

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas

Tese de Doutorado

“Remoção seletiva de cálcio e magnésio de licor sulfúrico concentrado em níquel utilizando-se extração por solventes convencional e sinérgica”

Autor: Alexandre Silva Guimarães
Orientador: Prof. Dr. Marcelo Borges Mansur

Março/2018

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas

Alexandre Silva Guimarães

“Remoção seletiva de cálcio e magnésio de licor sulfúrico concentrado em níquel utilizando-se extração por solventes convencional e sinérgica”

Tese de doutorado apresentada ao Curso de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas.

Área de concentração: Tecnologia Mineral
Orientador: Prof. Dr. Marcelo Borges Mansur

Belo Horizonte
Escola de Engenharia da UFMG
Março de 2018

G963r

Guimarães, Alexandre Silva.

Remoção seletiva de cálcio e magnésio de licor sulfúrico concentrado em níquel utilizando-se extração por solventes convencional e sinérgica [manuscrito] / Alexandre Silva Guimarães. – 2018.
xix, 157 f., enc.: il.

Orientador: Marcelo Borges Mansur.

Tese (doutorado) Universidade Federal de Minas Gerais,
Escola de Engenharia.

Anexos: f.139-157.

Bibliografia: 129-138.

1. Engenharia de minas - Teses. 2. Tecnologia mineral - Teses.
3. Cálcio - Teses. 4. Magnésio - Teses. 5. Níquel - Teses. 6. Extração por solventes - Teses. I. Mansur, Marcelo Borges. II. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. III. Título.

CDU: 622(043)

Agradecimentos

Agradeço a todos que contribuíram direta ou indiretamente com a realização deste trabalho e, em especial, a:

a Deus pelos insights, força, determinação e amor.

aos meus pais, Geraldo e Maria Geralda, pelo apoio e amor incondicionais.

ao meu orientador, Marcelo Borges Mansur, pela oportunidade de desenvolvimento deste trabalho, pela constante ajuda, atenção, apoio e amizade. Os ensinamentos ao longo desses anos, desde à Iniciação Científica, Mestrado e Doutorado, estão refletidos neste trabalho e contribuem fortemente para o meu desenvolvimento pessoal e profissional. Sou muito grato.

ao professor Carlos Antônio de Moraes (CDTN) pelos comentários valiosos, ajuda, atenção e disponibilidade.

ao professores Daniel Majuste e Sônia Rocha pela ajuda, atenção e disponibilidade.

ao professor Paulo Brandão e Isabel Batista pela realização das análises de infravermelho.

aos professores Vicente Buono e Andreia Bicalho pela realização das análises de difração de raios X.

à professora Marivalda Pereira pela ajuda, atenção e uso do laboratório 2542. Sou muito grato.

aos amigos de laboratórios Natália Lobato, Carlos Viana, Ana Carolina Arantes, Daphne Chiara, Tassio Gontijo e Nelson Freire pelo apoio, ajuda, momentos de alegria e divertimento.

ao amigos do Laboratório de Análises Químicas (LAQ): Emílio Neto, Guilhermina, Patrícia, Filipe e Ricardo pela ajuda, atenção, apoio, disponibilidade, comprometimento e carinho. Sou muito grato.

à Ilda Batista, Cláudia Caldeira e Sica (Maria Sylvia Dantas) pela ajuda, atenção, disponibilidade e carinho.

ao INCT-Acqua pelo apoio.

aos membros da secretaria do PPGEM Cida e Nelson pela constante ajuda, atenção e dedicação.

ao Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais pelo apoio e suporte.

ao CNPq pela bolsa de doutorado.

à Capes e Fapemig.

Sumário

Lista de Figuras.....	vii
Lista de Tabelas.....	xiii
Lista de Notações.....	xvii
Resumo.....	xviii
Abstract.....	xix
1. Introdução.....	1
2. Objetivos e relevância.....	4
2.1 Objetivo geral.....	4
2.2 Objetivos específicos.....	4
2.3 Relevância.....	4
3. Revisão de Literatura.....	6
3.1 Níquel: produtos, aplicações e reservas brasileiras.....	6
3.2 Processos de recuperação de Ni laterítico.....	7
3.3 Rotas de purificação dos licores lateríticos de Ni.....	11
3.4 A técnica de extração por solventes.....	13
3.5 Purificação de licores de Ni via extração por solventes.....	17
4. Metodologia.....	30
4.1 Fase aquosa.....	30
4.2 Fase orgânica.....	30
4.3 Procedimento experimental geral dos ensaios de extração por solventes.....	31
4.4 Procedimentos analíticos.....	33
4.4.1 Absorção Atômica.....	33
4.4.2 Difração de raios X.....	34
4.4.3 Infravermelho.....	34
5. Resultados e discussão.....	36
5.1 Definição da estratégia de extração seletiva de Ca e Mg frente ao Ni.....	36
5.2 Estratégia 1: circuitos individuais de Ca-D2EHPA e Mg-Cyanex 272.....	38
5.2.1 Circuito de extração de Ca com D2EHPA.....	38
5.2.1.1 Seleção da concentração de D2EHPA e do pH operacional.....	38
5.2.1.2 Cinética de extração metálica pelo D2EHPA.....	42
5.2.1.3 Isoterma de extração e diagrama McCabe Thiele do Ca pelo D2EHPA.....	43
5.2.1.4 Reações de extração metálica pelo D2EHPA.....	45
5.2.1.5 Reextração seletiva do Ni do extrato de D2EHPA.....	51

5.2.1.6 Reextração de Ca do extrato de D2EHPA lavado.....	54
5.2.1.7 Cinética de Reextração Metálica.....	57
5.2.2 Circuito de extração de Mg com Cyanex 272.....	58
5.2.2.1 Seleção da concentração de Cyanex 272 e do pH operacional.....	58
5.2.2.2 Cinética de extração metálica com Cyanex 272.....	64
5.2.2.3 Isoterma de extração e diagrama McCabe Thiele do Mg pelo Cyanex 272.....	64
5.2.2.4 Reações de extração do Mg pelo Cyanex 272.....	66
5.2.2.5 Reextração seletiva do Ni do extrato de Cyanex 272.....	69
5.2.2.6 Reextração do Mg do extrato de Cyanex 272 lavado.....	71
5.2.2.7 Cinética de Reextração do Mg do extrato de Cyanex 272.....	73
5.2.3 Fluxograma geral de purificação do licor concentrado em Ni	74
5.3 Estratégia 2: extração por solventes sinérgica de Ca e Mg na presença de Ni.....	78
5.3.1 Seleção do sistema extrativo sinérgico para remoção seletiva do Ca e Mg.....	78
5.3.1.1 Extração de Ca, Mg e Ni com o sistema Cyanex 272 + ácido naftênico.....	78
5.3.1.2 Extração de Ca, Mg e Ni com o sistema D2EHPA + ácido naftênico.....	80
5.3.1.3 Extração de Ca, Mg e Ni com o sistema D2EHPA + Cyanex 272.....	84
5.3.2 Circuito de extração simultânea de Ca e Mg pelo sistema D2EHPA + Cyanex 272.....	95
5.3.2.1 Seleção da concentração de D2EHPA + Cyanex 272.....	95
5.3.2.2 Seleção da temperatura para a remoção de Ca e Mg do licor	96
5.3.2.3 Efeito do pH nas extrações de Ca, Mg e Ni e nos fatores de sinergismo.....	97
5.3.2.4 Cinética de extração de Ca, Mg e Ni com o sistema D2EHPA (0,30M) + Cyanex 272 (0,32M).....	101
5.3.2.5 Isoterma de extração e diagrama McCabe Thiele do Ca e Mg pelo sistema D2EHPA (0,30M) + Cyanex 272 (0,32M).....	102
5.3.2.6 Reações de extração de Ca, Mg e Ni com o sistema D2EHPA (0,30M) + Cyanex 272 (0,32M).....	105
5.3.2.7 Análises de FT-IR dos complexos organometálicos do sistema D2EHPA (0,30M) + Cyanex 272 (0,32M).....	107
5.3.2.8 Reextração seletiva do Ni do extrato de D2EHPA (0,30M) + Cyanex 272 (0,32M).....	111
5.3.2.9 Cinética de reextração seletiva do Ni do extrato de D2EHPA (0,30M) + Cyanex 272 (0,32M).....	113
5.3.2.10 Reextração de Ca e Mg do extrato lavado de D2EHPA (0,30M) + Cyanex 272 (0,32M).....	114

5.3.2.11 Cinética de reextração metálica do extrato lavado de D2EHPA (0,30M) + Cyanex 272 (0,32M).....	118
5.3.2.12 Fluxograma geral de purificação de Ni utilizando-se extração por solventes sinérgica.....	119
5.3.3 Comparação entre as estratégias 1 e 2 de purificação do licor.....	121
6. Conclusões.....	123
7. Contribuições acadêmica e tecnológica	125
8. Publicações.....	126
9. Sugestões para trabalhos futuros.....	128
10. Referências bibliográficas	129
Anexo A: Resultados quantitativos das análises por espectroscopia de absorção atômica referente ao item 5 resultados e discussão.....	139
Anexo B: Diagrama de especiação do Ca utilizando-se o software Medusa.....	156
Anexo C: Diagrama de especiação do Mg utilizando-se o software Medusa.....	157

Lista de Figuras

Figura 1.1: Aspecto visual do precipitado de Ca nos diafragmas utilizados nos tanques de eletrorrecuperação de Ni.....	2
Figura 3.1: Fluxograma genérico de recuperação hidrometalúrgica de Ni laterítico via MHP.....	13
Figura 3.2: Fluxograma genérico de um circuito de extração por solventes (Adaptado de Rydberg <i>et al.</i> , 2004).....	15
Figura 3.3: Aspecto visual das soluções durante ensaio de extração por solventes antes e depois da formação de terceira fase.....	17
Figura 3.4: Representação da estrutura molecular do D2EHPA.....	18
Figura 3.5: Representação da estrutura molecular do Cyanex 272.....	19
Figura 3.6: Representação da estrutura molecular do (a) ácido versático e (b) TBP...20	
Figura 3.7: Representação da estrutura molecular da 4-(5-nonil)piridina.....	22
Figura 3.8: Representação da estrutura molecular do Acorga CLX 50.....	23
Figura 3.9: Representação da estrutura molecular do Cyanex 302.....	24
Figura 3.10: Influência do pH nas extrações metálicas das principais espécies presentes nos licores de relixiviação do MHP pelo Cyanex 272 (20%v/v) (diluyente = n-heptano; razão A/O = 1; T = 50°C; adaptado de Guimarães <i>et al.</i> , 2014).....	25
Figura 3.11: Representação da estrutura molecular do ácido naftênico.....	26
Figura 3.12: Representação da estrutura molecular do LIX 63.....	26
Figura 3.13: Representação da estrutura molecular da Alamina 336.....	27
Figura 4.1: Montagem experimental utilizada nos ensaios de extração por solventes.	31
Figura 4.2: Alíquota das fases aquosa e orgânica no interior de uma seringa utilizada durante um ensaio cinético de extração por solventes.....	33
Figura 5.1: Efeito do pH na extração de Ca, Mg e Ni do licor multicomponente com (a) D2EHPA, (b) Cyanex 272 e (c) ácido naftênico ([Ca] = 0,5g.L ⁻¹ ; [Mg] = 3,1g.L ⁻¹ ; [Ni] = 88g.L ⁻¹ ; extratante = 20% v/v; diluyente = Exxsol D80; razão A/O = 1; T = 50°C).....	37
Figura 5.2: Influência do pH e da concentração de D2EHPA na extração de Ca, Mg e Ni ([Ca] = 0,5g.L ⁻¹ ; [Mg] = 3,1g.L ⁻¹ ; [Ni] = 88g.L ⁻¹ ; diluyente = Exxsol D80; razão A/O = 1; T = 50°C).....	39
Figura 5.3: Cinética de extração de Ca, Mg e Ni com D2EHPA em pH = 3 e 6 ([Ca] = 0,5g.L ⁻¹ ; [Mg] = 3,1g.L ⁻¹ ; [Ni] = 88g.L ⁻¹ ; [D2EHPA] = 0,30M; diluyente = Exxsol D80; razão A/O = 1; T = 50°C).....	42

- Figura 5.4: Isoterma de extração do Ca do licor sulfúrico multicomponente e diagrama McCabe Thiele ($[Ca] = 0,5g.L^{-1}$; $[Mg] = 3,1g.L^{-1}$; $[Ni] = 88g.L^{-1}$; $pH = 3$; $[D2EHPA] = 0,30M$; diluente = Exxsol D80; razão A/O = 1; $T = 50^{\circ}C$).....44
- Figura 5.5: Extração de Ca, Mg e Ni do licor sulfúrico multicomponente com D2EHPA em cada estágio teórico de contatação ($[Ca] = 0,5g.L^{-1}$; $[Mg] = 3,1g.L^{-1}$; $[Ni] = 88g.L^{-1}$; $[D2EHPA] = 0,30M$; diluente = Exxsol D80; razão A/O = 1; $T = 50^{\circ}C$).....45
- Figura 5.6: Extração de Ca com D2EHPA (a) em função do pH ($[D2EHPA] = 0,3M$) e (b) em função da concentração de D2EHPA ($pH \approx 2,2$; $[D2EHPA] = 0,2-0,7M$) (licor monocomponente; em vermelho: $[Ca] = 0,05g.L^{-1}$; em azul: $[Ca] = 0,5g.L^{-1}$; diluente Exxsol D80; razão A/O = 1; $T = 50^{\circ}C$).....47
- Figura 5.7: Número real de moles de D2EHPA na extração de Ca, Mg e Ni do licor multicomponente ($[Ca] = 0,5g.L^{-1}$; $[Mg] = 3,1g.L^{-1}$; $[Ni] = 88g.L^{-1}$; $[D2EHPA] = 0,30M$; diluente = Exxsol D80; razão A/O = 1; $T = 50^{\circ}C$).....50
- Figura 5.8: Influência da concentração do H_2SO_4 na reextração de Ca, Mg e Ni do extrato de D2EHPA e nas seletividades Ni/Ca e Ni/Mg ($[Ca] = 0,49g.L^{-1}$; $[Mg] = 0,83g.L^{-1}$; $[Ni] = 2,6g.L^{-1}$; $[D2EHPA] = 0,30M$; diluente = Exxsol D80; razão A/O = 1; $T = 50^{\circ}C$; 2 contatações sucessivas).....52
- Figura 5.9: Isotermas de reextração do Ca e Mg do extrato lavado de D2EHPA com H_2SO_4 (1M) incluindo diagramas McCabe Thiele ($[Ca] = 0,48g.L^{-1}$; $[Mg] = 0,43g.L^{-1}$; $[D2EHPA] = 0,30M$; diluente = Exxsol D80; $T = 50^{\circ}C$).....55
- Figura 5.10: Isotermas de reextração do Ca e Mg do extrato lavado de D2EHPA com HCl (2M) incluindo diagramas McCabe Thiele ($[Ca] = 0,48g.L^{-1}$; $[Mg] = 0,43g.L^{-1}$; $[D2EHPA] = 0,30M$; diluente = Exxsol D80; $T = 50^{\circ}C$).....56
- Figura 5.11: Cinética de reextração do Ca e Mg do extrato de D2EHPA lavado com H_2SO_4 (0,13M, linhas contínuas) e com HCl (1M, linhas pontilhadas e símbolos abertos) ($[Ca] = 0,48g.L^{-1}$; $[Mg] = 0,43g.L^{-1}$; $[D2EHPA] = 0,30M$; diluente = Exxsol D80; razão A/O = 1; $T = 50^{\circ}C$).....57
- Figura 5.12: Efeito do pH e da concentração de Cyanex 272 na extração de Ca, Mg e Ni ($[Ca] = 0,5g.L^{-1}$; $[Mg] = 2,4g.L^{-1}$; $[Ni] = 86g.L^{-1}$; diluente = Exxsol D80; razão A/O = 1; $T = 50^{\circ}C$).....59
- Figura 5.13: Evolução da formação de *crud* no extrato de D2EHPA (0,60M) com o aumento no pH.....61
- Figura 5.14: Difratoograma de raios X dos extratos de (a) D2EHPA (0,60M) contendo Ca, Mg e Ni em $pH = 6,4$ e (b) Cyanex 272 (0,32M) contendo Mg e Ni em $pH = 6,7$ (diluente = Exxsol D80).....63

Figura 5.15: Cinética de extração de Mg e Ni com Cyanex 272 ([Mg] = 2,4g.L ⁻¹ e [Ni] = 86g.L ⁻¹ ; pH = 5,7; [Cyanex 272] = 0,32M; diluente = Exxsol D80; razão A/O = 1; T = 50°C).....	64
Figura 5.16: Isoterma de extração do Mg do licor sulfúrico multicomponente incluindo diagrama McCabe Thiele ([Mg] = 2,4g.L ⁻¹ ; [Ni] = 86g.L ⁻¹ ; [Cyanex 272] = 0,32M; diluente = Exxsol D80; razão A/O = 1; T = 50°C).....	65
Figura 5.17: Extração de Mg e Ni do licor sulfúrico com Cyanex 272 em cada estágio teórico de contatação ([Mg] = 2,4g.L ⁻¹ ; [Ni] = 86g.L ⁻¹ ; [Cyanex 272] = 0,32M; diluente = Exxsol D80; razão A/O = 1; T = 50°C).....	66
Figura 5.18: Extração de Mg com Cyanex 272 (a) em função do pH ([Cyanex 272] = 0,32M) e (b) em função da concentração de Cyanex 272 (pH = 4,0-4,2; [Cyanex 272] = 0,2-0,8M) (licor monocomponente; em azul: [Mg] = 0,031g.L ⁻¹ ; em roxo: [Mg] = 3,1g.L ⁻¹ ; diluente = Exxsol D80; razão A/O = 1; T = 50°C).....	67
Figura 5.19: Número real de moles de Cyanex 272 na extração de Mg e Ni do licor multicomponente ([Mg] = 2,4g.L ⁻¹ ; [Ni] = 86g.L ⁻¹ ; [Cyanex 272] = 0,32M; diluente = Exxsol D80; razão A/O = 1; T = 50°C).....	68
Figura 5.20: Efeito da concentração do H ₂ SO ₄ na reextração de Mg e Ni do extrato de Cyanex 272 e na seletividade Ni/Mg ([Mg] = 2,44g.L ⁻¹ ; [Ni] = 5,97g.L ⁻¹ ; [Cyanex 272] = 0,32M; razão A/O = 1; T = 50°C; 3 contatações sucessivas).....	70
Figura 5.21: Isotermas de reextração do Mg do extrato lavado de Cyanex 272 (0,32M) com (a) H ₂ SO ₄ (2M) e (b) HCl (3M) incluindo diagramas McCabe Thiele (T = 50°C)..	73
Figura 5.22: Cinética de reextração do Mg do extrato de Cyanex 272 com H ₂ SO ₄ (0,13M, linha contínua e marcador fechado) e HCl (1M, linha pontilhada e marcador aberto) ([Mg] = 2,39g.L ⁻¹ ; [Cyanex 272] = 0,32M; razão A/O = 1; T = 50°C).....	74
Figura 5.23: Fluxograma do processo de purificação do licor sulfúrico concentrado em Ni usando os extratantes D2EHPA e Cyanex 272 utilizando-se a estratégia 1 para a remoção seletiva de Ca e Mg do licor concentrado em Ni.....	75
Figura 5.24: Influência do pH nas extrações de Ca, Mg e Ni do licor multicomponente pelo sistema Cyanex 272 (0,32M) + ácido naftênico (0,74M) ([Ca] = 0,5g.L ⁻¹ ; [Mg] = 3,1g.L ⁻¹ ; [Ni] = 88g.L ⁻¹ ; diluente = Exxsol D80; razão A/O = 1; T = 50°C).....	79
Figura 5.25: Efeito do pH nas extrações de Ca, Mg e Ni do licor pelo sistema D2EHPA (0,30M) + ácido naftênico (0,74M) ([Ca] = 0,5g.L ⁻¹ ; [Mg] = 3,1g.L ⁻¹ ; [Ni] = 88g.L ⁻¹ ; diluente = Exxsol D80; razão A/O = 1; T = 50°C).....	81

Figura 5.26: Cinética de extração de Ca, Mg e Ni pelo sistema D2EHPA (0,30M) + ácido naftênico (0,74M) em pH = 3,5 e 6,0 ([Ca] = 0,5g.L ⁻¹ ; [Mg] = 3,1g.L ⁻¹ ; [Ni] = 88g.L ⁻¹ ; diluente = Exxsol D80; razão A/O = 1; T = 50°C).....	81
Figura 5.27: Comparação das curvas de extração de Ca, Mg e Ni em função do pH pelos sistemas D2EHPA (0,30M) + ácido naftênico (0,74M) (ácido naftênico = AN), D2EHPA (0,30M), e ácido naftênico (0,74M) ([Ca] = 0,5g.L ⁻¹ ; [Mg] = 3,1g.L ⁻¹ ; [Ni] = 88g.L ⁻¹ ; diluente = Exxsol D80; razão A/O = 1; T = 50°C).....	83
Figura 5.28: Influência da adição de D2EHPA (0,15-0,60M) ao Cyanex 272 (0,64M) na extração de Ca, Mg e Ni com o pH ([Ca] = 0,5g.L ⁻¹ ; [Mg] = 3,1g.L ⁻¹ ; [Ni] = 88g.L ⁻¹ ; diluente = Exxsol D80; razão A/O = 1; T = 50°C).....	85
Figura 5.29: Efeito da adição de D2EHPA (0,15-0,60M) ao Cyanex 272 (0,64M) no $pH_{1/2}$ de extração de Ca e Mg ([Ca] = 0,5g.L ⁻¹ ; [Mg] = 3,1g.L ⁻¹ ; [Ni] = 88g.L ⁻¹ ; diluente = Exxsol D80; razão A/O = 1; T = 50°C).....	86
Figura 5.30: Comparação das curvas de extração de Ca, Mg e Ni em função do pH pelo sistema D2EHPA (0,15M, 0,30M e 0,60M) + Cyanex 272 (0,64M) ([Ca] = 0,5g.L ⁻¹ ; [Mg] = 3,1g.L ⁻¹ ; [Ni] = 88g.L ⁻¹ ; diluente = Exxsol D80; razão A/O = 1; T = 50°C).....	91
Figura 5.31: Cinética de extração de Ca, Mg e Ni pelo Cyanex 272 (0,64M) em pH = 3 e 6 ([Ca] = 0,5g.L ⁻¹ ; [Mg] = 3,1g.L ⁻¹ ; [Ni] = 88g.L ⁻¹ ; diluente = Exxsol D80; razão A/O = 1; T = 50°C).....	92
Figura 5.32: Comportamento de reextração de Ca, Mg e Ni pelo H ₂ SO ₄ e HCl do extrato de D2EHPA (0,60M) + Cyanex 272 (0,64M) ([Ca] = 0,4g.L ⁻¹ ; [Mg] = 1,1g.L ⁻¹ ; [Ni] = 5,1g.L ⁻¹ ; diluente = Exxsol D80; razão A/O = 1; T = 50°C).....	93
Figura 5.33: Efeito da proporção das concentrações D2EHPA + Cyanex 272 = 0,64M em relação aos parâmetros $\Delta E_{Metal-Ni}$ (linha contínua) e $\log\beta_{Metal/Ni}$ (linha tracejada) ([Ca] = 0,5g.L ⁻¹ ; [Mg] = 3,1g.L ⁻¹ ; [Ni] = 88g.L ⁻¹ ; diluente = Exxsol D80; pH = 4; razão A/O = 1; T = 50°C).....	95
Figura 5.34: Efeito da temperatura nos valores de $\Delta E_{Metal-Ni}$ (linha contínua) e $\log\beta_{Metal/Ni}$ (linha tracejada) pelo sistema D2EHPA (0,30M) + Cyanex 272 (0,32M) ([Ca] = 0,5g.L ⁻¹ ; [Mg] = 3,1g.L ⁻¹ ; [Ni] = 88g.L ⁻¹ ; diluente = Exxsol D80; razão A/O = 1).....	96
Figura 5.35: Efeito do pH nas extrações de Ca, Mg e Ni do licor multicomponente utilizando-se o sistema D2EHPA + Cyanex 272 em diferentes proporções ([Ca] = 0,5g.L ⁻¹ ; [Mg] = 3,1g.L ⁻¹ ; [Ni] = 88g.L ⁻¹ ; diluente = Exxsol D80; razão A/O = 1; T = 50°C).....	98

Figura 5.36: Efeito do pH nos fatores de sinergismo ($\log R_M$) de Ca, Mg e Ni pelo sistema D2EHPA (0,30M) + Cyanex 272 (0,32M) ($[Ca] = 0,5g.L^{-1}$; $[Mg] = 3,1g.L^{-1}$; $[Ni] = 88g.L^{-1}$; diluente = Exxsol D80; razão A/O = 1; T = 50°C).....	100
Figura 5.37: Cinética de extração metálica pelo sistema D2EHPA (0,30M) + Cyanex 272 (0,32M) ($[Ca] = 0,5g.L^{-1}$; $[Mg] = 3,1g.L^{-1}$; $[Ni] = 88g.L^{-1}$; diluente = Exxsol D80; razão A/O = 1; T = 50°C).....	101
Figura 5.38: Isotermas de extração de Ca e Mg do licor sulfúrico multicomponente utilizando-se sistema D2EHPA (0,30M) + Cyanex 272 (0,32M) e diagrama McCabe Thiele ($[Ca] = 0,5g.L^{-1}$; $[Mg] = 3,1g.L^{-1}$; $[Ni] = 88g.L^{-1}$; razão A/O = 1; T = 50°C).....	103
Figura 5.39: Cinética de extração de Ca, Mg e Ni pelo sistema D2EHPA (0,30M) + Cyanex 272 (0,32M) ($[Ca] = 0,5g.L^{-1}$; $[Mg] = 3,1g.L^{-1}$; $[Ni] = 86g.L^{-1}$; diluente = Exxsol D80; razão A/O = 0,7; T = 50°C).....	104
Figura 5.40: Extração simultânea de Ca, Mg e Ni do licor sulfúrico em cada estágio de contatção pelo sistema D2EHPA (0,30M) + Cyanex 272 (0,32M) ($[Ca] = 0,5g.L^{-1}$; $[Mg] = 3,1g.L^{-1}$; $[Ni] = 88g.L^{-1}$; diluente = Exxsol D80; razão A/O = 1; T = 50°C).....	104
Figura 5.41: Determinação do número real de moles do sistema D2EHPA (0,30M) + Cyanex 272 (0,32M) na extração de Ca, Mg e Ni do licor multicomponente ($[Ca] = 0,5g.L^{-1}$; $[Mg] = 3,1g.L^{-1}$; $[Ni] = 88g.L^{-1}$; diluente = Exxsol D80; razão A/O = 1; T = 50°C).....	106
Figura 5.42: Espectros de FT-IR dos extratos monocomponentes obtidos em pH = 3 pelo sistema D2EHPA (0,30M) + Cyanex 272 (0,32M) ($[Ca] = 0,49g.L^{-1}$; $[Mg] = 1,41g.L^{-1}$; $[Ni] = 1,68g.L^{-1}$; diluente = Exxsol D80; razão A/O = 1; T = 50°C).....	108
Figura 5.43: Espectros de FT-IR dos extratos monocomponentes obtidos em pH = 6 pelo sistema D2EHPA (0,30M) + Cyanex 272 (0,32M) ($[Ca] = 0,5g.L^{-1}$; $[Mg] = 3,1g.L^{-1}$; $[Ni] = 17,6g.L^{-1}$; diluente = Exxsol D80; razão A/O = 1; T = 50°C).....	109
Figura 5.44: Representação do complexo organometálico obtido pelo sistema D2EHPA (0,30M) + Cyanex 272 (0,32M) (M = Ca, Mg ou Ni) (em amarelo: molécula de D2EHPA, $R_1 = CH_3(CH_2)_3C(C_2H_5)HCH_2$; em rosa: molécula de Cyanex 272, $R_2 = CH_3C(CH_3)_2CH_2CH(CH_3)CH_2$).....	110
Figura 5.45: Efeito da variação da concentração de H_2SO_4 na razão molar ($[Ni]/[Metal]_{\text{aquoso}}$) no reextrato do sistema D2EHPA (0,30M) + Cyanex 272 (0,32M) (linhas pontilhada: T = 25°C, linhas contínuas T = 50°C; $[Ca] = 0,5g.L^{-1}$; $[Mg] = 3,03g.L^{-1}$; $[Ni] = 6,05g.L^{-1}$; diluente = Exxsol D80; razão A/O = 1).....	111
Figura 5.46: Reextração seletiva de Ni, fatores de separação (Ni/Ca e Ni/Mg) e variação da concentração de Ni e da soma de ($[Ca] + [Mg]$) no extrato de D2EHPA	

(0,30M) + Cyanex 272 (0,32M) em cada estágio de contatação (linhas contínuas: razão O/A = 1 e $[H_2SO_4] = 0,063M$; linhas pontilhada: razão O/A = 2, símbolos fechados $[H_2SO_4] = 0,063M$ e símbolos abertos $[H_2SO_4] = 0,045M$; T = 50°C; diluente = Exssol D80).....	112
Figura 5.47: Cinética de reextração seletiva do Ni do extrato de D2EHPA (0,30M) + Cyanex 272 (0,32M) contendo Ca e Mg ($[Ca] = 0,5g.L^{-1}$; $[Mg] = 3,08g.L^{-1}$; $[Ni] = 5,22g.L^{-1}$; $[H_2SO_4] = 0,063M$; razão A/O = 1; T = 50°C; uma contatação).....	114
Figura 5.48: Efeito da temperatura e da concentração de HCl na reextração de Ca e Mg do extrato lavado de D2EHPA (0,30M) + Cyanex 272 (0,32M) (linhas pontilhadas: T = 25°C e linhas contínuas: T = 50°C; $[Ca] = 0,44g.L^{-1}$; $[Mg] = 2,78g.L^{-1}$; razão O/A = 10).....	114
Figura 5.49: Isotermas de reextração do Ca e Mg com H_2SO_4 (1M) do extrato lavado de D2EHPA (0,30M) + Cyanex 272 (0,32M) incluindo diagramas McCabe Thiele (T = 50°C).....	116
Figura 5.50: Isotermas de reextração do Ca e Mg com HCl (3M) do extrato lavado de D2EHPA (0,30M) + Cyanex 272 (0,32M) incluindo diagramas McCabe Thiele (T = 50°C).....	117
Figura 5.51: Cinética de reextração do Ca e Mg do extrato lavado de D2EHPA (0,30M) + Cyanex 272 (0,32M) pelo H_2SO_4 (0,25M, linhas contínuas e símbolos fechados) e pelo HCl (1M, linhas pontilhadas e símbolos abertos) ($[Ca] = 0,44g.L^{-1}$; $[Mg] = 2,78g.L^{-1}$; razão A/O = 1; T = 50°C).....	118
Figura 5.52: Fluxograma do processo de purificação do licor sulfúrico concentrado em Ni utilizando-se a extração por solventes sinérgica de Ca e Mg com o sistema D2EHPA (0,30M) + Cyanex 272 (0,32M).....	120
Figura B: Diagrama de especiação do Ca.....	156
Figura C: Diagrama de especiação do Mg.....	157

Lista de Tabelas

Tabela III.1: Teores típicos de Ni, Co, Fe, MgO e SiO ₂ nos minérios lateríticos (Brand <i>et al.</i> , 1998; Burke, 1987).....	8
Tabela III.2: Principais parâmetros operacionais e composição do licor nas tecnologias hidrometalúrgicas para recuperação de Ni de minérios lateríticos (Kursunoglu <i>et al.</i> , 2017; Agatzini-Leonardo <i>et al.</i> , 2009; McDonald e Whittington, 2008a,b).....	9
Tabela III.3: Valores de $pH_{1/2}^{Metal}$ de Ni e Ca dos sistemas extrativos convencional e sinérgico (Adaptado de Preston e du Preez, 2000).....	22
Tabela III.4: Sequência de extração metálica e fatores de separação Co/Ni dos extratantes organofosforados D2EHPA, PC88A e Cyanex 272 (Flett, 2005).....	24
Tabela III.5: Extração média de Ca, Mg e Ni do licor MHP utilizando-se misturas binárias de Cyanex 272 com ácido versático, Cyanex 301, ácido naftênico, MAC e D2EHPA (diluente: n-heptano; razão A/O = 1; pH = 4-5; T = 50°C; 1 estágio de contatação) (Guimarães, 2014).....	26
Tabela III.6: Comparação entre os diversos sistemas orgânicos propostos na literatura para a purificação de licores de Ni.....	29
Tabela IV.1: Composição química do licor sintético sulfúrico.....	30
Tabela IV.2: Principais parâmetros operacionais utilizados nos espectrômetros de AA.....	34
Tabela V.1: Efeito do pH e da concentração de D2EHPA no carregamento metálico do extrato e nas seletividades $\beta_{Ca/Ni}$ e $\beta_{Ca/Mg}$ ([Ca] = 0,5g.L ⁻¹ ; [Mg] = 3,1g.L ⁻¹ ; [Ni] = 88g.L ⁻¹ ; diluente = Exxsol D80; razão A/O = 1; T = 50°C).....	41
Tabela V.2: Estequiometria real de D2EHPA e valores das constantes de equilíbrio na extração de Ca, Mg e Ni do licor multicomponente (T = 50°C).....	51
Tabela V.3: Concentrações de Ca, Mg e Ni no reextrato e no extrato de D2EHPA em diferentes condições de acidez, em cada estágio de contatação ([Ca] = 0,49g.L ⁻¹ ; [Mg] = 0,83g.L ⁻¹ ; [Ni] = 2,60g.L ⁻¹ ; [D2EHPA] = 0,30M; diluente = Exxsol D80; razão A/O = 1; T = 50°C).....	53
Tabela V.4: Efeito da razão O/A e da concentração de H ₂ SO ₄ ou HCl na reextração de Ca e Mg do extrato lavado de D2EHPA ([Ca] = 0,48g.L ⁻¹ ; [Mg] = 0,43g.L ⁻¹ ; [D2EHPA] = 0,30M; diluente = Exxsol D80; T = 50°C).....	54
Tabela V.5: Efeito do pH e da concentração de Cyanex 272 na seletividade $\beta_{Mg/Ni}$ utilizando-se o licor multicomponente ([Mg] = 2,4g.L ⁻¹ ; [Ni] = 86g.L ⁻¹ ; diluente = Exxsol D80; razão A/O = 1; T = 50°C).....	60

Tabela V.6: pH inicial de formação de <i>crud</i> (razão A/O = 1; T = 50°C).....	62
Tabela V.7: Estequiometria real de Cyanex 272 e os valores das constantes de equilíbrio na extração de Mg e Ni do licor (T = 50°C).....	69
Tabela V.8: Concentrações de Mg e Ni no reextrato e no extrato de Cyanex 272 (0,32M) em diferentes condições de acidez, em cada estágio de contatação (razão A/O = 1; T = 50°C).....	71
Tabela V.9: Efeito da concentração de H ₂ SO ₄ ou HCl na reextração de Mg do extrato lavado de Cyanex 272 ([Cyanex 272] = 0,32M; razão O/A = 10; T = 50°C).....	72
Tabela V.10: Efeito do pH no fator sinergismo (R _M) e nas seletividades ($\beta_{Ca/Ni}$ e $\beta_{Mg/Ni}$) usando-se o sistema Cyanex 272 (0,32M) + ácido naftênico (0,74M) ([Ca] = 0,5g.L ⁻¹ ; [Mg] = 3,1g.L ⁻¹ ; [Ni] = 88g.L ⁻¹ ; diluente = Exxsol D80; razão A/O = 1; T = 50°C).....	80
Tabela V.11: Efeito do pH no fator de sinergismo (R _M) e nas seletividades ($\beta_{Ca/Ni}$ e $\beta_{Mg/Ni}$) para o sistema D2EHPA (0,30M) + ácido naftênico (0,74M) ([Ca] = 0,5g.L ⁻¹ ; [Mg] = 3,1g.L ⁻¹ ; [Ni] = 88g.L ⁻¹ ; diluente = Exxsol D80; razão A/O = 1; T = 50°C).....	82
Tabela V.12: Efeito da adição de D2EHPA (0,15-0,60M) ao Cyanex 272 (0,64M) nos valores dos fatores de sinergismo (R _M) e nas seletividades ($\beta_{Ca/Ni}$ e $\beta_{Mg/Ni}$) ([Ca] = 0,5g.L ⁻¹ ; [Mg] = 3,1g.L ⁻¹ ; [Ni] = 88g.L ⁻¹ ; diluente = Exxsol D80; razão A/O = 1; T = 50°C).....	88
Tabela V.13: Propriedades dos diluentes <i>n</i> -heptano e Exxsol D80.....	89
Tabela V.14: Efeito do Cyanex 272 (0,64M) nas seletividades ($\beta_{Ca/Ni}$ e $\beta_{Mg/Ni}$) ([Ca] = 0,5g.L ⁻¹ ; [Mg] = 3,1g.L ⁻¹ ; [Ni] = 88g.L ⁻¹ ; diluente = Exxsol D80; razão A/O = 1; T = 50°C).....	92
Tabela V.15: Efeito do pH no extrato do sistema D2EHPA (0,30M) + Cyanex 272 (0,32M) e nas seletividades $\beta_{Ca/Ni}$ e $\beta_{Mg/Ni}$ ([Ca] = 0,5g.L ⁻¹ ; [Mg] = 3,1g.L ⁻¹ ; [Ni] = 88g.L ⁻¹ ; diluente = Exxsol D80; razão A/O = 1; T = 50°C).....	102
Tabela V.16: Estequiometria real da mistura D2EHPA + Cyanex 272 e valores das constantes de equilíbrio na extração de Ca, Mg e Ni do licor multicomponente ([Ca] = 0,5g.L ⁻¹ ; [Mg] = 3,1g.L ⁻¹ ; [Ni] = 88g.L ⁻¹ ; diluente = Exxsol D80; razão A/O = 1, T = 50°C).....	107
Tabela V.17: Comparação dos principais parâmetros operacionais dos circuitos de extração por solventes convencional (Ca-D2EHPA e Mg-Cyanex 272) e sinérgica (Ca-Mg-D2EHPA-Cyanex 272) para purificação do licor sulfúrico concentrado em Ni ([Ca] = 0,5g.L ⁻¹ ; [Mg] = 3,03g.L ⁻¹ ; [Ni] = 88g.L ⁻¹ ; diluente = Exxsol; T = 50°C).....	122
Tabela A1: Resultados referentes ao item 5.1.....	139

Tabela A2: Resultados referentes ao item 5.2.1.1.....	139
Tabela A3: Resultados referentes ao item 5.2.1.2.....	140
Tabela A4: Resultados referentes ao item 5.2.1.3 (isoterma de extração).....	140
Tabela A5: Resultados referentes ao item 5.2.1.3 (descarregamento do licor).....	140
Tabela A6: Resultados referentes ao item 5.2.1.4 (variação do pH).....	141
Tabela A7: Resultados referentes ao item 5.2.1.4 (variação da [D2EHPA]).....	141
Tabela A8: Resultados referentes ao item 5.2.1.4 (solução aquosa multicomponente).....	141
Tabela A9: Resultados referentes ao item 5.2.1.6 (reextração metálica com H ₂ SO ₄ e HCl).....	142
Tabela A10: Resultados referentes ao item 5.2.1.6 (isotermas de reextração pelo HCl).....	142
Tabela A11: Resultados referentes ao item 5.2.1.6 (isotermas de reextração pelo H ₂ SO ₄).....	142
Tabela A12: Resultados referentes ao item 5.2.1.7 (cinética de reextração metálica).....	143
Tabela A13: Resultados referentes ao item 5.2.2.1.....	143
Tabela A14: Resultados referentes ao item 5.2.2.2.....	144
Tabela A15: Resultados referentes ao item 5.2.2.3 (isoterma).....	144
Tabela A16: Resultados referentes ao item 5.2.2.3 (descarregamento do licor).....	144
Tabela A17: Resultados referentes ao item 5.2.2.4 (variação do pH).....	145
Tabela A18: Resultados referentes ao item 5.2.2.4 (variação da [Cyanex 272]).....	145
Tabela A19: Resultados referentes ao item 5.2.2.4 (solução aquosa multicomponente).....	145
Tabela A20: Resultados referentes ao item 5.2.2.6 (reextração metálica pelo H ₂ SO ₄ e HCl).....	146
Tabela A21: Resultados referentes ao item 5.2.2.6 (isotermas de reextração pelo H ₂ SO ₄ e HCl).....	146
Tabela A22: Resultados referentes ao item 5.2.2.7 (cinética de reextração metálica).....	146
Tabela A23: Resultados referentes ao item 5.3.1.1.....	147
Tabela A24: Resultados referentes ao item 5.3.1.2 (curvas de extração).....	147
Tabela A25: Resultados referentes ao item 5.3.1.2 (cinética de extração).....	147
Tabela A26: Resultados referentes ao item 5.3.1.3 (curvas de extração).....	148
Tabela A27: Resultados referentes ao item 5.3.1.3 (cinética de extração).....	148

Tabela A28: Resultados referentes ao item 5.3.1.3 (reextração metálica).....	149
Tabela A29: Resultados referentes ao item 5.3.2.1 (reextração metálica).....	149
Tabela A30: Resultados referentes ao item 5.3.2.2.....	150
Tabela A31: Resultados dos itens 5.3.2.3 e 5.3.2.6.....	150
Tabela A32: Resultados do item 5.3.2.4.....	151
Tabela A33: Resultados do item 5.3.2.5 (isoterma).....	151
Tabela A34: Resultados do item 5.3.2.5 (cinética de extração).....	152
Tabela A35: Resultados do item 5.3.2.5 (descarregamento do licor).....	152
Tabela A36: Resultados do item 5.3.2.8 (reextração metálica pelo H ₂ SO ₄).....	153
Tabela A37: Resultados do item 5.3.2.9.....	153
Tabela A38: Resultados do item 5.3.2.10 (reextração metálica pelo HCl).....	153
Tabela A39: Resultados do item 5.3.2.10 (reextração metálica pelo H ₂ SO ₄).....	154
Tabela A40: Resultados do item 5.3.2.10 (isoterma de reextração metálica pelo H ₂ SO ₄).....	154
Tabela A41: Resultados do item 5.3.2.10 (reextração metálica pelo HCl).....	154
Tabela A42: Resultados do item 5.3.2.11.....	155

Lista de Notações

Ácido Versático	ácido neodecanóico
Acorga CLX 50	di-éster de piridina 3-5-di-carboxilato
Alamina 336	amina terciária, tri-octil/decil amina
Cyanex 272	ácido 2,4,4-trimetil-pentil fosfínico
Cyanex 301	ácido di-2-4-4-trimetilpentil di-tiofosfínico
Cyanex 302	ácido di-2-4-4-trimetilpentil mono-tiofosfínico
D2EHPA	ácido di-2-etilhexil fosfórico
LIX 63	5,8-dietil-7-hidroxi-6-dodecanona oxima
LIX 64	2-hidroxi-benzofenona oxima
PC88A	ácido 2-etilhexil fosfônico éster mono-2-etilhexil
TBP	tri-butil fosfato

RESUMO

O produto da relixiviação do precipitado de hidróxido misto (MHP) é um licor sulfúrico concentrado em Ni contendo geralmente Ca, Co, Cu, Mg, Mn e Zn em menores níveis de concentração. Após purificação para retirada de Cu, Co, Mn e Zn, o licor é encaminhado à eletrólise de Ni, porém a presença de Ca e Mg pode prejudicar a eficiência da operação. O presente trabalho visa desenvolver uma rota de remoção seletiva de Ca e Mg a partir de licor sulfúrico concentrado em Ni empregando-se extração por solventes. Após seleção de extratantes, duas estratégias de purificação foram investigadas: (i) Remoção de Ca com D2EHPA seguida de remoção de Mg com Cyanex 272 em circuitos individuais (extração convencional), e (ii) Remoção simultânea de Ca e Mg com mistura D2EHPA + Cyanex 272 em um único circuito (extração sinérgica). O Ni coextraído com Ca e Mg pode ser recuperado em operações estagiadas de reextração seletiva com H₂SO₄. A reextração de Ca e Mg pode ser realizada com H₂SO₄ ou HCl restando apenas 0,01-0,03% de Ca e/ou Mg na solução orgânica. A eficiência de extração de Mg, a recuperação seletiva do Ni e a reextração de Ca e Mg pelo HCl são maximizadas pelo aumento de temperatura usando-se o sistema D2EHPA + Cyanex 272. A seleção do pH de extração de Ca e/ou Mg do licor concentrado em Ni é determinante para se evitar o efeito *crowding out* e a indesejável formação de *crud*. A cinética de extração e reextração de Ca e Mg é rápida e favorece a aplicação do sistema D2EHPA + Cyanex 272 em operação contínua. A pureza dos refinados finais obtidos com ambas estratégias foi superior a 99,9%. Modelos de equilíbrio foram ajustados para proposição das reações de extração, tendo sido determinado o número real de moles de D2EHPA e/ou Cyanex 272 necessário para extrair simultaneamente Ca, Mg e Ni presentes no licor em concentração real. Análises de FT-IR sugerem que D2EHPA e Cyanex 272 participam da ligação de troca catiônica entre os íons H⁺ e M²⁺, em que M = Ca, Mg ou Ni, resultando em complexos organometálicos do tipo D2EHPA-M-Cyanex 272.

Palavras-chave: Cálcio; Magnésio; Níquel; Extração por solventes; Sinergismo; D2EHPA; Cyanex 272.

ABSTRACT

The product of the mixed hydroxide precipitate (MHP) re-leaching is a concentrated Ni sulfuric liquor generally containing Ca, Co, Cu, Mg, Mn and Zn at lower concentration levels. After purification for the removal of Cu, Co, Mn and Zn, the liquor is sent to the Ni electrolysis step, but the presence of Ca and Mg may hinder the operation efficiency. The present work aims to develop a route for the selective removal of Ca and Mg from concentrated Ni sulfuric liquor using solvent extraction. After selection of extractants, two purification strategies were investigated: (i) Removal of Ca with D2EHPA followed by removal of Mg with Cyanex 272 in individual circuits (conventional extraction), and (ii) Simultaneous removal of Ca and Mg with D2EHPA + Cyanex 272 mixture in one single circuit (synergistic extraction). Ni co-extracted with Ca and Mg can be recovered in staged operations of selective stripping with H_2SO_4 . The stripping of Ca and Mg can be performed with H_2SO_4 or HCl leaving only 0.01-0.03% Ca and/or Mg in the organic solution. The extraction efficiency of Mg, the selective recovery of Ni and the stripping of Ca and Mg by HCl are maximized by the increase in temperature using the D2EHPA + Cyanex 272 system. The selection of extraction pH of Ca and/or Mg from concentrated Ni liquor is decisive to avoid the crowding out effect and the undesirable crud formation. The kinetics of extraction and stripping of Ca and Mg is rapid and favors the application of the D2EHPA + Cyanex 272 system in continuous operation. The purity of the final raffinate obtained with both strategies was higher than 99.9%. Equilibrium models were fitted to propose the extraction reactions and the real number of moles of D2EHPA and/or Cyanex 272 required to simultaneously extract Ca, Mg and Ni present in the liquor in real concentration was determined. FT-IR analyzes suggest that D2EHPA and Cyanex 272 participate in the cation exchange bond between H^+ and M^{2+} ions, wherein $M = Ca, Mg$ or Ni, resulting in organometallic complexes of type D2EHPA-M-Cyanex 272.

Keywords: Calcium; Magnesium; Nickel; Solvent extraction; Synergism; D2EHPA; Cyanex 272.

1. Introdução

A purificação de licores de lixiviação de Ni visando à extração seletiva de Co vem sendo conduzida comercialmente há muitos anos por meio da técnica de extração por solventes (Kursunoglu *et al.*, 2017; Guimarães *et al.*, 2014; Reddy e Park 2007; Donegan, 2006; Bourfet *et al.*, 2005; Tsakiridis e Agatzini, 2004; Sole *et al.*, 2004; Cheng 2000; Taylor, 1995). Essa técnica pode ser aplicada em soluções aquosas contendo diferentes espécies metálicas em diversas faixas de concentração e se caracteriza pela obtenção de soluções metálicas com elevado teor de pureza (Innocenzi e Veglio, 2012; Gupta e Krishnamurthy, 2005). A eficiência de separação metálica está intimamente relacionada com a seleção apropriada do extratante, que desempenha papel crucial no processo de purificação (Ritcey e Ashbrook, 1984). No caso da separação Co/Ni, o extratante comercial mais empregado industrialmente é o Cyanex 272 (ácido 2,4,4-trimetil-pentil fosfínico) (Cheng *et al.*, 2010b; Reddy e Park, 2007; Donegan, 2006). Seu desempenho é comprovadamente superior em relação aos demais reagentes organofosforados, dentre os quais se destacam o D2EHPA (ácido di-2-etilhexil fosfórico) e o PC88A (ácido 2-etilhexil fosfônico éster mono-2-etilhexil), disponíveis no mercado e que também poderiam ser utilizados para essa aplicação (Flett, 2005).

Recentemente Guimarães (2014) empregou a técnica de extração por solventes com Cyanex 272 para avaliar a separação de Ca, Co, Cu, Mn, Mg e Zn do Ni em concentração elevada (75g.L^{-1}) contidos em um licor sintético sulfúrico de relixiviação do precipitado de hidróxido misto (MHP), produto intermediário do licor de lixiviação de minérios lateríticos de Ni (Chong *et al.*, 2013; Williams *et al.*, 2013). A purificação desse licor constitui um desafio operacional e tecnológico, uma vez que a concentração elevada de Ni (~ 70 a 90g.L^{-1}) interfere na remoção seletiva dos contaminantes. Foi verificado que os metais Co, Cu, Mn e Zn podem ser removidos seletivamente do licor de relixiviação do MHP em operações estagiadas. No entanto, o refinado obtido, que é encaminhado à etapa de eletrorrecuperação, contém Ca e Mg juntamente com o Ni.

O Ca presente no refinado de Ni pode precipitar sob a forma de sulfato nos diafragmas que revestem os catodos (Figura 1.1), afetando o fluxo de solução no tanque de eletrodeposição. Consequentemente, a eficiência do processo de eletrorrecuperação

de Ni pode ser comprometida, podendo, ainda, resultar em aumento indesejado no consumo de energia elétrica. Já o Mg altera a morfologia dos depósitos de Ni, conforme relatado por [Mohanty et al. \(2005\)](#) e [Tripathy et al. \(2001\)](#). Grãos arredondados de Ni na ausência de Mg foram observados por [Tripathy et al. \(2001\)](#). Na presença de Mg, porém, a orientação preferencial dos cristais de Ni foi alterada e o depósito apresentou grãos menores, pontiagudos e com crescimento aleatório. Como resultado dessas alterações morfológicas e microestruturais, as propriedades mecânicas (dureza e ductilidade) podem ser modificadas afetando as etapas de estripagem e corte dos depósitos de Ni. Diante dessas circunstâncias, Ca e Mg precisam ser removidos do licor de relixiviação do MHP.



Figura 1.1: Aspecto visual do precipitado de Ca nos diafragmas utilizados nos tanques de eletrorrecuperação de Ni.

A baixa seletividade do Cyanex 272 pelo Ca ([Guimarães et al., 2014](#); [Flett, 2005](#)) e a necessidade de otimizar a concentração de Cyanex 272 para maximizar a remoção de Mg com maior seletividade em relação ao Ni conduzem ao desenvolvimento de novas estratégias visando a purificação do licor de Ni concentrado. Nesse contexto, a extração por solventes sinérgica, mistura de dois ou mais extratantes, torna-se uma alternativa potencial para a purificação do licor sulfúrico concentrado em Ni. Quando adequadamente empregada, a técnica permite (i) maximizar a extração e a seletividade das espécies, (ii) alterar o pH de extração dos metais, (iii) possibilitar extrações simultâneas dos metais de interesse, e (iv) diminuir o número total de estágios de contatação dos circuitos de extração ([Cheng et al., 2011](#); [Atanassova, 2006](#); [Ritcey e Ashbrook, 1984](#)).

Nas últimas décadas, a extração por solventes sinérgica tem sido pesquisada para potencializar a separação Co/Ni ou a extração de Co e Ni em detrimento de Ca, Mn e Mg, porém comumente utilizando-se licores contendo baixas concentrações de Ni (<

8g.L⁻¹) (Cheng *et al.*, 2016; Cheng *at al.*, 2015; Hutton-Ashkenny *et al.*, 2015; Zhu *et al.*, 2012; Cheng *at al.*, 2010a,b; Cheng, 2006; Darvishi *et al.*, 2005). Resultados promissores têm sido obtidos, embora alguns sistemas propostos empreguem misturas de extratantes não convencionais ou misturas contendo mais de 2 extratantes.

Já a aplicação da técnica em licores sulfúricos concentrados em Ni é escassa, tendo sido investigada por Guimarães *et al.* (2014) utilizando-se a mistura Cyanex 272 (20%v/v) e ácido versático (0, 5, 10 e 20%v/v). No entanto, esse sistema orgânico é limitado na purificação do licor ([Ni] = 75g.L⁻¹; [Ca] = 0,5g.L⁻¹; [Mg] = 3,5g.L⁻¹) com extração em torno de 40% de Ca e Mg em pH 5,1 e coextração de Ni em torno de 5-6%. A mistura de Cyanex 272 (20%v/v) com outros extratantes incluindo ácido naftênico, D2EHPA, Cyanex 301 e MAC (mistura de ácidos carboxílicos extraída de óleo de coco) também foi avaliada na purificação desse licor (Guimarães, 2014). Esse estudo foi exploratório e demonstrou que a técnica de extração por solventes sinérgica possui potencial para extrair Ca e Mg seletivamente ao Ni no licor MHP em operações estagiadas. Entretanto, para a sua implementação em escala comercial, seria necessário otimizar as condições operacionais que: (i) maximizem a extração de Ca e Mg, (ii) minimizem a coextração de Ni, (iii) identifique a composição mais apropriada dos extratantes na fase orgânica, (iv) detecte os efeitos adversos do uso dessa técnica no licor MHP e (v) estabeleça as reações químicas possivelmente envolvidas no processo de purificação.

Diante desse contexto, requer-se o aprofundamento da estratégia de separação empregando-se sistemas extrativos sinérgicos potenciais na remoção seletiva de Ca e Mg do licor sulfúrico concentrado em Ni de relixiviação do MHP. Para essa finalidade, torna-se fundamental comparar a sua eficácia com à da estratégia de extração por solventes convencional. É nesse sentido que se pretende contribuir com o presente trabalho.

2. Objetivos e relevância

2.1 Objetivo Geral

Desenvolver rotas de purificação hidrometalúrgica de licores sulfúricos concentrados em Ni, similares aos obtidos em operações industriais com licores de relixiviação de MHP, almejando-se a remoção seletiva de Ca e Mg via extração por solventes convencional e sinérgica empregando-se reagentes comerciais.

2.2 Objetivos específicos

- Identificar e avaliar condições operacionais favoráveis para (i) remoção seletiva de Ca e Mg, (ii) recuperação seletiva de Ni coextraído e (iii) reextração de Ca e Mg do extrato em condições de realização do *make up* do solvente.
- Avaliar aspectos adversos (efeito *crowding out* e formação de *crud*) que prejudiquem ou limitem a aplicação da técnica.
- Propor reações de extração simultânea de Ca, Mg e Ni em níveis de concentração real no licor sulfúrico.
- Obter um licor com elevada pureza de Ni, passível ao encaminhamento à etapa de eletrorrecuperação.
- Comparar as rotas de purificação do licor sulfúrico concentrado em Ni utilizando-se a extração por solventes convencional e sinérgica.

2.3 Relevância

O desenvolvimento de sistemas sinérgicos de extração por solventes empregando-se extratantes comercialmente disponíveis, estáveis e consagrados na indústria hidrometalúrgica favorece a aplicação desses sistemas orgânicos em escala comercial. Alguns sistemas orgânicos propostos na literatura, apesar de apresentar resultados promissores, empregam reagentes não convencionais como derivados de piridina (Cheng *et al.*, 2015; Preston e du Preez, 1994, 2000), ou misturas contendo

mais de 2 extratantes (Cheng *et al.*, 2016; Cheng *et al.*, 2011; Cheng *et al.*, 2010a,b), cujo ajuste apropriado de composição química é mais difícil de se controlar em operações contínuas.

Adicionalmente, o processamento de um sistema extrativo sinérgico específico para separar Ca e Mg (em menores concentrações) do Ni (em concentração elevada) pode resultar em diminuição do número de equipamentos, menor consumo de reagentes, energia e água utilizados na operação. Isso implica em redução dos custos associados, tornando sua implementação mais simples na prática industrial. A obtenção de um processo que reúna essas características, além de seletividade e perda reduzida de Ni, representa aquisição relevante no processo de purificação de Ni, que constitui importante *commodity* brasileira. Nesse contexto, torna-se relevante comentar que, segundo Ritcey (2003), os custos associados com o desenvolvimento de um novo extratante são estimados em cerca de 3 milhões de dólares. Portanto, o uso de sistemas sinérgicos contendo misturas de extratantes comerciais consagrados pode constituir em uma estratégia vantajosa tanto do ponto de vista técnico quanto econômico.

Nesse contexto, esta pesquisa almeja contribuir no desenvolvimento e proposição de um sistema extrativo sinérgico para a extração seletiva de Ca e Mg de licores sulfúricos concentrados em Ni, similares aos obtidos na relixiviação do MHP. Pretende-se que o circuito de extração por solventes sinérgico proposto seja passível de aplicação em operação contínua para posterior implantação em rotas comerciais de obtenção de catodos de Ni (Ni metálico).

3. Revisão de literatura

3.1 Níquel: produtos, aplicações e reservas brasileiras

O Ni é uma espécie metálica valiosa, estratégica e multifuncional (Zhang *et al.*, 2015). Em decorrência de suas principais propriedades (elevada resistência à corrosão e oxidação, ductilidade, ponto de fusão de 1453°C e magnetismo a temperatura ambiente), o Ni melhora o desempenho dos materiais aos quais se associa, resultando em produtos com maior durabilidade (Nickel Institute, 2018; Eyupoglu e Kumbasar, 2015). Consequentemente, o Ni é utilizado em uma ampla variedade de produtos com aplicações nas indústrias química, petrolífera, naval, aeroespacial, de alimentos, de papel e celulose, na construção civil, etc (Nickel Institute, 2018).

Os produtos de Ni geralmente são divididos em Classe I (corresponde ao Ni refinado com elevado teor de pureza, mínimo 99%, exemplos: Ni eletrolítico 99,8%, briquetes, pós, *carbonyl pellets* 99,7%) e Classe II (produtos com teor de Ni inferior a 99% ou entre 20 e 96%, exemplos: ligas FeNi, sinter e óxidos de Ni, *matte*, *Nickel Pig Iron*). Os produtos Classe I são bastante consumidos, pois podem ser utilizados em quaisquer aplicações, enquanto os de Classe II têm maior demanda na produção de aços inoxidáveis e ligas metálicas (International Nickel Study Group, 2018; Andrade *et al.*, 2000).

As indústrias produtoras de aço inoxidável consomem cerca de 65% do Ni Classes I e II para fabricação de peças e materiais. A obtenção de ligas metálicas não ferrosas e outros tipos de aço utiliza aproximadamente 20%. Os processos de niquelagem correspondem a uma demanda de 9%. Os 6% restantes representam o consumo de Ni para produção de baterias, processos de catálises, cunhagens de moedas, fundição, etc (Nickel Institute, 2018).

Nos últimos anos, o consumo mundial de Ni aumentou de 1.896.000t em 2015 (preço médio US\$11863, LME) para 2.226.000t em 2017 (preço médio US\$10100, LME) com expectativa de demanda de 2.376.000t em 2020 (preço médio US\$11541, NPF) e contínuo crescimento até 2025 (preço médio US\$14413, NPF) (Departamento Nacional de Produção Mineral - DNPM, 2018; U.S. Geological Survey - USGS, 2018). O aumento gradativo na produção mundial de Ni está associado principalmente à

elevada demanda de aço inoxidável e progressivo uso das baterias enriquecidas em Ni (Ni-metal-hidreto - NiMH) pela China, Indonésia, Coréia do Sul e Taiwan ([Glencore, 2017](#); [BHP Billiton, 2017](#)).

Esse cenário estimula a produção brasileira de Ni destinada ao comércio externo. As empresas produtoras de Ni nacional são o grupo Votorantim/Nexa Resources, Anglo American Brasil, Mirabela Mineração do Brasil e Vale S.A. ([DNPM, 2018](#)). O Brasil exportou de 2011 a 2013, em média, cerca de 15.250t de Ni Classe I (níquel eletrolítico) e 63.922t de Ni Classe II (ligas FeNi) ([DNPM, 2018](#); [USGS, 2018](#)). A média de produção nacional de Ni contido no minério correspondeu a 127.557t de 2011 a 2016 ([DNPM, 2018](#)). Esses resultados indicam que o Brasil possui representatividade relevante na produção e comercialização mundial de Ni ([USGS, 2018](#)).

A produção de Ni nacional provém majoritariamente de depósitos lateríticos cujas reservas estão em torno de 10.000.000t distribuídas principalmente nos estados de Goiás e Pará, correspondendo a cerca de 80%, e o restante distribuído em Minas Gerais, São Paulo, Piauí e Bahia ([Instituto de Metais não Ferrosos - ICZ, 2018](#)). A depleção gradativa dos depósitos sulfetados no cenário mundial verificada nas últimas décadas obriga o aproveitamento das lateritas níquelíferas (cerca de 70% das reservas mundiais) ([Fan e Gerson, 2013](#); [Li et al., 2012](#); [Norgate e Jahanshahi, 2010](#); [Kempthorne and Myers, 2007](#)). Diante desse cenário, a perspectiva geral das mineradoras e indústrias brasileiras de Ni é uma produção contínua, apesar das variações de mercado, tanto para o comércio externo quanto para suprir a necessidade do consumo interno.

3.2 Processos de recuperação de Ni laterítico

As lateritas brasileiras são constituídas essencialmente por minerais silicatados e oxidados (limonitas) cujos principais minerais carreadores de Ni são a garnierita ($[(Ni,Mg)_6(OH)_8Si_4O_{10}]$) e a goethita ($[Fe,Ni]O(OH)$], respectivamente ([Chang et al., 2010](#); [Kumar et al., 1990](#); [Boldt, 1967](#); [Lombard 1956](#)). Os teores típicos de Ni, Co, Fe, MgO e SiO₂ nos minérios lateríticos silicatados e limoníticos são apresentados na [Tabela III.1 \(Brand et al., 1998\)](#).

Geralmente, os teores de Ni e Fe determinam a rota de processamento do minério. A pirometalurgia é recomendada para teores de Ni superiores a 1,5% (Oxley e Barcza, 2013; Harris *et al.*, 2003; Brand *et al.*, 1998). Nesse caso, o minério é parcialmente seco e, em seguida, calcinado. Em um forno rotativo, o minério ainda pode ser reduzido pela adição de carbono para posterior fundição em forno elétrico. Os produtos obtidos são as ligas FeNi e o *matte* (mediante adição de S) (Gomes, 2010). As principais desvantagens do processo pirometalúrgico são a grande quantidade e pouca aplicabilidade da escória produzida durante a produção das ligas FeNi e o elevado consumo energético em decorrência das altas temperaturas requeridas pelo processo (em torno de 1500°C) (Ren, 2006; Dalvi *et al.*, 2004).

Tabela III.1: Teores típicos de Ni, Co, Fe, MgO e SiO₂ nos minérios lateríticos (Brand *et al.*, 1998; Burke, 1987).

Minérios lateríticos	Teor (em %)				
	Ni	Co	Fe	MgO	SiO ₂
Silicatados	1,8-3	0,02-0,1	10-25	15-35	30-50
Limoníticos	0,8-1,5	0,1-0,2	40-50	0,5-5	0-10

Para teores inferiores a 1,5% de Ni, recomenda-se o processamento hidrometalúrgico (Oxley e Barcza, 2013; Harris *et al.*, 2003; Brand *et al.*, 1998). Nesses minérios, o Ni é constituinte da estrutura cristalina da goethita pela substituição com o Fe e/ou se encontra por adsorção na superfície desse mineral. Consequentemente, as lateritas não apresentam suscetibilidade significativa pelos métodos convencionais de concentração (flotação, separação magnética, etc). Portanto, a estrutura cristalina da goethita deve ser rompida para tornar o Ni acessível. Com essa finalidade, as lateritas são submetidas a etapas de lixiviação nas quais um agente lixiviante (ácido ou base) rompe a estrutura cristalina da goethita permitindo a obtenção do Ni em fase aquosa (Senanayake e Das, 2004).

As tecnologias hidrometalúrgicas aplicáveis economicamente à dissolução das lateritas são: (i) lixiviação atmosférica (*Atmospheric Leaching* - AL), (ii) lixiviação em pilhas (*Heap Leaching* - HL) e (iii) lixiviação ácida pressurizada (*High Pressure Acid Leaching* - HPAL) (Oxley *et al.*, 2016; Norsrati *et al.*, 2014; McDonald e Whittington 2008a,b). Suas principais características estão apresentadas na Tabela III.2.

Tabela III.2: Principais parâmetros operacionais e composição do licor nas tecnologias hidrometalúrgicas para recuperação de Ni de minérios lateríticos ([Kursunoglu et al., 2017](#); [Agatzini-Leonardo et al., 2009](#); [McDonald e Whittington, 2008a,b](#)).

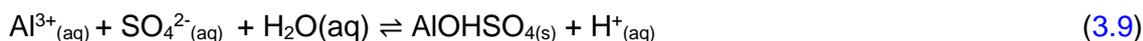
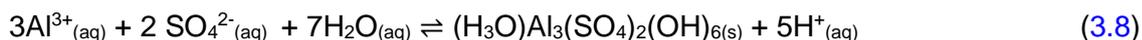
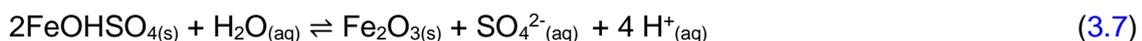
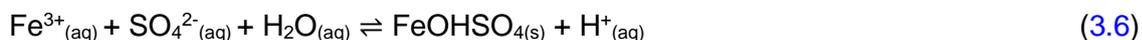
Processo	agente lixivante mais comum	temperatura (°C)	pressão	lixiviação em	composição típica do licor
Lixiviação atmosférica (AL)		ambiente-90	atmosférica	tanques	Ni, Co, Mn, Mg, Ca, Zn, Fe, Al, Cr
Lixiviação ácida pressurizada (HPAL)	H ₂ SO ₄	245-270	4-5MPa	autoclaves de titânio	Ni, Co, Mn, Mg, Ca, Zn, Cu
Lixiviação em pilhas (HL)		ambiente	atmosférica	em pilhas	Ni, Co, Mn, Mg, Ca, Zn, Fe, Al, Cr

Como desejado, Ni e Co são obtidos nos licores de lixiviação das 3 principais tecnologias. As características operacionais de cada uma determinam suas vantagens e desvantagens.

A lixiviação atmosférica (AL) e a lixiviação em pilhas (HL) são mais econômicas em decorrência do uso de menores níveis de temperaturas e equipamentos/materiais mais baratos. Esses aspectos refletem em um menor consumo energético, além de redução de custos fixos e de operação/manutenção em comparação a lixiviação ácida pressurizada (HPAL) ([Luo et al., 2015](#); [McDonald e Whittington, 2008a,b](#)). No entanto, os licores obtidos apresentam teores consideráveis de Fe (~23g.L⁻¹) e Al (~6g.L⁻¹), algumas vezes Cr (~1g.L⁻¹) dependendo da composição das lateritas ([Zhang et al., 2015](#); [Agatzini-Leonardou et al., 2009](#)). A presença desses íons dificulta a recuperação de Ni e Co em etapas subsequentes de purificação. Logo, etapas adicionais para a remoção de Fe, Al e Cr, comumente empregando-se precipitação, devem ser realizadas antes da purificação do licor via extração por solventes para obtenção de Ni e Co metálicos ([Senanayake et al., 2011](#); [Chang et al., 2010](#); [Liu et al., 2009](#)). A tecnologia AL consome maior quantidade de ácido almejando-se obter maior

recuperação de Ni (geralmente de 40-90%), além de apresentar cinética lenta, o que acarreta em maiores tempos de residência (~12h). A tecnologia HL é pouco utilizada comercialmente, pois a baixa permeabilidade/porosidade das partículas dificulta a ação dos agentes lixiviantes, obtendo-se menores teores de Ni e Co em relação ao método HPAL (Reid e Barnett, 2002; Das *et al.*, 1997a,b).

A faixa de temperatura operacional das autoclaves na tecnologia HPAL possibilita que o Fe e Al dissolvidos juntamente com o Ni e Co no licor, conforme Equações 3.1 a 3.4, sejam hidrolisados e precipitados de forma seletiva, de acordo com as Equações 3.5 a 3.9, respectivamente. A ausência de Fe e Al no licor constitui uma das grandes vantagens do método HPAL, pois facilita a recuperação de Ni e Co purificados via extração por solventes, além de permitir a regeneração do H₂SO₄. A lixiviação ácida pressurizada (HPAL) também possui elevada recuperação de Ni e Co (> 90%), além de rápida cinética de extração resultando em menores tempos de residência (de 0,5-1,5h). Suas principais desvantagens são os elevados custos de investimento, manutenção e energético. No entanto, a lixiviação ácida pressurizada (HPAL) é o método mais estabelecido em termos de aplicação industrial sendo utilizado em diversas plantas comerciais para a obtenção de Ni, tais como: Coral Bay, Ramu, Ambatovy, Ravensthorpe, Goro, Bulong, Cawse e Murin Murin (Ma *et al.*, 2015; MacCarthy *et al.*, 2014; Önal e Topkaya, 2014; Guo and Dong, 2013; McDonald e Whittington 2008a,b; Griffin *et al.*, 2002; Whittington e Muir, 2000; Davi *et al.*, 2004; Panagiotopoulos e Kontopoulos, 1988).



O processo Caron, rota híbrida de extração piro e hidrometalúrgica das limonitas e/ou saprolitas niquelíferas, consiste na redução do Ni e Co em fornos (geralmente a

750°C) permitindo a separação do Fe. Em seguida, o produto metálico obtido é lixiviado (30-34°C, à pressão atmosférica em tanques aerados) utilizando-se solução de carbonato de amônio-amoniaco para a obtenção em fase aquosa de Ni e Co. Suas principais vantagens são o menor consumo de reagentes, uma vez que o dióxido de carbono e a amônia são recirculados, e redução dos custos de manutenção em decorrência de menores problemas associados à corrosão dos equipamentos. Suas desvantagens mais significativas são o elevado consumo energético e a baixa recuperação de Ni (65-75%). Nas últimas décadas, essas desvantagens têm contribuído decisivamente para a substituição progressiva do método Caron pelo método HPAL (Oxley *et al.*, 2016; Gomes, 2010).

3.3 Rotas de purificação dos licores lateríticos de Ni

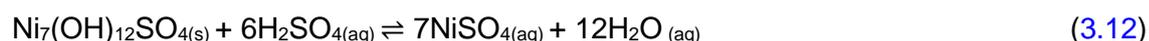
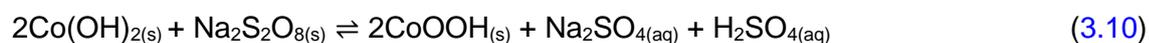
A purificação de Ni obtido nos licores de lixiviação pelas tecnologias HPAL, AL, HL, Caron e do *matte*, proveniente do processo pirometalúrgico, geralmente, é realizado utilizando-se a técnica de extração por solventes (Kursunoglu *et al.*, 2017; Cheng *et al.*, 2015; Zhang *et al.*, 2012; Cheng *et al.*, 2010a,b). Essa técnica é recomendada para sistemas de difícil separação, como é o caso da separação Co/Ni, permite a obtenção de soluções purificadas do metal de interesse, possibilita a realização de separações altamente seletivas em diversas faixas de pH e pode ser utilizada em pequena ou em larga escala (Rydberg *et al.*, 2004; Godfrey e Slater, 1994; Ritcey e Ashbrook, 1984; Lo *et al.*, 1983).

Quando o licor de lixiviação é submetido à etapa de extração por solventes imediatamente após a etapa de lixiviação, tem-se a Extração por Solventes Direta (DSX, do inglês *Direct Solvent Extraction*) requerendo-se que as plantas de lixiviação e purificação estejam próximas entre si (Donegan, 2006; Cheng e Urbani, 2003; Cheng, 2003). Geralmente, quando a planta de lixiviação é distante do local de refino dos metais de interesse, precipita-se o licor obtendo-se um produto intermediário denominado de: (i) precipitado de sulfeto misto (MSP), via injeção de H₂S ao licor, ou (ii) precipitado de hidróxido misto (MHP), via adição de CaO ou MgO (Harvey *et al.*, 2011; Manson *et al.*, 1997; Motteram *et al.*, 1996).

A DSX elimina as etapas intermediárias de precipitação e relixiviação do MSP e MHP, reduzindo os custos com reagentes e transporte. Como desvantagem apresenta maior

risco técnico (contaminação do eletrólito de Ni com Ca, Mg e orgânicos) (Cheng *et al.*, 2010a,b; Donegan, 2006; O'Callaghan, 2003; Nofal *et al.*, 2001). Atualmente há apenas uma planta comercial de produção de Ni em Nova Caledônia via DSX (Hutton-Ashkernny *et al.*, 2015). O MSP é mais seletivo na rejeição das impurezas (Ca, Mg e Mn) e possui taxas de reações mais rápidas em comparação ao MHP. No entanto, os elevados custos de produção e precipitação com H₂S associados a problemas de segurança e a necessidade de redissolução do MSP via lixiviação atmosférica oxidativa (geralmente pela injeção de O₂) desestimulam essa rota de refino. Em contrapartida, o processo de obtenção do MHP apresenta menor custo, é mais seguro, sua redissolução pode ser realizada via lixiviação atmosférica, e, ainda, a separação Ni/Co do MHP pode ser realizada seletivamente utilizando-se H₂SO₄ com o auxílio de um agente oxidante. Embora seja menos seletivo na rejeição das impurezas, o MHP é amplamente utilizado em plantas industriais de refino de Ni, tais como Cawse e Ravensthorpe, na Austrália, e Votorantim/Nexa Resources no Brasil (Mubarok e Lieberto, 2013; Harvey *et al.*, 2011; White, 2009).

A relixiviação seletiva do Ni compreende a adição de um oxidante, por exemplo, o peroxodisulfato de sódio cristalino (Na₂S₂O₈) ao MHP. O Na₂S₂O₈ altera o estado de oxidação do Co e Mn permitindo que essas espécies permaneçam estabilizadas na fase sólida (Equações 3.10 a 3.11) enquanto o Ni é preferencialmente dissolvido pelo H₂SO₄, conforme Equação 3.12 (Chong *et al.*, 2013; Williams *et al.*, 2013). Em um único estágio de relixiviação seletiva, Williams *et al.* (2013) obtiveram 90g.L⁻¹ de Ni (90% de recuperação), 3g.L⁻¹ de Mg, 0,5g.L⁻¹ de Zn e 0,1g.L⁻¹ de Ca com concentração inferior a 0,01g.L⁻¹ de Co e Mn no licor. O sólido contendo Co e Mn, geralmente, é enviado para refinaria de Co almejando-se a obtenção de Co metálico. O licor concentrado em Ni é refinado via extração por solventes para produção de catodo de Ni (Ni metálico) (Taylor, 1995).



Considerando o contexto deste trabalho, na Figura 3.1, é apresentado um fluxograma genérico de recuperação hidrometalúrgica de Ni compreendendo lixiviação, obtenção e refino do MHP via extração por solventes. No beneficiamento, as lateritas são

britadas e passam pelo peneiramento almejando-se remover a sílica. Em seguida, são lixiviadas (Tabela III.1) obtendo-se um licor que é filtrado para separação da fase sólida (minerais de ganga). O licor é precipitado pela adição de CaO ou MgO obtendo-se um MHP. Na refinaria, o MHP é relixiviado com H₂SO₄ obtendo-se um licor sulfúrico concentrado em Ni. A purificação do Ni em relação aos outros metais (Tabela III.2) é amplamente utilizada via extração por solventes (Wang e Lee, 2017) empregando-se Cyanex 272 como extratante (Guimarães *et al.*, 2014). É obtido dessa etapa uma solução aquosa com elevado teor de pureza de Ni, na ordem de 70-90g.L⁻¹, porém contendo Ca e Mg. Essa solução, que é encaminhada para a etapa de eletrorrecuperação para produção de Ni metálico ou catodo de Ni, constitui o foco do presente trabalho.

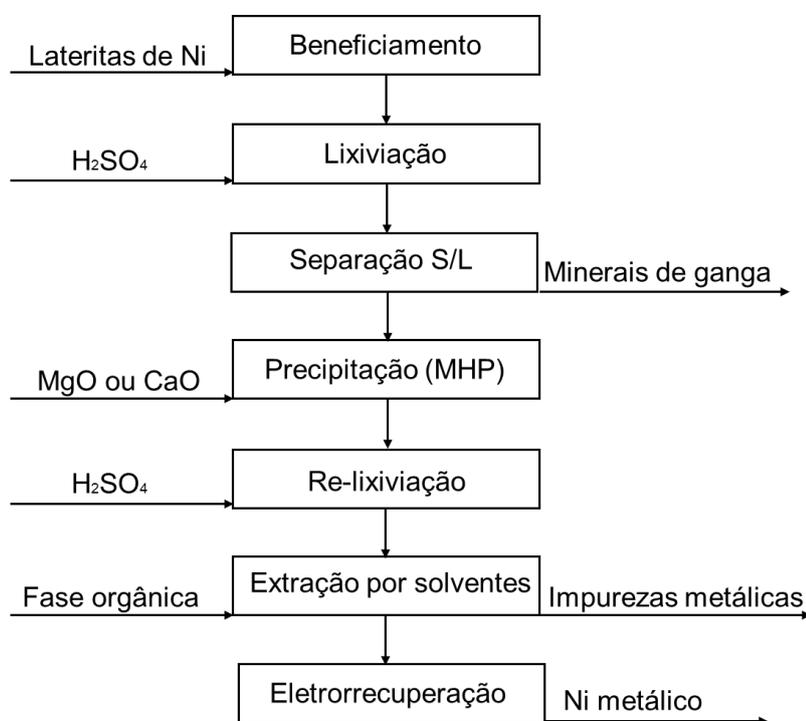


Figura 3.1: Fluxograma genérico de recuperação hidrometalúrgica de Ni laterítico via MHP.

3.4 A técnica de extração por solventes

A extração por solventes (ou extração líquido-líquido) é uma operação unitária que, no contexto de processos metalúrgicos, é utilizada para separar, purificar e concentrar espécies metálicas obtidas de licores de lixiviação de minérios, produtos intermediários (*matte*, MSP e MHP), resíduos diversos (baterias, pilhas, catalisadores,

etc), sendo amplamente utilizada nas indústrias metalúrgica, química, farmacêutica e de alimentos (Ritcey e Ashbrook, 1984).

O uso da técnica de extração por solventes consiste em contatar uma fase aquosa (no contexto do presente trabalho, o licor de relixiviação do MHP) a uma fase orgânica imiscível ou parcialmente miscível. A solução orgânica (ou solvente) é tipicamente constituída por um extratante específico solubilizado em um diluente orgânico apropriado. Os extratantes são moléculas orgânicas que reagem com as espécies metálicas de interesse na interface líquido-líquido transformando-as, antes hidrofílicas, em complexos organometálicos hidrofóbicos/lipofílicos, portanto, solúveis na fase orgânica. Essa etapa é denominada de extração e pode ser representada de maneira geral pela Equação 3.13. A fase orgânica contendo o metal de interesse é designada de extrato, enquanto a fase aquosa depreciada dessa espécie metálica é denominada de refinado (Ritcey e Ashbrook, 1984).



em que M corresponde ao metal, E representa o extratante e ME denota o complexo organometálico.

A técnica ainda contém outras duas etapas primordiais no circuito de extração por solventes: lavagem e reextração, conforme apresentado na Figura 3.2. O extrato pode ser lavado, utilizando-se uma solução aquosa apropriada, almejando-se remover ou recuperar espécies coextraídas durante os estágios de extração. O refinado da lavagem, que contém os metais lavados do extrato, pode ser direcionado para outras etapas do circuito de extração por solventes, como, por exemplo, a alimentação (que corresponde ao licor de lixiviação), dependendo de sua composição química e concentração das espécies (Ritcey e Ashbrook, 1984).

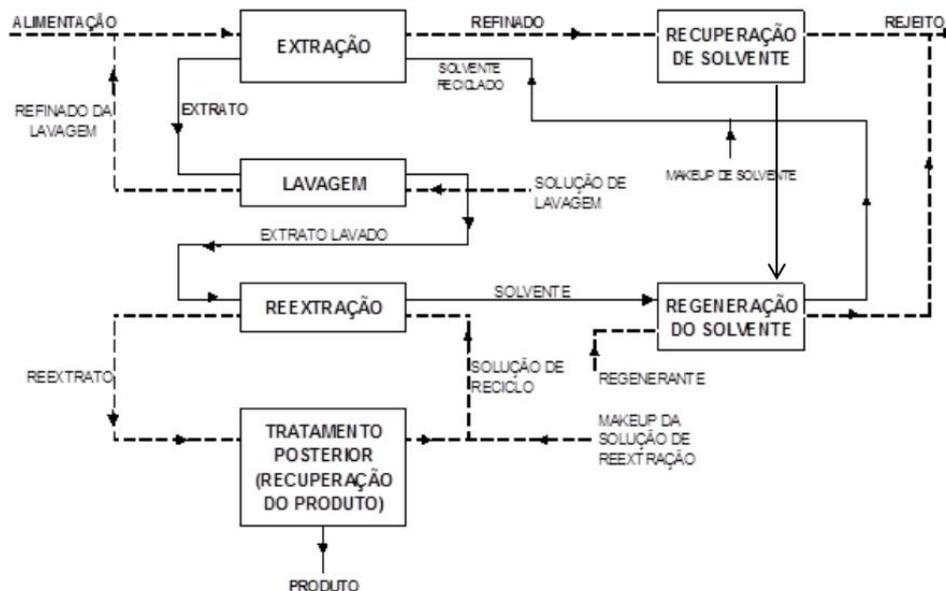


Figura 3.2: Fluxograma genérico de um circuito de extração por solventes (Adaptado de Rydberg *et al.*, 2004).

O extrato lavado é encaminhado para o estágio de reextração, no qual o metal é reextraído da fase orgânica pela contatação a uma solução aquosa adequada (sentido inverso da Equação 3.13), obtendo-se, geralmente, uma solução aquosa metálica concentrada. O reextrato, solução aquosa obtida após a reextração, é direcionado, geralmente, à eletrorrecuperação almejando-se a obtenção de um produto metálico com elevado teor de pureza. A fase orgânica descarregada de metais segue para uma etapa de tratamento, denominada regeneração do solvente, visando ajustar a sua composição química (mediante adição de extratante e diluente) para retornar aos estágios de extração. O ciclo ou reuso da fase orgânica no circuito de extração por solventes é denominado de *make up* e constitui uma característica fundamental para viabilizar economicamente o processo (Ritcey e Ashbrook, 1984).

A lavagem do refinado depende do impacto do extratante remanescente em etapas posteriores à de extração ou pode ser usada simplesmente para recuperação de extratante. A presença de extratante remanescente (geralmente < 150ppm) dos estágios de extração no refinado pode:

- comprometer a eficiência de extração metálica em estágios de extração subsequentes que utilizem outro extratante (Donegan, 2006); e
- prejudicar a eletrorrecuperação metálica pela redução da eficiência de corrente e/ou alteração da morfologia de depósitos metálicos, uma vez que o refinado muitas vezes constitui o eletrólito que alimenta a etapa de eletrodeposição (Tripathy, 2001; Kucezi *et al.*, 1994).

O tratamento consiste em contatar o refinado a um diluente almejando-se a solubilização e recuperação do extratante remanescente. A solução orgânica de recuperação obtida é, geralmente, enviada para a etapa de regeneração do solvente para ajuste de composição química e posterior utilização na etapa de extração (Donegan, 2006). Ressalta-se que as soluções aquosa e orgânica devem ser agitadas para maximizar as taxas de transferência de massa e de reação química das espécies de interesse em todas as etapas do circuito de extração por solventes. O tempo de agitação das fases depende da cinética de transferência das espécies em cada estágio. Destaca-se que o grau de separação das espécies metálicas de interesse pode ser ampliado pelo uso de múltiplos estágios nas etapas de extração, lavagem e reextração.

Adicionalmente, observa-se que o complexo organometálico pode apresentar pouca solubilidade na solução orgânica ocorrendo a formação de uma terceira fase (densidade intermediária entre as fases aquosa e orgânica), conforme apresentado na Figura 3.3. Essa fase adicional prejudica a operacionalização da técnica de extração por solventes, uma vez que torna a separação das fases aquosa e orgânica lenta e difícil. Nessas circunstâncias, adiciona-se à fase orgânica um modificador (composto orgânico, geralmente álcoois de cadeia longa, entre 8 e 12 carbonos, para sistemas aniônicos e, normalmente, TBP (tri-butil fosfato) para os catiônicos) almejando-se aumentar a solubilidade desse complexo organometálico no solvente eliminando-se, assim, a terceira fase (Ritcey e Ashbrook, 1984).

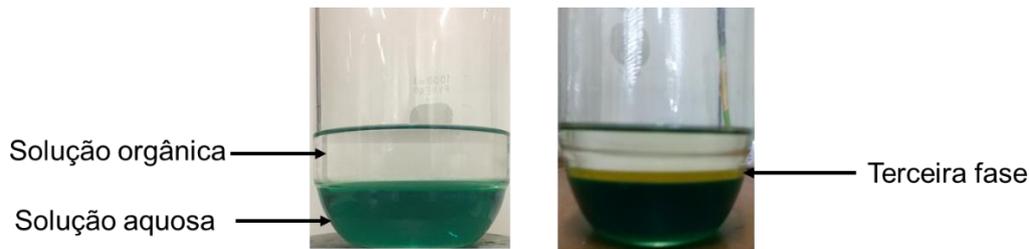


Figura 3.3: Aspecto visual das soluções durante ensaio de extração por solventes antes e depois da formação de terceira fase.

A eficiência da técnica de extração por solventes, geralmente, depende da acidez da fase aquosa (pH), tipo de diluente, temperatura, razão entre os volumes das fases aquosa (A) e orgânica (O) (razão A/O) e, principalmente, da seleção adequada do extratante. A especiação dos metais em fase aquosa sob a forma de cátion, ânion ou espécie neutra determina, normalmente, o tipo de extratante que deve ser utilizado nos circuitos de extração para fins de separação e purificação metálica. Os extratantes são divididos em 3 categorias: (i) catiônicos, (ii) aniônicos e (iii) de solvatação. A extração metálica via extratantes catiônicos ocorre, geralmente, por meio de uma troca entre um cátion da molécula do extratante (por exemplo, o íon H^+ do grupo hidroxila ou Na^+ , caso o extratante seja saponificado) pelo cátion metálico que se encontra em fase aquosa. Os extratantes catiônicos são divididos em quelantes (hidroxioximas, dicetonas, etc) e ácidos carboxílico e organofosforado (Ritcey e Ashbrook, 1984).

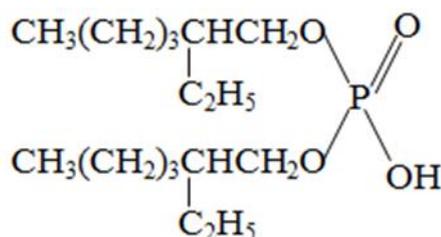
O foco desta pesquisa é o uso da técnica de extração por solventes para purificar um licor sintético sulfúrico de relixiviação do MHP. Como as espécies metálicas encontram-se predominantemente sob a forma catiônica em meio sulfato (Flett e Anthony, 1998), este trabalho enfatizará nos próximos itens a aplicação do uso de extratantes catiônicos envolvidos na separação de Ni, Ca e/ou Mg em fase aquosa. Uma revisão detalhada dos extratantes aniônicos e de solvatação encontra-se disponível em Rydberg *et al.* (2004) e Ritcey e Ashbrook (1984).

3.5 Purificação de licores de Ni via extração por solventes

A versatilidade da técnica de extração por solventes na purificação de soluções metálicas diluídas e/ou concentradas contendo Ca, Mg, Co e/ou Ni é apresentada

nesta revisão de literatura. Na extração por solventes convencional, a fase orgânica é constituída de um único extratante, como ocorre nos trabalhos apresentados a seguir.

[Virolainen et al. \(2016\)](#) avaliaram a separação de Ca ($1,17-1,55\text{g.L}^{-1}$) e Mg ($0,022-0,075\text{g.L}^{-1}$) de uma solução aquosa concentrada de Li ($26-34\text{g.L}^{-1}$) com o extratante D2EHPA (ácido di-2-etilhexil fosfórico, vide [Figura 3.4](#)). Os ensaios em bancada revelaram forte afinidade do D2EHPA ($0,52\text{mol.L}^{-1}$, dissolvido em Exxsol D80) pelo Ca e Mg obtendo-se extrações superiores a 99% nas faixas de pH de 3-4 e 5-6, respectivamente, em uma contatação (razão A/O = 1; T = 35°C). Também foram realizados experimentos em operação contínua utilizando-se misturadores-decantadores (pH = 3,6-3,7; T = $33,5^{\circ}\text{C}$; razão A/O = 1,25). Foi observado que em 2 estágios em contracorrente foram removidos seletivamente da solução 99% de Ca e 90% de Mg com apenas 4% de coextração de Li. A pureza de Li no refinado obtido foi superior a 99%. Os autores obtiveram completa reextração de Ca e Mg do extrato com HCl (3M) e razão O/A = 3.



[Figura 3.4](#): Representação da estrutura molecular do D2EHPA.

[Innocenzi e Veglio \(2012\)](#), também utilizando o extratante D2EHPA, analisaram a extração seletiva de Zn (10g.L^{-1}) e Mn (20g.L^{-1}) de um licor sintético sulfúrico concentrado em Ni (40g.L^{-1}), simulando soluções obtidas na lixiviação de baterias de NiMH. Foram obtidas extrações de 99,6% de Zn, 95,6% de Mn e 22,2% de Ni em 2 estágios de contatação (pH = 2,0-2,5; razão A/O = 1; T = 25°C ; [D2EHPA] = 20%v/v, dissolvido em n-dodecano). O refinado continha cerca de 31g.L^{-1} de Ni e apenas $0,87\text{g.L}^{-1}$ de Mn e $0,038\text{g.L}^{-1}$ de Zn. Foi observado que a reextração de Zn (99,9%), Mn (97,98%) e Ni (99,51%) do extrato foi conduzida em 2 estágios de contatação utilizando-se 4M de H_2SO_4 (razão O/A = 2; T = 25°C).

[Reddy e Park \(2007\)](#) avaliaram a separação de Co ($1,65\text{g.L}^{-1}$) e Ni ($16,42\text{g.L}^{-1}$) de um licor sintético sulfúrico de *matte* utilizando-se o extratante Cyanex 272 (ácido 2,4,4-

aquosa contendo 40g.L^{-1} de H_2SO_4 e 50g.L^{-1} de Ni (razão O/A = 1,6; temperatura ambiente; 2 estágios em contracorrente). Foi obtido um reextrato com $68,5\text{g.L}^{-1}$ para ser direcionado à eletrorecuperação de Ni.

[Kursunoglu et al. \(2017\)](#) avaliaram a separação do Ni ($4,1\text{g.L}^{-1}$) via DSX a partir de um licor sintético sulfúrico contendo Co ($0,24\text{g.L}^{-1}$), Ca ($0,53\text{g.L}^{-1}$), Mn ($1,6\text{g.L}^{-1}$) e Mg ($8,75\text{g.L}^{-1}$). Esse licor é similar aos obtidos pela lixiviação laterítica da planta *Caldag* (Turquia) pelo método AL, após precipitação de Fe, Al e Cr. No primeiro circuito de extração (razão A/O = 1; T = 40°C ; pH = 7,2; 1 estágio de contatação), foi obtida extração de 98% de Ni e Co, 94% de Mn, 65% de Ca e apenas 12% de Mg com 20%v/v de ácido versático (ácido neodecanóico, [Figura 3.6\(a\)](#), dissolvido em Shellsol 2046 acrescido do modificador TBP, [Figura 3.6 \(b\)](#), em 5%v/v). O extrato foi lavado com H_2SO_4 (pH 5,6) obtendo-se 90,1% e 15,7% de reextração seletiva de Mg e Ca, respectivamente, em 3 estágios de contatação (T = 40°C ; razão A/O = 1). Em seguida, reextração superior a 99% de Ni, Co, Mn, Ca e Mg do extrato lavado foi obtida utilizando-se H_2SO_4 (pH 0,75).

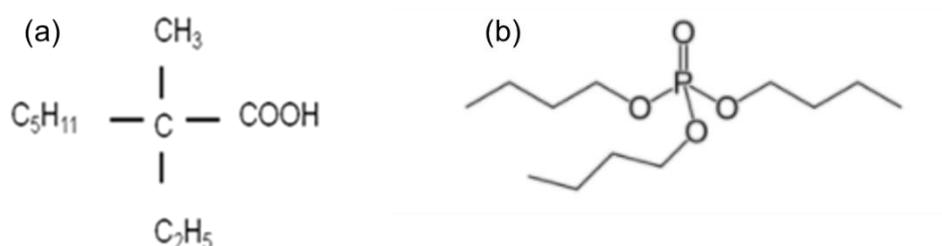
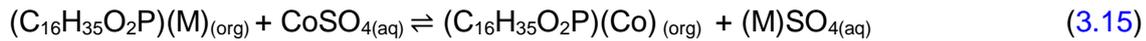


Figura 3.6: Representação da estrutura molecular do (a) ácido versático e (b) TBP.

No segundo circuito de extração (razão A/O = 1; T = 40°C ; pH = 5; 1 estágio de contatação), [Kursunoglu et al. \(2017\)](#) verificaram 94% de extração de Co com cerca 21% de Ca, 30% de Mg, 98% de Mn e menos de 2% de Ni utilizando-se 15%v/v de Cyanex 272 (dissolvido em Shellsol 2046 acrescido de 5%v/v de TBP). O extrato foi lavado (via mecanismo de troca catiônica, conforme [Equação 3.15](#)) com solução aquosa contendo 20g.L^{-1} de Co, o que resultou na recuperação de 93% de Mn e 100% de Ca, Mg e Ni em 2 estágios de contatação (razão A/O = 1; T = 40°C). Reextração superior a 99% de Co e Mn foi obtida com H_2SO_4 (pH = 1; 1 estágio de contatação; razão A/O = 1; T = 40°C). O refinado obtido continha $3,9\text{g.L}^{-1}$ de Ni e apenas $0,01\text{g.L}^{-1}$ de Co, $0,03\text{g.L}^{-1}$ de Mn, $0,062\text{g.L}^{-1}$ de Mg e $0,17\text{g.L}^{-1}$ de Ca.



em que M = Ca, Mg, Mn e/ou Ni.

Nos trabalhos mostrados a seguir, a extração por solventes sinérgica foi empregada visando maximizar a capacidade de extração e seletividade das espécies de interesse (Atanassova, 2006). Essa estratégia, que consiste na mistura de dois ou mais extratantes na fase orgânica, pode favorecer a separação Ca/Ni e Mg/Ni dos licores sulfúricos concentrados em Ni sem a necessidade de desenvolvimento de um novo extratante (Cheng *et al.*, 2016). A extração por solventes sinérgica vem sendo testada nas últimas décadas com sucesso para promover a separação Ni/Co ou a separação do Ni e Co em relação às impurezas Ca, Mn e Mg conforme se apresenta a seguir.

Preston e du Preez (2000) avaliaram a possibilidade de facilitar a separação Ni/Ca de um licor sintético sulfúrico similar aos obtidos pela lixiviação ácida de minérios lateríticos. Para propósitos de comparação, os autores analisaram a extração de Ca ($2,0g.L^{-1}$) e Ni ($2,9g.L^{-1}$) em soluções aquosas monocomponente utilizando-se a extração por solventes convencional (ácido versático) e sinérgica (ácido versático + 4-(5-nonil)piridina). A estrutura molecular da 4-(5-nonil)piridina é mostrada na Figura 3.7 e os valores de $pH_{1/2}^{Metal}$ (pH no qual 50% de um metal é extraído) na Tabela III.3. Observa-se que a adição de 4-(5-nonil)piridina (0,5M) ao ácido versático (0,5M), dissolvidos em xileno (razão A/O = 1; T = 20°C), deslocou o $pH_{1/2}^{Ni}$ do Ni para condições mais ácidas, indicando sinergismo na extração de Ni. Contrariamente, o $pH_{1/2}^{Ca}$ de extração de Ca se deslocou para condições menos ácidas, denotando antagonismo. Com isso, a diferença $\Delta pH_{1/2}^{Ca-Ni} = pH_{1/2}^{Ca} - pH_{1/2}^{Ni}$ entre o sistema convencional e sinérgico aumentou de 1,0 unidade de pH para 3,5 indicando que a separação Ni/Ca foi significativamente melhorada. Em seguida, os autores aplicaram esse sistema sinérgico em um licor multicomponente ([Ni] = $5,0g.L^{-1}$; [Ca] = $0,5g.L^{-1}$; [Co] = $0,5g.L^{-1}$; [Mn] = $2,0g.L^{-1}$; [Mg] = $5,0g.L^{-1}$; [Cu] = $0,1g.L^{-1}$; [Zn] = $0,1g.L^{-1}$) sintético sulfúrico obtendo a seguinte ordem de extração em função do $pH_{1/2}^{Metal}$ (entre parênteses): Cu (3,16) > Ni (4,73) > Zn (4,94) > Co (5,41) > Fe (5,65) > Mn (6,45) > Ca (7,96) > Mg (8,43). Os autores inferiram que a composição química da solução aquosa não afetou significativamente os valores de $pH_{1/2}^{Metal}$ de Ni e Ca, podendo favorecer a separação dessas espécies em licores reais de lixiviação via DSX.

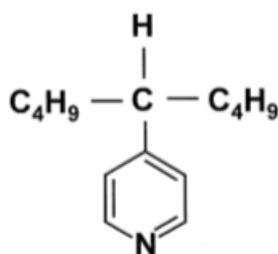


Figura 3.7: Representação da estrutura molecular da 4-(5-nonil)piridina.

Tabela III.3: Valores de $pH_{1/2}^{Metal}$ de Ni e Ca dos sistemas extrativos convencional e sinérgico (Adaptado de Preston e du Preez, 2000).

Metais	Sistema extrativo convencional	Sistema extrativo sinérgico
	ácido versático	ácido versático + 4-(5-nonil)piridina
	$pH_{1/2}$	$pH_{1/2}$
Ni	6,4	4,5
Ca	7,4	8,0

Os experimentos de Preston e du Preez (2000) em operação contínua revelaram extrações de 99,9% de Ni e 99% de Co com o sistema sinérgico em 3 estágios em contracorrente (pH = 5,8; razão A/O = 1; T = 20°C) e apenas 1,3% de Ca, 4,2% de Mn e 0,03% de Mg na ausência de Fe no licor. A reextração foi realizada utilizando-se uma solução aquosa reextratante contendo 30g.L⁻¹ de Ni e 0,34M de ácido sulfúrico obtendo-se, em uma contatação (razão O/A = 4; T = 20°C), um licor sulfúrico concentrado em Ni (50g.L⁻¹) contendo Co (2,3 g.L⁻¹), Cu (0,39 g.L⁻¹), Zn (0,34 g.L⁻¹), Mn (0,32 g.L⁻¹), Ca (0,03 g.L⁻¹) e Mg (0,02 g.L⁻¹). O licor concentrado em Ni foi submetido à extração por solventes convencional (pH = 5,6; razão A/O = 1; T = 20°C; 1 estágio de contatação) obtendo-se extração seletiva de 90% de Co, 99% de Cu, 97% de Mn e 100% de Zn pelo Cyanex 272 (7,5%v/v, dissolvido em parafina). O refinado continha 99,4% de Ni, 0,49% de Co e menos de 0,3% dos outros metais.

Em outro trabalho, Cheng *et al.* (2015) utilizaram um sistema sinérgico formado pela mistura dos extratantes ácido versático e Acorga CLX 50 (di-éster de piridina 3-5-dicarboxilato, Figura 3.8, dissolvidos em ShellSol 2046) para separar Ni e Co do Ca, Mn

e Mg. Em pH = 6 (razão A/O = 1; T = 23°C; 1g.L⁻¹ de cada metal), o uso de ácido versático (10%v/v, extração convencional) resultou em extrações de 30% de Ni, 18% de Co, 12% de Mn e menos de 2% de Ca e Mg. Com o sistema 20%v/v de Acorga CLX 50 + 10%v/v de ácido versático, nas mesmas condições operacionais, as extrações de Ni e Co aumentaram 65% e 60%, respectivamente, indicando sinergismo. A coextração de Mn, Ca e Mg foi de 30%, 10% e inferior a 0,5%, respectivamente. Em seguida, uma solução aquosa sintética ([Ni] = 3,35g.L⁻¹; [Co] = 0,40g.L⁻¹; [Mn] = 2,20g.L⁻¹; [Mg] = 33g.L⁻¹; [Cu] = 0,11g.L⁻¹; [Ca] = 0,59g.L⁻¹; [Zn] = 0,12g.L⁻¹) similar aos licores HPAL obtidos via lixiviação de lateritas de Ni foi submetida à operação semi-contínua. Extração superior a 99% de Ni e Co com 16,5% de Mn, 4,75% de Ca e desprezível extração de Mg foi obtida pelo sistema sinérgico em 4 estágios em contracorrente (pH = 6,3; razão A/O = 1; T = 23°C).

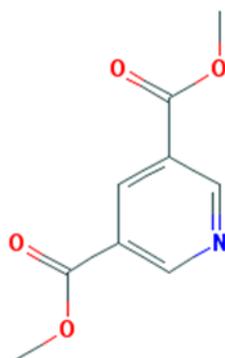


Figura 3.8: Representação da estrutura molecular do Acorga CLX 50.

Em seguida, Cheng *et al.* (2015) lavaram o Mn, Ca e Mg do extrato utilizando uma solução aquosa contendo 2,73g.L⁻¹ de Ni, 0,31g.L⁻¹ de Co e 0,11g.L⁻¹ de Zn em 3 estágios em contracorrente (razão O/A = 5; T = 23°C). A recuperação de 95,6% de Ni, 98,9% de Co, 88,2% de Cu e 98,8% de Zn do extrato lavado ocorreu com uma solução aquosa contendo 100g.L⁻¹ H₂SO₄ e 30g.L⁻¹ de Ni em 2 estágios em contracorrente (razão O/A = 10; T = 23°C). Após essa etapa, os autores sugeriram que o licor concentrado em Ni (71,3g.L⁻¹) fosse submetido a dois circuitos de extração por solventes convencionais. O primeiro com Cyanex 272 para separar Zn, Cu e Co do Ni. O segundo para refinar a separação de Cu e Mn do Co do reextrato da etapa anterior com D2EHPA.

Darvishi *et al.* (2005) analisaram a separação de Ni e Co com misturas entre os extratantes D2EHPA e Cyanex 302 (ácido di-2-4-4-trimetilpentil mono-tiofosfínico, Figura 3.9, diluídos em querosene, razão A/O = 1; [Co] = [Ni] = 5g.L⁻¹). No sistema de extração convencional com D2EHPA (0,6M), obteve-se $\beta_{Co/Ni}$ = 3,55-4,66 na faixa de pH 3-4 a 40°C. Já o uso da mistura Cyanex 302 (0,3M) + D2EHPA (0,3M) resultou em aumento de $\beta_{Co/Ni}$ para 6,67-23,73, nas mesmas condições de acidez e temperatura, indicando sinergismo na separação Co/Ni. O aumento de temperatura para 60°C favoreceu ainda mais a seletividade da mistura D2EHPA (0,3M) + Cyanex 302 (0,3M), obtendo-se $\beta_{Co/Ni}$ = 29,1-193,2 em pH 3-4.

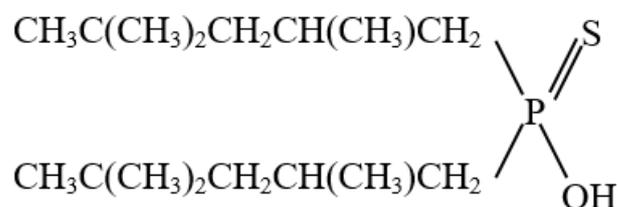


Figura 3.9: Representação da estrutura molecular do Cyanex 302.

Guimarães (2014) avaliou a etapa de pré-purificação do licor sintético sulfúrico de relixiviação do MHP ([Ni] = 75g.L⁻¹; [Ca] = 0,5g.L⁻¹; [Co] = 2,1g.L⁻¹; [Mn] = 0,25g.L⁻¹; [Mg] = 3,5g.L⁻¹; [Cu] = 0,25g.L⁻¹; [Zn] = 0,06g.L⁻¹, níveis baseados no licor industrial da Votorantim/Nexa Resources) utilizando-se Cyanex 272 (20%v/v, dissolvido em n-heptano). Obteve-se remoção de Zn (100%, $\beta_{Zn/Ni}$ = 11865), Co (99%, $\beta_{Co/Ni}$ = 173), Cu (99%, $\beta_{Cu/Ni}$ = 829) e Mn (99%, $\beta_{Mn/Ni}$ = 455) (pH = 3,9; razão A/O = 1; T = 50°C; 3 estágios de contatação). O Ni praticamente ficou retido no refinado juntamente com Ca e Mg, cujas extrações foram de apenas 8% e 12%, respectivamente (Figura 3.10). A escolha do Cyanex 272 corroborou Flett (2005) tanto na sequência de extração metálica quanto na efetividade da separação Co/Ni (Tabela III.4).

Tabela III.4: Sequência de extração metálica e fatores de separação Co/Ni dos extratantes organofosforados D2EHPA, PC88A e Cyanex 272 (Flett, 2005).

D2EHPA	Fe ³⁺ >Zn>Ca>Cu>Mg>Co>Ni	$\beta_{Co/Ni}$ = 14
PC88A	Fe ³⁺ >Zn>Cu>Ca>Co>Mg>Ni	$\beta_{Co/Ni}$ = 280
Cyanex 272	Fe ³⁺ >Zn>Cu>Co>Mg>Ca>Ni	$\beta_{Co/Ni}$ = 7000

*([Cyanex 272] = 0,1M, dissolvido em Shell MSB; razão A/O = 1; T = 25°C; pH = 4; [Ni] = 1,17g.L⁻¹ e [Co] = 0,56g.L⁻¹).

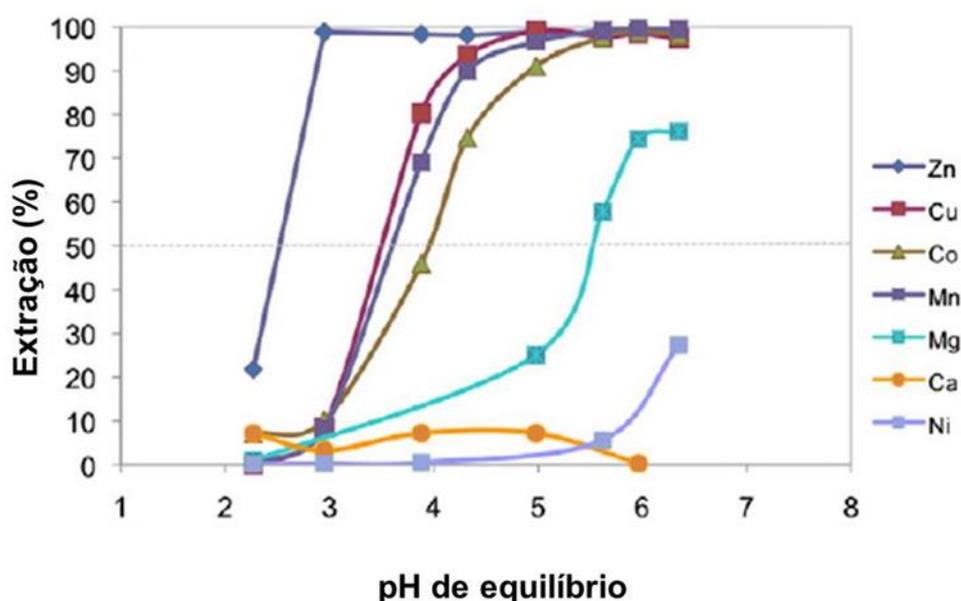


Figura 3.10: Influência do pH nas extrações metálicas das principais espécies presentes nos licores de relixiviação do MHP pelo Cyanex 272 (20%v/v) (diluyente = n-heptano; razão A/O = 1; T = 50°C; adaptado de [Guimarães et al., 2014](#)).

Na sequência, o refinado obtido ($[Ni] = 75g.L^{-1}$; $[Ca] = 0,5g.L^{-1}$; $[Mg] = 3.5g.L^{-1}$) foi tratado via extração por solventes sinérgica utilizando-se misturas binárias de Cyanex 272 (20%v/v) com os seguintes extratantes (variando-se a concentração em 5, 10 e 20%v/v): ácido versático, ácido naftênico ([Figura 3.11](#)), D2EHPA, Cyanex 301 e uma mistura de ácidos carboxílicos denominada de MAC, obtida de óleo de coco. Os resultados apresentados na [Tabela III.5](#) indicaram que a técnica de extração por solventes sinérgica é promissora na separação seletiva de Ca e Mg do Ni concentrado no licor MHP. A exceção da mistura Cyanex 272 + Cyanex 301, todos os outros sistemas sinérgicos se destacaram para essa finalidade, enfatizando-se as misturas dos extratantes D2EHPA e Cyanex 272 por se tratar de reagentes comerciais de uso mais amplo.

Tabela III.5: Extração média de Ca, Mg e Ni do licor MHP utilizando-se misturas binárias de Cyanex 272 com ácido versático, Cyanex 301, ácido naftênico, MAC e D2EHPA (diluente: n-heptano; razão A/O = 1; pH = 4-5; T = 50°C; 1 estágio de contatação) (Guimarães, 2014).

Metal	Cyanex 272 (20%v/v) +				
	[extratante] = 5-20%v/v				
	ácido versático	Cyanex 301	ácido naftênico	MAC	D2EHPA
Ca (%)	40	20	23	39	53
Mg (%)	48	59	60	31	68
Ni (%)	10	21	13	9	6

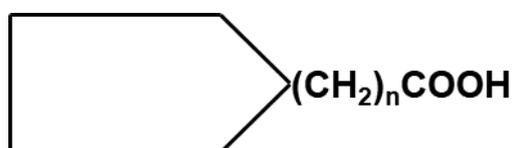


Figura 3.11: Representação da estrutura molecular do ácido naftênico.

A técnica de extração por solventes sinérgica também possui aplicações em meio clorídrico. [Zhu et al. \(2012\)](#) utilizaram a extração sinérgica na separação do Ni (7,67g.L⁻¹) em relação ao Co (0,70g.L⁻¹), Mn (1,65g.L⁻¹), Ca (103g.L⁻¹), Zn (0,07g.L⁻¹) e Cl⁻ (200g.L⁻¹) em um licor sintético clorídrico similar aos obtidos pelo método AL após remoção de Fe. Foi utilizado o sistema sinérgico LIX 63 (0,3M) + ácido versático (0,3M) + TBP (0,7M) dissolvidos em Shellsol D70. A estrutura molecular do LIX 63 (5,8-dietil-7-hidroxi-6-dodecanona oxima) está apresentada na [Figura 3.12](#). Segundo [Cheng \(2006\)](#), o TBP foi utilizado para aumentar a velocidade de reextração do Ni do extrato sinérgico, não apresentando função extrativa.

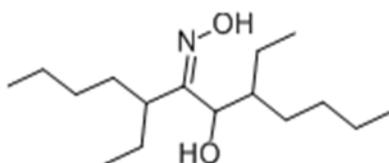
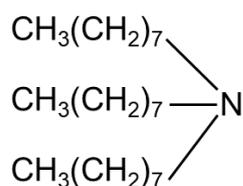


Figura 3.12: Representação da estrutura molecular do LIX 63.

Em meio clorídrico, o Cu apresenta forte tendência de formar a espécie neutra CuCl_2 . Já o Ni possui menor tendência, ocorrendo parcialmente a formação de NiCl_2 . O Co tende a complexar sob a forma aniônica CoCl_3^- e CoCl_4^{2-} . Ca e Mn prevalecem sob a forma catiônica. [Zhu et al. \(2012\)](#) obtiveram extração de 95% do Cu, 12% do Ni e 45% do Zn com menos de 0,5% de Ca, Co e Mn (pH = 0,8; razão O/A = 2; T = 40°C; 1 contatação) pelos extratantes catiônicos LIX 63 e ácido versático em sinergia atuando como extratantes de solvatação. No entanto, o Zn tende a formar complexos aniônicos em meio clorídrico e seu mecanismo de extração não foi abordado pelos autores. O Ni coextraído no extrato sinérgico foi lavado com água obtendo-se uma recuperação de 70-86% com cerca de 0-11% de Cu (pH = 3,0-3,5; razão O/A = 2; T = 40°C).

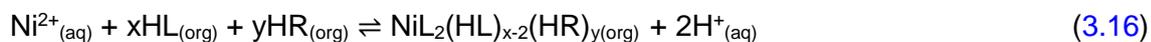
Em seguida, [Zhu et al. \(2012\)](#) extraíram 87% de Co (pH = 3,5; razão A/O = 1; T = 40°C; 1 contatação) com menos de 0,5% de Ni do refinado da extração de Cu via extração por solventes convencional com o extratante aniônico Alamina 336 (tri-octil/decil amina, [Figura 3.13](#)) dissolvido em Shellsol D70, acrescido de 20%v/v de TBP para prevenir a formação de terceira fase. Em um terceiro circuito de extração por solventes, 98% do Ni contido no refinado obtido da extração de Co foram extraídos via mecanismo de troca catiônica em pH 4,5 pelo sistema sinérgico LIX 63 (0,3M) + ácido versático (0,3M) + TBP (0,7M) com extrações desprezíveis de Ca, Mn e Cl (razão O/A = 4; T = 40°C; 1 contatação). E, almejando que a eletrorecuperação do Ni fosse realizada em meio sulfato, realizaram a reextração do Ni do extrato sinérgico com uma solução aquosa contendo 40g.L^{-1} de H_2SO_4 e 45g.L^{-1} de Ni, obtendo-se 97% de recuperação ($53,5\text{g.L}^{-1}$).



[Figura 3.13](#): Representação da estrutura molecular da Alamina 336.

[Cheng \(2006\)](#) observou que a afinidade do LIX 63 (0,5M) pelo Ni em meio sulfato é ligeiramente maior em comparação ao ácido versático (0,5M), uma vez que $\text{pH}_{1/2}^{\text{Ni}} = 5,5$ e 6,0, respectivamente. Adicionalmente, verificou que a cinética de reextração do Ni pelo sistema sinérgico LIX 63 (0,35M) + ácido versático (0,50M) é lenta alcançando em 5 minutos apenas 32% de recuperação, caracterizando complexos quelantes de Ni

com LIX 63. Diante desses resultados, concluiu-se que o LIX 63 é responsável pela ligação de troca catiônica entre o Ni^{2+} e o íon H^+ enquanto o ácido versático atua como extratante de solvatação. No entanto, [Barnard *et al.* \(2010\)](#) analisaram o cristal LIX 63-Ni-ácido versático utilizando raios X e observaram o oposto, ácido versático se ligando com o Ni e LIX 63 atuando como reagente de solvatação. Segundo [Barnard *et al.* \(2010\)](#), a estrutura do cristal sinérgico de Ni no estado sólido pode não refletir a estrutura no estado líquido. Infere-se desses resultados a dificuldade de se determinar a maneira como os extratantes combinam com o metal para se obter um complexo organometálico extraível para a fase orgânica. Diante dessas circunstâncias, [Zhu *et al.* \(2012\)](#) corroboraram o estudo de [Cheng \(2006\)](#) sugerindo a [Equação 3.16](#) para a extração sinérgica de Ni.



em que HL representa o LIX 63 e HR corresponde ao ácido versático. Os valores de x estão compreendidos de 2 a 6 enquanto os de y de 1 a 4, assumindo formação de complexos octaédricos de Ni.

De uma maneira geral, observa-se que o uso de sistemas extrativos sinérgicos resulta em ganhos significativos de seletividade e separação. Entretanto, todos os trabalhos encontrados na literatura empregando tal estratégia, à exceção de [Guimarães *et al.* \(2014\)](#), tanto em meio sulfúrico quanto clorídrico, utilizam soluções pouco concentradas em Ni ($< 8\text{g.L}^{-1}$, vide [Tabela III.6](#)). Adicionalmente, observa-se que o uso de reagentes não comerciais como os derivados de piridina, pode resultar em resistência industrial para implementação, já que sua estabilidade química deve ser garantida em condições de operação variada, estocagem prolongada, transporte para regiões distantes, locais em que possam ocorrer amplas variações de temperatura entre o dia e a noite, etc. Ressalta-se também que sistemas contendo mais de 2 reagentes na fase orgânica tem sido propostos. No entanto, a manutenção das concentrações dos reagentes nesses sistemas sinérgicos em plantas contínuas operando em circuito fechado pode ser difícil ([Aguilar e Cortina, 2008](#)).

Tabela III.6: Comparação entre os diversos sistemas orgânicos propostos na literatura para a purificação de licores de Ni.

Meio	Ni (g.L ⁻¹)	Co (g.L ⁻¹)	Ca (g.L ⁻¹)	Mg (g.L ⁻¹)	Outros metais (g.L ⁻¹)	Extratantes	Referência
Sulfúrico	-	-	1,17-1,55	0,022- 0,075	Li (26-34)	D2EHPA	Virolainen et al. (2016)
Sulfúrico	40	-	-	-	Zn (10), Mn (20)	D2EHPA	Innocenzi e Veglio (2012)
Sulfúrico	16,42	1,65	-	-	-	Cyanex 272	Reddy e Park (2007)
Sulfúrico	4,1	0,24	0,53	8,75	Mn (1,6)	Ácido versático	Kursunoglu et al. (2017)
Sulfúrico	2,9	-	2	-	-	Ácido versático + piridina	Preston e du Preez (2000)
Sulfúrico	3,35	0,4	0,59	33	Mn (2,2), Cu (0,11), Zn (0,12)	Ácido versático + Acorga CLX 50	Cheng et al. (2015)
Sulfúrico	5	5	-	-	-	D2EHPA + Cyanex 302	Darvishi et al. (2005)
Sulfúrico	75	2,1	0,5	3,5	Mn (0,25), Cu (0,25), Zn (0,06)	Cyanex 272	Guimarães (2014)
Sulfúrico	75	-	0,5	3,5	-	Cyanex 272 +: ácido versático, Cyanex 301, ácido naftênico, MAC e D2EHPA	Guimarães (2014); Guimarães et al. (2014)
Clorídrico	7,67	0,7	103	-	Mn (1,65), Zn (0,07)	Ácido versático + LIX 63	Zhu et al. (2012)

4. Metodologia

4.1 Fase aquosa

Um licor sintético sulfúrico concentrado em Ni foi preparado em níveis de concentração similares aos licores industriais de relixiviação do MHP após remoção de Cu, Co, Mn e Zn (Guimarães *et al.*, 2014; Sole e Cole, 2003), conforme mostrado na Tabela IV.1.

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

Espécie	Concentração (mol.L ⁻¹)	Concentração (g.L ⁻¹)
Ca	0,0125	0,5
Mg	0,1275	3,1
Ni	1,5	88
SO ₄ ²⁻	1,64	91,6

Os reagentes (grau analítico, marca Synth, teor 98%) NiSO₄.6H₂O, CaSO₄.2H₂O e MgSO₄.7H₂O, após pesagem em balança analítica, foram solubilizados, sob agitação, utilizando-se um bastão de vidro, em um becker com água destilada. À solução resultante, gotejou-se solução de H₂SO₄ (0,5, 1,0 e 2,5M; grau analítico, marca Synth, teor 95%) almejando-se obter a condição de acidez de interesse. O licor sintético sulfúrico foi homogeneizado em balão volumétrico e filtrado para a remoção de eventuais sólidos em suspensão (Guimarães, 2014).

Soluções aquosas mono e multicomponentes em diferentes níveis de concentração daqueles apresentados na Tabela IV.1 foram preparadas de maneira similar ao procedimento experimental descrito acima.

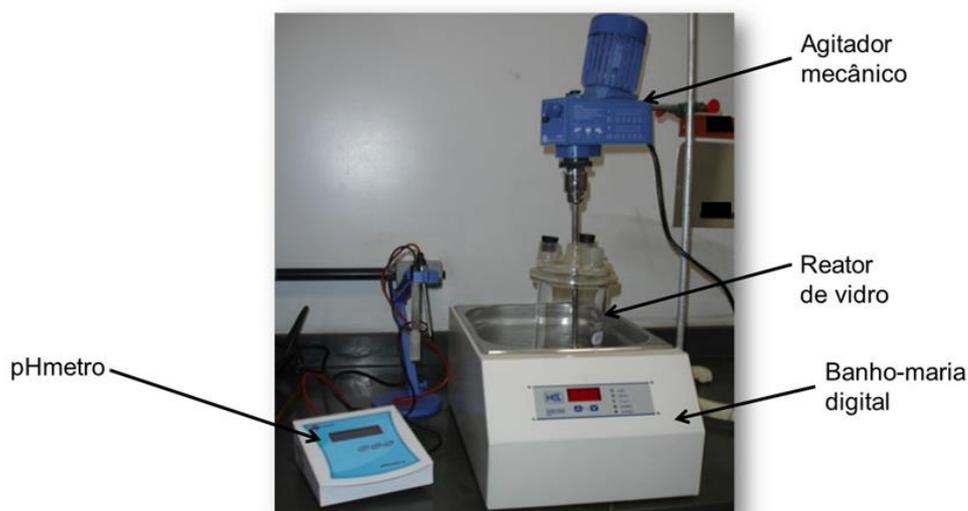
4.2 Fase orgânica

O volume requerido de D2EHPA (Baysolvex-Lanxess, teor 95%), Cyanex 272 (Cytec, teor 85%) e/ou ácido naftênico (Sigma-Aldrich, teor 97%) foi medido em uma proveta com o intuito de atingir a concentração desejada de cada extratante em solução orgânica. O(s) extratante(s) foi(ram) solubilizado(s) em Exxsol D80 (ExxonMobil, querosene alifático, teor de aromáticos ≤ 0,5% p/p), sob agitação, utilizando-se um

bastão de vidro, em um becker. Em seguida, a solução foi homogeneizada em balão volumétrico. Todos os reagentes orgânicos foram utilizados conforme recebidos.

4.3 Procedimento experimental geral dos ensaios de extração por solventes

Os ensaios de extração por solventes foram realizados utilizando-se um reator de vidro de 1L imerso em um banho-maria digital (modelo RM-02; marca Kacil). Quando necessário, as soluções aquosa e orgânica foram pré-aquecidas separadamente até atingirem a temperatura de interesse, a qual foi mantida durante a realização dos ensaios. Após o contato das duas soluções, o reator de vidro foi tampado com uma tampa de vidro de 4 furos. O furo central da tampa do reator foi utilizado para posicionar um impelidor de aço inoxidável, do tipo marina, o qual foi acoplado a um agitador mecânico (modelo RW 20N; marca Ika). Os outros 3 furos da tampa do reator foram obstruídos com o intuito de minimizar a evaporação do solvente. A montagem experimental está mostrada na [Figura 4.1](#).



[Figura 4.1](#): Montagem experimental utilizada nos ensaios de extração por solventes.

Para cada razão de fases A/O de interesse, as soluções foram mecanicamente agitadas a uma velocidade de 450rpm durante 10 minutos. Esse tempo é suficiente para alcançar o equilíbrio líquido-líquido ([Morais e Mansur, 2004](#)). As soluções foram mantidas em repouso por 5 minutos para se obter a separação das fases ([Guimarães e Mansur, 2017, 2018](#)). Em seguida, o pH foi medido com o auxílio de um pHmetro (modelo 0400 AS; marca Quimis). Foram recolhidas alíquotas de ambas as fases nos

valores de pH de interesse, mantendo-se, assim, a razão de fases constante. A correção do pH foi realizada mediante gotejamento de solução de NaOH (2,5, 5 e/ou 10M; grau analítico, marca Synth, teor 98%).

Utilizando-se o procedimento experimental descrito acima foram obtidas:

- i. As isotermas de extração dos metais de interesse. Variou-se a razão A/O (1:5, 1:3, 1:1, 2:1, 3:1, 5:1 e 10:1) em cada contato e manteve-se o pH constante.
- ii. A reextrações metálicas mediante o contato da fase orgânica carregada a soluções aquosas reextratantes contendo H₂SO₄ ou HCl (grau analítico, marca Synth, teor 36,5%) em diferentes níveis de concentração.
- iii. As isotermas de reextração dos metais contatando a fase orgânica carregada a uma solução aquosa reextratante contendo ora H₂SO₄ ora HCl. Nos ensaios utilizando-se a estratégia 1, a razão O/A foi variada em 1:1, 3:1, 5:1, 7:1, 10:1, 12:1, 15:1 e 20:1 para o HCl e 1:2, 1:1, 3:2, 2:1 e 5:2 para o H₂SO₄. Para a estratégia 2, utilizou-se razão O/A = 1:1, 3:1, 5:1, 8:1, 10:1 e 12:1 para o HCl e 1:2, 1:1, 3:2 e 2:1 para o H₂SO₄.
- iv. As cinéticas de extração e reextração metálica. Almejando-se manter o pH constante, a quantidade requerida de solução de NaOH foi gotejada com o auxílio de uma bureta (volume de NaOH determinado mediante ensaio preliminar). Exceto nos ensaios de reextração metálica nos quais a fase orgânica carregada foi contatada a soluções aquosas reextratantes contendo H₂SO₄ ou HCl. Alíquotas da mistura das soluções foram retiradas utilizando-se seringas ([Figura 4.2](#)) em intervalos de tempo específicos ([Zhu et al., 2012](#); [Cheng et al., 2010a](#)).

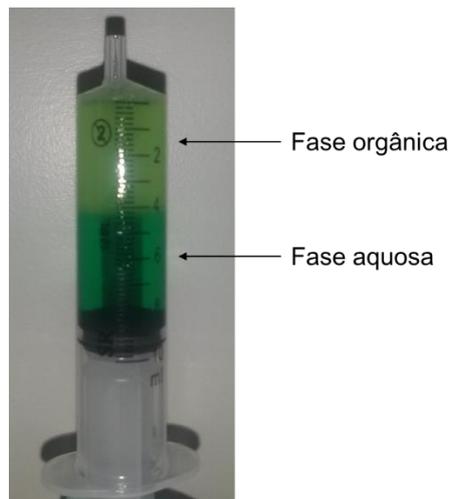


Figura 4.2: Alíquota das fases aquosa e orgânica no interior de uma seringa utilizada durante um ensaio cinético de extração por solventes.

4.4 Procedimentos analíticos

4.4.1 Absorção Atômica

Alíquotas da fase aquosa recolhidas antes e durante os ensaios de extração por solventes foram quantitativamente analisadas via espectroscopia de absorção atômica (AA). Foram utilizados os espectrômetros Perkin Elmer AAnalyst (modelo 300) e GBC (modelo XplorAA dual) nos Laboratórios de Análises Químicas (LAQ) e de Corrosão, respectivamente, do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFMG.

As análises foram baseadas no método de rotina que se caracteriza pela comparação das absorbâncias de padrões analíticos de concentrações conhecidas com as absorbâncias das amostras diluídas. O comprimento de onda, a composição da chama e outros parâmetros operacionais usados nos espectrômetros estão listados na [Tabela IV.2](#). Por balanço de massa, obteve-se a concentração metálica na fase orgânica mediante a concentração dos metais determinados analiticamente em fase aquosa.

Os resultados das análises via AA encontram-se listados no Anexo A.

Tabela IV.2: Principais parâmetros operacionais utilizados nos espectrômetros de AA.

Metal	Composição da chama (oxidante/combustível)	Comprimento de onda (nm)	Corrente da lâmpada (mA)	Largura da fenda (nm)
Ca	N ₂ O/C ₂ H ₂	422,7	5,0	0,5
Mg	N ₂ O/C ₂ H ₂	285,2	3,0	0,5
Ni	Ar/C ₂ H ₂	232,0 ou 341,5	4,0	0,2

4.4.2 Difração de raios X

As fases orgânicas foram carregadas (razão A/O = 1 e T = 50°C) com os metais de interesse de acordo com o procedimento experimental descrito no **item 4.3**. Em seguida, o extrato foi filtrado e o *crud* (fase orgânica solidificada) retido foi seco em estufa a 60°C por 96 horas. As análises de difração de raios X (Panalytical Empyrean, modelo PW1710) foram conduzidas no Laboratório de raios X do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFMG. As seguintes condições foram adotadas: radiação de Cu (40 kV, 40 mA), faixa angular 2θ de 3,03 a 99,99, passo angular correspondente a 0,06 e tempo por passo angular de 1s. As fases cristalinas foram identificadas usando-se o banco de dados JCPDS (Centro Internacional de Dados de Difração, 2001).

4.4.3 Infravermelho

A fase orgânica sinérgica foi carregada com cada metal individualmente em pH = 3 e 6, razão A/O = 1 e T = 50°C, de acordo com o procedimento experimental descrito no **item 4.3**. Quando pH_{inicial} = pH_{final}, as soluções foram transferidas para um funil de decantação onde permaneceram por 1 hora. Após essa etapa, os extratos líquidos foram recolhidos e analisados via espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) no Laboratório de Infravermelho do Departamento de Engenharia de Minas da UFMG. Os espectros de FT-IR foram obtidos pelo método atenuado da reflectância total na faixa de 4000 a 400cm⁻¹ utilizando-se 33 escaneamentos ou leituras com uma resolução de 4cm⁻¹. As bandas características vibracionais obtidas foram associadas a cada grupo químico de acordo com [Davishi](#)

et al. (2005), Morais and Mansur (2004), Meyono *et al.* (2002) e Sainz-Diaz *et al.* (1996).

5. Resultados e discussão

5.1 Definição da estratégia de extração seletiva de Ca e Mg frente ao Ni

A primeira série de ensaios visou identificar potenciais reagentes orgânicos para a extração seletiva de Ca e Mg almejando-se a purificação do licor sulfúrico concentrado em Ni. Para isso, comparou-se o desempenho de extração metálica do D2EHPA (0,60M ou 20%v/v), Cyanex 272 (0,64M ou 20%v/v) e ácido naftênico (0,74M ou 20%v/v) em níveis de concentração semelhantes. A escolha dos reagentes Cyanex 272 e D2EHPA foi baseada na revisão de literatura e nos resultados de [Guimarães \(2014\)](#), limitando-se exclusivamente a extratantes de uso comercial. O ácido naftênico foi incluído no estudo, pois o $pH_{1/2}^{Ni}$ da extração de Ni em soluções diluídas ($< 8,0g.L^{-1}$) é em torno de 6 ([Preston e du Preez, 2000](#)).

O efeito do pH na extração dos metais Ca, Mg e Ni presentes no licor (razão A/O = 1, T = 50°C) é apresentado na [Figura 5.1](#). De maneira geral, observa-se que D2EHPA possui forte afinidade pelo Ca na faixa de pH de 2,5 a 4,3 ([Figura 5.1\(a\)](#)), corroborando [Virolainen et al. \(2016\)](#) e [Cheng \(2000\)](#). O decréscimo nas extrações de Ca após a ocorrência de um máximo de extração é analisado no **item 5.2.1.2**. Mg é preferencialmente extraído pelo Cyanex 272 na faixa de pH de 5 a 6 ([Figura 5.1\(b\)](#)), ratificando [Flett \(2005\)](#). Ambos extratantes rejeitaram Ni no refinado para $2 \leq pH \leq 6$, confirmando os resultados obtidos por [Tait \(1993\)](#) para soluções aquosas concentradas em Ni. Comportamento oposto é verificado para ácido naftênico ([Figura 5.1\(c\)](#)) cuja preferência de extração é pelo Ni em toda a faixa de pH estudada.

Baseando-se na afinidade desses extratantes pelos metais alcalino terrosos, cujas concentrações são comparativamente menores em relação ao Ni, duas estratégias distintas de purificação do licor de Ni foram estudadas. A primeira, **item 5.2**, consiste em usar D2EHPA para extrair Ca e Cyanex 272 para remover Mg do licor sulfúrico concentrado em Ni, separadamente, em circuitos de extração individuais. A segunda estratégia, **item 5.3**, consiste em utilizar misturas de extratantes (extração por solventes sinérgica) visando potencializar a extração seletiva simultânea de Ca e Mg em relação ao Ni. Em ambas as estratégias, a recuperação do Ni coextraído durante o tratamento do licor também foi estudada, de modo a produzir rotas de tratamento passíveis de serem aplicadas comercialmente minimizando a perda do metal.

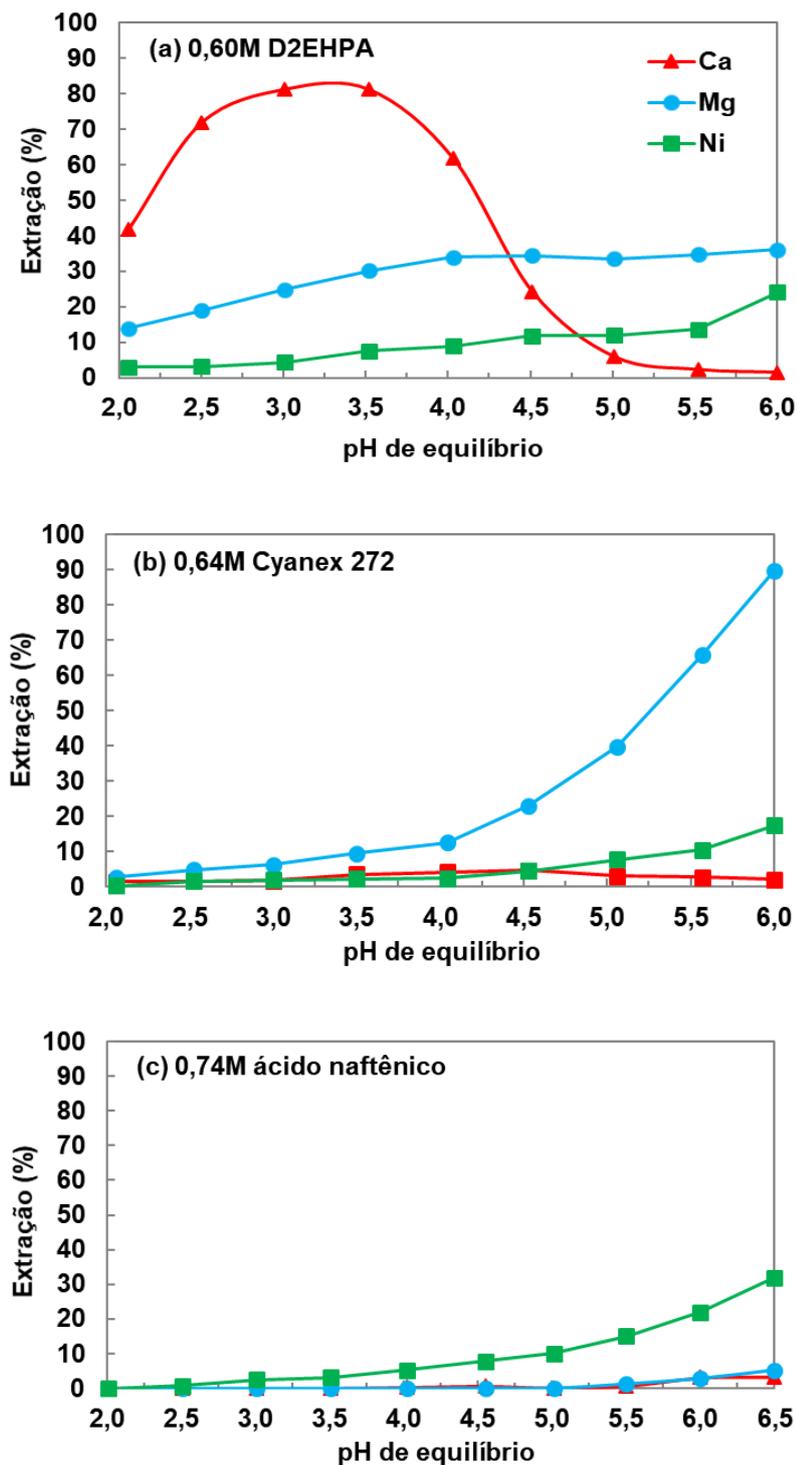


Figura 5.1: Efeito do pH na extração de Ca, Mg e Ni do licor multicomponente com (a) D2EHPA, (b) Cyanex 272 e (c) ácido naftênico ($[Ca] = 0,5g.L^{-1}$; $[Mg] = 3,1g.L^{-1}$; $[Ni] = 88g.L^{-1}$; extratante = 20% v/v; diluente = Exxsol D80; razão A/O = 1; T = 50°C).

5.2 Estratégia 1: circuitos individuais de Ca-D2EHPA e Mg-Cyanex 272

5.2.1 Circuito de extração de Ca com D2EHPA

5.2.1.1 Seleção da concentração de D2EHPA e do pH operacional

O efeito da variação na concentração de D2EHPA (0,15-0,60M) na extração metálica em diferentes condições de acidez do licor é mostrado na [Figura 5.2](#).

De modo geral, a ordem de extração é $\text{Ca} > \text{Mg} > \text{Ni}$ na faixa de pH de 2,0 a aproximadamente 4,3. Para $\text{pH} > 4,3$, a sequência de extração metálica depende do pH da fase aquosa em decorrência do efeito *crowding out* do Ni (**item 5.2.1.2**). Portanto, a extração seletiva de Ca ocorre na faixa de pH 2,5 a 4,0. Como esperado, o aumento na concentração de D2EHPA de 0,15M para 0,60M acarretou em incrementos nas extrações de Ca, Mg e Ni, uma vez que há maior quantidade de extratante disponível na fase orgânica. Conseqüentemente, os valores de $\text{pH}_{1/2}^{\text{Ca}}$ foram deslocados para condições mais ácidas: de 3,0 para 2,4 e então para 2,2 com a elevação da concentração de D2EHPA de 0,15M para 0,30M e então para 0,60M, respectivamente. Assim como, o pico de extração máxima de Ca que em $\text{pH} = 3$ aumentou de 51% para 72% e então para 81%, respectivamente. Em relação ao Mg, observa-se que suas extrações aumentaram de 5,6% para 21% e então para 34% em $\text{pH} = 4$, atingindo um patamar médio de extração de 9,0%, 23,8% e 34,7% para $4 < \text{pH} \leq 6$ com a elevação do teor de D2EHPA de 0,15M para 0,30M e então para 0,60M, respectivamente. Enquanto as extrações de Ni aumentaram de 0,3%, 0,7% e 3,0% em pH 2 até atingirem 8,3%, 10,8% e 24,3% em pH 6 variando-se a concentração de D2EHPA de 0,15M para 0,30M e então para 0,60M, respectivamente.

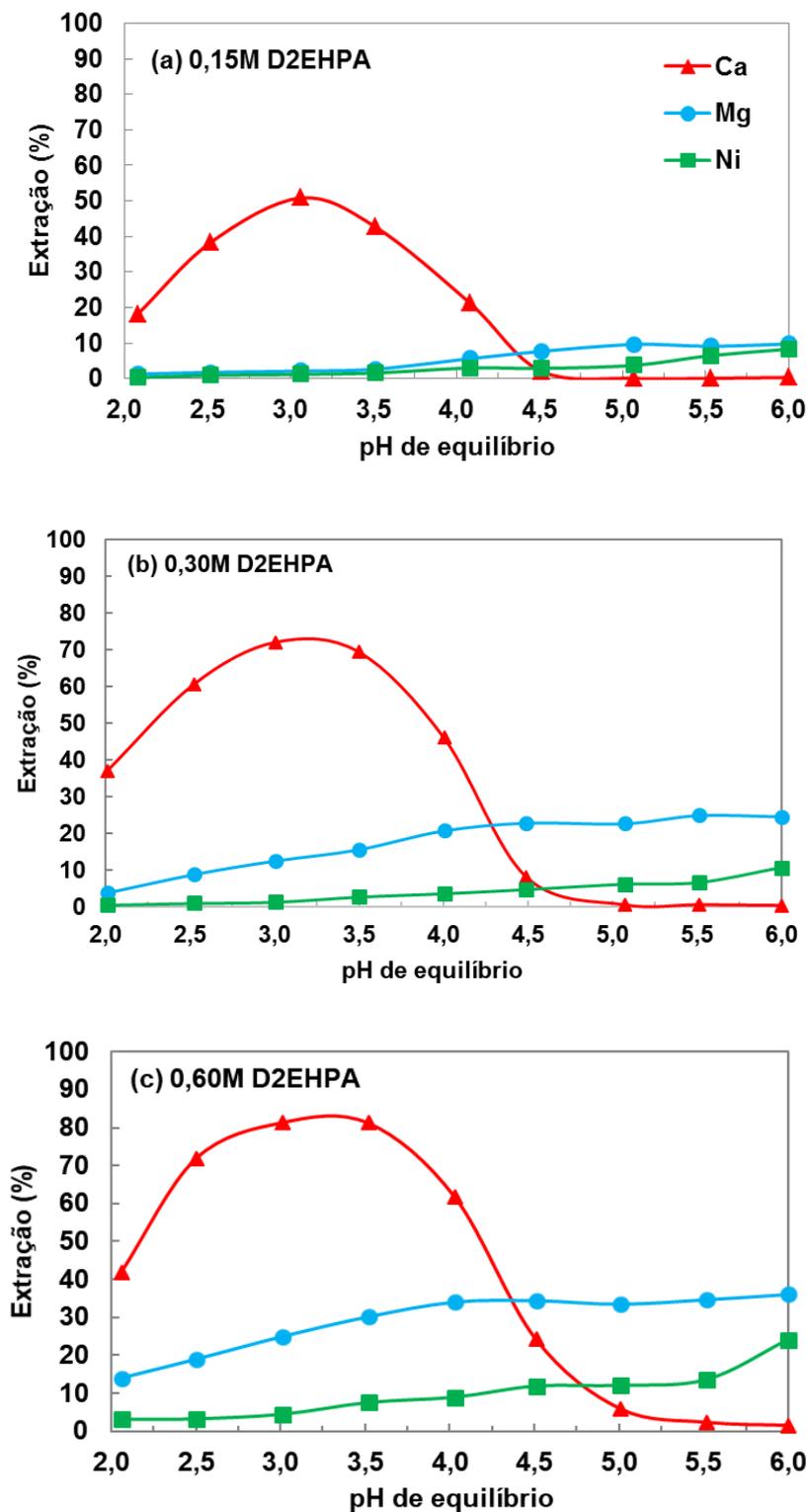


Figura 5.2: Influência do pH e da concentração de D2EHPA na extração de Ca, Mg e Ni ($[Ca] = 0,5g.L^{-1}$; $[Mg] = 3,1g.L^{-1}$; $[Ni] = 88g.L^{-1}$; diluente = Exxsol D80; razão A/O = 1; $T = 50^{\circ}C$).

Na [Tabela V.1](#), são apresentados os valores das concentrações metálicas no extrato de D2EHPA e os fatores de separação ($\beta_{Ca/Ni}$ e $\beta_{Ca/Mg}$) na faixa de pH de 2 a 6. Como esperado, a partir das curvas de extração mostradas na [Figura 5.2](#), D2EHPA não é seletivo à extração de Ca e Mg para pH > 4 (região destacada em vermelho).

Na faixa de pH de 2,0 a 4,5, verifica-se, de maneira geral, que os menores valores de $\beta_{Ca/Ni}$ (0,7-86) obtidos ao se utilizar a solução orgânica contendo 0,15M de D2EHPA decorrem das menores extrações de Ca ([Figura 5.2\(a\)](#)). No entanto, essa fase orgânica apresentou os maiores valores de $\beta_{Ca/Mg}$ (0,3-48) como consequência das menores extrações de Mg ([Figura 5.2\(a\)](#)) nessa faixa de acidez. A solução orgânica contendo 0,60M de D2EHPA ([Figura 5.2\(b\)](#)) extraiu mais Mg e Ni, resultando em valores intermediários de $\beta_{Ca/Ni}$ (2-94) e $\beta_{Ca/Mg}$ (0,6-13) para $2,0 \leq \text{pH} \leq 4,5$. Em relação à solução orgânica contendo 0,30M de D2EHPA, observa-se que a combinação de elevada extração de Ca associada à baixa coextração de Ni e moderada coextração de Mg acarretou em maiores valores de $\beta_{Ca/Ni}$ (2-173) e em valores intermediários de $\beta_{Ca/Mg}$ (0,3-18). Ressalta-se que a extração de Mg necessariamente não representa um problema, já que o intuito é purificar Ni. Portanto, 0,30M de D2EHPA e pH operacional igual a 3 (maior valor de $\beta_{Ca/Ni} = 173$) foram selecionados para remover Ca do licor sulfúrico concentrado em Ni (região destacada em verde). Nessas condições, obtêm-se baixa concentração de Ni no extrato ($1,30\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ em uma única contatação, [Tabela V.1](#)), indicando que sua recuperação pode ser facilitada em etapas subsequentes.

Tabela V.1: Efeito do pH e da concentração de D2EHPA no carregamento metálico do extrato e nas seletividades $\beta_{Ca/Ni}$ e $\beta_{Ca/Mg}$ ([Ca] = 0,5g.L⁻¹; [Mg] = 3,1g.L⁻¹; [Ni] = 88g.L⁻¹; diluente = Exxsol D80; razão A/O = 1; T = 50°C).

pH	0,15M D2EHPA					0,30M D2EHPA					0,60M D2EHPA				
	extrato em g.L ⁻¹			$\beta_{Ca/Ni}$	$\beta_{Ca/Mg}$	extrato em g.L ⁻¹			$\beta_{Ca/Ni}$	$\beta_{Ca/Mg}$	extrato em g.L ⁻¹			$\beta_{Ca/Ni}$	$\beta_{Ca/Mg}$
	Ca	Mg	Ni			Ca	Mg	Ni			Ca	Mg	Ni		
2,0	0,09	0,038	0,24	81	17	0,20	0,12	0,60	86	14	0,22	0,43	2,71	23	4
2,5	0,20	0,053	0,81	67	35	0,33	0,27	1,01	133	16	0,38	0,58	2,83	77	11
3,0	0,26	0,064	1,04	86	48	0,39	0,39	1,30	173	18	0,43	0,76	3,92	94	13
3,5	0,22	0,081	1,4	46	27	0,37	0,48	2,51	78	12	0,43	0,92	6,67	53	10
4,0	0,11	0,17	2,6	9	5	0,25	0,64	3,32	22	3	0,33	1,04	7,91	17	3
4,5	0,01	0,23	2,5	0,7	0,3	0,04	0,70	4,32	2	0,3	0,13	1,05	10,53	2	0,6
5,0	0,0003	0,29	3,3	0,02	0,006	0,003	0,70	5,58	0,09	0,02	0,03	1,02	10,67	0,5	0,1
5,5	0,0005	0,28	5,7	0,01	0,009	0,003	0,76	5,98	0,09	0,02	0,01	1,06	12,07	0,2	0,05
6,0	0,002	0,30	7,3	0,04	0,03	0,002	0,75	9,52	0,04	0,01	0,008	1,10	21,38	0,05	0,03

5.2.1.2 Cinética de extração metálica pelo D2EHPA

O efeito *crowding out* verificado nas curvas de extração de Ca pelo D2EHPA (Figura 5.2) é um comportamento transiente similar à operação de lavagem. Tal efeito pode ser observado mais claramente ao se analisar a cinética de extração metálica (Hutton-Ashkeny *et al.*, 2015; Cheng *et al.*, 2010). Com esse intuito, avaliou-se o comportamento dinâmico da extração de Ca, Mg e Ni do licor sulfúrico pelo D2EHPA (0,30M) em pH = 3 e 6 (razão A/O = 1, T = 50°C). Os resultados estão apresentados na Figura 5.3.

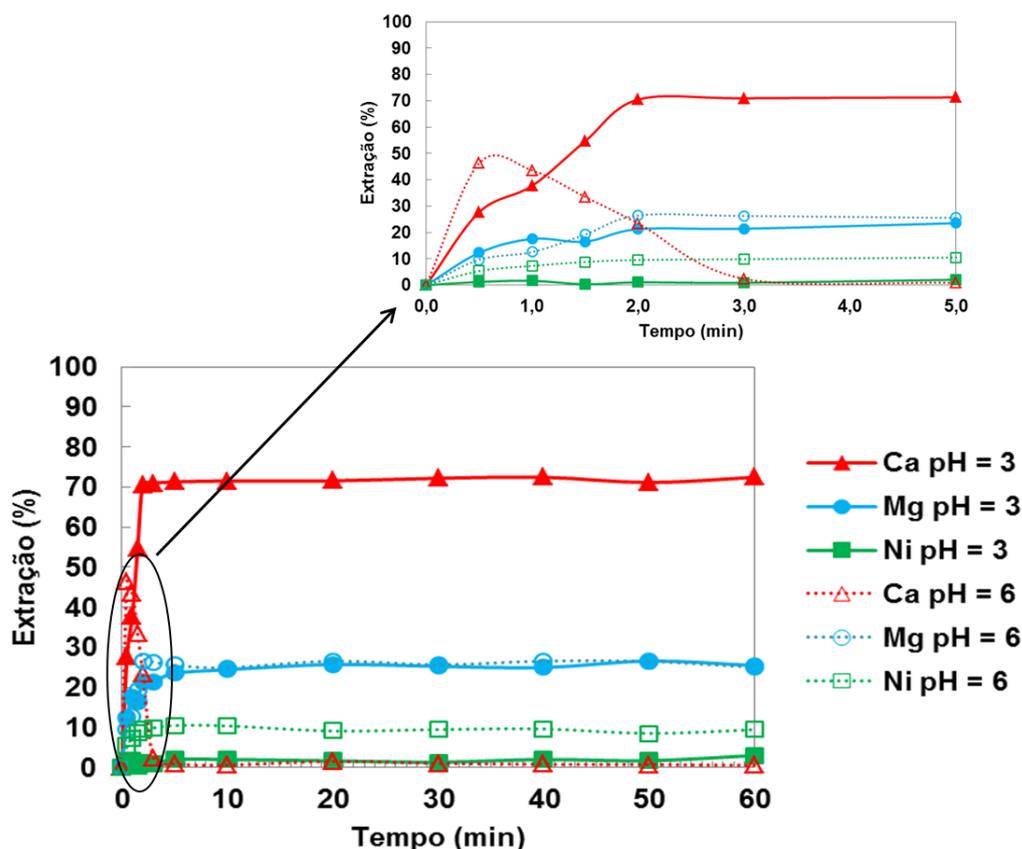


Figura 5.3: Cinética de extração de Ca, Mg e Ni com D2EHPA em pH = 3 e 6 ([Ca] = 0,5g.L⁻¹; [Mg] = 3,1g.L⁻¹; [Ni] = 88g.L⁻¹; [D2EHPA] = 0,30M; diluente = Exxsol D80; razão A/O = 1; T = 50°C).

Em pH = 3, Ca, Mg e Ni são extraídos rapidamente, atingindo o equilíbrio em apenas 2 minutos com extrações de 70%, 21% e 2%, respectivamente. A extração de Ca, assim como a dos demais metais, permaneceu constante durante os 58 minutos seguintes. No entanto, em pH = 6, observa-se o retorno do Ca extraído nos instantes iniciais para

a fase aquosa, enquanto Mg e Ni permanecem na fase orgânica. Esse comportamento é decorrente da elevada concentração de Ni (88g.L^{-1}) no licor em comparação com a concentração de Ca ($0,5\text{g.L}^{-1}$). E, também, pelo fato de a extração de Ni aumentar consideravelmente com a elevação do pH do licor. Conseqüentemente, em $\text{pH} = 6$, há 8% (valor médio durante os 60 minutos: $6,54\text{ g.L}^{-1}$) de extração adicional de Ni em comparação ao $\text{pH} = 3$ (valor médio durante os 60 minutos: $1,44\text{g.L}^{-1}$). Com isso, 44,5% do Ca extraídos pelo D2EHPA nos primeiros 30s são lavados ou substituídos pelo Ni (efeito *crowding out*), retornando ao refinado nos 2,5 minutos seguintes (Figura 5.3). Após 3 minutos, a extração de Ca é inferior a 1,5%. Como resultado do efeito *crowding out* do Ni, as seletividades ($\beta_{\text{Ca/Ni}}$ e $\beta_{\text{Ca/Mg}}$) e a concentração de Ca no extrato (Tabela V.1) decrescem progressivamente, comprometendo o carregamento de Ca pelo D2EHPA para $\text{pH} > 3$. Verifica-se que o efeito *crowding out* do Ni, porém, não afetou as extrações de Mg em $\text{pH} = 3$ e 6 (Figura 5.3), provavelmente devido à maior concentração de Mg em solução.

Portanto, infere-se que o efeito *crowding out*: (i) é dependente do pH de extração de Ni, (ii) altera a sequência de extração dos metais (Figura 5.2), (iii) independe da concentração do extratante na faixa estudada e (iv) pode inviabilizar a purificação do licor para $\text{pH} \geq 4,5$, uma vez que mais de 92% do Ca permaneceriam no refinado conjuntamente com o Ni (Figura 5.2). Diante dessas circunstâncias, os resultados cinéticos obtidos corroboram a seleção do $\text{pH} = 3$ (item 5.2.1.1) para a remoção de Ca do licor, pois nessa condição de acidez o Ca extraído pelo D2EHPA não é substituído pelo Ni.

5.2.1.3 Isotherma de extração e diagrama McCabe Thiele do Ca pelo D2EHPA

O carregamento de Ca no extrato de D2EHPA (0,30M) e seu descarregamento do licor multicomponente sulfúrico ($[\text{Ni}] = 88\text{ g.L}^{-1}$, $[\text{Ca}] = 0,5\text{ g.L}^{-1}$ e $[\text{Mg}] = 3,1\text{ g.L}^{-1}$) foi avaliado em $\text{pH} = 3$, razão A/O = 1 e $T = 50^\circ\text{C}$. Os resultados são apresentados na Figura 5.4.

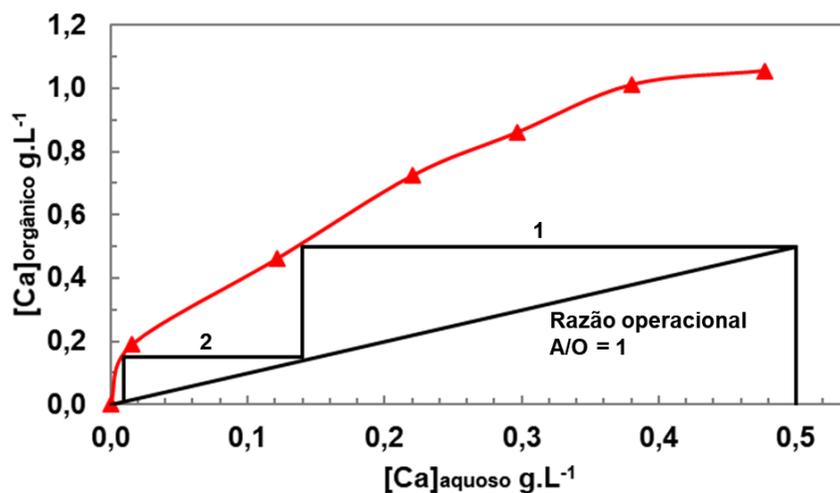


Figura 5.4: Isoterma de extração do Ca do licor sulfúrico multicomponente e diagrama McCabe Thiele ($[Ca] = 0,5 \text{ g.L}^{-1}$; $[Mg] = 3,1 \text{ g.L}^{-1}$; $[Ni] = 88 \text{ g.L}^{-1}$; $\text{pH} = 3$; $[D2EHPA] = 0,30 \text{ M}$; diluente = Exxsol D80; razão A/O = 1; $T = 50^\circ\text{C}$).

A máxima capacidade de carregamento do solvente situa-se em $1,05 \text{ g.L}^{-1}$ de Ca. Esse fato associado à forma da isoterma de extração do Ca confirma a possibilidade da separação Ca/Ni nas condições experimentais investigadas. Com a finalidade de determinar o número de estágios teóricos de contatção (ou de estágios em contracorrente), construiu-se o diagrama McCabe Thiele a partir da isoterma de extração do Ca (Figura 5.4). Utilizando-se uma razão operacional A/O unitária, 98,6% do Ca podem ser removidos do licor em dois estágios teóricos de contatção. No primeiro, sua concentração é reduzida para $0,14 \text{ g.L}^{-1}$ e, no segundo, para cerca de $0,01 \text{ g.L}^{-1}$.

Almejando-se simular o número de estágios teóricos em contracorrente obtidos pelo diagrama McCabe Thiele, o mesmo licor sulfúrico multicomponente foi contatado em cada estágio com uma solução orgânica nova contendo 0,30M de D2EHPA ($\text{pH} = 3$, razão A/O = 1, $T = 50^\circ\text{C}$). Os resultados estão apresentados na Figura 5.5.

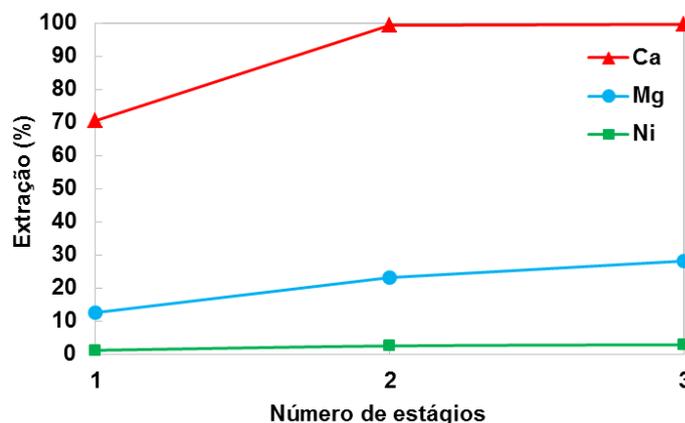


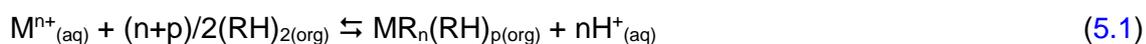
Figura 5.5: Extração de Ca, Mg e Ni do licor sulfúrico multicomponente com D2EHPA em cada estágio teórico de contatação ($[Ca] = 0,5g.L^{-1}$; $[Mg] = 3,1g.L^{-1}$; $[Ni] = 88g.L^{-1}$; $[D2EHPA] = 0,30M$; diluente = Exxsol D80; razão A/O = 1; $T = 50^{\circ}C$).

De fato, 99,2% de Ca foram removidos do licor em 2 estágios de contatação com 23,12% de Mg e apenas 2,5% de Ni. A concentração de Ca, Mg e Ni no refinado no segundo estágio é aproximadamente $0,002g.L^{-1}$, e $2,35g.L^{-1}$ e $85,8g.L^{-1}$, respectivamente.

5.2.1.4 Reações de extração metálica pelo D2EHPA

A reação de extração do Ca pelo D2EHPA pode ser determinada utilizando-se o modelo apresentado por [Kumar et al. \(2009\)](#), assumindo que:

- os íons metálicos são divalentes em meio aquoso termodinamicamente ideal;
- um único íon metálico é extraído. Consequentemente, a transferência de massa da fase aquosa para a orgânica não é influenciada pela coextração de diferentes espécies metálicas;
- a formação de complexos intermediários não extraíveis é desconsiderada;
- moléculas dissociadas do extratante e diluente são inexistentes e não há formação de adutos; e,
- a reação de extração é descrita pela [Equação 5.1](#).



em que

- M^{n+} é a espécie metálica em meio aquoso;
 $(RH)_2$ representa a forma dimérica do D2EHPA, que predomina se solubilizado em diluentes alifáticos (Kumar e Tulası, 2005; Mansur *et al.*, 2002);
 n é o número de moles de íons H^+ ; e,
 p é uma constante associada ao número de moles do extratante.

A constante de equilíbrio, K , pode ser calculada pela [Equação 5.2](#).

$$K = \frac{[MR_n(RH)_p][H^+]^n}{[M^{n+}][(RH)_2]^{\frac{(n+p)}{2}}} = D \frac{[H^+]^n}{[(RH)_2]^{\frac{(n+p)}{2}}} \quad (5.2)$$

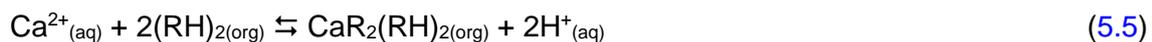
$$\text{em que } D = \frac{[MR_n(RH)_p]}{[M^{n+}]} \quad (5.3)$$

Aplicando-se logaritmo na [Equação 5.2](#), obtém-se:

$$\log D = \log K + n\text{pH} + [(n+p)/2]\log[(RH)_2] \quad (5.4)$$

Os experimentos foram realizados utilizando-se solução aquosa monocomponente de Ca em dois níveis de concentração inicial: $0,05\text{g.L}^{-1}$ e $0,5\text{g.L}^{-1}$ (razão A/O = 1, T = 50°C). Usou-se uma solução de Ca 10 vezes mais diluída em relação a sua concentração real no licor com o intuito de minimizar os erros da concentração de D2EHPA no equilíbrio ($[D2EHPA]_{\text{equilíbrio}} \approx [D2EHPA]_{\text{inicial}}$) (Pranolo *et al.*, 2015; Batchu *et al.*, 2013). Os resultados são mostrados na [Figura 5.6](#).

Para a solução aquosa diluída ($0,05\text{g.L}^{-1}$), observa-se pelo método da inclinação o envolvimento de 2 moles de D2EHPA ([Figura 5.6\(b\)](#)) para a extração de 1 mol de Ca e a liberação de 2 moles de íons H^+ ([Figura 5.6\(a\)](#)). Logo $n = p = 2$, obtendo-se $K_{Ca} = 1,0 \times 10^{-3}$ e a [Equação 5.5](#):



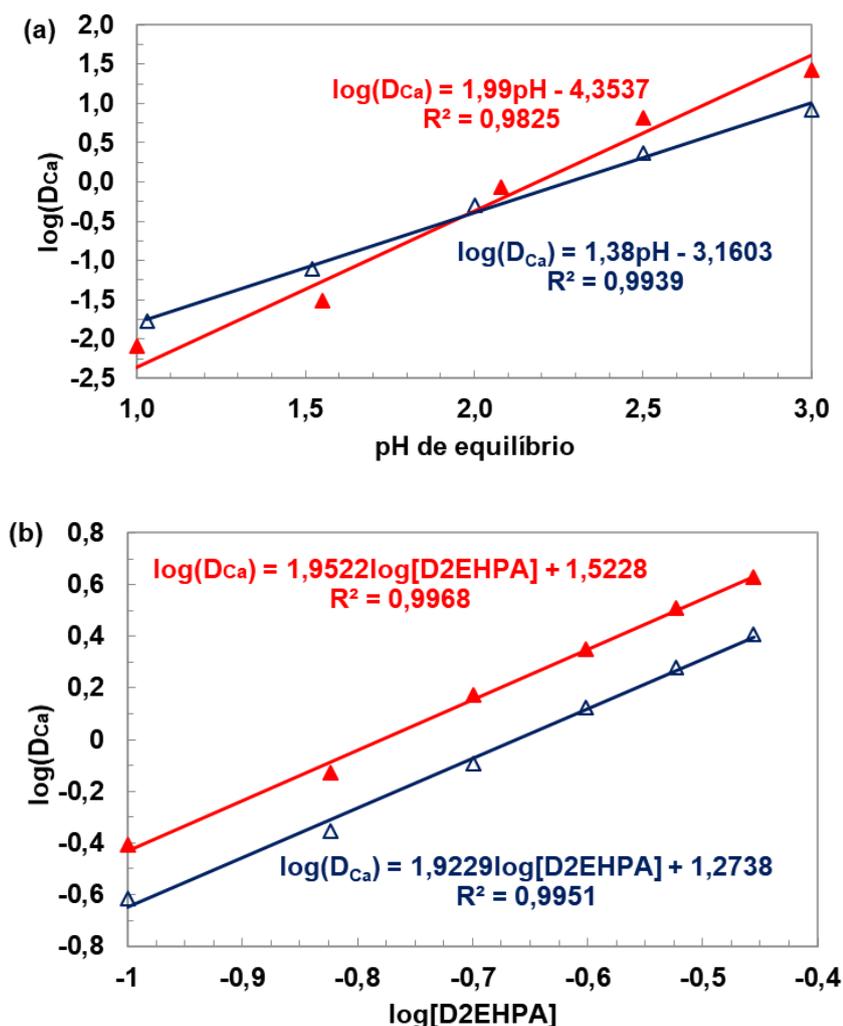
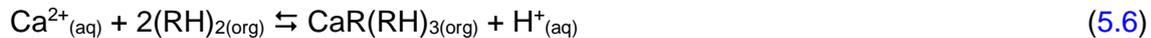


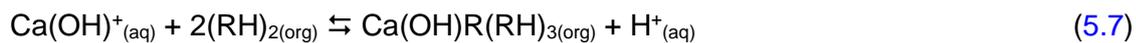
Figura 5.6: Extração de Ca com D2EHPA (a) em função do pH ($[D2EHPA] = 0,3\text{M}$) e (b) em função da concentração de D2EHPA ($\text{pH} \approx 2,2$; $[D2EHPA] = 0,2\text{-}0,7\text{M}$) (licor monocomponente; em vermelho: $[Ca] = 0,05\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$; em azul: $[Ca] = 0,5\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$; diluente Exxsol D80; razão A/O = 1; $T = 50^\circ\text{C}$).

No entanto, comportamento diferente é observado ao se utilizar a concentração real de Ca ($0,5\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) em nível idêntico ao do licor de relixiviação do MHP. Houve uma diminuição no valor de n tendendo à unidade, o que indica que, possivelmente, ocorrem reações não consideradas pelo modelo durante o processo de extração. Logo, a formação de espécies metálicas distintas na fase orgânica pode ocorrer, como verificado por Mansur *et al.* (2002) para o sistema $\text{ZnSO}_4\text{-D2EHPA}$. Conclusão semelhante foi obtida por Zhao *et al.* (2011), que também adotaram o modelo de Kumar *et al.* (2009) na extração de Co ($0,24\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) e Mn ($0,22\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) tanto pelo PC-88A quanto pelo Cyanex 272. Logo, pelo método da inclinação, tem-se que 1 mol de íons

H^+ (Figura 5.6(a)) são liberados para a extração de 1 mol de Ca por 2 moles de D2EHPA (Figura 5.6(b)). Portanto, $n = 1$ e $p = 3$, o que resultaria na formação da espécie $CaR(RH)_3$ na fase orgânica, conforme a Equação 5.1. Assim, para sistemas mais concentrados em Ca, sua reação com D2EHPA é descrita pela Equação 5.6, obtendo-se $K_{Ca} = 1,88 \times 10^{-2}$.



Sun *et al.* (2005) e Li e Pu (2009) consideraram a hipótese de que os íons OH^- (adicionados à solução aquosa com o intuito de manutenção do pH) poderiam se associar com os íons metálicos divalentes gerando $Ca(OH)^+$. Essa espécie seria extraída pelo D2EHPA conforme a Equação 5.7. No entanto, baseando-se em cálculos de especiação utilizando-se o software Medusa (Anexo B), a ocorrência de $Ca(OH)^+$ em meio aquoso mostrou-se improvável.



Como tais observações não são incorporadas no modelo de Kumar *et al.* (2009), utilizou-se o modelo de reação proposto por Innocenzi e Veglio (2012), que considera:

- concentração real das espécies metálicas em solução aquosa multicomponente;
- coextração de diferentes espécies metálicas, as quais podem influenciar a transferência de massa do metal da fase aquosa para a orgânica;
- formação de complexos intermediários extraíveis (íons metálicos-outros íons metálicos) e de adutos;
- ionização de moléculas do extratante e diluente;
- determinação do número real de moles do extratante para a extração de cada metal;
- reação de extração metálica por um extratante catiônico representada pela Equação 5.8. Essa reação é válida para elevadas concentrações de metais no extrato. De acordo com Mansur *et al.* (2002) e Kumar e Tulasi (2005), essa reação oferece boa descrição dos dados em condições de carregamento elevado do extratante como consequência da não inclusão de uma reação homogênea simultânea que ocorre na fase orgânica.



em que

M representa todas as espécies metálicas em fase aquosa (Ca, Mg e Ni);

RH corresponde ao D2EHPA solubilizado em Exxsol D80;

n é o número de moles;

MR_n corresponde à combinação de todas as espécies metálicas extraídas para a fase orgânica.

Baseando-se na [Equação 5.8](#), a constante de equilíbrio aparente total, K, é representada pela [Equação 5.9](#) (assumindo coeficiente de atividade unitário):

$$K = \prod K_i = \left(\frac{[H^+]}{[RH]} \right)^n \prod \frac{[M_i R_n]}{[M_i]} = D \left(\frac{[H^+]}{[RH]} \right)^n \quad (5.9)$$

em que i = Ca, Mg e Ni. Escrevendo a [Equação 5.9](#) em sua forma logarítmica:

$$\log(D) = \log(K) + n\text{pH} + n\log(RH) \quad (5.10)$$

As concentrações do extratante no equilíbrio foram calculadas pelas [Equações 5.11](#) e [5.12](#):

$$[RH]_{(org)} = [RH]_{inicial} - \sum_i [M_i R_n]_{(org)} \quad (5.11)$$

$$[M_i R_n]_{(org)} = ([M_i]_{inicial(aq)} - [M_i]_{final(aq)}) V_{aq} / V_{org} \quad (5.12)$$

em que V_{aq} and V_{org} correspondem aos volumes das fases aquosa e orgânica, respectivamente.

Baseando-se no modelo de [Innocenzi e Veglio \(2012\)](#), as variações dos logaritmos dos coeficientes de distribuição dos três metais em função do pH do licor (faixa de 2,0 ≤ pH ≤ 3,2, pois Ca sofre o efeito *crowding out* do Ni) são apresentados na [Figura 5.7](#).

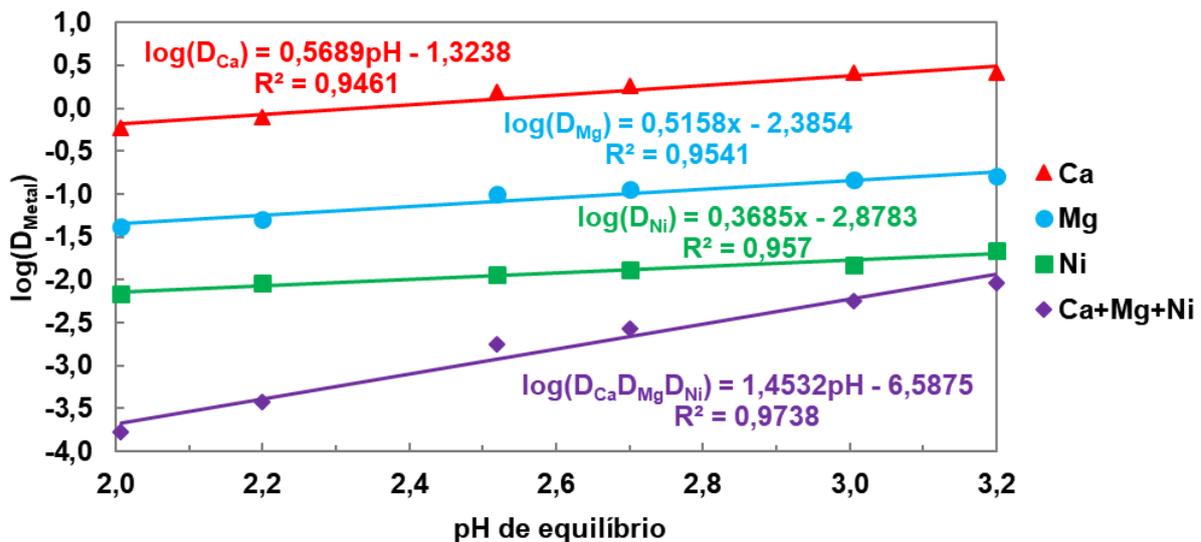


Figura 5.7: Número real de moles de D2EHPA na extração de Ca, Mg e Ni do licor multicomponente ([Ca] = 0,5g.L⁻¹; [Mg] = 3,1g.L⁻¹; [Ni] = 88g.L⁻¹; [D2EHPA] = 0,30M; diluente = Exxsol D80; razão A/O = 1; T = 50°C).

Observa-se que para cada 1 mol de Ca, Mg e Ni são necessários 0,5689, 0,5158, e 0,3685 moles de D2EHPA nas reações de extração, respectivamente, obtendo-se $n_{total} = n_{Ca} + n_{Mg} + n_{Ni} = 1,4532$ moles. Similarmente, [Innocenzi e Veglio \(2012\)](#) verificaram o envolvimento de 0,7583, 0,5175 e 0,3273 moles de D2EHPA nas reações de extração de Zn (10g.L⁻¹), Mn (20g.L⁻¹) e Ni (40g.L⁻¹), respectivamente, e $n_{total} = 1,6031$ moles. Os dois resultados indicam que são requeridos aproximadamente 1,5 moles de D2EHPA para extrair os três metais simultaneamente do licor. De acordo com esses resultados, observa-se na [Tabela V.2](#) que a extração de 0,5g.L⁻¹ de Ca, 3,1g.L⁻¹ de Mg e 88g.L⁻¹ de Ni requer 0,008, 0,064 e 0,553 moles de D2EHPA, respectivamente, para $2,0 \leq \text{pH} \leq 3,2$. Os valores das constantes de equilíbrio foram calculados substituindo os valores de pH de equilíbrio, coeficientes de distribuição, n_{Metal} e concentrações de D2EHPA no equilíbrio nas [Equações 5.11, 5.12 e 5.9](#). Como esperado, $K_{Ca} > K_{Mg} > K_{Ni}$ e $K = K_{Ca} K_{Mg} K_{Ni} = 1,1 \times 10^{-6}$.

O modelo de [Innocenzi e Veglio \(2012\)](#) possui como principais vantagens a incorporação de vários tipos de interação entre as espécies nas fases aquosa e orgânica, além de assumir a coextração dos metais na concentração real do meio aquoso. Sua desvantagem é a impossibilidade de determinação exata das espécies que podem combinar entre si e serem extraídas para a fase orgânica. Logo não se

recomenda a extrapolação desses resultados para condições experimentais distintas à utilizada no ajuste de dados.

Tabela V.2: Estequiometria real de D2EHPA e valores das constantes de equilíbrio na extração de Ca, Mg e Ni do licor multicomponente ($T = 50^{\circ}\text{C}$).

Metais	Concentração dos metais no licor multicomponente em moles	Número real de moles de D2EHPA envolvidos na extração	Valores das constantes de equilíbrio (K_i)
Ca	0,012	0,008	0,0650
Mg	0,125	0,064	0,0078
Ni	1,500	0,553	0,0021

5.2.1.5 Reextração seletiva do Ni do extrato de D2EHPA

A baixa coextração de Ni (1,5%) em pH 3 ([Figura 5.2\(b\)](#)) em comparação à de Ca (72%) e Mg (13%) indica a possibilidade de sua reextração seletiva da fase orgânica em $\text{pH} < \text{pH}_{1/2}^{\text{Ca}} = 2,3$ ([Ritcey e Ashbrook, 1984](#)). Com esse intuito, avaliou-se a recuperação seletiva de $2,6\text{g.L}^{-1}$ de Ni contido no extrato de D2EHPA na presença de $0,83\text{g.L}^{-1}$ de Mg e $0,49\text{g.L}^{-1}$ de Ca em diferentes condições de acidez ($0,031\text{-}0,063\text{M}$ ou $0,9 \leq \text{pH} \leq 1,1$). Conforme descrito no [item 4.3](#), contactou-se por 2 vezes sucessivas a mesma fase orgânica com uma solução aquosa reextratante nova a 50°C e razão $A/O = 1$. Os resultados do efeito da concentração de H_2SO_4 na reextração seletiva do Ni estão apresentados na [Figura 5.8](#).

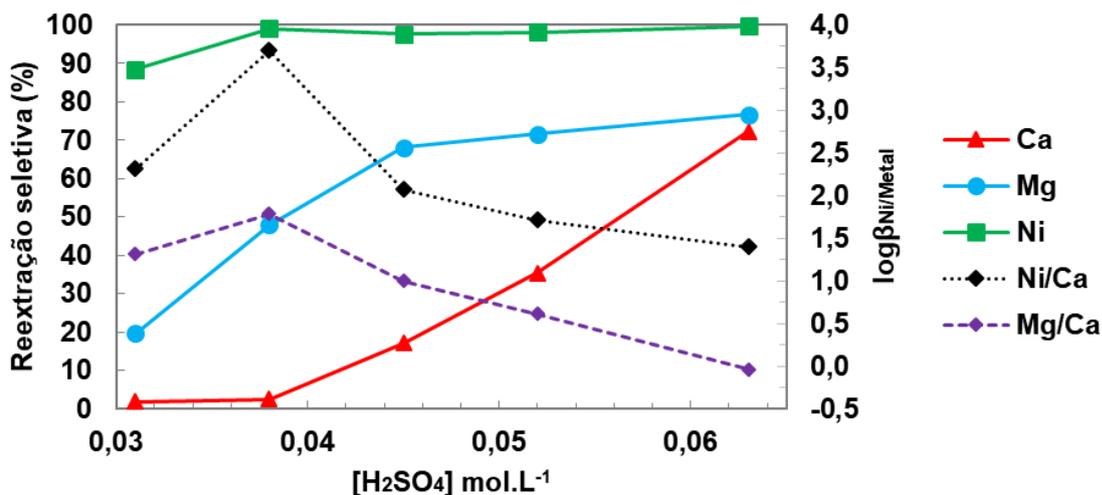


Figura 5.8: Influência da concentração do H₂SO₄ na reextração de Ca, Mg e Ni do extrato de D2EHPA e nas seletividades Ni/Ca e Ni/Mg ([Ca] = 0,49g.L⁻¹; [Mg] = 0,83g.L⁻¹; [Ni] = 2,6g.L⁻¹; [D2EHPA] = 0,30M; diluente = Exxsol D80; razão A/O = 1; T = 50°C; 2 contatações sucessivas).

Observa-se que a sequência de reextração metálica é a oposta daquela verificada no estágio de extração (Figura 5.2(b)): Ni > Mg > Ca. De fato, apreciável recuperação seletiva de Ni (73-99%) do extrato de D2EHPA com apenas 1,7% a 2,7% de coreextração de Ca foi obtida para $0,031\text{M} \leq [\text{H}_2\text{SO}_4] \leq 0,038\text{M}$. Logo, elevados valores de $\log\beta_{\text{Ni/Ca}} = 2,32\text{-}3,71$ (ou $\beta_{\text{Ni/Ca}} = 209\text{-}5129$) foram obtidos. Em relação ao Mg, nas mesmas condições de acidez, percebe-se menor recuperação seletiva (de 20% a 48%) em comparação ao Ni, resultando em menores valores de $\log\beta_{\text{Mg/Ca}} = 1,32\text{-}1,79$ (ou $\beta_{\text{Mg/Ca}} = 21\text{-}62$).

Verifica-se que para $0,038\text{M} < [\text{H}_2\text{SO}_4] \leq 0,063\text{M}$ a reextração de Ca do extrato aumenta de 2,7% para 72%. Logo, obtêm-se maiores concentrações de Ca (de 0,064g.L⁻¹ a 0,35g.L⁻¹, Tabela V.3) no licor de reextração. Com isso, os valores de $\log\beta_{\text{Ni/Ca}}$ e $\log\beta_{\text{Mg/Ca}}$ decrescem de 3,71 e 1,79 para 1,4 e -0,03, respectivamente. Portanto, inviabiliza-se a recuperação seletiva do Ni. Ressalta-se que para $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,031\text{M}$, após 2 contatações, ainda permanecem no extrato 0,71g.L⁻¹ de Ni. Consequentemente, são requeridos estágios adicionais de reextração para a recuperação do Ni remanescente na fase orgânica. Por razões econômicas (consumo de ácido sulfúrico e maior número de misturadores-decantadores em operação contínua) essa condição de acidez pode ser rejeitada. Portanto, 0,038M é selecionado

como composição mais apropriada para a recuperação do Ni em decorrência do maior valor de $\beta_{Ni/Ca}$ (5129) e pela baixa concentração de Ni (23mg.L^{-1} , após 2 contatações, [Tabela V.3](#)) no extrato de D2EHPA. De fato, nessa condição de acidez, apenas 6 e 7mg.L^{-1} de Ca ([Tabela V.3](#)) foram coreextraídos com o Ni no primeiro e segundo estágios, respectivamente. A composição final do licor obtido é $1,28\text{g.L}^{-1}$ de Ni, $0,20\text{g.L}^{-1}$ de Mg com apenas $0,007\text{g.L}^{-1}$ de Ca (resultado da soma das concentrações dos metais e da diluição após misturar as duas soluções aquosas de reextração).

Tabela V.3: Concentrações de Ca, Mg e Ni no reextrato e no extrato de D2EHPA em diferentes condições de acidez, em cada estágio de contatação ($[\text{Ca}] = 0,49\text{g.L}^{-1}$; $[\text{Mg}] = 0,83\text{g.L}^{-1}$; $[\text{Ni}] = 2,60\text{g.L}^{-1}$; $[\text{D2EHPA}] = 0,30\text{M}$; diluente = Exxsol D80; razão A/O = 1; $T = 50^\circ\text{C}$).

$[\text{H}_2\text{SO}_4]$ M	Contatações	Reextrato em g.L^{-1}			Extrato de D2EHPA em g.L^{-1}		
		Ca	Mg	Ni	Ca	Mg	Ni
0,0031	1	0,005	0,029	0,469	0,489	0,797	2,125
	2	0,005	0,133	1,420	0,484	0,664	0,705
0,038	1	0,007	0,044	1,021	0,487	0,784	1,573
	2	0,006	0,354	1,550	0,481	0,429	0,023
0,045	1	0,007	0,059	1,204	0,487	0,768	1,391
	2	0,078	0,504	1,332	0,489	0,264	0,059
0,052	1	0,009	0,089	1,225	0,485	0,738	1,369
	2	0,166	0,504	1,321	0,319	0,234	0,049
0,063	1	0,006	0,178	2,042	0,488	0,649	0,552
	2	0,351	0,457	0,544	0,137	0,191	0,008

O Ni recuperado do extrato de D2EHPA pode ser adicionado ao refinado da etapa de extração de Ca. Nessa circunstância, o volume da solução reextratante, carregada com Ni, a ser adicionado deve ser de 2-5% do volume do refinado. Almeja-se com essa medida minimizar a diluição do licor sulfúrico concentrado em Ni. O licor resultante é submetido a um circuito de extração de Mg com Cyanex 272 ([item 5.2.2](#)).

5.2.1.6 Reextração de Ca do extrato de D2EHPA lavado

Após a recuperação seletiva do Ni utilizando-se 0,038M de H_2SO_4 , o extrato de D2EHPA contendo aproximadamente $0,48g.L^{-1}$ de Ca e $0,43g.L^{-1}$ de Mg foi submetido a etapa de reextração. Inicialmente, selecionou-se a concentração de H_2SO_4 e HCl almejando-se obter reextração superior a 99% dos dois metais. Em seguida, na condição de acidez identificada, construiu-se a isoterma de reextração do Ca e Mg. O número de estágios de reextração foi determinado pelo diagrama McCabe Thiele.

Na [Tabela V.4](#), são apresentados os resultados da reextração do Ca e Mg do extrato de D2EHPA (0,30M) variando-se a concentração de H_2SO_4 (para razão O/A = 2,5) e de HCl (para razão O/A = 10), ambas a $50^\circ C$.

[Tabela V.4](#): Efeito da razão O/A e da concentração de H_2SO_4 ou HCl na reextração de Ca e Mg do extrato lavado de D2EHPA ([Ca] = $0,48g.L^{-1}$; [Mg] = $0,43g.L^{-1}$; [D2EHPA] = 0,30M; diluente = Exxsol D80; T = $50^\circ C$).

O/A	Agente reextrator	Reextração (%)	
		Ca	Mg
2,5	[H_2SO_4] = 1M	82,2	99,9
	[H_2SO_4] = 2M	75,9	99,8
10	[HCl] = 1M	29,9	93,8
	[HCl] = 2M	99,9	99,9
	[HCl] = 3M	99,9	99,9

Observou-se a formação de um precipitado branco para razões $O/A \geq 2,5$ e [H_2SO_4] = 2M. Considerando a composição química do extrato de D2EHPA associada à baixa solubilidade do Ca ($0,24g/100mL$ de água a $20^\circ C$) em meio sulfato, supõe-se que o sólido obtido seja sulfato de Ca ([Dutrillac, 2006](#)). Diante dessas circunstâncias, 1M H_2SO_4 foi selecionado para a obtenção das isotermas de reextração do Ca e Mg. Os resultados estão apresentados na [Figura 5.9](#).

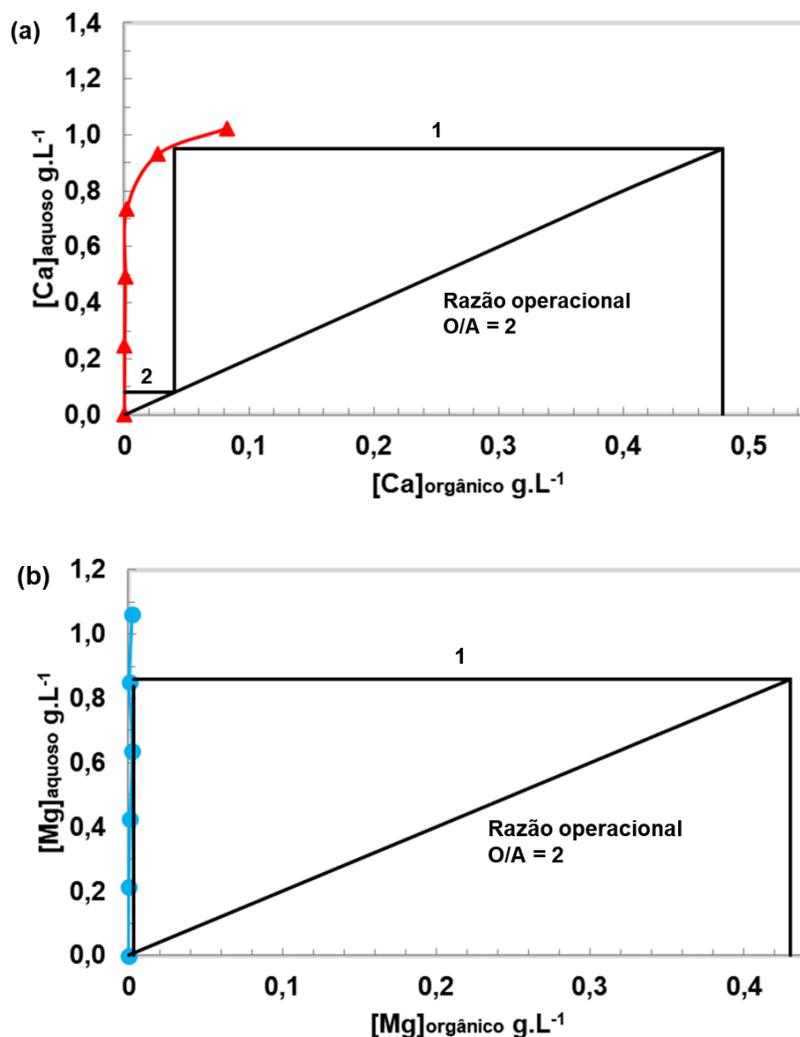


Figura 5.9: Isotermas de reextração do Ca e Mg do extrato lavado de D2EHPA com H_2SO_4 (1M) incluindo diagramas McCabe Thiele ($[Ca] = 0,48g.L^{-1}$; $[Mg] = 0,43g.L^{-1}$; $[D2EHPA] = 0,30M$; diluente = Exxsol D80; $T = 50^{\circ}C$).

A reextração de Ca é comparativamente mais difícil em relação ao Mg para razões $O/A > 2$. Pois, nessas condições, tem-se maior volume de solução orgânica, ou seja, maior concentração de Ca a ser reextraída por 1M de H_2SO_4 . Conseqüentemente, a concentração de Ca remanescente no extrato de D2EHPA aumenta de $27mg.L^{-1}$ para $83mg.L^{-1}$, enquanto a de Mg permanece inferior a $2mg.L^{-1}$ para $2,0 < \text{razão } O/A \leq 2,5$. Com isso, um maior número de estágios de reextração são requeridos para o Ca em comparação ao Mg para razão operacional $O/A = 2$. Nessa condição, 2 estágios teóricos de contatação são necessários para reextrair 99,9% de Ca. Sua concentração no extrato decresce de $0,48g.L^{-1}$ para $0,04g.L^{-1}$, no primeiro estágio, e para menos de $1mg.L^{-1}$, no segundo estágio. Ao passo que para o Mg, apenas um estágio teórico é

requerido para reduzir sua concentração de $0,43\text{g.L}^{-1}$ para cerca de 1mg.L^{-1} , obtendo-se 99,9% de reextração. A composição química do reextrato (resultado da soma das concentrações e diluições das duas soluções de reextração) é aproximadamente $0,49\text{g.L}^{-1}$ de Ca e $0,22\text{g.L}^{-1}$ de Mg a 50°C .

Observa-se na [Tabela V.4](#) que o uso de 1M de HCl em solução aquosa resultou em 29,9% de reextração de Ca e 94% de Mg para razão O/A = 10. Aumentando-se a concentração de HCl para 2M e 3M, e mantendo-se a razão O/A = 10, verifica-se reextração superior a 99% para o Ca e Mg. Portanto, 2M de HCl foi selecionado para a obtenção das isotermas de reextração do Ca e Mg. Os resultados estão apresentados na [Figura 5.10](#).

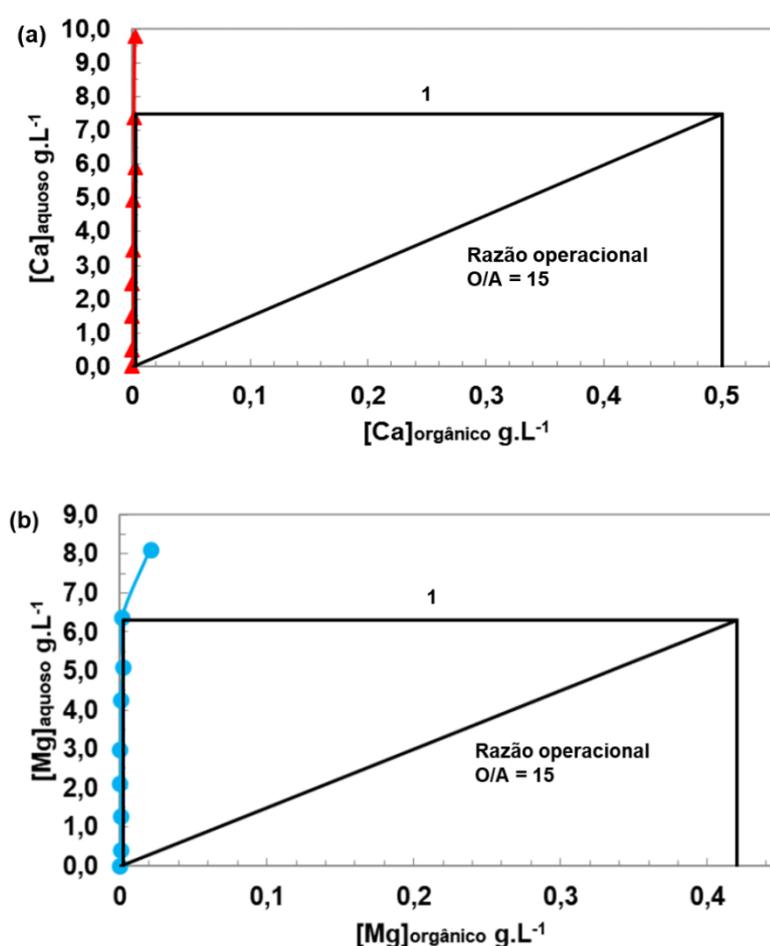


Figura 5.10: Isotermas de reextração do Ca e Mg do extrato lavado de D2EHPA com HCl (2M) incluindo diagramas McCabe Thiele ($[\text{Ca}] = 0,48\text{g.L}^{-1}$; $[\text{Mg}] = 0,43\text{g.L}^{-1}$; $[\text{D2EHPA}] = 0,30\text{M}$; diluente = Exxsol D80; $T = 50^\circ\text{C}$).

Utilizando-se razão operacional $O/A = 15$, apenas um estágio teórico de contatação é necessário para reextrair 99,6% de Ca e 99,7% de Mg. Permanecem na fase orgânica menos de 2mg/L dos dois metais. O reextrato contém cerca de $7,35\text{g.L}^{-1}$ de Ca e $6,37\text{g.L}^{-1}$ de Mg. Para razões $O/A > 15$, o maior volume de solução orgânica dificulta a reextração do Mg pelo HCl (2M) em um estágio de contatação mantendo-se cerca de 21mg.L^{-1} de Mg no extrato. Logo, infere-se que, para razão $O/A > 15$, seria necessário aumentar a concentração de HCl almejando-se obter um estágio teórico de reextração.

5.2.1.7 Cinética de Reextração Metálica

A cinética de reextração de $0,48\text{g.L}^{-1}$ de Ca e $0,43\text{g.L}^{-1}$ de Mg do extrato de D2EHPA (0,30M) lavado foi avaliada a 50°C e razão $A/O = 1$. Utilizou-se em cada experimento solução aquosa contendo 0,13M de H_2SO_4 ou 1M de HCl. Os resultados estão apresentados na [Figura 5.11](#).

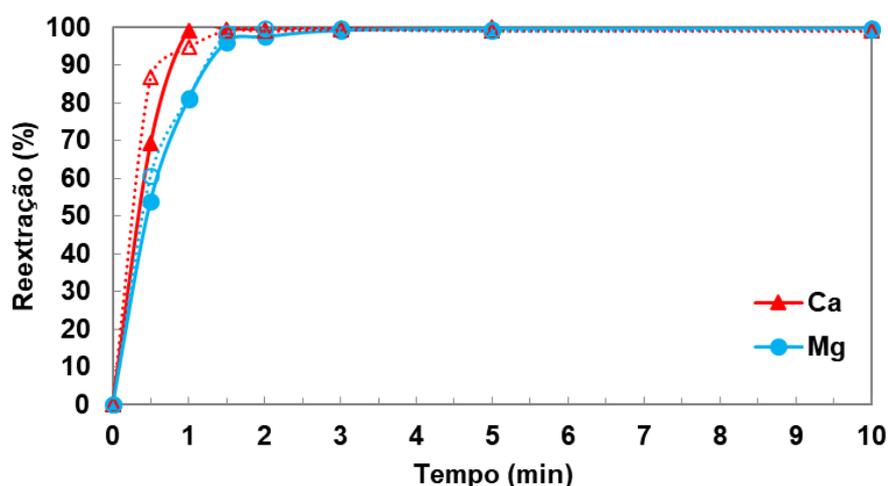


Figura 5.11: Cinética de reextração do Ca e Mg do extrato de D2EHPA lavado com H_2SO_4 (0,13M, linhas contínuas) e com HCl (1M, linhas pontilhadas e símbolos abertos) ($[\text{Ca}] = 0,48\text{g.L}^{-1}$; $[\text{Mg}] = 0,43\text{g.L}^{-1}$; $[\text{D2EHPA}] = 0,30\text{M}$; diluente = Exxsol D80; razão $A/O = 1$; $T = 50^\circ\text{C}$).

De uma maneira geral, rápida cinética de reextração foi observada para o Ca e Mg. Utilizando-se 0,13M de H_2SO_4 , verifica-se que a reextração de Ca alcançou o equilíbrio em apenas 1 minuto com reextração superior a 99%. A reextração de Mg aumentou de 81% para 97% e para 99% em 1, 2 e 3 minutos, respectivamente. Entre 3 e 10 minutos, sua reextração permaneceu em torno de 99,5%, indicando que a

reação de reextração atinge o equilíbrio em 3 minutos. Em relação ao uso de 1M de HCl, percebe-se que as reextrações de Ca e Mg aumentaram de 95% e 81% em 1 minuto, atingindo o equilíbrio em apenas 1,5 e 2 minutos com reextrações em torno de 99,2% e 99,8%, respectivamente.

A diferença nos tempos de equilíbrio de reextração do Ca e Mg observados na [Figura 5.11](#) pode ser atribuída aos efeitos interfaciais específicos e a difusividade de cada complexo organometálico ([Zhang et al., 2008](#); [Staszak e Prochaska, 2004](#)). Nesse contexto, os complexos de Mg com o D2EHPA (Mg-D2EHPA) podem apresentar maior hidrofobicidade e/ou menor difusividade em comparação aos complexos de Ca com D2EHPA (Ca-D2EHPA). Isso poderia contribuir em um tempo ligeiramente maior para a reextração do Mg do extrato de D2EHPA.

Comparando-se o número de estágios teóricos de reextração, a razão O/A, o tempo de reextração e a concentração dos agentes reextratores, infere-se que o desempenho do HCl é superior. Portanto, recomenda-se o seu uso na etapa de reextração de Ca e Mg do extrato lavado de D2EHPA.

5.2.2 Circuito de extração de Mg com Cyanex 272

5.2.2.1 Seleção da concentração de Cyanex 272 e do pH operacional

O refinado da etapa de extração de Ca contém Mg e Ni. O reextrato obtido na etapa de reextração seletiva contém o Ni recuperado do extrato de D2EHPA e uma pequena quantidade de Mg. A adição do reextrato ao refinado concentrado em Ni constitui o licor de alimentação do circuito de extração de Mg pelo Cyanex 272. Sua composição química contém aproximadamente 86g.L^{-1} de Ni e $2,4\text{g.L}^{-1}$ de Mg. A influência do pH nas extrações de Mg e Ni (razão A/O = 1, T = 50°C) em diferentes concentrações de Cyanex 272 (0,16-0,64M) é apresentada na [Figura 5.12](#).

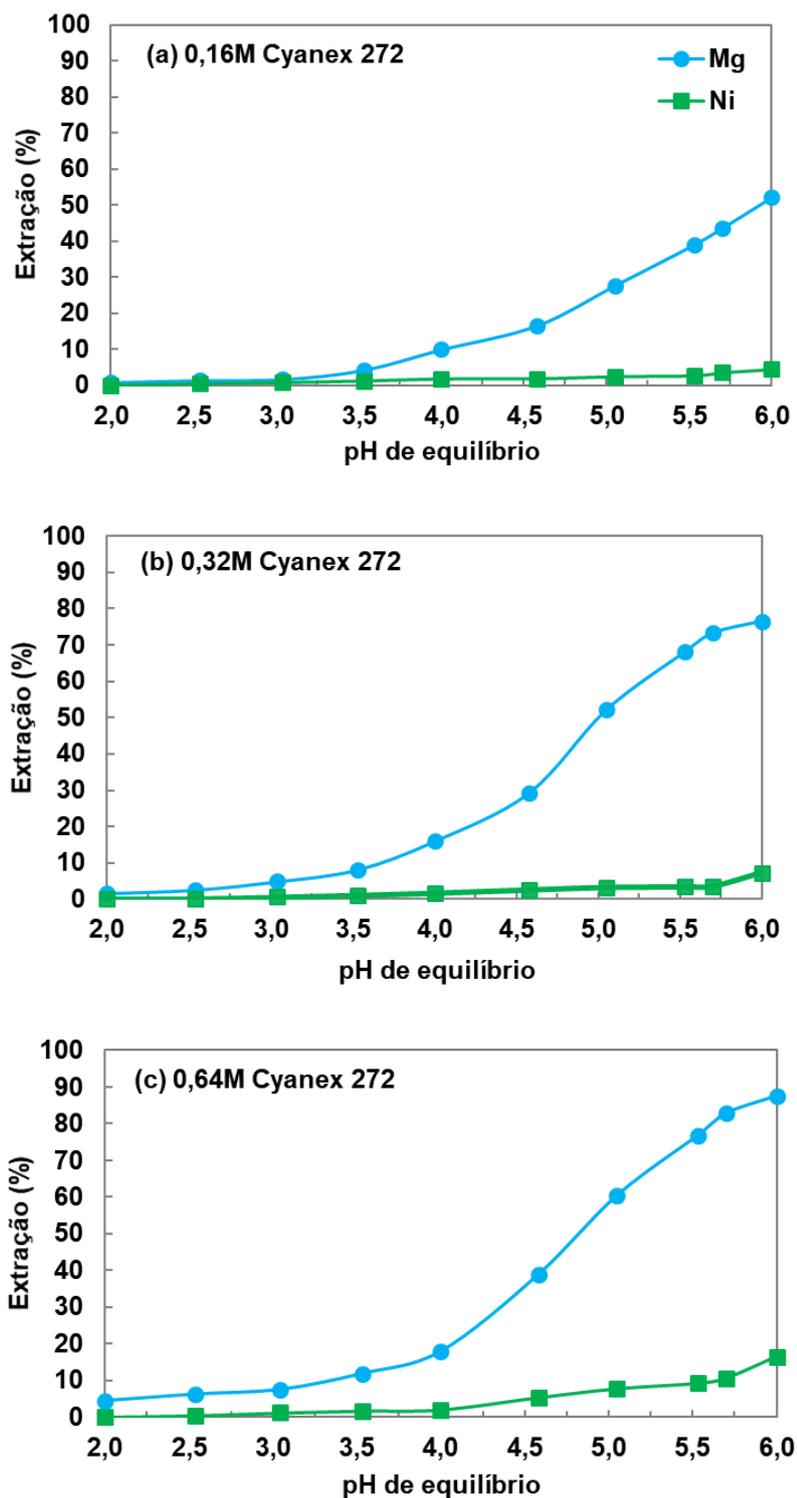


Figura 5.12: Efeito do pH e da concentração de Cyanex 272 na extração de Ca, Mg e Ni ($[Ca] = 0,5g.L^{-1}$; $[Mg] = 2,4g.L^{-1}$; $[Ni] = 86g.L^{-1}$; diluente = Exxsol D80; razão A/O = 1; $T = 50^{\circ}C$).

O aumento da concentração de Cyanex 272 de 0,16M para 0,32M e então para 0,64M deslocou os valores de $pH_{1/2}^{Mg}$ de 5,9 para 4,9 e então para 4,7, respectivamente. Consequentemente, verificou-se aumento nas extrações de Mg, por exemplo, de 52% para 77% e então para 88%, e de Ni, de 4,5% para 8% e então para 17%, em pH = 6, devido à maior quantidade de extratante na fase orgânica. Maior seletividade na separação Mg/Ni é observada na faixa de pH de 5 a 6 (Tabela V.5). Menores valores de $\beta_{Mg/Ni}$ = 15-23 foram obtidos para 0,16M de Cyanex 272 para $5 \leq \text{pH} \leq 6$ em função das menores extrações de Mg. Comportamento oposto é verificado para a fase orgânica contendo 0,32M de Cyanex 272 cujas seletividades estão na faixa de 32-75. Já o aumento da concentração de Cyanex 272 para 0,64M resultou em maiores extrações de Ni, decrescendo os valores de $\beta_{Mg/Ni}$ para 18-40 ($5 \leq \text{pH} \leq 6$).

Tabela V.5: Efeito do pH e da concentração de Cyanex 272 na seletividade $\beta_{Mg/Ni}$ utilizando-se o licor multicomponente ($[\text{Mg}] = 2,4\text{g.L}^{-1}$; $[\text{Ni}] = 86\text{g.L}^{-1}$; diluente = Exxsol D80; razão A/O = 1; T = 50°C).

pH	0,16M Cyanex 272			0,32M Cyanex 272			0,64M Cyanex 272		
	extrato em		$\beta_{Mg/Ni}$	extrato em		$\beta_{Mg/Ni}$	extrato em		$\beta_{Mg/Ni}$
	g.L ⁻¹			g.L ⁻¹			g.L ⁻¹		
	Mg	Ni		Mg	Ni		Mg	Ni	
2,0	0,02	0,03	25	0,04	0,11	14	0,11	0,11	40
2,5	0,03	0,38	3	0,06	0,19	13	0,15	0,49	12
3,0	0,04	0,66	2	0,12	0,56	8	0,18	1,11	6
3,5	0,10	1,08	4	0,20	1,02	8	0,29	1,60	7
4,0	0,24	1,57	6	0,38	1,54	11	0,44	1,89	10
4,5	0,40	1,65	11	0,71	2,32	16	0,95	4,87	11
5,0	0,67	2,15	15	1,26	2,89	32	1,47	7,05	18
5,5	0,94	2,39	23	1,64	3,05	60	1,87	8,36	32
5,7	1,05	3,14	21	1,77	3,15	75	2,02	9,65	40
6,0	1,26	5,35	23	1,84	6,38	42	2,13	14,89	36

Ressalta-se a ocorrência de *crud* devido à solidificação da fase orgânica (Figura 5.13) para pH > 6 nos sistemas orgânicos apresentados na Tabela V.6. A elevada concentração de Ni no licor, nessas condições de acidez, acarreta em maiores extrações desse metal para a fase orgânica. Consequentemente, maior volume de solução de NaOH (2,5, 5 ou 10M de NaOH) é requerida para o ajuste de pH.

Conforme relatado por Cheng *et al.* (2010b), as gotas de NaOH podem aumentar localmente o pH da solução aquosa que é coberta pela solução orgânica. Com isso, há a possibilidade de formação de compostos insolúveis como $\text{Ni}(\text{OH})_2$, CaSO_4 e $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Essas espécies foram identificadas pelas difrações de raios X, apresentadas nas Figuras 5.14(a) e (b), obtidas dos extratos de D2EHPA (0,60M) e Cyanex 272 (0,32M), respectivamente. Portanto, um limite de pH deve ser estabelecido para purificar a solução sulfúrica concentrada de Ni. Infere-se que a remoção de Ca e Mg deve ocorrer em valores de pH de extração menores que pelos menos 0,5 unidades do pH inicial de solidificação da solução orgânica. Com essa medida, almeja-se impedir as perdas de Ni, do(s) extratante(s) e diluente nos sólidos orgânicos formados.

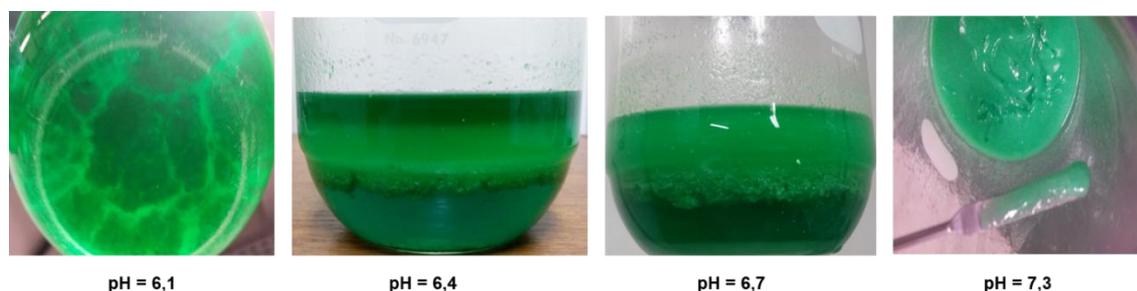


Figura 5.13: Evolução da formação de *crud* no extrato de D2EHPA (0,60M) com o aumento no pH.

Tabela V.6: pH inicial de formação de *crud* (razão A/O = 1; T = 50°C).

Sistema orgânico	Composição da fase aquosa	pH de início de solidificação da fase orgânica
D2EHPA (0,30M)	0,5g.L ⁻¹ Ca, 3,1 g.L ⁻¹ Mg	6,3
D2EHPA (0,60M)	e 88 g.L ⁻¹ Ni	6,1
Cyanex 272 (0,32M)		6,4
Cyanex 272 (0,64M)	2,4 g.L ⁻¹ Mg e 86 g.L ⁻¹ Ni	6,2
ácido naftênico (0,74M)		6,8
Cyanex 272 (0,32M) + ácido naftênico (0,74M)		6,7
D2EHPA (0,30M) + ácido naftênico (0,74M)		6,4
D2EHPA (0,15M) + Cyanex 272 (0,64M)	0,5g.L ⁻¹ Ca, 3,1 g.L ⁻¹ Mg e 88 g.L ⁻¹ Ni	6,5
D2EHPA (0,32M) + Cyanex 272 (0,64M)		6,4
D2EHPA (0,60M) + Cyanex 272 (0,64M)		6,2

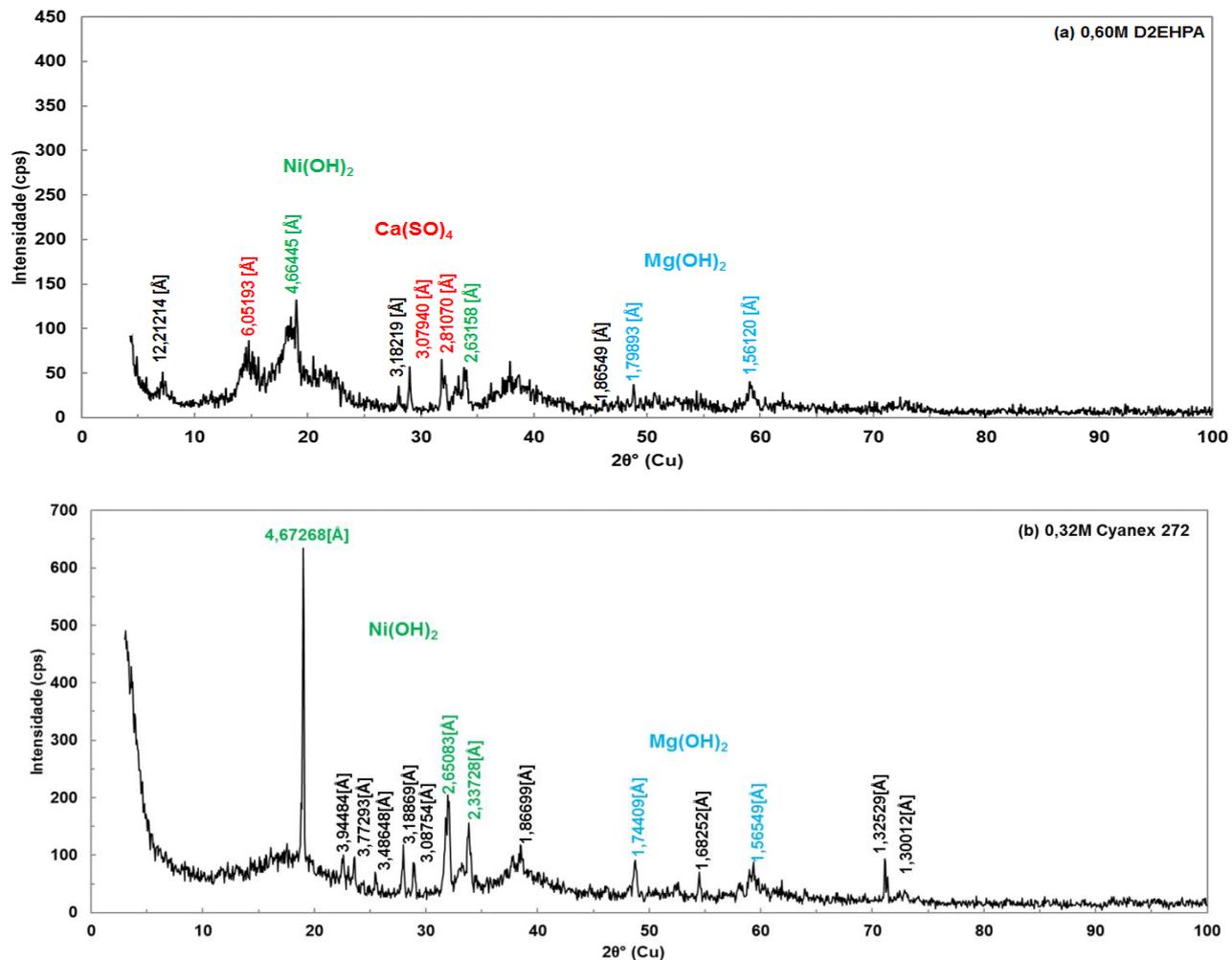


Figura 5.14: Difratoograma de raios X dos extratos de (a) D2EHPA (0,60M) contendo Ca, Mg e Ni em pH = 6,4 e (b) Cyanex 272 (0,32M) contendo Mg e Ni em pH = 6,7 (diluyente = Exxsol D80).

Diante dessas circunstâncias, e com o intuito de facilitar a recuperação do Ni da fase orgânica, 0,32M de Cyanex 272 foi identificada como composição ótima para a remoção de Mg. O pH operacional selecionado foi 5,7 em decorrência da maior seletividade $\beta_{\text{Mg/Ni}}$ (75) e baixa concentração de Ni ($3,15\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, em uma contatação, vide destaque em verde na Tabela V.5) na fase orgânica em comparação ao extrato de 0,64M de Cyanex 272 ($9,65\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, em uma contatação, Tabela V.5).

5.2.2.2 Cinética de extração metálica com Cyanex 272

O efeito do tempo nas extrações de Mg e Ni pelo Cyanex 272 (0,32M, razão A/O = 1 a 50°C) em pH 5,7 é apresentado na [Figura 5.15](#).

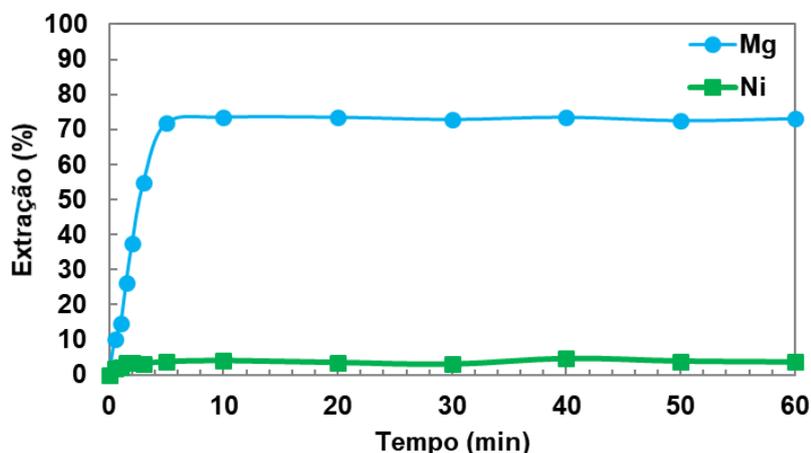


Figura 5.15: Cinética de extração de Mg e Ni com Cyanex 272 ($[Mg] = 2,4g.L^{-1}$ e $[Ni] = 86g.L^{-1}$; pH = 5,7; $[Cyanex\ 272] = 0,32M$; diluente = Exxsol D80; razão A/O = 1; T = 50°C).

Verifica-se rápida cinética de extração do Mg e Ni alcançando o equilíbrio em 5,0 e 1,5 minutos com extrações de 72% e 3,7%, respectivamente. As extrações de Mg não foram afetadas pelo efeito *crowding out* do Ni durante 60 minutos. Portanto, nessas condições operacionais, o carregamento de Mg no extrato de Cyanex 272 não é comprometido. Adicionalmente, após o atingir o equilíbrio, não houve extrações significantes de Mg ou Ni indicando provavelmente que se atingiu a máxima capacidade de extração da solução orgânica ([Zhu et al., 2012](#)).

5.2.2.3 Isoterma de extração e diagrama McCabe Thiele do Mg pelo Cyanex 272

A isoterma de extração do Mg ($2,4g.L^{-1} + [Ni] = 86g.L^{-1}$, razão A/O = 1 a 50°C) pelo Cyanex 272 (0,32M) e diagrama McCabe Thiele são mostrados na [Figura 5.16](#).

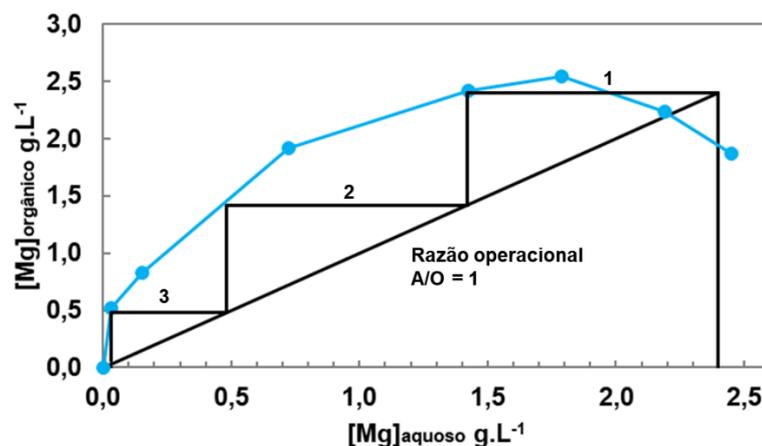


Figura 5.16: Isoterma de extração do Mg do licor sulfúrico multicomponente incluindo diagrama McCabe Thiele ($[Mg] = 2,4g.L^{-1}$; $[Ni] = 86g.L^{-1}$; $[Cyanex\ 272] = 0,32M$; diluente = Exxsol D80; razão A/O = 1; $T = 50^{\circ}C$).

Verifica-se que a máxima capacidade de carregamento do Mg no extrato de Cyanex 272 é $2,54g.L^{-1}$ em decorrência do descarregamento do Mg para razões A/O > 3. Nessas condições operacionais, há maior competição do Mg e Ni pelo Cyanex 272. Consequentemente, a alta concentração de Ni no licor associada a elevadas razões A/O acarretam na lavagem do Mg pelo Ni (efeito *crowding out*) minimizando a máxima capacidade de carregamento do Mg. Comportamento similar foi relatado por Cheng *et al.* (2015) e Cheng (2000) nas isotermas de extração do Co e Mn, respectivamente.

Três estágios teóricos de contatação são necessários para extrair cerca de 99% de Mg do licor utilizando-se uma razão operacional A/O = 1. No primeiro contato, sua concentração na fase aquosa decresce de $2,4g.L^{-1}$ para $1,4g.L^{-1}$, no segundo diminui para $0,5g.L^{-1}$ e, no terceiro, há apenas $0,018g.L^{-1}$ de Mg no refinado.

Os resultados da contatação do licor sulfúrico multicomponente com soluções orgânicas novas contendo 0,32M de Cyanex 272 (pH = 5,7, razão A/O = 1, $50^{\circ}C$) estão apresentados na Figura 5.17.

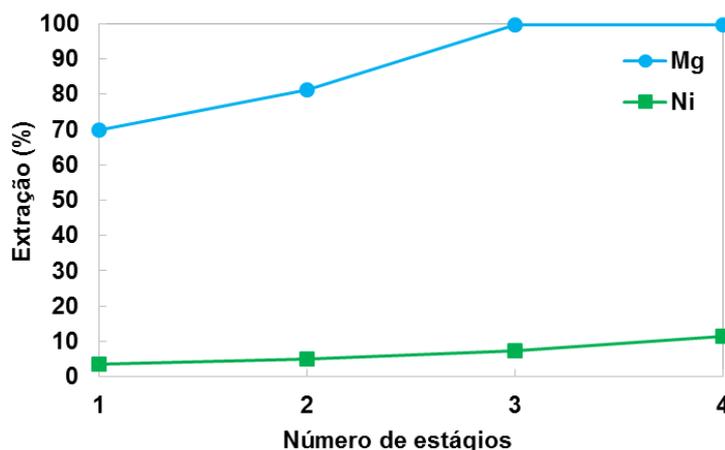


Figura 5.17: Extração de Mg e Ni do licor sulfúrico com Cyanex 272 em cada estágio teórico de contatação ($[Mg] = 2,4g.L^{-1}$; $[Ni] = 86g.L^{-1}$; $[Cyanex\ 272] = 0,32M$; diluente = Exxsol D80; razão A/O = 1; $T = 50^{\circ}C$).

Observa-se que aproximadamente 99,5% de Mg foram extraídos do licor em 3 estágios de contatação com 7,3% de Ni, corroborando os dados obtidos do diagrama McCabe Thiele. A composição química do refinado após o terceiro estágio contém cerca de $0,011g.L^{-1}$ de Mg e $81,3g.L^{-1}$ de Ni.

5.2.2.4 Reações de extração do Mg pelo Cyanex 272

Utilizando-se o procedimento de ajuste de dados conforme [Kumar et al. \(2009\)](#), descrito no **item 5.2.1.4**, foram obtidos os resultados apresentados na [Figura 5.18](#).

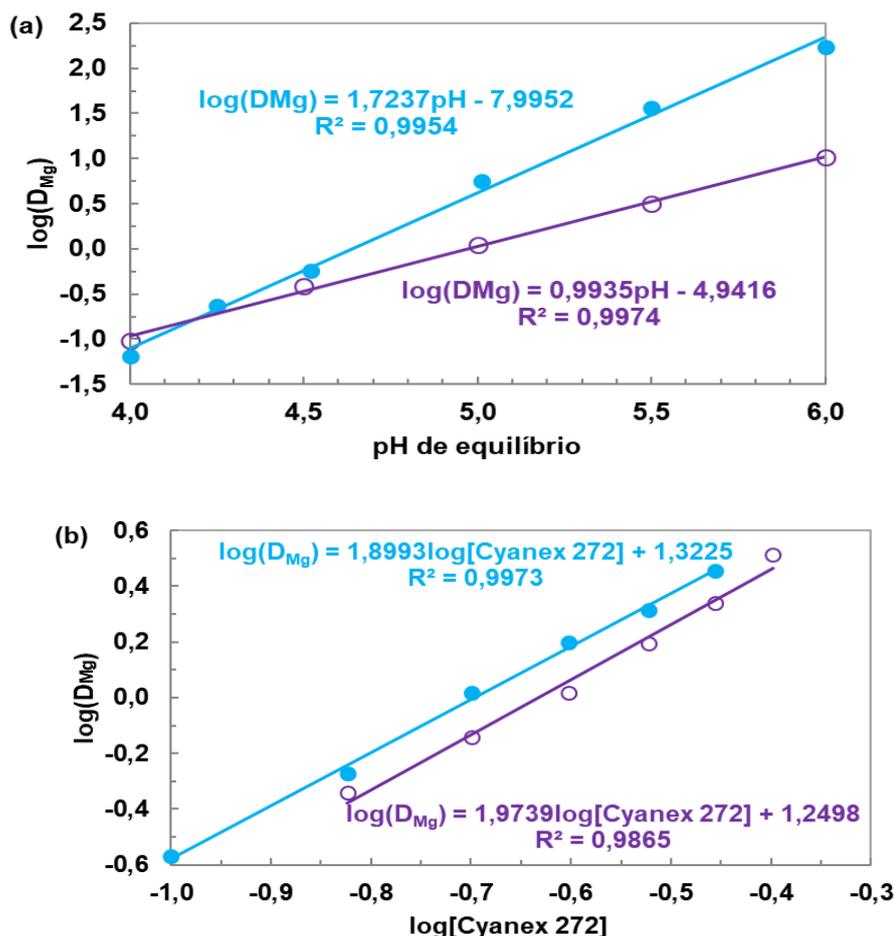
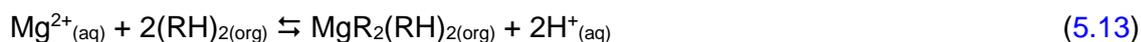


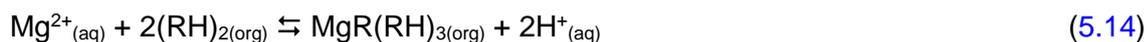
Figura 5.18: Extração de Mg com Cyanex 272 (a) em função do pH ($[Cyanex\ 272] = 0,32M$) e (b) em função da concentração de Cyanex 272 ($pH = 4,0-4,2$; $[Cyanex\ 272] = 0,2-0,8M$) (licor monocomponente; em azul: $[Mg] = 0,031g.L^{-1}$; em roxo: $[Mg] = 3,1g.L^{-1}$; diluente = Exxsol D80; razão A/O = 1; $T = 50^{\circ}C$).

Verifica-se o envolvimento de 2 moles de Cyanex 272 (Figura 5.18(b)) para a extração de 1 mol de Mg ($0,031g.L^{-1}$, solução monocomponente 100 vezes diluída em comparação à solução de estudo) com liberação de 2 moles de íons H^+ (Figura 5.18(a)). Assim como observado na extração de Ca ($0,05g.L^{-1}$) com D2EHPA, a reação de extração de Mg ($0,031g.L^{-1}$) com Cyanex 272 é representada pela Equação 5.13, em que $n = p = 2$ e $K_{Mg} = 3,02 \times 10^{-7}$.



Em contrapartida, utilizando-se a concentração real de Mg ($3,1g.L^{-1}$) em solução aquosa monocomponente, verifica-se, similarmente aos resultados apresentados no

item 5.2.1.4, o envolvimento de 2 moles de Cyanex 272 (Figura 5.18(b)) para a extração de 1 mol de Mg resultando na liberação de 1 mol de íons H^+ (Figura 5.18(a)). Novamente, observa-se que $n = 1$ e $p = 3$ no sistema concentrado em que o valor de $K_{Mg} = 1,11 \times 10^{-3}$. Esses resultados podem indicar a ocorrência de reações paralelas de Mg e Cyanex 272 representadas pelas Equações 5.14 e 5.15. A especiação do Mg obtida pelo software Medusa encontra-se no Anexo C.



Já o resultado do procedimento de ajuste de dados para soluções concentradas multicomponente, conforme Innocenzi and Veglio (2012), é apresentado na Figura 5.19.

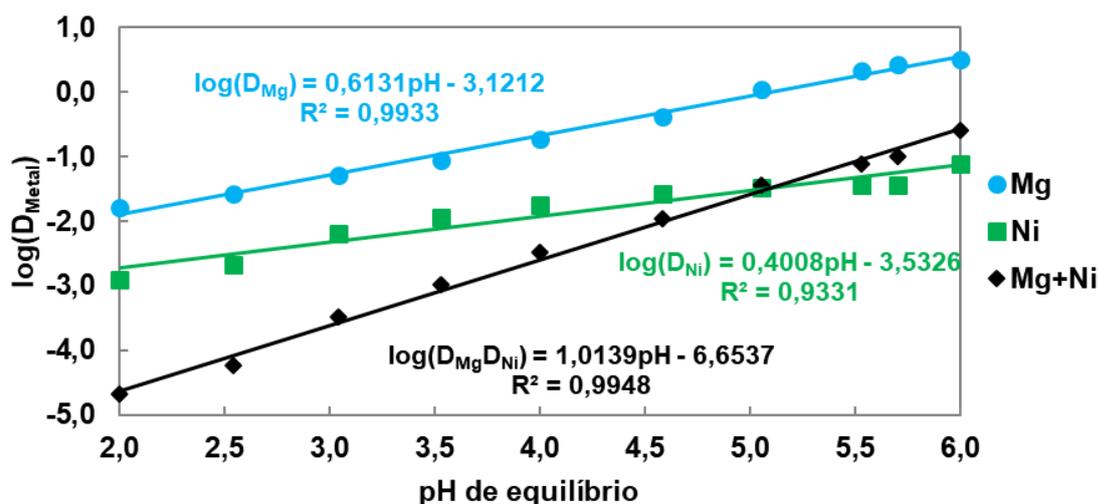


Figura 5.19: Número real de moles de Cyanex 272 na extração de Mg e Ni do licor multicomponente ($[Mg] = 2,4g.L^{-1}$; $[Ni] = 86g.L^{-1}$; $[Cyanex\ 272] = 0,32M$; diluente = Exxsol D80; razão A/O = 1; $T = 50^{\circ}C$).

Verifica-se que para cada 1 mol de Mg e Ni estão envolvidos 0,6161 e 0,4008 moles de Cyanex 272 nas reações de extração, respectivamente, com $n_{total} = n_{Mg} + n_{Ni} = 1,014$ moles. Portanto, as extrações de 0,099 moles ($2,4g.L^{-1}$) de Mg e 1,465 moles ($86g.L^{-1}$) de Ni do licor sulfúrico, em $pH = 5,7$, requerem 0,0609 e 0,5871 moles de Cyanex 272 (Tabela V.7) com liberação de 0,0609 e 0,5871 moles de íons H^+ ,

respectivamente. Conforme apresentado na [Tabela V.7](#), $K_{Mg} > K_{Ni}$ obtendo-se $K = K_{Mg}K_{Ni} = 7.9 \times 10^{-7}$.

Tabela V.7: Estequiometria real de Cyanex 272 e os valores das constantes de equilíbrio na extração de Mg e Ni do licor (T = 50°C).

Metais	Concentração dos metais no licor multicomponente em moles	Número real de moles de Cyanex 272 envolvidos na extração	Valores das constantes de equilíbrio (K_i)
Mg	0,099	0,0609	0,0016
Ni	1,465	0,5871	0,0005

5.2.2.5 Reextração seletiva do Ni do extrato de Cyanex 272

Aproximadamente 3,5% de Ni são coextraídos com o Mg em pH = 5,7 ([Figura 5.12\(b\)](#)). Logo, infere-se que uma solução aquosa reextratante contendo ácido sulfúrico poderia ser usada para recuperar o Ni do extrato de Cyanex 272 em pH < $pH_{1/2}^{Mg} = 5$ ([Ritcey e Ashbrook, 1984](#)). Similarmente ao procedimento experimental descrito no **item 5.2.1.5**, o extrato de Cyanex 272 contendo 5,97g.L⁻¹ de Ni e 2,44g.L⁻¹ de Mg foi contatado 3 vezes com uma solução aquosa reextratante nova em diferentes condições de acidez (0,025-0,052 M ou 0,98 ≤ pH ≤ 1,3, 50°C, razão A/O = 1 durante 5 minutos). Os resultados são mostrados na [Figura 5.20](#).

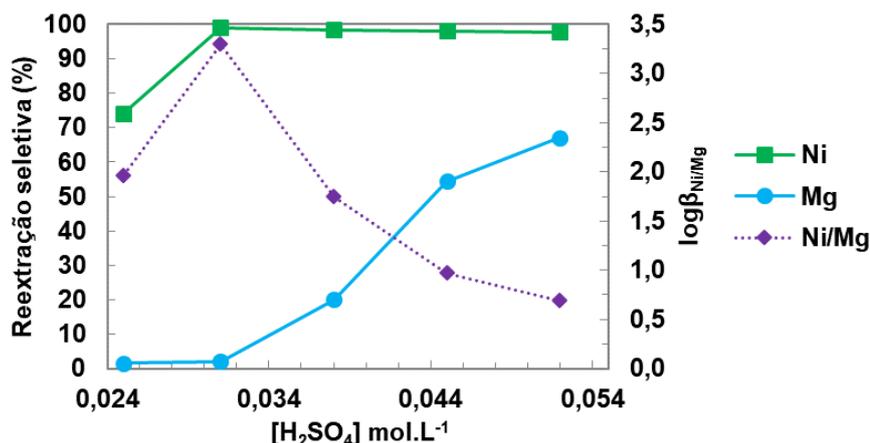


Figura 5.20: Efeito da concentração do H₂SO₄ na reextração de Mg e Ni do extrato de Cyanex 272 e na seletividade Ni/Mg ([Mg] = 2,44g.L⁻¹; [Ni] = 5,97g.L⁻¹; [Cyanex 272] = 0,32M; razão A/O = 1; T = 50°C; 3 contatações sucessivas).

Elevada recuperação seletiva do Ni (73-99%) foi obtida utilizando-se de 0,025M a 0,031M de H₂SO₄ com apenas 1,6-2,7% de coreextração de Mg, maximizando a seletividade logβ_{Ni/Mg} de 1,97 (ou β_{Ni/Mg} = 93) para 3,30 (ou β_{Ni/Mg} = 1995). Para [H₂SO₄] > 0,034M, os valores de logβ_{Ni/Mg} decrescem de 2,8 para 0,7 como resultado das maiores reextrações de Mg do extrato de Cyanex 272. Conseqüentemente, as concentrações de Mg na solução aquosa reextratante aumentam significativamente de 0,10g.L⁻¹ para 1,17g.L⁻¹ (Tabela V.8) inviabilizando a reextração seletiva do Ni. Pelas mesmas razões apresentadas no item 5.2.1.5 a solução com menor concentração de ácido (0,025M H₂SO₄) é descartada para a separação Ni/Mg do extrato de Cyanex 272. Portanto, 0,031M H₂SO₄, nessas condições experimentais, é selecionado como composição ótima para a recuperação seletiva do Ni, pois foi obtida elevada seletividade (β_{Ni/Mg} = 1995) e apenas 60mg.L⁻¹ de Ni remanescente no extrato de Cyanex 272 após a terceira contatação (Tabela V.8). Adicionalmente, nessa condição experimental, apenas 11, 14 e 26mg.L⁻¹ de Mg foram coreextraídos com o Ni em cada estágio, respectivamente, conforme mostrado na Tabela V.8.

A concentração da solução reextratante final, após as 3 contatações, contém cerca de 1,92g.L⁻¹ de Ni e apenas 0,017g.L⁻¹ de Mg. Essa solução pode ser adicionada ao refinado da etapa de extração do Mg. Dessa maneira, o volume da solução reextratante adicionado deve ser de 2 a 3% do volume do refinado, evitando-se, assim, a diluição do Ni. O licor resultante final contém aproximadamente 80g.L⁻¹ de Ni

e pode ser direcionado à etapa de eletrorrecuperação almejando-se a obtenção de catodos de Ni.

Tabela V.8: Concentrações de Mg e Ni no reextrato e no extrato de Cyanex 272 (0,32M) em diferentes condições de acidez, em cada estágio de contatação (razão A/O = 1; T = 50°C).

[H ₂ SO ₄] M	Contatações	Reextrato em g.L ⁻¹		Extrato em g.L ⁻¹	
		Ni	Mg	Ni	Mg
0,025	1	1,52	0,007	4,45	2,43
	2	1,55	0,010	2,91	2,42
	3	1,37	0,023	1,54	2,40
0,031	1	2,21	0,011	3,76	2,43
	2	2,45	0,014	1,31	2,42
	3	1,26	0,026	0,06	2,39
0,038	1	2,51	0,023	3,46	2,42
	2	2,37	0,101	1,09	2,32
	3	0,99	0,367	0,09	1,95
0,045	1	2,38	0,023	3,59	2,42
	2	2,61	0,351	0,98	2,07
	3	0,87	0,954	0,11	1,11
0,052	1	2,62	0,042	3,35	2,39
	2	2,25	0,42	1,10	1,98
	3	0,97	1,17	0,13	0,80

5.2.2.6 Reextração do Mg do extrato de Cyanex 272 lavado

O extrato lavado de Cyanex 272 contendo 2,39g.L⁻¹ de Mg foi submetido a etapa de reextração (50°C e razão O/A = 10). Os resultados do efeito da concentração do H₂SO₄ e HCl na reextração do Mg são apresentados na [Tabela V.9](#).

O aumento da concentração de H₂SO₄ de 1M para 2M acarretou em incrementos nos valores da reextração do Mg de 93,25% para 99,91%. Maior dificuldade de reextração do Mg é observada utilizando-se o HCl. Apenas 61,13% de Mg foram reextraídos com 1M de HCl. Aumentando a concentração para 2M, obteve-se 97,24% de reextração. E, finalmente, 99,95% de reextração foram alcançadas utilizando-se 3M de HCl. Em meio

cloreto, os complexos Mg-Cyanex 272 podem se tornar mais hidrofóbicos, pois a presença de Cl^- pode aumentar a tensão interfacial líquido-líquido tornando a superfície dos complexos menos ativa na interface. Conseqüentemente, necessita-se de maior concentração de íons H^+ para a reextração do Mg (Zhang *et al.*, 2008). De acordo com esses resultados, 2M de H_2SO_4 e 3M de HCl foram selecionados para a obtenção das isotermas de reextração do Mg. Os resultados estão mostrados na Figura 5.21.

Tabela V.9: Efeito da concentração de H_2SO_4 ou HCl na reextração de Mg do extrato lavado de Cyanex 272 ([Cyanex 272] = 0,32M; razão O/A = 10; T = 50°C).

Agente reextratante	Reextração de Mg (%)
$[\text{H}_2\text{SO}_4] = 1\text{M}$	93,24
$[\text{H}_2\text{SO}_4] = 2\text{M}$	99,91
$[\text{H}_2\text{SO}_4] = 3\text{M}$	99,29
$[\text{HCl}] = 1\text{M}$	61,13
$[\text{HCl}] = 2\text{M}$	97,24
$[\text{HCl}] = 3\text{M}$	99,95

Aproximadamente 99,89% de Mg são reextraídos do extrato lavado de Cyanex 272 pela solução aquosa sulfúrica em um estágio teórico de contatação utilizando-se uma razão operacional O/A = 20. Menos de $2\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de Mg permanecem na solução orgânica, obtendo-se cerca de $49,45\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ de Mg no reextrato. A dificuldade de reextração do Mg pelo HCl também é comprovada pela isoterma de reextração. Pois para $12 \leq \text{razão O/A} \leq 20$ a quantidade remanescente de Mg no extrato aumenta de $0,050\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ para $0,90\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Conseqüentemente, a razão operacional O/A para a reextração do Mg em uma contatação teórica decresce para 11. Nessa condição, menos de $1\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de Mg permanecem na fase orgânica. O reextrato obtido contém $27,22\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ de Mg. Diante dessas circunstâncias e por razões econômicas (maior volume de solução orgânica para a reextração de Mg em razão O/A = 20 em um estágio teórico de contatação), sugere-se a utilização do H_2SO_4 para a reextração do Mg do extrato lavado de Cyanex 272.

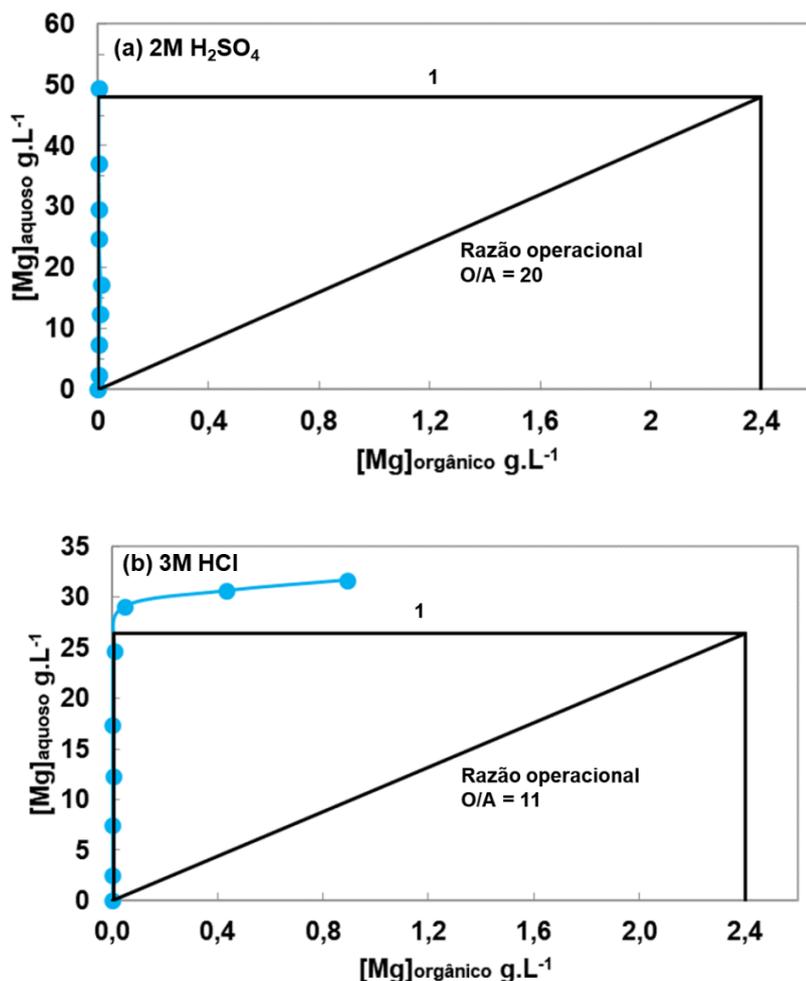


Figura 5.21: Isotermas de reextração do Mg do extrato lavado de Cyanex 272 (0,32M) com (a) H_2SO_4 (2M) e (b) HCl (3M) incluindo diagramas McCabe Thiele ($T = 50^\circ\text{C}$).

5.2.2.7 Cinética de Reextração do Mg do extrato de Cyanex 272

O efeito do tempo na reextração de $2,39\text{g.L}^{-1}$ de Mg do extrato de Cyanex 272 utilizando-se $0,25\text{M}$ de H_2SO_4 ou 1M de HCl (razão $A/O = 1$, $T = 50^\circ\text{C}$) é apresentado na Figura 5.22.

Verifica-se tanto para o H_2SO_4 quanto para o HCl que a cinética de reextração do Mg é rápida. A reação atinge o equilíbrio em apenas 2 minutos com mais de 99% de reextração.

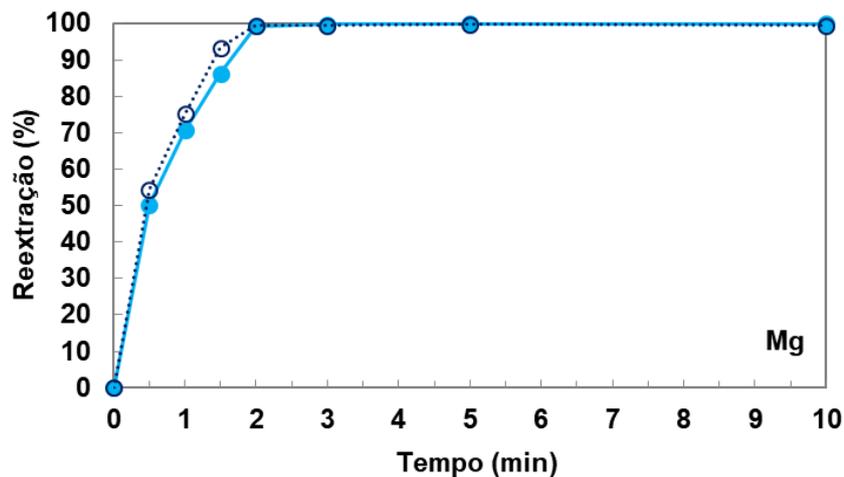


Figura 5.22: Cinética de reextração do Mg do extrato de Cyanex 272 com H₂SO₄ (0,13M, linha contínua e marcador fechado) e HCl (1M, linha pontilhada e marcador aberto) ([Mg] = 2,39g.L⁻¹; [Cyanex 272] = 0,32M; razão A/O = 1; T = 50°C).

5.2.3 Fluxograma geral de purificação do licor concentrado em Ni

O fluxograma geral de purificação de Ni utilizando-se a estratégia 1 (circuitos individuais de extração de Ca pelo D2EHPA e Mg pelo Cyanex 272) é apresentado na [Figura 5.23](#). Considerou-se o licor de relixiviação do MHP isento de Fe contendo Cu (0,25g.L⁻¹), Zn (0,07g.L⁻¹), Co (2,0g.L⁻¹), Mn (0,55g.L⁻¹), Ca (0,5g.L⁻¹), Mg (3,1g.L⁻¹) e Ni (88g.L⁻¹), conforme [Guimarães et al. \(2014\)](#).

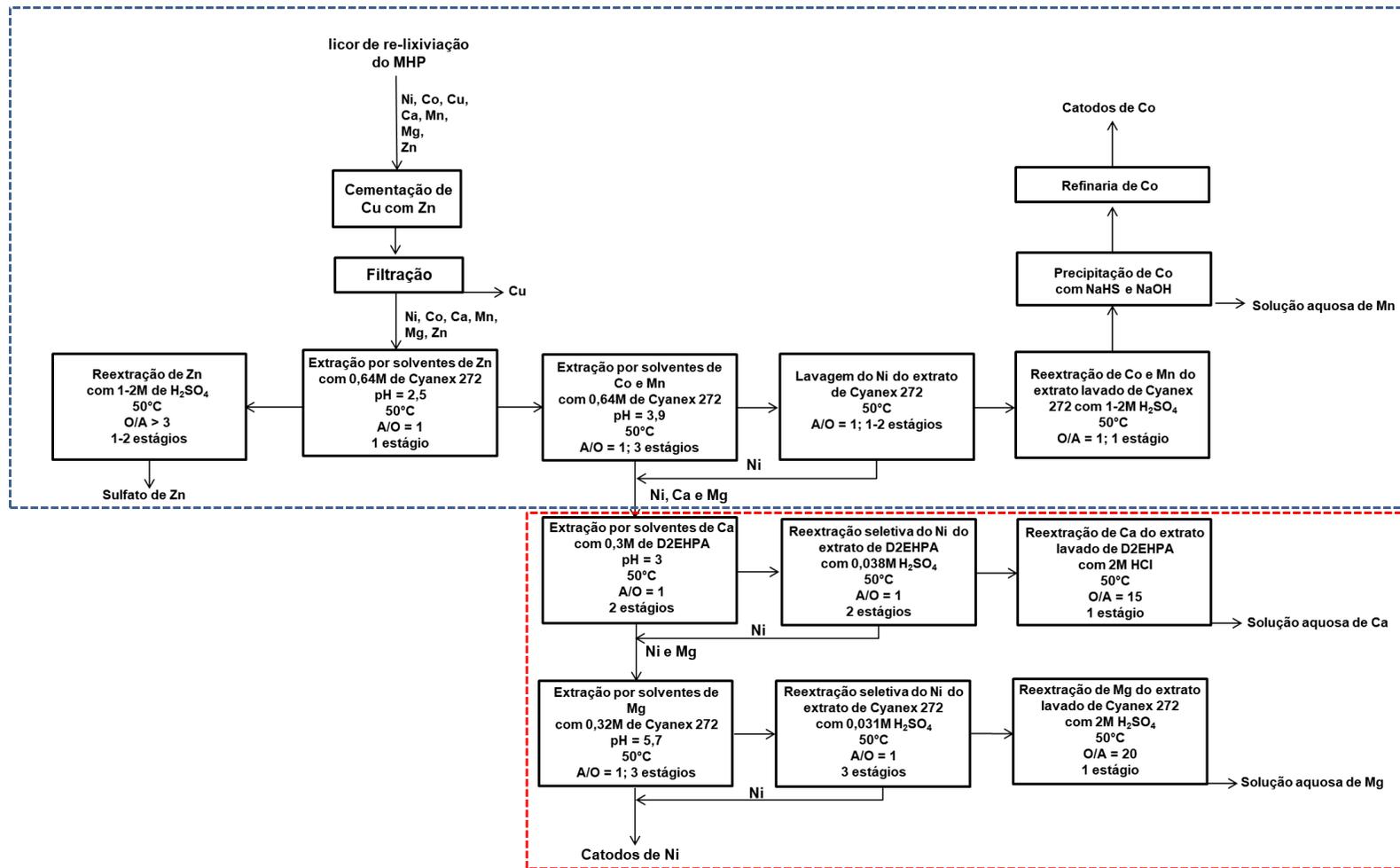


Figura 5.23: Fluxograma do processo de purificação do licor sulfúrico concentrado em Ni usando os extratantes D2EHPA e Cyanex 272 utilizando-se a estratégia 1 para a remoção seletiva de Ca e Mg do licor concentrado em Ni.

As condições operacionais consideradas no fluxograma da [Figura 5.23](#) dentro do envoltório de coloração azul foram baseadas na revisão de literatura, enquanto dentro do envoltório de coloração vermelha, encontram-se as condições operacionais obtidas com base no presente trabalho.

Na refinaria, o licor concentrado em Ni obtido após redissolução do MHP em H_2SO_4 pode ser submetido a etapas de cementação e extração por solventes. De acordo com [Sole e Cole \(2003\)](#), a baixa concentração de Cu no licor favorece sua cementação com Zn. O licor filtrado isento de Cu pode ser submetido a dois circuitos de extração por solventes. No primeiro, remove-se Zn do licor em um estágio teórico de extração na faixa de pH de 2,0 a 2,5 utilizando-se 0,64M de Cyanex 272 (razão A/O = 1 a 50°C) ([Guimarães et al., 2014](#)). Zn presente no extrato de Cyanex 272 pode ser recuperado com H_2SO_4 ([Fleitlikh et al., 2017](#)). Co e Mn são extraídos conjuntamente do licor em três estágios teóricos usando-se 0,64M de Cyanex 272, pH = 3,9, razão A/O = 1 a 50°C ([Guimarães et al., 2014](#)). Se vantajoso, o Ni coextraído pode ser recuperado lavando o extrato com uma solução aquosa contendo Co ([Cheng et al., 2010](#); [Donegan 2006](#)). O reextrato obtido pode ser adicionado ao refinado da etapa de extração de Co e Mn. O Co recuperado do extrato de Cyanex 272 com H_2SO_4 é precipitado com NaHS e NaOH, obtendo-se sua separação do Mn. Em seguida, o CoS é direcionado a eletrorrecuperação almejando-se a obtenção de Co metálico ([Donegan, 2006](#)). O refinado da etapa de extração de Co e Mn contendo Ca, Mg e Ni alimenta a refinaria de Ni. Lá, Ca pode ser removido do licor utilizando-se 0,30M de D2EHPA, em dois estágios teóricos de extração, pH = 3, razão A/O = 1 a 50°C. Ni coextraído com o Ca pode ser recuperado via reextração seletiva ($[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,038\text{M}$, 2 estágios teóricos de contatação, razão A/O = 1 a 50°C). Em seguida, Ca é reextraído do extrato de D2EHPA utilizando-se 2M de HCl, razão O/A = 15 em uma única contatação a 50°C. O reextrato contendo Ca ($7,35\text{g.L}^{-1}$) e Mg ($6,37\text{g.L}^{-1}$) pode ser direcionado ao rejeito. Se necessário, sugere-se a lavagem da fase orgânica com água (razão O/A = 4, 50°C) almejando-se evitar a contaminação do licor sulfúrico concentrado em Ni com Cl^- nas etapas de extração após o *make up* do solvente ([Zhu et al., 2012](#)). O licor obtido da etapa de reextração seletiva do Ni pode ser adicionado ao refinado da etapa de extração de Ca. A solução resultante é submetida a uma etapa de extração por solventes para remoção de Mg usando-se 0,32M de Cyanex 272 (pH = 5,7, 3 estágios teóricos, razão A/O = 1 a 50°C). O Ni coextraído com o Mg é recuperado via reextração seletiva ($[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,031\text{M}$, 3 estágios teóricos, razão A/O =

1 a 50°C) e adicionado ao refinado da etapa de extração de Mg. O licor final contendo aproximadamente 80g/L de Ni (pureza de 99,98% em comparação ao licor de alimentação, 95,9%) é direcionado a etapa de eletrorrecuperação, obtendo-se catodos de Ni. Mg contido no extrato de Cyanex 272 é reextraído com 2M de H₂SO₄ (O/A = 20, 1 estágio teórico a 50°C) e o reextrato obtido ([Mg] = 49,45g.L⁻¹, a 50°C) pode ser direcionado ao rejeito ou outro destino mais conveniente.

Alternativamente, D2EHPA poderia ser utilizado para remoção de Ca e Zn na faixa de pH de 2 a 3 (Roux *et al.*, 2007; Cheng, 2000). A reextração desses dois metais do extrato de D2EHPA prosseguiria com HCl ou H₂SO₄ (Fleitlikh *et al.*, 2017; Cheng, 2000). Em seguida, Co, Cu e Mn seriam extraídos do licor com Cyanex 272, uma vez que sua seletividade é comprovadamente superior na separação Co/Ni em relação ao D2EHPA (Flett, 2005). Co, Cu e Mn recuperados do extrato de Cyanex 272 com H₂SO₄ seriam submetidos a um circuito de extração de Cu e Mn pelo D2EHPA, em operações estagiadas, requerendo-se etapas de lavagem devido à coextração de Co (Cheng, 2000). Caso opte-se, nessas circunstâncias, pela precipitação do Co, conforme relatado por Donegan (2006), o Cu é coprecipitado e o Mn permanece em solução aquosa. Consequentemente, torna-se necessário um refino adicional para a extração de Cu, após a redissolução do precipitado contendo Co e Cu. Essa etapa poderia ser realizada novamente com D2EHPA com o intuito de separar o Cu do Co. Portanto, infere-se que a vantagem intrínseca de remoção do Cu via cementação com o Zn reside na facilidade de purificação do Co em etapas posteriores. O licor de Co purificado prosseguiria à etapa de eletrorrecuperação obtendo-se Co metálico. A separação de Mg do Ni no refinado ocorreria mediante o uso de Cyanex 272, conforme demonstrado neste trabalho.

Ressalta-se que a concentração de Zn no licor de relixiviação do MHP varia, geralmente, de 0,06g/L a aproximadamente 0,5g/L (Williams *et al.*, 2013). Nesse contexto, pode se concluir que o Zn é um coproduto do processo de purificação do Ni. A opção de adicionar o Zn no licor para cementar o Cu aumenta o interesse da separação Zn/Metais em decorrência do valor agregado desse metal (US\$3459, LME). Nesse contexto, entretanto, a extração de Zn com D2EHPA acarretaria na coextração de Ca na faixa de pH de 2 a 3 (Cheng, 2000). Isso implicaria na separação Zn/Ca, após a reextração desses metais do extrato de D2EHPA. Tal separação poderia ser realizada com Cyanex 272 devido à baixa seletividade desse extratante pelo Ca

(Guimarães *et al.*, 2014). Por esse motivo, optou-se por iniciar o circuito de extração por solventes para purificação de Ni com Cyanex 272. Essa escolha facilita a separação Zn/Metais permitindo a obtenção de um licor de Zn concentrado, obtido do extrato de Cyanex 272, o qual seria precipitado (como hidróxido, sulfato ou cloreto) ou direcionado à etapa de eletrorecuperação, produzindo-se Zn metálico.

5.3 Estratégia 2: extração por solventes sinérgica de Ca e Mg na presença de Ni

5.3.1 Seleção do sistema extrativo sinérgico para remoção seletiva do Ca e Mg

Nessa etapa do trabalho, avaliou-se o desempenho de extração do Ca, Mg e Ni do licor multicomponente sulfúrico ($[Ni] = 88\text{g.L}^{-1}$, $[Mg] = 3,1\text{g.L}^{-1}$ e $[Ca] = 0,5\text{ g.L}^{-1}$) utilizando-se misturas binárias dos extratantes D2EHPA, Cyanex 272 e ácido naftênico. Almejou-se com essa medida, maximizar a eficiência da separação Ca/Ni e Mg/Ni. E, conseqüentemente, diminuir o número de etapas para a purificação de Ni em comparação com a estratégia 1 (Figura 5.23).

O fator de sinergismo (R_M) foi calculado para cada valor de pH de equilíbrio de acordo com a Equação 5.16.

$$R_M = \frac{D_{M,mis}}{D_{M,x} + D_{M,y}} \quad (5.16)$$

em que D_M representa a razão dos coeficientes de distribuição do metal ($M = \text{Ca, Mg}$ ou Ni). Os subscritos *mis*, *x* e *y* correspondem as misturas dos extratantes $x + y$, extratante 1 e extratante 2, respectivamente.

De acordo com a teoria de extração por solventes sinérgica, $R_M > 1$ indica efeito sinérgico nas extrações de M , enquanto $R_M < 1$ representa antagonismo (Babakhani *et al.*, 2014; Batchu *et al.*, 2013; Xu *et al.*, 1963).

5.3.1.1 Extração de Ca, Mg e Ni com o sistema Cyanex 272 + ácido naftênico

O efeito do pH nas extrações de Ca, Mg e Ni pela mistura de Cyanex 272 (0,32M) + ácido naftênico (0,74M) (razão A/O = 1 a 50°C) é apresentado na Figura 5.24.

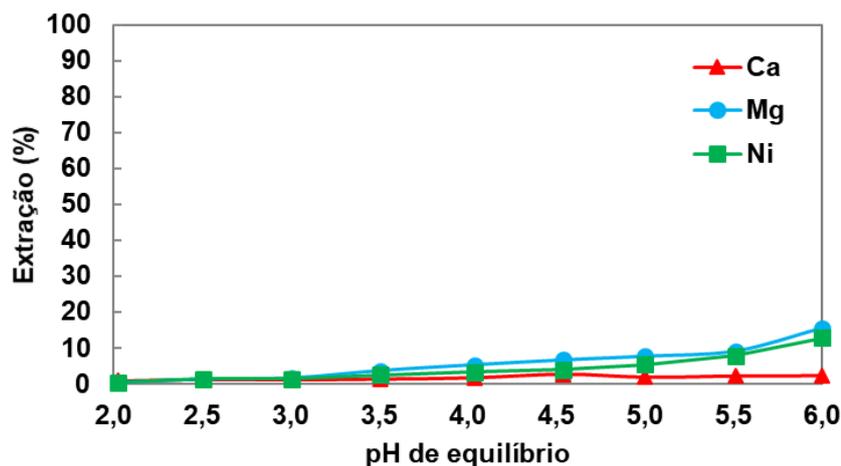


Figura 5.24: Influência do pH nas extrações de Ca, Mg e Ni do licor multicomponente pelo sistema Cyanex 272 (0,32M) + ácido naftênico (0,74M) ($[Ca] = 0,5g.L^{-1}$; $[Mg] = 3,1g.L^{-1}$; $[Ni] = 88g.L^{-1}$; diluente = Exxsol D80; razão A/O = 1; T = 50°C).

Extrações inferiores a 2,6%, 16% e 13% foram obtidas para Ca, Mg e Ni, respectivamente, na faixa de pH de 2 a 6. Portanto, infere-se que a mistura de Cyanex 272 + ácido naftênico possui baixa afinidade por esses metais, rejeitando-os na fase aquosa, resultando em inapreciáveis seletividades $\beta_{Ca/Ni} = 0,2-2,3$ e $\beta_{Mg/Ni} = 0,9-1,7$ (Tabela V.10).

A soma das extrações (ou dos coeficientes de distribuição) dos sistemas individuais de Cyanex 272 (0,16M) (que extraiu aproximadamente 1,6-6,5% de Ca; 0,4-6,6% de Mg e 0,9-6,9% de Ni) e ácido naftênico (0,74M) (com extrações na faixa de 0,02-3% de Ca; 0,02-2,9% de Mg e 0,8-2,2% de Ni, Figura 5.1 (c)) é maior em comparação às extrações da mistura Cyanex 272 (0,16M) + ácido naftênico (0,74M) (0,8-2,6% de Ca; 0,3-16% de Mg e 0,3-13% de Ni, Figura 5.24). Conseqüentemente, antagonismo (Tabela V.10) foi verificado nas extrações de Ca, Mg e Ni na faixa de pH de 2 a 6. Portanto, a mistura de Cyanex 272 + ácido naftênico não oferece incrementos de extração ou seletividade dos metais, tornando impraticável seu uso para a purificação do licor sulfúrico concentrado em Ni.

Tabela V.10: Efeito do pH no fator sinergismo (R_M) e nas seletividades ($\beta_{Ca/Ni}$ e $\beta_{Mg/Ni}$) usando-se o sistema Cyanex 272 (0,32M) + ácido naftênico (0,74M) ($[Ca] = 0,5g.L^{-1}$; $[Mg] = 3,1g.L^{-1}$; $[Ni] = 88g.L^{-1}$; diluente = Exxsol D80; razão A/O = 1; T = 50°C).

pH	R_{Ca}	R_{Mg}	R_{Ni}	$\beta_{Ca/Ni}$	$\beta_{Mg/Ni}$
2,0	0,6	0,9	0,4	2,3	0,9
2,5	0,9	0,8	0,8	0,9	0,9
3,0	0,3	1,0	0,4	0,9	1,1
3,5	0,4	0,5	0,5	0,5	1,5
4,0	0,3	0,4	0,4	0,5	1,7
4,5	0,6	0,2	0,4	0,7	1,7
5,0	0,3	0,1	0,3	0,3	1,5
5,5	0,3	0,05	0,3	0,3	1,2
6,0	0,2	0,07	0,3	0,2	1,3

5.3.1.2 Extração de Ca, Mg e Ni com o sistema D2EHPA + ácido naftênico

O efeito do pH nas extrações de Ca, Mg e Ni pela mistura de D2EHPA (0,30M) + ácido naftênico (0,74M) (razão A/O = 1 a 50°C) é apresentado na [Figura 5.25](#).

Verifica-se que a sequência de extração ($Ca > Mg > Ni$, para $pH \leq 5$, [Figura 5.25](#)) e a forma das curvas de extrações metálicas do sistema D2EHPA (0,30M) + ácido naftênico (0,74M) são similares ao do sistema orgânico contendo apenas D2EHPA como extratante ([Figura 5.2](#)). Um máximo de extração de Ca (72%) também é observado, porém em condição menos ácida, $pH = 3,5$. Nessa condição de acidez, as extrações de Ca (68,6%) e Mg (20,9%) permanecem constantes a partir de 2 minutos indicando que não são afetadas pelo efeito *crowding out* do Ni ([Figura 5.26](#)). No entanto, em $pH = 6$, pelas mesmas razões apresentadas no item **5.2.1.2**, 45,8% de Ca extraídos em 1,5 minutos retornam ao refinado nos 3,5 minutos seguintes em decorrência da lavagem do Ca pelo Ni. Portanto, infere-se que para $pH > 3,5$, parte do Ca extraído pelo sistema D2EHPA + ácido naftênico é substituído pelo Ni acarretando em decréscimo das extrações de Ca ([Figura 5.26](#)) e consequente diminuição das seletividades $\beta_{Ca/Ni}$ ([Tabela V.11](#)).

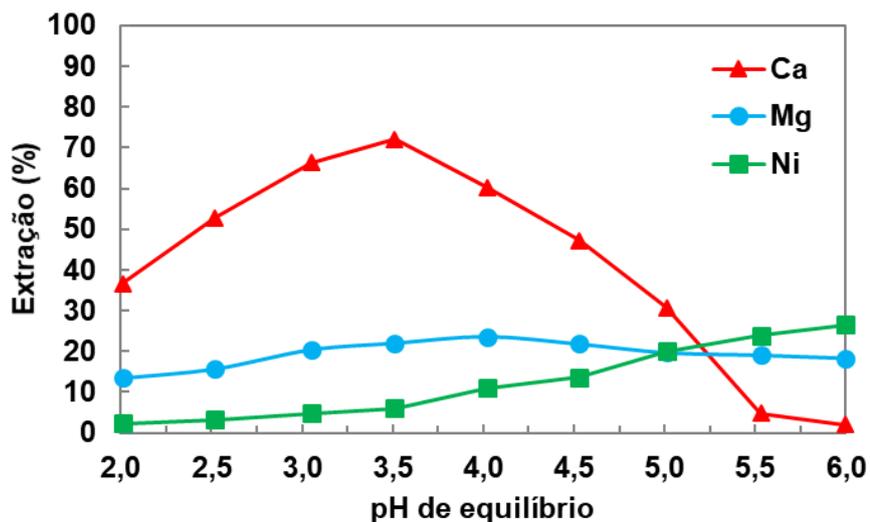


Figura 5.25: Efeito do pH nas extrações de Ca, Mg e Ni do licor pelo sistema D2EHPA (0,30M) + ácido naftênico (0,74M) ($[Ca] = 0,5g.L^{-1}$; $[Mg] = 3,1g.L^{-1}$; $[Ni] = 88g.L^{-1}$; diluente = Exxsol D80; razão A/O = 1; T = 50°C).

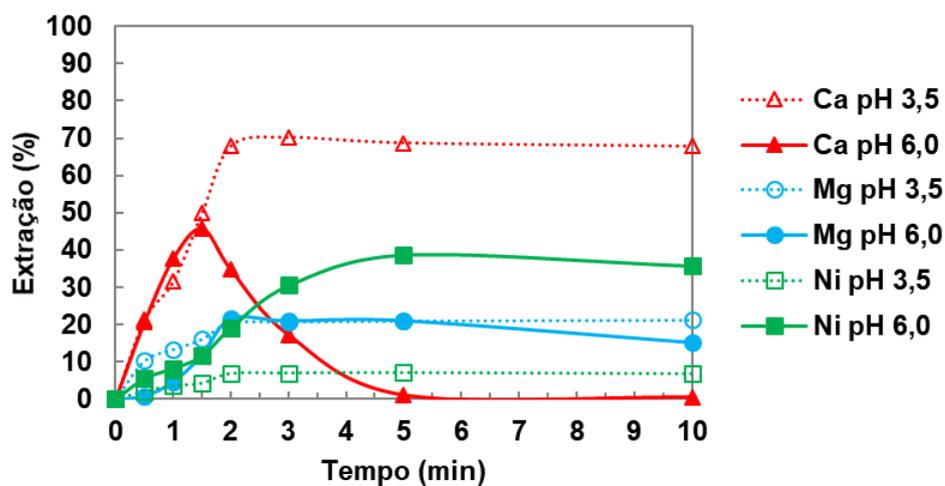


Figura 5.26: Cinética de extração de Ca, Mg e Ni pelo sistema D2EHPA (0,30M) + ácido naftênico (0,74M) em pH = 3,5 e 6,0 ($[Ca] = 0,5g.L^{-1}$; $[Mg] = 3,1g.L^{-1}$; $[Ni] = 88g.L^{-1}$; diluente = Exxsol D80; razão A/O = 1; T = 50°C).

Tabela V.11: Efeito do pH no fator de sinergismo (R_M) e nas seletividades ($\beta_{Ca/Ni}$ e $\beta_{Mg/Ni}$) para o sistema D2EHPA (0,30M) + ácido naftênico (0,74M) ($[Ca] = 0,5g.L^{-1}$; $[Mg] = 3,1g.L^{-1}$; $[Ni] = 88g.L^{-1}$; diluente = Exxsol D80; razão A/O = 1; T = 50°C).

pH	R_{Ca}	R_{Mg}	R_{Ni}	$\beta_{Ca/Ni}$	$\beta_{Mg/Ni}$
2,0	1,0	3,8	3,2	25	6,7
2,5	0,7	1,9	1,6	34	5,7
3,0	0,8	1,8	1,2	40	5,1
3,5	1,1	1,5	1,0	41	4,4
4,0	1,8	1,2	1,3	12	2,5
4,5	9,4	0,9	1,2	6	1,8
5,0	63,0	0,8	1,4	2	1,0
5,5	3,8	0,7	1,3	0,2	0,7
6,0	0,6	0,6	0,9	0,1	0,6

Em relação ao Mg e Ni, verifica-se que suas extrações alcançaram um máximo de 23,6% e 26,6% em pH = 4 e 6, respectivamente (Figura 5.25). No entanto, as extrações de Mg decresceram suavemente com o aumento do pH até atingir 18,4% em pH = 6. De fato, em pH = 6 (Figura 5.26), verifica-se que 5,7% do Mg extraídos pelo sistema D2EHPA (0,30M) + ácido naftênico (0,74M) foram lavados pelo Ni entre 5 e 10 minutos. Logo, infere-se que a diminuição das extrações de Mg para pH > 4 (Figura 5.25) podem ser atribuídas ao efeito *crowding out* do Ni. Adicionalmente, o aumento das extrações de Ni também contribuem para o decréscimo dos valores de $\beta_{Mg/Ni}$ para pH > 4 (Tabela V.11).

As curvas de extração dos metais Ca, Mg e Ni estão apresentadas separadamente na Figura 5.27 para melhor compreensão da influência do efeito *crowding out* do Ni no fator de sinergismo.

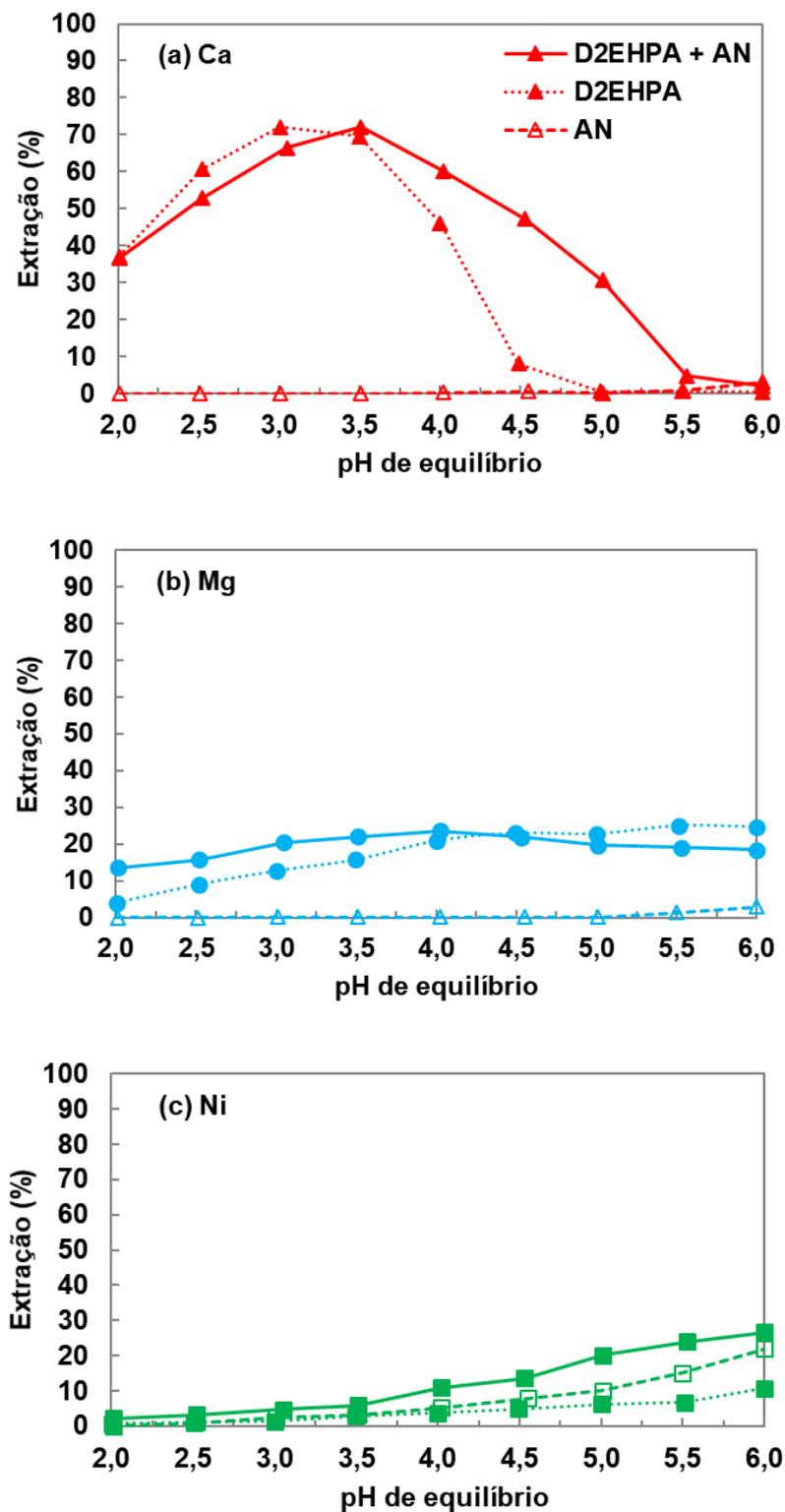


Figura 5.27: Comparação das curvas de extração de Ca, Mg e Ni em função do pH pelos sistemas D2EHPA (0,30M) + ácido naftênico (0,74M) (ácido naftênico = AN), D2EHPA (0,30M), e ácido naftênico (0,74M) ($[Ca] = 0,5g.L^{-1}$; $[Mg] = 3,1g.L^{-1}$; $[Ni] = 88g.L^{-1}$; diluente = Exxsol D80; razão A/O = 1; $T = 50^{\circ}C$).

A extração de Ca pelo ácido naftênico é inferior a 0,1% para $2 \leq \text{pH} \leq 5$, logo $D_{Ca}^{\text{ácido naftênico}} \approx 0$. Conseqüentemente, os valores de R_{Ca} podem ser atribuídos às extrações dos sistemas D2EHPA (0,30M) e D2EHPA (0,30M) + ácido naftênico (0,74M). Em $\text{pH} = 3,5$, $D_{Ca}^{D2EHPA+\text{ácido naftênico}} > D_{Ca}^{D2EHPA}$ obtendo-se leve sinergismo ($R_{Ca} = 1,1$, [Tabela V.11](#)). Para $3,5 \leq \text{pH} < 6,0$, observa-se que o efeito *crowding out* do Ni em relação ao Ca é menos acentuado em comparação ao sistema D2EHPA (0,30M). Como resultado disso, $D_{Ca}^{D2EHPA+\text{ácido naftênico}} > D_{Ca}^{D2EHPA}$ acarretando em sinergismo nas extrações de Ca ([Tabela V.11](#)). Para $\text{pH} = 6$, a soma das extrações do D2EHPA (0,30M) e ácido naftênico (0,74M) são maiores em comparação à extração da mistura D2EHPA (0,30M) + ácido naftênico (0,74M), resultando em antagonismo.

Comportamento similar é verificado para o Mg, em que $D_{Mg}^{\text{ácido naftênico}} \approx 0$ devido às extrações inferiores a 1,3% para $\text{pH} \leq 5,5$. Com isso, sinergismo ([Tabela V.11](#)) é observado para $\text{pH} \leq 4$, uma vez que $D_{Mg}^{D2EHPA+\text{ácido naftênico}} > D_{Mg}^{D2EHPA}$. Para $\text{pH} > 4$, $D_{Mg}^{D2EHPA+\text{ácido naftênico}} < D_{Mg}^{D2EHPA}$ em decorrência do descarregamento de Mg pelo Ni (efeito *crowding out*) do sistema D2EHPA (0,30M) + ácido naftênico (0,74M), resultando em antagonismo ([Tabela V.11](#)). Em relação ao Ni, verificou-se sinergismo para $2,0 \leq \text{pH} \leq 5,5$ em função das maiores extrações do sistema D2EHPA (0,30M) + ácido naftênico (0,74M) em comparação com a soma das extrações dos sistemas individuais D2EHPA (0,30M, [Figura 5.2\(b\)](#)) e ácido naftênico (0,74M, [Figura 5.2\(c\)](#)). Comportamento oposto é observado em $\text{pH} = 6$, resultando em antagonismo, $R_{Ni} = 0,9$ ([Tabela V.11](#)).

Apesar de satisfatória extração de Ca (72%) em $\text{pH} = 3,5$ com $\beta_{Ca/Ni} = 41$, o sistema D2EHPA (0,30M) + ácido naftênico (0,74M) manteve mais de 76,4% de Mg no refinado com 73,4% de Ni na faixa de pH de 2 a 6. Portanto, esse sistema não oferece benefícios na separação Mg/Ni ($\beta_{Mg/Ni} \leq 6,7$, [Tabela V.11](#)) e foi desconsiderado para a purificação do licor sulfúrico concentrado em Ni.

5.3.1.3 Extração de Ca, Mg e Ni com o sistema D2EHPA + Cyanex 272

O efeito da adição de D2EHPA (0,15M, 0,30M e 0,60M) ao Cyanex 272 (0,64M) nas extrações de Ca, Mg e Ni em função do pH do licor é apresentado na [Figura 5.28](#).

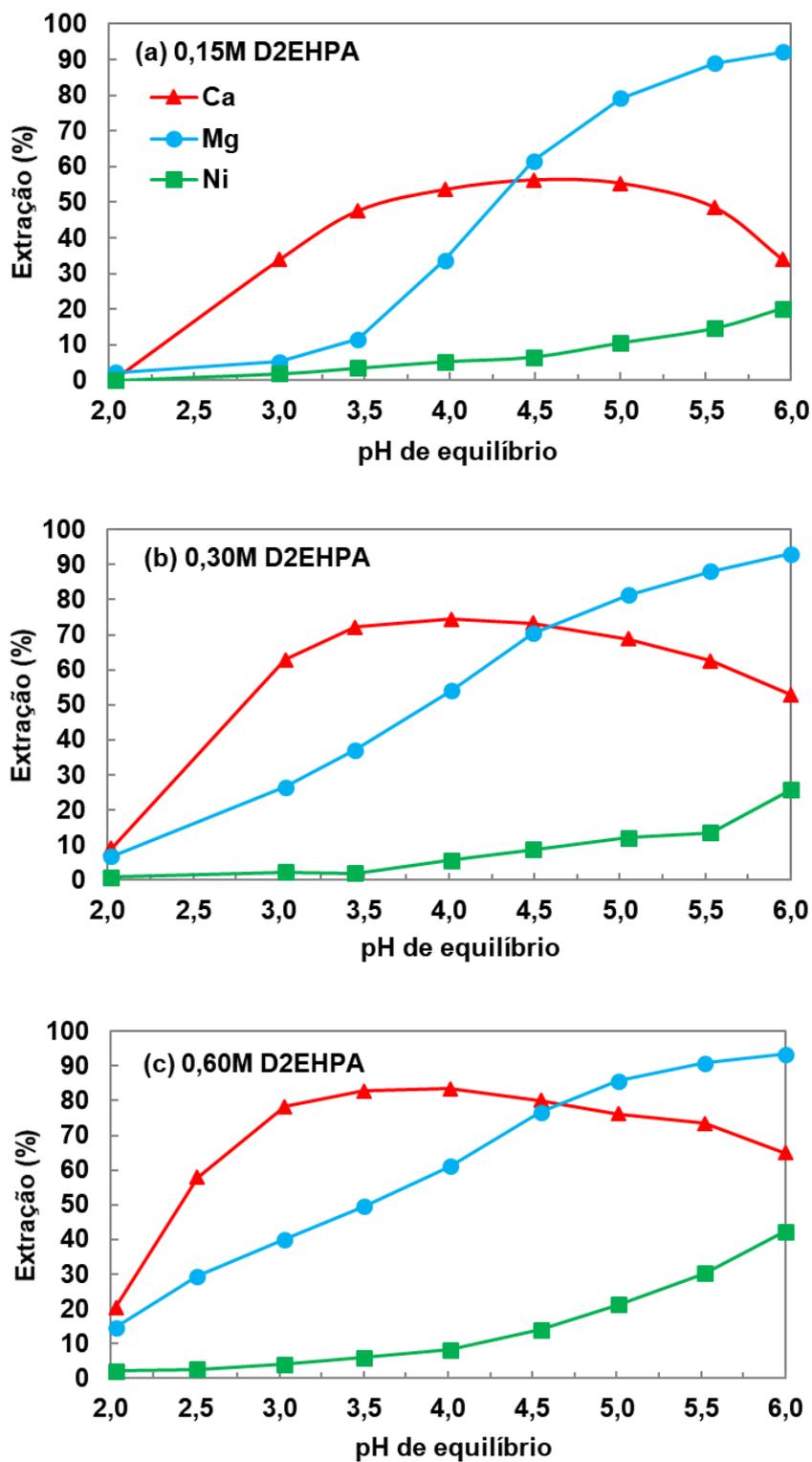


Figura 5.28: Influência da adição de D2EHPA (0,15-0,60M) ao Cyanex 272 (0,64M) na extração de Ca, Mg e Ni com o pH ($[Ca] = 0,5g.L^{-1}$; $[Mg] = 3,1g.L^{-1}$; $[Ni] = 88g.L^{-1}$; diluente = Exxsol D80; razão A/O = 1; T = 50°C).

Observa-se novamente que a ordem e a forma das curvas de extrações metálicas são semelhantes às aquelas obtidas pelos sistemas D2EHPA (Figura 5.2) e D2EHPA + ácido naftênico (Figura 5.25). Logo, infere-se que a atuação de D2EHPA nos sistemas orgânicos sinérgicos é determinante no desempenho de extração metálica. O aumento da concentração de D2EHPA na fase orgânica contendo Cyanex 272 resultou em incrementos das extrações de Ca, Mg e Ni como consequência da maior disponibilidade de reagente na fase orgânica. Em relação ao Ca, verifica-se que o seu patamar de extração máxima aumentou de 54% para 74% e então para 83% com a elevação da concentração de D2EHPA de 0,15M para 0,30M e então para 0,60M, respectivamente (Figura 5.28). Assim como o patamar de extração se deslocou para condições mais ácidas: de pH 4-5 para 3,5-4,5 e então para 3,0-4,5, respectivamente. Logo, menores valores de $pH_{1/2}^{Ca}$ (que se deslocaram de 3,7 para 2,8 e então para 2,4, respectivamente) foram obtidos, como mostrado na Figura 5.29, em decorrência do forte caráter ácido do D2EHPA (maior número de átomos de oxigênio) em comparação ao Cyanex 272 (Flett, 2005).

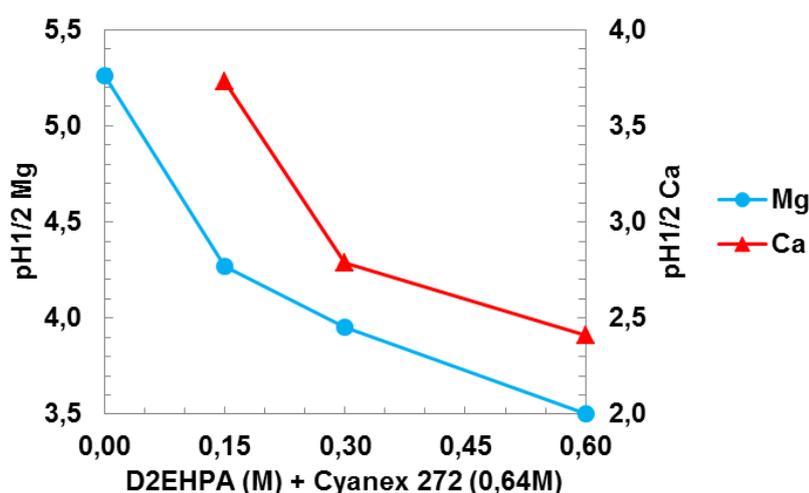


Figura 5.29: Efeito da adição de D2EHPA (0,15-0,60M) ao Cyanex 272 (0,64M) no $pH_{1/2}$ de extração de Ca e Mg ($[Ca] = 0,5g.L^{-1}$; $[Mg] = 3,1g.L^{-1}$; $[Ni] = 88g.L^{-1}$; diluente = Exxsol D80; razão A/O = 1; T = 50°C).

A mesma tendência é verificada para o Mg. Suas extrações aumentaram de 2,3-79% para 6,7-81% e então para 14-86% com a elevação da concentração de D2EHPA de 0,15M para 0,30M e então para 0,60M na fase orgânica contendo Cyanex 272 (0,64M), respectivamente, na faixa de pH de 2 a 5. Adicionalmente, os valores de

$pH_{1/2}^{Mg}$ também se deslocaram para condições mais ácidas: de 5,3 (sem adição de D2EHPA) para 4,3, para 3,9 e então para 3,5, respectivamente, como apresentado na [Figura 5.29](#). Similarmente, o aumento da concentração de D2EHPA resultou em maiores extrações de Ni. Consequentemente, sua concentração no refinado decresceu de 70-82g.L⁻¹ para 65-80g.L⁻¹ e então para 51-76g.L⁻¹ com a elevação da concentração de D2EHPA de 0,15M para 0,30M e então para 0,60M, respectivamente, na faixa de pH de 4,5 a 6,0.

Maiores valores de $\beta_{Ca/Ni}$ (56-124) e $\beta_{Mg/Ni}$ (20-28, [Tabela V.12](#)) foram obtidos em comparação aos sistemas Cyanex 272 + ácido naftênico ($\beta_{Ca/Ni} = 0,5$ e $\beta_{Mg/Ni} = 1,5-1,7$, [Tabela V.10](#)) e D2EHPA + ácido naftênico ($\beta_{Ca/Ni} = 12-41$ e $\beta_{Mg/Ni} = 2,5-4,4$, [Tabela V.11](#)) na faixa de pH de 3,5-4,0 (para pH > 4, Ca pode sofrer o efeito *crowding out* do Ni, [Figura 5.28](#)). Infere-se, de fato, que as misturas de D2EHPA + Cyanex 272 podem extrair seletivamente tanto o Ca quanto o Mg do licor sulfúrico concentrado em Ni. O nível de separação depende do pH da fase aquosa e da concentração de D2EHPA na fase orgânica.

Tabela V.12: Efeito da adição de D2EHPA (0,15-0,60M) ao Cyanex 272 (0,64M) nos valores dos fatores de sinergismo (R_M) e nas seletividades ($\beta_{Ca/Ni}$ e $\beta_{Mg/Ni}$) ($[Ca] = 0,5g.L^{-1}$; $[Mg] = 3,1g.L^{-1}$; $[Ni] = 88g.L^{-1}$; diluente = Exxsol D80; razão A/O = 1; T = 50°C).

pH	D2EHPA (0,15M) + Cyanex 272 (0,64M)					D2EHPA (0,30M) + Cyanex 272 (0,64M)					D2EHPA (0,60M) + Cyanex 272 (0,64M)				
	R_{Ca}	R_{Mg}	R_{Ni}	$\beta_{Ca/Ni}$	$\beta_{Mg/Ni}$	R_{Ca}	R_{Mg}	R_{Ni}	$\beta_{Ca/Ni}$	$\beta_{Mg/Ni}$	R_{Ca}	R_{Mg}	R_{Ni}	$\beta_{Ca/Ni}$	$\beta_{Mg/Ni}$
2.0	0,02	0,6	0,06	14	66	0,2	1,1	0,8	12	9	0,4	0,9	0,6	12	8
2.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,5	1,5	0,6	50	15
3.0	0,5	0,6	0,6	26	3	0,6	1,7	0,7	71	15	0,8	1,7	0,6	85	16
3.5	1,2	1,0	0,9	25	4	1,1	2,0	0,4	124	28	1,1	1,8	0,6	76	16
4.0	3,7	2,5	1,0	21	9	3,2	2,9	0,9	49	20	3,0	2,4	0,7	56	17
4.5	19	4,2	0,9	18	23	20	4,0	1,0	29	25	10	4,0	0,9	25	20
5.0	38	4,9	1,0	11	32	58	4,6	0,9	16	32	33	5,1	1,2	12	22
5.5	34	4,0	0,9	6	47	50	3,3	0,8	11	48	54	4,0	1,6	6	23
6.0	21	1,3	0,8	2	47	44	1,5	1,0	3	38	50	1,5	1,4	3	19

O Exxsol D80 apresentou desempenho superior nas extrações de Ca, Mg e Ni em relação ao *n*-heptano, utilizado como diluente no trabalho de [Guimarães \(2014\)](#). Por exemplo, utilizando-se o sistema contendo D2EHPA (0,30M) + Cyanex 272 (0,32M) na faixa de pH de 4,0 a 6,2, observa-se que o $\Delta E(\%)_{Ca}^{Exxsol\ D80-nheptano}$ variou de 28,5% a 51,2% para o Ca, $\Delta E(\%)_{Mg}^{Exxsol\ D80-nheptano}$ variou de 7,9% para 19,1% para Mg e $\Delta E(\%)_{Ni}^{Exxsol\ D80-nheptano}$ variou de 4,4 para 16,6% para Ni. As diferenças de extração podem ser atribuídas às propriedades físicas e químicas intrínsecas de cada diluente ([Tabela V.13](#)). O Exxsol D80 possui maior peso molecular (maior número de carbonos), maior viscosidade e menor solubilidade em água. Consequentemente, há maior solvatação do D2EHPA e Cyanex 272 em Exxsol D80 que em *n*-heptano, o que pode acarretar em maiores extrações metálicas ([Ritcey e Ashbrook, 1984](#)).

Tabela V.13: Propriedades dos diluentes *n*-heptano e Exxsol D80.

Propriedades*	<i>n</i> -heptano	Exxsol D80
peso molecular (g/mol)	100,2	175,0
viscosidade (a 25°C em cP)	0,39	1,72
constante dielétrica (a 20°C)	1,9	< 3,0
densidade (kg/m ³)	680	798
solubilidade em água	quase insolúvel	desprezível

*Extraído das fichas técnicas dos reagentes.

Sinergismo foi verificado nas extrações de Ca e Mg pelo sistema D2EHPA + Cyanex 272. Conforme mostrado na [Tabela V.12](#), valores máximos de R_{Ca} (34-38) e R_{Mg} (4,0-5,1) foram obtidos na faixa de pH 5,0 a 5,5 indicando que as extrações sinérgicas são dependentes do pH da fase aquosa e do efeito *crowding out* do Ni. Em relação ao Ca, observa-se que o efeito *crowding out* foi mais significativo para o sistema contendo apenas D2EHPA como extratante em comparação aos sistemas D2EHPA + Cyanex 272 ([Figura 5.30](#)). Em contrapartida, o efeito *crowding out* do Ni pelo Cyanex 272 praticamente não afeta o comportamento de extração do Ca ([Figura 5.31](#)). Isso ocorre devido à pouca afinidade do Cyanex 272 pelo Ca ($\beta_{Ca/Ni} \leq 5$, [Tabela V.14](#)). Logo, $D_{Ca}^{Cyanex\ 272} \approx 0$ para $2 \leq pH \leq 6$. Verifica-se, na faixa de pH de 3,5 até 5,5, a redução das extrações de Ca pelo efeito *crowding out* do Ni pelo D2EHPA. Com isso, os valores de D_{Ca}^{D2EHPA} decrescem resultando em maiores valores de R_{Ca} , pois os valores de $D_{Ca}^{D2EHPA+Cyanex\ 272}$ são praticamente constantes em decorrência do patamar de

extração do Ca obtido nessa faixa de pH. Para $\text{pH} > 5,5$, os valores de R_{Ca} decrescem em função da lavagem do Ca pelo Ni dos sistemas D2EHPA + Cyanex 272. Portanto, infere-se desses resultados que o Cyanex 272 pode minimizar o efeito *crowding out* do Ni nas misturas D2EHPA + Cyanex 272 sendo benéfico na separação Ca/Ni. Conclusão similar pode ser obtida em relação ao ácido naftênico na presença de D2EHPA (Figura 5.27, item 5.3.1.2).

Em relação ao Mg, para $\text{pH} \leq 5$, verifica-se que as misturas de D2EHPA + Cyanex 272 extraíram quantitativamente mais Mg (maiores valores de $D_{\text{Ca}}^{\text{D2EHPA+Cyanex 272}}$) em comparação aos sistemas orgânicos individuais contendo D2EHPA ou Cyanex 272. Consequentemente, maiores valores de R_{Mg} foram obtidos (Tabela V.12). Para $\text{pH} > 5$, as extrações de Mg aumentaram significativamente pelo sistema contendo apenas Cyanex 272 como extratante. Ao passo que as extrações de Mg pelo D2EHPA e pelas misturas de D2EHPA + Cyanex 272 permaneceram praticamente constantes ($D_{\text{Mg}} \approx \text{constante}$). Logo, menores valores de R_{Mg} foram obtidos (Tabela V.12). Para o Ni, observa-se sinergismo apenas para o sistema contendo D2EHPA (0,60M) + Cyanex 272 (0,64M) na faixa de pH de 5 a 6. Isso implica que o efeito dessa composição de reagentes extrai mais Ni em comparação com a soma das extrações individuais do Cyanex 272 (0,64M) e D2EHPA (0,60M).

Pelas mesmas razões apresentadas no item 5.2.2.1, ocorreu a formação de *crud* (solidificação da fase orgânica) em $\text{pH} > 6$ (Tabela V.6) nos sistemas orgânicos binários dos extratantes D2EHPA, Cyanex 272 e ácido naftênico. Consequentemente, um limite de pH deve ser estabelecido para a extração de Ca e Mg.

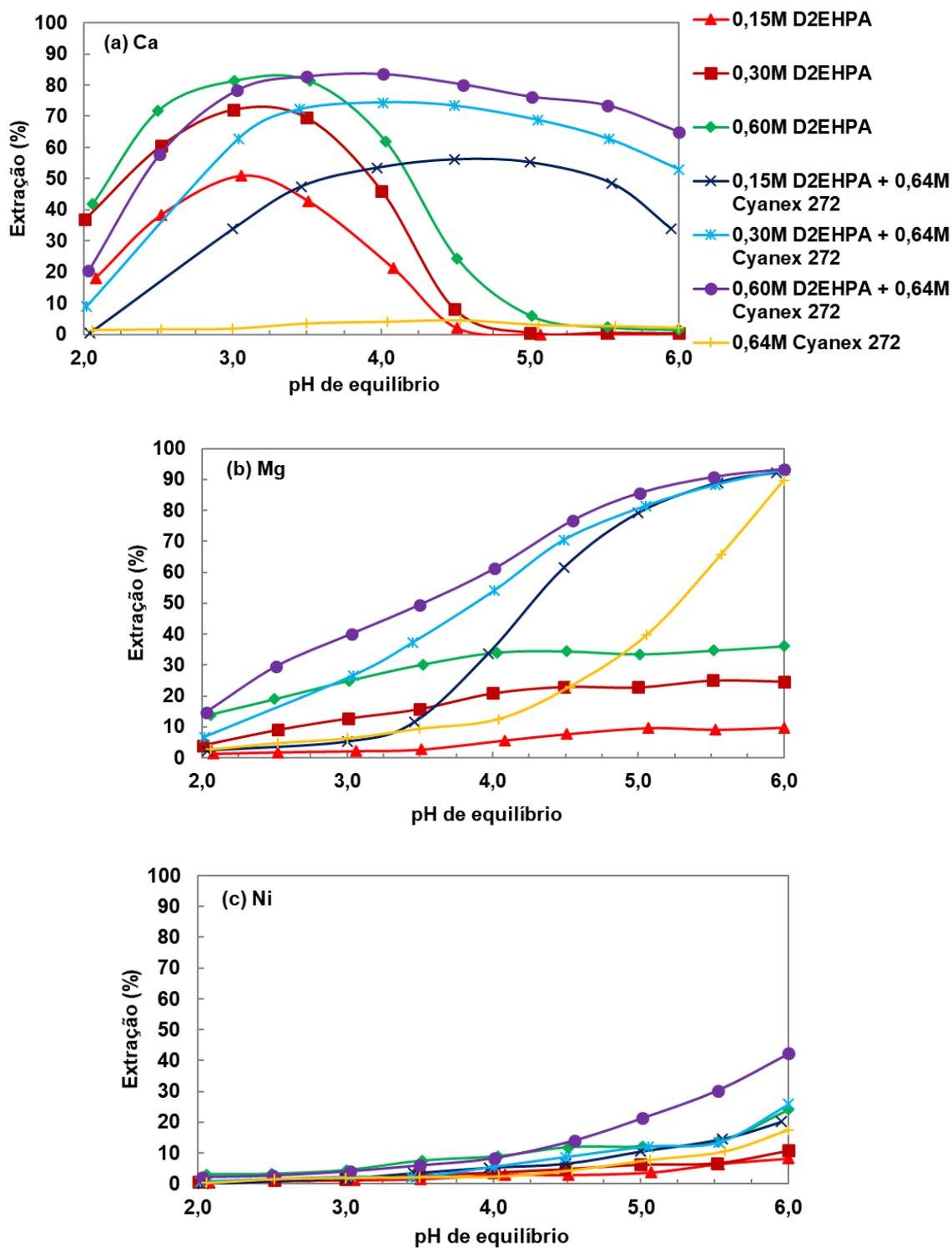


Figura 5.30: Comparação das curvas de extração de Ca, Mg e Ni em função do pH pelo sistema D2EHPA (0,15M, 0,30M e 0,60M) + Cyanex 272 (0,64M) ($[Ca] = 0,5g.L^{-1}$; $[Mg] = 3,1g.L^{-1}$; $[Ni] = 88g.L^{-1}$; diluente = Exxsol D80; razão A/O = 1; $T = 50^{\circ}C$).

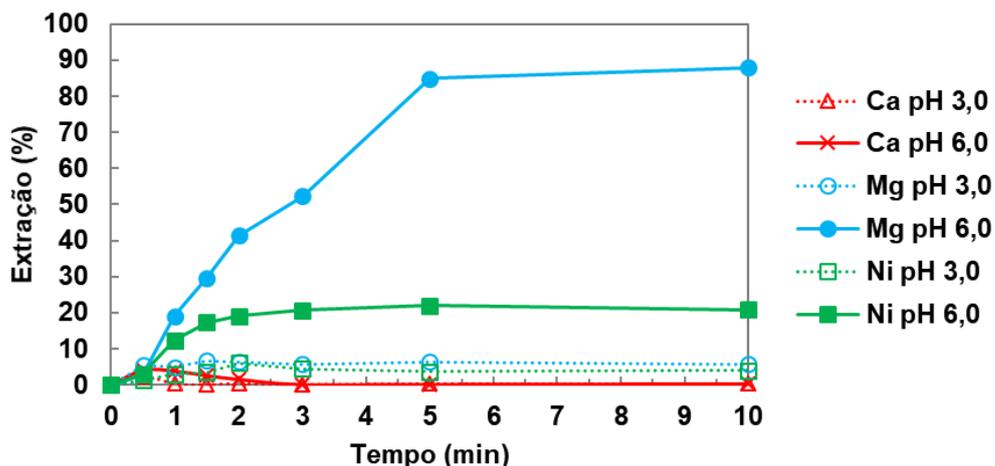


Figura 5.31: Cinética de extração de Ca, Mg e Ni pelo Cyanex 272 (0,64M) em pH = 3 e 6 ($[Ca] = 0,5g.L^{-1}$; $[Mg] = 3,1g.L^{-1}$; $[Ni] = 88g.L^{-1}$; diluente = Exxsol D80; razão A/O = 1; $T = 50^{\circ}C$).

Tabela V.14: Efeito do Cyanex 272 (0,64M) nas seletividades ($\beta_{Ca/Ni}$ e $\beta_{Mg/Ni}$) ($[Ca] = 0,5g.L^{-1}$; $[Mg] = 3,1g.L^{-1}$; $[Ni] = 88g.L^{-1}$; diluente = Exxsol D80; razão A/O = 1; $T = 50^{\circ}C$).

pH	$\beta_{Ca/Ni}$	$\beta_{Mg/Ni}$
2,0	5	9
2,5	1	3
3,0	1	3
3,5	2	5
4,0	2	6
4,5	1	7
5,0	0,4	8
5,5	0,2	16
6,0	0,1	41

O comportamento de reextração metálica do extrato de D2EHPA (0,60M) + Cyanex 272 (0,64M) contendo Ca ($0,4g.L^{-1}$), Mg ($1,1g.L^{-1}$) e Ni ($5,1g.L^{-1}$) foi avaliado utilizando-se dois agentes reextratores, H_2SO_4 e HCl , razão A/O = 1 a $50^{\circ}C$. Os resultados estão apresentados na Figura 5.32.

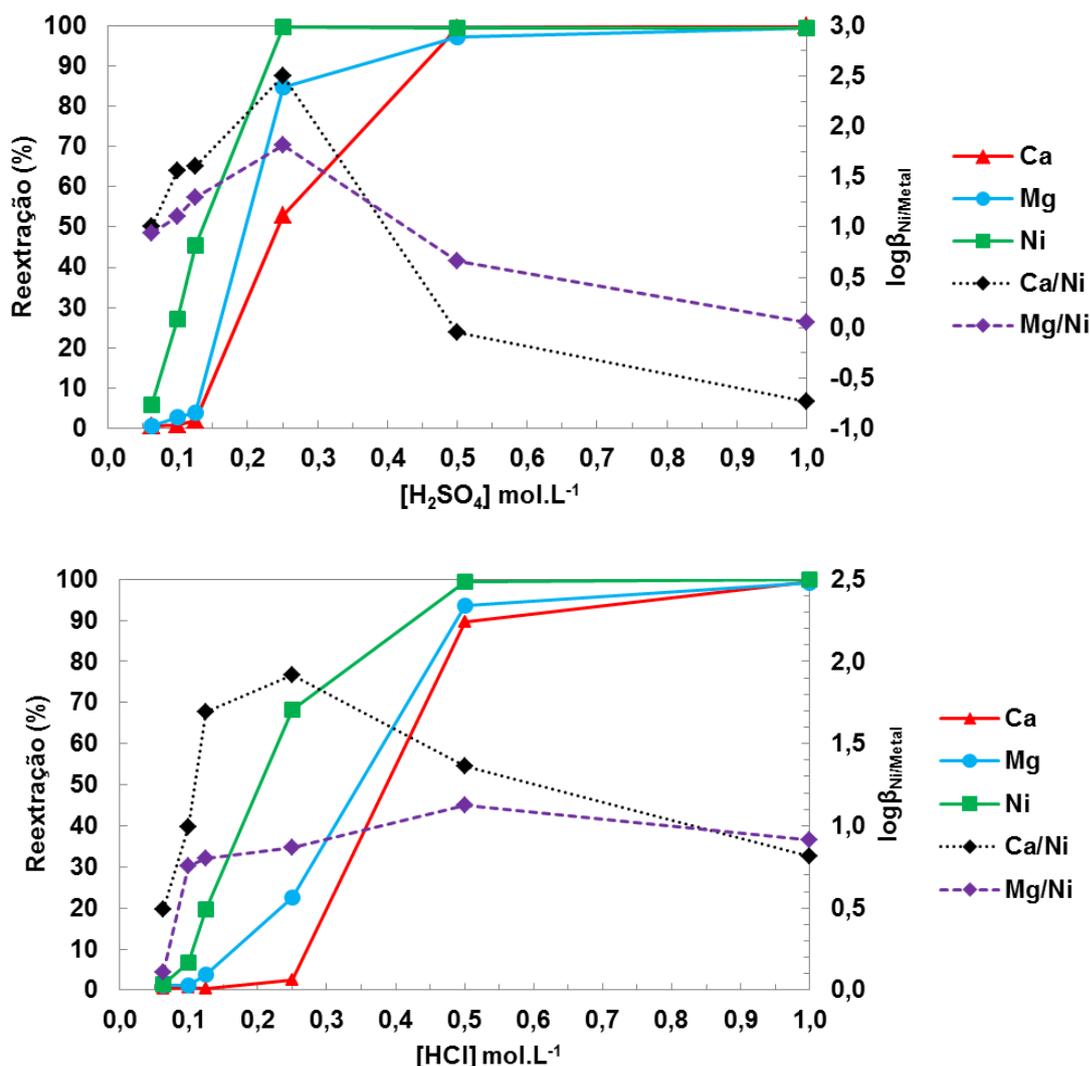


Figura 5.32: Comportamento de reextração de Ca, Mg e Ni pelo H₂SO₄ e HCl do extrato de D2EHPA (0,60M) + Cyanex 272 (0,64M) ([Ca] = 0,4g.L⁻¹; [Mg] = 1,1g.L⁻¹; [Ni] = 5,1g.L⁻¹; diluente = Exxsol D80; razão A/O = 1; T = 50°C).

Como esperado, significativa reextração do Ni (27-46%) foi obtida utilizando-se 0,10-0,13M de H₂SO₄ com apenas 1,0-2,1% de Ca e 2,8-4,1% de Mg no reextrato, resultando em $\log\beta_{Ni/Ca} = 1,56-1,60$ (ou $\beta_{Ni/Ca} = 36-40$) e $\log\beta_{Ni/Mg} = 1,10-1,29$ (ou $\beta_{Ni/Mg} = 13-20$). Logo, infere-se que o Ni coextraído com o Ca e Mg pode ser recuperado via reextração seletiva. Para [H₂SO₄] > 0,13M, apesar de $\log\beta_{Ni/Ca} = 2,50$ (ou $\beta_{Ni/Ca} = 316$) e $\log\beta_{Ni/Mg} = 1,81$ (ou $\beta_{Ni/Mg} = 65$) para [H₂SO₄] = 0,25M, as reextrações de Ca e Mg aumentaram impossibilitando a recuperação seletiva do Ni do extrato de D2EHPA + Cyanex 272. Observa-se também que o desempenho de reextração metálica pelo H₂SO₄, nessas condições experimentais, é superior. Por exemplo, utilizando-se 0,25M,

31,5%, 62,2% e 50,6% adicionais de Ni, Ca e Mg, respectivamente, foram reextraídos pelo H_2SO_4 em comparação ao HCl. Reextração superior a 99% de Ca e Mg foi obtida utilizando-se 1M de H_2SO_4 ou de HCl. Portanto, a reextração dos metais alcalinos terrosos do extrato de D2EHPA + Cyanex 272 não é problemática e pode ser conduzida tanto pelo H_2SO_4 quanto pelo HCl.

Diante do exposto, o sistema D2EHPA + Cyanex 272 foi selecionado para purificar o licor sulfúrico multicomponente considerando:

- elevada seletividade $\beta_{\text{Mg/Ni}}$ em comparação a todos os sistemas orgânicos testados neste trabalho para $3,5 \leq \text{pH} \leq 4,0$ (Tabelas V.1, V.5, V.10, V.11, V.12 e V.14);
- satisfatórios valores de $\beta_{\text{Ca/Ni}}$;
- possibilidade de extração simultânea de Ca e Mg na faixa de pH de 3,5 a 4,5, o que implica em menor número de estágios de extração; e,
- extrações de Ni inferiores a 8% para $\text{pH} \leq 4$, sendo que o Ni coextraído com o Ca e Mg pode ser recuperado seletivamente com H_2SO_4 .

Com base nos resultados obtidos, tem-se, em resumo, que $\text{pH} = 4$ foi identificado como valor ótimo para separar Ca e Mg do Ni. Nessa condição de acidez, obteve-se satisfatória extração de Ca (53-83%) e Mg (34-61%) associada a baixa coextração de Ni ($\leq 8\%$) resultando em $\beta_{\text{Ca/Ni}} = 48-123$ e $\beta_{\text{Mg/Ni}} = 19-28$ ao se utilizar D2EHPA (0,15-0,60M) + Cyanex 272 (0,64M). Para $\text{pH} > 4$, o efeito *crowding out* do Ni poderia resultar em acréscimo do número de estágios teóricos de extração.

Portanto, uma vez selecionado o sistema orgânico D2EHPA + Cyanex 272 como promissor, estudos para maximizar a sua eficiência na separação de Ca e Mg na presença de Ni concentrado são apresentados a seguir.

5.3.2 Circuito de extração simultânea de Ca e Mg pelo sistema D2EHPA + Cyanex 272

5.3.2.1 Seleção da concentração de D2EHPA + Cyanex 272

O efeito da proporção das concentrações de D2EHPA + Cyanex 272 fixando-se a concentração total de extratantes na fase orgânica em 0,64M e pH 4 foi avaliado por meio das diferenças de extrações do Ca e Mg em relação ao Ni (respectivamente $\Delta E_{Ca-E_{Ni}}$ e $\Delta E_{Mg-E_{Ni}}$) assim como em relação ao $\log\beta_{Metal/Ni}$ (razão A/O = 1, T = 50°C). Os resultados estão apresentados na [Figura 5.33](#).

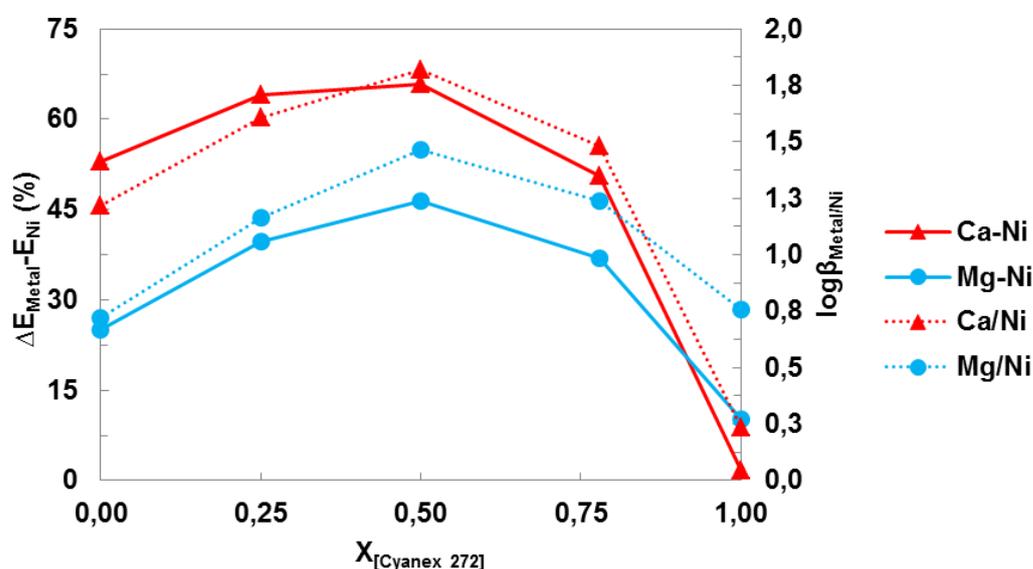


Figura 5.33: Efeito da proporção das concentrações D2EHPA + Cyanex 272 = 0,64M em relação aos parâmetros $\Delta E_{Metal-E_{Ni}}$ (linha contínua) e $\log\beta_{Metal/Ni}$ (linha tracejada) ([Ca] = 0,5g.L⁻¹; [Mg] = 3,1g.L⁻¹; [Ni] = 88g.L⁻¹; diluente = Exxsol D80; pH = 4; razão A/O = 1; T = 50°C).

Observa-se que os pontos de máximo tanto nas curvas de extração de Ca e Mg, quanto nas curvas de seletividade desses metais em relação ao Ni, em pH 4, coincidem exatamente na condição em que $[Cyanex\ 272] = [D2EHPA] = 10\%v/v$ ($X_{[Cyanex\ 272]} = 0,50$). Esse fato indica uma eventual interação entre os extratantes, que se reflete em aumento de eficiência de separação quando ambos reagentes encontram-se em proporções volumétricas iguais na fase orgânica. As curvas, porém, não são perfeitamente simétricas, sendo o desempenho do sistema comparativamente

melhor quando $[D2EHPA] > [Cyanex\ 272]$. E como D2EHPA exibe maior afinidade pelo Ca, enquanto Cyanex 272 pelo Mg, o sistema atua mais favoravelmente em relação ao Ca que em relação ao Mg. Assim, considerando os valores máximos obtidos de $\Delta E_{Ca-Ni} = 66\%$, $\Delta E_{Mg-Ni} = 47\%$, $\log\beta_{Ca/Ni} = 1,82$ e $\log\beta_{Mg/Ni} = 1,46$ quando $X_{[Cyanex\ 272]} = 0,5$, a solução orgânica contendo 0,30M de D2EHPA + 0,32M de Cyanex 272 foi selecionada como composição ótima para purificar o licor sulfúrico multicomponente concentrado em Ni.

5.3.2.2 Seleção da temperatura para a remoção de Ca e Mg do licor

A influência da temperatura nos valores de $\Delta E_{Metal-Ni}$ e $\log\beta_{Metal/Ni}$ para o sistema com 0,30M de D2EHPA + 0,32M de Cyanex 272 em pH 4 (razão A/O = 1, T = 50°C) está mostrada na [Figura 5.34](#).

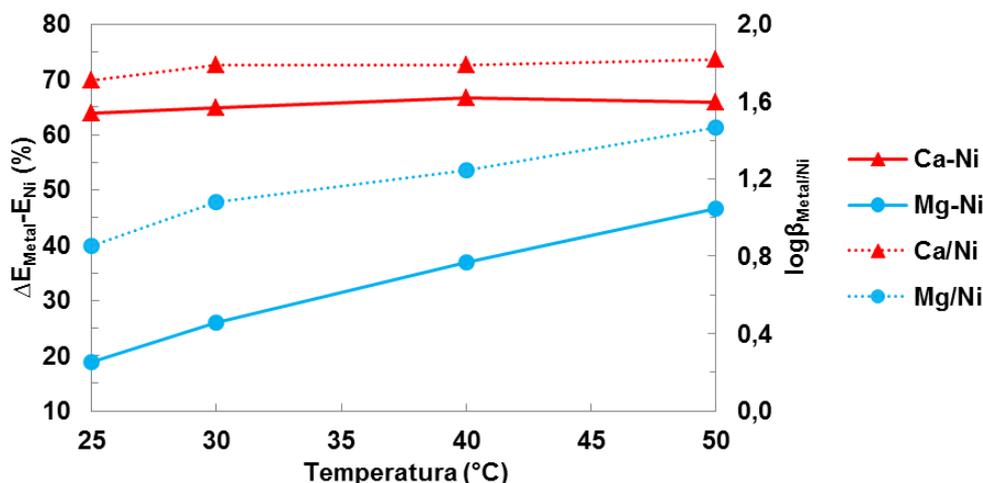


Figura 5.34: Efeito da temperatura nos valores de $\Delta E_{Metal-Ni}$ (linha contínua) e $\log\beta_{Metal/Ni}$ (linha tracejada) pelo sistema D2EHPA (0,30M) + Cyanex 272 (0,32M) ($[Ca] = 0,5g.L^{-1}$; $[Mg] = 3,1g.L^{-1}$; $[Ni] = 88g.L^{-1}$; diluente = Exxsol D80; razão A/O = 1).

Em relação ao Ca, observa-se irrelevante aumento nos valores de ΔE_{Ca-Ni} (63,9-66,8%) e $\log\beta_{Ca/Ni}$ (1,71-1,82) com a elevação da temperatura de 25°C para 50°C. Infere-se, pois, que praticamente não há efeito significativo da temperatura na extração de Ca e na seletividade Ca/Ni em pH 4. Comportamento oposto é verificado em relação à extração de Mg e seletividade Mg/Ni, que apresentam efeitos positivos com relação à temperatura possivelmente associados a maior difusividade das espécies de Mg na interface líquido-líquido (Linares *et al.*, 2010; Carmel, 2000). Portanto, considerando o

aumento nos valores de ΔE_{Mg-Ni} de 19% para 47% e $\log\beta_{Mg/Ni}$ de 0,86 para 1,46 com a elevação de temperatura, tem-se que 50°C foi selecionado como nível mais apropriado para separar Ca e Mg do Ni.

5.3.2.3 Efeito do pH nas extrações de Ca, Mg e Ni e nos fatores de sinergismo

O efeito do pH nas extrações de Ca, Mg e Ni em função do pH do licor multicomponente (razão A/O = 1, T = 50°C) utilizando-se o sistema D2EHPA (0,30M) + Cyanex 272 (0,32M) é mostrado na [Figura 5.35](#). Nessa figura foram incluídas as curvas de extração dos sistemas D2EHPA (0,15 a 0,60M) + Cyanex 272 (0,64M), apresentadas anteriormente na [Figura 5.30](#), para propósitos de comparação com concentrações distintas dos extratantes.

Observa-se a ocorrência do efeito *crowding out* do Ni nas extrações de Ca em todas as situações avaliadas. Logo, além da dependência com a diferença de concentração entre as espécies metálicas Ca e Ni, esse efeito também depende do pH, do tipo e concentração do(s) extratante(s) presentes na fase orgânica. Como esses parâmetros influenciam na extração de Ni, obtêm-se como consequência, alterações na extração de Ca. Baseando-se nas curvas mostradas na [Figura 5.35](#), observa-se que o efeito *crowding out* do Ni nas extrações de Ca é afetado positivamente com o aumento da concentração de D2EHPA (queda na extração de Ca verificada em maiores valores de pH) e negativamente com a diminuição da concentração de Cyanex 272 (queda na extração de Ca verificada em menores valores de pH, incluindo redução no comprimento do patamar de extração do Ca de 2 unidades de pH para 1). Portanto, a extração de Ca é favorecida pelo aumento na concentração de D2EHPA, ao passo que o efeito *crowding out* do Ni nas extrações de Ca é desfavorecido pelo aumento na concentração de Cyanex 272. E, conforme os resultados mostrados na [Figura 5.33](#), a eficiência na extração de Ca na presença de Ni concentrado é maximizada quando as concentrações em volume de D2EHPA e de Cyanex 272 são idênticas. Em relação às extrações de Mg e Ni, verifica-se o comportamento convencional exibido por extratantes catiônicos em todas as situações analisadas, ou seja, aumento de extração metálica com o aumento de pH.

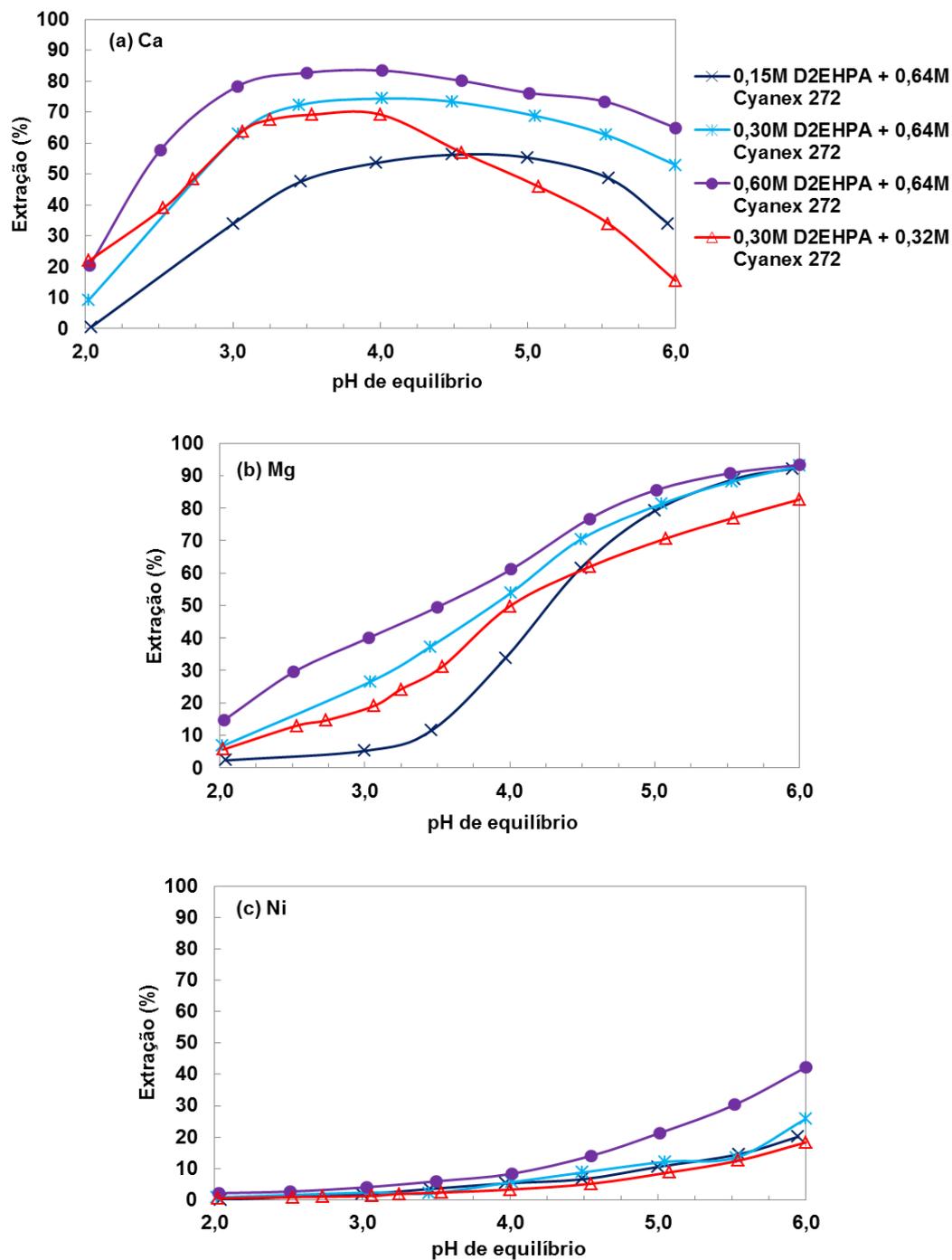


Figura 5.35: Efeito do pH nas extrações de Ca, Mg e Ni do licor multicomponente utilizando-se o sistema D2EHPA + Cyanex 272 em diferentes proporções ($[Ca] = 0,5g.L^{-1}$; $[Mg] = 3,1g.L^{-1}$; $[Ni] = 88g.L^{-1}$; diluente = Exxsol D80; razão A/O = 1; $T = 50^{\circ}C$).

Enfatiza-se que as diferenças de extração do Ca (5,1-5,2%), Mg (4,2-6,0%) e Ni (0,29-2,3%) pelos sistemas D2EHPA (0,30M) + Cyanex 272 (0,64M) e D2EHPA (0,30M) + Cyanex 272 (0,32M) são pouco significativas para $3,5 \leq \text{pH} \leq 4,0$. Portanto, reforça-se a opção pelo último sistema orgânico face a menor quantidade total de extratante utilizado (30%v/v e 20%v/v, respectivamente), o que resulta em sistemas orgânicos de menor viscosidade.

O efeito do pH no fator de sinergismo de cada metal é apresentado na [Figura 5.36](#). Para $\text{pH} > 3,5$, observa-se sinergismo nas extrações de Ca ($\log R_{\text{Ca}} > 0$) em função das maiores extração de Ca pelo sistema D2EHPA (0,30M) + Cyanex 272 (0,32M), resultando em $D_{\text{Ca}}^{\text{D2EHPA} + \text{Cyanex 272}} > D_{\text{Ca}}^{\text{D2EHPA}}$ enquanto $D_{\text{Ca}}^{\text{Cyanex 272}} \approx \text{constante}$. O $\log R_{\text{Ca}}$ diminui de 2,17 em pH 5 para 1,63 em pH 6 em decorrência do acentuado efeito *crowding out* do Ni. Isso acarreta em aumento da concentração de Ca no refinado (menores valores de $D_{\text{Ca}}^{\text{D2EHPA} + \text{Cyanex 272}}$). Efeito antagonico ($\log R_{\text{Ca}} \leq 0$) é verificado em $\text{pH} \leq 3,5$, uma vez que $D_{\text{Ca}}^{\text{D2EHPA} + \text{Cyanex 272}} < D_{\text{Ca}}^{\text{D2EHPA}}$. Em relação ao Mg observa-se sinergismo em toda a faixa de pH estudada indicando que o sistema D2EHPA (0,30M) + Cyanex 272 (0,32M) é mais eficiente na extração de Mg em comparação à soma dos extratantes individuais D2EHPA (0,30M) e Cyanex (0,32M). A partir de $\text{pH} > 5$, os valores de $\log R_{\text{Mg}}$ decrescem de 0,56 até atingir 0,33 em pH 6 em virtude do aumento das extração de Mg pelo Cyanex 272 (0,32M). Antagonismo é observado nas extrações de Ni ($\log R_{\text{Ni}} \leq 0$) favorecendo sua separação do Ca e Mg do licor na faixa de pH de 2,0 a 5,0. Para $\text{pH} > 5$, verifica-se sinergismo, sugerindo que a mistura dos extratantes é mais eficiente na extração de Ni em comparação a soma dos efeitos individuais do D2EHPA (0,30M) e Cyanex 272 (0,32M).

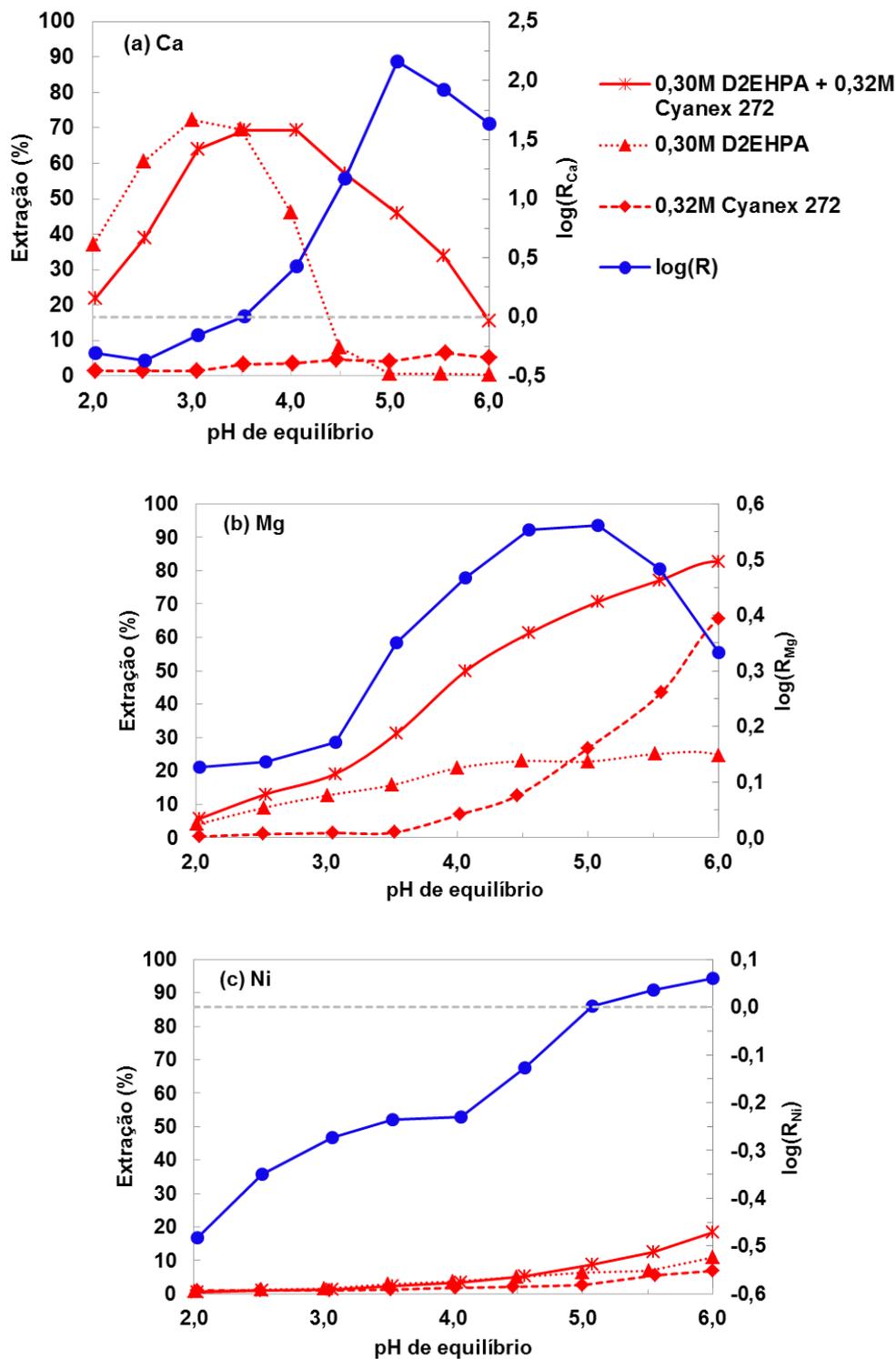


Figura 5.36: Efeito do pH nos fatores de sinergismo ($\log R_M$) de Ca, Mg e Ni pelo sistema D2EHPA (0,30M) + Cyanex 272 (0,32M) ($[Ca] = 0,5g.L^{-1}$; $[Mg] = 3,1g.L^{-1}$; $[Ni] = 88g.L^{-1}$; diluente = Exxsol D80; razão A/O = 1; $T = 50^\circ C$).

5.3.2.4 Cinética de extração de Ca, Mg e Ni com o sistema D2EHPA (0,30M) + Cyanex 272 (0,32M)

A cinética de extração do Ca, Mg e Ni do licor multicomponente pelo sistema D2EHPA (0,30M) + Cyanex 272 (0,32M) em pH = 4 e 6 (razão A/O = 1, T = 50°C) é apresentada na Figura 5.37.

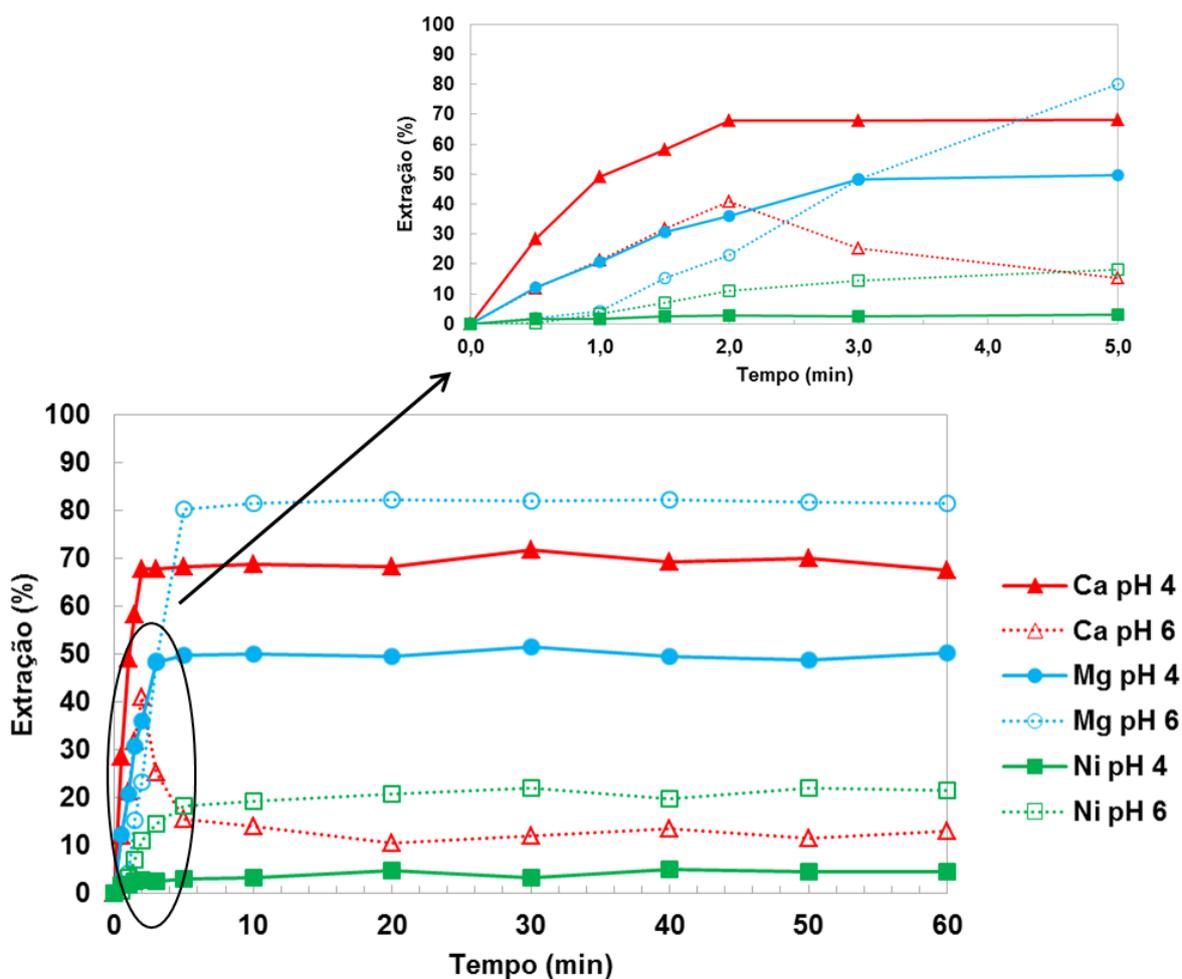


Figura 5.37: Cinética de extração metálica pelo sistema D2EHPA (0,30M) + Cyanex 272 (0,32M) ([Ca] = 0,5g.L⁻¹; [Mg] = 3,1g.L⁻¹; [Ni] = 88g.L⁻¹; diluente = Exxsol D80; razão A/O = 1; T = 50°C).

Como almejado, em pH = 4, o efeito *crowding out* do Ni não é verificado, uma vez que as extrações de Ca e Mg não decrescem ao longo de 60 minutos. Logo, corrobora-se a seleção do pH = 4 com a finalidade de remoção simultânea de Ca e Mg do licor sulfúrico concentrado em Ni. Adicionalmente, observa-se que o equilíbrio foi atingido

rapidamente em 2, 3 e 5 minutos com extrações de 69% de Ca, 50% de Mg e 3,1% de Ni, respectivamente. No entanto, pelas mesmas razões apresentadas no **item 5.2.1.2**, em pH = 6, houve 10,3% de extração adicional de Ni (concentração média de extração no extrato após 60 minutos: 12,4g.L⁻¹) em comparação a pH 4 (concentração média de extração no extrato após 60 minutos: 2,7g.L⁻¹). Consequentemente, 28% dos 41% do Ca extraídos pelo sistema D2EHPA + Cyanex 272 nos primeiros 2 minutos são lavados pelo Ni e retornam para a fase aquosa nos 8 minutos seguintes em pH 6. Após 10 minutos, a média das extrações de Ca é 12%. Portanto, as seletividades $\beta_{Ca/Ni}$ e a concentração de Ca no extrato de D2EHPA + Cyanex 272 ([Tabela V.15](#)) decrescem continuamente dificultando a separação Ca/Ni a partir de pH > 4.

Tabela V.15: Efeito do pH no extrato do sistema D2EHPA (0,30M) + Cyanex 272 (0,32M) e nas seletividades $\beta_{Ca/Ni}$ e $\beta_{Mg/Ni}$ ([Ca] = 0,5g.L⁻¹; [Mg] = 3,1g.L⁻¹; [Ni] = 88g.L⁻¹; diluente = Exxsol D80; razão A/O = 1; T = 50°C).

pH de equilíbrio	extrato em g.L ⁻¹			$\log\beta_{Ca/Ni}$	$\log\beta_{Mg/Ni}$
	Ca	Mg	Ni		
2,0	0,13	0,18	0,46	1,73	1,07
2,5	0,22	0,42	0,82	1,84	1,21
3,0	0,36	0,61	1,16	2,13	1,26
3,5	0,39	1,00	2,11	1,97	1,28
4,0	0,39	1,60	2,98	1,82	1,46
4,5	0,32	1,96	4,66	1,38	1,47
5,0	0,26	2,26	7,90	0,94	1,40
5,5	0,19	2,47	11,29	0,55	1,37
6,0	0,088	2,65	16,5	-0,089	1,33

5.3.2.5 Isoterma de extração e diagrama McCabe Thiele do Ca e Mg pelo sistema D2EHPA (0,30M) + Cyanex 272 (0,32M)

As isotermas de extrações simultâneas do Ca e Mg do licor sulfúrico multicomponente pelo sistema D2EHPA (0,30M) + Cyanex 272 (0,32M) em pH 4 e 50°C são apresentadas na [Figura 5.38](#).

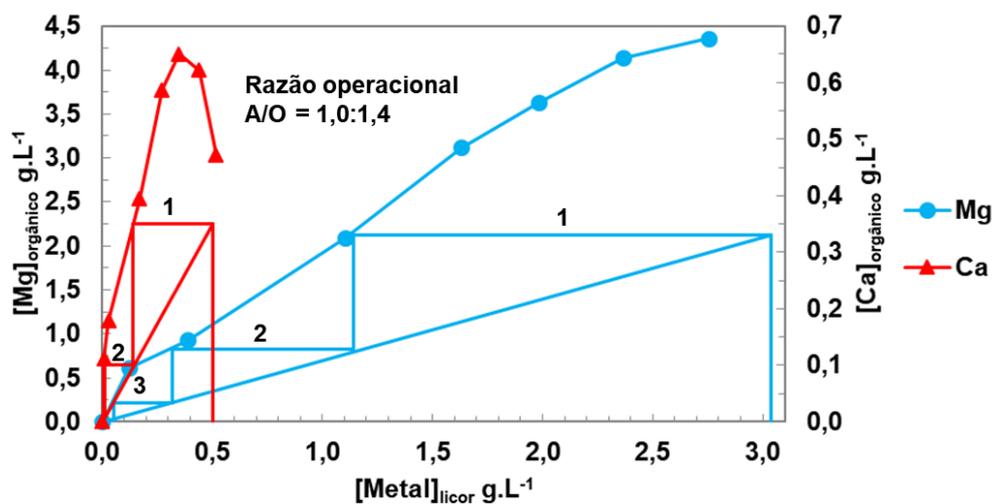


Figura 5.38: Isotermas de extração de Ca e Mg do licor sulfúrico multicomponente utilizando-se sistema D2EHPA (0,30M) + Cyanex 272 (0,32M) e diagrama McCabe Thiele ([Ca] = 0,5g.L⁻¹; [Mg] = 3,1g.L⁻¹; [Ni] = 88g.L⁻¹; razão A/O = 1; T = 50°C).

Observa-se que a máxima capacidade de carregamento do Ca e Mg no extrato de D2EHPA + Cyanex 272 é 0,65g.L⁻¹ e 4,36g.L⁻¹, respectivamente. No entanto, verifica-se pelas mesmas razões apresentadas no **item 5.2.2.3** que, para razões A/O > 3, o efeito *crowding out* do Ni reduz o carregamento de Ca para 0,47g.L⁻¹. Utilizando-se uma razão operacional A/O = 1,0/1,4 = 0,7, são requeridos 2 e 3 estágios teóricos de contatção para extrair 99,8% de Ca e 98,4% de Mg do licor. No primeiro estágio, a concentração de Ca decresce de 0,50g.L⁻¹ para 0,15g.L⁻¹ e a de Mg de 3,10g.L⁻¹ para 1,12g.L⁻¹. No segundo, diminui para aproximadamente 1mg.L⁻¹ e 0,4g.L⁻¹, respectivamente. No terceiro estágio, a concentração de Mg no refinado é reduzida para cerca de 50mg.L⁻¹.

Como desejado, as extrações de Ca e Mg não foram influenciadas pelo efeito *crowding out* do Ni com a redução da razão operacional A/O de 1 (Figura 5.39) para 0,7 (Figura 5.37) em pH = 4 a 50°C. As extrações atingiram o equilíbrio de 73% em 3 min para Ca, de 56% em 3 min para Mg e de 4,94% em 5 min para Ni. O carregamento de Ca (0,42g.L⁻¹), Mg (1,73g.L⁻¹) e Ni (4,18g.L⁻¹) no extrato de D2EHPA + Cyanex 272 é maior em comparação àqueles apresentados na Tabela V.15 para um estágio de contatção. Adicionalmente, observa-se que o aumento da concentração de Ni reduziu as seletividades $\beta_{Ca/Ni}$ e $\beta_{Mg/Ni}$ para 58 (ou $\log\beta_{Ca/Ni} = 1,76$) e 27 (ou

$\log\beta_{\text{Mg/Ni}} = 1,43$), respectivamente. No entanto, a variação da concentração de Ni no extrato ($1,2\text{g.L}^{-1}$) ainda é relativamente baixa.

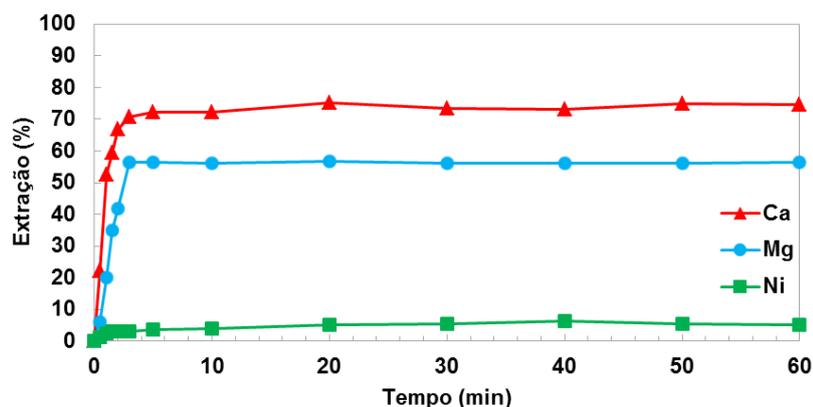


Figura 5.39: Cinética de extração de Ca, Mg e Ni pelo sistema D2EHPA (0,30M) + Cyanex 272 (0,32M) ($[\text{Ca}] = 0,5\text{g.L}^{-1}$; $[\text{Mg}] = 3,1\text{g.L}^{-1}$; $[\text{Ni}] = 86\text{g.L}^{-1}$; diluente = Exxsol D80; razão A/O = 0,7; $T = 50^\circ\text{C}$).

Os resultados da contatação de soluções orgânicas novas para o sistema D2EHPA (0,30M) + Cyanex 272 (0,32M) ao mesmo licor sulfúrico multicomponente ($\text{pH} = 4$, razão A/O = 0,7, $T = 50^\circ\text{C}$) estão apresentados na **Figura 5.40**.

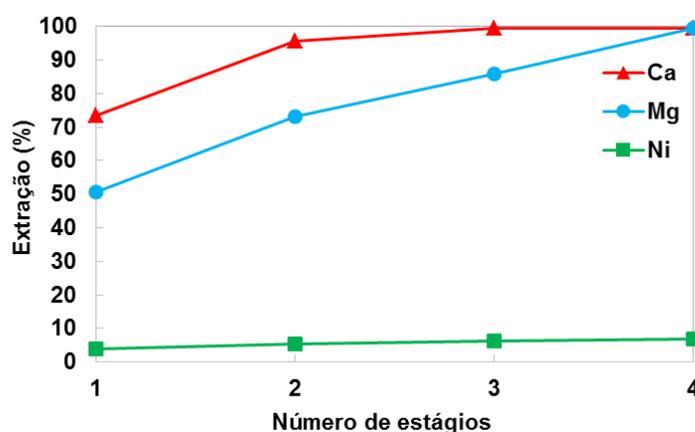


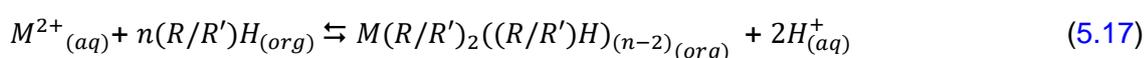
Figura 5.40: Extração simultânea de Ca, Mg e Ni do licor sulfúrico em cada estágio de contatação pelo sistema D2EHPA (0,30M) + Cyanex 272 (0,32M) ($[\text{Ca}] = 0,5\text{g.L}^{-1}$; $[\text{Mg}] = 3,1\text{g.L}^{-1}$; $[\text{Ni}] = 88\text{g.L}^{-1}$; diluente = Exxsol D80; razão A/O = 1; $T = 50^\circ\text{C}$).

Observa-se que são extraídos 99,5% de Ca e 86% de Mg utilizando-se 3 estágios teóricos de contatação. Portanto, esse resultado diverge daquele obtido pelo diagrama

McCabe Thiele ([Figura 5.38](#)). Torna-se necessário adicionar um quarto estágio de contatação para aumentar a extração de Mg para 99,6%, obtendo-se um refinado com apenas 0,003g.L⁻¹ de Ca, 0,013g.L⁻¹ de Mg e 82,5g.L⁻¹ de Ni.

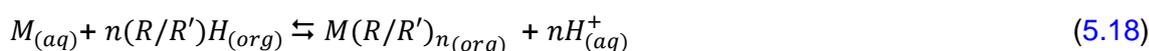
5.3.2.6 Reações de extração de Ca, Mg e Ni com o sistema D2EHPA (0,30M) + Cyanex 272 (0,32M)

A [Equação 5.17](#), sugerida por [Darvishi et al. \(2005\)](#), descreve a extração de um íon metálico por uma mistura de extratantes organofosforados. O mecanismo de extração é similar ao apresentado por [Kumar et al. \(2009\)](#), conforme relatado no **item 5.2.1.4**.



M^{2+} cátion divalente em solução aquosa monocomponente;
 $n(R/R')H$ mistura de extratantes organofosforados na fase orgânica. R e R' representam D2EHPA e Cyanex 272, respectivamente;
 $M(R/R')_2((R/R')H)_{(n-2)}$ complexo organometálico na fase orgânica.

Almejando-se incorporar os efeitos das concentrações reais do Ca (0,5g.L⁻¹), Mg (3,1g.L⁻¹) e Ni (88g.L⁻¹) em solução aquosa multicomponente, a [Equação 5.17](#) foi substituída na [Equação 5.8](#), utilizada por [Innocenzi e Veglio \(2012\)](#), que se mostrou adequada para descrever o equilíbrio dos demais sistemas investigados no presente trabalho, obtendo-se a [Equação 5.18](#).



A constante de equilíbrio aparente total, K, pode ser calculada pela [Equação 5.19](#), considerando-se o coeficiente de atividade unitário.

$$K = \prod K_i = \left(\frac{[H^+]}{[RH]} \right)^n \prod \frac{[M_i R_n]}{[M_i]} = D \left(\frac{[H^+]}{[RH]} \right)^n \quad (5.19)$$

em que i = Ca, Mg e Ni. Logo, obtém-se:

$$\log(D) = \log(K) + npH + n\log(RH) \quad (5.20)$$

As concentrações do sistema D2EHPA (0,30M) + Cyanex 272 (0,32M) no equilíbrio foram calculadas pelas Equações 5.21 e 5.22:

$$[RH]_{(org)} = [RH]_{inicial} - \sum_i [M_i R_n]_{(org)} \quad (5.21)$$

$$[M_i R_n]_{(org)} = ([M_i]_{inicial(aq)} - [M_i]_{final(aq)}) V_{aq} / V_{org} \quad (5.22)$$

em que V_{aq} and V_{org} correspondem aos volumes das fases aquosa e orgânica, respectivamente.

O efeito do pH na distribuição metálica considerando o licor multicomponente ($[Ca] = 0,5g.L^{-1} + [Mg] = 3,1g.L^{-1} + [Ni] = 88g.L^{-1}$) pelo sistema D2EHPA (0,30M) + Cyanex 272 (0,32M) na faixa de pH de 2,0 a 4,0 (razão A/O = 1, T = 50°C) é apresentado na Figura 5.41.

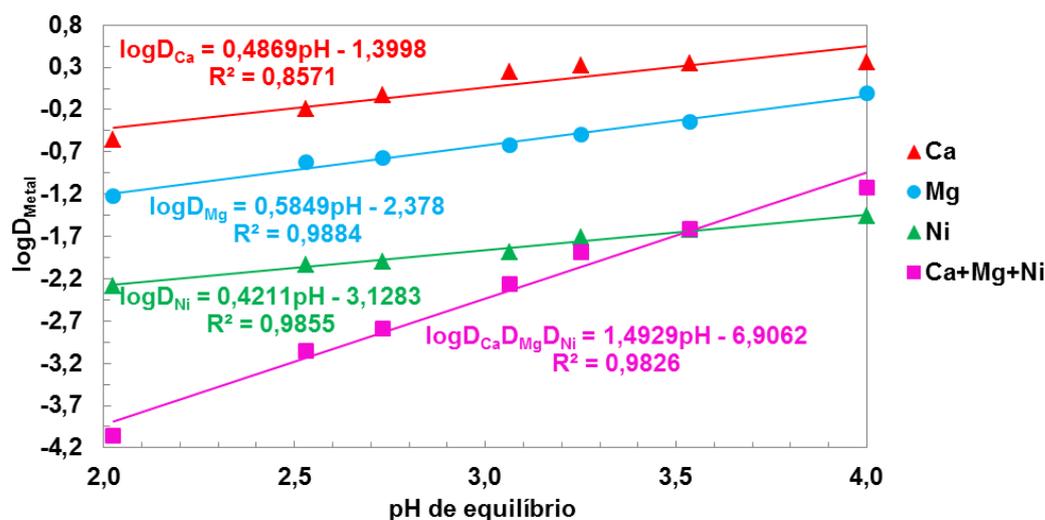


Figura 5.41: Determinação do número real de moles do sistema D2EHPA (0,30M) + Cyanex 272 (0,32M) na extração de Ca, Mg e Ni do licor multicomponente ($[Ca] = 0,5g.L^{-1}$; $[Mg] = 3,1g.L^{-1}$; $[Ni] = 88g.L^{-1}$; diluente = Exxsol D80; razão A/O = 1; T = 50°C).

Verifica-se que os dados experimentais estão ajustados apropriadamente em uma linha reta com $R^2 > 0,85$. A soma do número real de moles de D2EHPA + Cyanex 272 envolvida na reação de extração de 1 mol de Ca, Mg e Ni é 0,4869, 0,5849 e 0,4211

moles, respectivamente, obtendo-se $n_{\text{total}} = 1,4929$ moles. Portanto, são requeridos 0,0061, 0,073 e 0,63 moles de D2EHPA + Cyanex 272 para extrair $0,5\text{g.L}^{-1}$ ($0,012\text{mol.L}^{-1}$) de Ca, $3,1\text{g.L}^{-1}$ ($0,13\text{mol.L}^{-1}$) de Mg e 88g.L^{-1} ($1,5\text{mol.L}^{-1}$) de Ni, respectivamente. Logo, são necessários 0,7091 moles de D2EHPA + Cyanex 272 para extrair os 3 metais simultaneamente do licor para $2 \leq \text{pH} \leq 4$. Os valores das constantes de equilíbrio foram calculados substituindo os valores do pH de equilíbrio, coeficientes de distribuição e concentração da mistura de D2EHPA + Cyanex 272 no equilíbrio nas [Equações 5.21, 5.22 e 5.19](#). Logo, $K_{\text{Ca}} > K_{\text{Mg}} > K_{\text{Ni}}$, obtendo-se $K = K_{\text{Ca}}K_{\text{Mg}}K_{\text{Ni}} = 1,17 \times 10^{-6}$ ([Tabela V.16](#)).

Tabela V.16: Estequiometria real da mistura D2EHPA + Cyanex 272 e valores das constantes de equilíbrio na extração de Ca, Mg e Ni do licor multicomponente ($[\text{Ca}] = 0,5\text{g.L}^{-1}$; $[\text{Mg}] = 3,1\text{g.L}^{-1}$; $[\text{Ni}] = 88\text{g.L}^{-1}$; diluente = Exxsol D80; razão A/O = 1, T = 50°C).

Metais	Concentração inicial dos metais no licor multicomponente (M)	Número real de moles de D2EHPA + Cyanex 272 envolvidos na extração	Valores das constantes de equilíbrio (K_i)
Ca	0,012	0,006	0,0770
Mg	0,125	0,073	0,0087
Ni	1,500	0,630	0,0013

5.3.2.7 Análises de FT-IR dos complexos organometálicos do sistema D2EHPA (0,30M) + Cyanex 272 (0,32M)

Medidas de FT-IR dos extratos do sistema D2EHPA (0,30M) + Cyanex 272 (0,32M) carregados em diferentes condições de acidez, em pH = 3 e 6 (razão A/O = 1 e 50°C), são apresentadas nas [Figuras 5.42 e 5.43](#), respectivamente.

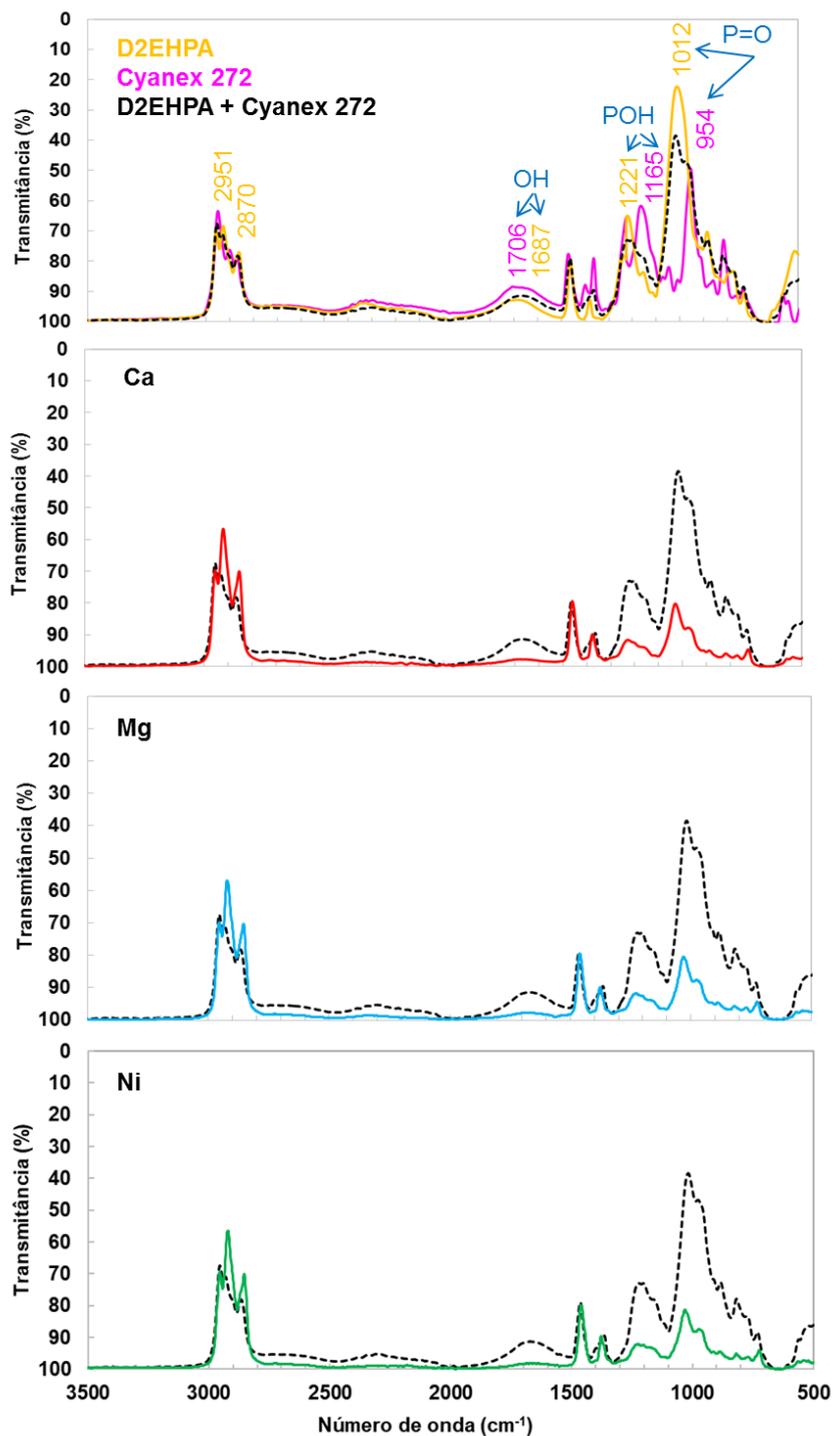


Figura 5.42: Espectros de FT-IR dos extratos monocomponentes obtidos em pH = 3 pelo sistema D2EHPA (0,30M) + Cyanex 272 (0,32M) ([Ca] = 0,49g.L⁻¹; [Mg] = 1,41g.L⁻¹; [Ni] = 1,68g.L⁻¹; diluente = Exxsol D80; razão A/O = 1; T = 50°C).

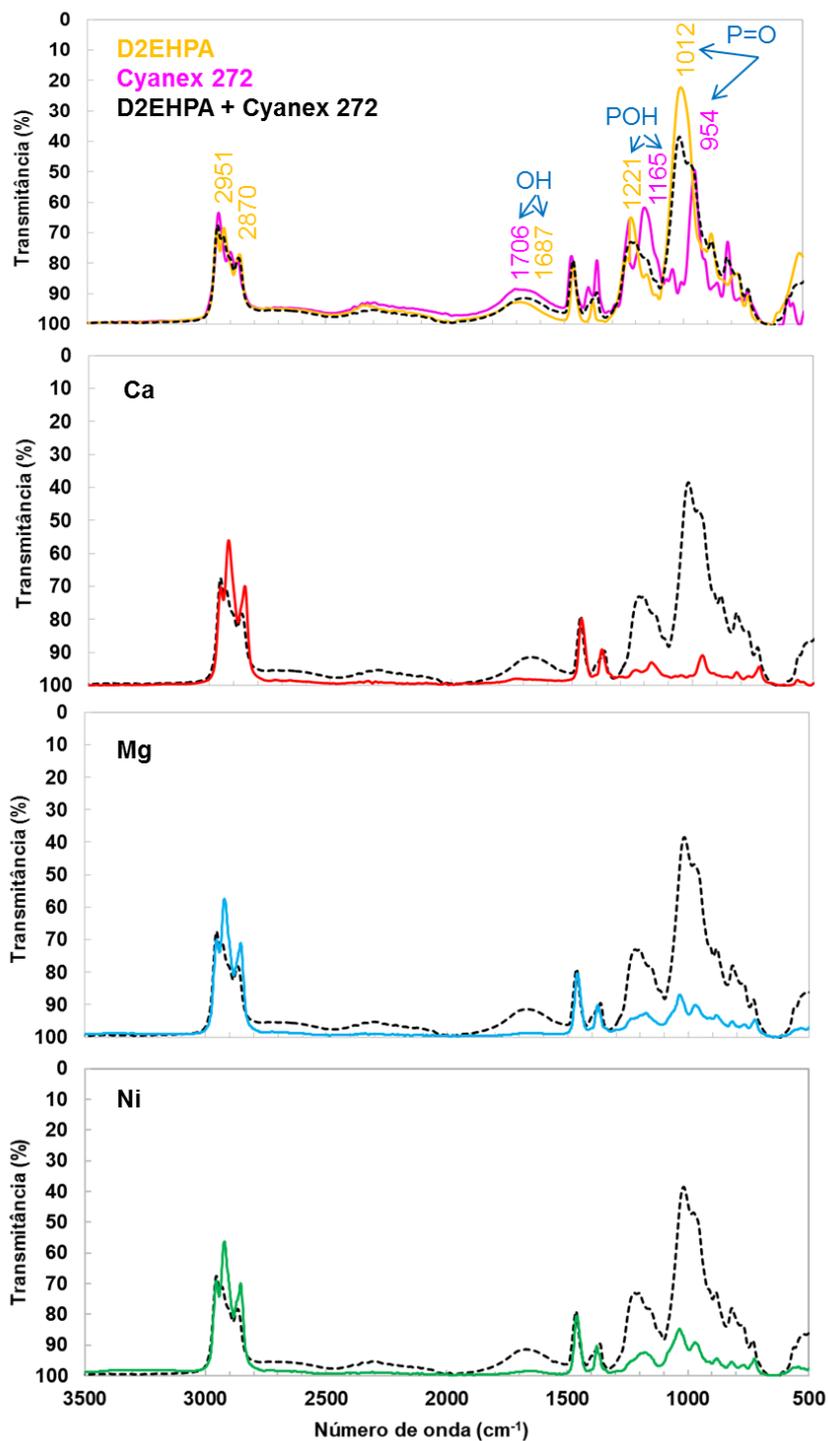


Figura 5.43: Espectros de FT-IR dos extratos monocomponentes obtidos em pH = 6 pelo sistema D2EHPA (0,30M) + Cyanex 272 (0,32M) ($[Ca] = 0,5g.L^{-1}$; $[Mg] = 3,1g.L^{-1}$; $[Ni] = 17,6g.L^{-1}$; diluente = Exxsol D80; razão A/O = 1; T = 50°C).

Verifica-se que as bandas características vibracionais 1012cm^{-1} (P–O–H), 1221cm^{-1} (P=O) e 1687cm^{-1} (OH) correspondem ao D2EHPA puro. Similarmente, 954cm^{-1} (P–O–H), 1165cm^{-1} (P=O) e 1706cm^{-1} (OH) denotam às do Cyanex 272 puro. Logo, essas bandas características podem ser identificadas na mistura D2EHPA + Cyanex 272 puro. Adicionalmente, 2923 e 2861cm^{-1} representam as bandas de estiramento do grupo C–H, enquanto 1469 e 1384cm^{-1} correspondem às bandas de deformação vibracional do grupo C–H, confirmando a presença de grupos CH_3 ligados aos átomos de carbono. Resultados semelhantes foram relatados por [Darvishi et al. \(2005\)](#), [Morais e Mansur \(2004\)](#), [Meyono et al. \(2002\)](#) e [Sainz-Diaz et al. \(1996\)](#).

Observa-se nos extratos sinérgicos monocomponentes carregados tanto em $\text{pH} = 3$ ($[\text{Ca}] = 0,49\text{g.L}^{-1}$, $[\text{Mg}] = 1,41\text{g.L}^{-1}$ e $[\text{Ni}] = 1,68\text{g.L}^{-1}$) quanto em $\text{pH} = 6$ ($[\text{Ca}] = 0,5\text{g.L}^{-1}$, $[\text{Mg}] = 3,1\text{g.L}^{-1}$ e $[\text{Ni}] = 17,6\text{g.L}^{-1}$) que a transmitância das bandas características vibracionais do D2EHPA e Cyanex 272 aumentaram e se deslocaram. Esse comportamento evidencia a existência de um mecanismo de troca entre o cátion metálico (Ca^{2+} , Mg^{2+} e Ni^{2+}) e o íon H^+ . Portanto, para $3 \leq \text{pH} \leq 6$, infere-se que D2EHPA e Cyanex 272 podem participar simultaneamente do mecanismo de extração metálica, logo complexos organometálicos do tipo D2EHPA-Metal-Cyanex 272, conforme apresentado na [Figura 5.44](#), podem ser obtidos. Resultados similares de análises de FT-IR para os complexos de Co (5g.L^{-1}) com D2EHPA (0,3M) + Cyanex 302 (0,3M) foram obtidos por [Darvishi et al. \(2005\)](#) e Ni (5g.L^{-1}) com D2EHPA (0,3M) + Cyanex 272 (0,3M) por [Santanilla \(2017\)](#) e [Darvishi et al. \(2005\)](#). Isso reforça o resultado da [Figura 5.33](#), em que a condição de extração e seletividade mais favorável foi encontrada na proporção de extratantes $[\text{D2EHPA}] = [\text{Cyanex 272}]$.

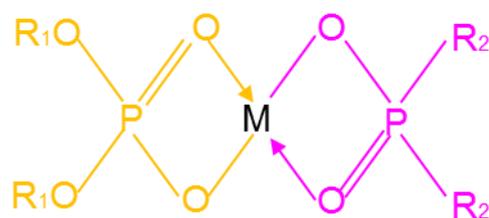


Figura 5.44: Representação do complexo organometálico obtido pelo sistema D2EHPA (0,30M) + Cyanex 272 (0,32M) ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Mg}$ ou Ni) (em amarelo: molécula de D2EHPA, $\text{R}_1 = \text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{HCH}_2$; em rosa: molécula de Cyanex 272, $\text{R}_2 = \text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$).

5.3.2.8 Reextração seletiva do Ni do extrato de D2EHPA (0,30M) + Cyanex 272 (0,32M)

A faixa de 0,02-0,13M de H_2SO_4 (Figura 5.32, item 5.3.1.3) foi selecionada para avaliar o efeito da temperatura e o número de estágios teóricos necessários visando a separação Ni/Metal na fase orgânica contendo $6,05g.L^{-1}$ de Ni, $0,50g.L^{-1}$ de Ca e $3,03g.L^{-1}$ de Mg. As razões molares do Ni em relação ao Ca e Mg $([Ni]/[Metal])_{aquoso}$ no reextrato a 25 e $50^\circ C$ são apresentadas na Figura 5.45.

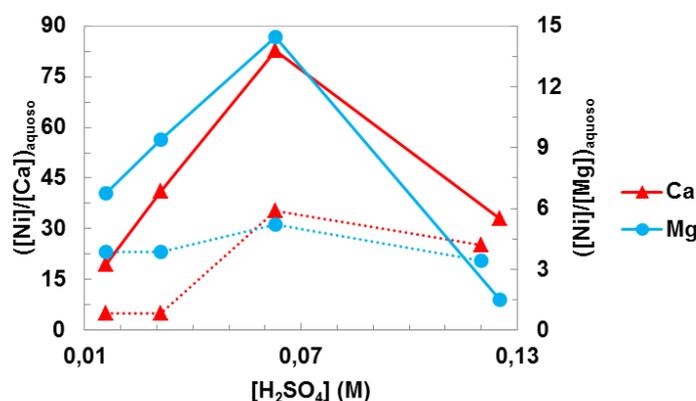


Figura 5.45: Efeito da variação da concentração de H_2SO_4 na razão molar $([Ni]/[Metal])_{aquoso}$ no reextrato do sistema D2EHPA (0,30M) + Cyanex 272 (0,32M) (linhas pontilhada: $T = 25^\circ C$, linhas contínuas $T = 50^\circ C$; $[Ca] = 0,5g.L^{-1}$; $[Mg] = 3,03g.L^{-1}$; $[Ni] = 6,05g.L^{-1}$; diluente = Exssol D80; razão A/O = 1).

Verifica-se que a reextração seletiva do Ni é beneficiada a $50^\circ C$. O aumento de temperatura pode ter favorecido a difusividade das espécies de Ni na interface líquido-líquido em decorrência da menor viscosidade das fases líquidas, resultando em maiores valores da razão $([Ni]/[Metal])_{aquoso}$ (Linares *et al.*, 2010; Carmel, 2000). Quando $[H_2SO_4] = 0,063M$, valores máximos de $([Ni]/[Metal])_{aq}$ são alcançados tanto a $50^\circ C$ ($([Ni]/[Ca])_{aquoso} = 83$ e $([Ni]/[Mg])_{aquoso} = 14$) quanto a $25^\circ C$ ($([Ni]/[Ca])_{aquoso} = 35$ e $([Ni]/[Mg])_{aquoso} = 5$). Para $[H_2SO_4] > 0,063M$, as razões $([Ni]/[Metal])_{aquoso}$ decrescem em decorrência do aumento das concentrações de Ca e Mg no reextrato, já que o aumento na concentração de H_2SO_4 favorece a reextração dos metais tornando o processo menos seletivo. Portanto, $50^\circ C$ e $[H_2SO_4] = 0,063M$ foram selecionados para determinar o número de estágios teóricos de contatação almejando-se a recuperação seletiva do Ni (Figura 5.46), conforme descrito no item 5.2.1.5.

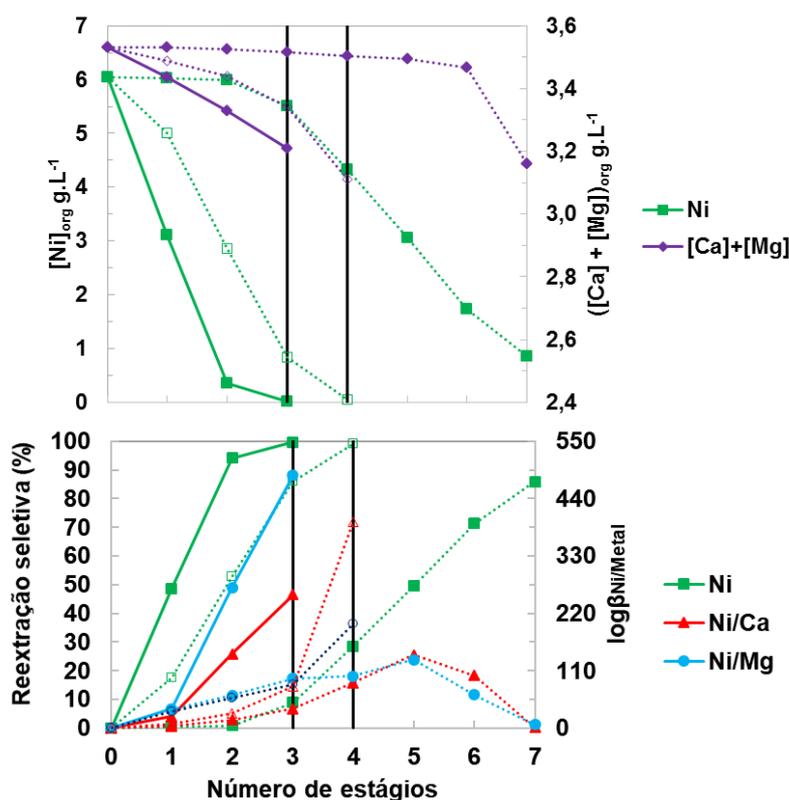


Figura 5.46: Reextração seletiva de Ni, fatores de separação (Ni/Ca e Ni/Mg) e variação da concentração de Ni e da soma de $([Ca] + [Mg])$ no extrato de D2EHPA (0,30M) + Cyanex 272 (0,32M) em cada estágio de contatação (linhas contínuas: razão O/A = 1 e $[H_2SO_4] = 0,063M$; linhas pontilhada: razão O/A = 2, símbolos fechados $[H_2SO_4] = 0,063M$ e símbolos abertos $[H_2SO_4] = 0,045M$; $T = 50^\circ C$; diluente = Exssol D80).

Recuperação seletiva de 99,7% de Ni foi obtida em 3 estágios sucessivos utilizando-se razão O/A = 1. A concentração de Ni no extrato de D2EHPA + Cyanex 272 diminuiu de $6,05 \text{ g.L}^{-1}$ para $3,10 \text{ g.L}^{-1}$ no primeiro estágio, para $0,36 \text{ g.L}^{-1}$ no segundo estágio e para $0,021 \text{ g.L}^{-1}$ no terceiro estágio. Como almejado, 96,4% (ou $3,21 \text{ g.L}^{-1}$) da soma das concentrações de Ca e Mg permaneceram no extrato, o que resultou em $\beta_{Ni/Ca} = 22, 142, 256$ e $\beta_{Ni/Mg} = 37, 270, 484$ em cada estágio de contatação, respectivamente. Após os 3 estágios, o reextrato contém $2,01 \text{ g.L}^{-1}$ de Ni e apenas $0,024 \text{ g.L}^{-1}$ de Ca e $0,084 \text{ g.L}^{-1}$ de Mg. Aumentando a razão O/A para 2, observa-se que são recuperados seletivamente 99,2% de Ni em 4 estágios sucessivos. A concentração de Ni no extrato em cada estágio foi de $4,99 \text{ g.L}^{-1}$, $2,86 \text{ g.L}^{-1}$, $0,84 \text{ g.L}^{-1}$ e $0,049 \text{ g.L}^{-1}$, respectivamente. Cerca de $3,21 \text{ g.L}^{-1}$ (93,04%) da soma da concentração de Ca e Mg permaneceram na fase orgânica após as 4 contatações. As seletividades obtidas do primeiro ao quarto

estágios foram $\beta_{Ni/Ca} = 7, 28, 82, 396$ e $\beta_{Ni/Mg} = 32, 57, 84, 200$, respectivamente. A concentração de Ni, Ca e Mg no reextrato após as 4 contatações é $2,99\text{g.L}^{-1}$, $0,029\text{g.L}^{-1}$ e $0,18\text{g.L}^{-1}$, respectivamente.

Com o intuito de reduzir a concentração de Mg no reextrato utilizando-se razão O/A = 2, a concentração de H_2SO_4 foi reduzida para 0,045M. Nessa condição, 7 estágios sucessivos foram requeridos para se obter 86% de recuperação seletiva do Ni. Sua concentração em cada estágio foi de $6,02\text{g.L}^{-1}$, $5,99\text{g.L}^{-1}$, $5,51\text{g.L}^{-1}$, $4,32\text{g.L}^{-1}$, $3,06\text{g.L}^{-1}$, $1,74\text{g.L}^{-1}$ e $0,85\text{g.L}^{-1}$, respectivamente. Aproximadamente, 91,2% ($3,16\text{g.L}^{-1}$) da soma das concentrações de Ca e Mg permaneceram no extrato. Os fatores de separação obtidos do primeiro ao sétimo estágio são $\beta_{Ni/Ca} = 4, 16, 37, 87, 140, 101, 0,95$, e $\beta_{Ni/Mg} = 36, 63, 95, 100, 131, 64, 7$, respectivamente. O reextrato após as 7 contatações contém $1,58\text{g.L}^{-1}$ de Ni com apenas $0,045\text{g.L}^{-1}$ de Ca e $0,061\text{g.L}^{-1}$ de Mg. Portanto, para razão O/A > 1, maior número de estágios e redução da concentração de H_2SO_4 são necessários para se alcançar menores níveis de concentração de Ca e Mg no reextrato. Por razões econômicas (menor número de misturadores-decantadores em operação contínua), sugere-se o uso da razão operacional O/A = 1.

O reextrato obtido pode ser adicionado ao refinado da etapa de extração simultânea de Ca e Mg. O volume do reextrato a ser adicionado deve ser de 1-3% do volume do refinado para minimizar a diluição do Ni. A solução final obtida contendo cerca de 80g.L^{-1} de Ni, $0,01\text{g.L}^{-1}$ de Ca e $0,05\text{g.L}^{-1}$ de Mg pode ser direcionada a etapa de eletrorrecuperação.

5.3.2.9 Cinética de reextração seletiva do Ni do extrato de D2EHPA (0,30M) + Cyanex 272 (0,32M)

A cinética de reextração seletiva do Ni do extrato de D2EHPA (0,30M) + Cyanex 272 (0,32M) contendo $5,22\text{g.L}^{-1}$ de Ni, $0,50\text{g.L}^{-1}$ de Ca e $3,08\text{g.L}^{-1}$ de Mg referente a primeira contatação ($[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,063\text{M}$, razão A/O = 1, T = 50°C) é apresentada na [Figura 5.47](#). Observa-se que a cinética de recuperação seletiva do Ni é rápida, alcançando uma extração média no equilíbrio de 50,9% em apenas 30 segundos.

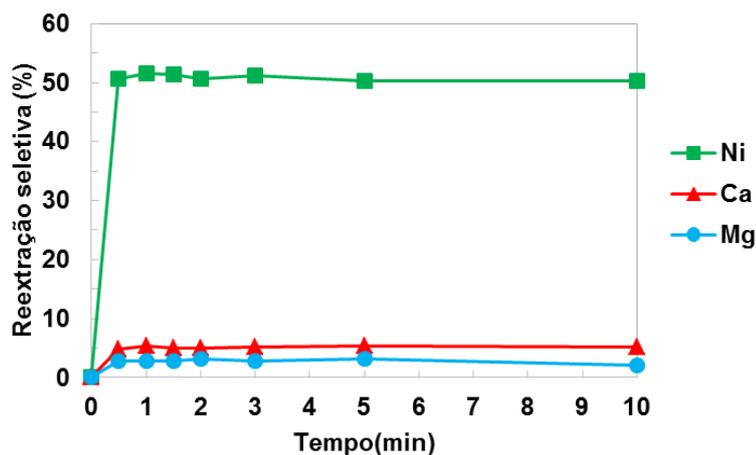


Figura 5.47: Cinética de reextração seletiva do Ni do extrato de D2EHPA (0,30M) + Cyanex 272 (0,32M) contendo Ca e Mg ($[Ca] = 0,5g.L^{-1}$; $[Mg] = 3,08g.L^{-1}$; $[Ni] = 5,22g.L^{-1}$; $[H_2SO_4] = 0,063M$; razão A/O = 1; $T = 50^{\circ}C$; uma contatação).

5.3.2.10 Reextração de Ca e Mg do extrato lavado de D2EHPA (0,30M) + Cyanex 272 (0,32M)

O extrato lavado ($[Ca] = 0,44g.L^{-1}$ e $[Mg] = 2,78g.L^{-1}$) foi submetido a etapa de reextração. Os efeitos da temperatura e da concentração de HCl (razão O/A = 10) na reextração simultânea do Ca e Mg estão apresentados na [Figura 5.48](#).

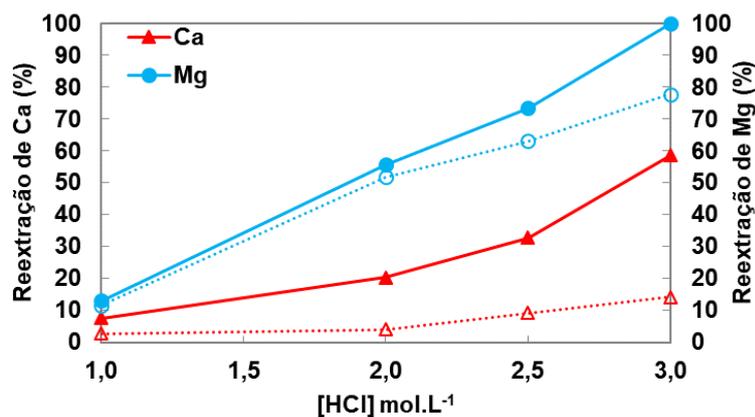


Figura 5.48: Efeito da temperatura e da concentração de HCl na reextração de Ca e Mg do extrato lavado de D2EHPA (0,30M) + Cyanex 272 (0,32M) (linhas pontilhadas: $T = 25^{\circ}C$ e linhas contínuas: $T = 50^{\circ}C$; $[Ca] = 0,44g.L^{-1}$; $[Mg] = 2,78g.L^{-1}$; razão O/A = 10).

Verifica-se que o aumento da temperatura e da concentração de HCl, pelas mesmas razões apresentadas nos **itens 5.3.2.8 e 5.2.2.6**, acarretaram em incrementos de reextrações simultâneas de Ca e Mg do extrato. Por exemplo, utilizando-se 3M de HCl a 50°C, foram reextraídos 99,9% de Mg e 58,9% de Ca contra 77,8% e 14,2% a 25°C, respectivamente. Para o H₂SO₄ (1M, razão O/A = 2), obteve-se efeito pouco significativo da temperatura nas reextrações metálicas. As diferenças de reextrações do Mg em cada temperatura ($\Delta R(\%)_{Mg}^{50^{\circ}C-25^{\circ}C}$) foi de apenas 0,13% e para o Ca obteve-se $\Delta R(\%)_{Ca}^{50^{\circ}C-25^{\circ}C} = -1,1\%$. Nessas condições operacionais as reextrações de Mg e Ca foram de 99% e 90%, respectivamente. Para razões O/A ≥ 2 e [H₂SO₄] = 2M, observou-se a formação de um precipitado branco pelos mesmos motivos relatados no **item 5.2.1.6** Portanto, 1M H₂SO₄, 3M HCl e 50°C foram selecionados para a obtenção das isotermas de reextração do Ca e Mg. Os resultados estão apresentados nas [Figuras 5.49 e 5.50](#), respectivamente.

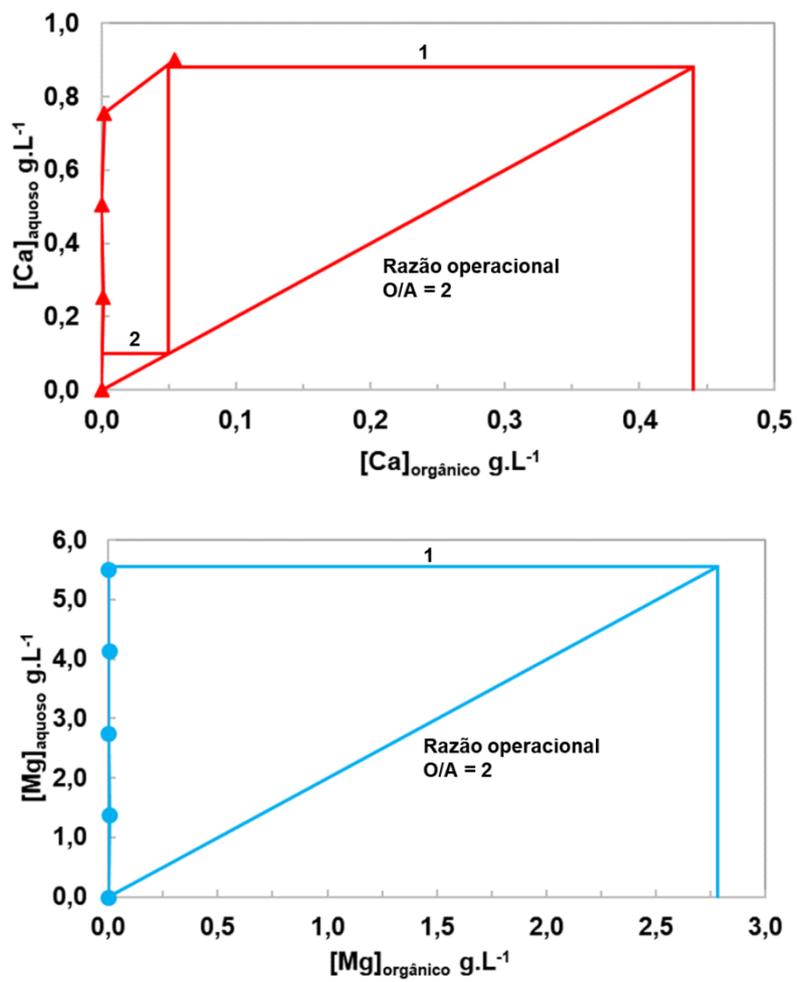


Figura 5.49: Isotermas de reextração do Ca e Mg com H₂SO₄ (1M) do extrato lavado de D2EHPA (0,30M) + Cyanex 272 (0,32M) incluindo diagramas McCabe Thiele (T = 50°C).

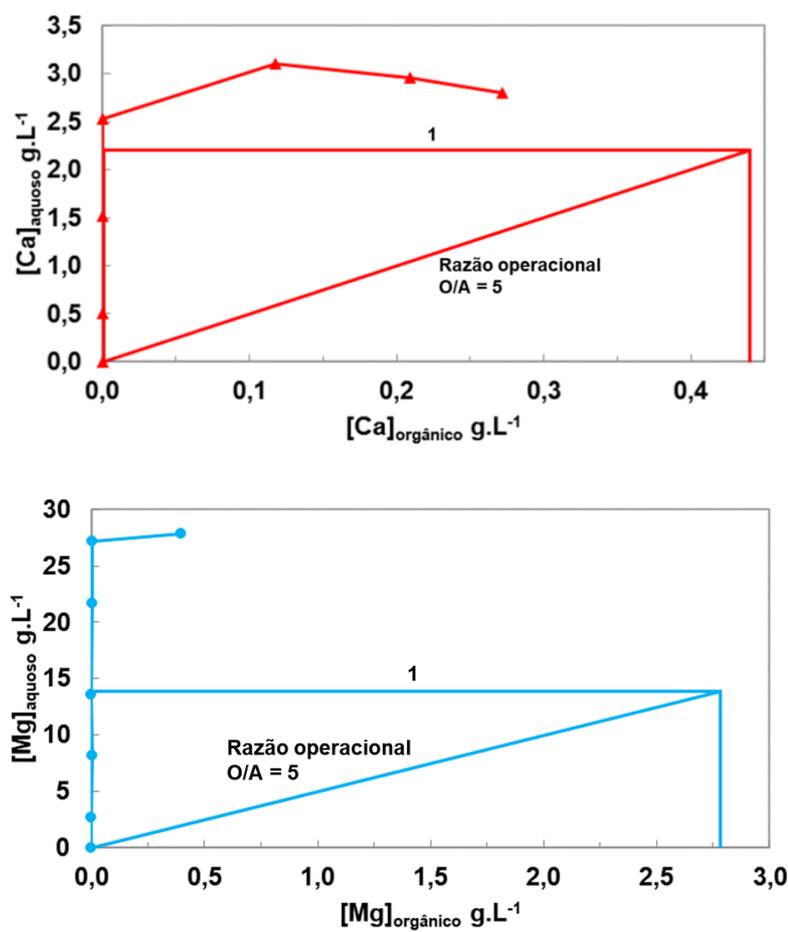


Figura 5.50: Isotermas de reextração do Ca e Mg com HCl (3M) do extrato lavado de D2EHPA (0,30M) + Cyanex 272 (0,32M) incluindo diagramas McCabe Thiele ($T = 50^{\circ}\text{C}$).

Em relação ao H_2SO_4 , verifica-se que 2 estágios teóricos de contatação são necessários para reextrair 99,9% de Ca utilizando-se uma razão operacional $O/A = 2$. Enquanto 99,9% de Mg são reextraídos em apenas 1 estágio teórico de contatação. Menos de 2mg.L^{-1} de ambos metais permanecem na fase orgânica. O reextrato contém aproximadamente $0,5\text{g.L}^{-1}$ de Ca e $1,4\text{g.L}^{-1}$ de Mg a 50°C . Para o HCl, observa-se que para a obtenção de um estágio teórico de contatação a razão operacional O/A é dependente da isoterma de reextração do Ca. Pois para $5 < \text{razões } O/A \leq 12$ a quantidade remanescente de Ca no extrato aumenta de $0,001\text{g.L}^{-1}$ para $0,27\text{g.L}^{-1}$. Isso indica que a reextração do Ca do extrato é mais difícil em comparação ao Mg pelas mesmas razões apresentadas no **item 5.2.1.6**. Portanto, utilizando-se uma razão operacional $O/A = 5$, um estágio teórico de contatação é requerido para

reextrair 99,9% de Ca e Mg. Menos de 2mg.L^{-1} permanecem na fase orgânica. O reextrato contém $2,2\text{g.L}^{-1}$ de Ca e $13,9\text{g.L}^{-1}$ de Mg.

5.3.2.11 Cinética de reextração metálica do extrato lavado de D2EHPA (0,30M) + Cyanex 272 (0,32M)

O efeito do tempo na reextração do Ca ($0,44\text{g.L}^{-1}$) e Mg ($2,78\text{g.L}^{-1}$) do extrato de D2EHPA (0,30M) + Cyanex 272 (0,32M) pelo H_2SO_4 (0,25M) e HCl (1M) a 50°C e razão A/O = 1 é apresentado na [Figura 5.51](#).

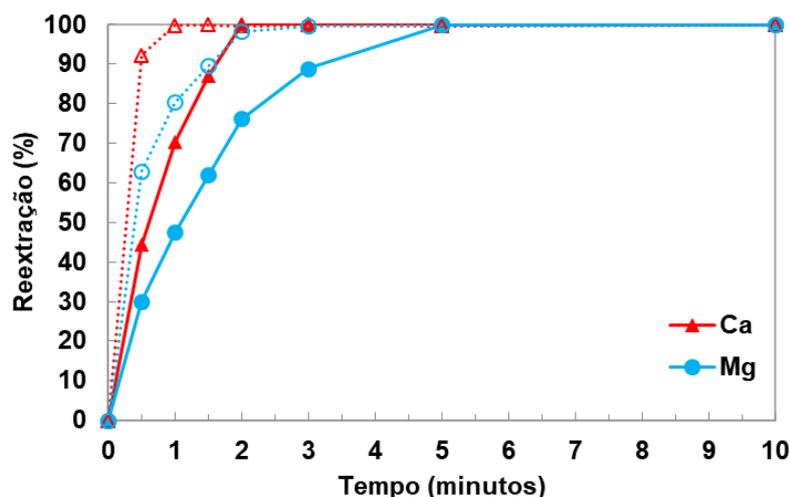


Figura 5.51: Cinética de reextração do Ca e Mg do extrato lavado de D2EHPA (0,30M) + Cyanex 272 (0,32M) pelo H_2SO_4 (0,25M, linhas contínuas e símbolos fechados) e pelo HCl (1M, linhas pontilhadas e símbolos abertos) ($[\text{Ca}] = 0,44\text{g.L}^{-1}$; $[\text{Mg}] = 2,78\text{g.L}^{-1}$; razão A/O = 1; $T = 50^\circ\text{C}$).

Verifica-se que a reextração do Ca e Mg do extrato também é rápida. O Ca atinge o equilíbrio em apenas 1 minuto pelo H_2SO_4 (0,25M) e apenas 2 minutos pelo HCl (1M) com reextração superior a 99,9%. Em relação ao Mg, observa-se que o seu equilíbrio é atingido mais rapidamente pelo HCl (1M). Em apenas 3 minutos, reextração superior a 99,9% foi obtida. Para o H_2SO_4 (0,25M), seu equilíbrio foi atingido em 5 minutos com mais de 99,9% de reextração. Os complexos de D2EHPA-Mg-Cyanex 272 podem ser mais hidrofóbicos e/ou apresentarem menor difusividade na interface líquido-líquido. Isso poderia acarretar em um tempo maior de reextração do Mg, conforme

relatado no **item 5.2.1.7**. Por razões econômicas, sugere-se a reextração simultânea do Ca e Mg do extrato de D2EHPA + Cyanex 272 com HCl.

5.3.2.12 Fluxograma geral de purificação de Ni utilizando-se extração por solventes sinérgica

O fluxograma geral de purificação de Ni utilizando-se extração por solventes sinérgica de Ca e Mg com o sistema D2EHPA (0,30M) + Cyanex 272 (0,32M) é apresentado na [Figura 5.52](#).

A remoção de Cu, Zn, Co e Mn (envoltório em azul) é baseada na literatura conforme descrito no **item 5.2.3** e o refinado concentrado em Ni é submetido à etapa de extração simultânea de Ca e Mg pelo sistema sinérgico D2EHPA (0,30M) + Cyanex 272 (0,32M) (envoltório em vermelho). Ca e Mg são extraídos do licor em 4 estágios teóricos de contatação, pH = 4, razão A/O = 0,7 a 50°C. Ni coextraído com o Ca e Mg pode ser recuperado via reextração seletiva ($[H_2SO_4] = 0,063M$, 3 estágios teóricos de contatação, razão A/O = 1 a 50°C). O reextrato de Ni obtido pode ser adicionado ao refinado concentrado em Ni. O licor resultante contendo aproximadamente 80g.L⁻¹ (pureza de 99,98%) pode ser direcionado a etapa de eletrorrecuperação almejando-se a obtenção de catodos de Ni. Em seguida, Ca e Mg são reextraídos do extrato lavado pelo HCl (3M), razão O/A = 5, 50°C em uma única contatação. O reextrato contendo 2,2g.L⁻¹ de Ca e 13,9g.L⁻¹ de Mg é direcionado ao rejeito ou outra destinação mais conveniente.

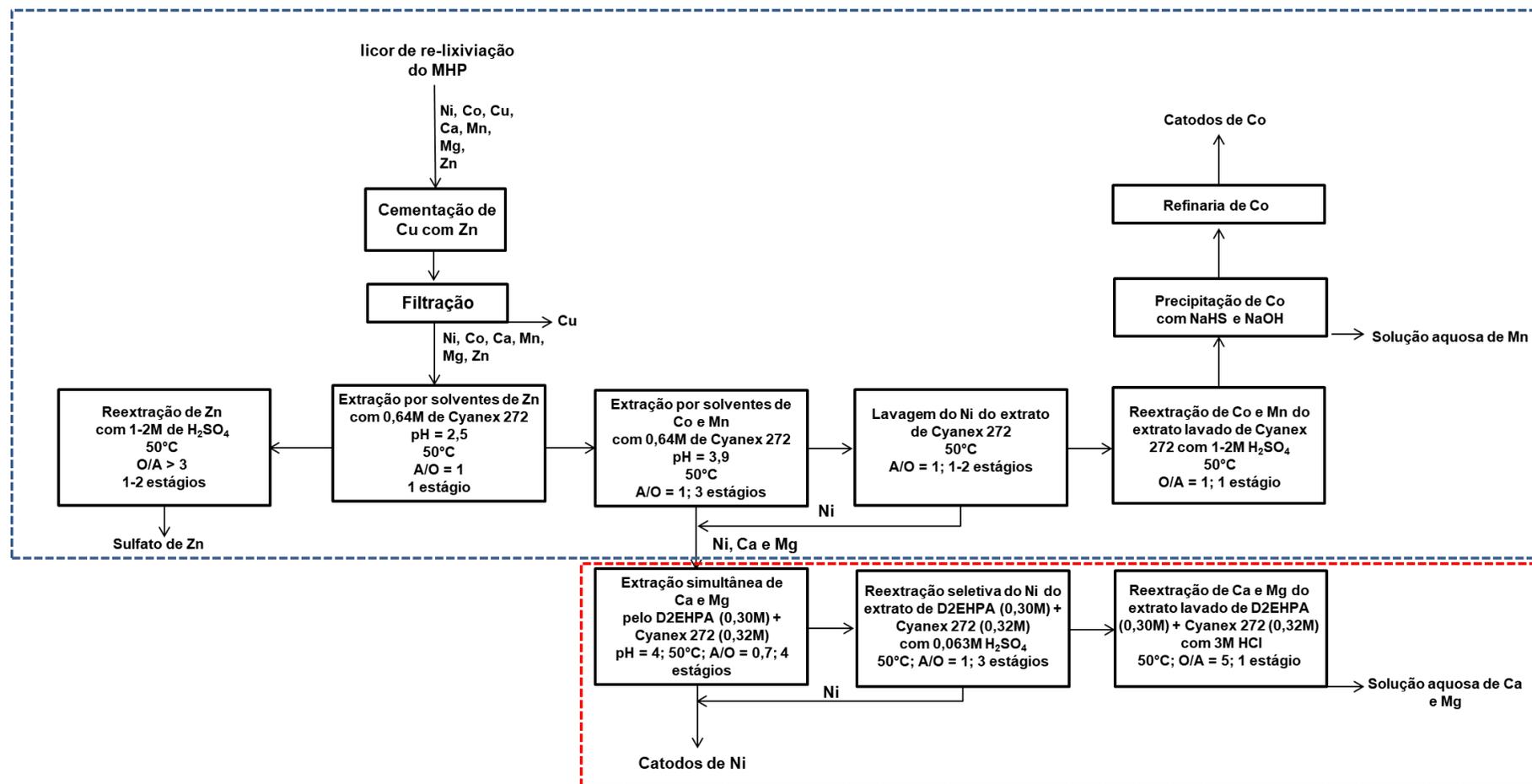


Figura 5.52: Fluxograma do processo de purificação do licor sulfúrico concentrado em Ni utilizando-se a extração por solventes sinérgica de Ca e Mg com o sistema D2EHPA (0,30M) + Cyanex 272 (0,32M).

5.3.3 Comparação entre as estratégias 1 e 2 de purificação do licor

Uma comparação entre os circuitos de extração empregando-se as estratégias 1 (remoção de Ca-D2EHPA seguido de Mg-Cyanex 272, sistema convencional) e 2 (remoção Ca+Mg-D2EHPA+Cyanex 272, sistema sinérgico) é apresentada na [Tabela V.17](#).

Verifica-se que a condição de acidez para a extração dos metais alcalino terrosos pelos sistemas orgânicos decresce na seguinte ordem: Ca-D2EHPA ($\text{pH} = 3$ e $\beta_{\text{Ca/Ni}} = 173$) > Ca+Mg-D2EHPA-Cyanex 272 ($\text{pH} = 4$, $\beta_{\text{Ca/Ni}} = 66$ e $\beta_{\text{Mg/Ni}} = 29$) > Mg-Cyanex 272 ($\text{pH} = 5,7$ e $\beta_{\text{Mg/Ni}} = 75$). Extrações e reextrações superiores a 99% de Ca e Mg foram obtidos pelos circuitos Ca-D2EHPA, Mg-Cyanex 272 e Ca+Mg-D2EHPA-Cyanex 272. As cinéticas de extração e reextração metálicas são similares e estimulam a aplicação do sistema D2EHPA + Cyanex 272 em operação contínua. O desempenho de reextração seletiva do Ni foi semelhante, obtendo-se 99% de recuperação.

A razão de fases O/A de reextração metálica do circuito Ca-D2EHPA e Mg-Cyanex 272 foi 3 e 4 vezes maior em relação ao circuito Ca+Mg-D2EHPA-Cyanex 272, respectivamente. A concentração requerida do agente reextratante HCl no circuito sinérgico foi maior: 3M em comparação a 2M para Ca-D2EHPA e 2M de H_2SO_4 para Mg-Cyanex 272). A diferença crucial desses circuitos é o número total de estágios de extração e reextração. No circuito de extração por solventes convencional, são requeridos 5 estágios teóricos para o sistema Ca-D2EHPA e 7 para o sistema Mg-Cyanex 272, portanto um total de 12 estágios de contatação. Enquanto para o sistema Ca+Mg-D2EHPA-Cyanex 272 é necessário um total de 8 estágios de contatação para uma operação equivalente em termos de purificação do licor.

Portanto, o sistema sinérgico de extração tem potencial para separação (Ca+Mg)/Ni com menor custo fixo e operacional, sendo recomendada a sua aplicação em escala contínua.

Tabela V.17: Comparação dos principais parâmetros operacionais dos circuitos de extração por solventes convencional (Ca-D2EHPA e Mg-Cyanex 272) e sinérgica (Ca+Mg-D2EHPA-Cyanex 272) para purificação do licor sulfúrico concentrado em Ni ($[Ca] = 0,5g.L^{-1}$; $[Mg] = 3,03g.L^{-1}$; $[Ni] = 88g.L^{-1}$; diluente = Exsol; $T = 50^{\circ}C$).

Sistema orgânico	Metais	Extração							Reextração seletiva do Ni (razão A/O = 1)			Reextração			
		(%)	pH	$\beta_{Ca/Ni}$	$\beta_{Mg/Ni}$	razão A/O	nº de estágios	Cinética (min)	(%)	nº de estágios	agente reextrator	(%)	razão O/A	nº de estágios	Cinética (min)
D2EHPA (0,30M)	Ca	99,2	3,0	173	-	1	2	2	99	2	HCl (2M)	99,6	15	1	1,5
											H ₂ SO ₄ (1M)				
Cyanex 272 (0,32M)	Mg	99,5	5,7	-	75	1	3	5	99	3	HCl (2M)	99,9	11	1	2,0
											H ₂ SO ₄ (1M)		20	1	
D2EHPA (0,30M) + Cyanex 272 (0,32M)	Ca	99,5	4,0	66	-	0,7	4	3	99	3	HCl (3M)	99,9	5	1	1,0
											H ₂ SO ₄ (1M)		2	2	3,0
D2EHPA (0,30M) + Cyanex 272 (0,32M)	Mg	99,6	4,0	-	29	0,7	4	3	99	3	HCl (3M)	99,9	5	1	2,0
											H ₂ SO ₄ (1M)		2	1	5,0

6. Conclusões

As principais conclusões obtidas no presente trabalho são:

- O licor sulfúrico concentrado em Ni foi purificado em operações estagiadas tanto pela remoção de Ca usando-se D2EHPA e Mg empregando-se Cyanex 272 (estratégia 1, convencional) quanto pela extração simultânea de Ca e Mg utilizando-se a mistura de D2EHPA + Cyanex 272 (estratégia 2, sinergismo).
- O circuito de extração por solventes sinérgica com o sistema D2EHPA + Cyanex 272 possibilita o tratamento do licor em mesmo nível de pureza que o circuito convencional, porém com menor número total de estágios de contatação.
- O Ni coextraído nos extratos de D2EHPA, Cyanex 272 e D2EHPA + Cyanex 272 pode ser recuperado em operações estagiadas via reextração seletiva utilizando-se H_2SO_4 .
- A reextração de Ca e Mg dos extratos de D2EHPA e D2EHPA + Cyanex 272 e Mg do extrato de Cyanex 272 pode ser conduzida tanto pelo H_2SO_4 quanto pelo HCl.
- O aumento de temperatura de 25 a 50°C favoreceu as extrações de Mg, a reextração seletiva do Ni e as reextrações de Ca e Mg pelo HCl utilizando-se o sistema D2EHPA + Cyanex 272. Não houve efeito significativo da variação de temperatura na extração de Ca.
- Os efeitos *crowding out* e de solidificação da fase orgânica (*crud*) podem ser evitados ou minimizados através da seleção apropriada do pH de extração de Ca e de Mg do licor sulfúrico multicomponente concentrado em Ni.
- A pureza dos refinados concentrados finais de Ni foi superior a 99,9% empregando-se ambas estratégias de purificação.

- A estequiometria dos complexos organometálicos e o número de moles de íons H^+ liberados nas reações de extração de Ca e Mg dependem da concentração metálica monocomponente em fase aquosa.
- O modelo de equilíbrio proposto pode ser utilizado para outros sistemas sinérgicos formados por misturas de extratantes organofosforados usando-se a concentração real das espécies metálicas em solução aquosa multicomponente.
- Pelas análises de FT-IR, tanto D2EHPA quanto Cyanex 272 participam da ligação de troca catiônica entre o íon H^+ e o cátion divalente, obtendo-se complexos organometálicos do tipo: D2EHPA-(Ca, Mg ou Ni)-Cyanex 272.

7. Contribuições acadêmica e tecnológica

- Estabelecimento de sistema sinérgico e rota de purificação potencial para a remoção simultânea de Ca e Mg de licor sulfúrico concentrado em Ni, passível de aplicação em operação contínua, para posterior implementação em rotas comerciais de tratamento de Ni laterítico por rotas hidrometalúrgicas.
- Esclarecimento da influência do efeito *crowding out* nos fatores de aumento sinérgico metálico.
- Obtenção das reações de extração metálica em solução aquosa mono e multicomponente em diferentes níveis de concentrações metálicas. Determinação da concentração molar real de D2EHPA e Cyanex 272 nas extrações simultâneas de Ca, Mg e Ni em concentrações reais no licor sintético sulfúrico. Proposição de um modelo de equilíbrio que permite calcular a concentração real molar de misturas de extratantes organofosforados na extração simultânea de espécies metálicas em concentração real em fase aquosa multicomponente.

8. Publicações

Em periódicos:

- i. Guimarães, A. S., Mansur, M. B. Synergistic solvent extraction of calcium and magnesium from concentrated nickel sulfate solutions using mixtures of D2HEPA and Cyanex 272 (Título provisório, em fase de elaboração).
- ii. Guimarães, A. S., Mansur, M. B. **Selection of a synergistic solvent extraction system to remove calcium and magnesium from concentrated nickel sulfate solutions.** *Hydrometallurgy*, v.175, p. 250-256, 2018.
- iii. Guimarães, A. S., Mansur, M. B. **Solvent extraction of calcium and magnesium from concentrate nickel sulfate solutions using D2EHPA and Cyanex 272 extractants.** *Hydrometallurgy*, v.173, p. 91-97, 2017.
- iv. Guimarães, A. S., Mansur, M. B. **Selective solvent extraction of calcium and magnesium from concentrate nickel sulfate solutions using mixtures of Cyanex 272 and D2EHPA.** *World Academy of Science, Engineering and Technology*, v.10, p. 482-487, 2016.

Em congressos científicos:

- i. Guimarães, A. S., Mansur, M. B. **Extraction and stripping of Ca, Mg and Ni from MHP liquor using mixtures of D2EHPA + Cyanex 272** In: 10th International Seminar on Process Hydrometallurgy. Santiago, Chile, 20-22 junho, 2018 (submetido).
- ii. Guimarães, A. S., Mansur, M. B. **Extração seletiva de cálcio e magnésio de licores sulfúricos concentrados de níquel via extração por solventes.** Anais do 72^o Congresso Anual da Associação Brasileira de Metalurgia, Materiais e Mineração (ABM Week), São Paulo, p. 942-949, 2017.
- iii. Guimarães, A. S., Mansur, M. B. **Extração seletiva de cálcio presente em licores sulfúricos concentrados de níquel utilizando-se o extratante**

- D2EHPA.** Anais do XXVII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa (XXVII ENTMME), Belém, 2017.
- iv. Guimarães, A. S., Mansur, M. B. **Extração seletiva de magnésio presente em licores sulfúricos concentrados de níquel com o extratante Cyanex 272.** Anais do XXVII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa (XXVII ENTMME), Belém, 2017.
- v. Guimarães, A. S., Mansur, M. B. **Efeito da temperatura e do diluente na extração por solventes sinérgica de níquel, cálcio e magnésio utilizando-se os extratantes Cyanex 272 e D2EHPA.** Anais do XXVI Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa (XXVI ENTMME), Poços de Caldas, v.2, p. 894-901, 2015.
- vi. Guimarães, A. S., Mansur, M. B. **Extração por solventes sinérgica de níquel, cálcio e magnésio com os extratantes Cyanex 272 e Cyanex 923.** Anais do XXVI Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa (XXVI ENTMME), Poços de Caldas, v.2, p. 910,-918, 2015.

9. Sugestões para trabalhos futuros

- Avaliar o desempenho do sistema sinérgico D2EHPA + Cyanex 272 em operação contínua nas etapas de extração simultânea de Ca e Mg, recuperação seletiva de Ni coextraído e reextração de Ca e Mg utilizando-se licores reais.
- Aprofundar o estudo sobre o mecanismo de reação do sistema D2EHPA + Cyanex 272 na extração simultânea de Ca e Mg a partir de licor sulfúrico concentrado em Ni.
- Analisar a viabilidade econômica de aplicação comercial do sistema D2EHPA + Cyanex 272 na purificação do licor sulfúrico concentrado em Ni diante das impurezas Ca e Mg.

10. Referências bibliográficas

- Agatzini-Leonardou, S., Tsakiridis, P.E., Oustadakis, P., Karidakis, T., Katsiapi, A. Hydrometallurgical process for the separation and recovery of nickel from sulphate heap leach liquor of nickeliferous laterite ores. *Minerals Engineering*, v. 22, p. 1181-1192, 2009.
- Aguilar, M., Cortina, J.L. Solvent extraction and liquid membranes. CRC Press Taylor & Francis Group, 344p., 2008.
- Atanassova, M. Solvent extraction and separation of lanthanoids with mixtures of chelating extractant and 4-(2-pyridylazo)-resorcin. *Proceeding Estonian Academy Science Chemistry*, v. 55, p. 202-211, 2006.
- Babakhani, A., Rashchi, F., Zakeri, A., Vahidi, E. Selective separation of nickel and cadmium from sulfate solutions of spent nickel-cadmium batteries using mixtures of D2EHPA and Cyanex 302. *Journal of Power Sources*, v. 247, p. 127-133, 2014.
- Barnard, K.R., Nealon, G.L., Ogden, M.I., Skelton, B.W. Crystallographic determination of three Ni α hydroxyoxime-carboxylic acid synergistic complexes. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, v. 28, p. 778-792, 2010.
- BHP Billiton. Disponível em < https://www.bhp.com/-/media/documents/media/reports-and-presentations/2017/170809_energisingourfuture.pdf >. Acessado em 4 de fevereiro de 2018.
- Batchu, N.K., Sonu, C.H., Lee, M.S. Synergistic solvent extraction of manganese (II) with a mixture of Cyanex 301 from chloride solutions. *Hydrometallurgy*, v. 140, p. 89-94, 2013.
- Brand, N.W., Butt, C.R.M., Elias, M. Nickel laterites: classification and features. *AGSO Journal of Australian Geology & Geophysics*, 1998.
- Boldt, J.R. Jr. The winning of nickel. Longmans Canadá Ltd, Toronto. 487 p. 1967.
- Bourget, C., Jakovljevic, B., Nucciarone, D. Cyanex 301 binary extractant systems in cobalt/nickel recovery from acidic sulphate solutions. *Hydrometallurgy*, v.77, p. 203-218, 2005.
- Brand, N.W., Butt, C.R.M., Elias, M. Nickel laterites: classification and features. *AGSO Journal of Australian Geology & Geophysics*, 1988.
- Burkin, A. R. Extrative metallurgy of Nickel, *Critical reports on applied chemistry*, v. 17, 1987.
- Carmel, V. Microwave-assisted solvent extraction of environmental samples. *Trends in analytical chemistry*, v. 19, p. 231-248, 2000.

- Chang, Y., Zhai, X., Li, B., Fu, Y. Removal of iron from acidic leach liquor of lateritic nickel ore by goethite precipitate. *Hydrometallurgy*, v. 101 (1-2), p. 84-87, 2010.
- Cheng, C.Y. Purification of synthetic laterite leach solution by solvent extraction using D2EHPA. *Hydrometallurgy*, v.56, p. 369-386, 2000.
- Cheng, C.Y. SX Application for nickel and cobalt: pros and cons of existing processes and possible future development. In: Proceeding of ALTA SX/IX World Summit. ALTA Metallurgical services, Perth, Australia, 2003.
- Cheng, C.Y., Urbani, M.D. Purification of laterite leach solutions by direct solvent extraction. Yazawa International Symposium on Metallurgical and Materials. In: Processing: Principals and Technologies, TMS Annual Meeting, San Diego, USA, v. 3, p. 251-263, 2003.
- Cheng, C. Solvent extraction of nickel and cobalt with synergistic systems consisting of carboxylic acid and aliphatic hydroxyoxime. *Hydrometallurgy*, v. 84, p. 109-117, 2006.
- Cheng, C.Y., Boddy, G., Zhang, W., Godfrey, M., Robinson, D.J., Pranolo, Y., Zhu, Z., Wang, W. Recovery of nickel and cobalt from laterite leach solutions using direct solvent extraction: Part 1 - selection of a synergistic SX system. *Hydrometallurgy*, v. 104, p. 45-52, 2010a.
- Cheng, C.Y., Boddy, G., Zhang, W., Godfrey, M., Robinson, D.J., Pranolo, Y., Zhu, Z., Wang, W. Recovery of nickel and cobalt from laterite leach solutions using direct solvent extraction: Part 2 - Semi - and- fully continuous tests. *Hydrometallurgy*, v. 104, p. 53-60, 2010b.
- Cheng, C.Y., Barnard, K.R., Zhang, W., Robinson, D.J. Synergistic solvent extraction of nickel and cobalt: a review of recent developments. *Solvent extraction and ion exchange*, v. 29, p. 710-754, 2011.
- Cheng, C.Y., Urbani, M.D., Davies, M.G., Pranolo, Y., Zhaowu, Z. Recovery of nickel and cobalt from leach solutions of nickel laterites using a synergistic system consisting of Versatic 10 and Acorga CLX 50. *Minerals Engineering*, v. 77, p. 17-24, 2015.
- Cheng, C.Y., Barnard, K.R., Wensheng, Z., Zhu, Z., Pranolo, Y. Recovery of nickel, cobalt, copper and zinc in sulphate and chloridesolutions using synergistic solvent extraction. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, v. 24, p. 237-248, 2016.
- Chong, S., Hawker, W., Vaughan, J. Selective reductive leaching of oxidised cobalt containing residue. *Minerals Engineering*, v. 54, p. 82-87, 2013.

- Dalvi, A.D., Bacon, W., Osborne, R.C. The past and the future of nickel laterites. PDAC 2004 International Convention, Toronto; 2004.
- Darvishi, D., Haghshenas, D.F., Alamdari, E.K., Sadrnezhad, S.K., Halali M. Synergistic effect of Cyanex 272 and Cyanex 302 on separation of cobalt and nickel by D2EHPA. *Hydrometallurgy*, v. 77, p. 227-238, 2005.
- Das, G.K., Anand, S., Das, R.P., Muir, D.M., Senanayake, G., Singh, P., Hefter, G. Acid leaching of nickel laterites in the presence of sulphur dioxide at atmospheric pressure. In: Proceedings of the Nickel–Cobalt 97 International symposium. Hydrometallurgy and Refining of Nickel and Cobalt, Canadian Institute of Mining Metallurgy and Petroleum, v.1 p. 471-488, 1997a.
- Das, G.K., Anand, S., Acharya, S., Das, R.P. Characterisation and acid pressure leaching of various nickel-bearing chromite over burden samples. *Hydrometallurgy*, v. 44, p. 97-111, 1997b.
- Departamento Nacional de Produção Mineral - DNPM. Sumário Mineral 2014. Disponível em < <http://www.dnpm.gov.br/dnpm/sumarios/sumario-mineral-2014> >. Acessado em 4 de fevereiro de 2018.
- Donegan, S. Direct solvent extraction of nickel at Bulong operations. *Minerals Engineering*, v.19, p.1234-1245, 2006.
- Dutrizac, J.E., Kuiper, A. The solubility of calcium sulphate in simulated nickel sulphate-chloride processing solutions. *Hydrometallurgy*, v. 82, p. 13-31, 2006.
- Eyupoglu, V., Kumbasar, R.A. Extraction of Ni (ii) from spent Cr-Ni electroplating bath solutions using LIX 63 and 2BDA as carries by emulsion liquid membrane technique. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 21, p. 303-310, 2015.
- Fleitlikha, I.Y., Grigorieva, N.A., Nikiforova, L.K., Logutenko, O.A. Purification of zinc sulfate solutions from chloride using extraction with mixtures of a trialkyl phosphine oxide and organophosphorus acids. *Hydrometallurgy*, v. 169, p. 585-588, 2017.
- Flett, D.S., Anthony, M.T. *International mining and metallurgy*, v.1, 299p., 1998.
- Flett, D.S. Solvent extraction in hydrometallurgy: the role of organophosphorus extractants. *Journal of Organometallic Chemistry*, v. 609, p. 2426-2438, 2005.
- Fan, R., Gerson, A.R. Mineralogical characterisation of Indonesian laterites prior to and post atmospheric leaching. *Hydrometallurgy*, v. 134-135, p. 102-109, 2013.
- Glencore. Disponível em < http://www.glencore.com/assets/media/doc/speeches_and_presentations/2017/2017-11-MB-Ferroalloy-conference.pdf >. Acessado em 4 de fevereiro de 2018.

- Godfrey, J.C., Slater, M.J. Liquid-Liquid Extraction Equipment. John Wiley & Sons, UK. 1994.
- Gomes, R.A.M. Aumento da recuperação de Níquel, Cobalto e Cobre nas etapas de pirometalurgia e hidrometalurgia da Votorantim Metais Níquel - Niquelândia. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Minas Gerais, BH, MG, Brasil, 75p., 2010.
- Griffin, A., Nofal, P., Johnson, G., Evans, H. Laterites-squeeze or ease? Pressure leaching and Hydrometallurgy Forum, Alta 2002 Nickel/cobalt, Perth Western Australia, p. 2-16, 2002.
- Guimarães, A.S. Purificação de níquel a partir de soluções sulfúricas por extração por solventes utilizando-se Cyanex 272 e misturas de extratantes. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, Brasil, 145p., 2014.
- Guimarães, A.S., Silva, P.S., Mansur, M.B. Purification of nickel from multicomponent aqueous sulfuric solutions by synergistic solvent extraction using Cyanex 272 and Versatic 10. *Hydrometallurgy*, v. 150, p. 173-177, 2014.
- Guimarães, A. S., Mansur, M. B. Selective solvent extraction of calcium and magnesium from concentrate nickel sulfate solutions using mixtures of Cyanex 272 and D2EHPA. *Hydrometallurgy*, v. 173, p. 91-97, 2017.
- Guimarães, A. S., Mansur, M. B. Selection of a synergistic solvent extraction system to remove calcium and magnesium from concentrated nickel sulfate solutions. *Hydrometallurgy*, v. 175, p. 250-256, 2018.
- Guo, S., Dong, X. Acid-alkali method zirconium oxychloride technology progress. *Jiangxi Chemical Industrial*, v. 1, p. 22–25 (in Chinese), 2013.
- Gupta, C.K., Krishnamurthy, N. Extractive metallurgy of rare-earth. CRC Press. 2005.
- Harris, B., Magee, J., Valls, R. Beyond pressure acid leaching/the Chesbar option. In: Proceeding 9th ALTA Nickel/Cobalt Forum, Melbourne, p. 1-15, 2003.
- Harvey, R., Hannah, R., Vaughan, J. Selective precipitation of mixed nickel-cobalt hydroxide. *Hydrometallurgy*, v. 105, p. 222-228, 2011.
- Hutton-Ashkenny, M., Ibane, D., Barnard, K.R. Reagent selection for recovery of nickel and cobalt from nitric acid nickel laterite leach solutions by solvent extraction. *Minerals Engineering*, v. 77, p. 42-51, 2015.

- Innocenzi, V., Vegliò, F. Separation of manganese, zinc and nickel from leaching solution of nickel-metal hydride spent batteries by solvent extraction. *Hydrometallurgy*, v. 129-130, p. 50-58, 2012.
- Instituto de Metais não Ferrosos, ICZ. Disponível em < <http://www.icz.org.br/portaldoniquel/mercado-brasil.php> >. Acessado em 4 de fevereiro de 2018.
- International Nickel Study Group. Disponível em < <http://www.insg.org> >. Acessado em 4 de fevereiro de 2018.
- Kemphorne, D., Myers, D.M. Mineral Commodity Summaries 2007: U.S. Geological Survey. U.S. Government Printing Office, Washington, 2007.
- Kuzeci, E., Kammel, R., Gogia, S.K. Effects of metallic and D2EHPA impurities on nickel electrowinning from aqueous sulphate baths. *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 24, p. 730-736, 1994.
- Kumar, V., Kumar, M., Kumar, Jha M., Jeong, J., Lee, J. Solvent extraction of cadmium from sulfate solution with di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid diluted in kerosene. *Hydrometallurgy*, v. 96, p. 230-234, 2009.
- Kumar, R., Ray, R.K., Biswas, A.K. Physico-chemical nature and leaching behaviour of goethites containing Ni, Co and Cu in the sorption and coprecipitation mode. *Hydrometallurgy*, v. 25, p. 61-83, 1990.
- Kumar, S., Tulasi, G.L. Aggregation vs. break up of the organic phase complex. *Hydrometallurgy*, v. 78, p. 79-91, 2005.
- Kursunoglu, S., Ichlasc, Z.T., Kayab, M. Solvent extraction process for the recovery of nickel and cobalt from Caldag laterite leach solution: The first bench scale study. *Hydrometallurgy*, v. 169, p. 135-141, 2017.
- Li, M.L, Pu, X.M. Data quick-access handbook for analytical chemistry. *Chemical industry press*, Beijing, 2009.
- Li, J., Xiong, D., Chen, H., Wang, R., Liang, Y. Physicochemical factors affecting leaching of laterite ore in hydrochloric acid. *Hydrometallurgy*, v. 129-130, p. 14-18, 2012.
- Li, L., Xu, S., Ju, Z., Wu, F. Recovery of Ni, Co and and rare earths from spent Ni-metal hydride batteries and preparation of spherical Ni(OH)₂. *Hydrometallurgy*, v. 100, p. 41-46, 2009.
- Linares, A.R., Hase, S.L., Vergara, M.L., Resnik, S.L. Modeling yerba mate aqueous extraction kinetics: Influence of temperature. *Journal of Food Engineering*, v. 97, p. 471-477, 2010.

- Liu, K., Chen, Q., Hu, H. Comparative leaching of minerals by sulphuric acid in a Chinese ferruginous nickel laterite ore. *Hydrometallurgy*, v. 98, p. 281-286, 2009.
- Lo, T.C., Baird, M.H.I., Hanson, C. Handbook of Solvent Extraction, 1ed., John Wiley & Sons, USA. 1983.
- Lombard, J. Sur La géochimie et les gisements du nickel. *Chronique des mines d'Outre-Mer-Paris*. n° 244, 20 p. 1956.
- London Metal Exchange (LME). Disponível em < <https://www.lme.com> >. Acessado em 09 de fevereiro de 2018.
- Luo, J., Li, G., Rao, M., Peng, Z., Zhang, Y., Jiang, T. Atmospheric leaching characteristics of nickel and iron in limonitic laterite with sulfuric acid in the presence of sodium sulfite. *Minerals Engineering*, v. 78, p. 38-44, 2015.
- Ma, B., Yang, W., Yang, B., Wang, C., Chen, Y., Zhang, Y. Pilot-scale plan study on the innovative nitric acid pressure leaching technology for laterites ores. *Hydrometallurgy*, v. 155, p. 88-94, 2015.
- Manson, P.G., Groutsch, J.V., Mayze, R.S., White, D. Process development and plant design for the Cawse nickel project. Nickel and Cobalt Pressure Leaching and Hydrometallurgy Forum, Perth, Western Australia. Alta Metallurgical Service, 1997.
- Mansur, M.B., Slater, M.J., Biscaia Jr., E.C. Equilibrium analysis of the reactive liquid-liquid test system ZnSO₄/D2EHPA/n-heptane. *Hydrometallurgy*, v. 63, p. 117-126, 2002.
- Maccarthy, J., Addai-Mensah, J., Nosrati, A. Atmospheric acid leaching of siliceous goethitic Ni laterite ore: Effect of solid loading and temperature. *Minerals Engineering*, v. 69, p. 154-164, 2014.
- Mcdonald, R.G., Whittington, B.I. Atmospheric acid leaching of nickel laterites review: part I. Sulphuric acid technologies. *Hydrometallurgy*, v. 91, p. 35–55, 2008a.
- Mcdonald, R.G., Whittington, B.I. Atmospheric acid leaching of nickel laterites review: part II chloride and bio-technologies. *Hydrometallurgy*, v. 91, p. 56–69, 2008b.
- Menoyo, B., Elizalde, M.P., Almeida, A. Determination of the degradation compounds formed by the oxidation of thiophosphinic acids and phosphine sulfides with nitric acid. *Analytical Science*, v. 18, n. 8, p. 799-804, 2002.
- Mohanthy, U.S., Tripathy, B.C., Singh, P., Das, S.C., Misra, V.N. Electrodeposition of nickel in the presence of Al³⁺ from sulfate baths. *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 35, p. 545-549, 2005.
- Morais, B.S., Mansur, M.B. Characterization of the reactive test system ZnSO₄/D2EHPA in n-heptane. *Hydrometallurgy*, v. 74, n. 1-2, p. 11-18, 2004.

- Motteram, G., Ryan, M., Berezowsky, R., Raudsepp, R. Murrin Murrin nickel and cobalt project: Project development overview. Nickel and Cobalt Pressure Leaching and Hydrometallurgy Forum, Perth, Western Australia. Alta Metallurgical Service, 1996.
- Mubarok, M.Z., Lieberto, J. Precipitation of Nickel Hydroxide from Simulated and Atmospheric-Leach Solution of Nickel Laterite Ore. *Procedia Earth and Planetary Science*, v. 6, p. 457-464, 2013.
- Nickel Institute. Disponível em < <https://www.nickelinstitute.org> >. Acessado em 04 de fevereiro de 2018.
- Nickel Prices Forecast. Disponível em < <http://pt.knoema.com/ydolvr/nickel-prices-forecast-long-term-2017-to-2030-data-and-charts> >. Acessado em 09 de fevereiro de 2018.
- Nofal, P., Allen, S. Hosking, P. Showell, T. Gypsum control at Bulong: the final hurdle? Proceedings of ALTA nickel cobalt conference. ALTA Metallurgical Services, p. 1-15, 2001.
- Norgate, T., Jahanshahi, S. Low grade ores-smelt, leach or concentrate? *Minerals Engineering*, v. 23, p. 65-73, 2010.
- Nosrati, A., Quast, K., Xu, D., Skinner, W., Robinson, D.J., Addai-Mensah, J. Agglomeration and column leaching behavior of nickel laterite ores: Effect of ore mineralogy and particle size distribution. *Hydrometallurgy*, v. 146, p. 29-39, 2014.
- O'Callaghan, J. Processing Plant Improvements at Bulong Operations Pty Ltd. Proceedings of ALTA nickel cobalt conference. ALTA Metallurgical Services, p. 1-23, 2003.
- Önal, M.A.R., Topkaya, Y.A. Pressure acid Leaching of Çaldag lateritic nickel ore: An alternative to heap leaching. *Hydrometallurgy*, v. 142, p. 98-107, 2014.
- Oxley, A., Barcza, N. Hydro-pyro integration in the processing of Nickel laterites. *Minerals Engineering*, v. 54, p. 2-13, 2013.
- Oxley, A., Smith, M.E., Caceres, O. Why heap leach nickel laterites? *Minerals Engineering*, v. 88, p. 53-60, 2016.
- Panagiotopoulos, N., Kontopoulos, A. Atmospheric pressure sulfuric acid leaching of low-grade hematitic laterites. In: Proceeding Symposium Extractive Metallurgy of Nickel and Cobalt, 117th TMS Annual Meeting. The Minerals, Metals & Materials Society, Warrendale, p. 447-459, 1988.
- Pranolo, Y., Zhu, Z., Cheng, C.Y. Separation of lithium from sodium in chloride solutions using SSX systems with LIX 54 and Cyanex 923. *Hydrometallurgy*, v. 154, p. 33-9, 2015.

- Preston, J.S. Solvent extraction of nickel and cobalt by mixtures of carboxylic acids and non-chelating oximes. *Hydrometallurgy*, v. 11, p. 105-124, 1983.
- J.S. Preston, A.C. du Preez. Synergistic effects in the solvent extraction of some divalent metals by mixtures of Versatic 10 acid and pyridinecarboxylate esters. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v. 61, p. 159-165, 1994.
- Preston, J.S., du Preez, A.C. Separation of nickel and calcium by solvent extraction using mixtures of carboxylic acids and alkylpyridines. *Hydrometallurgy*, v. 58, p. 239-250, 2000.
- Reddy, B.R., Park, K.H. Process for the recovery of cobalt and nickel from sulfate leach liquors with saponified Cyanex 272 and D2EHPA. *Separation Science and Technology*, v. 42, p. 2067-2080, 2007.
- Reid, J., Barnett, S. Nickel Laterite Hydrometallurgical Processing Update. ALTA 2002 Nickel/Cobalt 8. ALTA Metallurgical Services, Melbourne, p. 18, 2002.
- Ren, J. Nonferrous Metal Cleaning Metallurgy. Central South University Press (in Chinese), 2006.
- Ritcey, G.M. State of the art and future directions in solvent extraction. In: Proc. of the third International Solvent Extraction Workshop, Canada, 42p., 2003.
- Ritcey, G.M., Ashbrook, A.W. Solvent Extraction - Principles and Applications to Process Metallurgy. Amsterdam. Elsevier, v. 1-2, 376p., 1984.
- Rodrigues, L.E.O.C., Mansur, M.B. Hydrometallurgical separation of rare earth elements, cobalt and nickel from spent nickel-metal-hydride batteries. *Journal Power Sources*, v. 195, p. 3735-3741, 2012.
- Roux, L.M., Minnaar, E., Cilliers, P.J., Bellino, M., Dye, R. Comparison of solvent extraction and selective precipitation for the purification of cobalt electrolytes at the Luilu refinery, DRC. In: Proceedings of Fourth Southern African Conference on Base Metals, Swakopmund, Namibia. The Southern African Institute of Mining and Metallurgy. Johannesburg, p. 343-364, 2007.
- Rydberg, J., Cox, M., Musikas, C., Choppin, G.R. Principles and practices of solvent extraction. 2ed. Marcel Dekker, New York, 723p., 2004.
- Sainz-Diaz, C.I., Klocker, H., Marr, R., Bart, H.J. New approach in the modeling of the extraction equilibrium of zinc with bis-(2-ethylhexyl)phosphoric acid. *Hydrometallurgy*, v. 42, n.1, p. 1-11, 1996.
- Santanilla, A.J.M. Estudo dos complexos organometálicos formados na etapa de extração de níquel e cobalto, através do uso de extratantes ácidos. Tese de

- Doutorado, Departamento de Engenharia Química, Universidade de São Paulo, SP, Brasil, 152p., 2017.
- Senanayake, G., Das, G.K. A comparative study of leaching kinetics of limonitic laterite and synthetic iron oxides in sulfuric acid containing sulfur dioxide. *Hydrometallurgy*, v. 72 (1-2), p. 59-72, 2004.
- Senanayake, G., Childs, J., Akerstrom, B.D., Pugaev, D. Reductive acid leaching of laterite and metal oxides - A review with new data for Fe(Ni, Co)OOH and a limonitic ore. *Hydrometallurgy*, v. 110, p. 13-32, 2011.
- Sole, K., Cole, P. Purification of nickel by solvent extraction. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, v. 15, p. 143-195, 2003.
- Sole, K.C, Feather, A.M., Cole, P.M. Solvent extraction in southern Africa: an update of some recent hydrometallurgical developments. *Hydrometallurgy*, v. 78, p. 52-78, 2004.
- Staszak, K., Prochaska, K. Interfacial activity of copper(II) complexes with chelating ligands and individual hydrophobic extractants in model extraction systems I. Study of equilibrium interfacial tension at the hydrocarbon/water interface for systems with copper(II) complexes with chelating ligands and individual hydrophobic extractant. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 280, p. 184-191, 2004.
- Sun, X.B., Zhao, J.M., Meng, S.L., Li, D.Q. Synergistic extraction and separation of yttrium from heavy rare earths using mixture of sec-octylphenoxy acetic acid and bis (2,4,4-trimethylpentyl)phosphinic acid. *Analytica Chimica Acta*, v. 533p. 83-88, 2005.
- Tait, B.K. Cobalt-nickel separation: the extraction of cobalt (II) and nickel (II) by Cyanex 301, Cyanex 302 and Cyanex 272. *Hydrometallurgy*, v. 32, p. 365-372, 1993.
- Taylor, A. Laterites - has the time finally come? *Mining Magazine*, v.172, n. 3, p. 167-170, 1995.
- Tripathy, B.C., Das, S.C., Singh, P., Hefter, G.T., Muir, D.M. Effect of Mg^{2+} , Li^+ , Na^+ and K^+ on the electrocrystallization of nickel from aqueous sulfate solutions containing boric acid. *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 31, p. 573-577, 2001.
- Tsakiridis, P.E., Agatzini, S.L. Simultaneous solvent extraction of cobalt and nickel in the presence of manganese and magnesium from sulfate solutions by Cyanex 301. *Hidrometallurgy*, v. 72, p. 269-278, 2004.
- United State Geological Survey – USGS. Disponível em < <https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/nickel> >. Acessado em 4 de fevereiro de 2018.

- Virolainen, S., Fini, M.F., Miettinen, V., Laitinen, A., Haapalainen, M., Sainio, T. Removal of calcium and magnesium from lithium brine concentrate via continuous counter-current solvent extraction. *Hydrometallurgy*, v. 162, p. 9-15, 2016.
- Xu, G.X., Wang, W.Q., Wu, J.G., Li, B.L., Wu, B.G., Shi, N. Chemistry of nuclear fuels extraction. *Energy Science Technology*, v. 7, p. 487-508, 1963.
- Wang, L.Y., Lee, M.S. Separation of Co(II) and Ni(II) from chloride leach solution of nickel laterite ore by solvent extraction with Cyanex 301. *International Journal of Mineral Processing*, v. 166, p. 45-52, 2017.
- White, D.T. Commercial development of the magnesia mixed hydroxide process for recovery of nickel and cobalt from laterite leach solutions. In: Proceeding of 39th Annual Hydrometallurgy Meeting, Sudbury, Montreal, p. 351-368, 2009.
- Whittington, B.I., Muir, D. Pressure acid leaching of nickel laterites: a review. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, v. 21, p. 527-600, 2000.
- Williams, C., William, H., Vaughan, J. Selective leaching of nickel from mixed nickel cobalt hydroxide precipitate. *Hydrometallurgy*, v. 138, p. 84-92, 2013.
- Zhang, W., Narendranathan, R., Cheng, C.Y., Pranolo, Y. Interfacial tension and nickel stripping kinetics with Versatic 10 and LIX 63 synergistic systems. In Proc. of the ISEC - International Solvent Extraction Conference. Tucson, Arizona, USA, p. 183-188, 2008.
- Zhang, P., Guo, Q., Wei, G., Meng, L., Han, L., Qu, L., Qi, T. Extraction of metals from saprolitic laterite ore through pressure hydrochloric-acid selective leaching. *Hydrometallurgy*, v. 157, p. 149-158, 2015.
- Zhao, J.M., Shen, X.Y., Deng, F.L., Wang, F.C., Wu, Y., Liu, H.Z. Synergistic extraction and separation of valuable metals from waste cathodic material of lithium ion batteries using Cyanex 272 and PC88A. *Separation and purification technology*, v. 78, p. 345-351, 2011.
- Zhu, Z., Zhang, W., Pranolo, Y., Cheng, C.Y. Separation and recovery of copper nickel, cobalt and zinc in chloride solutions by synergistic solvent extraction. *Hidrometallurgy*, v. 127-128, p. 1-7, 2012.

Anexo A: Resultados quantitativos das análises por espectroscopia de absorção atômica referente ao item 5 resultados e discussão.

Tabela A1: Resultados referentes ao item 5.1.

pH	D2EHPA (0,60M)			Cyanex 272 (0,64M)			Ácido naftênico (0,74M)		
	[Metais] em g.L ⁻¹								
	Ca	Mg	Ni	Ca	Mg	Ni	Ca	Mg	Ni
Alíquota de referência	0,53	3,06	88,61	0,52	3,33	90,02	0,55	3,04	89,32
2,0	0,31	2,63	85,89	0,51	3,24	89,75	0,55	3,04	89,28
2,5	0,15	2,48	85,78	0,51	3,17	88,59	0,55	3,04	88,58
3,0	0,10	2,29	84,69	0,51	3,12	88,26	0,55	3,04	87,05
3,5	0,10	2,14	81,94	0,50	3,02	88,041	0,55	3,04	86,47
4,0	0,20	2,02	80,69	0,50	2,91	87,83	0,55	3,04	84,63
4,5	0,40	2,01	78,07	0,49	2,56	86,05	0,55	3,03	82,25
5,0	0,50	2,04	77,93	0,50	2,01	83,04	0,55	3,03	80,31
5,5	0,52	1,99	76,55	0,50	1,14	80,54	0,55	3,00	75,79
6,0	0,52	1,96	67,23	0,50	0,34	74,32	0,53	2,95	69,75
6,5	-	-	-	-	-	-	0,53	2,89	60,85

Tabela A2: Resultados referentes ao item 5.2.1.1.

pH	D2EHPA (0,15M)			D2EHPA (0,30M)		
	[Metais] em g.L ⁻¹					
	Ca	Mg	Ni	Ca	Mg	Ni
Alíquota de referência	0,51	3,02	87,95	0,54	3,06	88,13

Tabela A3: Resultados referentes ao item 5.2.1.2.

Tempo (min)	pH = 3			pH = 6		
	[Metais] em g.L ⁻¹					
	Ca	Mg	Ni	Ca	Mg	Ni
0,0	0,51	3,03	90,53	0,60	3,04	95,98
0,5	0,37	2,66	89,40	0,32	2,74	90,81
1,0	0,32	2,50	89,02	0,34	2,66	88,95
1,5	0,23	2,53	90,22	0,40	2,45	87,52
2,0	0,15	2,39	89,57	0,46	2,23	86,80
3,0	0,15	2,38	89,69	0,59	2,24	86,50
5,0	0,15	2,32	88,67	0,60	2,26	85,91
10,0	0,15	2,29	88,71	0,60	2,28	85,99
20,0	0,15	2,25	89,01	0,59	2,23	87,22
30,0	0,14	2,27	89,32	0,60	2,26	86,87
40,0	0,14	2,27	88,71	0,60	2,23	86,73
50,0	0,15	2,23	88,99	0,60	2,23	87,80
60,0	0,14	2,26	87,79	0,60	2,28	86,90

Tabela A4: Resultados referentes ao item 5.2.1.3 (isoterma de extração).

Razão A/O	Alíquota de referência						
	10:1	5:1	3:1	2:1	1:1	1:3	
[Ca] em g.L ⁻¹	0,58	0,48	0,38	0,30	0,22	0,12	0,02

Tabela A5: Resultados referentes ao item 5.2.1.3 (descarregamento do licor).

Contatações	[Metais] em g.L ⁻¹		
	Ca	Mg	Ni
zero	0,50	3,06	88,33
primeira	0,15	2,67	87,30
segunda	0,004	2,35	86,13
terceira	0,002	2,19	85,81

Tabela A6: Resultados referentes ao item 5.2.1.4 (variação do pH).

pH de equilíbrio	Alíquota de referência	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0
		[Ca] em g.L ⁻¹	0,054	0,054	0,053	0,029
	0,53	0,52	0,49	0,35	0,16	0,05

Tabela A7: Resultados referentes ao item 5.2.1.4 (variação da [D2EHPA]).

[D2EHPA] em M	Alíquota de referência	0,7	0,6	0,5	0,4	0,3	0,2
		[Ca] em g.L ⁻¹	0,052	0,009	0,012	0,016	0,021
	0,51	0,14	0,18	0,22	0,29	0,35	0,41

Tabela A8: Resultados referentes ao item 5.2.1.4 (solução aquosa multicomponente).

pH	[Metais] em g.L ⁻¹		
	Ca	Mg	Ni
Alíquota de referência	0,54	3,06	88,13
2,0	0,33	2,94	87,53
2,2	0,30	2,91	87,32
2,5	0,21	2,79	87,12
2,7	0,19	2,75	87,01
3,0	0,15	2,67	86,83
3,2	0,15	2,63	86,25

Tabela A9: Resultados referentes ao item 5.2.1.6 (reextração metálica com H₂SO₄ e HCl).

razão O/A	Agente reextratante	[Metais] em g.L ⁻¹	
		Ca	Mg
2,5	[H ₂ SO ₄] = 1M	0,99	1,06
	[H ₂ SO ₄] = 2M	0,91	1,07
10	[HCl] = 1M	1,44	3,98
	[HCl] = 2M	4,80	4,24
	[HCl] = 3M	4,80	4,24

Tabela A10: Resultados referentes ao item 5.2.1.6 (isotermas de reextração pelo HCl).

Razão O/A	1	3	5	7	10	12	15	20
[Ca] em g.L ⁻¹	0,49	1,48	2,46	3,44	4,92	5,88	7,36	9,79
[Mg] em g.L ⁻¹	0,43	1,28	2,13	2,98	4,26	5,09	6,37	8,11

Tabela A11: Resultados referentes ao item 5.2.1.6 (isotermas de reextração pelo H₂SO₄).

Razão O/A	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5
[Ca] em g.L ⁻¹	0,25	0,49	0,74	0,93	1,02
[Mg] em g.L ⁻¹	0,21	0,43	0,64	0,85	1,06

Tabela A12: Resultados referentes ao item 5.2.1.7 (cinética de reextração metálica).

Tempo (min)	0,0	0,5	1,0	1,5	2,0	3,0	5,0	10,0
[H ₂ SO ₄] = 0,13M	[Ca]							
	em	0,00	0,35	0,51	0,51	0,51	0,51	0,51
	g.L ⁻¹							
	[Mg]							
	em	0,00	0,23	0,35	0,41	0,42	0,43	0,43
	g.L ⁻¹							
[HCl] = 1M	[Ca]							
	em	0,00	0,44	0,48	0,51	0,51	0,51	0,51
	g.L ⁻¹							
	[Mg]							
	em	0,00	0,26	0,35	0,42	0,43	0,43	0,43
	g.L ⁻¹							

Tabela A13: Resultados referentes ao item 5.2.2.1.

Extratante	[Mg] em g.L ⁻¹	[Ni] em g.L ⁻¹
Cyanex 272		
(0,16M)	2,42	88,60
Cyanex 272		
(0,32M)	2,41	88,87
Cyanex 272		
(0,64M)	2,43	89,91

Tabela A14: Resultados referentes ao item 5.2.2.2.

Tempo (min)	[Metais] em g.L ⁻¹	
	Mg	Ni
0,0	2,41	87,89
0,5	2,17	86,17
1,0	2,06	85,62
1,5	1,78	84,30
2,0	1,51	84,32
3,0	1,09	84,63
5,0	0,68	84,12
10,0	0,64	83,85
20,0	0,64	84,37
30,0	0,65	84,87
40,0	0,64	83,21
50,0	0,66	83,99
60,0	0,65	84,21

Tabela A15: Resultados referentes ao item 5.2.2.3 (isoterma).

Razão A/O	Alíquota de referência	10:1	5:1	3:1	2:1	1:1	1:3	1:5
[Mg] em g.L ⁻¹	2,64	2,45	2,19	1,79	1,42	0,72	0,15	0,03

Tabela A16: Resultados referentes ao item 5.2.2.3 (descarregamento do licor).

Contatações	[Metais] em g.L ⁻¹	
	Mg	Ni
zero	2,42	87,46
primeira	0,73	84,41
segunda	0,46	83,01
terceira	0,011	81,04
quarta	0,009	77,45

Tabela A17: Resultados referentes ao item 5.2.2.4 (variação do pH).

pH de equilíbrio	Alíquota de referência	4,0	4,3	4,5	5,0	5,5	6,0
		[Mg] em g.L ⁻¹	0,032	0,030	0,026	0,020	0,005
	3,05	2,78	-	2,20	1,44	0,73	0,27

Tabela A18: Resultados referentes ao item 5.2.2.4 (variação da [Cyanex 272]).

[Cyanex 272] em M	Alíquota de referência	0,8	0,7	0,6	0,5	0,4	0,3	0,2
		[Mg] em g.L ⁻¹	0,031	-	0,008	0,010	0,012	0,015
	3,10	0,73	0,97	1,21	1,52	1,80	2,13	-

Tabela A19: Resultados referentes ao item 5.2.2.4 (solução aquosa multicomponente).

pH	[Metais] em g.L ⁻¹	
	Mg	Ni
Alíquota de referência	2,41	88,87
2,0	2,37	88,76
2,5	2,35	88,68
3,0	2,29	88,31
3,5	2,22	87,85
4,0	2,03	87,33
4,5	1,70	86,55
5,0	1,16	85,98
5,5	0,77	85,82
5,7	0,64	85,72
6,0	0,57	82,49

Tabela A20: Resultados referentes ao item 5.2.2.6 (reextração metálica pelo H₂SO₄ e HCl).

Agente reextratante	[Mg] em g.L ⁻¹
[H ₂ SO ₄] =	
1M	22,98
[H ₂ SO ₄] =	
2M	24,62
[H ₂ SO ₄] =	
3M	24,47
[HCl] = 1M	15,07
[HCl] = 2M	23,97
[HCl] = 3M	24,63

Tabela A21: Resultados referentes ao item 5.2.2.6 (isotermas de reextração pelo H₂SO₄ e HCl).

Razão O/A	1	3	5	7	10	12	15	20
[Mg] em g.L ⁻¹ pelo H ₂ SO ₄	2,47	7,42	12,35	17,26	24,73	29,65	37,10	49,45
[Mg] em g.L ⁻¹ pelo HCl	2,48	7,42	12,35	17,32	24,65	29,09	30,64	31,69

Tabela A22: Resultados referentes ao item 5.2.2.7 (cinética de reextração metálica).

Tempo (min)	0,0	0,5	1,0	1,5	2,0	3,0	5,0	10,0
[H ₂ SO ₄] = 0,13M em g.L ⁻¹	0	1,22	1,72	2,09	2,41	2,42	2,42	2,43
[HCl] = 1M em g.L ⁻¹	0	1,32	1,83	2,27	2,41	2,41	2,41	2,41

Tabela A23: Resultados referentes ao item 5.3.1.1.

pH	Alíquota de referência	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0	5,5	6,0
[Ca] em g.L ⁻¹	0,513	0,51	0,51	0,51	0,51	0,51	0,51	0,50	0,50	0,50
[Mg] em g.L ⁻¹	3,10	3,09	3,06	3,05	2,99	2,94	2,89	2,86	2,82	2,61
[Ni] em g.L ⁻¹	92,4	92,0	91,1	90,1	90,1	89,4	88,8	87,4	85,1	80,5

Tabela A24: Resultados referentes ao item 5.3.1.2 (curvas de extração).

pH	Alíquota de referência	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0	5,5	6,0
[Ca] em g.L ⁻¹	0,537	0,34	0,25	0,18	0,15	0,21	0,28	0,37	0,51	0,53
[Mg] em g.L ⁻¹	3,04	2,63	2,56	2,42	2,37	2,32	2,38	2,44	2,46	2,48
[Ni] em g.L ⁻¹	95,7	92,5	92,5	91,2	89,9	85,2	82,6	76,5	72,8	70,2

Tabela A25: Resultados referentes ao item 5.3.1.2 (cinética de extração).

pH	Tempo (min)	0,0	0,5	1,0	1,5	2,0	3,0	5,0	10,0
3,5	[Ca] em g.L ⁻¹	0,51	0,40	0,35	0,26	0,17	0,15	0,16	0,17
	[Mg] em g.L ⁻¹	3,08	2,76	2,67	2,58	2,45	2,44	2,43	2,42
	[Ni] em g.L ⁻¹	85,21	83,36	82,22	81,54	79,35	79,21	79,14	79,38
6,0	[Ca] em g.L ⁻¹	0,48	0,38	0,30	0,26	0,32	0,40	0,48	0,48
	[Mg] em g.L ⁻¹	3,09	3,06	2,94	2,72	2,42	2,44	2,44	2,62
	[Ni] em g.L ⁻¹	80,72	76,23	74,05	71,32	65,27	56,08	49,44	51,81

Tabela A26: Resultados referentes ao item 5.3.1.3 (curvas de extração).

pH	D2EHPA (0,15M) + Cyanex 272 (0,64M)			D2EHPA (0,30M) + Cyanex 272 (0,64M)			D2EHPA (0,60M) + Cyanex 272 (0,64M)		
	[Metais] em g.L ⁻¹								
	Ca	Mg	Ni	Ca	Mg	Ni	Ca	Mg	Ni
Alíquota de									
referência	0,58	3,18	90,58	0,55	3,21	89,65	0,52	3,10	89,25
2,0	0,58	3,11	90,55	0,50	2,99	88,91	0,41	2,64	87,33
2,5	-	-	-	-	-	-	0,22	2,18	86,88
3,0	0,38	3,01	88,84	0,20	2,36	87,56	0,11	1,86	85,62
3,5	0,30	2,81	87,41	0,15	2,02	87,81	0,09	1,57	83,94
4,0	0,27	2,10	85,79	0,14	1,48	84,60	0,09	1,20	81,82
4,5	0,25	1,22	84,62	0,15	0,95	81,82	0,10	0,72	76,68
5,0	0,26	0,66	81,04	0,17	0,60	78,75	0,12	0,45	70,23
5,5	0,30	0,35	77,37	0,21	0,38	77,51	0,14	0,29	62,19
6,0	0,38	0,25	72,34	0,26	0,22	66,50	0,18	0,21	51,54

Tabela A27: Resultados referentes ao item 5.3.1.3 (cinética de extração).

pH	Tempo	0,0	0,5	1,0	1,5	2,0	3,0	5,0	10,0
	(min)								
3	[Ca] em g.L ⁻¹	0,55	0,54	0,55	0,55	0,55	0,55	0,55	0,55
	[Mg] em g.L ⁻¹	3,06	2,90	2,91	2,85	2,86	2,89	2,86	2,89
	[Ni] em g.L ⁻¹	88,48	87,36	85,74	85,35	83,12	84,54	85,18	84,99
6	[Ca] em g.L ⁻¹	0,58	0,56	0,56	0,57	0,57	0,58	0,58	0,58
	[Mg] em g.L ⁻¹	3,12	3,03	2,52	2,19	1,83	1,49	0,47	0,37
	[Ni] em g.L ⁻¹	89,65	86,94	78,63	74,10	72,48	71,05	69,97	71,03

Tabela A28: Resultados referentes ao item 5.3.1.3 (reextração metálica).

[H ₂ SO ₄]	0,063	0,100	0,130	0,250	0,500	1,000
M						
[Ca] em g.L ⁻¹	0,0025	0,0040	0,0081	0,2095	0,3929	0,3947
[Mg] em g.L ⁻¹	0,0079	0,0310	0,044	0,919	1,05	1,08
[Ni] em g.L ⁻¹	0,302	1,36	2,29	5,01	4,99	4,99
[HCl] M	0,063	0,100	0,130	0,250	0,500	1,000
[Ca] em g.L ⁻¹	0,0019	0,0029	0,0019	0,010	0,360	0,399
[Mg] em g.L ⁻¹	0,014	0,015	0,044	0,262	1,09	1,16
[Ni] em g.L ⁻¹	0,07	0,30	0,88	3,04	4,43	4,45

Tabela A29: Resultados referentes ao item 5.3.2.1 (reextração metálica).

Metais	D2EHPA (20%v/v)	D2EHPA	D2EHPA	D2EHPA	Cyanex 272(20%v/v)
		(5%v/v) + Cyanex 272(15%v/v)	(10%v/v) + Cyanex 272(10%v/v)	(5%v/v) + Cyanex 272(15%v/v)	
Alíquota de referência [Ca] em g.L ⁻¹	0,53	0,59	0,57	0,58	0,513
Alíquota de referência [Mg] em g.L ⁻¹	3,06	3,12	3,20	3,53	3,33
Alíquota de referência [Ni] em g.L ⁻¹	88,61	87,62	90,03	91,80	90,02
	80,70	84,29	87,06	86,94	87,83

Tabela A30: Resultados referentes ao item 5.3.2.2.

Metais	Temperatura (°C)			
	25	30	40	50
Alíquota de referência [Ca] em g.L ⁻¹	0,56	0,52	0,51	0,57
Alíquota de referência [Mg] em g.L ⁻¹	0,18	0,17	0,15	0,18
Alíquota de referência [Ni] em g.L ⁻¹	3,12	3,10	3,08	3,20
Alíquota de referência [Ni] em g.L ⁻¹	2,41	2,18	1,83	1,60
Alíquota de referência [Ni] em g.L ⁻¹	89,33	90,57	89,63	90,04
Alíquota de referência [Ni] em g.L ⁻¹	85,80	87,52	86,28	87,06

Tabela A31: Resultados dos itens 5.3.2.3 e 5.3.2.6.

pH	[Ca] em g.L ⁻¹	[Mg] em g.L ⁻¹	[Ni] em g.L ⁻¹
Alíquota de referência	0,571	3,20	90,04
2,0	0,45	3,02	89,58
2,5	0,35	2,78	89,21
2,7	0,30	2,73	89,14
3,0	0,21	2,59	88,88
3,3	0,19	2,42	88,32
3,5	0,18	2,20	87,93
4,0	0,18	1,61	87,06
4,5	0,25	1,22	85,38
5,0	0,31	0,94	82,14
5,5	0,38	0,73	78,75
6,0	0,48	0,55	73,54

Tabela A32: Resultados do item 5.3.2.4.

Tempo (min)	pH = 4			pH = 6		
	[Metais] em g.L ⁻¹					
	Ca	Mg	Ni	Ca	Mg	Ni
0,0	0,51	3,09	89,62	0,59	3,09	90,24
0,5	0,37	2,72	88,03	0,52	3,03	89,90
1,0	0,26	2,45	88,16	0,46	2,96	87,31
1,5	0,22	2,14	87,42	0,40	2,62	83,94
2,0	0,17	1,98	87,19	0,35	2,38	80,34
3,0	0,17	1,61	87,42	0,44	1,59	77,24
5,0	0,16	1,55	86,93	0,50	0,61	73,95
10,0	0,16	1,55	86,81	0,51	0,57	73,02
20,0	0,16	1,57	85,41	0,53	0,55	71,68
30,0	0,15	1,50	86,74	0,52	0,56	70,48
40,0	0,16	1,56	85,29	0,51	0,55	72,41
50,0	0,15	1,59	85,65	0,51	0,56	70,41
60,0	0,17	1,54	85,69	0,51	0,57	70,99

Tabela A33: Resultados do item 5.3.2.5 (isoterma).

Razão A/O	Alíquota de referência	Alíquotas						
		10:1	5:1	3:1	2:1	1:1	1:3	1:5
[Ca] em g.L ⁻¹	0,56	0,52	0,44	0,35	0,27	0,17	0,028	0,008
[Mg] em g.L ⁻¹	3,19	2,75	2,36	1,98	1,63	1,10	0,39	0,12

Tabela A34: Resultados do item 5.3.2.5 (cinética de extração).

Tempo (min)	[Metais] em g.L ⁻¹		
	Ca	Mg	Ni
0,0	0,58	3,07	88,36
0,5	0,45	2,88	87,27
1,0	0,27	2,45	86,17
1,5	0,23	1,99	85,56
2,0	0,19	1,78	85,75
3,0	0,17	1,34	85,54
5,0	0,17	1,34	85,25
10,0	0,16	1,34	84,93
20,0	0,14	1,33	83,87
30,0	0,15	1,35	83,63
40,0	0,16	1,34	82,85
50,0	0,14	1,34	83,64
60,0	0,15	1,34	83,76

Tabela A35: Resultados do item 5.3.2.5 (descarregamento do licor).

Contatações	[Metais] em g.L ⁻¹		
	Ca	Mg	Ni
zero	0,54	3,12	88,63
primeira	0,14	1,54	85,07
segunda	0,024	0,84	83,83
terceira	0,0029	0,44	83,09
quarta	0,0025	0,013	82,54

Tabela A36: Resultados do item 5.3.2.8 (reextração metálica pelo H₂SO₄).

Temperatura (°C)	[H ₂ SO ₄] M	0,016	0,031	0,063	0,130
	25	[Ca] em g.L ⁻¹ ₁	0,007	0,013	0,027
[Mg] em g.L ⁻¹ ₁		0,005	0,010	0,119	0,378
[Ni] em g.L ⁻¹		0,048	0,096	1,402	3,133
50	[Ca] em g.L ⁻¹ ₁	0,009	0,018	0,024	0,084
	[Mg] em g.L ⁻¹ ₁	0,017	0,048	0,082	1,126
	[Ni] em g.L ⁻¹	0,284	1,109	2,854	4,062

Tabela A37: Resultados do item 5.3.2.9.

Tempo (min)	0,0	0,5	1,0	1,5	2,0	3,0	5,0	10,0
[Ca] em g.L ⁻¹	0,000	0,024	0,026	0,024	0,024	0,025	0,026	0,025
[Mg] em g.L ⁻¹	0,000	0,085	0,086	0,089	0,097	0,088	0,096	0,067
[Ni] em g.L ⁻¹	0,000	2,648	2,693	2,681	2,649	2,677	2,624	2,625

Tabela A38: Resultados do item 5.3.2.10 (reextração metálica pelo HCl).

	Temperatura (°C)							
	25				50			
[HCl] M	1,00	2,00	2,50	3,00	1,00	2,00	2,50	3,00
[Ca] em g.L ⁻¹	0,14	0,21	0,47	0,72	0,38	1,03	1,65	2,96
[Mg] em g.L ⁻¹	3,18	14,06	17,14	21,13	3,58	15,15	19,94	27,13

Tabela A39: Resultados do item 5.3.2.10 (reextração metálica pelo H₂SO₄).

	Temperatura (°C)	
	25	50
[H ₂ SO ₄] M	1,0	1,0
[Ca] em g.L ⁻¹	0,91	0,93
[Mg] em g.L ⁻¹	5,50	5,49

Tabela A40: Resultados do item 5.3.2.10 (isoterma de reextração metálica pelo H₂SO₄).

Razão O/A	0,5	1,0	1,5	2,0
[Ca] em g.L ⁻¹	0,25	0,50	0,75	0,90
[Mg] em g.L ⁻¹	1,38	2,76	4,13	5,51

Tabela A41: Resultados do item 5.3.2.10 (reextração metálica pelo HCl).

Razão O/A	1	3	5	7	10	12
[Ca] em g.L ⁻¹	0,50	1,51	2,52	3,10	2,96	2,80
[Mg] em g.L ⁻¹	2,72	8,14	13,58	21,72	21,15	27,82

Tabela A42: Resultados do item 5.3.2.11.

Tempo (min)		0,0	0,5	1,0	1,5	2,0	3,0	5,0	10,0
[H ₂ SO ₄] 0,25M	[Ca] em g.L ⁻¹	0,0	0,22	0,35	0,43	0,49	0,49	0,49	0,49
	[Mg] em g.L ⁻¹	0,0	0,91	1,44	1,88	2,31	2,69	3,02	3,02
[HCl] = 1M	[Ca] em g.L ⁻¹	0,0	0,46	0,49	0,50	0,49	0,50	0,49	0,50
	[Mg] em g.L ⁻¹	0,0	1,94	2,47	2,76	3,02	3,07	3,07	3,08

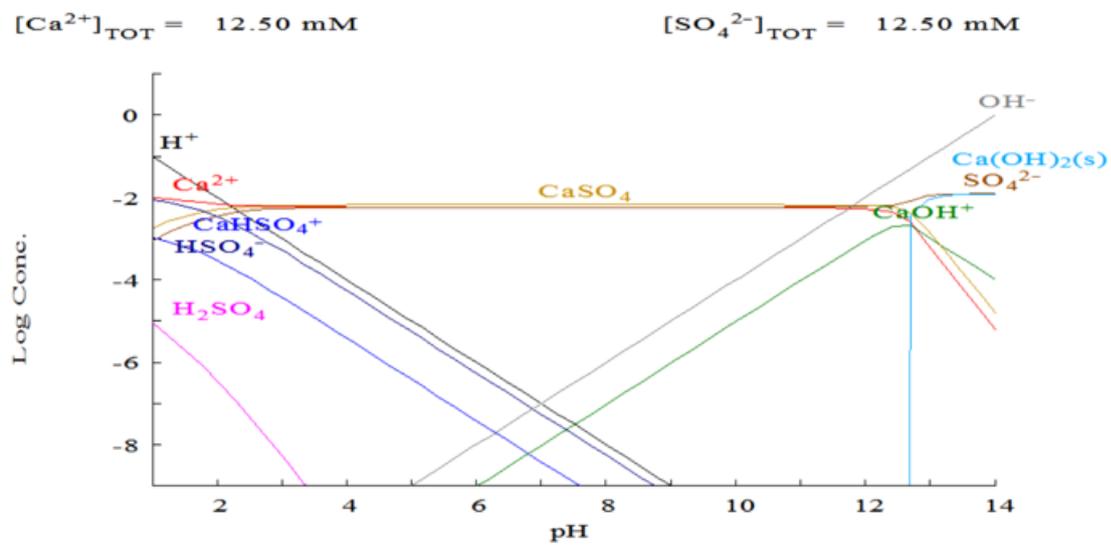
Anexo B: Diagrama de especiação do Ca utilizando-se o software Medusa.

Figura B: Diagrama de especiação do Ca.

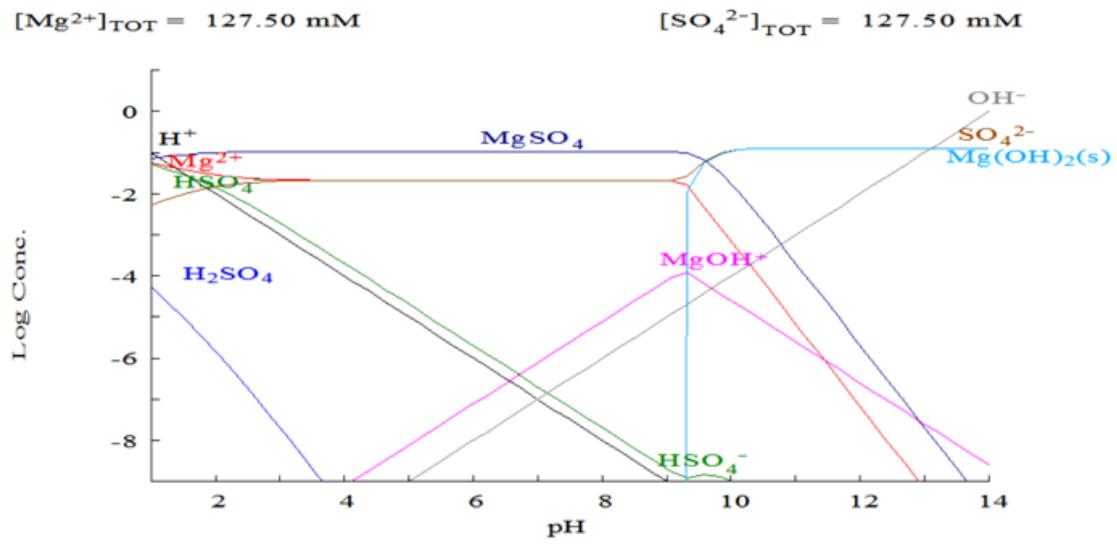
Anexo C: Diagrama de especiação do Mg utilizando-se o software Medusa.

Figura C: Diagrama de especiação do Mg.