

Marina Vasconcelos Lara

Separação de metais, em meio sulfúrico, por extração líquido-líquido, a partir de mistura multicomponente

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Engenharia Química da
Universidade Federal de Minas Gerais

Orientadora: Prof^ª. Adriane Salum

Belo Horizonte

Escola de Engenharia da UFMG

Dezembro / 2011

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

Separação de metais, em meio sulfúrico, por extração líquido-líquido, a partir de mistura multicomponente

Autora: Marina Vasconcelos Lara

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Adriane Salum

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de

MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA

Belo Horizonte

Dezembro / 2011

Lara, Marina Vasconcelos.

L318s Separação de metais, em meio sulfúrico, por extração líquido-líquido, a partir de mistura multicomponente [manuscrito] / Marina Vasconcelos Lara. - 2011.

iv,94 f., enc.

Orientadora: Adriane Salum.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Anexos: f. 88-94.

Bibliografia: f. 82-87.

1. Engenharia química - Teses. 2. Hidrometalurgia - Teses. I. Salum, Adriane. II. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. III. Título.

CDU: 66.0(043)

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a meu pai, Renato, pelo apoio constante, carinho, incentivo. À minha mãe, Sandra, e irmã Cristina, pela presença e amizade.

À equipe de pesquisa (Tânia, Julio, Cibele, Estêvão, Márcia, Geraldo), pelas sugestões e ajuda. Ao Matheus e Emílio, pelas análises.

E, principalmente, à minha orientadora, Adriane Salum, pelos ensinamentos na graduação, especialização e mestrado, pela dedicação, esforço e, também, amizade. (Obrigada, Henrique, Ana e Roberto, pela paciência).

RESUMO

No trabalho desenvolvido, foi feito um estudo da purificação de um licor multicomponente de níquel, utilizando a técnica de extração líquido-líquido. Os principais contaminantes presentes na solução de níquel (concentração de 4,3 g/L), que tiveram remoção priorizada, foram o ferro (concentração de 33,9 g/L) e o alumínio (concentração de 5,5 g/L). Para alcançar esse objetivo, foram avaliadas duas rotas de purificação. Na primeira rota, a purificação foi realizada pela técnica de extração líquido-líquido, realizada em duas etapas. A primeira etapa foi realizada em seis estágios, de 20 minutos cada e temperatura de 60 °C, e utilizando solvente composto por 30% v/v de Cyanex[®] 272, 30% v/v de TBP e 40% de Escaid[™] 110, destinada à remoção do ferro, na faixa de pH entre 1,2 e 2,3. A segunda etapa foi composta por quatro estágios, de 15 minutos cada e temperatura de 60 °C, e utilizando solvente composto por 20% v/v de Cyanex[®] 272, 5% v/v de TBP e 75% de Escaid[™] 110, na faixa de pH entre 3,0 e 3,7, destinada à remoção de alumínio. Para encontrar as condições descritas, que levaram a uma maior extração, foram investigadas as variáveis tempo, temperatura e concentração de extratante. Na segunda rota, foi utilizada também a técnica de extração líquido-líquido, em uma única etapa, para a remoção do ferro e do alumínio, realizada em seis estágios, de 20 minutos cada e temperatura de 60°C, na faixa de pH que variou entre 1,2 a 3,5 e utilizando solvente composto por 30% v/v de Cyanex[®] 272, 30% v/v de TBP e 60% de Escaid[™] 110. Os resultados encontrados mostraram que as duas alternativas atenderam ao objetivo proposto de purificar a solução multicomponente apresentada.

ABSTRACT

In this work, a study of purification of a multicomponent pregnant solution rich in nickel was developed by the use of liquid-liquid extraction technique. The main contaminants present in the nickel solution (concentration of 4.3g/L), which were primarily removed, are iron (concentration of 33.9 g/L) and aluminum (concentration of 5.5g/L). In order to remove them, two purification routes were evaluated. In the first route, the purification was performed using the liquid-liquid extraction technique in two steps. The aim of the first step was to remove iron and it was performed in six contact stages of 20 minutes each, temperature of 60 °C, pH 1.2 - 2.3, and a solvent composed of 30% v/v of Cyanex[®] 272, 30% v/v of TBP and 40% of Escaid[™] 110. The aim of the second step was to remove aluminum by the use of four contact stages of 15 minutes each, temperature of 60°C, pH 3.0 - 3.7 and a solvent composed of 20% v/v of Cyanex[®] 272, 5% v/v of TBP and 75% of Escaid[™] 110. In order to find the most suitable conditions, which would lead to the best extraction results, parameters as temperature, contact time and extractant concentration were investigated. In the second route a single liquid-liquid step was used to remove both iron and aluminum by the use of six contact stages of 20 minutes each, temperature of 60 °C, pH 1.2 - 3.0 and a solvent composed of 30% v/v of Cyanex[®] 272, 30% v/v of TBP and 60% of Escaid[™] 110. The results showed that the two alternatives fulfill the purpose of purifying the multicomponent solution presented.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	i
LISTA DE TABELAS.....	iii
1. INTRODUÇÃO	1
2. NÍQUEL	5
2.1. Dados da Mineração e Produção Industrial.....	5
2.2. Minérios de Níquel.....	8
2.3. Processos de Obtenção.....	9
3. A TÉCNICA DE EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO	16
3.1. Campos de Utilização da Técnica.....	16
3.2. Fatores Importantes na Escolha da Técnica	18
3.3. Componentes e Parâmetros da Técnica de Extração Líquido-Líquido.....	19
3.3.1. Componentes da fase orgânica (solvente).....	19
3.3.2. Variáveis-resposta da extração líquido-líquido	19
3.3.3. Características do solvente.....	20
3.3.4. Mecanismos de extração.....	21
4. ESTUDO DE PURIFICAÇÃO EM ROTAS HIDROMETALÚRGICAS – REMOÇÃO DO FERRO E ALUMÍNIO	24
4.1. Remoção do Ferro.....	24
4.1.1. Precipitação do ferro na forma de jarosita	25
4.1.2. Precipitação do ferro na forma de goethita.....	27
4.1.3. Precipitação do ferro na forma de hematita	28

4.1.4. Extração líquido-líquido para a separação de ferro.....	29
4.1.4.1. Ácidos organofosfóricos.....	30
4.1.4.2. Aminas	31
4.1.4.3. Ácido carboxílico.....	32
4.1.4.4. Cyanex® 272.....	32
4.1.4.5. Misturas de extratantes	33
4.1.4.6. Comparação das técnicas utilizadas para a remoção do ferro em rotas hidrometalúrgicas.....	36
4.2. Remoção do Alumínio	37
4.2.1. Precipitação do alumínio.....	37
4.2.2. Extração líquido-líquido para a remoção do alumínio	39
5. TRABALHO EXPERIMENTAL.....	41
5.1. Apresentação do Problema a ser Estudado.....	41
5.2. Caracterização do Licor	42
5.3. Ensaio de Extração Líquido-Líquido para a Remoção do Ferro em Solução	43
5.3.1. Ensaio de extração de ferro	43
5.3.1.1. Construção das curvas de equilíbrio	45
5.3.1.2. Influência do tempo na extração de ferro.....	47
5.3.1.3. Influência da composição do solvente e da temperatura na extração de ferro	47
5.3.2. Ensaio de reextração de ferro	47
5.4. Ensaio para a Remoção de Alumínio em Solução	48
5.4.1. Extração do ferro para posterior remoção do alumínio	48
5.4.2. Ensaio preliminares de precipitação de alumínio	48
5.4.3. Ensaio de remoção do alumínio via extração líquido-líquido	49
5.4.3.1. Influência do tempo na remoção de alumínio nos ensaios de extração líquido-líquido.....	50
5.5. Remoção Conjunta de Ferro e Alumínio em Operação Unitária Única.....	50
5.6. Avaliação das Rotas Investigadas.....	51
5.7. Equipamentos e Materiais Utilizados.....	51

5.8. Metodologia Analítica.....	52
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO	53
6.1. Ensaio Realizados para a Remoção do Ferro em Solução.....	53
6.1.1. Ensaio de extração líquido-líquido	53
6.1.1.1. Construção das curvas de distribuição para a remoção do ferro	53
6.1.1.2. Influência do tempo na extração de ferro.....	58
6.1.1.3. Influência da concentração de extratante e da temperatura na remoção de ferro	59
6.1.2. Ensaio de reextração de ferro	66
6.1.3. Remoção de ferro para as etapas subsequentes	67
6.2. Remoção do Alumínio	69
6.2.1. Ensaio preliminares de precipitação	69
6.2.2. Ensaio de extração líquido-líquido	70
6.2.2.1. Influência do tempo na remoção de alumínio nos ensaios de extração líquido-líquido.....	72
6.3. Remoção Conjunta de Ferro e Alumínio em Operação Unitária Única.....	74
6.4. Análise comparativa de Rotas	76
7. CONCLUSÕES.....	79
8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	81
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	82
ANEXOS	88
ANEXO I - RESULTADOS DOS TESTES ONE-WAY ANOVA. INFLUÊNCIA DA COMPOSIÇÃO DO SOLVENTE NA REMOÇÃO DO FERRO EM SOLUÇÃO EM DIFERENTES TEMPERATURAS (A/O = 1:1 E TEMPO DE CONTATO ENTRE AS FASES = 20 MINUTOS)	88

ANEXO II – INFLUÊNCIA DA COMPOSIÇÃO DO SOLVENTE NA REMOÇÃO DO FERRO EM SOLUÇÃO EM DIFERENTES TEMPERATURAS. GRÁFICO DE BARRAS DE ERROS CORRESPONDENTE AOS RESULTADOS APRESENTADOS NA FIGURA 6.6 NA FORMA DE “BOXPLOT”	89
ANEXO III – RESULTADOS DOS TESTES ONE-WAY ANOVA. INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA REMOÇÃO DO FERRO EM SOLUÇÃO PARA DIFERENTES COMPOSIÇÕES DE SOLVENTE (A/O = 1:1 E TEMPO DE CONTATO ENTRE AS FASES = 20 MINUTOS)	90
ANEXO IV – INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA REMOÇÃO DO FERRO EM SOLUÇÃO PARA DIFERENTES COMPOSIÇÕES DE SOLVENTE. GRÁFICO DE BARRA DE ERROS CORRESPONDENTE AOS RESULTADOS APRESENTADOS NA FIGURA 6.7 NA FORMA DE “BOXPLOT”	91
ANEXO V – RESULTADOS DOS TESTES ONE-WAY ANOVA. INFLUÊNCIA DA COMPOSIÇÃO DO SOLVENTE NA REMOÇÃO DO FERRO EM SOLUÇÃO PARA A TEMPERATURA DE 25 °C	92
ANEXO VI – RESULTADOS DOS TESTES ONE-WAY ANOVA. INFLUÊNCIA DA COMPOSIÇÃO DO SOLVENTE NA REMOÇÃO DO FERRO EM SOLUÇÃO PARA A TEMPERATURA DE 40 °C	93
ANEXO VII – RESULTADOS DOS TESTES ONE-WAY ANOVA. INFLUÊNCIA DA COMPOSIÇÃO DO SOLVENTE NA REMOÇÃO DO FERRO EM SOLUÇÃO PARA A TEMPERATURA DE 60 °C	94

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1. Distribuição do uso do níquel nas indústrias.....	1
FIGURA 1.2. Aplicações finais do níquel.	2
FIGURA 2.1. Distribuição dos depósitos de níquel no mundo	6
FIGURA 2.2. Preço do níquel no período de janeiro 2000 a novembro de 2011 em US\$/tonelada negociado pela LME (London Metal Exchange)	7
FIGURA 4.1. Condições para precipitação de hematita, goethita e hidróxido férrico e sais de hidroxissais, incluindo a jarosita, a partir de uma solução de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 0,5M ..	26
FIGURA 4.2. Descrição da formação de íons aluminato	38
FIGURA 5.1. Diagrama esquemático da montagem utilizada nos ensaios.....	45
FIGURA 6.1. Isoterma de equilíbrio para o ferro para solvente constituído por 30% v/v de Cyanex [®] 272, 30% v/v de TBP e 40% de Escaid [™] 110 para temperatura de 50°C e tempo de contato de 15 minutos (A/O = 1:1)	53
FIGURA 6.2. Extração de metais a partir de soluções sulfúricas, utilizando, como extratante, Cyanex [®] 272 0,6M, com 10% v/v de p-nonilfenol, no diluente Kermac 470B	55
FIGURA 6.3 - Efeito do aumento da concentração de extratante na curva log E (log D) <i>versus</i> pH de equilíbrio para extratantes catiônicos.....	57
FIGURA 6.4. Concentração de ferro e níquel em função do tempo de contato entre as fases para solvente constituído por 30% v/v de Cyanex [®] 272 e 30% v/v de TBP em Escaid [™] 110, em uma temperatura de 50°C (A/O = 1:1)	58
FIGURA 6.5. – Representação de um “boxplot” com a indicação de cada um de seus parâmetros descritivos.	60
FIGURA 6.6. – Influência da composição do solvente na remoção do ferro em solução (dados obtidos em diferentes temperaturas). “Boxplot”.....	61
FIGURA 6.7. Influência da temperatura na remoção do ferro em solução, para diferentes composições de solvente. “Boxplot”	63

FIGURA 6.8. Influência da composição do solvente na remoção do ferro em solução, para cada uma das temperaturas investigadas. “Boxplot” 64

FIGURA 6.9. Concentrações de alumínio e níquel em função do tempo para ensaios de extração líquido-líquido realizados em estágio único, utilizando-se solvente composto por 20% v/v de Cyanex[®] 272, 5% v/v de TBP e 75% v/v de Escaid[™] 110 (T = 40°C e A/O = 1:2).....73

FIGURA 6.10. Fluxograma de remoção de ferro e alumínio em etapas subseqüentes.. 76

FIGURA 6.11. Fluxograma de remoção conjunta de ferro e alumínio em etapa única.. 77

LISTA DE TABELAS

TABELA 2.1. Os dez países maiores extratores de minério de níquel, e maiores consumidores, exportadores e importadores de níquel refinado em 2007.	5
TABELA 2.2. Total das reservas de níquel no Brasil, em 2008.	7
TABELA 2.3. Resumo de quatro dos processos mais utilizados na produção de níquel.....	10
TABELA 2.4. Comparação entre os processos mais utilizados no beneficiamento dos minérios lateríticos de níquel.	14
TABELA 3.1. Exemplos de extratantes ácidos comerciais utilizados na extração de metais.	22
TABELA 3.2. Exemplos de aminas comerciais utilizadas na extração de metais.	22
TABELA 3.3. Exemplos de extratantes comerciais de solvatação utilizados na extração de metais.	23
TABELA 5.1. Composição química do licor em estudo.	42
TABELA 6.1. Composição da solução aquosa inicial e das fases após cada contato (concentrações de ferro e níquel nas fases orgânicas e aquosas em equilíbrio e concentração dos outros componentes nas fases aquosas em equilíbrio) para solvente constituído por 30% v/v de Cyanex [®] 272 , 30% v/v de TBP e 40% v/v de Escaid [™] 110, temperatura de 50°C e 20 minutos de contato entre as fases (A/O = 1:1)..	54
TABELA 6.2. Composição da fase aquosa final em função do tempo de contato entre as fases, para solvente constituído de 30% v/v de Cyanex [®] 272 e 30% v/v de TBP em Escaid [™] 110 (T = 50°C e A/O = 1:1)..	59
TABELA 6.3. Condições investigadas nos ensaios para avaliação do efeito da temperatura e da composição do solvente na extração de ferro e demais elementos presentes no licor (A/O = 1:1 e tempo de contato de 20 minutos) ..	59
TABELA 6.4. Resultados obtidos para todos os elementos investigados relativos à avaliação da influência da temperatura e da concentração de extratante na remoção de ferro (A/O = 1:1 e tempo de contato entre as fases = 20 minutos) ..	65

TABELA 6.5. Resultados dos ensaios de reextração.....	66
TABELA 6.6. Composições inicial e final do licor durante a remoção do ferro.....	68
TABELA 6.7. Composição química do licor utilizado na etapa de remoção do alumínio	69
TABELA 6.8. Resultados dos ensaios de remoção do alumínio, realizados com solvente composto por 20% v/v de Cyanex [®] 272, 5% v/v de TBP em Escaid [™] 110, 15% (em mol) pré-neutralizado (número de contatos = 4; temperatura = 40°C; A/O = 1:2; tempo de contato entre as fases = 15 minutos).	71
TABELA 6.9. Influência do tempo nas concentrações de alumínio e de níquel na fase aquosa, em ensaios descontínuos de extração líquido-líquido, realizados com solvente composto por 20% v/v de Cyanex [®] 272, 5% v/v de TBP e 75% de Escaid [™] 110, a 40°C (A/O = 1:2)	72
TABELA 6.10. Influência do tempo nas concentrações de alumínio e de níquel na fase aquosa, em ensaios descontínuos de extração líquido-líquido, realizados com solvente composto por 20% v/v de Cyanex [®] 272, 5% v/v de TBP e 75% de Escaid [™] 110 (T = 40°C; A/O = 1:2).	74
TABELA 6.11. Composições da solução inicial, antes da remoção de ferro, e das soluções finais, após procedimento de 6 contatos com solvente composto por 30% v/v de Cyanex [®] 272, 30% v/v de TBP em Escaid [™] 110 (T = 60°C; A/O = 1:1 e tempo de contato entre as fases = 20 minutos).....	75
TABELA 6.12. Composições do licor inicial e das soluções finais obtidas pelas duas rotas investigadas.....	77

1. INTRODUÇÃO

O níquel é um dos metais de grande importância na indústria metalúrgica. Sua larga aplicação deve-se principalmente às suas propriedades. Confere dureza e resistência à oxidação dos materiais, ao compor ligas metálicas com outros elementos, além de apresentar propriedades ferromagnéticas e boas condutividades térmica e elétrica.

O níquel é um metal de transição, branco-prateado, maleável e dúctil, condutor de eletricidade e calor. Seu peso específico é $8,5 \text{ g/cm}^3$ e sua dureza é 3,5 na escala Mohs. Sua massa atômica é $58,68 \text{ g/mol}$, seu ponto de fusão ocorre em $1453 \text{ }^\circ\text{C}$, seu calor de fusão é de 68 cal/g e o número atômico 28. Apresenta grande resistência mecânica à corrosão e à oxidação. Está presente em materiais da indústria automotiva, aeroespacial, naval, eletrônica e de construção. Na indústria de ferro e aço, é essencial na formulação do aço inox, que consome aproximadamente 66% do total de níquel produzido (RIEKKOLA-VANHANEN,1999). Além disso, é utilizado na fabricação de baterias e catalisadores, na forma de óxidos de níquel. Dessa forma, o níquel é considerado um metal valioso e estratégico. A distribuição da utilização, nas indústrias, do níquel produzido está mostrada na FIGURA 1.1.

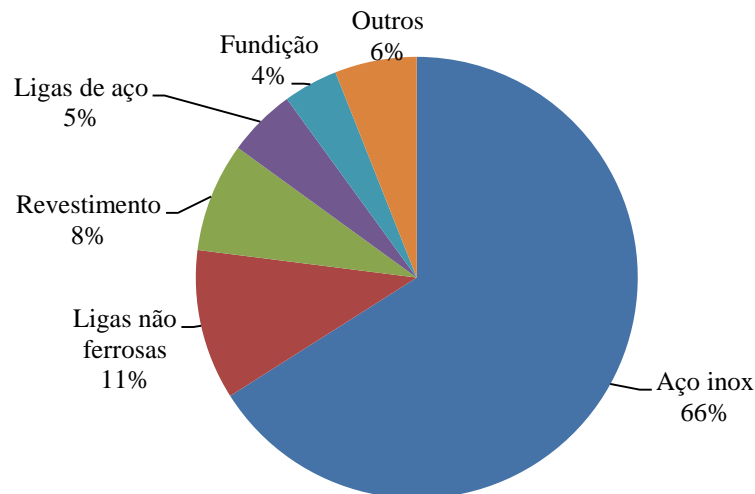


FIGURA 1.1- Distribuição do uso do níquel nas indústrias.

A distribuição da utilização do níquel, considerando sua aplicação final, está apresentada na FIGURA 1.2 (RIEKKOLA-VANHANEN,1999).

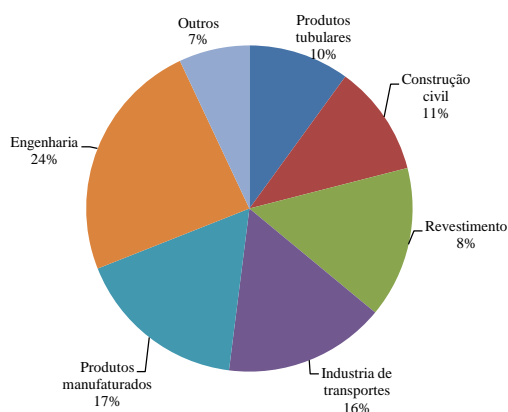


FIGURA 1.2 – Aplicações finais do níquel.

Os minerais de níquel são, geralmente, encontrados associados a outros metais como ferro, alumínio, cobalto e cobre. Por esse motivo, independentemente da forma como se apresenta o minério, seja essa sulfetada ou laterítica, bem como da rota utilizada para o processamento do minério, utilizando pirometalurgia ou hidrometalurgia, geralmente existe a necessidade de se incluir, entre as últimas fases do processamento, uma etapa que busca a purificação do produto gerado, visando à remoção de impurezas presentes no meio. No caso específico deste trabalho, tem-se uma solução ácida multicomponente, oriunda de um processo de lixiviação, contendo concentrações diversas de ferro, níquel, cobre, zinco, cobalto, entre outros. A remoção desses elementos nesse meio pode vir a ser muito trabalhosa. Muitas vezes, o ferro se precipita em uma forma gelatinosa, difícil de ser estabilizada e filtrada, o que pode levar a gargalos nos processos (LOAN *et al.*, 2006). Além deste, outros problemas são comuns. Na extração líquido-líquido de ferro, em soluções de acidez muito elevada, é difícil se realizar a extração de ferro de forma eficiente, a seletividade é baixa e a reextração apresenta problemas (SUAREZ *et al.*, 2002). Dessa forma, é necessário se fazer um estudo para se avaliar, tecnicamente, rotas que possam ser utilizadas para se purificar tal solução, removendo as impurezas presentes na solução e enriquecendo-a em níquel, para tratamento posterior. É isto que se almeja com o estudo em questão.

Para escolher a melhor etapa de purificação a ser utilizada na composição de uma rota metalúrgica, alguns fatores são levados em consideração. Entre esses estão o custo, o qual envolve a instalação, operação (reagentes, controles) e disposição dos rejeitos gerados; a efetividade técnica, que avalia a fração das impurezas removidas, o tempo gasto para as reações, a seletividade, entre outros itens; os possíveis efeitos de saúde ocupacional para a operação; as possíveis consequências ambientais. Mas essa análise não será aqui realizada.

Entre as técnicas mais comuns, utilizadas para separar o níquel dos metais aos quais esse elemento se encontra usualmente associado, estão a precipitação e a extração líquido-líquido (ou extração por solvente). A precipitação dos metais contidos no licor é, usualmente, provocada pelo aumento no pH do meio, o que ocorre com a adição de hidróxidos, carbonatos ou sulfatos. Esse método é amplamente empregado devido, principalmente, à sua simplicidade operacional e baixo custo. A desvantagem mais relevante dessa operação unitária é a formação de um resíduo perigoso, por conter metais pesados, que precisa de um acondicionamento especial, o qual pode resultar em custos elevados ou problemas ambientais. Já a extração líquido-líquido consiste, basicamente, na transferência do metal presente em fase aquosa para uma fase orgânica imiscível ou parcialmente miscível, devido a uma reação química que ocorre entre um extratante, componente da fase orgânica, e o metal. Essa técnica tem como principais vantagens a possibilidade de recuperação e aproveitamento do metal extraído, e a consequente redução de resíduo gerado, o que minimiza consideravelmente os problemas ambientais.

No presente trabalho, procura-se, portanto, buscar alternativas tecnicamente viáveis para a purificação da solução multicomponente em estudo, avaliando-se algumas possibilidades para a remoção das impurezas que acompanham o metal de interesse (níquel), com foco principal na extração de ferro e alumínio. A técnica utilizada é a extração líquido-líquido.

Assim, neste documento, são descritas as etapas de desenvolvimento do trabalho, apresentado em nove capítulos e cinco anexos. No primeiro capítulo, é introduzido o tema estudado, em que são ressaltados a relevância do trabalho e os principais objetivos. O segundo apresenta informações sobre o níquel e sua obtenção. No terceiro, é abordada a técnica de extração líquido-líquido e seus parâmetros principais. O quarto trata de algumas das principais rotas hidrometalúrgicas para a remoção de ferro e alumínio de soluções. No quinto, são descritos o

problema e a metodologia empregada nesta investigação. Os resultados alcançados são descritos e discutidos no sexto capítulo. As conclusões e sugestões para trabalhos futuros são apresentados nos capítulos sete e oito. Por fim, no nono capítulo, estão as referências bibliográficas consultadas. No final da dissertação, estão os cinco anexos.

2. NÍQUEL

2.1. Dados da Mineração e Produção Industrial

Os principais países produtores de níquel mineral são a Rússia, Canadá, Indonésia e Austrália que, somados, representam quase 60% da produção mundial. Estima-se que, no ano de 2007, a produção total de níquel contido no concentrado somou 1.600 kt. O Brasil encontra-se na décima colocação tanto na produção mineral de níquel quanto na exportação de níquel refinado (com a participação de 2% da fração mundial, nos dois casos). Os dez principais países extratores de minério de níquel e também os países consumidores, exportadores e importadores de níquel refinado estão apresentados na TABELA 2.1 (BROOKHUNT, 2007 citado por DEUTSBANK BANK, 2008).

TABELA 2.1 – Os dez países maiores extratores de minério de níquel, e maiores consumidores, exportadores e importadores de níquel refinado em 2007.

Os 10 países maiores extratores de minério de níquel, e maiores consumidores, exportadores e importadores de níquel refinado em 2007.											
Produção mineral	Massa (kt)	% do mundo	Consumo de níquel refinado	Massa (kt)	% do mundo	Exportação de níquel refinado	Massa (kt)	% do mundo	Importação de níquel refinado	Massa (kt)	% do mundo
Rússia	288,0	18%	China	330,0	23%	Rússia	244,0	36%	China	107,5	20%
Canadá	254,8	16%	Japão	169,0	12%	Canadá	136,3	20%	EUA	102,0	19%
Indonésia	188,4	12%	EUA	134,6	9%	Noruega	88,5	13%	Alemanha	75,9	14%
Austrália	184,0	12%	Alemanha	96,5	7%	Austrália	71,6	11%	Austrália	70,5	13%
N. Caledônia	125,2	8%	Taiwan	69,5	5%	Finlândia	43,3	6%	Japão	58,6	12%
Colômbia	100,5	6%	Coreia Sul	62,5	4%	Reino Unido	31,4	5%	Bélgica	39,8	7%
Filipinas	79,5	5%	Itália	53,8	4%	África do Sul	20,7	3%	Taiwan	29,0	5%
Cuba	78,4	5%	Espanha	44,0	3%	Bélgica	16,7	2%	Suécia	27,0	5%
China	67,5	4%	Bélgica	41,1	3%	China	14,6	2%	Espanha	21,0	4%
Brasil	38,4	2%	Suécia	36,5	3%	Brasil	13,3	2%	Coreia Sul	19,5	4%
Mundo	1600		Mundo	1323		Total	679		Total	551	

Fonte: (BROOKHUNT, 2007 citado por DEUTSBANK BANK, 2008).

No que se refere às reservas mundiais de níquel, Cuba ocupa o 1º lugar, contando com, aproximadamente, 17,6% do total. A Nova Caledônia detém a segunda posição, com 12%, seguida pelo Canadá com 11% e Indonésia com 10%. O Brasil, com 4,5%, encontra-se em 10º lugar no contexto mundial (ANDRADE *et al.*, 2000). Na FIGURA 2.1, é apresentada a

distribuição das reservas minerais de níquel nos continentes, com a identificação dos tipos de depósitos (sulfúricos ou lateríticos) (BROOKHUNT, 2006).

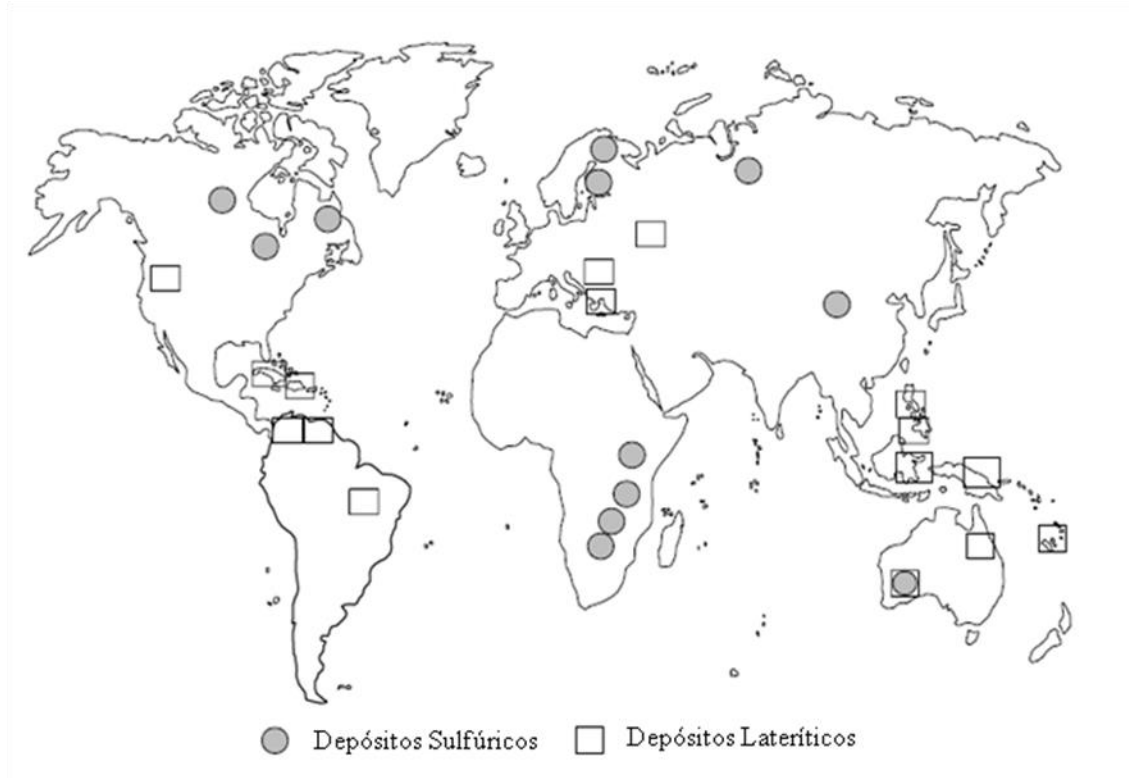


FIGURA 2.1 – Distribuição dos depósitos de níquel no mundo.

As reservas medidas brasileiras de níquel no ano de 1999 (aprovadas pelo Departamento Nacional de Produção Mineral - DNPM), cujos dados estão apresentados na TABELA 2.2, totalizam 301.016.980 t de minério, com teor médio de 1,61 %, que corresponde a 4.631.842 t de níquel contido. Essas reservas estão concentradas nos estados de Goiás (75,9%), Pará (14,5%), Piauí (6,7%) e Minas Gerais (3,0%) (ANDRADE *et al.*, 2000). As principais empresas que exploram essas minas atualmente são a Anglo American Brasil Ltda., a Vale S.A. e o Grupo Votorantim.

O preço do níquel variou muito nos últimos 11 anos, o que pode ser visto na FIGURA 2.2, que mostra o preço da tonelada de níquel para compra, em dólares americanos em função do tempo, de 2000 a maio de 2011. O menor preço no período ocorreu em outubro de 2002 quando a tonelada era vendida a US\$ 4500 e a maior alta ocorreu em maio de 2007, quando o preço chegou a US\$ 54000/tonelada (LONDON METAL EXCHANGE, 2011). Impulsionado

pela elevação do preço do metal, percebe-se um aumento de investimento em pesquisa de técnicas de recuperação do metal. Esse cenário torna viável o uso de técnicas menos utilizadas por terem custos maiores que os das tradicionais.

TABELA 2.2 – Total das reservas de níquel no Brasil, em 2008.

Total das reservas – 2008						
UF	Minério (t)	Contido (t)	Teor (%)	Reserva Indicada (t)	Reserva Inferida (t)	Total (t)
GO	229.713.447	3.176.393	2,59	57.879.538	54.274.729	341.867.714
PA	193.895.000	2.830.867	1,4	27.604.273	85.005.000	306.504.273
PI	138.000.000	2.014.800	0,98	6.005.157	137.896	144.143.053
BA	94.419.000	566.514	0,66	-	-	94.419.000
MG	5.292.806	107.231	1,32	5.376.367	3.408.513	14.077.686
SP	2.252.000	32.879	1,39	500.000	1.000.000	3.752.000
Total	663.572.253	8.728.684	1,67	97.365.335	143.826.138	904.763.726

Fonte: SILVA, 2008.

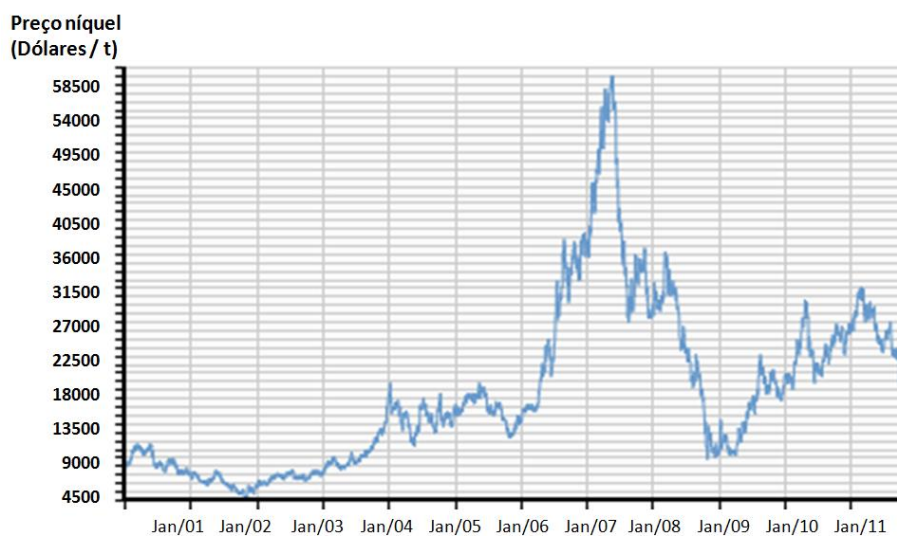


FIGURA 2.2 – Preço do níquel no período de janeiro 2000 a novembro de 2011 em US\$/tonelada negociado pela LME (London Metal Exchange).
Fonte: LONDON METAL EXCHANGE, 2011.

2.2. Minérios de Níquel

A recuperação de níquel pode ocorrer tanto a partir de minérios sulfetados, quanto de lateríticos. Cerca de dois terços das reservas mundiais de níquel são de minérios lateríticos e o restante de sulfetados.

Os minérios sulfetados possuem em sua composição, além do níquel, sulfetos de cobre, cobalto e ferro, metais valiosos como platina, prata e ouro, e também enxofre, o qual é utilizado para a produção de ácido sulfúrico. Os principais componentes desses minérios, geralmente, são pirrotita (Fe_{1-x}S , sendo $0 < x < 0,2$), pentlandita ($(\text{FeNi})_9\text{S}_8$), calcopirita (CuFeS_2) e magnetita (Fe_3O_4) (ZAIMAWATI, 2005). Os depósitos de níquel sulfetados são encontrados principalmente na Austrália, Canadá, China, África do Sul e Zimbábue. Aproximadamente 55% da produção total de níquel são provenientes de minérios sulfetados.

A ocorrência do minério laterítico se dá numa região mais superficial e seus principais componentes são limonita (níquel misturado com óxido hidratado de ferro - $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) e garnierita (silicatos hidratados de níquel - $(\text{Ni}, \text{Mg}) \text{SiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). Seus principais depósitos estão situados em, Cuba, Austrália, Indonésia, Nova Caledônia, Filipinas e Brasil. Os teores médios de níquel desses minérios estão entre 1,34 e 1,95% e os teores de óxido de ferro apresentam-se com valores acima de 24%. Neles é comum, também, a presença de cobalto. A região do Pacífico asiático possui, também, extensos depósitos de minério laterítico. Nessa região, aproximadamente 70% da produção de níquel refinado é proveniente desse tipo de minério (ZAIMAWATI, 2005; PRESTON RESOURCES LTD., 1999).

Devido a razões econômicas, a maior parte do níquel produzido (níquel eletrolítico) é proveniente das reservas de sulfetados empregados em processos pirometalúrgicos. Esse fato se deve, principalmente, à vantagem do custo energético dessa produção. No caso do minério sulfetado, a energia representa 15% do custo total da produção, enquanto para o minério laterítico esse valor chega a 45% (ZAIMAWATI, 2005). Entretanto, a contribuição da produção do minério laterítico na produção de níquel aumentou de 38% em 1995 para 45% em 2002 (MOSKALYK & ALFANTAZI, 2002). Entre os fatores que reforçam o uso de minério laterítico, tem-se:

- as reservas de níquel sulfetado, por serem mais profundas, apresentam maiores custo de extração;

- os teores médios de níquel nos minérios lateríticos, entre 1,34 e 1,95%, são mais elevados do que os nas reservas sulfetadas (0,58%) (PRESTON RESOURCES LTD., 1999; ZAIMAWATI, 2005).

Além desses fatores, leis ambientais mais rígidas têm levado a um maior esforço para a recuperação de minérios lateríticos de baixo teor (BROOKHUNT, 2006).

2.3. Processos de Obtenção

Atualmente, são utilizadas tecnologias pirometalúrgica e hidrometalúrgica para a produção de níquel. As quatro rotas mais difundidas que utilizam essas técnicas, apresentadas resumidamente na TABELA 2.3, se diferenciam, basicamente, pelas etapas iniciais (ANDRADE *et al.*, 2000). Após a obtenção do sulfeto, os fluxos dos processos são bastante semelhantes.

TABELA. 2.3 – Resumo de quatro dos processos mais utilizados na produção de níquel.

PROCESSOS DE PRODUÇÃO DE NÍQUEL			
PIROMETALÚRGICO	PAL – “Pressure Acid Leaching” (Lixiviação ácida sob pressão)	CARON/ LIXIVIAÇÃO AMONICAL	PIROMETALÚRGICO FERRO – NÍQUEL
Beneficiamento físico e concentração	Lavagem e britagem	Britagem, moagem e desumidificação do minério	Britagem e calcinação em fornos rotativos
Produção de calor por oxidação do enxofre (fornos) e formação de um <i>matte</i> (composto metálico de sulfetos em geral)	Lixiviação com ácido sulfúrico sob alta pressão e temperatura, para obtenção dos sulfatos	Redução em fornos verticais	Fusão em fornos elétricos
		Lixiviação amoniacal e posterior precipitação do carbonato de níquel	
Ataque com ácido para obtenção de sulfatos solúveis	Precipitação seletiva de impurezas (Fe, Al, Cr, Cu) e separação sólido-líquido	Lixiviação do carbonato com ácido sulfúrico e neutralização (com precipitação de impurezas)	Refino para a eliminação de impurezas e obtenção do ferro-níquel
Extração por solvente (SX) do cobalto e níquel			
Eletrólise para obtenção dos catodos de níquel e cobalto			
Escória tratada em separado em um forno elétrico para disposição dos sulfetos	Redução com hidrogênio, para obtenção de pó que é briquetado		
Catodos de Ni e Co ou <i>matte</i>	Catodo ou briquete de Ni	Catodo de Ni	Ferro-níquel

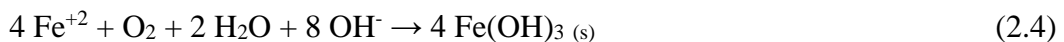
Um processo que combina piro e hidrometalurgia é o Caron / lixiviação amoniacal, muito utilizado para tratamento de minérios lateríticos e destinado à produção de níquel eletrolítico. Nas etapas iniciais, o minério passa pela britagem, moagem e secagem. Em seguida, passa para a etapa de redução em fornos verticais. Essa etapa tem como objetivo a redução seletiva dos cátions dos óxidos e/ou silicatos para a forma de metais elementares, aptos à solubilização, uma vez que os óxidos e/ou silicatos são insolúveis em solução amoniacal. Na sequência, o minério reduzido, contendo níquel, cobalto e cobre na forma elementar, é

lixiviado com uma solução de carbonato de amônio e amônia livre. Nessa etapa, busca-se solubilizar o níquel e o cobalto, precipitando-se o ferro como $\text{Fe}(\text{OH})_3$. As principais reações que ocorrem são a complexação do níquel, cobalto, cobre, a precipitação do óxido ou hidróxido de ferro e a solubilização parcial do magnésio (FUNDAÇÃO GORCEIX, 2008), as quais estão apresentadas nas EQUAÇÕES (2.1) a (2.5).

- Complexação do níquel, cobalto e cobre



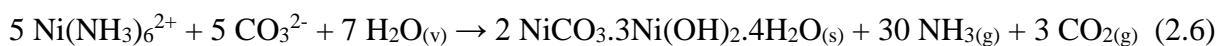
- Precipitação do óxido ou hidróxido de ferro



- Solubilização parcial do magnésio



Após a lixiviação, a solução segue para a etapa de precipitação do carbonato de níquel e recuperação da amônia contida na lama por destilação. Geralmente, a solução é colocada em contracorrente com vapor, levando à vaporização da amônia e precipitação do carbonato de níquel, cuja reação está representada pela EQUAÇÃO (2.6).



O carbonato segue, então, para a lixiviação com ácido sulfúrico, na qual os carbonatos dos metais presentes (Ni, Co, Fe, Cu, Zn, Mg, Mn, Ca) formam sulfatos e há a liberação de CO_2 . Na próxima etapa, é feita a neutralização da solução, promovendo a precipitação de impurezas como o cobre e o ferro. A seguir, utilizando-se a técnica de extração líquido-líquido, tem-se a remoção, primeiramente, do cobalto e, posteriormente, do níquel. A partir dessa fase, as duas soluções seguem processamentos distintos. A solução de cobalto passa por etapas de lavagem com solução aquosa contendo cobalto, que retiram o níquel e o magnésio do extrato. Em

seguida, o extrato passa pela etapa de reextração e o reextrato segue para a eletrólise. Os solventes utilizados no processo passam por uma etapa de regeneração, em que o solvente é colocado em contato com uma solução de H_2SO_4 , para retirada de impurezas, como ferro e zinco, para que possa ser reutilizado no processo de extração por solvente.

A solução de níquel, já isenta de cobalto, ferro, magnésio e zinco, passa pela etapa de acidificação e clarificação, que visa separar do reextrato, qualquer solução orgânica carregada, o que é feito pelo abaixamento do pH (em geral de 5,1-5,2 para 2,2-2,3) e posterior decantação. Finalmente, a solução isenta de orgânico segue para a etapa de eletrólise, na qual o níquel contido na solução de sulfato de níquel é reduzido para a forma metálica e, portanto, removido da solução por deposição no catodo.

O processo PAL (lixiviação sob pressão) também é usado no processamento de minérios lateríticos. Tem início na etapa de beneficiamento físico, na qual o minério é lavado e britado. Em seguida, o material segue para a lixiviação com ácido sulfúrico em autoclaves, sob alta temperatura e pressão, na qual há a extração dos metais da fase sólida para a fase líquida sem seletividade. A solução segue, então, para a neutralização, na qual há a adição de insumos para elevar o pH (cal, calcário), buscando a precipitação de Fe, Al, Cr e Cu. A separação sólido-líquido posterior é feita por meio de etapas de decantação. Na etapa seguinte, utiliza-se a extração líquido-líquido para remoção do cobalto e depois do níquel. As duas soluções recuperadas passam por processos independentes de eletrólise, para a obtenção de catodos de cobalto e de níquel (ANDRADE *et al.*, 2000; KYLE, 2010, RODRIGUES & SILVA, 2008).

Nos processos pirometalúrgicos, uma rota largamente utilizada para o beneficiamento de minérios sulfetados, é a apresentada a seguir. Primeiramente, ocorre o beneficiamento físico (britagem, moagem, peneiramento e ciclonação) e o minério é concentrado, por exemplo, utilizando-se a flotação. Dessa forma, é obtido um concentrado com teor bem mais elevado (até 10 vezes maior que o minério inicial). O próximo objetivo é, então, a obtenção do *matte* (composto metálico de sulfetos em geral), que chega a conter até 61% de níquel, além de cobre e cobalto. Inicialmente, o concentrado é seco e, em seguida, segue para os fornos *flash*, nos quais ocorre a oxidação do enxofre e a formação do *matte*. A escória resultante é tratada separadamente em forno elétrico para deposição de sulfetos. O *matte* produzido segue, então, para a segunda etapa do processo, o refino (ANDRADE *et al.*, 2000).

No refino, são utilizadas as mesmas operações unitárias hidrometalúrgicas da rota de Caron/ Lixiviação Amoniacal e do processo de lixiviação sob pressão:

- lixiviação para a obtenção dos sulfatos solúveis dos metais presentes, tendo ácido sulfúrico como reagente (semelhante ao processo PAL) e sem proporcionar seletividade (diferentemente do processo de Caron e, da mesma forma que o processo HPAL, ferro e magnésio também são solubilizados);

- extração líquido-líquido para a remoção do níquel e cobalto (essa etapa geralmente é precedida por operações de neutralização e purificação);

- eletrólise, que visa à obtenção dos depósitos de níquel e cobalto (ANDRADE *et al.*, 2000).

O processo pirometalúrgico ferro-níquel é utilizado em aproximadamente 19% da produção de níquel a partir de minérios lateríticos. Essa é a rota utilizada preferencialmente para tratamento de minérios com teores elevados de MgO (15-28%) e baixos teores de Fe (13-20%).

O minério é misturado ao carvão e calcinado em temperaturas na faixa de 900 °C. Uma quantidade adicional de carvão, necessária à redução, é adicionada ao material calcinado e transferida para um forno elétrico, no qual todo o níquel e cerca de 60% do ferro presente são reduzidos ao seu estado metálico. O ferro não reduzido, o magnésio presente e a sílica ficam na escória.

O refino é necessário para a remoção de enxofre, carbono, sílica, cromo e fósforo. O enxofre é removido adicionando-se carbonato de sódio, que forma Na₂S na escória. O ferro-níquel livre de enxofre segue para um convertedor, no qual as outras impurezas são oxidadas e removidas como escória. O carbono é removido como monóxido de carbono, enquanto a sílica, cromo e fósforo são removidos na escória. O produto final do processo tradicional de ferro-níquel é uma liga de ferro-níquel contendo em torno de 25% de níquel (ZAIMAWATI, 2005). Esse produto formado poderá ser usado na produção de ligas ou aço inoxidável (SILVA, 2008). Outra possibilidade nesse processo é a formação de um *matte*, utilizando-se uma fonte de enxofre antes do refino. Esse *matte* poderá ser tratado da mesma forma apresentada para o processo pirometalúrgico discutido anteriormente.

Uma comparação resumida entre os processos mais utilizados no tratamento de minérios de níquel lateríticos é apresentada na TABELA 2.4 (ANDRADE *et al.*, 2000).

TABELA 2.4 – Comparação entre os processos mais utilizados no beneficiamento dos minérios lateríticos de níquel.

PROCESSO	CARACTERÍSTICAS
Processo Caron ou Lixiviação Amoniacal	1- Elevado consumo energético
	2- Baixo custo dos reagentes
	3 - 75 a 80% de recuperação de níquel e 40 a 50% de recuperação de cobalto
	4 - Custo de capital anual de US\$ 8 a 12 por libra de níquel
Processamento de ferro-níquel	1- Elevado consumo energético
	2- Aplicabilidade para poucos tipos de minérios
	3 - 75 a 80% de recuperação de níquel e nenhuma recuperação de cobalto
	4 - Custo de capital anual de US\$ 8 a 12 por libra de níquel
Lixiviação ácida sob pressão	1- Baixo custo dos reagentes
	2- Largo uso dos reagentes
	3- Utiliza menor quantidade de energia, quando comparado aos outros processos
	4 - Mais de 90% de recuperação de níquel e 85 a 90% de recuperação de cobalto
	5- O uso dessa técnica pode apresentar restrições, dependendo do tipo de minério
	6- Linha de produtos flexível
	7- Custo-capital de US\$ 8 a 11 por libra de níquel

Vistas as rotas de produção de níquel, observa-se que a operação de extração líquido-líquido (extração por solvente) está presente em diversas rotas. Usualmente, essa etapa destina-se à remoção do níquel e também do cobalto, separadamente, para a posterior etapa de eletrólise, na qual se tem a recuperação de cada um dos metais.

Entretanto, a técnica de extração por solvente pode ser utilizada, também, para outras finalidades no decorrer do processo. Pode ser escolhida, por exemplo, como uma alternativa para auxiliar na purificação da solução, logo após a etapa de lixiviação. Por possibilitar a remoção seletiva dos metais presentes no meio aquoso, essa técnica é muito útil na remoção dos íons metálicos contaminantes, presentes no meio.

3. A TÉCNICA DE EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO

Conforme mencionado anteriormente, uma das operações unitárias utilizadas nas rotas de beneficiamento do níquel é a extração líquido-líquido, técnica que será abordada no presente trabalho.

A extração líquido-líquido é a separação de componentes de uma solução líquida, utilizando o contato dessa solução com outro líquido, imiscível ou parcialmente miscível com o primeiro (TREYBAL, 1980). É uma operação unitária de separação que se baseia na diferente distribuição do soluto entre esses dois solventes, um de natureza orgânica e o outro de natureza aquosa.

A técnica é constituída por três etapas principais: extração, lavagem e reextração. Na extração, são colocados em contato, sob agitação, a solução de alimentação, rica no soluto de interesse (fase aquosa), e o solvente extrator (orgânico), para que ocorra a extração seletiva desse soluto a partir da alimentação até que as fases entrem em equilíbrio. O solvente enriquecido, após a extração, é chamado de extrato e a solução líquida da qual o soluto foi removido é chamada de refinado (TREYBAL, 1980).

Em seguida, na etapa de lavagem, o extrato é colocado em contato com uma solução, de natureza aquosa, para a remoção de impurezas possivelmente coextraídas (solução de lavagem). Por fim, o extrato lavado segue para a etapa de reextração, na qual é colocado em contato com uma solução de reextração, também de natureza aquosa, para a qual o componente de interesse é transferido. O solvente proveniente da etapa de reextração é reciclado após passar por uma etapa de regeneração, retornando à etapa de extração (SALUM & KONZEN, 2008).

3.1. Campos de Utilização da Técnica

A extração líquido-líquido na hidrometalurgia começou em 1942, em um projeto em Nova Iorque, no qual éter era usado para a recuperação e purificação de urânio de uma solução de ácido nítrico. Entretanto, o éter foi substituído por tri-butil-fosfato (TBP) e o processo passou

a ser aplicado para a extração de nitrato de urânio. Nos anos 50, o processo de extração líquido-líquido foi, então, aplicado na recuperação de urânio a partir de licores provenientes da lixiviação de minérios de urânio com ácido sulfúrico, usando como extratante alquilaminas e D2EHPA (ácido di-2-etilhexilfosfórico). Dessa forma, a utilização dos extratantes organofosfóricos foi estabelecida no início da história da extração por solvente (FLETT, 2005).

Já nessa época, o processo de extração líquido-líquido estava sendo aplicado para a separação e recuperação de metais mais raros como Zr/Hf e Nb/Ta. Entretanto, o grande marco do avanço da técnica, em larga escala, ocorreu na década de 60, com sua aplicação para a recuperação de cobre a partir de licores provenientes da lixiviação ácida de minério oxidado de cobre, pela General Mills Inc. (FLETT, 2005; GORDON, 2006). Desde então, a técnica passou a ser cada vez mais estudada, buscando-se ampliar sua aplicação, gerar produtos mais puros e reduzir custos de produção. Para isso, têm sido investigados novos reagentes e o sinergismo entre eles, os mecanismos das reações envolvidas, a transferência de massa, a influência dos parâmetros de operação, entre outros fatores.

Dessa forma, inúmeros processos de recuperação/separação pela técnica de extração líquido-líquido, envolvendo diversas espécies metálicas, foram desenvolvidos: níquel (1970), ouro e platina (1971), cobalto (1973), germânio (1975), zinco (1976), arsênio (1980), entre outros elementos (HABASHI, 1993). Atualmente, a maioria dos elementos presentes na tabela periódica pode ser recuperada utilizando essa técnica. Entre 1995 e 2005, os metais mais citados eram os alcalinos (Rb, Cs); alcalinos terrosos (Be, Mg, Ca); metais de transição (Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Hg); metais raros Zr, Hf, Nb, Ta, Mo, W, Tc, Re, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, As, Bi, Se, Te); metais preciosos (Au, Ag, Ru, Ir, Pt, Pd, Rh); actinídeos (U, Th); lantanídeos. Apesar de o meio sulfúrico ainda ser o mais comum, existem diversos sistemas em meio clorídrico e outros (GORDON, 2006). Portanto, a extração por solvente se tornou um dos mais importantes processos de separação da hidrometalurgia.

Mas essa técnica está presente não só no processamento de minérios e em processos nucleares, mas em diversos outros campos de utilização como no processamento de componentes orgânicos, de cosméticos, de óleos vegetais, biodiesel, entre outros.

3.2. Fatores Importantes na Escolha da Técnica

A escolha da técnica de transferência de massa, dentre as possibilidades já existentes para um determinado fim, tem como consideração principal os custos relativos. A destilação e a evaporação são métodos diretos e resultam em produtos de elevada pureza. Já a extração líquido-líquido produz uma nova solução a partir da qual o componente de interesse deve ser separado, o que pode ocorrer com a utilização de operações de evaporação ou destilação. Apesar disso, a separação líquido-líquido pode ser viável, por exemplo, no caso de soluções muito diluídas, em que a evaporação não seria economicamente viável, ou para evitar decomposição térmica de determinados componentes (TREYBAL, 1980).

Em situações em que os métodos convencionais levam a um consumo elevado de reagentes químicos e geram quantidades enormes de subprodutos, muitas vezes contaminados com metais pesados, que causam problemas adicionais de disposição desses rejeitos, a extração líquido-líquido pode constituir em um método alternativo muito interessante. Isto porque, no uso de tal técnica, os reagentes são reutilizados e não há formação de subprodutos, o que pode resultar, em muitos casos, em menores custos. A separação de metais como urânio e vanádio, por exemplo, a de alguns metais de mais baixo custo como cobre e a de produtos químicos inorgânicos como ácidos fosfórico e bórico são mais econômicas quando se utiliza a extração líquido-líquido (TREYBAL, 1980).

A remoção convencional de ferro de soluções aquosas geralmente é realizada por precipitação, que será abordada mais adiante. As principais desvantagens desse processo têm início na grande quantidade de resíduo gerada, que requer espaços significativos para a sua disposição. Essa situação é agravada devido à coprecipitação, com o produto, de outros metais, como chumbo, prata, zinco, germânio e índio (ISMAEL & CARVALHO, 2003), resultando em um problema ambiental grave, na necessidade de disposição em aterros especiais e em um resíduo cuja possibilidade de reutilização é restrita (COHEN *et al.*, 2005). Dessa forma, apesar de a precipitação ser a técnica mais comum para a remoção de ferro, possíveis dificuldades de processamento enfrentadas, somadas às questões ambientais envolvidas, levam à necessidade do estudo de alternativas e de outras técnicas para a retirada desse elemento de processos hidrometalúrgicos, que incluem a extração líquido-líquido. Algumas possibilidades de reutilização desse rejeito, estudadas atualmente, serão comentadas durante a abordagem da precipitação do ferro.

3.3. Componentes e Parâmetros da Técnica de Extração Líquido-Líquido

3.3.1. Componentes da fase orgânica (solvente)

A fase orgânica (solvente) utilizada na etapa de extração é composta por três reagentes principais: extratante, modificador e diluente. O extratante é o componente ativo do solvente que extrai o soluto. Por meio de reações químicas, tem como função transformar espécies hidrofílicas em lipofílicas, o que possibilita a transferência da espécie inicialmente em fase aquosa para a fase orgânica. O modificador é adicionado ao solvente para aumentar a solubilidade do extratante ou de seus sais e/ou do complexo soluto-extratante formado no diluente, inibindo a formação de emulsão. O diluente é a substância orgânica no qual o extratante e o modificador são dissolvidos (SALUM & KONZEN, 2008).

3.3.2. Variáveis-resposta da extração líquido-líquido

As principais variáveis-resposta do processo de extração são o coeficiente de extração ou distribuição, o fator de separação, o percentual de extração e o coeficiente de reextração.

O coeficiente de distribuição (D) ou de extração (E) é a razão entre a concentração da espécie de interesse na fase orgânica ($[M]_{org}$) e a sua concentração na fase aquosa ($[M]_{aq}$), no equilíbrio. Pode ser expresso pela EQUAÇÃO (3.1), na qual o asterisco refere-se à condição de equilíbrio.

$$D = \frac{[M]_{org}^*}{[M]_{aq}} \quad (3.1)$$

Dessa forma, quanto maior o valor do coeficiente de distribuição, maior a capacidade de extração do componente de interesse pelo solvente. O valor do coeficiente de distribuição irá depender de diversos fatores como a concentração de extratante, temperatura, pH, razão dos volumes fase orgânica e fase aquosa, entre outros (RITCEY & ASHBROOK, 1984).

O fator de separação (β) ou seletividade mede a efetividade de um solvente para separar o soluto de interesse (A) de outro soluto ou de impureza também presente em solução (I).

Matematicamente, é a razão entre os coeficientes de distribuição do soluto de interesse (A) e o do outro soluto (I), como mostrado na EQUAÇÃO (3.2) (SALUM & KONZEN, 2008).

$$\beta = \frac{\frac{[MA]_{org}^*}{[MA]_{aq}}}{\frac{[MI]_{org}^*}{[MI]_{aq}}} = \frac{[MA]_{org}^* \cdot [MI]_{aq}}{[MA]_{aq} \cdot [MI]_{org}^*} \quad (3.2)$$

A porcentagem de extração (% E) é a razão entre a massa de soluto transferida da solução de alimentação para a fase orgânica em relação à massa de soluto inicialmente presente na solução de alimentação (SALUM & KONZEN, 2008), conforme mostrado na EQUAÇÃO (3.3).

$$\%E = \frac{m_{\text{extraída de soluto}}}{m_{\text{inicial de soluto}}} \cdot 100 \quad (3.3)$$

Já a porcentagem de reextração (% R), de forma semelhante, é a razão entre a massa de soluto transferida do extrato lavado para a fase aquosa final (reextrato) em relação à massa total de soluto presente no extrato lavado no início da operação de reextração (vide EQUAÇÃO (3.4)) (SALUM & KONZEN, 2008).

$$\%R = \frac{m_{\text{reextraída de soluto}}}{m_{\text{soluto inicial no extrato lavado}}} \cdot 100 \quad (3.4)$$

3.3.3. Características do solvente

Para que um solvente apresente um desempenho satisfatório na recuperação e purificação dos metais presentes em uma solução aquosa proveniente de lixiviação, este deve satisfazer a vários critérios (FLETT, 2005):

- Extrair seletivamente o metal desejado a partir da solução aquosa que o contém;
- Proporcionar a formação de um complexo soluto-solvente capaz de ser reextraído da solução orgânica para produzir uma solução a partir da qual o metal desejado possa ser recuperado. Este pode ser recuperado em diversas formas, incluindo sais cristalizados ou precipitados;

- Ser estável quimicamente e fisicamente no circuito de extração por solvente, o que possibilita a reciclagem do solvente sem perda física ou desestruturação química;
- Ser capaz de proporcionar um manuseio seguro, sendo não tóxico, não inflamável e não volátil, obedecendo às regulamentações de meio ambiente, saúde e segurança ocupacional;
- Apresentar uma cinética da extração e de reextração suficientemente rápida para permitir que o processo seja utilizado na indústria com tempos de residência aceitáveis;
- O extratante do solvente deve ser solúvel em diluentes orgânicos e apresentar custo satisfatório, para proporcionar atrativo econômico à técnica;
- A separação das fases deve ocorrer em uma taxa aceitável. Essa separação é favorecida se houver diferença de densidades consideráveis entre as fases aquosa e orgânica, se o solvente apresentar baixa viscosidade e alta tensão superficial.
- O extratante não poderá promover a formação de “crud”.

3.3.4. Mecanismos de extração

O processo pelo qual as espécies metálicas (hidrofílicas) presentes em fase aquosa interagem com o extratante formando um complexo hidrofóbico pode ocorrer das seguintes maneiras (SALUM & KONZEN, 2008):

- *Mecanismo de substituição* (conhecido também como troca catiônica ou mecanismo de formação de compostos) – Nesse tipo de mecanismo, o metal é transferido a partir da fase aquosa como um íon simples e, ao mesmo tempo, um íon do extratante é transferido estequiometricamente para a fase aquosa. Podem estar envolvidos extratantes ácidos (alguns exemplos desses extratantes comerciais utilizados estão apresentados na TABELA 3.1) ou extratantes quelantes catiônicos. O extratante ácido forma complexos eletricamente neutros a partir da substituição de prótons de sua molécula por íons metálicos presentes no meio. Já o extratante quelante catiônico apresenta grupos doadores que formam complexos multidentados com íons metálicos. Nesses sistemas, o cátion forma um complexo de coordenação eletricamente neutro com o extratante pelo deslocamento de outro cátion (usualmente um próton).

TABELA 3.1- Exemplos de extratantes ácidos comerciais utilizados na extração de metais.

Reagente	Classe	Estrutura	Radical
Cyanex [®] 301	Ácido Ditiofosfínico	$\begin{array}{c} \text{R} \quad \quad \text{S} \\ \quad \quad \quad // \\ \quad \quad \text{P} \\ \quad \quad \quad \backslash \\ \text{R} \quad \quad \text{SH} \end{array}$	$\text{R} = \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{C} - \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$
Cyanex [®] 272	Ácido Fosfínico	$\begin{array}{c} \text{R} \quad \quad \text{O} \\ \quad \quad \quad // \\ \quad \quad \text{P} \\ \quad \quad \quad \backslash \\ \text{R} \quad \quad \text{OH} \end{array}$	$\text{R} = \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{C} - \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$
D2EHPA	Ácido Fosfórico	$\begin{array}{c} \text{RO} \quad \quad \text{O} \\ \quad \quad \quad // \\ \quad \quad \text{P} \\ \quad \quad \quad \backslash \\ \text{RO} \quad \quad \text{OH} \end{array}$	$\text{R} = \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$

- *Mecanismo de associação iônica* – Nesse mecanismo, há o uso de extratantes básicos, como as aminas. As espécies metálicas aniônicas são extraídas na forma de pares de íons, a partir da troca com ânions não metálicos do extratante. Alguns exemplos de aminas comerciais usadas na extração de metais estão apresentados na TABELA 3.2.

TABELA 3.2 - Exemplos de aminas comerciais utilizadas na extração de metais.

Reagente	Classe	Estrutura	Radical
Primene JMT	Amina Primária	$\text{R} - \text{NH}_2$	$\text{R} = \begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ (\text{CCH}_2)_4 - \text{C} - \text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3 \end{array}$
Adogen 283	Amina Secundária	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \quad \backslash \\ \quad \quad \text{NH} \\ \quad / \\ \text{R} \end{array}$	$\text{R} = (\text{CH}_2)_{12}\text{CH}_3$
Alamina [®] 336	Amina Terciária	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \quad \quad \quad \backslash \\ \quad \quad \quad \quad \text{N} \\ \quad \quad \quad / \\ \text{R} \end{array}$	$\text{R} = (\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$

- *Mecanismo de solvatação da espécie metálica na forma neutra* - Nesse tipo de extração, há a substituição de algumas ou todas as moléculas de água coordenadas à espécie metálica por moléculas do extratante, que formam complexos solúveis na fase orgânica. Alguns exemplos de extratantes do mecanismo de solvatação estão apresentados na TABELA 3.3.

TABELA 3.3 - Exemplos de extratantes comerciais de solvatação utilizados na extração de metais.

Reagente	Classe	Estrutura	Radical
TBP	Éster Fosfórico	$\begin{array}{c} \text{RO} \diagdown \\ \text{RO} - \text{P} = \text{O} \\ \text{RO} \diagup \end{array}$	$\text{R} = \text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$
MIBK	Cetona	$\begin{array}{c} \text{R} - \text{C} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{O} \end{array}$	$\text{R} = \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CHCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
Cyanex [®] 471X	Sulfato Fosfínico	$\begin{array}{c} \text{R} \diagdown \\ \text{R} - \text{P} = \text{S} \\ \text{R} \diagup \end{array}$	$\text{R} = \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CHCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$

4. ESTUDO DE PURIFICAÇÃO EM ROTAS HIDROMETALÚRGICAS – REMOÇÃO DO FERRO E ALUMÍNIO

4.1. Remoção do Ferro

Os minérios que constituem as fontes principais de níquel, zinco, cobre, entre outros, normalmente contêm ferro. Durante a lixiviação, inevitavelmente, o ferro vai para a solução, juntamente com o componente de interesse, o que se torna um problema operacional. Em processos hidrometalúrgicos, esses metais são, geralmente, recuperados em rotas que utilizam as operações unitárias de lixiviação, purificação (que pode ser, no caso da remoção do ferro, a precipitação ou a extração líquido-líquido) e eletrólise. Após a lixiviação, tem-se, geralmente, uma solução ácida multicomponente contendo concentrações diversas de ferro, níquel, cobre, zinco, cobalto, entre outros, e a remoção desses elementos nesse meio pode vir a ser muito trabalhosa. Muitas vezes, o ferro se precipita sob uma forma gelatinosa, difícil de ser estabilizada e filtrada, o que pode levar a gargalos nos processos (LOAN *et al.*, 2006). Além deste, outros problemas são comuns. Na extração líquido-líquido de ferro, em soluções de acidez muito elevada, é difícil se realizar a extração de ferro de forma eficiente, a seletividade é baixa e a reextração apresenta problemas (SUAREZ *et al.*, 2002).

Atualmente, a técnica mais comum utilizada para a remoção do ferro é a precipitação, que pode ocorrer na forma de óxidos, hidróxidos e outros complexos. Diversas rotas são utilizadas com esse objetivo, incluindo as de formação de jarosita, goethita e hematita. A escolha da mesma e as condições nas quais ela é conduzida irão determinar a filtrabilidade, estabilidade, disposição ou potencial de reutilização do produto final formado (COHEN *et al.*, 2005).

As tentativas iniciais para se remover ferro de soluções impuras na forma de hidróxido geravam como resultado um precipitado gelatinoso, volumoso e de difícil filtragem (HABASHI, 1993). Percebeu-se, então, que a separação sólido-líquido e a lavagem melhoram se esse precipitado for denso e apresentar uma estrutura cristalina. O tamanho das partículas do produto desempenha um papel importante nesse aspecto e é determinado pela extensão da supersaturação de determinadas espécies durante a precipitação. Quanto maior o nível da supersaturação, maior a taxa de nucleação que resulta na precipitação de partículas de menor tamanho. Ao se utilizar soluções quentes e diluídas, a supersaturação é mantida no nível mais baixo possível e há a formação de um precipitado cristalino de partículas maiores. A adição

lenta de reagentes à solução quente irá, normalmente, garantir que as condições de solução diluída sejam mantidas, o que favorece o crescimento do núcleo já existente. Esse é o princípio aplicado, no processo da formação da goethita (CLAASSEN *et al.*, 2002). Esse procedimento é atualmente muito utilizado na indústria do processamento do zinco e foi precedido pelo processo da jarosita.

O processo de precipitação, no entanto, apresenta algumas desvantagens. A exposição, ao ambiente, do precipitado (rejeito), que pode estar contaminado com metais pesados como Zn, Se, In, Ge e S, pode causar problemas ambientais. Adicionalmente, tem-se que o volume desse precipitado produzido é elevado, o que leva a altos custos de armazenamento em barragens controladas.

4.1.1. Precipitação do ferro na forma de jarosita

O processo da precipitação da jarosita é o mais comumente utilizado em meios contendo sulfato. Jarosita é um complexo básico de sulfato de ferro (III), na forma $MFe_3(SO_4)_2(OH)_6$, em que M representa um dos seguintes íons Na^+ , NH_4^+ , H_3O^+ , Li^+ , K^+ , $1/2Pb^{2+}$ (COHEN *et al.*, 2005). A formação da jarosita está representada na EQUAÇÃO (4.1).



Segundo BABCAN (1971) citado por ISMAEL & CARVALHO (2003), que estudou a hidrólise de uma solução contendo sulfato de ferro (III) e hidróxido de potássio, a zona de estabilidade da jarosita ocorre entre pH 1,0 e 3,0 e temperaturas entre 20 e 200 °C. Em pH baixo, conforme mostrado pela FIGURA 4.1, não ocorre nenhuma precipitação e em pH acima dessa faixa, a precipitação irá ocorrer, principalmente, na forma de goethita (em temperaturas até 100°C) e na forma de hematita (em temperaturas acima de 100°C).

Diversos estudos já foram conduzidos para investigar os parâmetros envolvidos na precipitação da jarosita e as principais conclusões a esse respeito são que o processo é muito dependente da temperatura, pH e tempo de residência. Um aumento da temperatura de 70 para 110°C aumenta consideravelmente a taxa de precipitação. Com o objetivo de evitar custos elevados com autoclaves, a temperatura de 97°C é considerada suficiente para a uma boa

precipitação do ferro. Dessa forma, segundo ISMAEL & CARVALHO (2003), as condições ideais para a formação da jarosita são:

- faixa de temperatura de 95 a 100°C;
- pH de 1,5 a 1,8;
- agitação vigorosa
- presença de sementes de jarosita no meio.

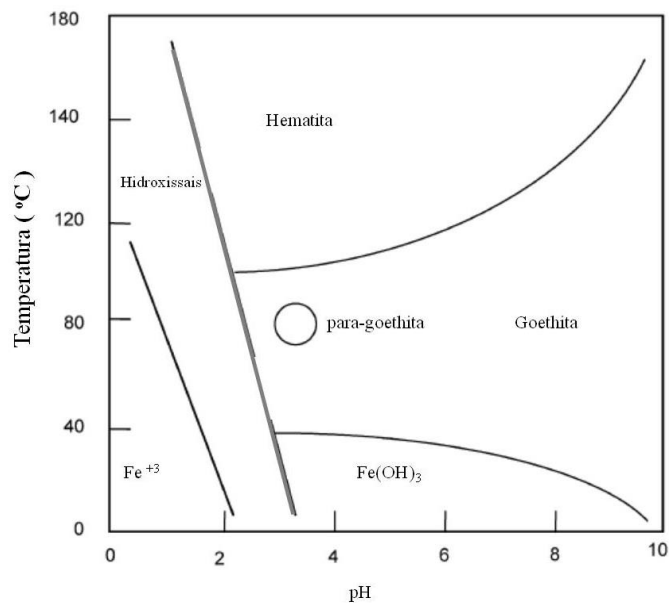


FIGURA 4.1 - Condições para precipitação de hematita, goethita e hidróxido férrico e sais de hidroxissais, incluindo a jarosita, a partir de uma solução de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 0,5M. Fonte: BABCAN, 1971 citado por CLAASSEN *et al.*, 2002.

A maior desvantagem do processo de precipitação é a co-precipitação de vários íons metálicos (Cu, Zn, Co, Ni, Mn, In, Ga, Ge, Al) que podem estar presentes na solução. DUTRIZAC & CHEN (2000) observaram que metais divalentes não são tão incorporados à jarosita quanto os metais trivalentes. Além disso, foi verificado, também, que a co-precipitação aumenta quanto menor a concentração de ferro e quanto maiores o pH da solução e a concentração de contaminantes. A técnica de precipitação de ferro na forma de jarosita é muito utilizada na hidrometalurgia de zinco.

Como comentado anteriormente, o rejeito produzido, em grandes volumes, consiste em um problema ambiental e leva a elevados custos de disposição. Com o objetivo de reduzir esse problema, é possível encontrar atualmente, na literatura, diversas iniciativas que buscam

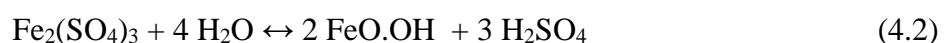
possibilidades de utilização desses rejeitos. Mercados potenciais incluem a produção de cimento (TSAKIRIDIS *et al.*, 2005), a indústria de ferro e a manufatura de pigmentos (ISMAEL & CARVALHO, 2003). Além disso, tecnologias envolvendo a transformação de rejeitos em aglomerados de cimento, pigmentos, vidros e materiais cerâmicos têm adquirido, cada vez mais, importância econômica (PELINO, 1999). Uma delas consiste na utilização do precipitado de jarosita na produção de cimento Portland (TSAKIRIDIS *et al.*, 2005). O cimento Portland não requer tratamentos térmicos caros para transformar resíduos perigosos em uma matriz inerte. Esse processo, entretanto, tem enfrentado oposição devido a questionamentos quanto à durabilidade dos cimentos, que ainda não foi provada, além do fato do volume da mistura de cimento ser muito alto e a mistura de cimentos com resíduos perigosos não ser reutilizada na indústria da construção civil (PELINO, 1999).

4.1.2. Precipitação do ferro na forma de goethita

O processo de precipitação da goethita remove o ferro proveniente de soluções aquosas na forma de goethita filtrável (FeO.OH) (ISMAEL & CARVALHO, 2003). A goethita é formada tanto como α -goethita quanto como β -goethita. Esse processo também é largamente utilizado na indústria, principalmente nos processos hidrometalúrgicos de zinco, mas também leva à produção de significativos volumes de precipitado (COHEN *et al.*, 2005) e consequentes problemas de disposição.

Para possibilitar a eliminação do ferro, em solução aquosa, na forma de goethita (FeO.OH), é necessário que a concentração de íons férricos na solução não exceda 1,0 g/L. Essa condição pode ser obtida com a redução de todos os íons de ferro presentes no meio para o estado ferroso (BOXAL & JAMES, 1986) ou com a adição de solução com íons férricos na mesma taxa em que ocorre a precipitação da goethita (DAVEY & SCOTT, 1976 citado por LOAN *et al.*, 2006). A precipitação lenta leva à produção de um precipitado bem cristalizado na forma de α -goethita e taxas mais altas de precipitação levam à formação de β -goethita. A formação de β -goethita é indesejável, pois leva a problemas de filtrabilidade do composto formado.

A reação de precipitação da goethita é representada pela EQUAÇÃO (4.2).



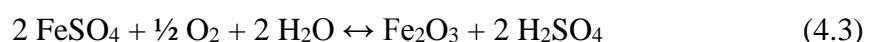
As condições ideais para essa precipitação são temperatura na faixa entre 80 e 90°C e pH entre 2,0 e 3,0 (AGATZINI *et al.*, 1986 citado por ISMAEL & CARVALHO, 2003). Além disso, é necessária a neutralização do ácido formado durante a precipitação da goethita. É comum o resíduo formado ser lavado com o objetivo de reduzir a concentração de impurezas. Entretanto, essa lavagem pode não ser inteiramente eficiente. Uma vantagem em se precipitar o ferro na forma de goethita, em comparação à jarosita, é um menor volume de resíduo gerado (ISMAEL & CARVALHO, 2003).

Da mesma forma que para a jarosita, existem iniciativas de estudos que buscam o aproveitamento do precipitado de goethita, após tratamentos para torná-lo inerte, por exemplo, na indústria da construção civil.

4.1.3. Precipitação do ferro na forma de hematita

A rota de *precipitação* que forma *hematita* pura ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) apresenta vantagens para a remoção de ferro devido à estabilidade, densidade e relativa pureza do precipitado formado. Essas características levam à possibilidade de utilização desse precipitado pelo mercado, cujas aplicações incluem o seu uso como pigmento e como componente de cimento. Essas alternativas de utilização do precipitado formado contribuem para solucionar o grande problema do passivo ambiental gerado pela precipitação. O elevado teor de ferro do produto formado facilita a disposição ou reutilização (RIVEROS & DUTRIZAC, 1997).

A literatura apresenta trabalhos de formação de hematita em pressões elevadas. A hidrólise de sulfato ferroso, uma alternativa que leva à formação da hematita, ocorre em pressões acima de 5 bar e temperaturas maiores que 185°C, e pode ser representada pela EQUAÇÃO (4.3) (ROPENACK, 1982).



De acordo com dados da literatura, em temperaturas próximas a 200°C, enquanto a reação se processa, ácido é liberado na solução e, ao atingir concentrações próximas a 65 g/L, FeOHSO_4 é formado preferencialmente (BABCAN (1971) citado por ISMAEL &

CARVALHO (2003); UMETSU *et al.*, 1977). Dessa forma, são obtidas misturas diferentes de $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeOH}\text{SO}_4$, que dependem da concentração inicial de ferro na solução. A redução da temperatura para 185°C diminui a concentração máxima de ácido para formação de hematita para 56 g/L.

A exigência desse processo de operar em temperaturas altas leva a necessidades de altos investimentos e custos. Apesar da enorme vantagem de utilização do composto formado na precipitação da hematita, esses custos elevados devem ser confrontados com os problemas e custos associados à disposição dos precipitados de jarosita e goethita, ao se escolher a rota de precipitação do ferro a ser utilizada. Além disso, é importante ressaltar que a hematita produzida utilizando a precipitação não apresenta qualidade suficiente para sua utilização na indústria de aço. Hematita pura pode ser produzida somente se for precipitada a partir de uma solução pura de ferro. Essa condição pode ser obtida somente utilizando a técnica de extração líquido-líquido e um extratante seletivo (ISMAEL & CARVALHO, 2003).

4.1.4. Extração líquido-líquido para a separação de ferro

Várias foram as rotas já propostas para a extração de Fe (III) em diversos meios, e estas utilizavam diferentes extratantes como ácido versático, TBP (tri-n-butil-fosfato), PC-88A (mono-2-etilhexil éster do ácido 2-etilhexil fosfônico - Daihachi Chemical), D2EHPA (ácido di-2-etilhexilfosfórico), OPAP (ácido octil-fenilfosfórico) e Cyanex[®] 923 (uma mistura de 4 óxidos tri-alkil fosfínicos) (DEEP *et al.*, 2006).

Uma proposta de rota para a remoção seletiva de ferro, separando-o do alumínio, em meio sulfúrico, empregando-se a extração líquido-líquido, utiliza, como extratante, o Cyanex[®] 302 (ácido bis(2,4,4-trimetilpentil)monotiofosfínico) em clorofórmio (AJGAONKAR & DHADKE, 1997). Nesse estudo, a partir de soluções sintéticas contendo aproximadamente 1,5 g/L de Fe e 1,0 g/L de Al, o Fe (III) foi extraído, quantitativamente, com uma concentração $5,0 \times 10^{-3}$ M de Cyanex[®] 302, em pH 2,0 – 2,5, ao passo que o Al (III) foi extraído em pH 3,0 - 4,0, com uma concentração 10×10^{-3} M de Cyanex[®] 302. O Fe (III) foi reextraído da fase orgânica com 1,0 M de HCl e Al (III) com uma solução 2,0 M desse mesmo ácido.

Em meios sulfúricos, SUAREZ *et al.* (2002) encontraram que os extratantes $(i\text{-C}_8\text{H}_{17})_2\text{NCH}_2\text{PO}(\text{OH})_2$ e $[\text{CH}_3\text{PO}(\text{OH})_2]\text{N}-(\text{CH}_2)_3-\text{N}[\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2]_2$ apresentaram resultados mais satisfatórios para a remoção do Fe (III) quando comparados ao extratante D2EHPA. Entretanto, a reextração do ferro da fase orgânica mostrou-se mais fácil quando o D2EHPA foi utilizado. Estudos envolvendo a remoção do ferro em meio clorídrico foram desenvolvidos utilizando TBP e metil isobutil cetona - MIBK (REDDY & BHASKARA, 1996).

Entretanto, segundo DEEP *et al.* (2007), a maioria desses extratantes investigados não atendeu às especificações necessárias à ampla utilização industrial. O ácido versático não pode ser utilizado em meios aquosos muito ácidos. O extratante D2EHPA forma complexos fortes com o ferro na fase orgânica, e a reextração desse elemento é difícil e requer o uso de elevadas concentrações de ácido clorídrico. Alternativas já foram propostas para contornar esse problema de remoção do Fe^{+3} a partir da fase orgânica contendo o extratante D2EHPA. Alguns estudos sugerem a mistura do D2EHPA com TBP, TOPO (óxido tri-octil fosfina), Cyanex[®] 923 e aminas para possibilitar o uso de ácido sulfúrico como reagente de reextração.

4.1.4.1. Ácidos organofosfóricos

A extração de ferro utilizando ácidos organofosfóricos foi muito estudada. DEMOPOULOS & PRINCIPE (1998) citado por DEEP *et al.* (2006) elegeram para esse fim, entre outros reagentes do mesmo tipo, o MEHPA (ácido mono-2-etilhexilfosfórico), o qual é capaz de extrair Fe^{+3} presente em soluções ácidas sulfúricas em elevadas concentrações, de forma seletiva, sem a extração simultânea de zinco e cobre.

No trabalho de DEMOPOULOS *et al.* (1996), foram realizados ensaios em planta piloto utilizando fase aquosa com 50 g/L de Fe, 110 g/L de Zn e 50 g/L de H_2SO_4 e fase orgânica parcialmente carregada (14 g/L de Fe) composta por 40% v/v de MEHPA, 20% de tridecanol diluídos em diluente alifático (Varsol). Após a etapa de extração e utilizando-se a relação volumétrica entre as fases aquosa / orgânica de 2:1, a concentração de ferro presente no refinado passou para 5,0g/L. A fase orgânica carregada foi colocada em contato com solução de HCl 8 N, para uma relação volumétrica entre as fases aquosa / orgânica de 2:1 para produzir um reextrato de concentração igual a 76 g/L. O autores consideraram como um ponto

fraco desse processo o fato da concentração de ferro na solução de reextração ser insuficiente para viabilizar economicamente a recuperação de Fe_2O_3 utilizando a hidrólise de ferro. Essa recuperação é considerada viável pelos autores apenas em soluções cujas concentrações apresentam valores acima de 100 g/L (PEEK *et al.*, 1996). Além disso, outra desvantagem encontrada é a coextração de espécies como FeHSO_4^{+2} e FeSO_4^+ , as quais são consideradas contaminantes não desejados nesse produto.

Outro extratante muito empregado na remoção de ferro de soluções aquosas é o D2EHPA. SATO & NAKAMURA (1971), SATO *et al.* (1985) e DEMOPOULOS & GEFVERT (1984) mostram que o coeficiente de distribuição de ferro diminui bruscamente com o aumento da acidez da fase aquosa (ex: D2EHPA 0,05 M em querosene leva a um $D_{\text{Fe}}=3$ em concentração 0,1 M de H_2SO_4 e $D_{\text{Fe}}=0,06$ em concentração 2,0 M de H_2SO_4). HOH *et al.* (1983) constataram que a porcentagem de extração de ferro utilizando D2EHPA aumenta com o aumento do pH e temperatura. VAZARLIS & NEOU-SYNGOYNA (1984) lixivaram um concentrado de cobre com solução de ácido sulfúrico e obtiveram uma solução de composição 19,3 g/L de cobre, 8,2 g/L de zinco e 2,7 g/L de ferro. A extração dos íons metálicos utilizando D2EHPA (1,0 M em querosene) foi investigada em diferentes valores de pH. Os melhores resultados foram obtidos em pH igual a 2,0, em que foram obtidas as seguintes extrações: 100% Fe, 96% Zn, 6,5% Cu. A reextração foi realizada em duas etapas. Primeiramente, o zinco foi removido utilizando solução 1,0 M de H_2SO_4 e, em seguida, o ferro foi reextraído utilizando solução HCl 6,0 M.

É um consenso que os principais inconvenientes no uso do D2EHPA como extratante para ferro estão relacionados ao processo de reextração, que requer a utilização de ácidos fortes, e à baixa taxa de extração obtida (DEEP *et al.*, 2006, ISMAEL & CARVALHO, 2003). Outras abordagens foram investigadas visando contornar o problema do D2EHPA, entre elas o uso de misturas de extratantes.

4.1.4.2. Aminas

Foi estudado, também, para a remoção do ferro, o uso de aminas por vários pesquisadores (ALGUACIL *et al.*, 1987; MAHI & BAILES, 1985). JUAN & PERALES (1994) citado por ISMAEL & CARVALHO (2003) lixivaram ferritas de zinco com ácido sulfúrico e utilizaram

amina primária (Primene 81) como extratante de ferro. O ferro carregado para a fase orgânica era, então, removido utilizando solução aquosa de sulfato de amônio. A fase aquosa era filtrada e o resíduo de ferro era calcinado para obter óxido de ferro.

4.1.4.3. Ácido carboxílico

A utilização de ácidos carboxílicos, como o ácido versático, para a extração de ferro apresenta várias vantagens, como boa estabilidade térmica, baixo custo e elevada seletividade para o Fe^{+3} . Entretanto, o uso desses extratantes requer um controle de pH muito preciso (FLETCHER *et al.*, 1964). Além disso, a extração empregando uso de ácidos carboxílicos terciários, como o ácido versático, não pode ser utilizada em meios que possuem acidez elevada (DEEP *et al.*, 2007).

4.1.4.4. Cyanex® 272

O Cyanex® 272 (bis(2,4,4-trimetilpentil) fosfínico), produzido pela Cytec Industries Inc., tem sido utilizado desde 1983 e apresentou, inicialmente, uso comercial para a extração de cobalto e níquel. Nesses processos, foi percebido, também, que a remoção de Fe^{+3} de licores provenientes de lixiviações com ácido sulfúrico se dava anteriormente à extração do cobalto, uma vez que ocorria em valores mais baixos de pH do que para o cobalto (BISWAS & SINGHA, 2006).

Estudos com solução sulfúrica contendo ferro (III), nas concentrações entre 1,29 e 100 mM e pH acima de 1,25, mostram que o ferro pode ser extraído com solução de Cyanex® 272 com concentração 0,02 M. O aumento da concentração de íons férricos, a redução do pH do meio e a redução de temperatura dificultam a extração do ferro (BISWAS & SINGHA, 2006). Nos casos industriais, a concentração de ferro nos licores é muito maior que a apresentada em diversos estudos apresentados na literatura.

A utilização industrial de qualquer processo de extração de ferro é extremamente dependente não só da capacidade de extração do solvente, mas também da possibilidade de regeneração do mesmo. Segundo TAIT (1993), vários ácidos fosfínicos, como Cyanex® 272, Cyanex® 301

e Cyanex[®] 302 são indicados como extratantes de ferro. Entretanto, o uso do Cyanex[®] 272 é favorecido devido à maior facilidade na etapa de reextração, com ácido sulfúrico diluído, já que é o ácido mais fraco entre os extratantes ácidos (SALUM, 1998).

4.1.4.5. Misturas de extratantes

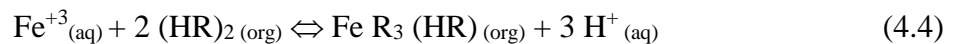
CHEN *et al.* (1992), utilizando soluções com concentrações de Fe (III) entre 2,21 e 2,51 g/L e pH entre 1,2 e 1,57, testaram diferentes misturas extratantes e encontraram resultados satisfatórios para as combinações de amina primária (N1923) (7,5%) em n-octano com o aditivo TBP (1,0 M) e de amina primária (N1923) (5%) em n-octano com o aditivo TOPO - óxido trioctil fosfina (0,4 M). Os resultados apresentaram uma extração de aproximadamente 90% do ferro presente nas soluções.

ISMAEL (1999) investigou a extração de ferro utilizando a mistura de D2EHPA, Primene JMT e 2-octanol diluídos em ShellSol. Alguns dos experimentos realizados foram em soluções aquosas contendo 15 g/L de Fe⁺³ e utilizando diferentes misturas dos reagentes acima. Foram encontrados bons resultados com a mistura 0,6 M de D2EHPA, 0,27 M de Primene JMT e 0,63 M de 2-octanol em ShellSol, que apresentou uma capacidade de carregamento de 17 g/L. Os resultados encontrados enfatizam que um parâmetro muito importante para a extração de ferro é a concentração de ácido na fase aquosa. O aumento da concentração de ácido dificulta ou inviabiliza o processo de extração. Ao avaliar a reextração, encontraram que uma solução 0,25 M de H₂SO₄ é suficiente para recuperar o ferro carregado pela solução extratante (a concentração de ferro no solvente é reduzida para valores menores que 0,01 M). Comparativamente, o resultado encontrado utilizando somente D2EHPA mostra que não foi possível a redução da concentração de ferro presente na solução carregada para valores menores que 0,10 M. Dessa forma, a mistura com outros extratantes é apresentada como uma possível solução da difícil reextração do ferro, quando utilizado apenas o reagente D2EHPA.

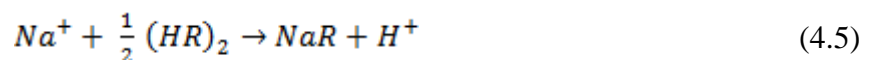
A característica comum no uso de misturas de extratantes é a possibilidade do uso de soluções diluídas de ácido sulfúrico (< 1,0 M H₂SO₄) para a remoção de ferro de fases orgânicas.

DEEP *et al.* (2007) conduziram um estudo de extração utilizando mistura de reagentes em condições muito semelhantes às encontradas nas indústrias, em meios sulfúricos muito ácidos e com concentrações muito elevadas de íons de Fe^{+3} . Nesse estudo, foram avaliadas algumas variáveis como composição do extratante, temperatura e pH e a influência dessas variáveis na extensão e taxa de transferência de massa, como também na seletividade em relação a íons como Cr^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} .

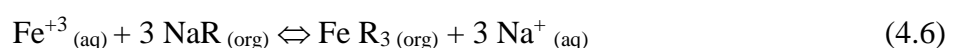
A extração de Fe^{+3} no pH de 1,2 foi investigada com soluções extratantes de composições variadas (5% v/v Cyanex[®] 272 + 5% v/v TBP, 10% v/v Cyanex[®] 272 + 10% v/v TBP, 15% v/v Cyanex[®] 272 + 15% v/v TBP, 20% v/v Cyanex[®] 272 + 20% v/v TBP, 25% v/v Cyanex[®] 272 + 25% v/v TBP, 30% v/v Cyanex[®] 272 + 30% v/v TBP). Cada uma das soluções extratantes foi pré-neutralizada em 15% (em mol) utilizando solução de NaOH 5,0 M. O objetivo da etapa de pré-neutralização ou pré-equilíbrio é diminuir a variação do pH da solução aquosa no decorrer da reação de extração e, com isso, não prejudicar a transferência de massa ocorrida durante a extração do metal de interesse. O mecanismo de extração que ocorre sem a utilização de um solvente pré-neutralizado está apresentado pela EQUAÇÃO (4.4), em que o $(\text{HR})_2$ é o Cyanex[®] 272, em sua forma dimérica. Segundo mostrado na reação, na extração há a liberação de íons H^+ , responsáveis pela redução indesejada do pH do meio.



A reação proposta para a etapa anterior à de extração, a de pré-neutralização do solvente, na qual os íons Na^+ reagem com o dímero $(\text{HR})_2$ para formar NaR está apresentada na EQUAÇÃO (4.5).



Dessa forma, o mecanismo do processo de extração proposto, utilizando o solvente pré-neutralizado, que busca favorecer as condições do meio para uma extração mais efetiva, pode ser representado pela EQUAÇÃO (4.6).



Esse processo de extração ocorre até que o máximo de carregamento seja atingido. Os resultados encontrados sugerem que a mistura de 30% v/v de Cyanex[®] 272 com TBP 30% v/v pode extrair aproximadamente 48% do ferro (em massa) presente na solução aquosa inicial contendo 0,8 M de Fe³⁺. Esses valores indicam que o solvente utilizado apresenta uma capacidade de carregamento em ferro (III) de 0,38 M.

A faixa de pH investigada variou aproximadamente de 0,5 a 1,5. A transferência do íon metálico para a fase extratante aumentou com o aumento do pH do meio aquoso. A transferência máxima ocorreu em pH 1,2, e foi de aproximadamente 48% do ferro inicialmente presente na solução aquosa inicial, conforme mencionado anteriormente.

A adição de TBP ocorreu para prevenir a formação de *crud*. Os resultados encontrados mostram que esse reagente, além de ajudar na separação de fases, favorece a extração de Fe⁺³ em valores de pH baixos.

A influência da temperatura na cinética de extração foi investigada utilizando solução aquosa contendo 0,8 M de Fe⁺³, pH 1,2, com solvente composto por 30% v/v de Cyanex[®] 272 e 30% v/v de TBP e relação volumétrica de fases aquosa/orgânica (A/O) igual a 1:1. Em temperatura ambiente (25°C), foi necessário um tempo de contato entre as fases entre 45 e 50 minutos para alcançar uma transferência de 48% de Fe⁺³ para a solução orgânica. O aumento de temperatura levou a um aumento da extração de ferro. Um tempo razoável para esse contato foi encontrado para a temperatura de 50°C, sendo esse tempo igual a 15 minutos.

A capacidade de carregamento encontrada para o solvente (contendo 30% v/v de Cyanex[®] 272 e 30% v/v de TBP) foi de 0,38 M de Fe⁺³. Empregando experimentos multiestágios, em contracorrente, utilizando relação A/O de 1:2, foi encontrado que seis estágios eram necessários para a remoção de mais de 99% do ferro presente na solução aquosa

Para a reextração de ferro presente na fase orgânica em uma concentração de 0,38M, os autores utilizaram uma solução de H₂SO₄ 2,0 M. Foi observado que o aumento da temperatura favoreceu a cinética da reação de reextração. Para se remover 95% do ferro da fase orgânica,

a 25°C, foram necessários 25 minutos, mas, à temperatura de 60°C, para a mesma remoção de ferro, esse tempo foi de apenas 6 minutos.

Os autores investigaram, também, a seletividade do extratante para a remoção do ferro na presença de íons comumente encontrados associados ao ferro na hidrometalurgia, como cromo, cobalto, níquel, cobre e zinco. Os resultados foram muito favoráveis, e mostraram que, para o Cr^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} e Cu^{2+} , a coextração foi desprezível. A coextração de Zn^{+2} foi baixa, entre 2 e 3% (em massa). Dessa forma, o ferro extraído apresentou-se praticamente puro e em concentração elevada, o que favorece muito sua comercialização.

Um aspecto importante levado em consideração no trabalho de DEEP *et al.* (2007) foi a etapa anterior à extração que buscava a pré-neutralização do solvente para favorecer a transferência de massa na etapa de extração. Esse aspecto foi investigado por REGEL-ROSOCKA *et al.* (2011) no trabalho sobre a extração seletiva de Ni, Co, Zn e Cu a partir de soluções sulfúricas. A extração dos íons metálicos utilizando o Cyanex[®] 272 puro, sem pré-neutralização, foi significativamente menor do que a extração obtida utilizando sal de sódio desse extratante (produto obtido na etapa de pré-neutralização) em todos os sistemas que investigaram.

4.1.4.6. Comparação das técnicas utilizadas para a remoção do ferro em rotas hidrometalúrgicas

A contaminação por ferro das soluções lixiviadas é um dos maiores problemas da hidrometalurgia de diferentes metais de interesse, como o zinco, cobalto, níquel entre outros. Na maioria dos casos, a remoção de ferro desejada é alcançada utilizando precipitação, na forma de jarosita ou goethita. Entretanto, a disposição dos sólidos gerados é vista como um problema ambiental sério, principalmente devido à presença de ferro e outros metais pesados no rejeito. Dessa forma, esse rejeito quando não disposto em barragens preparadas sofre lixiviação gradual quando exposto ao ambiente, e pode contaminar o solo e o lençol freático. Assim, a disposição adequada desse rejeito leva à necessidade de utilização de grandes áreas, controles ambientais como tratamento do lixiviado, e consequentes custos elevados. A extração líquido-líquido é apontada como uma alternativa ambientalmente correta de tratamento desse lixiviado e uma solução promissora para tal. Além da redução drástica da

geração de resíduo, essa técnica fornece a possibilidade de extração seletiva, sem concentração de impurezas relevantes, que permite a recuperação do ferro para uso comercial.

4.2. Remoção do Alumínio

4.2.1. Precipitação do alumínio

Nos processos de metalurgia de níquel, é comum o uso da precipitação tanto para a remoção do ferro quanto para a remoção do alumínio. KYLE (2010) reportou que, em rotas de processo HPAL (lixiviação ácida em alta pressão), a qual ocorre a 240-270°C, durante 60-90 minutos, a maior parte dos metais de interesse são lixiviados enquanto o ferro se precipita na forma de hematita ou jarosita e o alumínio é precipitado como alunita. A reação de formação de alunita é mostrada na EQUAÇÃO (4.7).



Essa precipitação pode ocorrer também utilizando água salgada, o que faz com que os íons Na^+ substituam os íons H_3O^+ na alunita formando a natroalunita (KYLE, 1999 citado por KYLE, 2010). Essa reação está representada pela EQUAÇÃO (4.7).



ANDERSSON & HANSSON (2001) investigaram a precipitação de hidróxido de alumínio a partir de uma solução contendo 0,7% (em massa) de alumínio, sob a forma $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, e 0,7% (em massa) de H_2SO_4 , como ácido livre, ao adicionar solução 50% (m/m) de NaOH. O objetivo principal desse estudo foi a avaliação dos principais parâmetros que controlam a precipitação de hidróxido de alumínio. A precipitação foi considerada ótima quando se produziu um produto seco, de fácil dissolução em ácido clorídrico. A precipitação de alumínio pode ser descrita conforme mostrado pela FIGURA 4.2, em que há um aumento do pH, à medida em que se passa de uma etapa para a outra do processo.

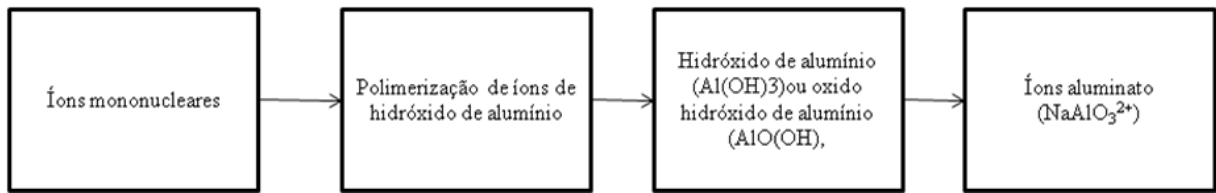


FIGURA 4.2 - Descrição da formação de íons aluminato.

Se for adicionada solução básica à solução ácida, irá ocorrer precipitação, já que a solubilidade do hidróxido de alumínio é baixa, entre pH 4,0 e 9,5.

Os caminhos seguidos e os produtos gerados pela reação de precipitação não são muito bem conhecidos, mas o produto estável produzido em condições normais de temperatura e pressão é a gibbsita, Al(OH)_3 . O fator crítico é o tempo necessário para que o equilíbrio seja alcançado e, até atingir esse ponto, podem ser formadas diversas formas pouco estáveis de íons de hidróxido de alumínio, como $\text{Al}_6(\text{OH})_{15}^{3+}$, $\text{Al}[(\text{OH})_5\text{Al}_2]_n^{+3+n}$, $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}^{7+}$ ou $\text{Al}_{14}(\text{OH})_{34}^{8+}$. Essas reações ocorrem facilmente e os géis formados são de difícil secagem. Vários autores concordam que parâmetros de processo como temperatura, velocidade de agitação, presença de sementes, tempo de residência, velocidade de injeção da base (no caso, o NaOH), podem influenciar na reação e também no tipo de produto que é formado pela precipitação.

Os resultados encontrados por ANDERSSON & HANSSON (2001) mostraram que a filtrabilidade não dependeu da temperatura. Já a adição de uma quantidade maior de base reduziu a filtrabilidade do produto formado. A distribuição de tamanho das partículas pareceu conter 3 grupos distintos de tamanhos, mas, aparentemente, as propriedades das partículas se mostraram mais importantes que os tamanhos para a filtrabilidade. Uma explicação possível para as diferentes filtrabilidades pode ser a diferença de afinidade pela água; quanto mais hidrofóbico o produto formado, mais facilmente ele é filtrado e seco. Adicionalmente, as análises de raios-X mostraram que as partículas eram amorfas e que produtos advindos de soluções contendo mais hidróxido de sódio apresentavam uma estrutura mais cristalina. De acordo com suas conclusões, uma elevada velocidade de agitação e uma lenta injeção de solução alcalina aumentaram a filtrabilidade. O tempo de residência e a temperatura aparentemente não influenciaram a filtrabilidade. Contrariando a expectativa de que partículas menores levariam à formação de um produto de filtragem desfavorável, os autores não

encontraram correlação entre a filtrabilidade e o tamanho de partícula, sugerindo que outros fatores é que iriam decidir a filtrabilidade.

4.2.2. Extração líquido-líquido para a remoção do alumínio

A recuperação de alumínio utilizando a técnica de extração líquido-líquido foi estudada por diversos pesquisadores. PRESTON (1985) investigou a extração por solvente utilizando ácido Versático 10 (Shell). Os valores de pH propostos para a extração foram 3,53 para o alumínio, 6,34 para o níquel e 6,55 para o cobalto.

AJGAONKAR & DHADKE (1997) desenvolveram um método para a separação de ferro e alumínio de outros elementos utilizando Cyanex[®] 302 (ácido bis(2,4,4-trimetilpentil)monotiofosfínico), diluído em clorofórmio. Uma quantidade significativa de ferro (III) é extraída na faixa de pH entre 2,0 e 2,5 com 5×10^{-3} M de Cyanex[®] 302, enquanto o alumínio é extraído com 10×10^{-3} M de Cyanex[®] 302, na faixa de pH entre 3,0 e 4,0. A reextração do ferro carregado foi efetiva utilizando solução 1,0 M de ácido clorídrico e a de alumínio utilizando solução 2,0 M de ácido clorídrico.

TOTH *et al.* (1990) estudaram a extração de Ga^{+3} e Al^{+3} com DBTPA (ácido di-butil-monotiofosfórico) e DETPA (ácido di-etilen-tria-mino-penta-acético) em querosene, com e sem a adição de TBP (tri-butil-fosfato). Os dois elementos puderam ser extraídos com a formação de um complexo neutro.

MISHRA & DHADKE (1998) examinaram o extratante neutro Cyanex[®] 921 (óxido trioctilfosfina – TOPO), para a separação de berílio (II) e alumínio (III). Os resultados encontrados mostraram que o Cyanex[®] 921, diluído em hexano, extrai Be^{+2} na faixa de pH entre 8,0 e 10, enquanto a extração de alumínio ocorre entre 4,5 e 5,5. O berílio extraído que passou para a fase orgânica é reextraído utilizando solução de HCl 0,5 M e o alumínio carregado é reextraído utilizando solução de HCl 2,0 M.

ZHANG *et al.* (1997) investigaram a recuperação de molibdênio, vanádio, alumínio, cobalto e níquel utilizando PC-88A (2-etilhexil fosfônico mono-2-etilhexil éster), a partir de solução

sulfúrica. Foi detectada, em pH baixo, a extração preferencial do molibdênio e vanádio em detrimento do alumínio, devido às diferenças no equilíbrio e cinética de extração.

PHALKE *et al.* (1996) avaliaram a separação de berílio (II) e alumínio (III) de soluções aquosas sulfúricas utilizando o extratante HDEHP (ácido bis-2-etilhexil fosfórico). Os resultados encontrados mostraram a extração de Be^{+2} na faixa de pH 2,5 a 5,5, enquanto o Al^{+3} é removido na faixa de pH entre 3,25 a 5,0.

TSAKIRIDIS & AGATZINI-LEONARDOU (2005) investigaram o uso do extratante Cyanex[®] 272 (ácido bis(2,4,4-trimetilpentil)fosfínico), na extração de alumínio em solução sintética sulfúrica contendo 0,63 g/L de cobalto (II), 3,80 g/L de níquel (II), 5,75 g/L de magnésio (II) e 5,85 g/L Al (III). Os resultados obtidos mostraram que um solvente contendo 20% v/v de Cyanex[®] 272 e 5% v/v TBP, diluídos em Exxol D-80 pôde extrair 99,5% de alumínio em apenas um contato em pH 3,0, temperatura de 40°C e razão volumétrica entre as fases aquosa e orgânica A/O igual a 1:1.

A coextração de cobalto e magnésio foi de 0,1%, não tendo sido detectada a coextração de níquel. A reextração do alumínio a partir da fase orgânica carregada, utilizando solução de ácido sulfúrico na concentração 2,0 M, foi de 99,6%. As condições nas quais a reação ocorreu foram: temperatura de 40 °C e relação entre as fases O/A de 2:1 e o controle de pH foi feito com pequenas adições de NaOH 5,0 N, por meio de um titulador automático. Os melhores resultados, que correspondem à extração de alumínio de 99,7%, foram obtidos em ensaios em montagem piloto que colocou as fases em contato em contracorrente, utilizando 2 estágios de extração e relação de fases aquosa/orgânica igual a 2,5. Nesse caso, a taxa de alimentação da fase aquosa foi de 20,57 mL/min e a taxa de alimentação de solvente foi de 8,23 mL/min (equipamento com misturador de 185 mL e decantador de 364 mL). Para a reextração, a mesma taxa de fase orgânica 8,23 mL foi colocada em contracorrente com 4,12 mL de solução 2,0M de H_2SO_4 no mesmo equipamento e os resultados encontrados mostraram uma reextração de 99,8%.

5. TRABALHO EXPERIMENTAL

5.1. Apresentação do Problema a ser Estudado

O sistema abordado neste trabalho consiste em um licor sulfúrico, multicomponente, cujo metal de principal interesse é o níquel e que apresenta como principais impurezas o ferro, o alumínio e o magnésio devido a suas elevadas concentrações, além da presença de cobre, cobalto, manganês, cromo, entre outros, em menores concentrações. A extração dos componentes majoritários é fundamental para a viabilização das próximas etapas do processo hidrometalúrgico, as quais, em geral, visam, principalmente, à obtenção de níquel eletrolítico. Dessa forma, neste trabalho, buscaram-se métodos para se extrair as principais impurezas presentes na solução sulfúrica multicomponente. O ferro e o alumínio foram priorizados, pois, para se alcançar a condição ideal para a remoção do níquel da solução (a qual é feita geralmente utilizando a extração líquido-líquido), seria necessário elevar o pH da solução acima de 5,0 e, nesse pH, tanto o ferro quanto o alumínio iriam precipitar se não fossem retirados da solução em etapas anteriores.

A metodologia utilizada neste trabalho consistiu, assim, de cinco etapas: caracterização do licor multicomponente; ensaios de extração líquido-líquido para remoção do ferro presente no licor; ensaios para a remoção de alumínio após a extração de ferro, que passaram por estudos preliminares de precipitação, logo substituídos por ensaios de extração líquido-líquido de alumínio; ensaios de extração líquido-líquido em que o ferro e o alumínio foram extraídos conjuntamente; e a avaliação das duas rotas, a que envolve a extração sequencial de ferro e alumínio e a que extrai esses elementos conjuntamente, visando determinar a melhor opção para se obter um licor mais concentrado em níquel para utilização posterior, objetivo deste trabalho.

Os ensaios de extração de ferro foram desenvolvidos com base nos trabalhos realizados por DEEP *et al.* (2007) e os de extração de alumínio baseados nos estudos de TSAKIRIDIS & AGATZINI-LEONARDOU (2005).

5.2. Caracterização do Licor

O licor utilizado neste estudo consistiu em uma solução aquosa, cujo pH inicial era 0,88. Sua composição está apresentada na TABELA 5.1.

TABELA 5.1 - Composição química do licor em estudo.

Licor Inicial	mg/L
Ni	4380
Cu	200
Co	170
Fe	33970
Al	5590
Mg	7830
Mn	770
Cr	160
Zn	60
Ca	160
K	50
Na	60

Pelos dados apresentados, verifica-se que o elemento presente em maior concentração (33970 mg/L) é o ferro e, como esse elemento começa a precipitar após um pequeno aumento no pH (a partir de 1,2 aproximadamente), sua remoção é prioritária para a possível obtenção de um licor concentrado de níquel. Outro elemento que pode causar problemas de precipitação e que se encontra em elevada concentração no licor é o alumínio (7830 mg/L). A solubilidade do hidróxido de alumínio é muito baixa em valores de pH acima de 4,0 (ANDERSSON & HANSSON, 2001).

Em vista do exposto, o primeiro passo foi a remoção do ferro e o segundo a remoção do alumínio. Com base na literatura revisada (DEEP *et al.*, 2007), foi estudada inicialmente a remoção do ferro por solvente, utilizando-se Cyanex[®] 272, como extratante, 15% (em mol) pré-neutralizado, e TBP, como modificador, no diluente Escaid[™] 110.

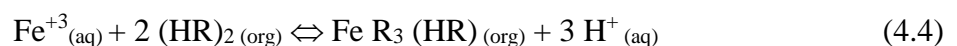
5.3. Ensaios de Extração Líquido-Líquido para a Remoção do Ferro em Solução

5.3.1. Ensaios de extração de ferro

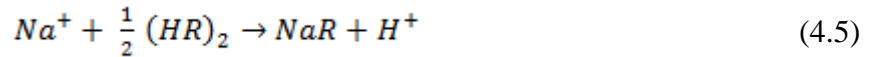
Para se estudar a extração do ferro presente no licor em estudo, foram realizados ensaios descontínuos de extração líquido-líquido e, conforme mencionado anteriormente, foi utilizado um solvente composto pelo extratante Cyanex[®] 272, TBP, como modificador, para melhorar a separação de fases, no diluente Escaid[™] 110. Na reextração, foram realizados ensaios com solução de ácido clorídrico e de ácido sulfúrico, conforme descrito no ITEM 5.3.2 (página 48).

Antes de cada ensaio, o licor foi pré-oxidado com H₂O₂ 50% v/v, a fim de garantir que todo o ferro presente estivesse na forma oxidada (Fe³⁺). Em seguida, o pH inicial do licor, 0,88, foi ajustado para 1,2 com a adição de solução de NaOH (2,0 M). Acima desse valor de pH, apesar de a remoção do ferro pela técnica de extração líquido-líquido ser favorecida, há a formação de um precipitado desse elemento de difícil filtração, em virtude da elevada concentração de ferro presente inicialmente no licor. Após a preparação inicial do licor, foi coletada uma alíquota dessa solução, considerada como solução inicial e base para comparação dos resultados obtidos em cada um dos ensaios.

Seguindo o procedimento de DEEP *et al.* (2007), o solvente foi pré-equilibrado antes dos ensaios. Essa necessidade deve-se a alguns fatores que podem prejudicar o andamento da extração do metal. Durante a reação de extração do ferro com o Cyanex[®] 272, ocorre a liberação de H⁺ em solução, segundo a reação (4.4), aqui rerepresentada.



Se não houver controle do pH do licor, a concentração de íons H⁺ na fase aquosa aumenta com o decorrer da reação (4.4), o que, segundo o Princípio de Le Châtelier, faz com que a reação de extração seja desfavorecida. Então, para reduzir essa variação de pH, a solução extratante foi parcialmente pré-neutralizada (15% em mol) com uma solução de NaOH 5,0M, segundo a reação (4.5), aqui rerepresentada. Esse percentual foi estabelecido também com base no trabalho desenvolvido por DEEP *et al.* (2007).



Dessa forma, tem-se que 1 mol de NaOH neutraliza ½ mol do extratante (HR)₂. Ressalte-se que (HR)₂, tanto na EQUAÇÃO (4.4) quanto na EQUAÇÃO (4.5), refere-se ao Cyanex[®] 272 na forma dimerizada.

Portanto, com o objetivo de não se ter uma grande variação de pH na fase aquosa, o solvente foi colocado em contato com um volume calculado de solução de NaOH 5,0M para a neutralização de 15% em mol do extratante, sob agitação (400 rpm), por 15 minutos, à temperatura ambiente (procedimento proposto por DEEP *et al.*, 2007). Após essa pré-neutralização, a mistura foi deixada em repouso, as fases separadas e a fase orgânica estava pronta para ser utilizada na extração.

Após a neutralização do solvente, foram realizados os ensaios para obtenção das isotermas de equilíbrio com o solvente escolhido. O procedimento escolhido foi o de saturação do solvente (partindo-se do primeiro extrato obtido e fazendo-se contatos sucessivos com licor fresco) e esgotamento do licor (partindo-se do primeiro refinado obtido e fazendo-se contatos sucessivos com solvente fresco).

Nos ensaios realizados com o objetivo de se esgotar o licor, em cada um dos experimentos, era feito, inicialmente, o ajuste do pH para 1,2 se este estivesse abaixo desse valor. Caso contrário, o pH não era ajustado, pois as concentrações desse metal já estavam mais baixas em função da remoção progressiva de ferro, de modo a não levar à formação de precipitado. Além disso, tem-se que a extração de ferro com o Cyanex[®] 272 é favorecida em pH um pouco mais elevado, entre 1,0 e 2,0.

Foi, então, construída a curva de equilíbrio com o solvente contendo 30% v/v de Cyanex[®] 272, 30% v/v de TBP e 40% v/v de Escaid[™] 110, também seguindo as condições descritas por DEEP *et al.* (2007).

Em seguida, foi avaliada a influência do tempo na remoção do ferro presente em solução aquosa e determinada a melhor condição para essa variável para os ensaios subsequentes. Foram, então, avaliadas as influências da temperatura e da concentração de extratante na

extração de ferro. Por fim, foram realizados, também, alguns ensaios para avaliar a reextração desse metal.

5.3.1.1. Construção das curvas de equilíbrio

Foi realizado, para a construção das curvas, um ensaio de extração, resultando em um primeiro refinado e em um primeiro extrato. Nesse ensaio, utilizava-se o licor previamente oxidado e com o pH ajustado para 1,2, com solução de NaOH 2,0M. O licor e o solvente com a solução extratante pré-neutralizada eram pré-aquecidos ($T = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$) em recipientes distintos. As duas fases eram, então, colocadas em contato, na relação volumétrica A/O igual a 1:1, em um reator de vidro encamisado de 500 mL, com velocidade de agitação de aproximadamente 400 rpm, condição que depende do volume utilizado das fases. Nesse instante, era iniciada a marcação do tempo do experimento. O volume inicial de cada fase foi de 200 mL, medido com o auxílio de uma proveta e o contato foi de 15 minutos. Durante todo o ensaio, a temperatura no banho-maria foi mantida em $50\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ao final de cada ensaio, o agitador era desligado e o sistema deixado em repouso até a separação das duas fases. Em seguida, era retirada uma alíquota, de cerca de 10 mL da solução aquosa, para determinação do ferro, do níquel e de outras impurezas presentes no licor que não o ferro, por espectrofotometria de absorção atômica, em geral Co, Al, Mg, Ca, Cr, Zn, Cu e Mn. Um diagrama esquemático da montagem utilizada é apresentado na FIGURA 5.1.

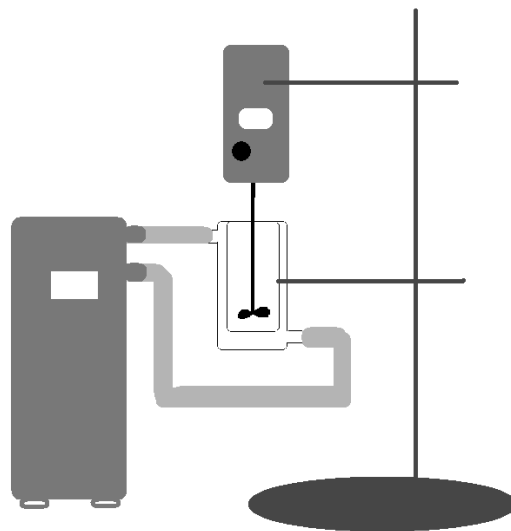


Figura 5.1 – Diagrama esquemático da montagem utilizada nos ensaios.

Desse contato inicial do licor e solvente frescos resultaram, conforme já mencionado, um primeiro refinado e um primeiro extrato. A partir desse refinado, foram efetuados 5 novos ensaios de extração visando ao esgotamento do licor. Primeiramente, esse primeiro refinado foi colocado em contato com um solvente fresco. Após a extração e a separação das fases, a nova fase aquosa obtida (novo refinado) foi colocada, na etapa seguinte, em contato com um mesmo volume de solvente fresco (fase orgânica nova) e assim, sucessivamente, até esgotar o licor em ferro.

Antes de cada novo contato, o pH do licor era ajustado para 1,2, por meio da adição de uma solução 2,0 M de hidróxido de sódio, se este estivesse abaixo desse valor. Caso contrário, o pH não era ajustado, conforme explicado anteriormente. As variações de volume eram registradas para posterior correção dos resultados, considerando essa diluição. O volume de solução aquosa era medido, para que uma mesma quantidade de solvente fresco fosse utilizada no novo ensaio (relação A/O = 1:1).

Para avaliar o carregamento do solvente, foram feitos, também, 5 novos ensaios, em que o solvente proveniente do primeiro contato (primeiro extrato), que já continha metal de interesse, era colocado em contato com o mesmo volume de licor fresco, pré-oxidado e com o pH ajustado para 1,2, e assim, sucessivamente, até se atingir a saturação do solvente. Da mesma maneira que para os ensaios realizados visando ao esgotamento do licor, o agitador era desligado e o sistema deixado em repouso até a separação das duas fases. Era retirada, então, uma alíquota, de cerca de 10 mL da solução aquosa, para determinação do ferro, do níquel e de outras impurezas presentes no licor que não o ferro, por espectrofotometria de absorção atômica, em geral Co, Al, Mg, Ca, Cr, Zn, Cu e Mn. A concentração dos metais na fase orgânica foi calculada por balanço de massa.

A partir dos resultados dos ensaios acima, foram construídas as curvas da concentração do ferro em fase orgânica *versus* a concentração desse metal em fase aquosa no equilíbrio, denominadas isotermas de extração ou isotermas de equilíbrio a 50 °C.

5.3.1.2. Influência do tempo na extração de ferro

Para avaliar a influência do tempo na extração, foi realizada, com a mesma montagem anterior, uma sequência de ensaios de extração. Cada ensaio foi realizado em um estágio único, com relação A/O de 1:1, temperatura de 50 °C e para um determinado tempo de contato entre as fases. Foram avaliados 6 tempos distintos (2, 5, 10, 20, 30 e 40 minutos). O solvente utilizado nesses ensaios foi o mesmo das isotermas de equilíbrio, composto por 30% v/v de Cyanex[®] 272 e 30% v/v de TBP e, como diluente, Escaid[™] 110 (40% v/v). Após cada ensaio, era retirada uma alíquota para determinação dos elementos Fe, Ni, Co, Al, Mg, Ca, Cr, Zn, Cu e Mn, por espectrofotometria de absorção atômica.

A partir dos resultados dos ensaios de avaliação da influência do tempo, foi estipulado um tempo ideal para os ensaios subsequentes.

5.3.1.3. Influência da composição do solvente e da temperatura na extração de ferro

Para o tempo estabelecido no estudo anterior, foram realizados ensaios descontínuos de extração, mantendo-se a relação volumétrica de fases A/O de 1:1, combinando 3 temperaturas distintas (25, 40 e 60°C) e soluções orgânicas com 4 composições (a primeira com 10% v/v de Cyanex[®] 272 e 10% v/v de TBP; a segunda com 20% v/v de Cyanex[®] 272 e 20% v/v de TBP; a terceira com 30% v/v de Cyanex[®] 272 e 30% v/v de TBP; e a quarta com 40% v/v de Cyanex[®] 272 e 40% v/v de TBP, todas em Escaid[™] 110). Dessa forma, foi realizada uma bateria de 36 ensaios no total, sendo 12 condições distintas em triplicata. Com os resultados dos ensaios anteriores, escolheu-se a melhor condição de temperatura e concentração dos reagentes, para o tempo definido nos ensaios descritos no ITEM 5.3.1.2 (página 48).

5.3.2. Ensaios de reextração de ferro

Para avaliar a reextração de ferro, foram investigadas duas diferentes soluções de reextração, uma de ácido sulfúrico e outra de ácido clorídrico, em três concentrações distintas: H₂SO₄ (0,75M, 1,0M e 2,0M) e HCl (0,75M, 1,0M e 2,0M). Os ensaios de reextração foram realizados no mesmo reator utilizado nos ensaios de extração, tendo sido feitos em um único

contato para todas as 6 condições mencionadas anteriormente. Os demais parâmetros foram: relação volumétrica de fases A/O de 1:1, tempo de contato entre as fases de 25 minutos, temperatura de 50°C e agitação de 400 rpm. A solução orgânica carregada utilizada nos ensaios de reextração foi obtida saturando-se o solvente, pelo contato sucessivo de licor novo com o extrato do contato anterior. Foram feitos 8 contatos para obtenção dessa solução. O solvente utilizado no 1º contato era composto por 30% v/v de Cyanex® 272 e 30% v/v de TBP no diluente Escaid™ 110. As condições de carregamento foram: (T = 60°C, t = 20 min, A/O = 1:1).

A escolha das condições de reextração de ferro foram, também, baseadas no trabalho desenvolvido por DEEP *et al.* (2007), que utilizaram em seus ensaios uma relação volumétrica de fases A/O de 1:1, temperatura de 50°C, tempo de contato entre as fases de 10 a 12 minutos e concentração de ácido 2,0M, no caso H₂SO₄. Partindo desse estudo, decidiu-se investigar duas concentrações menores e outra solução de reextração (HCl) para efeito de comparação.

5.4. Ensaios para a Remoção de Alumínio em Solução

5.4.1. Extração do ferro para posterior remoção do alumínio

Após a definição da condição mais adequada para a remoção do ferro, foram realizados os experimentos de extração para retirada desse metal, para obtenção de solução para os ensaios subsequentes, envolvendo a remoção das outras impurezas e consequente concentração da solução no metal de interesse, o níquel.

5.4.2. Ensaios preliminares de precipitação de alumínio

Com a solução praticamente isenta de ferro, foram realizados ensaios preliminares visando à remoção do alumínio presente no licor. O pH da solução foi aumentado gradativamente com a adição de solução de NaOH 5,0 M, a fim de precipitar o alumínio presente e avaliar o possível arraste ou co-precipitação de níquel, o que poderia dificultar o uso da precipitação para essa etapa de purificação. O ensaio exploratório de precipitação foi feito em duplicata.

5.4.3. Ensaios de remoção do alumínio via extração líquido-líquido

Com a mesma solução isenta de ferro, utilizada nos ensaios preliminares de precipitação, foram realizados experimentos utilizando a técnica de extração líquido-líquido, com o objetivo de remover o alumínio presente nessa solução.

A solução aquosa isenta de ferro teve seu pH inicialmente ajustado para 3,0, utilizando solução de NaOH 5,0 M. O solvente preparado era composto por 20% v/v de Cyanex[®] 272, 5% v/v de TBP e Escaid[™] 110 como diluente, composição escolhida com base na literatura revisada (TSAKIRIDIS & AGATZINI-LEONARDOU, 2005). Esses autores mantinham o pH na fase aquosa praticamente constante pela adição de NaOH 5,0N, com o auxílio de um titulador automático, à medida que a reação ia se processando. No presente trabalho, também com o objetivo de reduzir a variação do pH durante os ensaios, foi realizada a pré-neutralização de 15% (em mol) do extratante, mesmo procedimento adotado para a extração de ferro, conforme discutido nos ITENS 4.1.4.5 (página 33) e 5.3.1 (página 44). Para esse fim, foi utilizado um volume calculado de solução de NaOH 5,0 M, que foi colocado em contato com o solvente durante 15 minutos, sob agitação mecânica (400 rpm). Terminado esse tempo, desligou-se o agitador e, após a decantação, as fases foram separadas, a fase aquosa retirada e o solvente estava pronto para ser utilizado.

Os experimentos de extração líquido-líquido foram realizados em um reator encamisado de vidro de 500 mL, ligado a um banho-maria, para utilização de água na camisa do reator, em montagem semelhante à utilizada na remoção de ferro. Em todos os ensaios, a temperatura no reator era de 40°C e a agitação de aproximadamente 400 rpm, o tempo de contato entre as fases de 15 minutos, marcado a partir do momento em que as fases eram colocadas em contato, a relação volumétrica A/O era igual a 1:2, todas essas condições idênticas às estabelecidas por TSAKIRIDIS & AGATZINI-LEONARDOU (2005).

Foram utilizados quatro estágios em corrente cruzada visando ao esgotamento do licor em alumínio. No primeiro contato, o volume utilizado nos ensaios foi de 80 mL de fase aquosa e 160 mL de fase orgânica, medidos com o auxílio de provetas. Ao final de cada etapa, o

agitador era desligado e o sistema deixado em repouso até a separação das duas fases. A solução orgânica era descartada e a solução aquosa, após a coleta de uma alíquota de 20 mL para determinação dos elementos Fe, Ni, Co, Al, Mg, Ca, Cr, Zn Cu e Mn, por espectrofotometria de absorção atômica, era conservada para ser utilizada na próxima etapa. Antes de cada etapa, era realizada a leitura e a avaliação do pH, que não deveria passar de 5,0, a fim de impedir que o níquel, elemento de interesse na solução aquosa, fosse complexado pelo solvente e removido para a solução orgânica. Em um novo ensaio, a solução aquosa era colocada em contato com um solvente fresco.

5.4.3.1. Influência do tempo na remoção de alumínio nos ensaios de extração líquido-líquido

A partir da mesma solução dos ensaios anteriores, praticamente isenta de ferro, utilizada para os ensaios descritos nos ITENS 5.4.2 e 5.4.3 (páginas 48 e 49), foram realizados experimentos descontínuos de extração líquido-líquido, com o objetivo de avaliar a influência do tempo do ensaio na remoção do alumínio. Nesses ensaios, foi utilizado um solvente composto por 20% v/v de Cyanex[®] 272, 5,0 % v/v de TBP e 75% v/v de Escaid[™] 110 como diluente, temperatura de 40°C, relação volumétrica A/O de 1:2 e agitação de 400 rpm em um béquer de 500 mL (TSAKIRIDIS & AGATZINI-LEONARDOU, 2005). Os tempos avaliados foram 8, 10, 15 e 20 minutos.

5.5. Remoção Conjunta do Ferro e Alumínio em Operação Unitária Única

Com o objetivo de realizar novos ensaios de remoção de alumínio, como os apresentados no ITEM 5.4.3 (página 49), foram repetidos os ensaios de ferro para preparar um maior volume de solução livre de ferro para os experimentos pretendidos. Para tal, foram feitas duas sequências distintas de 6 contatos subsequentes. Foram reproduzidas as mesmas condições para a remoção do ferro utilizadas nos ensaios anteriores: a mesma solução inicial, temperatura, tempo de contato entre as fases, agitação, número de contatos e montagem. No entanto, por questões operacionais, houve uma maior variação de pH, de modo que a última etapa realizada para a remoção do ferro ocorreu em pH mais elevado que o realizado nos procedimentos iniciais. O motivo desse aumento foi a presença de gotículas de solução de

NaOH 5,0M no fundo do balão volumétrico que continha o solvente, oriundas da etapa de pré-neutralização do solvente.

5.6. Avaliação das Rotas Investigadas

De posse dos resultados obtidos nos ensaios referentes à extração sequencial, primeiramente de ferro, seguida da extração de alumínio, e nos ensaios envolvendo a extração desses elementos conjuntamente, foi feita a análise comparativa desses resultados, visando determinar a melhor opção para se obter um licor mais concentrado em níquel para utilização posterior, objetivo deste trabalho.

5.7. Equipamentos e Materiais Utilizados

Nos ensaios de extração e reextração, foram utilizados os seguintes equipamentos e materiais de laboratório:

- béquer de vidro 700 mL, como reator;
- reator encamisado de vidro de 500 mL;
- impelidor de vidro tipo naval, com 2 pás inclinadas com ângulo de inclinação de aproximadamente 90°;
- agitador mecânico Fisatom 713-T;
- cronômetro Technos;
- pHmetro Micronal modelo 374;
- pipetas, buretas, béqueres, provetas, termômetro e vidrarias diversas.

Como reagentes:

- Escaid™ 110, da Exxon Chemicals Ltda., como diluente;
- extratantes Cyanex® 301 (ácido bis(2,4,4-trimetilpentil) ditiofosfínico), Cyanex® 272 (bis(2,4,4-trimetilpentil) fosfínico) e Cyanex® 471X (sulfeto de triisobutilfosfina), todos da Cytec Industries Inc.;
- extratante Alamina® 336 (tri-octil/decil amina) da Paramins;
- extratantes D2EHPA (ácido di-2-etil hexil fosfórico) da Hoechst, e TBP (fosfato de tri-n-butila) da Rhône-Poulenc;

- KCl p.a;
- H₂O₂ 50% v/v;
- HCl p.a.;
- H₂SO₄ p.a.;
- NaOH p.a., da Vetec.

Todos os reagentes foram utilizados sem nenhum tratamento prévio.

5.8. Metodologia Analítica

As análises químicas de ferro e de zinco foram realizadas em um espectrofotômetro de absorção atômica AVANTA.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1. Ensaios Realizados para a Remoção do Ferro em Solução

6.1.1. Ensaios de extração líquido-líquido

Conforme já apresentado, na tentativa de se encontrar uma rota para extração de ferro por solvente, foi avaliada a alternativa já investigada por DEEP *et al.* (2007), em que se utiliza como extratante o Cyanex[®] 272 (15% em mol pré-equilibrado com NaOH) e TBP, como modificador, em Escaid[™] 110.

6.1.1.1. Construção das curvas de distribuição para a remoção do ferro

O licor utilizado para a obtenção das isotermas de equilíbrio era, primeiramente, pré-oxidado com H₂O₂ 50% v/v e o pH ajustado para 1,2, de modo que a concentração inicial de ferro no mesmo passou de 33,97 g/L para 27,96 g/L. Os resultados obtidos para os ensaios realizados com o solvente constituído por 30% v/v de Cyanex[®] 272 (0,81M) e 30% v/v de TBP em Escaid[™] 110, para uma temperatura de 50°C, uma relação volumétrica de fases A/O de 1:1 e um tempo de contato de 15 minutos, estão apresentados na FIGURA 6.1 e na TABELA 6.1.

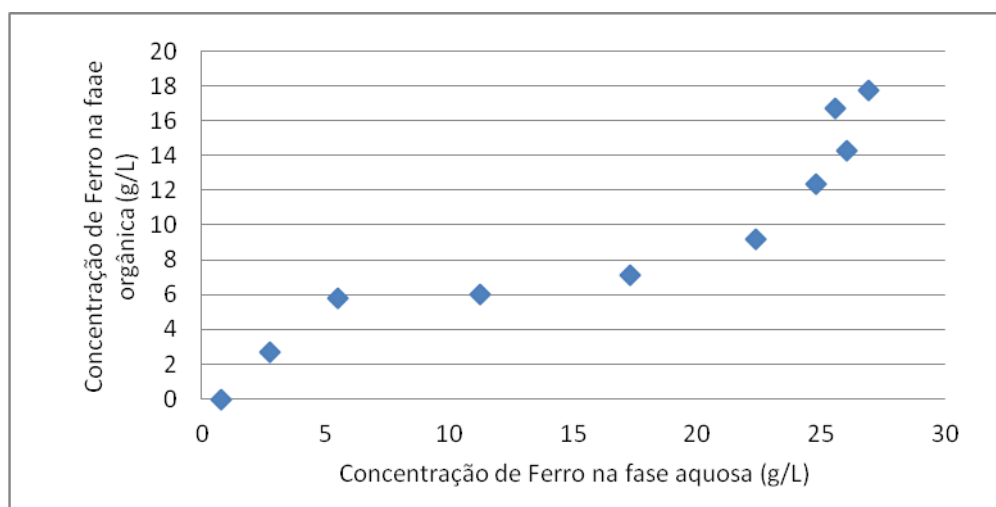


FIGURA 6.1 - Isoterma de equilíbrio para o ferro para solvente constituído por 30% v/v de Cyanex[®] 272, 30% v/v de TBP e 40% de Escaid[™] 110 para temperatura de 50°C e tempo de contato de 15 minutos (A/O = 1:1).

Após 5 contatos, tem-se que a concentração final de ferro na fase aquosa foi de 2,751g/L e, após 6 contatos, de 0,798g/L, o que corresponde a uma remoção de 90% e 97%, respectivamente, do ferro presente inicialmente em solução.

Os resultados da análise completa da composição da solução aquosa inicial e das fases orgânicas e aquosas em equilíbrio, após cada contato, encontram-se na TABELA 6.2. Nesta, para todos os elementos, à exceção do Fe e do Ni, estão apresentadas apenas as concentrações da fase aquosa em equilíbrio, pois praticamente não houve extração. Com relação ao níquel, foram apresentados os resultados da fase orgânica, com o intuito de verificar se houve coextração desse metal, visto que o objetivo, nessa etapa, é concentrar esse elemento no licor para posterior processamento, com a remoção seletiva de ferro para a fase orgânica.

TABELA 6.1 - Composição da solução aquosa inicial e das fases após cada contato (concentrações de ferro e níquel nas fases orgânicas e aquosas em equilíbrio e concentração dos outros componentes nas fases aquosas em equilíbrio) para solvente constituído por 30% v/v de Cyanex[®] 272, 30% v/v de TBP e 40% v/v de Escaid[™] 110, temperatura de 50°C e 15 minutos de contato entre as fases (A/O = 1:1).

Amostra	Fe (g/L)		Ni (g/L)		Mg (g/L)	Cu (g/L)	Mn (g/L)	Co (g/L)	Cr (g/L)	Al (g/L)	Ca (g/L)	Zn(g/L)	
	fase aqu	fase org	fase aqu	fase org	fase aqu	fase aqu	fase aqu	fase aqu	fase aqu	fase aqu	fase aqu	fase aqu	
Licor inicial (pré-oxidado, pH 1,2)	27,961	-	3,615	-	6,734	0,191	0,831	0,189	0,264	7,082	0,179	0,083	
Exaurimento do licor	1º contato	24,378	3,584	3,715	0,000	7,350	0,200	0,893	0,198	0,275	7,277	0,182	0,080
	2º contato	17,268	7,110	3,693	0,022	7,138	0,202	0,868	0,197	0,280	7,412	0,177	0,074
	3º contato	11,234	6,034	3,795	0,000	7,486	0,204	0,906	0,201	0,285	7,507	0,176	0,069
	4º contato	5,467	5,767	3,580	0,215	7,155	0,203	0,857	0,195	0,282	7,296	0,168	0,063
	5º contato	2,751	2,716	3,668	0,000	7,163	0,201	0,859	0,191	0,279	7,151	0,207	0,052
	6º contato	0,798	1,953	3,694	0,000	7,491	0,205	0,896	0,192	0,288	7,139	0,213	0,028
Carregamento fase orgânica	2º contato	22,370	9,175	3,482	0,133	6,457	0,194	0,811	0,186	0,267	6,868	0,187	0,028
	3º contato	24,802	12,335	3,499	0,116	6,721	0,192	0,834	0,186	0,267	6,825	0,188	0,088
	4º contato	26,030	14,266	3,690	-0,075	7,088	0,197	0,880	0,191	0,272	6,933	0,187	0,085
	5º contato	25,544	16,683	3,575	0,041	7,433	0,199	0,909	0,193	0,278	6,907	0,191	0,087
	6º contato	26,913	17,731	3,775	-0,160	7,287	0,200	0,896	0,191	0,279	6,855	0,189	0,087

A partir dos resultados obtidos, foi possível concluir que o solvente escolhido, nas condições de trabalho descritas, foi adequado para a remoção seletiva do ferro presente no licor, pois a extração ocorreu em níveis elevados e os outros componentes não foram coextraídos em quantidades significativas. Essa seletividade pode ser explicada com base na faixa de pH

adequada para a extração de cada um dos metais investigados, conforme apresentado na FIGURA 6.2, em que são apresentadas as curvas de extração em função do pH para diferentes metais com esse extratante, dados constantes do catálogo da Cytec, fornecedor do extratante Cyanex[®] 272 (CYTEC, 2011). Para a obtenção das curvas apresentadas na FIGURA 6.2, os ensaios foram realizados partindo-se de soluções contendo um único metal em uma concentração de 0,015M. O tempo de contato das fases aquosa e orgânica foi de 5 minutos, a relação volumétrica A/O foi de 1:1, a temperatura igual a 50°C, o pH na fase aquosa foi mantido com a adição de NH₄OH ou H₂SO₄, conforme o caso, e a concentração de Cyanex 272[®] foi de 0,6M.

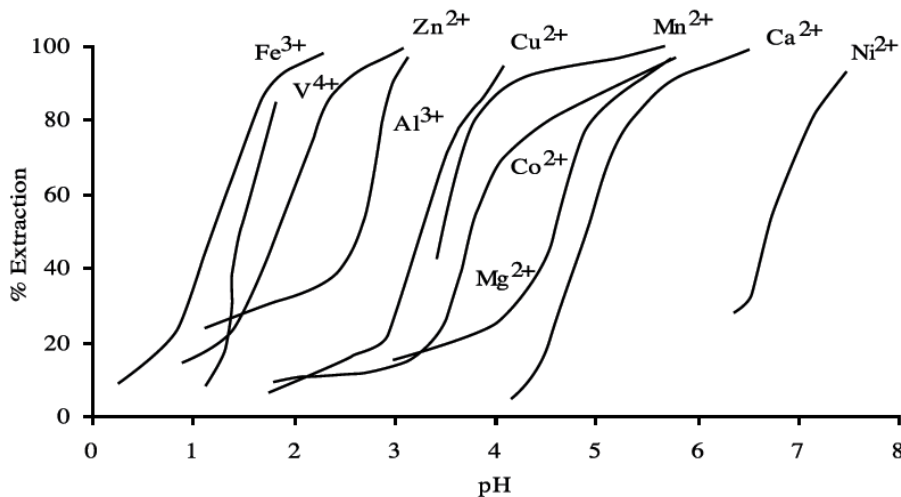
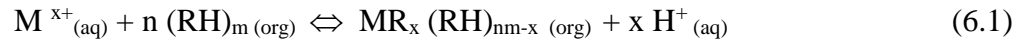


FIGURA 6.2 – Extração de metais a partir de soluções sulfúricas, utilizando, como extratante, Cyanex[®] 272 0,6M, com 10% v/v de p-nonilfenol, no diluente Kermac 470B. Fonte: CYTEC, 2011.

Ressalte-se, no entanto, que, como nos ensaios realizados neste trabalho foi utilizada uma maior concentração de Cyanex[®] 272 (0,81M), e como esse extratante retira o soluto da fase aquosa segundo um mecanismo de troca catiônica, tem-se que, mantendo-se o pH e a concentração inicial de soluto na fase aquosa, o uso de uma concentração mais elevada desse tipo de extratante desloca as curvas apresentadas para a esquerda, ou seja, para valores de pH mais baixos do que os apresentados na FIGURA 6.2 (RITCEY & ASHBROOK, 1984, p.46; SALUM & KONZEN, 2008). A extensão desse deslocamento depende do aumento da concentração de extratante.

Como o Cyanex[®] 272 é um extratante ácido, sua extração ocorre segundo a reação:



Na EQUAÇÃO (6.1), x representa a carga do metal, n o coeficiente estequiométrico e m o grau de polimerização. Para essa equação, tem-se que a constante de equilíbrio é dada pela EQUAÇÃO (6.2).

$$K_{ext} = [MR_x (RH)_{nm-x}]_{org} [H^+]^x_{(aq)} / ([M^{x+}]_{(aq)} [(RH)_m]_{org})^n \quad (6.2)$$

Como já mencionado no ITEM 3.3.2 (página 19), o coeficiente de distribuição D ou E (coeficiente de extração) é definido como a razão da concentração da espécie de interesse em fase orgânica sobre a sua concentração em fase aquosa, no equilíbrio. Tem-se, portanto, que D pode ser expresso pela EQUAÇÃO (6.3).

$$D = [MR_x (RH)_{nm-x}]_{org} / [M^{x+}]_{(aq)} \quad (6.3)$$

Substituindo-se D na EQUAÇÃO (6.2), tem-se:

$$K_{ext} = D \cdot [H^+]^x_{(aq)} / [(RH)_m]_{org}^n \quad (6.4)$$

Tirando o logaritmo nos dois lados da expressão (6.4), obtêm-se as EQUAÇÕES (6.5), (6.6) e (6.7).

$$\log D = \log K_{ext} + n \log [(RH)]_{org} - n \log [H^+]_{aq} \quad (6.5)$$

$$\log D = \log K_{ext} + n \log [(RH)]_{org} + n \text{pH} \quad (6.6)$$

$$\log D = \log K_{ext} + n \log C_{ext} + n \text{pH} \quad (6.7)$$

Observa-se, portanto, pela EQUAÇÃO (6.7), que, para uma dada concentração de íon metálico na fase aquosa, tem-se que o aumento da concentração de extratante, mantendo-se os demais fatores constantes, leva a um aumento no coeficiente de distribuição. Em gráficos de $\log D$ (ou $\log E$) *versus* pH de equilíbrio, o aumento da concentração de extratante desloca a

curva, para um dado metal, para a esquerda, em direção a valores de pH mais baixos. Se, por exemplo, o $pH_{1/2}$ (pH para o qual ocorre 50% de extração) de uma dada espécie for igual a 3,5, conforme mostrado na FIGURA 6.3, pelo ponto A, que equivale a um D (ou E) igual a 1, tem-se que, para uma mesma concentração inicial do metal na fase aquosa, um aumento da concentração de extratante leva a um aumento na extração de metal (ponto B no gráfico). Consequentemente, há um deslocamento da curva de extração para a esquerda com o aumento da concentração de extratante (curva tracejada apresentada na FIGURA 6.3), sendo o ponto C, nessa nova curva, a condição referente ao $pH_{1/2}$. Isto pode ser também compreendido pelas relações do coeficiente de distribuição. Da EQUAÇÃO (6.7), tem-se:

$$pH = 1/n \log D - 1/n \log K_{ext} - \log C_{ext} \quad (6.8)$$

Dessa forma, para uma concentração de extratante mais elevada, um mesmo valor de D é obtido em um valor mais baixo de pH (ponto C na FIGURA 6.3).

Como há uma relação direta entre o percentual de extração e o coeficiente de distribuição, as observações feitas para as curvas D (ou E) *versus* pH de equilíbrio são também válidas para as curvas percentual de extração *versus* pH de equilíbrio.

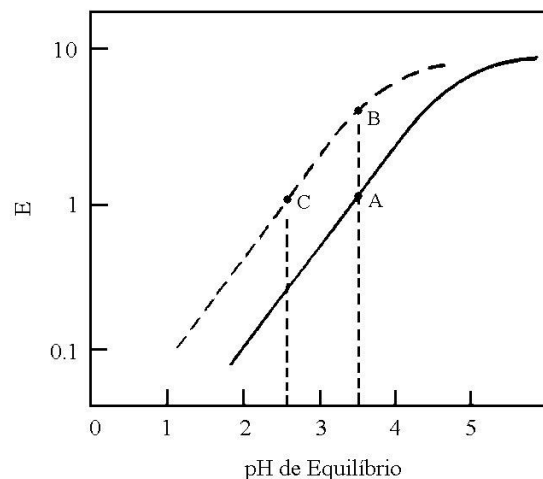


FIGURA 6.3 - Efeito do aumento da concentração de extratante na curva log E (log D) *versus* pH de equilíbrio para extratantes catiônicos.

Fonte: RITCEY & ASHBROOK, 1984. p.46.

6.1.1.2. Influência do tempo na extração de ferro

Utilizando o solvente com 30% v/v de Cyanex[®] 272 e 30% v/v de TBP em Escaid[™] 110, e uma relação volumétrica de fases A/O de 1:1, foram realizados ensaios descontínuos de extração com diferentes tempos de contato entre as fases, visando estabelecer a melhor condição para esse parâmetro para a remoção seletiva de ferro. Os resultados de extração de ferro estão apresentados na FIGURA 6.4, juntamente com os resultados de extração de níquel, obtidos com a finalidade de se avaliar a coextração desse metal, que é o metal de interesse do licor e que deve permanecer em fase aquosa para posterior tratamento.

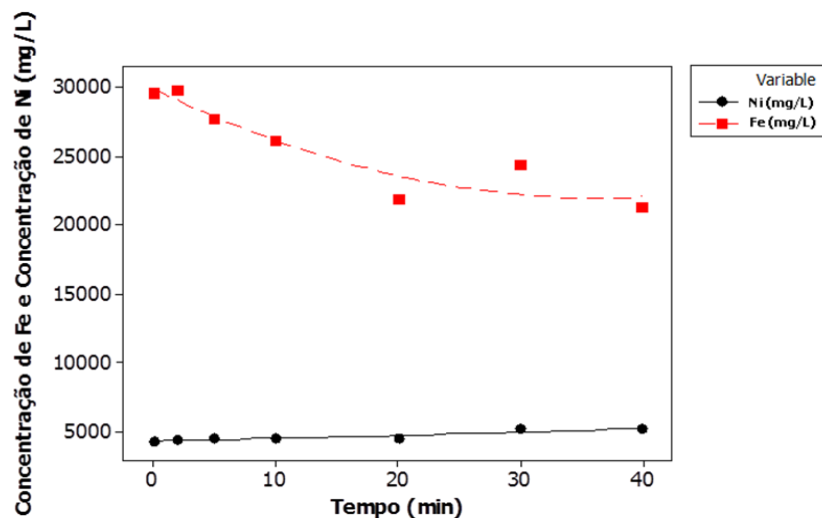


FIGURA 6.4 - Concentração de ferro e níquel em função do tempo de contato entre as fases para solvente constituído por 30% v/v de Cyanex[®] 272 e 30% v/v de TBP em Escaid[™] 110, em uma temperatura de 50°C (A/O = 1:1).

Com base nos resultados apresentados, foi estipulado o tempo de contato entre as fases de 20 minutos. Foi observada uma diminuição na concentração de ferro presente inicialmente no licor, ou seja, um aumento da extração de ferro com o tempo, de 0 a 20 minutos e, a partir desse tempo, não se obteve um ganho expressivo na remoção do ferro.

As concentrações dos outros elementos presentes em cada fase aquosa no equilíbrio estão apresentadas na TABELA 6.7. Observa-se que apenas o ferro é extraído nas condições de operação utilizadas, para qualquer tempo investigado, pelos motivos já apresentados no ITEM 6.1.1.1 (páginas 55 e 56).

TABELA 6.2 – Composição da fase aquosa final em função do tempo de contato entre as fases, para solvente constituído de 30% v/v de Cyanex® 272 e 30% v/v de TBP em Escaid™ 110 (T = 50°C e A/O = 1:1).

Tempo (min)	Fe (mg/L)	Ni (mg/L)	Co (mg/L)	Al (mg/L)	Mg (mg/L)	Ca (mg/L)	Cr (mg/L)	Zn (mg/L)	Cu (mg/L)	Mn (mg/L)
0	29612	4250	250	6491	8209	264	281	110	231	818
2	29808	4358	261	6509	7797	236	283	98	232	857
5	27746	4465	266	6609	9148	234	286	100	237	859
10	26099	4536	269	6676	9013	236	289	108	240	867
20	21894	4452	272	6825	9023	247	295	111	244	826
30	24368	5165	290	7239	10136	239	314	121	258	984
40	21256	5171	295	7450	10076	270	326	125	272	983

No entanto, verifica-se um pequeno aumento na concentração dos demais elementos com o tempo, o que, provavelmente, se deve a perdas por evaporação que se acentua com o tempo.

6.1.1.3. Influência da concentração de extratante e da temperatura na remoção de ferro

Utilizando a relação volumétrica A/O de 1:1 e o tempo de 20 minutos, definido nos ensaios anteriores, foram realizados 12 ensaios descontínuos de extração, em triplicata, portanto, 36 experimentos, combinando 3 temperaturas e 4 diferentes composições do solvente, segundo mostrado na TABELA 6.3. Os resultados serão apresentados no formato de um “boxplot”.

TABELA 6.3 – Condições investigadas nos ensaios para avaliação do efeito da temperatura e da composição do solvente na extração de ferro e demais elementos presentes no licor (A/O = 1:1 e tempo de contato de 20 minutos).

Temperatura (°C)	Composição do Solvente (% v/v)		
	Cyanex® 272	TBP	Escaid™ 110
25	10 (0,27M)	10	80
	20 (0,54M)	20	60
	30 (0,81M)	30	40
	40 (1,08M)	40	20
40	10	10	80
	20	20	60
	30	30	40
	40	40	20
60	10	10	80
	20	20	60
	30	30	40
	40	40	20

Segundo SILVA (2011), o “boxplot” é um gráfico que possibilita representar a distribuição de um conjunto de dados com base em alguns de seus parâmetros descritivos, conforme mostrado na FIGURA 6.5.

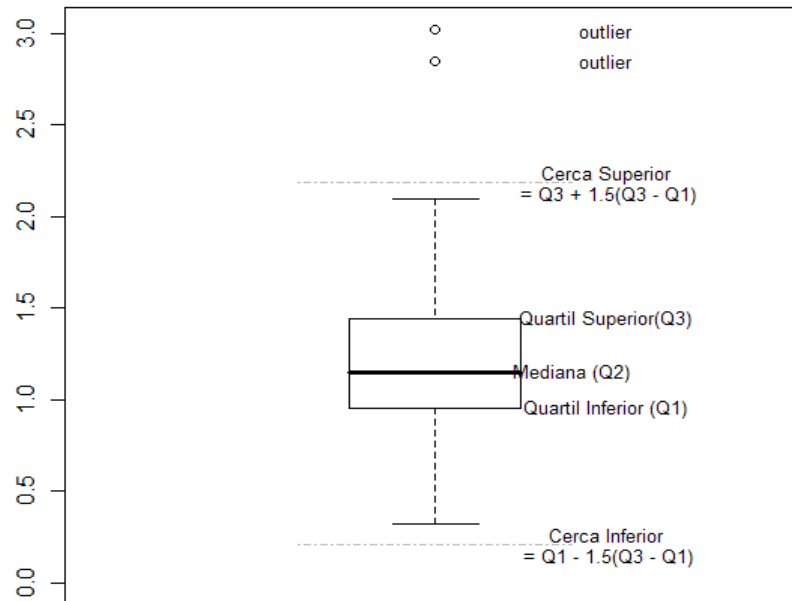


FIGURA 6.5 – Representação de um “boxplot” com a indicação de cada um de seus parâmetros descritivos.

Esses parâmetros são: a mediana (q_2), o quartil inferior (q_1), o quartil superior (q_3) e o intervalo interquartil ($IQR = q_3 - q_1$). A linha central na caixa marca a mediana do conjunto de dados. Esta é definida como uma medida da tendência central dos dados, de modo que metade da população apresenta valores inferiores ou iguais a ela e a outra metade apresenta valores superiores ou iguais. A parte inferior da caixa é delimitada pelo quartil inferior (q_1), abaixo do qual se encontram 25% da amostra ordenada, e a parte superior pelo quartil superior (q_3), abaixo do qual se encontram 75% da amostra ordenada. As hastes inferiores e superiores se estendem, respectivamente, do quartil inferior até o menor valor não inferior a ($q_1 - 1,5 IQR$) e do quartil superior até o maior valor não superior a ($q_3 + 1,5 IQR$). As quantidades ($q_1 - 1,5 IQR$) e ($q_3 + 1,5 IQR$) delimitam, respectivamente, as cercas inferior e superior e constituem limites para além dos quais os dados passam a ser considerados

outliers. Estes valores, inferiores a $(q1 - 1,5 \text{ IQR})$ e superiores a $(q3 + 1,5 \text{ IQR})$, são representados individualmente no gráfico. O “boxplot” permite avaliar a simetria dos dados, sua dispersão e a existência ou não de *outliers* nos mesmos, sendo especialmente adequado para a comparação de dois ou mais conjuntos de dados correspondentes às categorias de uma variável qualitativa.

Os resultados da concentração final do ferro em função da composição do solvente utilizada, obtidos para diferentes temperaturas, estão apresentados na FIGURA 6.6, no formato de um “boxplot”.

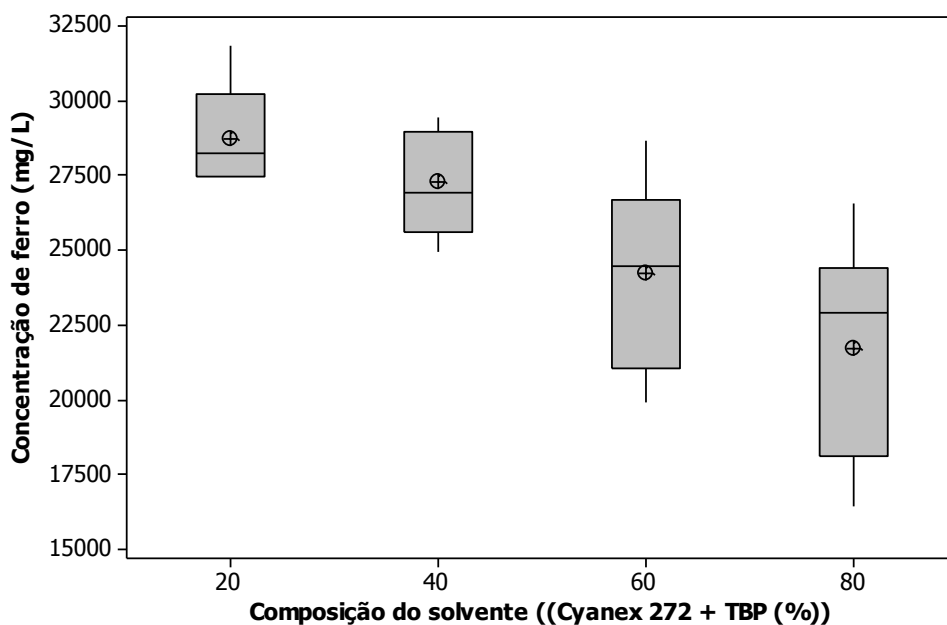


FIGURA 6.6 - Influência da composição do solvente na remoção do ferro em solução (dados obtidos em diferentes temperaturas). “Boxplot”.

Na FIGURA 6.6, é indicada, na abscissa, a composição do solvente, representada pela soma dos percentuais (% v/v) de extratante e de modificador presentes no mesmo, utilizados em uma razão 1:1. Portanto, 20% v/v refere-se a 10% v/v de Cyanex[®] 272 e 10% v/v de TBP; 40% v/v refere-se a 20% v/v de Cyanex[®] 272 e 20% v/v de TBP; 60% v/v (30% v/v de Cyanex[®] 272 e 30% v/v de TBP); e 80% v/v (40% v/v de Cyanex[®] 272 e 40% v/v de TBP). Em cada grupo de resultados de mesma composição, independentemente da temperatura dos ensaios, estes são representados pelo “boxplot”.

Por essa figura, percebe-se que existe uma tendência da remoção do ferro aumentar com o aumento da concentração de extratante, mantendo-se a relação extratante/modificador igual a 1:1, sem se fazer uma análise da interferência da temperatura nesse primeiro momento.

Na FIGURA 6.6, são também mostradas as médias das concentrações finais de ferro, para cada composição do solvente, representadas pelos círculos com uma cruz dentro nos diversos “boxplots”. As diferenças nessas médias provocadas pelo parâmetro composição do solvente podem ser percebidas visualmente. Mas para se avaliar se a composição do solvente realmente influencia a concentração final de ferro no licor (remoção de ferro), foi utilizado o teste estatístico One-Way ANOVA. Este parte da hipótese de que as médias de todos os grupos amostrais, no caso os 4 grupos destacados na figura, referentes às diferentes composições do solvente, são iguais, portanto, que a variável-resposta (no caso, a concentração final de ferro) independe do parâmetro investigado (a composição do solvente). Para que essa hipótese se confirme, o p-valor encontrado para os resultados em questão deve ser maior ou igual a 0,05, visto que o intervalo de confiança definido, segundo apresentado no ANEXO I (página 88), foi de 95%. Como mostrado nesse mesmo anexo, o p-valor encontrado para os dados apresentados na FIGURA 6.6 foi 0,004, portanto, menor que 0,05. Sendo assim, pode-se afirmar que há uma dependência entre a variável-resposta (y), concentração de ferro final em solução, e a variável de entrada (x), concentração de extratante. Os resultados da FIGURA 6.6 estão também apresentados em gráfico de barras de erros no ANEXO II (página 89).

Para se avaliar se a temperatura tem influência na remoção de ferro, sem se fazer uma análise da interferência da composição do solvente em um primeiro momento, são apresentados, na FIGURA 6.7, os resultados da concentração final do ferro em função da temperatura, obtidos para diferentes composições do solvente, no formato de um “boxplot”.

Pelo gráfico, a temperatura parece influenciar na remoção do ferro. No entanto, é necessário que se faça o teste estatístico One-Way ANOVA com as médias de todos os grupos amostrais, no caso 3 grupos, referentes às diferentes temperaturas. Pelos resultados apresentados no ANEXO III (página 90), tem-se, para o intervalo de confiança de 95%, que essas são iguais, já que o p-valor é 0,154, portanto, maior do que 0,05. Sendo assim, não se pode afirmar que exista diferença entre as médias dos valores encontrados para cada faixa de temperatura, portanto, não se pode afirmar que haja dependência entre a variável-resposta (y), concentração de ferro final em solução, e a variável de entrada (x), temperatura, mesmo se

percebendo a tendência de aumento da remoção do ferro com o aumento da temperatura. Os resultados da FIGURA 6.7 estão também apresentados em gráfico de barras de erros no ANEXO IV (página 91).

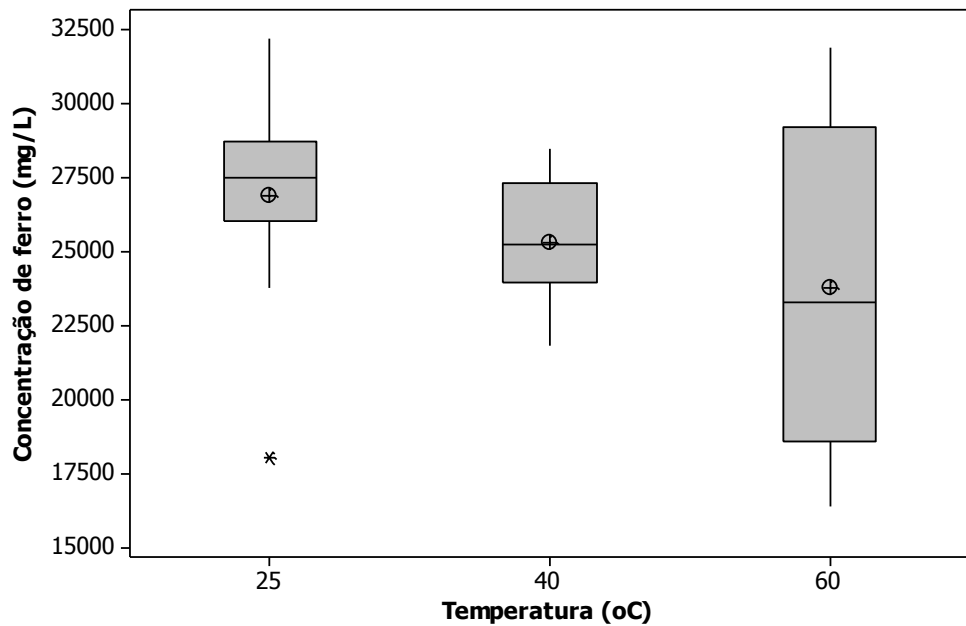


FIGURA 6.7 - Influência da temperatura na remoção do ferro em solução, para diferentes composições de solvente. “Boxplot”.

Fazendo-se, agora, a mesma análise, separando-se o grupo de dados de mesma temperatura em função da composição do solvente, busca-se avaliar se o efeito observado para esse último parâmetro se repete para todas as temperaturas.

Na FIGURA 6.8, são mostrados todos os resultados, no formato de “boxplot”, separados por temperatura (25, 40 e 60 °C). É possível visualizar, por essa figura, que a influência da concentração do extratante na remoção de ferro ocorre para todas as temperaturas, se tornando mais expressiva em valores mais elevados dessa variável. No entanto, é necessário que se faça o teste estatístico One-Way ANOVA com as médias dos 4 grupos amostrais, referentes a cada uma das composições do solvente, para cada uma das temperaturas investigadas.

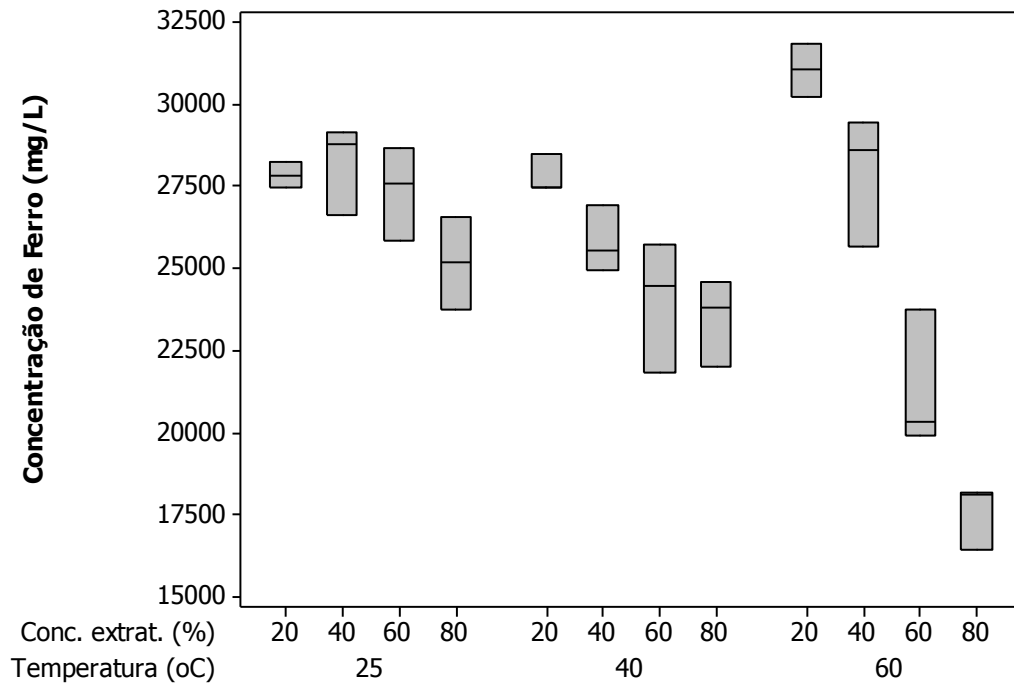


FIGURA 6.8 – Influência da composição do solvente na remoção do ferro em solução, para cada uma das temperaturas investigadas. “Boxplot”.

Pelos resultados apresentados nos ANEXOS V a VII (páginas 92 A 94), tem-se que os p-valores do teste estatístico One-Way ANOVA, para os grupos amostrais referentes às diferentes composições de solvente, no intervalo de confiança de 95%, para as temperaturas de 25, 40 e 60 °C foram, respectivamente, 0,658; 0,016 e 0,004. Sendo assim, pode-se afirmar que há uma dependência entre a composição do solvente e a remoção de ferro, nas temperaturas de 40 e 60 °C, já que, nessas condições, os p-valores foram inferiores a 0,05. No entanto, para a temperatura de 25 °C, em função do elevado p-valor, não é possível afirmar que haja essa dependência.

Na TABELA 6.4, são apresentados os resultados das concentrações dos elementos Fe, Ni, Cu, Zn, Co, Ca, Cr, Al e Mg, para as fases aquosas finais nos 36 ensaios realizados (amostras de 2 a 37). A amostra número 1 refere-se ao licor inicial pré-oxidado e com o pH ajustado para 1,2.

TABELA 6.4 - Resultados obtidos para todos os elementos investigados relativos à avaliação da influência da temperatura e da concentração de extratante na remoção de ferro (A/O = 1:1 e tempo de contato entre as fases = 20 minutos).

Núm. amostra	Tem p. (°C)	Conc. Ext. (% v/v)	Ni (mg/L)	Fe (mg/L)	Cu (mg/L)	Zn (mg/L)	Co (mg/L)	Ca (mg/L)	Cr (mg/L)	Al (mg/L)	Mg (mg/L)
1			4383	29880	222	133	237	229	274	7750	8191
2	60	10	5508	31869	273	155	265	232	340	8731	10434
3	60	20	6049	29440	319	170	305	256	391	9491	11589
4	60	30	5492	23774	295	155	280	242	363	8890	10739
5	60	40	5005	16411	272	138	255	233	331	8255	9802
6	25	10	4349	27445	234	131	223	202	283	7357	8598
7	25	20	4756	28761	230	127	218	202	278	7146	9381
8	25	30	4579	25848	233	129	229	203	280	7169	9030
9	25	40	4186	23766	217	114	208	196	265	6672	8287
10	40	10	4582	27441	243	130	229	204	294	7348	9056
11	40	20	4584	24946	241	134	230	245	297	8856	8894
12	40	30	4264	21822	236	126	228	207	282	8540	8398
13	40	40	4714	22032	221	114	213	208	277	8398	8575
14	40	10	4756	28484	251	134	238	210	298	8848	8747
15	40	20	4511	26941	245	128	235	209	288	8685	8341
16	40	30	4536	25746	241	123	229	211	287	8444	8355
17	40	40	4604	23820	247	125	233	214	288	8676	8563
18	60	10	4048	22809	257	135	241	215	307	9051	7427
19	60	20	5448	25643	287	144	267	231	338	9773	9857
20	60	30	5081	19908	273	136	253	227	324	9558	9399
21	60	40	5071	18084	274	138	263	236	331	9612	9408
22	25	10	4723	18030	254	131	242	212	299	8944	8658
23	25	20	4597	29148	246	130	230	209	292	8671	8639
24	25	30	5287	28651	279	140	261	235	333	9697	9874
25	25	40	4561	32228	229	115	214	207	267	8209	8337
26	40	10	4524	27466	239	127	222	207	278	8408	8408
27	40	20	4814	25573	253	133	236	218	299	8824	9203
28	40	30	4611	24481	235	123	220	209	277	8266	8737
29	40	40	4556	24611	238	125	219	213	278	8228	8589
30	60	10	5112	30243	270	141	251	224	322	9145	9841
31	60	20	4888	28598	260	137	240	219	306	8722	9299
32	60	30	4992	20305	268	137	248	236	317	8952	9712
33	60	40	4994	18174	260	133	243	235	309	8749	9708
34	25	10	4475	28261	238	127	220	216	279	7754	8553
35	25	20	4156	26620	240	127	220	220	281	8168	8054
36	25	30	4662	27587	241	130	226	216	292	8320	9067
37	25	40	5701	26592	303	152	274	261	360	9842	11152

Pela tabela, observa-se que, independentemente da composição do solvente utilizada ou da temperatura, a remoção de ferro ocorre com seletividade.

Com base nos resultados obtidos, foi escolhida a temperatura de 60°C para a realização da extração do ferro. As composições de solvente referentes a 30% v/v e 40% v/v de Cyanex[®] 272, ambas para uma relação Cyanex[®] 272/TBP igual a 1:1, nessa temperatura, apresentaram bons resultados para extração em um único estágio. Optou-se pelo uso da concentração de 30% v/v por se tratar de uma solução menos viscosa e de custo mais baixo que a solução mais concentrada.

6.1.2. Ensaios de reextração de ferro

Os ensaios de reextração de ferro foram realizados, em estágio único, utilizando-se uma relação volumétrica A/O de 1:1, temperatura de 50°C e um tempo de contato entre as fases de 25 minutos. Conforme mencionado no ITEM 5.3.2 (página 48), a solução orgânica carregada utilizada nos ensaios de reextração foi obtida saturando-se o solvente, pelo contato sucessivo de licor novo com o extrato do contato anterior, tendo sido realizados 8 contatos para obtenção dessa solução. Após o carregamento, o extrato final apresentava concentração de ferro de 20,8g/L e concentrações próximas de zero dos outros componentes (não foi observada coextração significativa de outros componentes, como Cu, Zn, Mn, Co, Al, Cr, Cd e Mg). A concentração de níquel nessa solução era inferior a 0,10mg/L. Os resultados obtidos nos ensaios de reextração, realizados nas condições especificadas no ITEM 5.3.2 (página 47), estão apresentados na TABELA 6.5.

TABELA 6.5 - Resultados dos ensaios de reextração.

Concentração da solução de Reextração (M)		Conc. de Fe no reextrato (g/L)	Fe reextraído (%)	Conc. de Ni no reextrato (mg/L)
H ₂ SO ₄	0,75	20,4	98	< 0,10
H ₂ SO ₄	1,0	21,4	100	< 0,10
H ₂ SO ₄	2,0	22,8	100	< 0,10
HCl	0,75	11,4	55	< 0,10
HCl	1,0	6,7	32	< 0,10
HCl	2,0	11,6	56	< 0,10

Avaliando-se os resultados da TABELA 6.5, tem-se que a solução de ácido sulfúrico apresentou uma reextração satisfatória, nas condições utilizadas (relação A/O de 1:1, tempo de contato entre as fases de 25 minutos, temperatura de 50°C e agitação de 400 rpm), pois possibilitou a reextração praticamente completa do ferro nas três concentrações investigadas. Os resultados apresentados para o ácido clorídrico foram piores do que os para o H₂SO₄, já que a reextração máxima alcançada foi em torno de 50 %.

Com esses resultados, é possível afirmar que a reextração do metal e consequente regeneração do solvente é simples e não irá representar nenhuma dificuldade para implantação da rota proposta. A rota a ser utilizada é a reextração com uma solução de H₂SO₄ 1,0M, a 50°C, relação A/O de 1:1, tempo de contato entre as fases de 25 minutos e agitação de 400 rpm. Não foram avaliados tempos de contato menores, uma vez que o foco não foi a otimização da rota, mas apenas a definição de um caminho tecnicamente viável.

6.1.3. Remoção de ferro para as etapas subsequentes

Com base nos resultados obtidos até então, foi definida a melhor condição para a remoção do ferro, para se continuar com a retirada dos principais contaminantes, visando à concentração de níquel no licor. Dessa forma, as condições escolhidas para a obtenção de um licor, praticamente isento de ferro, para a realização dos ensaios subsequentes foram:

- solvente composto por 30% v/v de Cyanex[®] 272, 30% v/v de TBP e 40% v/v de Escaid[™] 110;
- número de contatos igual a 6 em corrente cruzada, ou seja, alimentando-se cada refinado obtido com solvente fresco, na razão volumétrica A/O igual a 1:1;
- tempo de contato entre as fases de 20 minutos;
- temperatura de 60°C.

O pH da solução aquosa, nos dois contatos iniciais, foi ajustado para pH 1,2 (com a adição de NaOH 2,0M). Em valores de pH superiores a 1,2, ocorria a precipitação de ferro. Nas etapas seguintes (4 contatos restantes), em que grande parte do ferro já havia sido removida, o pH era apenas monitorado, sendo que o pH final dessa solução estava em torno de 2,3. Os resultados, comparando a composição do licor inicial, com altas concentrações de ferro, e a do

licor final, após a sequência de contatos para a sua purificação, estão apresentados na TABELA 6.6.

TABELA 6.6 - Composições inicial e final do licor durante a remoção do ferro.

Amostra	Composição do Licor antes da remoção do ferro	Composição do Licor após a remoção do ferro
Fe (g/L)	31,524	0,014
Ni (g/L)	4,188	3,965
Mg (g/L)	8,824	11,253
Cu (g/L)	0,208	0,246
Mn (g/L)	0,831	0,896
Co (g/L)	0,210	0,183
Cr (g/L)	0,281	0,356
Al (g/L)	6,690	4,115
Ca (g/L)	0,221	0,262
Zn(g/L)	0,076	0,002

Pelos resultados apresentados na TABELA 6.6, observa-se que, após os 6 contatos realizados em corrente cruzada, além da extração de praticamente todo o ferro presente inicialmente no licor (~100%), foram extraídos 38,5% do alumínio e 97,4% do zinco. Isto ocorreu porque nos últimos contatos, o pH não foi mantido em 1,2, mas ficou em torno de 2,0 - 2,3. Como mostrado pelas curvas apresentadas na FIGURA 6.2 (ITEM 6.1.1.1, página 55), e lembrando, conforme já discutido nesse item, que o uso de concentrações mais elevadas de extratante desloca as curvas de extração de todos os metais para valores de pH mais baixos, tem-se que a utilização do pH mais elevado (2,0 - 2,3) nos últimos contatos permitiu a extração de zinco, principalmente, e de parte do alumínio.

A solução obtida, após os 6 estágios de extração em corrente cruzada, para remoção de ferro, apresentada na TABELA 6.6, constituiu, portanto, a solução base para as etapas subsequentes, de remoção de outros componentes. A composição dessa solução está destacada na TABELA 6.7.

TABELA 6.7 - Composição química do licor utilizado na etapa de remoção do alumínio.

Amostra	Composição do Licor após a remoção do ferro
Fe (g/L)	0,014
Ni (g/L)	3,965
Mg (g/L)	11,253
Cu (g/L)	0,246
Mn (g/L)	0,896
Co (g/L)	0,183
Cr (g/L)	0,356
Al (g/L)	4,115
Ca (g/L)	0,262
Zn(g/L)	0,002

6.2. Remoção do Alumínio

6.2.1. Ensaios preliminares de precipitação

Utilizando as condições estipuladas para a remoção de ferro, foram realizados os ensaios em corrente cruzada de extração para remoção desse metal, de modo a se obter 400 mL do refinado final para a realização dos ensaios seguintes, que visavam à remoção do alumínio por precipitação.

Conforme descrito no ITEM 5.3.2 (página 47), foi utilizado, nos ensaios de precipitação do alumínio, o licor já isento de ferro, cuja composição está apresentada na TABELA 6.7. O pH desse licor foi aumentado gradativamente, adicionando-se solução de NaOH 5,0M. A partir de pH 3,0, foi observada a formação de um precipitado branco, possivelmente de alumínio, que se dissolvia novamente sob agitação. A partir do pH 4,4, formou-se um precipitado fino estável, que ficava completamente disperso na solução, dificultando, inclusive, a leitura direta do pH. Essa suspensão foi filtrada, o que ocorreu em velocidade muito baixa. O filtrado obtido apresentava uma coloração esverdeada e um pH igual a 4,75. Esse filtrado foi levado

para análise química por espectrofotometria de absorção atômica, que indicou uma remoção de 34% do alumínio presente inicialmente na solução, sem extrair níquel.

Em virtude da difícil filtração do precipitado formado, optou-se pela realização de ensaios de extração de alumínio utilizando outra técnica, a extração por solvente, utilizada anteriormente neste trabalho para a remoção do ferro. É possível que, se as condições operacionais para precipitação de alumínio fossem otimizadas, os resultados fossem mais satisfatórios, no entanto, essa investigação não foi realizada.

6.2.2. Ensaios de extração líquido-líquido

Nos ensaios de extração líquido-líquido para remoção do alumínio, foi utilizado o mesmo licor dos ensaios de precipitação, cuja composição está apresentada na TABELA 6.7. Esse licor também teve seu pH ajustado para 3,0, adicionando-se solução de NaOH 5,0M. A solução orgânica era composta por 20% v/v de Cyanex[®] 272, 5% v/v de TBP e Escaid[™] 110, como diluente. O solvente foi pré-neutralizado (15% em mol), com solução de NaOH 5,0 M. Os ensaios foram realizados a 40°C, para uma relação A/O de 1:2, condições escolhidas com base nos trabalhos desenvolvidos por TSAKIRIDIS & AGATZINI-LEONARDOU (2005). Os ensaios foram realizados em 4 estágios em corrente cruzada visando ao esgotamento do licor em alumínio.

Após o primeiro contato, o pH da solução aquosa precisou ser elevado pois havia sido reduzido para aproximadamente 2,2, antes do ensaio subsequente. Entretanto, após os demais contatos, não foi constatada uma variação tão significativa de pH. Nestes, o valor de pH apresentou-se maior que 3,0 de forma que optou-se por não reajustar esse parâmetro nos segundo, terceiro e quarto contatos. A elevação do pH, após cada etapa, ocorreu de forma gradativa, mas manteve-se em valores dentro da faixa 3,1 a 3,7. As concentrações da solução inicial assim como as concentrações dos diversos elementos na solução após cada estágio de extração estão apresentadas na TABELA 6.8.

TABELA 6.8 – Resultados dos ensaios de remoção do alumínio, realizados com solvente composto por 20% v/v de Cyanex[®] 272, 5% v/v de TBP em Escaid[™] 110, 15% (em mol) pré-neutralizado (número de contatos = 4; temperatura = 40°C; A/O = 1:2; tempo de contato entre as fases = 15 minutos).

Amostra	Al mg/L	Al removido (%)	Ni mg/L	Ni removido (%)	Fe mg/L	Mg mg/L	Ca mg/L	Zn mg/L	Cu mg/L	Co mg/L	Cr mg/L	Mn mg/L
Inicial	3617	-	2991	-	189	9000	115	9,0	178	150	289	577
Estágio 1	1752	52	2968	1	42	8946	125	< 0,02	140	135	271	494
Estágio 2	572	84	2826	6	39	8460	130	< 0,02	44	113	235	229
Estágio 3	63	98	2917	2	36	6054	131	< 0,02	182	< 0,1	80	638
Estágio 4	< 1	100	2959	1	34	2764	97	< 0,02	1	< 0,1	43	4,0

Avaliando-se os resultados apresentados na TABELA 6.8, pode-se dizer que a operação de extração líquido-líquido, nas condições apresentadas neste trabalho, consiste em uma alternativa tecnicamente viável para a remoção seletiva do alumínio em relação ao níquel, visto que a concentração do níquel presente em solução praticamente não foi afetada. Após três etapas, 98% do alumínio foram removidos da solução e, após quatro, a remoção foi de 100%. Cabe ressaltar que o zinco também é extraído, pois sua extração ocorre em valores de pH ligeiramente inferiores ao pH de extração do alumínio. Mas como a concentração inicial de zinco no licor é extremamente baixa, 9,0 mg/L, o foco do estabelecimento da rota para obtenção de uma solução mais purificada, rica em níquel, ficou voltado para a remoção de ferro e de alumínio, pois esses elementos, além de presentes em concentrações mais elevadas, se precipitam quando se eleva o pH da solução aquosa. Ressalte-se que, após o quarto contato, também o cobre, o manganês e o cobalto foram removidos quase que totalmente, pois, conforme já mencionado, o pH da solução ficou entre 3,1 e 3,7, faixa em que esses elementos são extraídos para uma concentração de Cyanex[®] 272 igual a 0,6M (vide FIGURA 6.2, página 55). Como a concentração utilizada no presente trabalho foi de 0,81M, essa extração é favorecida em valor de pH um pouco mais baixo, o que leva a uma extração praticamente total desses elementos na faixa de pH de 3,1 a 3,7.

Dessa forma, a solução final, resultante do último contato (quarto), encontra-se purificada e alcançou as condições almejadas por esse trabalho: praticamente livre de ferro e alumínio. E, também, de zinco, cobre, cobalto e manganês. Foram, ainda, extraídos 85% de cromo, 69% de magnésio e 16% de cálcio. O cálcio e o magnésio são extraídos em valores de pH um pouco mais elevados do que os elementos mencionados, mas ainda em valores de pH inferiores ao

pH de extração do níquel, de modo que a extração de Ca e Mg poderia ser feita com uma pequena elevação do pH com o mesmo extratante utilizado (Cyanex[®] 272). Cabe destacar, porém, que a presença do magnésio na planta de refino de níquel não acarreta prejuízos significativos à deposição de níquel eletrolítico. Seu acúmulo no processo hidrometalúrgico irá, apenas, implicar maiores consumos de neutralizante e ácido na recirculação da solução. Quanto ao cálcio, ele não sofre reação na hidrólise. Sua presença na solução de níquel é desfavorável acima de 500ppm, por formar incrustações nas tubulações.

6.2.2.1. Influência do tempo na remoção de alumínio nos ensaios de extração líquido-líquido

Conforme apresentado no ITEM 5.4.3.1 (página 50), nesses ensaios, foi utilizado solvente composto por 20% v/v de Cyanex[®] 272, 5,0 % v/v de TBP em Escaid[™] 110 como diluente, temperatura de 40°C, relação volumétrica A/O de 1:2 e agitação de 400 rpm em um béquer de 500 mL. Os tempos avaliados foram 8, 10, 15 e 20 minutos e os ensaios foram em estágio único. Os resultados da influência do tempo na remoção de alumínio, utilizando as mesmas condições do ensaio anterior, estão apresentados na TABELA 6.9 e FIGURA 6.9.

TABELA 6.9- Influência do tempo nas concentrações de alumínio e de níquel na fase aquosa, em ensaios descontínuos de extração líquido-líquido, realizados com solvente composto por 20% v/v de Cyanex[®] 272, 5% v/v de TBP e 75% de Escaid[™] 110, a 40°C (A/O = 1:2).

Tempo (min)	Concentração de Al (mg/L)	Al removido (%)	Concentração de Ni (mg/L)
0	3323	0	3003
8	1740	48	3040
10	1669	50	3020
15	1633	51	3057
20	1468	56	3101

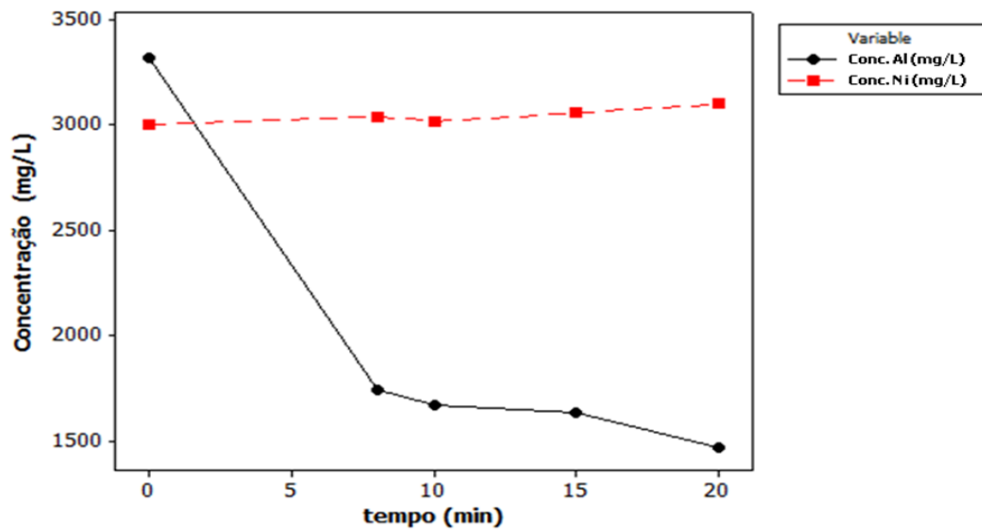


FIGURA 6.9 – Concentrações de alumínio e níquel em função do tempo para ensaios de extração líquido-líquido realizados em estágio único, utilizando solvente composto por 20% v/v de Cyanex[®] 272, 5% v/v de TBP e 75% v/v de Escaid[™] 110 (T = 40°C e A/O = 1:2).

Pela análise da TABELA 6.9 e FIGURA 6.9, percebe-se que, após um tempo de contato de 8 minutos, 48% do alumínio presente em solução são removidos em um único estágio de extração. Alcançando o tempo de 15 minutos, a remoção aumenta de forma pouco significativa, atingindo uma extração em torno de 51%; portanto, foi escolhido o tempo de 8 minutos. De posse dessas informações, é possível começar a avaliar parâmetros como tempo de residência e dimensionamento de equipamentos na aplicação industrial dessa técnica, que não foram objetos deste trabalho.

Na TABELA 6.10, encontram-se as concentrações de Fe, Ni, Al, Mg, Ca, Zn, Cu, Co e Cr em função do tempo para os ensaios realizados. Observa-se que, para o tempo de 8 minutos, em operação realizada em um único estágio, ocorre uma extração preferencial de zinco e de alumínio.

TABELA 6.10- Influência do tempo nas concentrações de alumínio e de níquel na fase aquosa, em ensaios descontínuos de extração líquido-líquido, realizados com solvente composto por 20% v/v de Cyanex[®] 272, 5% v/v de TBP e 75% de Escaid[™] 110 (T = 40°C; A/O = 1:2).

Tempo (min)	Fe mg/L	Ni mg/L	Al mg/L	Mg mg/L	Ca mg/L	Zn mg/L	Cu mg/L	Co mg/L	Cr mg/L
0	1,2	3003	3323	3022	87	4	163	137	247
8	0,3	3040	1740	2232	79	< 0,1	100	120	241
10	0,3	3020	1669	2167	86	< 0,1	100	120	242
20	0,3	3101	1468	2672	97	< 0,1	143	127	249
25	0,3	3057	1633	2078	98	< 0,1	123	124	245

6.3. Remoção Conjunta de Ferro e Alumínio em Operação Unitária Única

Após os ensaios descritos anteriormente, foram repetidos os ensaios de ferro em 6 contatos subsequentes, em duplicata, nas mesmas condições utilizadas anteriormente, com o intuito de se obter um maior volume de solução livre de ferro (licor com a composição apresentada na TABELA 6.7) para posterior realização de ensaios de remoção de alumínio pela técnica de extração líquido-líquido.

Assim como em todos os ensaios realizados para a remoção de ferro, optou-se, também pelo ajuste de pH com solução de NaOH 5,0M, apenas nas etapas iniciais, quando o pH apresentava-se menor que 1,2. A partir da terceira etapa, o pH era apenas monitorado. Entretanto, enquanto o pH final, após os 6 contatos, nos ensaios feitos anteriormente, foi de 2,3, os valores alcançados pelo pH nessas duas novas sequências distintas de testes foram 3,0 e 3,5, respectivamente. Nesses novos ensaios, a temperatura utilizada também foi de 60°C, a relação volumétrica de fases A/O de 1:1 e o tempo de contato entre as fases foi de 20 minutos.

O motivo provável para esse aumento de pH foi a presença de gotículas de solução de NaOH 5,0M no fundo do balão volumétrico que continha o solvente, oriundas da etapa de sua pré-neutralização, que, no último contato, para as duas sequências, foram arrastadas juntamente com o solvente. Acredita-se que, durante o tempo em que o solvente ficou armazenado no balão, essa pequena fração de solução aquosa tenha se depositado no fundo do mesmo. O contato dessas gotas com a solução aquosa provocou o aumento de pH, que acabou

influenciando significativamente a remoção de alumínio e, para o pH igual a 3,5, também a remoção de outros componentes presentes na solução. A remoção de Zn ocorre para todos os valores de pH, pois conforme mostrado na FIGURA 6.2 (página 55), a extração de Zn se dá primeiramente que a extração de Al (em pH ligeiramente inferior).

As composições da solução inicial, antes da remoção de ferro, e das soluções finais, após a sua remoção, para as três sequencias de ensaios realizadas, a de pH final igual a 2,3 e as últimas em que os pHs finais são 3,0 e 3,5, estão apresentadas na TABELA 6.11.

TABELA 6.11 – Composições da solução inicial, antes da remoção de ferro, e das soluções finais, após procedimento de 6 contatos com solvente composto por 30% v/v de Cyanex® 272, 30% v/v de TBP em Escaid™ 110 (T = 60°C; A/O = 1:1 e tempo de contato entre as fases = 20 minutos).

Amostra	Al mg/L	Al removido (%)	Ni mg/L	Ni removido (%)	Fe mg/L	Mg mg/L	Ca mg/ L	Zn mg/ L	Cu mg/ L	Co mg/ L	Cr mg/ L	Mn mg/ L
Sol. inicial	4482	-	3308	-	27834	9279	91	66	182	170	296	638
Sol. final pH = 2,3	3323	26%	3003	9%	1	3022	87	4	163	137	247	6
Sol. final pH = 3,0	435	90%	2779	16%	< 1	1815	92	< 1	146	123	205	5
Sol. final pH = 3,5	63	99%	2835	14%	< 1	2446	91	< 1	< 1	53	90	1

Os resultados apresentados mostram que um aumento do pH nos contatos finais favorece muito a remoção do alumínio. Dessa forma, a utilização de uma operação unitária de extração líquido-líquido, composta por seis contatos, e aumentando-se o pH nas etapas finais é suficiente para a purificação do licor de níquel, retirando-se os principais contaminantes presentes. Percebe-se, entretanto, que a fração de níquel perdida é maior nos procedimentos em que o pH foi igual ou maior que 3,0. Isto deve ser levado em consideração no momento em que se escolhe a rota a ser seguida. Além desse fator, a seletividade deve também ser avaliada. Se o interesse for a remoção de ferro, sem o arraste de outros elementos, a manutenção do pH da fase aquosa em valores próximos de 2,5 se faz necessária. Se não, se o objetivo for apenas a obtenção de uma solução aquosa mais pura, a extração conjunta pode ser efetuada e o pH mais indicado deve ser um pouco mais elevado, em torno de 3,5, ou pouco mais, para a retirada total de elementos como o cobalto, cálcio e magnésio.

6.4. Análise Comparativa de Rotas

Nesse momento, é importante se fazer uma comparação entre as duas alternativas de rota anteriormente descritas:

Rota 1 - Duas etapas sequenciais, a primeira destinada à remoção do ferro e a segunda, à do alumínio acompanhado de outros elementos. Essa rota encontra-se esquematizada na FIGURA 6.10.

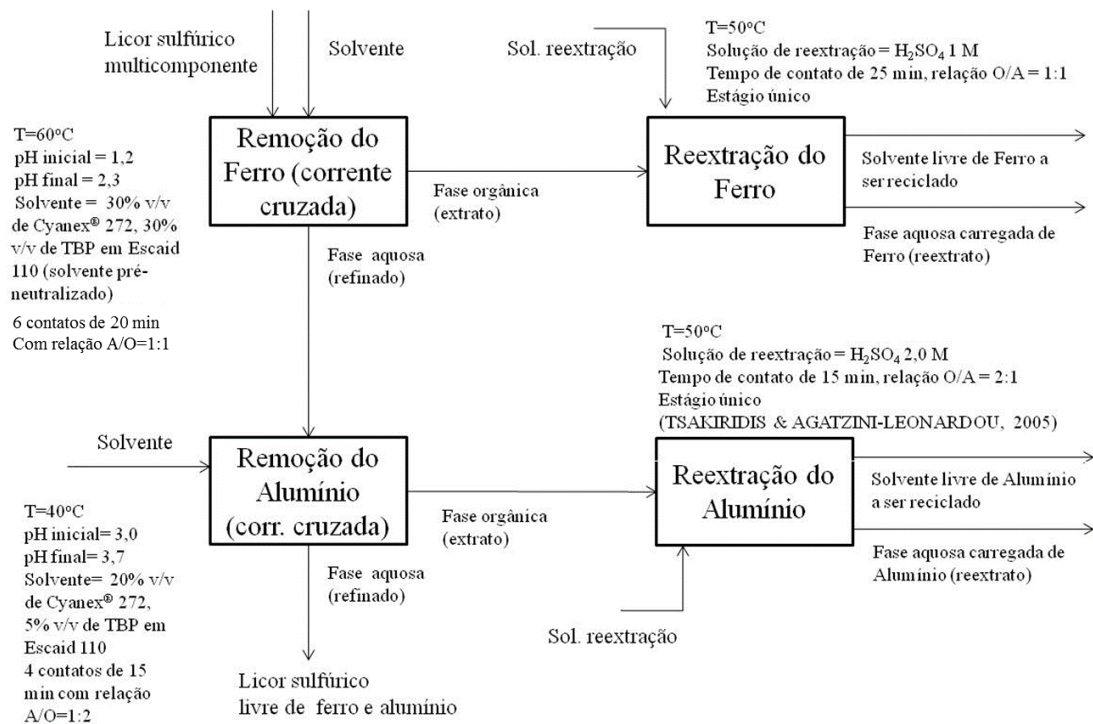


FIGURA 6.10 – Fluxograma de remoção de ferro e alumínio em etapas subsequentes.

Rota 2 – Remoção conjunta de ferro e alumínio, por meio de uma sequência única de contatos de extração líquido-líquido, em que são removidos o ferro, o alumínio e parte de outros elementos presentes no licor em menor concentração. Essa rota encontra-se representada na FIGURA 6.11.

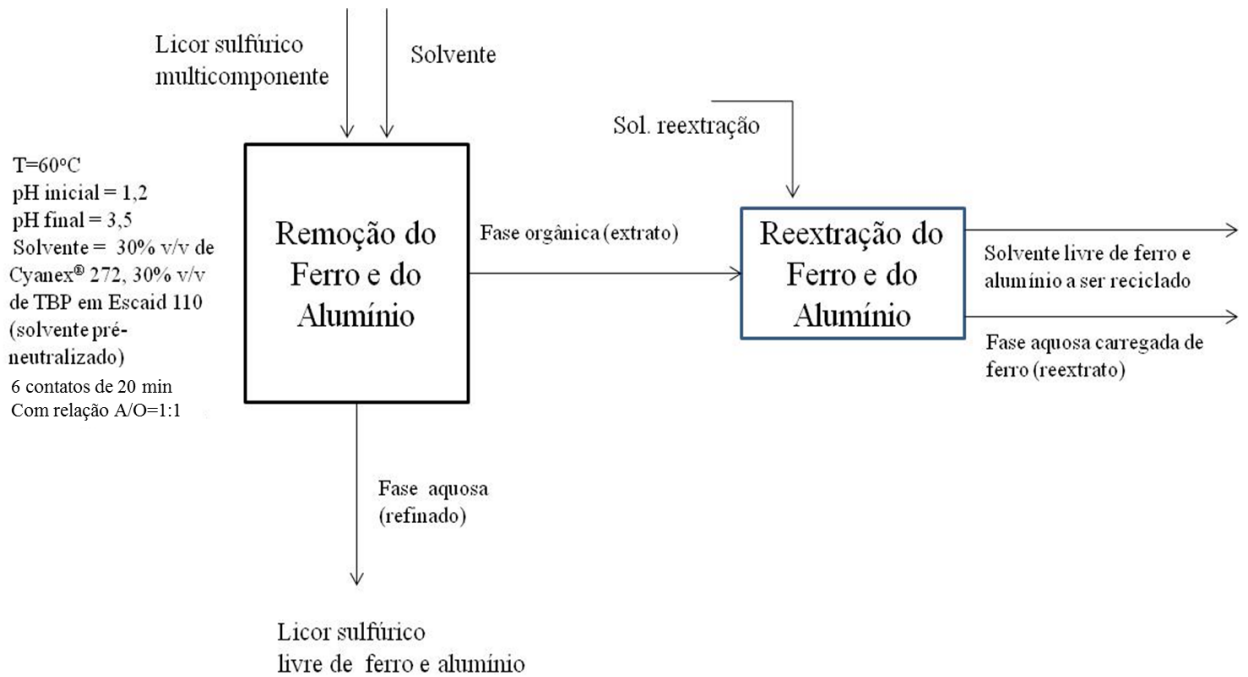


FIGURA 6.11 – Fluxograma de remoção conjunta de ferro e alumínio em etapa única.

Os resultados das duas alternativas, comparando-se as concentrações dos elementos iniciais e finais em solução e a fração de cada elemento removida estão apresentados na TABELA 6.12.

TABELA 6.12 – Composições do licor inicial e das soluções finais obtidas pelas duas rotas investigadas.

Amostra	Concentrações de cada elemento (mg/L) em solução									
	Ni mg/L	Fe mg/L	Al mg/L	Mg mg/L	Ca mg/L	Zn mg/L	Cu mg/L	Co mg/L	Cr mg/L	Mn mg/L
Licor inicial	3308	27834	4482	9279	91	66	182	170	296	638
Refinado da extração em etapas subsequentes (Rota 1)	2959	34	< 1	2764	91	< 0,1	1	< 0,1	43	4
Refinado da extração em etapa única (Rota 2)	2835	0	63	2446	91	< 0,1	19	53	90	1
Amostra	Percentual removido de cada elemento									
	Ni	Fe	Al	Mg	Ca	Zn	Cu	Co	Cr	Mn
Refinado da extração em etapas subsequentes (Rota 1)	11%	100%	100%	70%	0%	100%	99%	100%	85%	99%
Refinado da extração em etapa única (Rota 2)	14%	100%	99%	74%	0%	100%	89%	69%	70%	100%

Avaliando-se as composições das duas soluções finais, é possível perceber que a utilização de qualquer uma das duas alternativas irá atender ao objetivo proposto, de purificar a solução multicomponente apresentada, tornando-a mais rica em níquel, permitindo, assim, seu tratamento posterior para obtenção desse metal. Ambas as soluções aqui apresentadas constituem, portanto, uma solução base para a posterior etapa de remoção desse metal, elemento de maior interesse no licor.

Para escolher qual delas seria a alternativa mais interessante industrialmente, é necessário levantar algumas questões. Se o resultado do percentual de níquel removido (remoção indesejável) for considerado fator decisivo na escolha da técnica, a alternativa que realizou a remoção dos contaminantes em duas etapas subsequentes alcançou melhores valores, já que retirou 11% do níquel presente, enquanto a alternativa de extração em etapa única extraiu 14%. Se o objetivo principal buscado é o da remoção exclusiva do ferro, sem contaminantes, para que este metal seja utilizado para algum fim específico que não como rejeito, a remoção em duas etapas também é melhor.

Por outro lado, os fatores operacionais para a aplicação da técnica podem ser considerados os mais importantes. Dessa forma, na utilização de um procedimento único, o uso de um solvente sempre com a mesma composição, menor tempo de residência e consequente uso de um menor número de equipamentos (redução dos investimentos em ativos) e redução do número de parâmetros a serem controlados, pode fazer com que a alternativa em etapa única de extração de ferro e alumínio seja mais vantajosa.

7. CONCLUSÕES

Os resultados encontrados atenderam ao objetivo proposto, da extração das principais impurezas presentes na solução sulfúrica **multicomponente**. As duas alternativas propostas levam à obtenção de uma solução base para a posterior remoção do níquel, metal de interesse, ambas utilizando a técnica de extração líquido-líquido.

Uma das rotas propostas consiste em extrair sequencialmente o ferro e o alumínio, utilizando-se, em ambas as remoções, a extração líquido-líquido. As condições que levaram aos melhores resultados para essa rota foram:

- remoção do ferro: seis estágios em corrente cruzada, de 20 minutos cada e temperatura de 60°C, utilizando solvente composto por 30% v/v de Cyanex[®] 272, 30% v/v de TBP e 60% de Escaid[™] 110 (15% em mol pré-neutralizado com NaOH 5,0M), na faixa de pH entre 1,2 e 2,3, relação O/A de 1:1; reextração realizada a 50°C com H₂SO₄ 1,0M, tempo de contato de 25 minutos e relação O/A de 1:1, em estágio único.

- remoção do alumínio, partindo da fase aquosa praticamente isenta de ferro: quatro estágios em corrente cruzada, de 15 minutos cada, temperatura de 40°C, relação A/O de 1:2, utilizando solvente composto por 20% v/v de Cyanex[®] 272, 5% v/v de TBP e 75% de Escaid[™] 110, na faixa de pH entre 3,0 e 3,7;

Para a outra rota proposta, que também levou a resultados satisfatórios, utilizando-se a técnica de extração líquido-líquido, os parâmetros usados foram:

- remoção de ferro e alumínio: seis estágios em corrente cruzada, de 20 minutos cada e temperatura de 60°C, relação A/O de 1:1, na faixa de pH que variou entre 1,2 a 3,5 e utilizando solvente composto por 30% v/v de Cyanex[®] 272, 30% v/v de TBP e 60% de Escaid[™] 110 (15% em mol pré-neutralizado com NaOH 5,0M).

Dessa forma, são apresentadas rotas alternativas tecnicamente viáveis, simples e que não necessitam de controles operacionais sofisticados, o que possibilita a sua utilização industrial. As duas opções estudadas empregam técnica e extratante já utilizados no processo típico para a obtenção do níquel eletrolítico, a extração líquido-líquido com Cyanex[®] 272, o que facilita a

sua operacionalização. As principais vantagens dessas rotas, em relação às comumente empregadas para esse fim, que envolvem técnicas de precipitação, são a redução de problemas ambientais (por não levarem à geração de grande volume de resíduos perigosos) e a possibilidade de reaproveitamento dos metais que anteriormente eram descartados.

8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar as extrações sequenciais de ferro e alumínio e também a extração conjunta desses metais em operação multiestágio em contracorrente.
- Avaliar a reextração de alumínio na solução carregada obtida, por exemplo, seguindo o procedimento adotado por TSAKIRIDIS & AGATZINI-LEONARDOU (2005) (vide FIGURA 6.10);
- Testar as rotas propostas em escala piloto, avaliando parâmetros como taxas de alimentação, tipos e dimensionamento de equipamentos, tempo de separação, entre outros;
- Refinar o procedimento proposto em termos das demais impurezas presentes.
- Avaliar se a pré-neutralização do solvente de 15% em mol é o valor ideal, que leva aos melhores resultados de extração, ou se outras condições proporcionam resultados mais satisfatórios.
- Realizar a análise de custos das duas alternativas propostas, levando em consideração a área construída, equipamentos necessários, custos de operação (reagentes, variáveis, mão-de-obra), custo de disposição de rejeitos gerados.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGATZINI, S.; KONTOPOULOS, A.; MARABOUTIS, P.; XENIDIS, A. (1986). Removal of iron–nickel–cobalt solutions by precipitation and solvent extraction techniques. In: DUTRIZAC, J.E.; MONHEMIUS, J.A. (Eds.), *Iron Control in Hydrometallurgy*. Ellis Horwood, Chichester, UK, pp. 353–373 *apud* ISMAEL, M.R.C.; CARVALHO J.M.R. (2003). Iron recovery from sulphate leach liquors in zinc hydrometallurgy. **Minerals Engineering**, 16, 31–39.
- AJGAONKAR, H.S.; DHADKE, P.M. (1997). Solvent extraction separation of iron(III) and aluminium (III) from other elements with Cyanex 302. **Talanta**, 44, 563-570.
- ALGUACIL, F.J.; AMER, S.; LUIS, A. (1987). The influence of the diluent on the extraction of iron (III) from aluminium sulphate solutions by the amine primene 81R sulphate. **Hydrometallurgy**, 18, 65–73.
- ANDRADE, M.L.A.; CUNHA, L. M. S.; GANDRA, G. T.; RIBEIRO, C.C. (2000). NÍQUEL - Novos Parâmetros de Desenvolvimento [online]. Disponibilidade e acesso em www.bndes.gov.br – publicações. Disponibilidade e acesso: http://www.bndes.gov.br/SiteBNDES/export/sites/default/bndes_pt/Galerias/Arquivos/onhecimento/relato/niquel.pdf
- ANDERSSON, E.; HANSSON, H. (2001). Precipitation of reactive aluminium hydroxide from an acidic aluminium sulphate solution by addition of sodium hydroxide. Disponível em <<http://www.chemeng.lth.se/exjobb/011.pdf>>v.
- BABCAN, J. (1971). Synthesis of jarosite. $KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$. *Geol. Zb.* 22 (2), 299–304 *apud* CLAASSEN, J.O.; MEYER, E.H.O.; RENNIE, J; SANDENBERGH, R.F (2002). Iron precipitation from zinc-rich solutions: defining the Zincor Process. **Hidrometallurgy**, 67, 87-108.
- BABCAN, J. (1971) Synthesis of jarosite. $KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$. *Geol. Zb.* 22 (2), 299–304, *apud* ISMAEL, M.R.C.; CARVALHO J.M.R. (2003) Iron recovery from sulphate leach liquors in zinc hydrometallurgy. *Minerals Engineering*, 16, 31–39.
- BISWAS, R.K.; SINGHA, H.P. (2006). Purified Cyanex 272: Its interfacial adsorption and extraction characteristics towards iron(III), **Hydrometallurgy**, 82, 63–74.
- BOXAL, J.M.; JAMES, S.E.; (1986). Experience with the goethite process at National Zinc. In: Dutrizac, J.E., Monhemius, A.J. (Eds.), *Iron Control in Hydrometallurgy*. Ellis Horwood, Chichester, UK, pp. 676–686 *apud* ISMAEL, M.R.C.; CARVALHO J.M.R. (2003). Iron recovery from sulphate leach liquors in zinc hydrometallurgy. **Minerals Engineering**, 16, 31–39.
- BROOKHUNT, Mining & metal industry consultants (2006). Nickel Industry Cost Study (1997-2018).
- BROOKHUNT, Mining & metal industry consultants (2007). Nickel Industry Cost Study (1998-2019) *apud* DEUTSCH BANK (2008), A user guide to commodities,

Disponibilidade e acesso:
http://www.etf.db.com/CH/pdf/EN/research/researchCommodities_2008_09_11.pdf

- CHEN, J.; SHUQIU, Y.; HUIZHOU, L.; XIQUAN, M.; ZHICHUN, W. (1992). New mixed solvents systems for the extraction and separation of ferric iron in sulphate solutions. **Hydrometallurgy**, 30, 401–416.
- CLAASSEN, J.O.; MEYER, E.H.O.; RENNIE, J; SANDENBERGH, R.F (2002). Iron precipitation from zinc-rich solutions: defining the Zincor Process. **Hydrometallurgy**, 67, 87-108.
- COHEN, B.; SHIPLEY, D.S. ; TONG, A.R.; CASAROLI, S. J. G.; PETRIE, J. G. (2005) Precipitation of iron from concentrated chloride solutions: Literature observations, challenges and preliminary experimental results, **Minerals Engineering**, Vol.18 No.13-14.
- CYTEC (2011) - CYANEX® 272 Extractant. Disponibilidade e acesso:
<https://www.cytec.com/specialty-chemicals/PDFs/TransformationalSynthetic/CYANEX%20272%20Extractant.pdf>
 Acessado em 10/11/2011.
- DAVEY, P.T.; SCOTT, T.R. (1976). Removal of iron from leach liquors by goethite process *Hydrometallurgy*, 2, 25-33 *apud* LOAN, M.; NEWMAN, O.M.G.; COOPER, R.M.G.; FARROW, J.B.; PARKINSON, G.M. (2006). Defining the Paragoethite process for iron removal in zinc hydrometallurgy. **Hydrometallurgy**, 81, 104–129.
- DEEP, A.; CORREIA, P. F. M; CARVALHO, J. M. R. (2006). Selective recoveries of Fe (III) and Cr (III) from a tannery filtrate using Cyanex 923, **Analytica Chimica Acta**, 558, 254–260.
- DEEP, A.; CORREIA, P. F. M; CARVALHO, J. M. R. (2007). Liquid-Liquid Extraction and Separation of a Macro Concentration of Fe³⁺ **Ind. Eng. Chem. Res.**, 46, 5707-5714.
- DEMOPOULOS, G.P.; GEFVERT, D. L. (1984). Iron (III) Removal from base metals electrolyte solutions by solvent extraction. **Hydrometallurgy**, 12, 299–315 *apud* ISMAEL, M.R.C.; CARVALHO J.M.R. (2003). Iron recovery from sulphate leach liquors in zinc Hydrometallurgy. **Minerals Engineering**, 16, 31–39.
- DEMOPOULOS, G. P.; PRINCIPE, F. T. (1998). Proceedings of the EPD Congress, The Minerals, Metals and Materials Society, 267–287 *apud* DEEP, A.; CORREIA, P. F. M; CARVALHO, J.M.R (2006). Selective recoveries of Fe(III) and Cr(III) from a tannery filtrate using Cyanex 923, **Analytica Chimica Acta**, 558, 254–260.
- DEMOPOULOS, G. P., MOLNAR, R., ROSATO, L. I. (1996). Bench scale and mini-pilot plant investigations on the selective removal of iron from zinc process solutions by solvent extraction. In: Dutrizac, J.E., Harris, G.B. (Eds.), *Iron Control and Disposal*. The Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, Montreal, Canada, pp. 395–415.

- DUTRIZAC, J. E.; CHEN, T. T. (2000). Behaviour of gallium jarosite during jarosite precipitation. **Can. Metall. Quart.**, 39 (1), 1–14.
- FLETT, D. S. (2005). Solvent extraction in hydrometallurgy: the role of organophosphorus extractants. **Jornal of Organometallic Chemistry**, 690, 2426-2438.
- FLETCHER, A.W.; FLETT, D. S.; WILSON, J. C., BULL (1964). Solvent extraction of ferric ion by a carboxylic acid. *Bull. Inst. Miner. Metall.* 693 (8), 765–777 *apud* ISMAEL, M.R.C.; CARVALHO J.M.R. (2003). Iron recovery from sulphate leach liquors in zinc hydrometallurgy. **Minerals Engineering**, 16, 31–39.
- FUNDAÇÃO GORCEIX /NUPEC (2008). Curso de formação global, Aula 03. Escola dos Sistemas Minerio-Metalúrgicos.
- GORDON, M. R. (2006). Solvent Extraction in Hydrometallurgy: Present and Future. **Tsinghua Science and Technology**, Volume 11, Number 2, 137-152.
- HABASHI, F. (1993). A Textbook of Hydrometallurgy. Metallurgie Extractive Quebec, Sainte Foy, Quebec.
- HOH, Y.; WANG, J.; MA, T. (1983). Solvent extraction separation study of Fe (III) and Zn (II) from aqueous solutions with D2EHPA and D2EHPA mixed with TBP in hydrocarbon diluents. In: Proceedings of the International Solvent Extraction Conference ISEC_83, pp. 403–404 *apud* ISMAEL, M.R.C.; CARVALHO J.M.R. (2003). Iron recovery from sulphate leach liquors in zinc hydrometallurgy. **Minerals Engineering**, 16, 31–39.
- ISMAEL, M. R. C.; CARVALHO J. M. R. (2003). Iron recovery from sulphate leach liquors in zinc hydrometallurgy. **Minerals Engineering**, 16, 31–39.
- ISMAEL, M. R. C. (1999). Iron removal by liquid–liquid extraction. Ph.D. Thesis, Instituto Superior Tecnico, Technical University of Lisbon *apud* ISMAEL, M.R.C.; CARVALHO J.M.R. (2003). Iron recovery from sulphate leach liquors in zinc hydrometallurgy. **Minerals Engineering**, 16, 31–39.
- JUAN, D.; PERALES, A. (1994). Ecological treatment of waste products from zinc hydrometallurgy. In: Hydrometallurgy _94, The Institute of Mining and Metallurgy and the Society of Chemical Industry. Chapman and Hall, UK, pp. 1123–1151 *apud* ISMAEL, M.R.C.; CARVALHO J.M.R. (2003). Iron recovery from sulphate leach liquors in zinc hydrometallurgy. *Minerals Engineering* 16, 31–39.
- KYLE, J. (2010). Nickel laterite processing technologies – where to next? In: ALTA 2010 Nickel/Cobalt/Copper Conference, 24 - 27 May, Perth, Western Australia.
- KYLE, J. (1999). Water quality in nickel laterite processing. Presented at Water Management in Metallurgical Operations conference, Perth, August 1999. Australian Mineral Foundation Inc. *apud* KYLE, J. (2010) Nickel laterite processing technologies – where to next? In: ALTA 2010 Nickel/Cobalt/Copper Conference, 24 - 27 May, Perth, Western Australia.

- LOAN, M.; NEWMAN, O. M. G.; COOPER, R. M. G.; FARROW, J.B.; PARKINSON, G.M. (2006). Defining the Paragoethite process for iron removal in zinc hydrometallurgy. **Hydrometallurgy**, 81, 104–129.
- LONDON METAL EXCHANGE (2011). www.lme.com.
- MAHI, P.; BAILES, N. T. (1985). Extraction of iron from aluminiferous chloride leach solutions by Alamine 336. *Hydrometallurgy* 13, 293– 304.
- MISHRA, B. Y.; DHADKE, P. M. (1998). Solvent extraction separation of beryllium (II) from aluminium (III) by Cyanex 921. *Separation Science and Technology* 33, 1681–1692.
- MOSKALYK, R. R.; ALFANTAZI, A. M. (2002). Nickel laterite processing and electrowinning practice. **Minerals Engineering**, 15 (8), 593-605.
- PEEK, E. M. L.; GOEDHART, O. F.; WEERT, G. (1996). Process evaluation of steel pickle liquor pyrohydrolysis in a commercial Keramchemie fluid bed reactor. In: Dutrizac, J.E., Harris, G.B. (Eds.), *Iron Control and Disposal*. The Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, Montreal, Canada, pp. 483–503 *apud* ISMAEL, M.R.C.; CARVALHO J.M.R. (2003). Iron recovery from sulphate leach liquors in zinc hydrometallurgy. **Minerals Engineering**, 16, 31–39.
- PELINO, M. (1999). Recycling of zinc-hydrometallurgy wastes in glass and glass ceramic materials. **Waste Management**, 20, 561-568.
- PHALKE, P. N.; SHERIKAR, A. V.; DHADKE, P. M. (1996). Separation of beryllium(II) and aluminium (III) by solvent extraction using bis-2 ethylhexyl phosphoric acid [HDEHP]. **Separations Technology**, 6, 247– 251.
- PRESTON, J.S. (1985). Solvent extraction of metals by carboxylic acids. **Hydrometallurgy**, 14, 171– 188.
- PRESTON RESOURCES LTD. (1999). 2nd Nickel & It's Markets Seminar. Bruxelles, Bélgica.
- REDDY, B.R.; BHASKARA, P. V. R. S. (1996). Extraction of iron(III) at macro-level concentrations using TBP, MIBK and their mixtures, **Hydrometallurgy**, 43, 299-306.
- REGEL-ROSOCKA, M; STASZAK, K.; WIESZCZYCKA, K. (2011). Application of extraction for selective removal of Ni(II), Co(II), Zn(II) and Cu(II) from sulphate solutions. 19 th International Solvant Extraction Conference. Santiago, Chile. Chapter 2, 1-8.
- RIEKKOLA-VANHANEN, M. (1999). Finnish expert report on best available techniques in nickel production. **The Finnish Environment**, 317, 63.
- RITCEY, G. M.; ASHBROOK, W. A. (1984). *Solvent extraction – Principles and Applications to Process Metallurgy*. Part II. Elsevier Scientific Publishing Company

- RIVEROS, P. A.; DUTRIZAC, J. E. (1997). The precipitation of hematite from ferric chloride media. **Hydrometallurgy** 46 (1–2), 85–104.
- ROPENACK, A. V. (1982). Hematite - the solution to a disposal problem an example from the zinc industry. *Erzmetall* 35, 534–539 *apud* ISMAEL, M.R.C.; CARVALHO J.M.R. (2003). **Iron recovery from sulphate leach liquors in zinc hydrometallurgy**. *Minerals Engineering*, 16, 31–39.
- SALUM, A. (1998). Estudo da Permeação de Cobalto e da Separação Cobalto/Níquel em Meio Sulfúrico, com Cyanex 272, pela Técnica de Membranas Líquidas Surfatantes. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG. 258p. (Tese, Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Minas). Tese de Doutorado. Universidade Federal de Minas Gerais.
- SALUM, A.; KONZEN, C. (2008). Extração Líquido-Líquido. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG. Apostila do Curso de Extração Líquido-Líquido ministrado para a VALE.
- SATO, T.; NAKAMURA, T. (1971). Extraction of iron (III) from sulphuric and hydrochloric acid solutions by di-2(ethylhexyl)phosphoric acid. In: Proceedings of the International Solvent Extraction Conference ISEC_71, pp. 238–248 *apud* ISMAEL, M.R.C.; CARVALHO J.M.R. (2003). Iron recovery from sulphate leach liquors in zinc hydrometallurgy. **Minerals Engineering**, 16, 31–39.
- SATO, T.; NAKAMURA, T.; IKENO, M. (1985). The extraction of iron (III) from aqueous acid solutions by di(2-ethylhexyl)phosphoric acid. **Hydrometallurgy**, 15, 209–217.
- SILVA, C. S. (2008). Economia mineral do Brasil - Níquel. 258-273. <http://www.dnpm.gov.br/>
- SILVA, M. (2011) <http://sites.google.com/site/marcosfs2006/boxplot>
- SUAREZ, C.; AHUMADA, E.; ORELLANA, F.; HEIN, LIZAMA, H. (2002). Extraction of iron(III) from acidic sulfate solutions with bis(2-ethylhexyl) phosphoric acid in PENRECO[®] 170 ES, a new friendly diluents. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, 77, 183-189.
- TAIT, B. K. (1993) Cobalt-Nickel Separation: the Extraction of Cobalt(II) and Nickel(II) by Cyanex 301, Cyanex 302 and Cyanex 272. **Hydrometallurgy**, 32, p. 365-372.
- TOTH, I.; BRUCHER, E.; SZABO, Z. (1990). Extraction of gallium (III) and aluminium (III) with O,O-dialkyl-dithio-phosphoric acids. **Talanta**, 37, 1175–1178.
- TREYBAL, R. E. (1980). Mass Transfer Operations, 3rd Edition, McGraw-Hill International Editions. ISBN 0-07-065176-0.
- TSAKIRIDIS, P. E.; AGATZINI-LEONARDOU, S.; OUSTADAKIS, P.; KATSIOTI, M.; MAURIDOU, E. (2005). Examination of the jarosite–alunite precipitate addition in the raw meal for the production of portland cement clinker. **Cement and Concrete Research** 35, 2066 – 2073.

- TSAKIRIDIS, P. E.; AGATZINI-LEONARDOU, S. (2005). Solvent extraction of aluminium in the presence of cobalt, nickel and magnesium from sulphate solutions by Cyanex 272. **Hydrometallurgy**, 80, 90–97.
- UMETSU, Y.; TOZAWA, K.; SASAKI, K. (1977). The hydrolysis of ferric sulphate solutions at elevated temperatures. The Metallurgical Society of CIM, Annual Volume, 111–117
- VAZARLIS, H.; NEOU-SYNGOYNA, P. (1984). A study of the leaching of Cu and Zn from Greek copper concentrate. Liquid–liquid extraction for the separation of Cu, Zn and Fe from leach solutions. **Hydrometallurgy** 12, 365–373.
- ZAIMAWATI, Z. (2005) The Development of Resin-in-pulp Process for the Recovery of Nickel and Cobalt from Laterite Leach Slurries. PhD Thesis. School of Mineral Science, Division of Science Murdoch University, Australia.
- ZHANG, P. W.; INOUE, K.; YOSHIZUKA, K.; TSUYAMA, H. (1997). A new solvent extraction process for recovery of rare metals from spent hydrodesulphurization catalysts. *Kagaku Kogaku Ronbunshu* 23, 1 – 10.

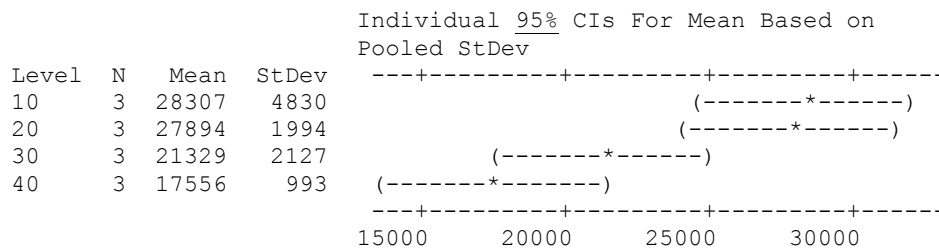
ANEXOS

ANEXO I - RESULTADOS DOS TESTES ONE-WAY ANOVA. INFLUÊNCIA DA COMPOSIÇÃO DO SOLVENTE NA REMOÇÃO DO FERRO EM SOLUÇÃO EM DIFERENTES TEMPERATURAS (A/O = 1:1 E TEMPO DE CONTATO ENTRE AS FASES = 20 MINUTOS).

One-way ANOVA

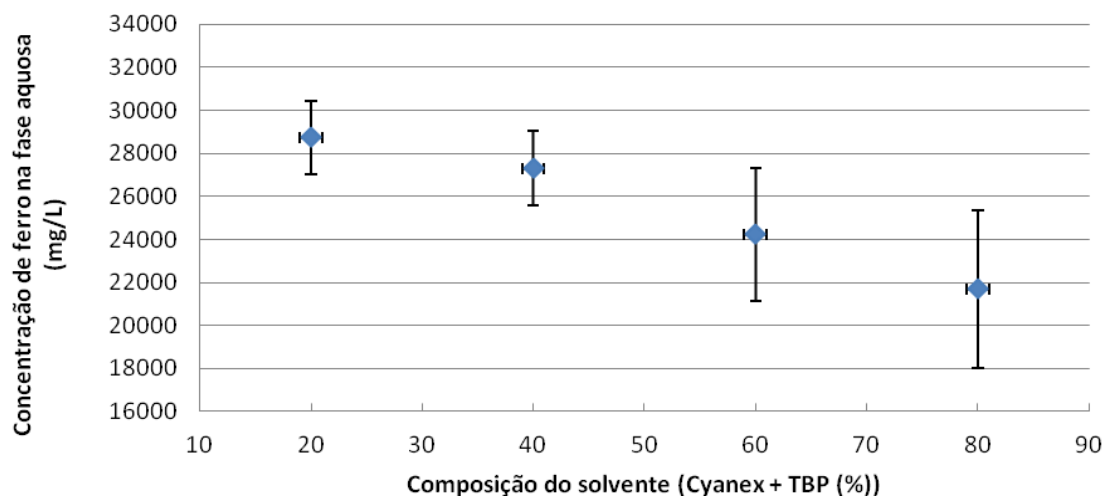
Source	DF	SS	MS	F	<u>P</u>
C35	3	246471364	82157121	10,01	<u>0,004</u>
Error	8	65634251	8204281		
Total	11	312105615			

S = 2864 R-Sq = 78,97% R-Sq(adj) = 71,08%



Pooled StDev = 2864

ANEXO II – INFLUÊNCIA DA COMPOSIÇÃO DO SOLVENTE NA REMOÇÃO DO FERRO EM SOLUÇÃO EM DIFERENTES TEMPERATURAS. GRÁFICO DE BARRAS DE ERROS CORRESPONDENTE AOS RESULTADOS APRESENTADOS NA FIGURA 6.6 NA FORMA DE “BOXPLOT”.



ANEXO III – RESULTADOS DOS TESTES ONE-WAY ANOVA. INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA REMOÇÃO DO FERRO EM SOLUÇÃO PARA DIFERENTES COMPOSIÇÕES DE SOLVENTE (A/O = 1:1 E TEMPO DE CONTATO ENTRE AS FASES = 20 MINUTOS)).

One-way ANOVA

Source	DF	SS	MS	F	P
C2	2	59184432	29592216	1,98	<u>0,154</u>
Error	33	493087044	14942032		
Total	35	552271476			

S = 3865 R-Sq = 10,72% R-Sq(adj) = 5,31%

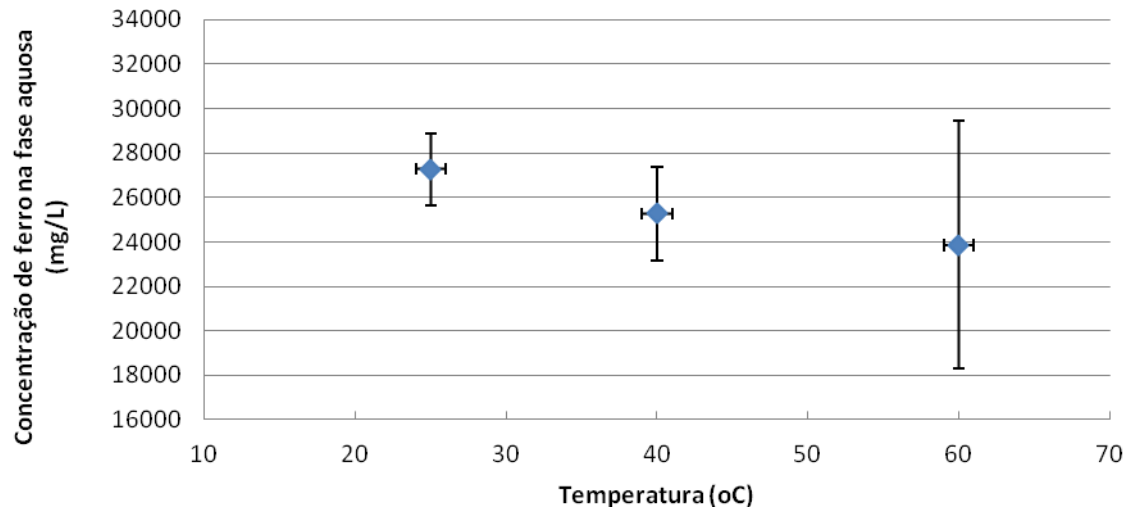
Individual 95% CIs For Mean Based on
Pooled StDev

Level	N	Mean	StDev	
25	12	26911	3469	(-----*-----)
40	12	25280	2102	(-----*-----)
60	12	23772	5327	(-----*-----)

-----+-----+-----+-----+-----
22000 24000 26000 28000

Pooled StDev = 3865

ANEXO IV – INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA REMOÇÃO DO FERRO EM SOLUÇÃO PARA DIFERENTES COMPOSIÇÕES DE SOLVENTE. GRÁFICO DE BARRAS DE ERROS CORRESPONDENTE AOS RESULTADOS APRESENTADOS NA FIGURA 6.7 NA FORMA DE “BOX PLOT”.



ANEXO V – RESULTADOS DOS TESTES ONE-WAY ANOVA. INFLUÊNCIA DA COMPOSIÇÃO DO SOLVENTE NA REMOÇÃO DO FERRO EM SOLUÇÃO PARA A TEMPERATURA DE 25 °C.

One-way ANOVA

Source	DF	SS	MS	F	P
con.ext	3	22877279	7625760	0,56	<u>0,658</u>
Error	8	109491706	13686463		
Total	11	132368985			

S = 3700 R-Sq = 17,28% R-Sq(adj) = 0,00%

Individual 95% CIs For Mean Based on Pooled StDev

Level	N	Mean	StDev
10	3	24579	5686
20	3	28176	1362
30	3	27362	1415
40	3	27529	4308

-----+-----+-----+-----+-----
 (-----*-----)
 (-----*-----)
 (-----*-----)
 (-----*-----)
 -----+-----+-----+-----+-----
 21000 24500 28000 31500

Pooled StDev = 3700

ANEXO VI – RESULTADOS DOS TESTES ONE-WAY ANOVA. INFLUÊNCIA DA COMPOSIÇÃO DO SOLVENTE NA REMOÇÃO DO FERRO EM SOLUÇÃO PARA A TEMPERATURA DE 40 °C.

One-way ANOVA

Source	DF	SS	MS	F	P
C31	3	34308603	11436201	6,40	<u>0,016</u>
Error	8	14303841	1787980		
Total	11	48612444			

S = 1337 R-Sq = 70,58% R-Sq(adj) = 59,54%

Individual 95% CIs For Mean Based on Pooled StDev

Level	N	Mean	StDev
10	3	27797	595
20	3	25820	1020
30	3	24016	2003
40	3	23488	1321

Pooled StDev = 1337

ANEXO VII – RESULTADOS DOS TESTES ONE-WAY ANOVA. INFLUÊNCIA DA COMPOSIÇÃO DO SOLVENTE NA REMOÇÃO DO FERRO EM SOLUÇÃO PARA A TEMPERATURA DE 60 °C.

One-way ANOVA

Source	DF	SS	MS	F	P
C35	3	246471364	82157121	10,01	<u>0,004</u>
Error	8	65634251	8204281		
Total	11	312105615			

S = 2864 R-Sq = 78,97% R-Sq(adj) = 71,08%

Individual 95% CIs For Mean Based on Pooled StDev

Level	N	Mean	StDev
10	3	28307	4830
20	3	27894	1994
30	3	21329	2127
40	3	17556	993

15000 20000 25000 30000

Pooled StDev = 2864