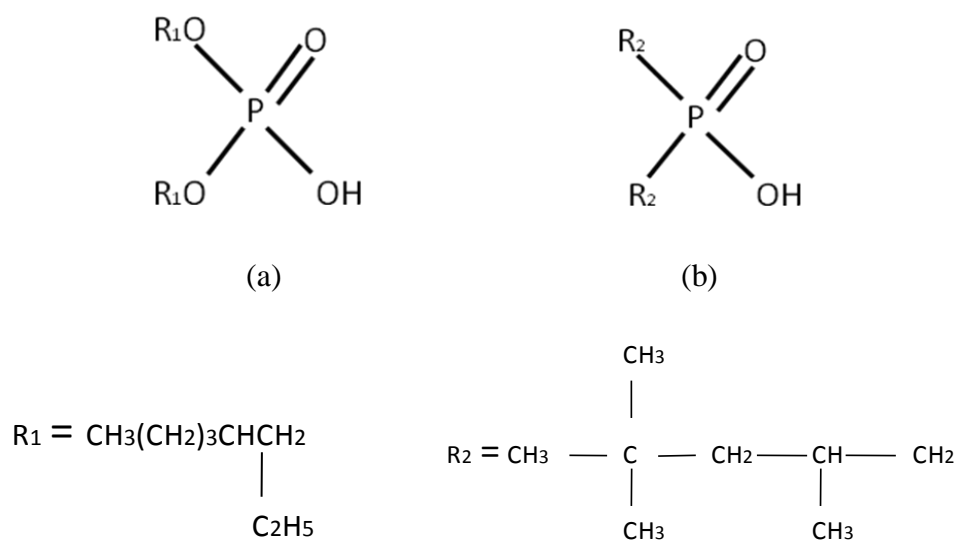


Figura 4.2 – Estrutura molecular dos extratantes (a) D2EHPA, e (b) Cyanex 272.

Segundo Darvishi *et al.* (2005), as bandas de absorção das ligações P = O e O – H presentes no Cyanex 272 apresentam valores de número de onda semelhantes aos do D2EHPA. Contudo as bandas relativas ao extratante D2EHPA apresentam absorção mais intensas que as do Cyanex 272.

#### 4.4. 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 cálcio, marca Synth, 98% de pureza
- Sulfato de lítio, 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, marca Cytec, 98% de pureza

- n-heptano, marca Synth, 99% de pureza
- Espectrofotômetro de Absorção Atômica, marca GBC, modelo XplorAA Dual
- Espectrofotômetro de Absorção Atômica, marca Perkim Elmer, modelo Analyst 300
- Espectrômetro de Infravermelho com Transformada de Fourier
- Espectrômetro Raman, marca Jobin Yvon/ Horiba, modelo LabRAM-HR800
- Balança digital, marca Mettler Toledo, modelo AG245
- Agitador mecânico, marca Ika, modelo RW 20.N
- pHmetro, marca Quimis, modelo 0400AS
- Regulador de tensão, marca Fisaton, modelo 407
- Estufa, marca Olidef cz, modelo ES1A 92A 06
- Micropipeta 100, 1000 e 5000 $\mu$ L, marca Digipet
- Béqueres de 50, 250, 500, 1000 e 2000mL, marca Satelit
- Balões volumétricos de 50, 100 e 1000mL, marca Satelit
- Provetas de 10, 50, 100 e 250mL, marca Phox
- Pipeta de 3, 5 e 10mL, marca Vitrex
- Pêra
- Frascos de plástico para recolher as alíquotas
- Vidros de relógio
- Espátulas, suporte e garras
- Bastão de vidro
- Conta gotas

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. Análise quantitativa da fase aquosa

A metodologia empregada nos processos de extração dos metais estudados (Li, Ca e Ni) se mostrou eficiente no que concerne à execução tanto dos ensaios de extração por solventes quanto das análises químicas realizadas. As alíquotas retiradas de fase aquosa em diferentes valores de pH foram analisadas por Espectroscopia de Absorção Atômica. O método se mostrou adequado, sendo possível determinar as concentrações dos metais em cada amostra. Com os valores dessas concentrações foram calculados parâmetros como porcentagem de extração, fator de separação,  $pH_{1/2}$ , dentre outros.

A variação percentual na concentração de lítio durante os ensaios, nas condições operacionais estudadas, revelou ser baixa na remoção tanto pelo extratante Cyanex 272 e D2EHPA quanto pela mistura desses extratantes, corroborando os estudos de Mantuano *et al.* (2006) e Bukowsky *et al.* (1992). A extração observada não interferiu na extração dos metais analisados – cálcio e níquel.

Com exceção de alguns poucos pontos experimentais (13%), os ensaios de extração foram realizados em duplicata, logo foi calculado o desvio padrão entre as medidas de porcentagem de extração dos metais em cada situação. Assim, nos gráficos a seguir, é mostrado o valor médio das medidas representado por pontos e o desvio padrão das medidas representado por barras verticais de erro. A maioria dos pontos analisados apresentaram desvios inferiores a 5%, sendo que alguns poucos pontos apresentaram desvios maiores, chegando a um máximo de 14% em um ponto.

Para facilitar o entendimento das curvas apresentadas nas figuras a seguir, a nomenclatura mostrada na Tabela V.1, que especifica os componentes presentes nas fases aquosa e orgânica em cada ensaio, foi adotada para simplificar a notação nas legendas.



Tabela V.1 – Notação adotada nas legendas das figuras e tabelas para definir a composição da fase aquosa e da fase orgânica usada nos ensaios.

Etapa	Ensaio	Notação da composição das fases alimentadas	
		Fase aquosa	Fase orgânica
1	1.1	(Ca)	(Cyanex 272)
	1.2	(Ca)	(D2EHPA)
	1.3	(Ni)	(Cyanex 272)
	1.4	(Ni)	(D2EHPA)
2	2.1	(Ca+Ni)	(Cyanex 272)
	2.2	(Ca+Ni)	(D2EHPA)
3	3.1	(Ca)	(Cyanex 272 + D2EHPA)
	3.2	(Ni)	(Cyanex 272 + D2EHPA)
4	4.1	(Ca+Ni)	(Cyanex 272 + D2EHPA)

Em todas as etapas estudadas, observou-se que a extração de cálcio e de níquel por Cyanex 272 ou D2EHPA, ou ainda pela mistura entre esses dois extratantes, obedece ao comportamento típico exibido por extratantes catiônicos. Em outras palavras, tem-se um aumento no percentual de extração dos metais com o aumento no pH da fase aquosa e com o aumento na concentração de extratante disponível na fase orgânica (vide eq. 3.31). Ainda, tem-se que o cálcio é extraído em menores valores de pH que o níquel. Assim, quanto maior for essa diferença de pH de extração, maior é a facilidade de separação entre esses metais.

### 5.1.1. Análise da interação metal-extratante

Nos experimentos realizados utilizando-se a fase aquosa contendo somente Ca ou Ni e a fase orgânica contendo somente Cyanex 272 ou D2EHPA, a extração de cada metal se comportou conforme mostrado na Figura 5.1. Aproximadamente 60% do cálcio é extraído pelo D2EHPA em pH = 3,5; esse percentual aumenta monotonicamente com a

elevação do pH, sendo o cálcio praticamente extraído em sua totalidade em  $\text{pH} \geq 6,5$ . Já a extração de cálcio com Cyanex 272 ocorre de maneira quantitativa apenas a partir de  $\text{pH} = 5,5$ , quando atinge 9%, aumentando para 65% quando  $\text{pH} = 7,0$ . Tal qual verificado para cálcio, a extração de níquel com D2EHPA também ocorre em menores valores de pH quando comparado ao Cyanex 272. Aproximadamente 20% do níquel é extraído pelo D2EHPA em  $\text{pH} = 4,2$ , e esse percentual aumenta de forma que mais de 95% do níquel alimentado é extraído em  $\text{pH} \geq 6,0$ . Já com Cyanex 272, a extração de níquel é praticamente nula sendo inferior a 5% em  $\text{pH} \leq 6,5$ , apresentando repentino aumento até atingir de 30% em  $\text{pH} = 7,0$ .

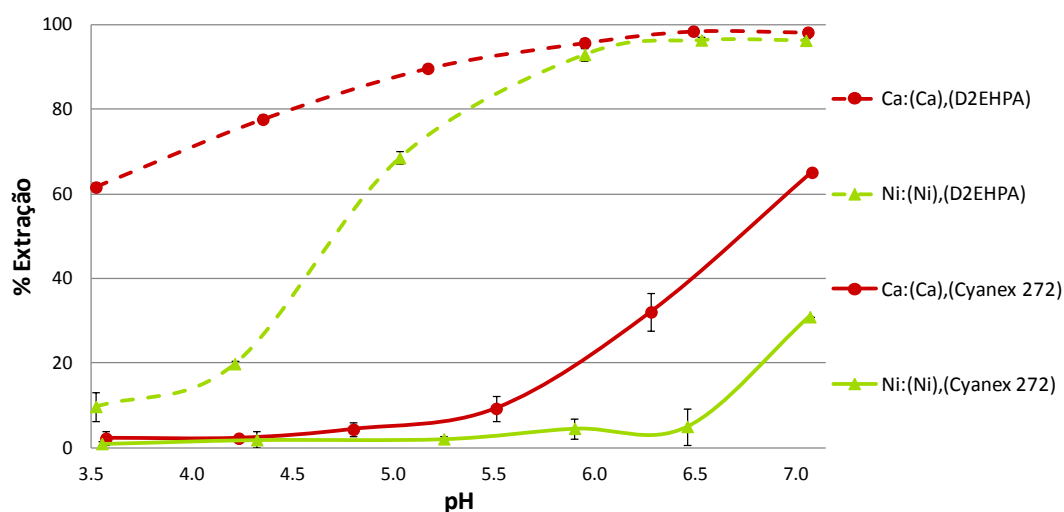
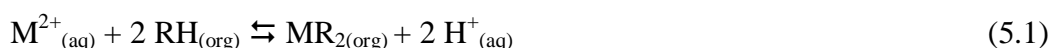


Figura 5.1 – Extração de cálcio ou níquel com Cyanex 272 ou D2EHPA, a partir de fase aquosa monocomponente utilizando-se fase orgânica monocomponente (razão A/O = 1;  $T = 25^{\circ}\text{C}$ ).

A maior extração dos metais com D2EHPA a partir de soluções aquosas mais ácidas (menor pH) em comparação ao Cyanex 272 decorre do fato de que o D2EHPA é um reagente organofosforado derivado de ácido mais forte (ácido fosfórico) que o Cyanex 272 (ácido fosfínico). Tal comportamento tem sido relatado em vários trabalhos na literatura, como Guimarães (2014), Flett (2005), Mantuano *et al.* (2006) e Cheng (2000), por exemplo, que evidenciaram o mesmo comportamento na extração desses metais por esses dois extratantes. Vale observar, ainda, que a extração elevada de níquel com D2EHPA desfavorece o uso desse extratante frente ao Cyanex 272 na operação industrial de purificação do licor HPAL, pois pretende-se extrair os demais metais

lixiviados (principalmente cobalto) em detrimento do níquel, deixando-o em solução aquosa para ser encaminhado à etapa de eletrodeposição. Isso é vantajoso porque a concentração de níquel nesses licores é muito maior que a concentração dos demais metais, o que requeriria uma maior quantidade de extratantes (ou maior número de estágios de contactação) caso a estratégia fosse extrair níquel de maneira seletiva.

Com os dados das condições de equilíbrio da extração de níquel e cálcio com Cyanex 272 e D2EHPA obtidos no presente estudo, foi realizada uma tentativa de se determinar a constante de equilíbrio da extração de cada metal com cada um dos extratantes, seguindo-se o procedimento proposto por Darvishi *et al.* (2005). Para tal, se pressupôs que a reação entre esses metais e os extratantes ácidos utilizados obedece a seguinte equação química, em que M representa o metal (cálcio ou níquel) e RH o extratante (Cyanex 272 ou D2EHPA):



em que a constante de equilíbrio K da extração pode ser representada por:

$$K = \frac{[MR_2] [H^+]^2}{[M^{2+}] [RH]^2} = D_M \frac{[H^+]^2}{[RH]^2} \quad (5.2)$$

O coeficiente de distribuição do metal M ( $D_M$ ) mostrado na equação 5.2 foi calculado a partir do balanço de massa do metal entre a fase aquosa e orgânica. Linearizando a equação 5.2 mediante aplicação de logaritmos, tem-se:

$$\log D_M = \log K + 2 \log[RH] + 2 pH \quad (5.3)$$

Assim, caso os sistemas reativos avaliados no presente estudo obedecam a essa estequiometria, o gráfico de  $\log D_M$  versus pH apresentaria uma reta de inclinação 2 (dois), revelando que 2 prótons estariam envolvidos na extração de cada átomo metálico. Tal comportamento, contudo, não foi observado pelos dados de equilíbrio de extração dos metais Ca e Ni com os extratantes Cyanex 272 e D2EHPA nas condições estudadas.

Uma possível explicação reside no estabelecimento prévio da estequiometria da reação. Tais extratantes podem apresentar-se como dímeros em fase orgânica, por exemplo, sob determinadas condições. Segundo Kolarik (1982), as moléculas de D2EHPA encontram-se predominantemente sob a forma monomérica em extratantes

aromáticos, e predominantemente sob a forma dimérica em extratantes alifáticos. Assim, o coeficiente estequiométrico para o extratante mostrado na equação 5.1 pode ser diferente da valência do metal extraído, no caso, 2 (dois). Tal resultado foi encontrado por Mansur *et al.* (2002) na descrição do equilíbrio da extração de sulfato de zinco com D2EHPA a 25°C e no trabalho de Darvishi *et al.* (2005) utilizando D2EHPA aplicado à separação de cobalto e níquel.

Outra possível justificativa reside na dificuldade do cálculo da concentração molar de extratante no equilíbrio  $[RH]$  (ou  $[(RH)_2]$  se presente na forma dimérica) utilizada na construção dessas curvas. O valor de  $[RH]$  foi calculado no presente estudo a partir da diferença entre a concentração molar  $[M^{2+}]$  inicial do extratante na fase orgânica e a quantidade de metal extraído pelo extratante, seguindo a proporção estequiométrica (extratante:metal) evidenciada na equação 5.1 que é de 2:1, conforme a equação 5.4:

$$[RH] = [RH]_{inicial} - 2 ([M^{2+}]_{inicial} - [M^{2+}]) \quad (5.4)$$

Mais uma vez, o estabelecimento prévio da estequiometria da reação de extração pode justificar a impossibilidade de obtenção das constantes de equilíbrio. Assim, é preciso implementar uma rotina de ajuste tal qual proposta por Darvishi *et al.* (2005), porém incorporando possíveis alterações na estequiometria da reação de equilíbrio e na estrutura molecular do extratante.

Outra sugestão seria usar uma concentração de extratante maior que a utilizada nos experimentos ( $0,05\text{mol.L}^{-1}$ ) que foi somente cinco vezes maior que a concentração dos metais na fase aquosa. O uso de uma concentração maior (por exemplo  $0,20\text{mol.L}^{-1}$ ) faria com que a variação da concentração de extratante na fase orgânica fosse mínima durante a extração. Assim, o termo  $\log K + 2 \log [RH]$  na equação 5.3 ficaria constante, o que poderia facilitar a observação da linearidade entre os dados  $\log D_M$  e pH.

### 5.1.2. Análise da competição entre os metais na fase aquosa

A competição entre os metais presentes na fase aquosa foi estudada comparando-se os resultados daqueles experimentos de extração nos quais foi utilizada uma fase orgânica com a mesma composição e fases aquosas com composições distintas, a saber: (i) Etapas 1 e 2, em que a fase orgânica contém um único extratante, e (ii) Etapas 3 e 4, em que a fase orgânica contém dois extratantes.

### 5.1.2.1. Fase orgânica contendo um único extratante: (Cyanex 272) ou (D2EHPA)

Utilizando uma fase orgânica contendo somente Cyanex 272, tem-se que as curvas de extração de cálcio praticamente não sofrem efeito da presença de níquel na fase aquosa, como mostrado na Figura 5.2. A explicação para esse comportamento pode ser a afinidade relativamente baixa do Cyanex 272 pelo níquel em praticamente toda a faixa de pH avaliada no estudo.

Efeito semelhante também se observou nas curvas de extração de níquel, cuja extração parece não sofrer efeito da presença de cálcio na fase aquosa até pH = 6,5, faixa de acidez à qual não se observa nenhuma extração prática de níquel. A partir desse valor, tem-se um aumento na extração de níquel, sendo maior quando se utilizou o sistema aquoso monocomponente (cerca de 30% contra 15%, em pH = 7,0) em comparação ao sistema com coexistência de cálcio.

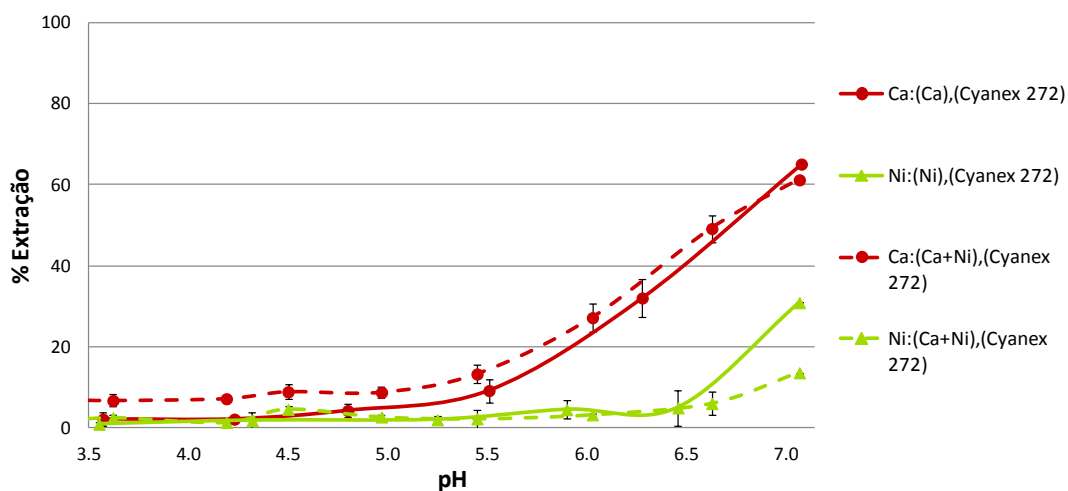


Figura 5.2 – Extração de cálcio ou níquel com Cyanex 272, a partir de fase aquosa mono- e bicomponente (razão A/O = 1; T = 25°C).

A menor extração de níquel verificada ao se utilizar o sistema aquoso bicomponente deve-se provavelmente ao fato de que parte do extratante encontra-se ligado ao cálcio, metal com o qual o Cyanex 272 apresenta maior afinidade, logo a quantidade de extratante livre para reagir com o níquel é menor. Além disso, a presença equimolar dos dois metais favorece a extração de cálcio pelo Cyanex 272 frente ao níquel. Comportamento distinto é observado ao se utilizar concentrações de cálcio e níquel diferentes.

Segundo estudos realizados por Guimarães *et al.* (2014b) empregando-se sistemas aquosos contendo cálcio, magnésio e níquel, nos quais a concentração de níquel é muito maior que a de cálcio (cerca de 115 vezes, a saber,  $[Ca] = 0,013 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $[Ni] = 1,5 \text{ mol.L}^{-1}$  e  $[Mg] = 0,125 \text{ mol.L}^{-1}$ ), tem-se que o cálcio permanece em solução praticamente durante todo o intervalo de pH analisado (3,0 a 6,5), enquanto que a extração de níquel ocorre somente a partir de pH 5,5 e atinge cerca de 28% em pH = 6,5. A permanência do cálcio e níquel em  $\text{pH} \leq 6,5$  deve-se à preferência do Cyanex 272 pela remoção de magnésio a esses metais. A extração de níquel se inicia quando cerca de 60% do magnésio já foi extraído. O níquel é extraído preferencialmente frente ao cálcio nesse caso devido à maior disponibilidade de níquel na fase aquosa. Dessa forma, o cálcio permanece em solução enquanto o níquel e magnésio são extraídos.

As curvas de extração de cálcio mostradas na Figura 5.3, nos experimentos em que foi utilizada fase orgânica contendo somente D2EHPA, também revelaram nenhuma influência da presença do níquel na fase aquosa. Isto se deve à afinidade relativamente elevada do D2EHPA pelo cálcio, na faixa de pH investigada. Logo, assim como verificado para o Cyanex 272, a extração de cálcio com D2EHPA também não é afetada pela presença de níquel na fase aquosa, pelo menos quando ambos os metais encontram-se em concentrações próximas entre si.

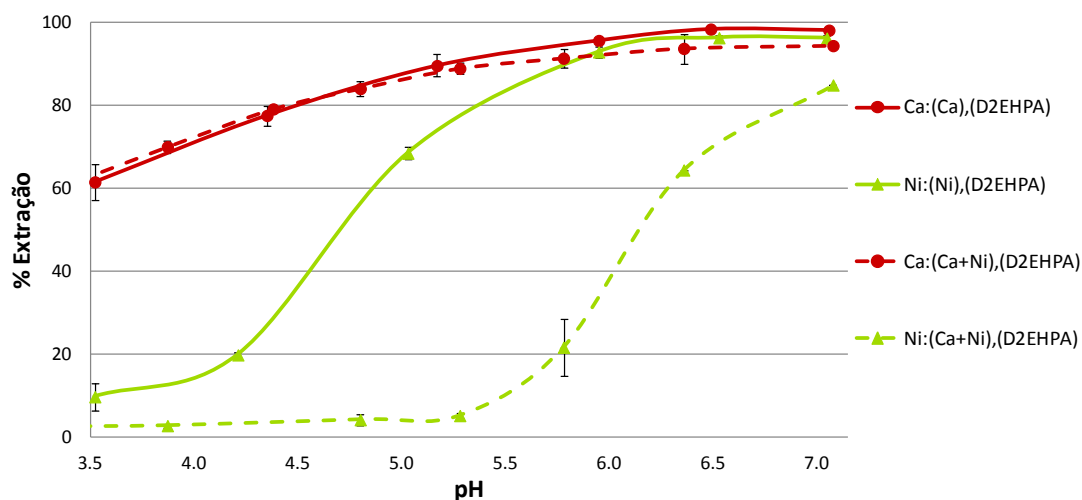


Figura 5.3 – Extração de cálcio ou níquel com D2EHPA, a partir de fase aquosa mono- e bicomponente (razão A/O = 1; T = 25°C).

Já a curva de extração de níquel sofreu considerável deslocamento para a direita quando a fase aquosa bicomponente foi utilizada, com o valor de  $\text{pH}_{1/2}$  variando de 4,7 (fase aquosa monocomponente) para 6,1 (fase aquosa contendo níquel e cálcio). Como observado para o Cyanex 272, a menor extração de níquel na presença de cálcio se deve à menor disponibilidade de extratante livre, já que parte do extratante D2EHPA reagiu com o cálcio presente no sistema. Esse resultado mostra que a escolha de D2EHPA como extratante favorece a separação entre cálcio e níquel em decorrência da maior afinidade do D2EHPA pelo cálcio.

O percentual de cálcio extraído com D2EHPA é consideravelmente maior do que com Cyanex 272, para um mesmo valor de pH. Isso explica o maior deslocamento observado nas curvas de extração de níquel com D2EHPA em comparação com a variação nas curvas de extração desse metal com Cyanex 272. Além do mais, a extração de níquel com Cyanex 272 é relativamente baixa na faixa de pH estudada.

### 5.1.2.2. Fase orgânica contendo ambos os extratantes: (Cyanex 272 + D2EHPA)

Na extração com a mistura de extratantes presentes na fase orgânica (Cyanex 272 + D2EHPA;  $0,05\text{mol.L}^{-1}$  de cada) não foram observadas, novamente, alterações nas curvas de extração de cálcio devido à presença do níquel na fase aquosa, conforme mostrado na Figura 5.4. Logo, nesse sistema, a presença de níquel na fase aquosa também não afeta a extração de cálcio. No entanto, a presença de cálcio na fase aquosa durante a extração de níquel provoca alteração relevante na curva de extração do níquel, deslocando-a para maiores valores de pH. O  $\text{pH}_{1/2}$  da extração de níquel na presença de cálcio é 5,8, enquanto que na ausência do metal alcalino terroso é 4,9. Tal deslocamento deve-se à presença do D2EHPA, como verificado no subitem anterior, o que mostra ser positiva sua escolha como extratante na separação entre cálcio e níquel.

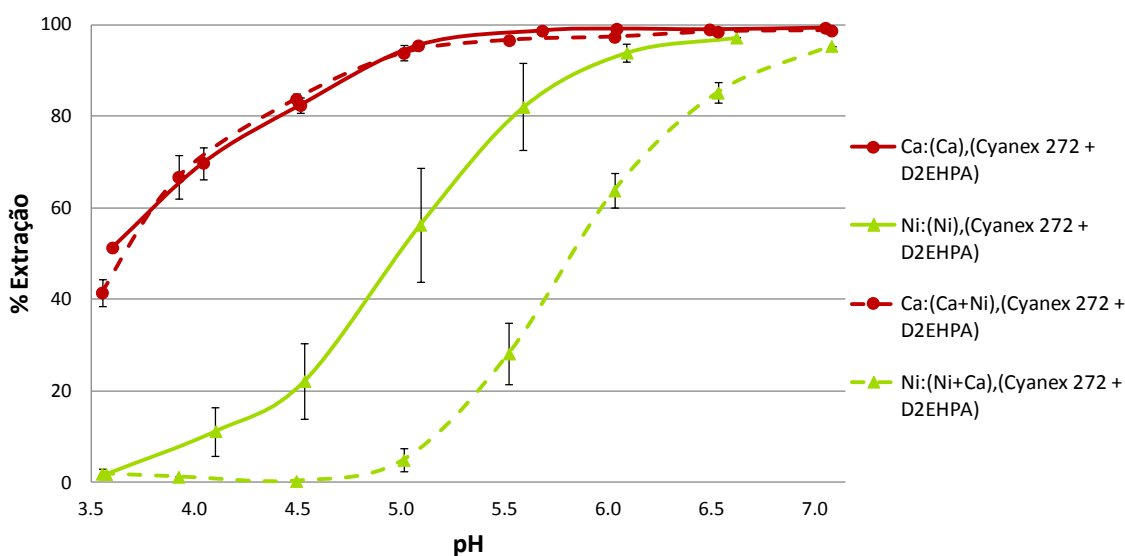


Figura 5.4 – Extração de cálcio ou níquel com Cyanex 272 + D2EHPA, a partir de fase aquosa mono- e bicomponente (razão A/O = 1; T = 25°C).

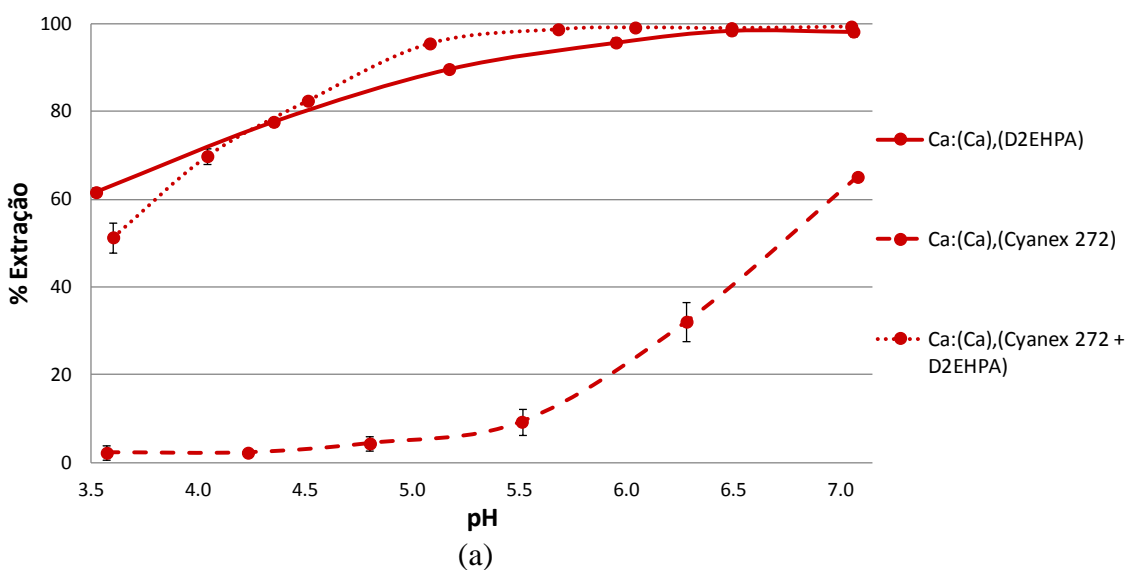
### 5.1.3. Análise da competição entre os extratantes na fase orgânica

A competição entre os extratantes presentes na fase orgânica foi estudada comparando-se os resultados daqueles experimentos de extração por solventes nos quais foi utilizada uma fase aquosa de mesma composição e fases orgânicas com composições distintas, a saber: (i) Etapas 1 e 3, em que a fase aquosa contém um único metal, e (ii) Etapas 2 e 4, em que a fase aquosa contém dois metais.



### 5.1.3.1. Fase aquosa contendo um único metal: (Ca) ou (Ni)

As curvas de extração de cálcio em fase aquosa monocomponente utilizando diferentes fases orgânicas são mostradas na Figura 5.5(a). A curva de extração com a fase orgânica composta pela mistura de extratantes D2EHPA + Cyanex 272 é semelhante àquela obtida quando o D2EHPA é o único extratante presente na fase orgânica. Essa semelhança revela a acentuada preferência ou afinidade do D2EHPA pelo cálcio, sendo provavelmente o extratante que atua ativamente na extração do metal alcalino terroso quando a mistura de extratantes é utilizada. Apesar de pouco perceptível, a presença do Cyanex 272 na fase orgânica composta pela mistura de extratantes provoca uma suave inibição na extração de cálcio em  $\text{pH} < 4,0$ , e um ligeiro aumento no percentual de extração de cálcio a partir de  $\text{pH} > 4,5$ .



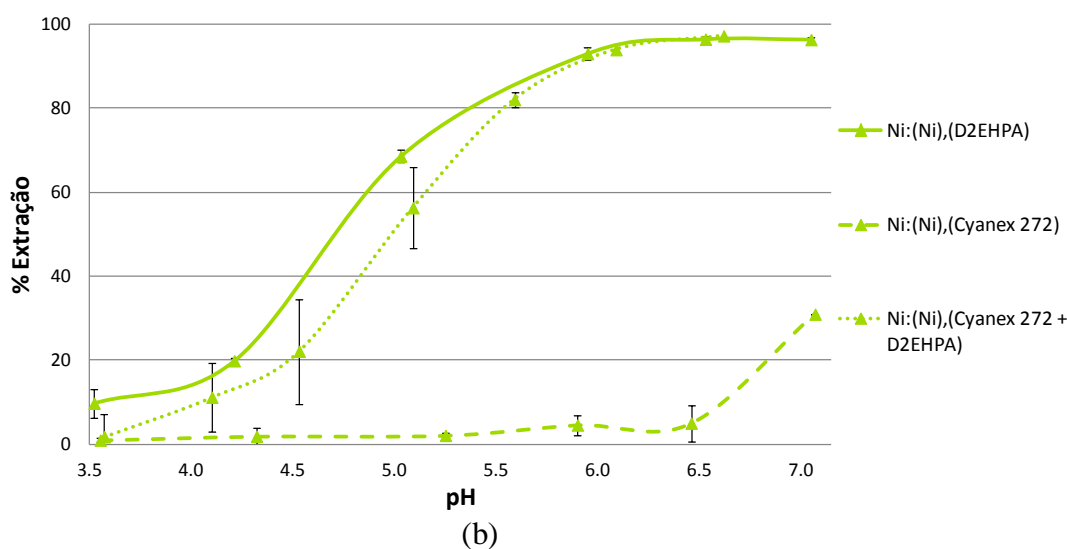


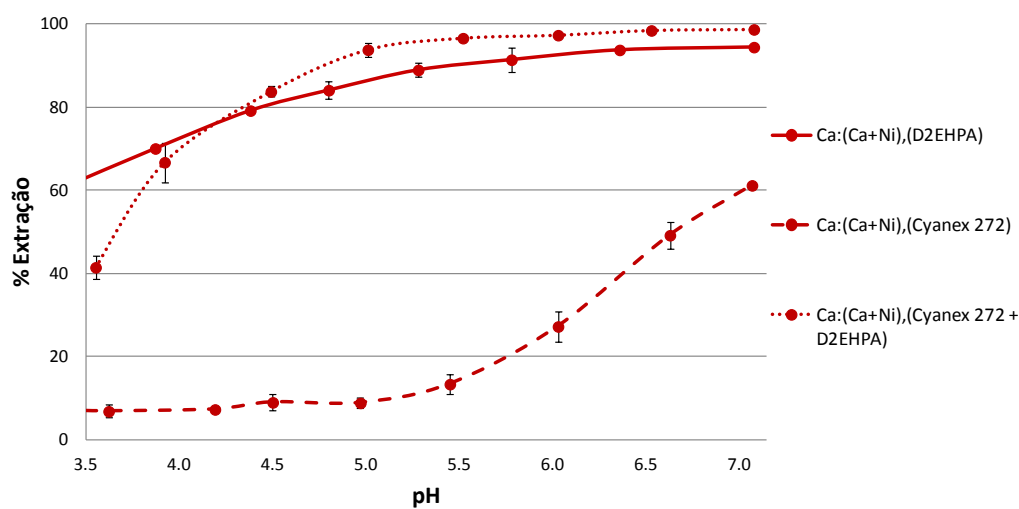
Figura 5.5 – Extração de (a) cálcio e (b) níquel, a partir de fase aquosa monocomponente utilizando-se fase orgânica contendo Cyanex 272 e/ou D2EHPA (razão A/O = 1; T = 25°C).

Também há certa semelhança entre as curvas de extração de níquel utilizando-se fases orgânicas compostas por D2EHPA e pela mistura de extratantes Cyanex 272 + D2EHPA, sendo, contudo, observada na Figura 5.5(b) uma maior extração de níquel com D2EHPA do que com a mistura, para um mesmo valor de pH. A maior extração de níquel pelo D2EHPA na faixa de pH analisada nos experimentos decorre da maior acidez do ácido fosfórico frente ao fosfínico. Assim, a presença de Cyanex 272 na mistura de extratantes resulta em ligeira diminuição na extração de níquel em toda a faixa de pH estudada, principalmente em  $\text{pH} < 5,8$ , conforme se observa curva ligeiramente deslocada à direita. A extração de níquel pelo Cyanex 272 é desfavorecida e ocorre somente a partir do  $\text{pH} = 6,5$ , atingindo 30% em  $\text{pH} = 7,0$ .

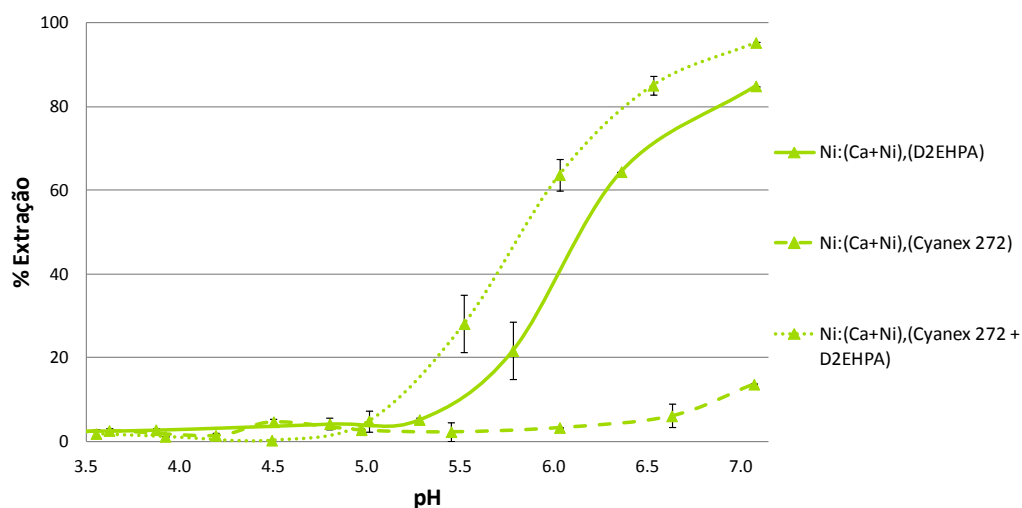
### 5.1.3.2. Fase aquosa contendo ambos os metais: (Ca + Ni)

As curvas de extração de cálcio em presença de níquel utilizando uma fase orgânica composta por uma mistura de extratantes são mostradas na Figura 5.6(a). Observa-se que a extração de cálcio ocorre predominantemente em função da sua maior afinidade com o D2EHPA, uma vez que as curvas de extração do metal alcalino terroso na

presença de D2EHPA e na mistura Cyanex 272 + D2EHPA são semelhantes entre si. O comportamento encontrado também é semelhante ao exibido pelas curvas de extração de cálcio na ausência de níquel, como mostradas na Figura 5.5(a). Assim, tem-se que a extração de cálcio é governada pela presença de D2EHPA, sendo pouco afetada pela presença do níquel na fase aquosa. Contudo, tem-se um leve aumento na extração de cálcio em  $\text{pH} \geq 4,5$  devido à presença do Cyanex 272 (e, também, pelo aumento na concentração de extratantes disponíveis), também observado na Figura 5.5(a).



(a)



(b)

Figura 5.6 – Extração de (a) cálcio e (b) níquel a partir de fase aquosa bicomponente utilizando-se fase orgânica contendo Cyanex 272 e/ou D2EHPA (razão A/O = 1; T = 25°C).

Já para a remoção de níquel (em presença de cálcio) observou-se um deslocamento para a esquerda na curva de extração do metal a partir de pH igual a 5 quando se utilizou a mistura de extratantes D2EHPA + Cyanex 272. Um formato semelhante a essa curva é observado quando apenas D2EHPA constituía a fase orgânica, porém deslocada para a direita com extração iniciando em pH = 5,5, o que leva a crer ser esse reagente responsável pela maior extração do metal. No entanto, a presença de Cyanex 272 na mistura faz com que a extração de níquel seja maior que a obtida usando o D2EHPA separadamente. O aumento na concentração de extratantes e sua interação na fase orgânica podem ser o motivo da maior extração de níquel pela mistura de extratantes comparada à extração do metal por fases orgânicas compostas apenas por D2EHPA. Já a extração de níquel com Cyanex 272 permaneceu baixa em praticamente toda a faixa de pH estudada, com ligeiro aumento somente a partir de pH > 6,5.

#### 5.1.4. Análise da separação entre cálcio e níquel

Os valores do  $pH_{1/2}$  (pH no qual se extrai 50% do metal) determinados experimentalmente para cada metal estão mostrados na Tabela V.2.

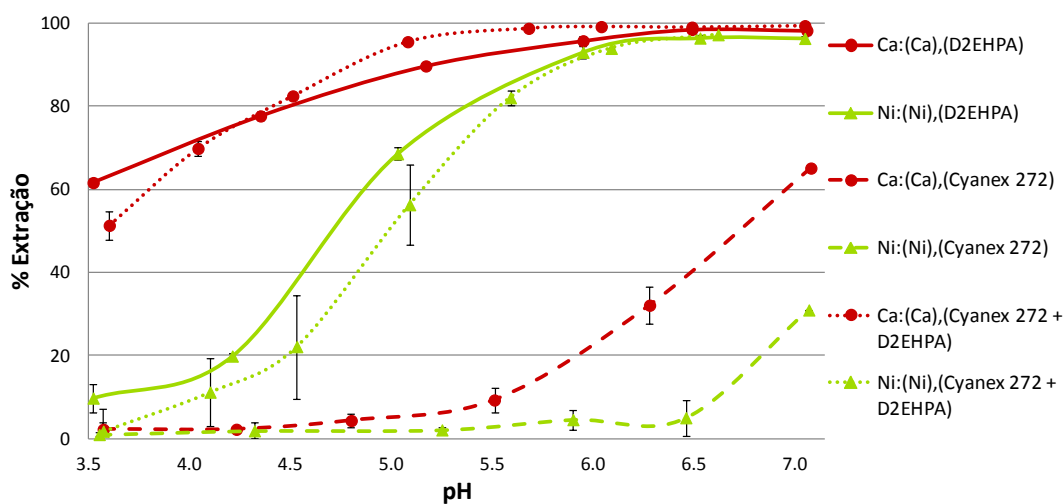
Tabela V.2 –  $pH_{1/2}$  dos metais cálcio e níquel em cada ensaio de extração.

Ensaio	Composição		$pH_{1/2}$	
	Fase aquosa	Fase orgânica	Ca	Ni
1.1	Ca	Cyanex 272	6.7	
1.2	Ca	D2EHPA	< 3.5	
1.3	Ni	Cyanex 272		> 7.0
1.4	Ni	D2EHPA		4.7
2.1	Ca+Ni	Cyanex 272	6.6	> 7.0
2.2	Ca+Ni	D2EHPA	< 3.5	6.1
3.1	Ca	Cyanex 272 + D2EHPA	3.5	
3.2	Ni	Cyanex 272 + D2EHPA		4.9
4.1	Ca+Ni	Cyanex 272 + D2EHPA	3.7	5.8

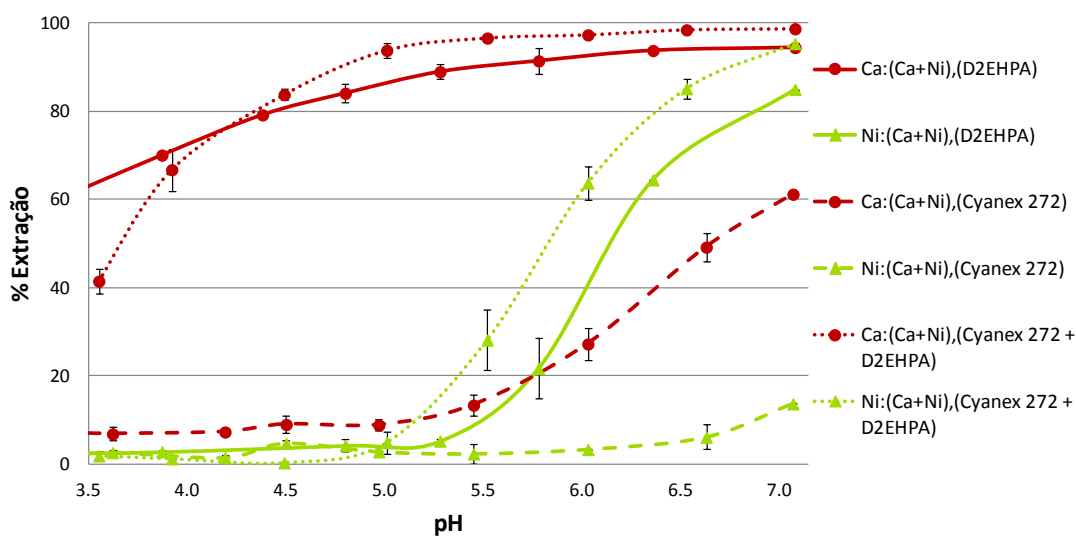
Comparando-se os valores de  $pH_{1/2}$  para o cálcio, observa-se que sua extração é pouco afetada pela presença de níquel quando se utiliza um único extratante na fase orgânica, a saber:  $pH_{1/2} \approx 6,6-6,7$  nos ensaios 1.1 e 2.1 com Cyanex 272, e  $pH_{1/2} < 3,5$  nos ensaios 1.2 e 2.2 com D2EHPA. Quando se utilizou a mistura de extratantes, houve um deslocamento à direita na curva de extração de cálcio comparada à curva com D2EHPA. Logo, a presença do Cyanex 272 promoveu uma rejeição ao cálcio, que se mostrou um pouco maior na presença de níquel ( $pH_{1/2} = 3,5$  e  $3,7$  nos ensaios 3.1 e 4.1, respectivamente).

Já para o níquel, não foi evidenciada variação no valor de  $pH_{1/2}$  na extração com Cyanex 272 em presença de cálcio, visto que esse valor está acima da faixa de pH em estudo ( $pH_{1/2} > 7$  nos ensaios 1.3 e 3.1). Utilizando somente D2EHPA, a presença de cálcio deslocou a curva de extração de níquel para a direita, com o  $pH_{1/2}$  variando de 4,7 para 6,1 nos ensaios 1.4 e 2.2, respectivamente. Já a extração de níquel com a mistura de extratantes, comparada à realizada com D2EHPA ( $pH_{1/2} = 6,1$  no ensaio 2.2), foi favorecida em menores valores de pH tanto na presença ( $pH_{1/2} = 5,8$  no ensaio 4.1) como na ausência de cálcio ( $pH_{1/2} = 4,9$  no ensaio 3.2), sendo maior nessa última situação. Aqui, a maior alteração no  $pH_{1/2}$  da extração com fase aquosa monocomponente (ensaio 3.2) evidencia um efeito de competição na fase aquosa pois na presença de cálcio essa variação é menor. Ainda, a presença de Cyanex 272, mesmo não resultando em extração significativa de níquel quando usado separadamente, proporcionou um aumento na extração do metal em menores valores de pH em solução bicomponente. Isso pode indicar que ocorreu alguma interação entre os extratantes presentes na mistura, ocasionando uma maior afinidade pelo níquel em menores valores de pH.

A Figura 5.7(a) mostra a comparação entre as curvas de extração dos metais com um extratante e com a mistura de extratantes a partir da fase aquosa monocomponente. Observa-se que as curvas de extração de ambos os metais com a mistura de extratante tem maior semelhança com o comportamento das curvas de extração com o D2EHPA. No entanto, a presença de Cyanex 272 na mistura favorece a extração de cálcio (maior disponibilidade de extratante livre) e desfavorece a extração de níquel (rejeição provocada possivelmente pelo Cyanex 272 nesse intervalo de pH).



(a)



(b)

Figura 5.7 – Extração de cálcio e níquel a partir de fase aquosa (a) monocomponente e (b) bicomponente, utilizando-se fase orgânica contendo Cyanex 272 e/ou D2EHPA (razão A/O = 1; T = 25°C).

Na presença de cálcio, ao contrário do observado anteriormente, a extração de níquel foi favorecida pela mistura de extratantes, como mostrado na Figura 5.7(b). Uma possível explicação para essa mudança de comportamento pode estar relacionada à sinergia entre extratantes, sendo esse efeito discutido posteriormente. Já as curvas de

extração de cálcio mostraram-se bastante semelhantes entre si, na presença e na ausência de níquel.

A extração preferencial observada do cálcio frente ao níquel utilizando-se os extratantes organofosforados Cyanex 272 ou D2EHPA corrobora os resultados encontrados por Flett (2005) e Guimarães (2014). O grau de preferência ou seletividade pelo cálcio em relação ao níquel em uma extração pode ser mensurado com base no fator de separação cálcio/níquel ( $\beta_{Ca/Ni}$ ), descrito pela equação 5.5 (Guimarães *et al.*, 2014a).

$$\beta_{Ca/Ni} = \frac{D_{Ca}}{D_{Ni}} = \frac{K_{Ca}}{K_{Ni}} \quad (5.5)$$

em que  $D_M$  é o coeficiente de distribuição do metal M e  $K_M$  a constante de equilíbrio de extração do metal M. Essa equação só é válida em extração com coexistência dos metais comparados, e em um mesmo valor de pH. Quanto maior o valor do fator de separação, maior é a relação entre as constantes de equilíbrio e, no presente caso, mais favorecido é o equilíbrio de extração de cálcio em um determinado valor de pH.

A preferência pela extração de cálcio frente ao níquel tanto pelos extratantes isoladamente quanto pela mistura entre eles fica evidente ao se analisar os fatores de separação Ca/Ni mostrados na Figura 5.8.

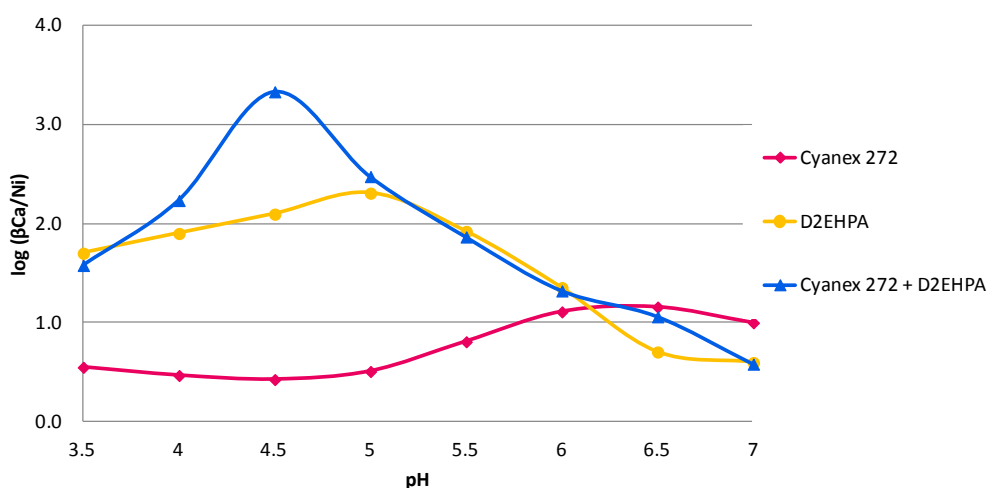


Figura 5.8 – Seletividade cálcio/níquel com Cyanex 272 e/ou D2EHPA.

Comparando a seletividade ao cálcio frente ao níquel nas extrações com as diferentes fases orgânicas avaliadas, observa-se ser menor quando se utilizou fase orgânica composta apenas pelo Cyanex 272 em praticamente toda a faixa de pH estudada, exceto em  $\text{pH} \geq 6,5$ . O D2EHPA se mostra tão seletivo quanto a mistura de extratantes apenas em  $\text{pH} = 3,5$  e em uma estreita faixa de pH compreendida entre 5,5 e 6,0. Já a mistura D2EHPA + Cyanex 272 mostrou-se muito mais seletiva ao metal alcalino terroso frente a ambos extratantes em separado na faixa de pH entre 3,5 e 5,0, sendo altamente seletiva em  $\text{pH} = 4,5$ . Os dados apresentados na Tabela V.3 evidenciam que nesse valor de pH o fator de separação  $\beta_{\text{Ca/Ni}}$  na extração com a mistura é cerca de 17 vezes maior que com o D2EHPA e quase 800 vezes maior que na extração em que se utilizou o Cyanex 272.

Tabela V.3 – Fator de Separação entre cálcio e níquel em função do pH da fase aquosa ( $\beta_{\text{Ca/Ni}}$ ).

pH	Fator de Separação ( $\beta_{\text{Ca/Ni}}$ )		
	D2EHPA	Cyanex 272	D2EHPA + Cyanex 272
3,5	50,6	3,6	103,3
4,0	80,2	3,0	172,6
4,5	125,6	2,7	2159,0
5,0	204,6	3,2	300,9
5,5	84,0	6,5	73,9
6,0	22,8	13,0	21,1
6,5	5,1	14,5	11,6
7,0	4,0	10,1	3,8

#### 5.1.5. Sinergismo na separação Ca/Ni com a mistura Cyanex 272 + D2EHPA

A maior seletividade do cálcio frente ao níquel na extração com a mistura de extratantes em comparação com os extratantes separadamente indica a ocorrência de um efeito sinérgico durante a extração. Tal efeito pode ser mensurado com base no Fator de Sinergismo ( $\text{FS}_M$ ) para cada nível de pH. O fator de sinergismo é a relação entre o



coeficiente de distribuição do metal M no sistema de extração sinérgica  $[D_M(D2EHPA+Cyanex272)]$  e a soma dos coeficientes de distribuição do mesmo metal M nos sistemas com cada extratante individualmente  $[D_M(D2EHPA) + D_M(Cyanex272)]$  (Aguilar e Cortina, 2010):

$$FS_M = \frac{[D_M(D2EHPA+Cyanex272)]}{[D_M(D2EHPA) + D_M(Cyanex272)]} \quad (5.6)$$

O fator de sinergismo conforme calculado pela equação 5.6 é usado para determinar a ocorrência do efeito sinérgico de uma mistura de extratantes para um metal M em particular. A razão entre dois fatores de sinergismo calculados para metais distintos serve como inferência de ocorrência de sinergismo na extração desses metais. Da mesma forma que no fator de separação, quanto maior o valor de  $FS_M$  maior é o efeito sinérgico provocado pela mistura de extratantes no metal M (ou na razão entre dois metais). Caso  $FS_M$  seja inferior à unidade, tem-se um efeito sinérgico inverso ou um antagonismo.

Observa-se, com base nos valores apresentados na Tabela V.4, que o efeito sinérgico da mistura Cyanex 272 + D2EHPA ocorreu para cálcio em  $pH \geq 4,5$ , enquanto para o níquel este ocorreu somente em  $pH \geq 5,5$ . Percebe-se, ainda, aumento no antagonismo do níquel, que atinge limite em  $pH = 4,5$ . Assim, no que tange à separação Ca-Ni, observa-se forte efeito sinérgico na faixa compreendida entre  $4,0 \leq pH \leq 5,0$ , confirmando ser essa faixa de pH a mais adequada para a pretendida separação entre cálcio e níquel nas condições de extração estudadas.

Em  $pH = 4,5$  tem-se o maior efeito sinérgico na separação Ca-Ni, ocorrendo um efeito sinérgico na extração de cálcio e um efeito antagônico na extração de níquel. Com a utilização da mistura de extratantes, a extração de cálcio é favorecida enquanto a extração de níquel diminui em pH igual a 4,5.

Tabela V.4 – Fator de Sinergismo para cálcio e níquel na extração com Cyanex 272 e D2EHPA, em função do pH.

pH	Fator de Sinergismo ( $FS_M$ )		
	$FS_{Ca}$	$FS_{Ni}$	$FS_{Ca}/FS_{Ni}$
3,5	0,38	0,34	1,12
4,0	0,70	0,19	3,68
4,5	1,16	0,04	29,0
5,0	2,28	0,80	2,85
5,5	3,06	2,86	1,07
6,0	2,94	3,11	0,95
6,5	4,12	1,88	2,19
7,0	4,74	5,19	0,91

Dessa forma, observa-se que o efeito sinérgico varia conforme o pH da fase aquosa. Comparando os valores mostrados na Tabela V.4 com os da Figura 5.7(b), observa-se que o efeito sinérgico ( $FS_M > 1$ ) é o responsável pelo aumento na extração de cálcio a partir de pH igual a 4,5 e pela maior extração de níquel a partir de pH 5,5. O efeito sinérgico inverso para o níquel ( $FS_M < 1$ ) associado ao efeito sinérgico para cálcio ( $FS_M > 1$ ) na faixa de pH compreendida entre  $4,0 \leq \text{pH} \leq 5,0$  possibilita uma maior eficiência na separação desses metais nesse intervalo de pH.

Estudando ainda o sinergismo na separação de cálcio e níquel com a mistura Cyanex 272 + D2EHPA foi realizado um ensaio de extração nas mesmas condições dos demais ensaios, utilizando uma fase aquosa de composição semelhante ao ensaio 4.1 ( $[Ca] = [Ni] = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$  e  $[Li] = 0,100 \text{ mol.L}^{-1}$ ), porém com uma fase orgânica contendo  $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$  de Cyanex 272 e  $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$  de D2EHPA diluídos em n-heptano. A concentração de cada extratante foi reduzida à metade para tentar determinar se a variação na separação de cálcio e níquel apresentada nos resultados do ensaio 4.1 comparados aos ensaios com fase orgânica contendo somente um dos extratantes se justificava pelo aumento da concentração de extratantes disponíveis para a extração.

As curvas de extração tanto do cálcio quanto do níquel apresentam inclinações menores indicando que a extração com menor concentração de extratantes ocorre ao longo de uma faixa maior de pH com mostra a Figura 5.9. A menor inclinação se deve a

menor concentração de extratantes disponíveis para a extração. No entanto observa-se que a extração de cálcio atinge valores máximos, próximo a pH 6,5, semelhantes aos resultados obtidos utilizando o dobro da concentração de extratantes. E nessa faixa de pH a extração de cálcio é ligeiramente maior (97%) que a extração de cálcio utilizando somente o D2EHPA em concentração igual a  $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$  (93%). Isso indica que, no caso estudado, a redução na concentração de extratantes modifica o pH de extração e não a quantidade de metal removida ao fim do experimento.

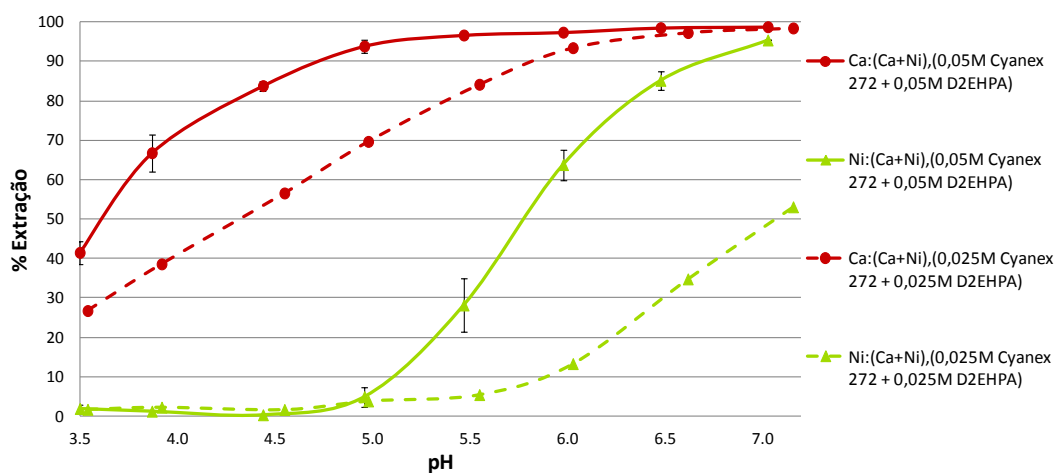


Figura 5.9 – Extração de cálcio e níquel a partir de fase aquosa bicomponente, utilizando-se fase orgânica contendo ora  $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$  ora  $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$  de Cyanex 272 + D2EHPA (razão A/O = 1; T =  $25^\circ\text{C}$ ).

A variação no pH de extração ocorre para ambos metais ao se alterar a concentração de extratantes, como mostra os resultados de  $\text{pH}_{1/2}$  na Tabela V.5. Com a redução da concentração de extratantes observa-se um deslocamento do  $\text{pH}_{1/2}$  de extração dos metais para maiores valores de pH. Contudo, o aumento desses valores de  $\text{pH}_{1/2}$  de cada metal se mostra semelhante e, assim, a distância entre o  $\text{pH}_{1/2}$  de um metal e outro também é semelhante, apresentando um pequeno aumento com a diminuição da concentração dos extratantes (2,7) em relação ao sistema com maior concentração de extratantes (2,2).

Tabela V.5 – Valores de  $pH_{1/2}$  para a extração de cálcio e níquel utilizando-se fase orgânica com a mistura Cyanex 272 + D2EHPA em diferentes concentrações.

Metal	$pH_{1/2}$ da extração de cada metal		Variação $pH_{1/2}$
	Concentração de cada extratante		
	0,05 mol.L <sup>-1</sup>	0,025 mol.L <sup>-1</sup>	
Ca	3,6	4,3	0,7
Ni	5,8	7,0	1,2
$\Delta pH_{1/2}$ (Ni-Ca)	2,2	2,7	#

O fator de separação entre cálcio e níquel apresenta uma redução com a utilização de uma menor concentração de extratantes na mistura como observado na Figura 5.10 e apresenta uma menor variação em relação ao pH. A menor presença de extratantes na fase orgânica ocasiona uma extração menos abrupta, pois é necessário aumentar mais o pH para que a extração ocorra. Porém, os resultados para o fator de separação Ca-Ni utilizando a mistura de extratantes em menor concentração são semelhantes aos valores obtidos utilizando somente o D2EHPA (0,05mol.L<sup>-1</sup>) até pH 5. A partir daí a separação utilizando a mistura de extratantes é mais eficiente que a extração com os extratantes em separado e com a mistura de extratantes em maior concentração. Isso indica que a alteração na extração utilizando a mistura pode ser responsável pela presença do Cyanex 272 e não somente ao aumento na disponibilidade de extratantes.

A faixa de pH mais indicada para a extração utilizando a mistura de extratantes em menor concentração (0,025mol.L<sup>-1</sup> de cada) é  $5,0 \leq pH \leq 5,5$ .

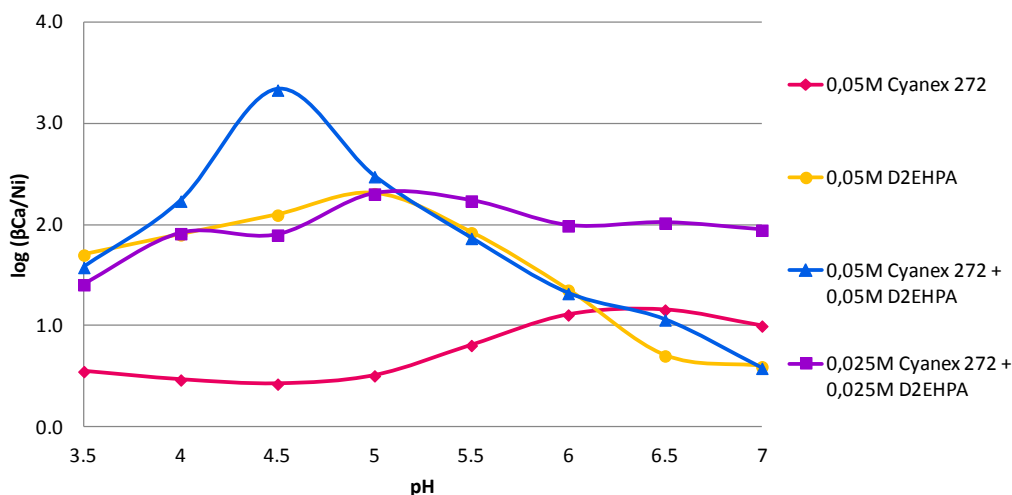


Figura 5.10 – Seletividade cálcio/níquel com Cyanex 272 e/ou D2EHPA em diferentes concentrações.

## 5.2. Análise qualitativa da fase orgânica

Algumas alíquotas da fase orgânica coletadas durante os ensaios de extração foram analisadas utilizando-se as seguintes técnicas de caracterização: Espectrometria de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) e Espectroscopia Raman.

FT-IR é uma ferramenta útil para estudar as alterações em comportamento de complexação que estão relacionados com os extratantes. Vibrações moleculares relativas às ligações químicas podem dar origem a bandas de absorção ao longo da região do infravermelho (Voorde, 2008).

As análises por Infravermelho e Raman podem indicar as alterações ocorridas nas ligações dos extratantes durante a extração através da comparação dos espectros dos extratantes e soluções orgânicas de extratantes isentos do metal com os espectros das fases orgânicas que apresentam os complexos de níquel e/ou cálcio formados. Essas técnicas evidenciam sinais em diferentes comprimentos de ondas para diferentes grupos funcionais presentes.

### 5.2.1. Infravermelho (FT-IR)

As análises de infravermelho foram realizadas no Laboratório de Infravermelho, do Departamento de Engenharia Mecânica da UFMG. O Espectrômetro com Transformada de Fourier de marca Vertex 70 foi utilizado empregando a técnica de Reflectância total atenuada.

A Figura 5.11 mostra os espectros FT-IR do n-heptano e dos extratantes D2EHPA e Cyanex 272 puros. Os sinais para os extratantes e para o n-heptano que aparecem nos intervalos de  $1350-1450\text{cm}^{-1}$  e  $2800-3000\text{cm}^{-1}$  são referentes às ligações C – H presentes no n-heptano e nas cadeias carbônicas dos extratantes. As bandas características do extratante D2EHPA referentes às ligações P = O, P – O – C ou P – O – H e O – H podem ser observadas em frequências iguais a  $1230$ ,  $1025$  e  $1670\text{cm}^{-1}$ , respectivamente. Para o Cyanex 272 as bandas características são P = O, P – O – H e O – H foram observadas em frequências iguais a  $1160$ ,  $950$  e  $1670\text{cm}^{-1}$ , respectivamente. Esses resultados corroboram estudos anteriores de Sainz-Diaz *et al.* (1996), Morais e Mansur (2004), Rao (1963), Sato e Nakamura (1972), Islam *et al.* (2007) e Darvishi (2005).

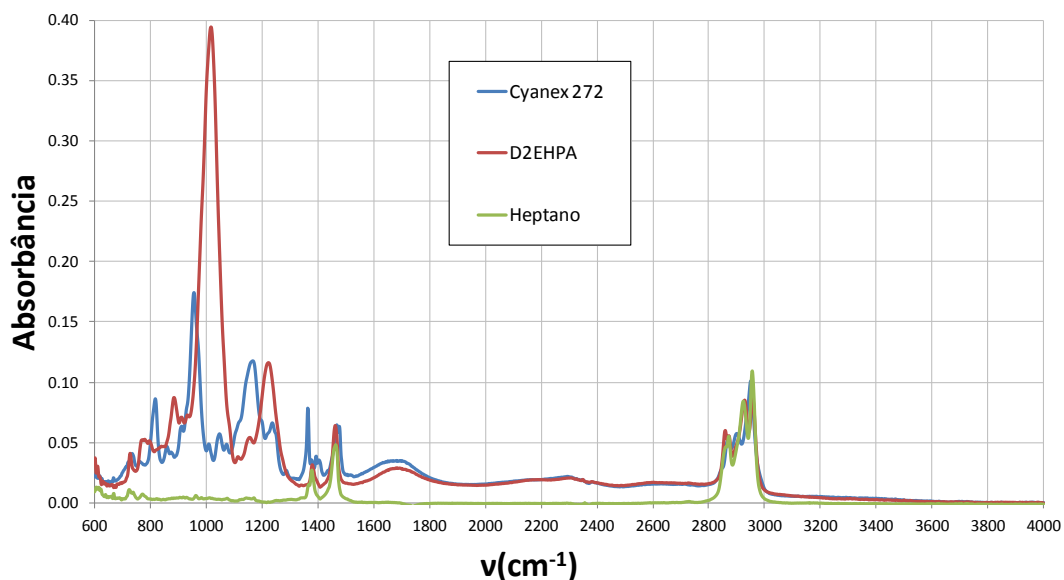
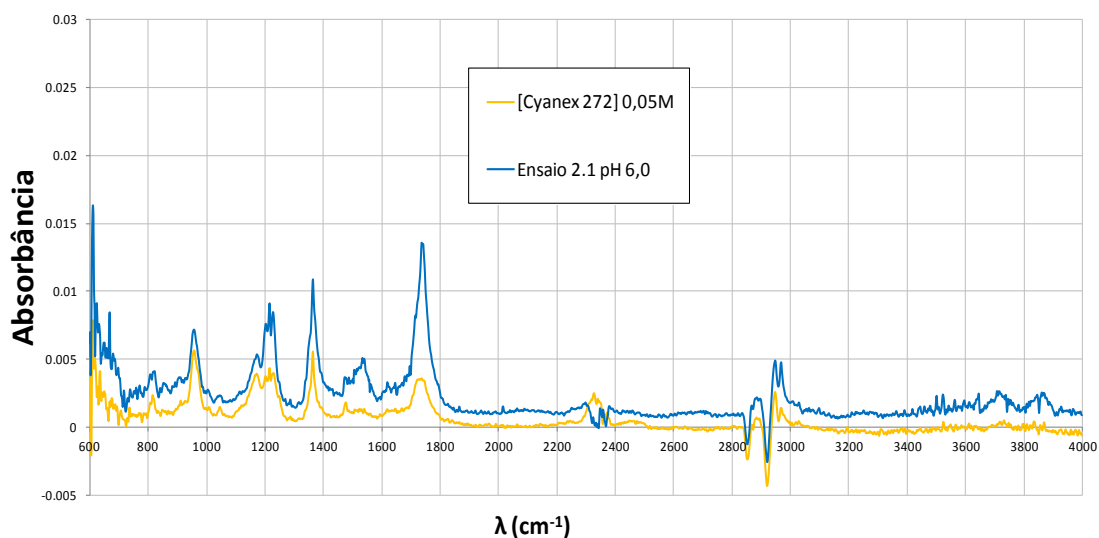


Figura 5.11 – Espectro FT-IR do n-heptano, D2EHPA e Cyanex 272 puros.

Foram obtidos os espectros de FT-IR de algumas amostras da fase orgânica contendo somente os extratantes diluídos e também da fase orgânica carregada de metal. Os resultados obtidos foram inconclusivos visto que as baixas concentrações de metal e de extratantes na fase orgânica geraram sinais de pequenas intensidades, sendo muitas vezes na proporção do ruído do aparelho. Como observado na Figura 5.12(a), a absorvância máxima foi próxima de 0,015 para as amostras com Cyanex 272 e atingiu um valor máximo em torno de 0,018 para as amostras com o D2EHPA, segundo a Figura 5.12(b). Comparando-se aos valores mostrados na Figura 5.11, percebe-se que nos espectros dos extratantes e n-heptano puros a absorvância máxima atinge 0,40.

Além disso, o n-heptano por estar em maior quantidade e gerar sinais na região estudada, bem como ruídos devido às suas impurezas, apresentou bandas de vibrações mais intensas que encobriram alguns dos resultados das amostras. Isso dificultou a distinção entre bandas dos extratantes e complexos das bandas do solvente.



(a)

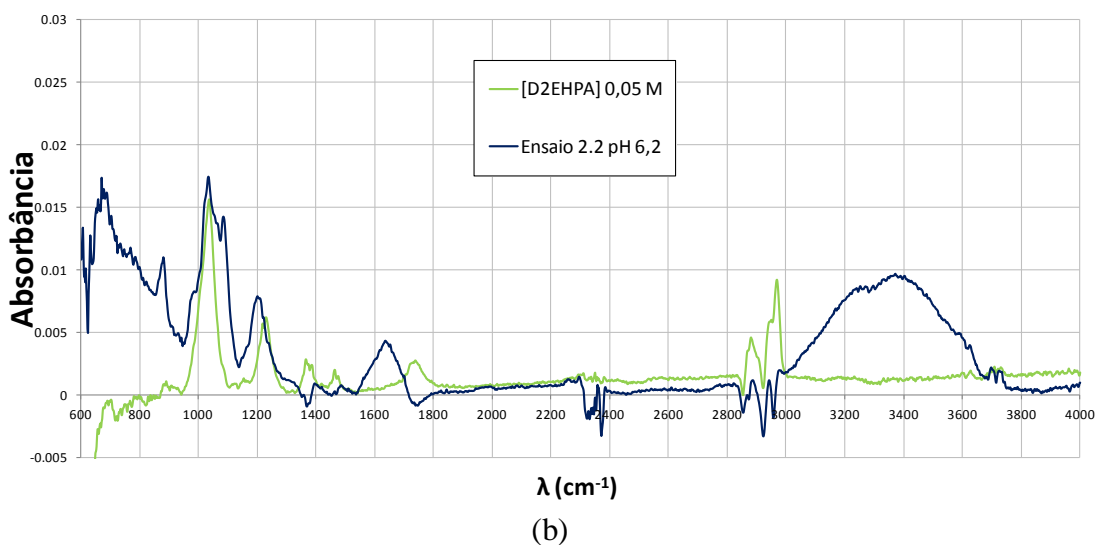


Figura 5.12 – Espectro FT-IR de (a) fase orgânica com Cyanex 272 0,05 mol.L<sup>-1</sup> (b) fase orgânica com D2EHPA 0,05 mol.L<sup>-1</sup>. Nos dois casos um espectro da fase orgânica isenta e outro carregada do metal (cálcio e/ou níquel).

Algumas sugestões para melhorar os resultados: (i) utilizar n-heptano de alta pureza (grau HPLC), (ii) aumentar a concentração de extratantes e dos metais, e (iii) solidificar os complexos metal-extratante. Essas medidas visariam diminuir os ruídos causados pelas impurezas do solvente no primeiro caso e aumentar a intensidades das bandas de vibração dos extratantes e organocomplexos metálicos nos outros dois casos.

### 5.2.2. Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman se baseia no espalhamento da luz potente de um laser monocromático irradiada sobre uma amostra. Durante a irradiação, as moléculas são excitadas pela absorção de fótons e, ao voltarem ao estado eletrônico fundamental, emitem radiação (luz espalhada) que é quantificada por um detector. A luz espalhada está associada aos modos vibracionais da molécula e pode ter comprimento menor, maior ou igual ao comprimento de onda da luz incidente (Skoog *et al.*, 2002).

As amostras de fase orgânica foram analisadas por meio de Espectroscopia Raman no Laboratório de Espectroscopia Raman do DEMET/UFMG. O espectro Raman foi obtido no espectrômetro Jobin Yvon/Horiba LabRAM - HR800 com laser de He-Ne (632,8nm). O sinal Raman foi coletado por um microscópio Olympus BX-41 que possui



objetivas de 10X, 50X e 100X e um detector CCD resfriada com N<sub>2</sub> líquido da Spectrum One. Os espectros foram adquiridos com uma potência de laser 8mW incidindo numa área de 1 mm<sup>2</sup> na amostra. O tempo de aquisição foi de 10s, e para aumentar a razão sinal/ruído, o número de aquisições foi de 5 vezes.

Em uma cubeta de vidro foi colocado 10mL de amostra fazendo-se incidir diretamente sobre a amostra a luz laser. As amostras analisadas apresentaram espectros de Raman semelhantes e, assim, não foi possível diferenciá-los e analisar as interações químicas ocorridas na fase orgânica. Tal semelhança é evidenciada na Figura 5.13. Os espectros obtidos para as fases orgânicas contendo Cyanex 272, D2EHPA (ambos diluídos em n-heptano) e uma alíquota da fase orgânica coletada do ensaio 2.2 em pH igual a 6,5 (com extração em torno de 75% de níquel e 95% de cálcio) apresentam-se muito similares.

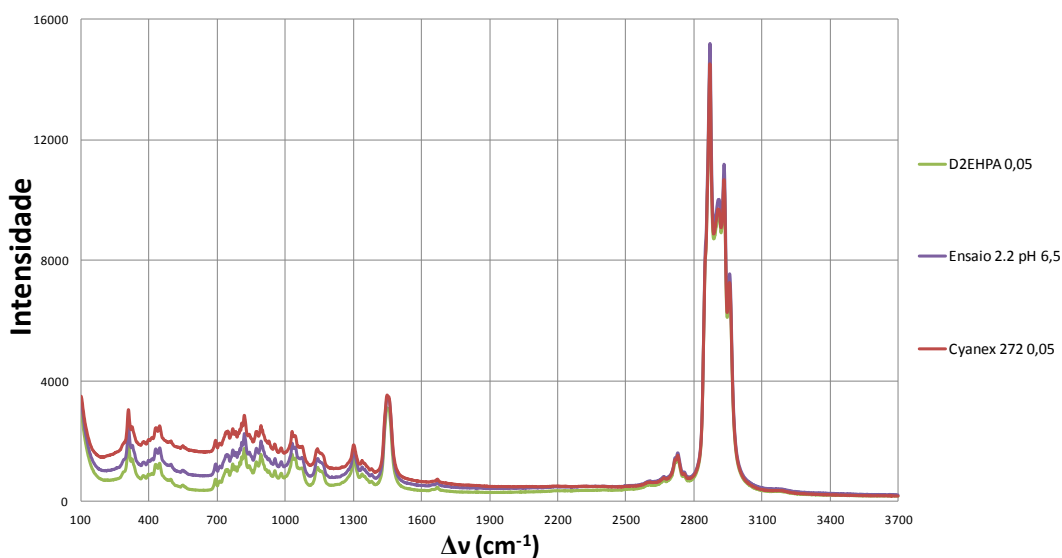


Figura 5.13 – Espectro Raman do D2EHPA e Cyanex 272 (ambos 0,05 mol.L<sup>-1</sup> em n-heptano) e amostra da fase orgânica do ensaio 2.2 em pH = 6,5.

Analisando a Figura 5.13 de 100 a 700 cm<sup>-1</sup> que, em geral, segundo Skoog *et al.* (2002), é a região de evidência das energia vibracionais de ligações metal – ligante, não é possível notar diferenças que indiquem a formação de tal ligação. Isso pode ser explicado pela baixa concentração de metal na fase orgânica (máxima igual a 0,01 mol.L<sup>-1</sup>) comparada à concentração de extratante livre (máximo 0,05 mol.L<sup>-1</sup>). O

espectro que contém o complexo formado não explicita o sinal referente à ligação metal-ligante devido à sobreposição dos sinais do extratante e do solvente. Uma sugestão seria aumentar a concentração do metal na fase aquosa e do extratante na fase orgânica proporcionando maior concentração de complexo formado na fase orgânica.

## 6. CONCLUSÕES

A extração por solventes sinérgica constitui uma alternativa para melhorar a separação entre metais. No presente trabalho a técnica foi estudada aplicada à separação cálcio-níquel utilizando-se uma mistura dos extratantes organofosforados D2EHPA (di-2-etilhexil ácido fosfórico) e Cyanex 272 (bis-2,4,4-trimetilpentil ácido fosfínico).

A metodologia proposta mostrou-se adequada, permitindo avaliar as interações nas distintas fases do sistema, embora necessite de algum aprimoramento futuro. O próximo passo é testar a metodologia utilizada em um sistema típico proveniente de HPAL com as condições operacionais utilizadas e concentrações típicas de um licor de lixiviação proveniente desse sistema. E com isso pode-se inferir se as variações observadas serão coerentes com as observadas no presente trabalho.

A análise quantitativa da fase aquosa apresentou reprodutibilidade, com desvios nas porcentagens de extração relativamente baixos (< 5% na média e máximo de 14% em um ponto).

As seguintes conclusões foram obtidas:

- Não houve extração percentual relevante de lítio nas condições dos ensaios de extração realizados: Cyanex 272 (< 5%), D2EHPA (< 10%) e mistura de extratantes (< 8%).
- A extração de cálcio e de níquel por Cyanex 272 ou D2EHPA, ou ainda pela mistura de extratantes, obedece ao comportamento típico exibido por extratantes catiônicos. Com o aumento do pH da fase aquosa a extração dos metais aumenta, sendo que o cálcio foi extraído em menores valores de pH que o níquel. O D2EHPA (ácido fosfórico) extrai os metais em menores valores de pH que o Cyanex 272 (ácido fosfínico) por se tratar de um ácido mais forte. Na extração com D2EHPA, os valores do  $pH_{1/2}$  para cálcio e níquel foram, respectivamente, < 3,5 e 4,7, enquanto que na extração com Cyanex 272 apresentaram valores iguais a 6,7 e > 7,0, respectivamente.
- O cálculo das constantes de equilíbrio de extração dos metais estudados não foi possível, já que o procedimento adotado requer o pré-estabelecimento da estequiometria e o conhecimento da concentração de extratante livre no

equilíbrio. Sugere-se aumentar a concentração de extratante para  $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$  em estudos futuros.

- A análise da competição entre os metais na fase aquosa revelou que a presença de níquel, em concentrações equimolares à de cálcio, não interfere na extração de cálcio independentemente da composição da fase orgânica (Cyanex 272, D2EHPA ou Cyanex 272 + D2EHPA). Já a extração de níquel na presença de cálcio é deslocada para maiores valores de pH utilizando o D2EHPA na fase orgânica ( $\Delta\text{pH}_{1/2} = 1,4$ ) e também a mistura de extratantes ( $\Delta\text{pH}_{1/2} = 0,9$ ).
- No caso da competição entre os extratantes, observou-se que as curvas de extração dos metais são semelhantes às curvas de extração obtidas ao se empregar somente o D2EHPA. Esse comportamento é observado nos ensaios com fase aquosa mono e bicomponente, indicando ser o D2EHPA o principal responsável pela extração dos metais na presença da mistura Cyanex 272 + D2EHPA na fase orgânica.
- A presença do Cyanex 272 na fase orgânica bicomponente favorece a extração de níquel comparada a extração pelo D2EHPA, em presença de cálcio, a partir de pH 5, mesmo que a extração do metal pelo Cyanex 272 separadamente não seja considerável no intervalo de pH do experimento.
- A mistura Cyanex 272 + D2EHPA é mais seletiva ao cálcio frente ao níquel no intervalo  $4,0 \leq \text{pH} \leq 5,0$  comparado aos extratantes separadamente obtendo-se seletividade máxima em  $\text{pH} = 4,5$ , logo este é o valor de pH ideal para a separação entre esses metais.
- O efeito sinérgico da mistura Cyanex 272 + D2EHPA ocorreu para cálcio em  $\text{pH} \geq 4,5$ , enquanto para o níquel este ocorreu somente em  $\text{pH} \geq 5,5$ . O efeito sinérgico inverso para o níquel ( $\text{FS}_M < 1$ ) associado ao efeito sinérgico para cálcio ( $\text{FS}_M > 1$ ) entre  $4,0 \leq \text{pH} \leq 5,0$  indica um maior sinergismo na separação desses metais nesse intervalo de pH, sendo máximo em  $\text{pH} = 4,5$  para a separação Ca/Ni.
- Com a realização do ensaio utilizando a metade da concentração de extratantes na mistura observou-se que a variação na extração utilizando a

mistura pode ser responsável pela presença do Cyanex 272 e não somente ao aumento na disponibilidade de extratantes.

- As análises dos espectros de FT-IR e Raman das amostras de fase orgânica foram inconclusivas sobre as estruturas formadas nessa fase. As baixas concentrações dos organocomplexos metálicos formados e dos extratantes produziram sinais nos espectros de baixa intensidade que, muitas vezes, ficaram na proporção dos ruídos ou foram sobrepostos pelos sinais dos extratantes e diluente. Além disso, a presença de impurezas no n-heptano, que absorvem na região do infravermelho e Raman, também interferiram na visualização dos sinais desejados. Assim, a concentração de metais e extratantes utilizados deveriam ser maiores para aumentar os sinais devidos às absorções por essas espécies.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGUILAR, M., CORTINA, J. L. Solvent Extraction and Liquid Membranes; Fundamentals and Applications in New Materials. 1.ed. London: CRC Press, 2010. 368p.

BARBOSA, L. C. A. Espectroscopia no infravermelho na caracterização de compostos orgânicos. 1. Ed. Viçosa: Ed. UFV, 2007.

BARNES, S-J.; LIGHTFOOT, P.C. Formation of magmatic nickel-sulfide ore deposits and processes affecting their copper and platinum-group element contents. Economic Geology 100th Anniversary Volume, p.179-213, 2005.

BART, H. J., ROUSSELLE, H. P. Microkinetics and reaction equilibria in the system ZnSO<sub>4</sub>/D2EHPA/isododecane. Hydrometallurgy, v.51, p.285– 298, 1999.

CHENG, C.Y., Purification of synthetic laterite leach solution by solvent extraction using D2EHPA. Hydrometallurgy, v.56, p.369–386, 2000.

CHENG, C.Y., Solvent extraction of nickel and cobalt with synergistic systems consisting of carboxylic acid and aliphatic hydroxyoxime. Hydrometallurgy, v.84, p.109-117, 2006.

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.

DALVI, A., BACON, W., OSBORNE, C. The past and the future of nickel laterites. PDAC 2004 International Convention, Trade Show & Investors Exchange, proceedings, March, 27p., 2004.

DARVISHI, D., HAGHSHENASA, D.F., ALAMDARIB, E. K., SADRNEZHAADA, S. K., HALALIA, M. Synergistic effect of Cyanex 272 and Cyanex 302 on separation of cobalt and nickel by D2EHPA. Hydrometallurgy, v.77, p.227-238, 2005.

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.

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.

FEATHER, A., BOUWER, W., SWARTS, A., NAGEL, V. Pilot-plant solvent extraction of cobalt and nickel for Avmin's Mkomati project. Proc. of ISEC 2002, p.946-951, 2002.

FLETT, D.S., Solvent extraction in hydrometallurgy: the role of organophosphorus extractants. Journal of Organometallic Chemistry, v.609, p.2426-2438, 2005.

GEORGIU, D., PAPANGELAKIS, V.G., Sulfuric acid pressure leaching of a limonitic laterite: chemistry and kinetics. Hydrometallurgy, v.49, p.23-46, 1998.

GODFREY, J.C., SLATER, M.J., Liquid-Liquid Extraction Equipment. John Wiley & Sons, UK, 1994.

GOMES, R.A.M., Aumento da recuperação de Níquel, Cobalto e Cobre nas etapas de pirometalurgia e hidrometalurgia da Votorantim Metais Níquel – Niquelândia. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Minas Gerais, BH, MG, Brasil, 86p., 2010.

GUIMARÃES, A.S., Purificação de níquel a partir de soluções sulfúricas por extração por solventes utilizando-se Cyanex 272 e mistura de extratantes. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Minas Gerais, BH, MG, Brasil, 144p., 2014.

GUIMARÃES, A.S., SILVA, P.S., MANSUR, M.B. Purification of nickel from multicomponent aqueous sulfuric solutions by synergistic solvent extraction using Cyanex 272 and Versatic 10. Hydrometallurgy, v.150, p.173-177, 2014a.

GUIMARÃES, A.S., SILVA, P.S., MANSUR, M.B. Separation of nickel from calcium and magnesium by using mixtures of Cyanex 272 and D2EHPA. Anais do International Solvent Extraction Conference (ISEC 2014), Würzburg, Alemanha, p.838-842, 2014b.

GUPTA, C.K., Chemical Metallurgy Principles and Practices. India, p.343, 516-518, 2003.

HAGHSHENASA, D.F., DARVISHI, D., ETEMADI, S., HOLLAGH, A. R. E., ALAMDARIB, E. K., SALARDINI, A. A. Interaction between TBP and D2EHPA during Zn, Cd, Mn, Cu, Co and Ni solvent extraction: A thermodynamic and empirical approach. Hydrometallurgy, v.98, p.143-147, 2009.

HATCH ASSOCIATES LTD. Onca-Puma Feasibility study Report, 2004.

ICZ – Instituto dos metais não ferrosos. Portal do níquel. Disponível em: <http://www.icz.org.br/portaldoniquel/index.php>. Acesso em 25 jan. 2014.

ISLAM, M. B., HAQUE, M. Z., ISLAM, M. S. Studies on Cyanex-272 Complexes of Mg (II), Ca (II) and Fe (III). Bangladesh J. Sci. Ind. Res, v.42 (4), p.475-482, 2007.

JOSEPH, R., BOLDT, J.R., The winning of Nickel. 1st ed. Princeton, New Jersey: D.Van Nostrand Company Inc., 1967.

KOLARIK, Z., Critical evaluation of some equilibrium constants involving acidic organophosphorous extractants. *Pure appl. Chem.*, 54 (12), 2593–2674, 1982.

KUMAR, S., TULASI, G. L. Aggregation vs. Breakup of the organic phase complex. *Hydrometallurgy*, v.78, p.79-91, 2005.

LO, T.C., BAIRD, M.H.I., HANSON, C., *Handbook of Solvent Extraction*, 1ed., John Wiley & Sons, USA, 1983.

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., 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.

MANSUR, M.B., SLATER, M.J., BISCAIA Jr., E.C. Equilibrium analysis of the reactive liquid-liquid test system  $ZnSO_4/D2EHPA/n$ -heptane. *Hydrometallurgy*, v.63, p.117-126, 2002.

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, 2006.

MORAIS, B.S., MANSUR, M.B., Characterization of the reactive test system  $ZnSO_4/D2EHPA$  in n-heptane. *Hydrometallurgy*, v.74, p.11-18, 2004.

MÖRTERS, M., BART, H. J. Extraction equilibria of zinc with bis(2-ethylhexyl) phosphoric acid. *J. Chem. Eng. Data*, v.45 (1), p.82-85, 2000.

MOSKALYK, R.R., ALFANTAZI, A.M., Nickel laterite processing and electrowinning practice. *Minerals Engineering*, v.15, p.593-605, 2002.

MUDD, G.M. Global trends and environmental issues in nickel mining: sulfides versus laterites. *Ore Geology Reviews*, v.38, p.9-26, 2010.

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.

PARK, K.H., REDDY, B.R., JUNG, S.H., MOHAPATRA, D., Transfer of cobalt and nickel from sulphate solutions to spent electrolyte through solvent extraction and stripping. *Separation and Purification Technology*, v.51, p.265-271, 2006.



PRESTON, J., DU PREEZ, A. C., Separation of nickel and cobalt from calcium, magnesium and manganese by solvent extraction with synergistic mixtures of carboxylic acids. *The Journal of The Southern African Institute of Mining & Metallurgy*, v.104, no.6, p.333-338, 2004.

Disponível em: <http://www.saimm.co.za/Journal/v104n06p333.pdf>. Acesso em 13-01-2014.

PRESTON, J., Solvent extraction of base metals by mixtures of organophosphoric acids and non-chelating oximes. *Hydrometallurgy*, v.10, p.187-204, 1983a.

PRESTON, J., Solvent extraction of nickel and cobalt by mixtures of organophosphoric acids and non-chelating oximes. *Hydrometallurgy*, v.11, p.105-124, 1983b.

PRESTON, J., Solvent extraction of nickel and cobalt by organophosphorous acids. I. Comparison of phosphoric, phosphonic and phosphinic acid systems. *Hydrometallurgy*, v.9, p.115-183, 1982.

PRESTON, J., DU PREEZ, A., Separation of nickel and calcium by solvent extraction using mixtures of carboxylic acids and alkylpyridines. *Hydrometallurgy*, v.58, p.239-250, 2000.

PRESTON, J., DU PREEZ, A., Solvent extraction of nickel from acidic solutions using synergistic mixtures containing pyridinecarboxylate esters. Part 1. Systems based on organophosphorous acids. *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, v.66 (1), p.86-94, 1996.

PRESTON, J., DU PREEZ, A., Synergistic effects in the solvent extraction of some divalent metals by mixtures of Versatic acid and pyridine carboxylate esters. *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, v.61 (2), p.159-166, 1994.

RAO, C.N.R. *Chemical Applications of Infrared Spectroscopy*. Academic Press, London, UK, 1963.

REID, J., BARNETT, S., Nickel Laterite Hydrometallurgical Processing Update, Nickel-Cobalt-8, Technical Sessions Proceedings, Alta Metallurgical Services, Perth, W. Australia, 2002.

RITCEY, G.M., ASHBROOK, A.W., *Solvent Extraction – Principles and Applications to Process Metallurgy*. Volume I e II. Elsevier, Holanda, 1984.

RITCEY, G.M., State of the art and future directions in solvent extraction. In: *Proc. of the third International Solvent Extraction Workshop*, p.42, Canada, 2003.

RYDBERG, J., COX, M., MUSIKAS, C., CHOPPIN, G.R. *Principles and practices of solvent extraction*, Marcel Dekker, New York, 723p., 2004.

SAINZ-DIAZ, C.I., KLOCKER, H., MARR, R., BART, H.-J. New approach in the modelling of the extraction equilibrium of zinc with bis-(2-ethylhexyl) phosphoric acid. *Hydrometallurgy*, v.42 (1), p.1-11, 1996.

SATO, T., NAKAMURA, T. The complexes formed in the divalent metal–sulphuric acid–di(2-ethylhexyl) phosphoric acid extraction systems—cobalt(II), nickel(II) and copper(II) complexes. *J. Inorg. Nucl. Chem*, v.34, p.3721-3730, 1972.

SILVA, C.S. *Balanço Mineral Brasileiro*. 2001.

SKOOG, D. A., HOLLER, F.J., NIEMAN, T. A. *Análise Química Instrumental*. 5.ed., Porto Alegre. Bookman, 2002.

TAIT, B.K. Cobalt–nickel separation: the extraction of cobalt(II) and nickel(II) by Cyanex 301, Cyanex 302 and Cyanex 272. *Hydrometallurgy*, v.32 (3), p.365-372, 1993.

TSAKIRIDIS, P.E., AGATZINI, S. L. Process for the recovery of cobalt and nickel in the presence of magnesium and calcium from sulphate solutions by Versatic 10 and Cyanex 272. *Minerals Engineering*, v.17, p.535-543, 2004.

VOORDE, I. V. Studies of the complexation behaviour of transition metals applicable in membrane technologie. Belgium: Department of Industrial Engineering, 2008. 320p. (Thesis, Doctor of Science, in chemistry).

XAVIER, F. M. R. S. Development of Technical and Economical Parameters Affecting Processes Selection to Treat Nickel Laterite Ores. *Dissertação de Mestrado*. Universidade Federal de Minas Gerais, BH, MG, Brasil, 150p., 2008.