

EXTRAÇÃO POR SOLVENTES SINÉRGICA APLICADA À SEPARAÇÃO NÍQUEL/CÁLCIO COM CYANEX 272 E D2EHPA

M. F. A. SOUZA¹, A. S. GUIMARÃES² e M. B. MANSUR³

¹ Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais

² Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais

³ Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais

E-mail para contato: marcelosouza107@yahoo.com.br; marcelo.mansur@demet.ufmg.br

RESUMO – A separação entre cálcio e níquel presente em soluções aquosas sulfúricas foi investigada no presente trabalho mediante extração por solventes sinérgica utilizando-se os extratantes organofosforados comerciais D2EHPA e Cyanex 272. Para identificar e quantificar o efeito sinérgico foi utilizada uma solução aquosa contendo cálcio e níquel em condições de concentração idênticas, de modo a minimizar efeitos de competição na fase aquosa. Verificou-se que o uso da mistura Cyanex 272 + D2EHPA permitiu a separação de cálcio com elevada seletividade frente ao níquel, que permaneceu na solução aquosa, principalmente na faixa de pH compreendida entre 4,0 e 5,0. Tal melhoria deveu-se ao sinergismo ocorrido entre os dois extratantes estudados. Portanto, a mistura entre extratantes Cyanex 272 e D2EHPA elevou a seletividade e a capacidade extrativa dos metais investigados, sendo o sistema extrator proposto superior que os extratantes usados individualmente.

1. INTRODUÇÃO

A purificação industrial de níquel a partir de licores sulfúricos de lixiviação encontra-se atualmente ancorada quase que exclusivamente na utilização do extratante comercial Cyanex 272 (bis(2,4,4-trimetilpentil) ácido fosfínico). Tal fato deve-se basicamente à eficaz separação Ni-Co na presença de impurezas como cobre, zinco e manganês. Apesar disso, um dos problemas encontrados é a deficiência na extração do cálcio, que permanece no licor como contaminante do níquel (Flett, 2005; Guimarães, 2014). Na tentativa de melhorar a separação Ni-Ca, o uso de sistemas extrativos sinérgicos constitui uma alternativa a ser considerada.

Sistemas extrativos sinérgicos são formados misturando-se diferentes extratantes na fase orgânica, com o intuito de melhorar a capacidade extrativa e a seletividade de uma dada separação considerada difícil de ser executada ao se utilizar um único extratante. Trata-se de uma alternativa mais simples e mais econômica do ponto de vista operacional, se comparada ao desenvolvimento de um extratante novo ainda não utilizado comercialmente.

A separação Ni-Co na presença de Ca foi estudada em uma série de trabalhos realizada na

Mintek (África do Sul) focando inicialmente o uso de oximas na separação Ni-Co (Preston, 1982, 1983a,b), posteriormente usando ésteres de piridina-carboxilatos (Preston e du Preez, 1994, 1996), e mais recentemente usando alquil-piridina (Preston e Du Preez, 2000). Apesar dos resultados promissores, a aplicação prática dos sistemas sinérgicos avaliados nesses estudos ficou comprometida pelo fato dos reagentes empregados serem pouco usados comercialmente na separação hidrometalúrgica de metais base.

Em estudos mais recentes, Ndlovu e Mahlangu (2008) comprovaram o sinergismo de uma mistura entre os extratantes comerciais Ácido Versático 10 e LIX84-IC (2-hidroxi-5-nonilacetofenona oxima), em que o $\Delta pH_{1/2}$ da extração Ni-Ca aumentou de 2,10 (Ácido Versático) para 4,75 (mistura). Outras misturas de extratantes também utilizando Ácido Versático 10 mostraram sinergismo na separação Ni-Ca, como é o caso do LIX[®] 63 (5,8-dietil-7-hidroxi-dodecan-6-oxima), utilizando-se o modificador TBP (tributil fosfato) (Cheng, 2006), e do 4PC (4-piridinacaboxilato de n-decila) (Cheng *et al.*, 2010). Em ambos os estudos, observou o efeito sinérgico na separação de níquel frente às impurezas como Ca e Mg.

Como o Cyanex 272 é o extratante comercial utilizado preferencialmente nas plantas industriais de purificação de níquel, seu uso na composição desses sistemas sinérgicos representaria um diferencial competitivo. O sinergismo da extração Ni-Co foi estudada por Darvishia *et al.* (2005) utilizando-se o extratante D2EHPA (di(2-etilhexil) ácido fosfórico) ora com Cyanex 272 ora em presença do Cyanex 302 (bis-(2,4,4-trimetilpentil) ácido monotiofosfínico), obtendo-se melhor separação para o sistema D2EHPA/Cyanex 302. Recentemente, Guimarães (2014) observou que a separação Ni-Ca também poderia ser realizada empregando-se misturas entre Cyanex 272 e D2EHPA, logo o objetivo do presente trabalho é avaliar o sinergismo na separação Ni-Ca utilizando-se uma mistura dos extratantes D2EHPA e Cyanex 272.

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.1. Reagentes e soluções

As soluções aquosas sulfúricas foram preparadas diluindo-se os reagentes (grau analítico) $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ (Vetec, 98%), $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (Synth, 98%) e $Li_2SO_4 \cdot H_2O$ (Synth, 99%) em água deionizada. Para controlar o pH da fase aquosa foram utilizadas soluções de NaOH (Vetec, 99%) e H_2SO_4 (Synth, 97%). A fase orgânica foi preparada diluindo-se os extratantes D2EHPA (di(2-etilhexil) ácido fosfórico, Merck, 95%) e Cyanex 272 (bis(2,4,4-trimetilpentil) ácido fosfínico, Cytec, 85%) em n-heptano (Synth, 99%).

2.2. Ensaios de extração por solventes

Em um béquer de 500 mL foram adicionados iguais volumes (150 mL) de solução aquosa e orgânica. Para minimizar os efeitos de competição na fase aquosa entre os metais cálcio e níquel pelo(s) extratante(s) e realçar o efeito sinérgico da fase orgânica, utilizou-se uma solução aquosa com concentração inicial de Ca e Ni igual a $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ para cada metal. Ainda, com intuito de manter a força iônica da solução aquosa constante durante os testes, evitando assim a variação no equilíbrio de

extração dos metais Ca e Ni, adicionou-se lítio à solução aquosa na concentração de $0,124 \text{ mol.L}^{-1}$. Com base na literatura, lítio não é extraído por nenhum dos extratantes estudados na faixa de pH dos ensaios. As fases aquosa e orgânica foram agitadas a 400 rpm utilizando-se um agitador magnético por 5 minutos. Esse tempo é suficiente para que as reações de extração atinjam a condição de equilíbrio químico, com base em estudos anteriores (Mansur *et al.*, 2002; Morais e Mansur, 2004; Mansur e Dorella, 2007; Mantuano *et al.*, 2008; Mansur *et al.*, 2008; Guimarães, 2014). Durante a agitação, fez-se o controle de pH mediante adição de gotas de solução aquosa de NaOH ou H_2SO_4 . Após cessar a agitação, o sistema foi deixado em repouso por 2 minutos para obter a separação entre as fases. Alíquotas de 10 mL da fase aquosa foram retiradas para análise química em diferentes valores de pH, variando entre 3 e 7, com incrementos de aproximadamente 0,5. Os ensaios foram realizados a temperatura constante ($25 \pm 1^\circ\text{C}$). Além do pH, avaliou-se a extração variando-se a composição da fase orgânica, contendo $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ dos extratantes nas seguintes formulações: (i) D2EHPA, (ii) Cyanex 272, e (iii) D2EHPA + Cyanex 272.

2.3. Análise química

As amostras da fase aquosa coletadas nos experimentos de extração por solventes foram analisadas por Espectroscopia de Absorção Atômica, a fim de determinar a concentração de cada metal (cálcio, lítio e níquel) na solução aquosa. A percentagem de extração (%E) de cada metal para a fase orgânica foi calculada através do balanço de massa entre a fase aquosa inicial e a fase aquosa após a extração, naquele valor de pH. A concentração de metal na fase orgânica foi obtida por balanço de massa.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Curvas de extração dos metais empregando-se uma solução aquosa sulfúrica contendo Ni ($0,05 \text{ mol.L}^{-1}$), Ca ($0,05 \text{ mol.L}^{-1}$) e Li ($0,124 \text{ mol.L}^{-1}$) após contactação com fases orgânicas contendo D2EHPA ($0,05 \text{ mol.L}^{-1}$), Cyanex 272 ($0,05 \text{ mol.L}^{-1}$) e a mistura D2EHPA + Cyanex 272 (cada extratante com $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$) encontram-se mostradas na Figura 1. Em nenhum dos ensaios foi observada a extração significativa de lítio ($\%E_{\text{Li}} < 5\%$) pelos extratantes organofosforados utilizados no estudo, corroborando os resultados de Bukowsky *et al.* (1992) e Mantuano *et al.* (2008). Também não foi observada a formação de terceira fase nas condições operacionais estudadas, o que justifica a não utilização de agentes modificadores na formulação das fases orgânicas.

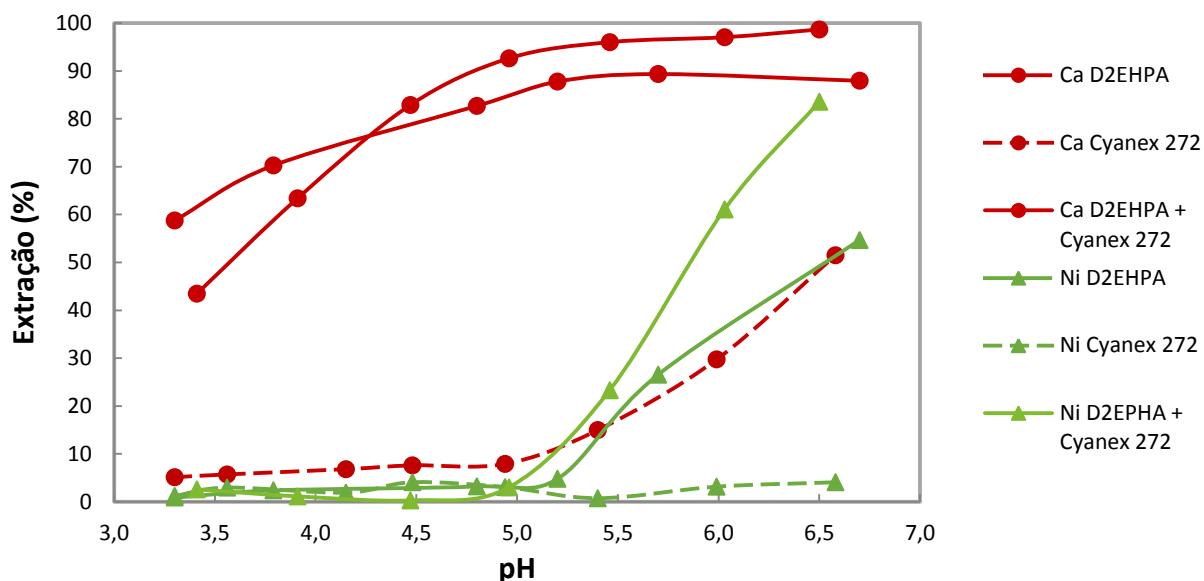


Figura 1 – Extração de níquel e cálcio ($0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ cada) por D2EHPA ($0,05 \text{ mol.L}^{-1}$), Cyanex 272 ($0,05 \text{ mol.L}^{-1}$) e mistura: D2EHPA+Cyanex 272 ($0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ cada) diluídos em n-heptano, a 25°C .

Observa-se na Figura 1 que não há extração de níquel pelo Cyanex 272 em praticamente toda a faixa de pH estudada, permanecendo o metal em solução aquosa. Essa característica é vantajosa do ponto de vista econômico na purificação comercial de níquel por demandar menor consumo de extratante, já que o metal encontra-se em concentrações elevadas nos licores industriais, normalmente acima de 80 g.L^{-1} . Com relação à extração de cálcio com Cyanex 272, observa-se que é praticamente inexistente até pH 5,0, valor a partir do qual se verifica o início de sua extração, atingindo cerca de 50% em pH 6,5. Essa condição operacional, porém, é proibitiva devido à formação de terceira fase em licores industriais quando o pH supera valores iguais a 6,0 (Guimarães, 2014). Portanto, esse limite operacional deve ser obedecido, o que torna a separação Ca-Ni com Cyanex 272 uma operação delicada.

Utilizando-se o extratante D2EHPA, porém, observa-se um aumento considerável na extração de cálcio, mesmo em valores de pH mais baixos, atingindo cerca de 90% em pH próximo a 5,2, enquanto o níquel é praticamente mantido em solução aquosa ($\%E_{\text{Ni}} < 5\%$). A partir desse valor de pH, a extração de níquel aumenta consideravelmente, atingindo cerca de 50% em pH próximo a 6,5. O deslocamento para a esquerda nas curvas de cálcio e níquel com D2EHPA deve-se ao caráter mais fortemente ácido da molécula do extratante, que é derivado do ácido fosfórico, enquanto que o Cyanex 272 é derivado do ácido fosfínico.

Com a mistura dos extratantes D2EHPA e Cyanex 272, praticamente não há extração de níquel em $\text{pH} \leq 5,0$, sendo essa favorecida consideravelmente a partir desse valor. Já a extração de cálcio apresenta comportamento semelhante ao sistema contendo somente D2EHPA, com extração desfavorecida em $\text{pH} < 4,5$, porém favorecida a partir desse limite. O $\text{pH}_{1/2}$ relativo à extração de cálcio é próximo a 3,7 e em valores de pH acima de 5 tem-se extrações superiores a 95% do cálcio.

Com isso, observa-se uma janela de extração seletiva compreendida entre $4,5 \leq \text{pH} \leq 5,0$, que favorece a separação Ca-Ni.

A extração preferencial observada do cálcio frente ao níquel utilizando-se os extratantes organofosforados Cyanex 272 e D2EHPA corrobora os resultados encontrados por Flett (2005) e Guimarães (2014). Tal preferência pela extração de cálcio frente ao níquel tanto pelos extratantes isoladamente quanto pela mistura entre eles, pode ser mensurada ao se analisar os fatores de separação Ca/Ni mostrados na Tabela 1. Observa-se que o extratante D2EHPA é mais seletivo ao cálcio que o Cyanex 272 em praticamente toda a faixa de pH estudada. Já a mistura D2EHPA + Cyanex 272 mostrou-se muito mais seletivo ao cálcio frente ao Cyanex 272, porém restrito à faixa de pH compreendida entre 4 e 5, sendo altamente seletivo em $\text{pH} = 4,5$.

Tabela 1 – Fator de Separação entre cálcio e níquel em função do pH da fase aquosa ($\beta_{\text{Ca/Ni}}$)

pH	Fator de Separação ($\beta_{\text{Ca/Ni}}$)		
	D2EHPA	Cyanex 272	D2EHPA + Cyanex 272
3,3	158,9	4,4	29,1
3,5	96,4	2,0	31,2
4,0	116,1	3,8	153,7
4,5	92,0	1,9	1742,0
5,0	121,0	2,7	406,0
5,5	198,6	24,1	79,5
6,0	15,8	13,0	21,0
6,5	7,7	25,0	14,6

A Tabela 2 apresenta os valores do fator de sinergismo (FS_M) calculado para cada nível de pH. O fator de sinergismo é a relação entre o coeficiente de distribuição do metal M no sistema de extração sinérgica [$D_M(\text{D2EHPA}+\text{Cyanex272})$] e a soma dos coeficientes de distribuição do mesmo metal M nos sistemas com cada extratante individualmente [$D_M(\text{D2EHPA}) + D_M(\text{Cyanex272})$] sendo dado por:

$$FS_M = \frac{[D_M(\text{D2EHPA}+\text{Cyanex272})]}{[D_M(\text{D2EHPA}) + D_M(\text{Cyanex272})]} \quad (1)$$

O fator de sinergismo conforme calculado pela equação (1) é usado para determinar a ocorrência do efeito sinérgico de uma mistura de extratantes para um metal M em particular. A razão entre dois fatores de sinergismo calculados para metais distintos serve como inferência de ocorrência de sinergismo entre esses metais. Da mesma forma que no fator de separação, quanto maior o valor de FS_M maior é o efeito sinérgico provocado pela mistura de extratantes no metal M (ou na razão entre dois metais). Caso FS_M seja inferior à unidade, tem-se um efeito sinérgico inverso ou antagonismo. Assim, observa-se, com base nos valores apresentados na Tabela 2, que o efeito sinérgico da mistura

Cyanex 272 e D2EHPA ocorreu para cálcio em $\text{pH} \geq 4,5$, enquanto para o níquel este ocorreu somente em $\text{pH} \geq 5,5$. No que tange à separação Ni-Ca, porém, tem-se forte efeito sinérgico na faixa compreendida entre $4,0 \leq \text{pH} \leq 5,0$, confirmando ser essa faixa de pH a mais adequada para a pretendida separação entre cálcio e níquel.

Tabela 2 – Fator de Sinergismo para cálcio e níquel em função do pH

pH	Fator de Sinergismo		
	Ni	Ca	Ca/Ni
3,3	1,2	0,5	0,4
3,5	0,5	0,6	1,2
4,0	0,3	0,6	2,3
4,5	0,0	1,7	43,7
5,0	0,5	3,1	6,4
5,5	7,9	3,8	0,5
6,0	2,7	3,7	1,3
6,5	4,9	8,5	8,5

4. CONCLUSÕES

A separação Ni-Ca através da extração por solventes sinérgica utilizando a mistura dos extratantes comerciais Cyanex 272 e D2EHPA foi estudada neste trabalho em condições operacionais tais que permitissem a minimização dos efeitos de competição entre os metais na fase aquosa. Os resultados demonstraram, com base nos fatores de separação Ni-Ca, que houve significativa melhora na separação de cálcio frente ao níquel ao se empregar a mistura entre esses reagentes, na faixa de pH compreendida entre 4 e 5. A explicação para essa melhoria deve-se ao sinergismo ocorrido na fase orgânica. Ambos extratantes usados são reagentes derivados de organofosforados largamente usados comercialmente na extração de metais base, o que confere ao sistema proposto uma maior probabilidade de uso em escala industrial. Estudos aprofundados de caracterização analítica das espécies envolvidas são sugeridos para melhor compreender a química reacional ocorrida e inferir sobre a interação entre os extratantes usados na fase orgânica.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq, CAPES, FAPEMIG e INCT-Acqua pelo apoio à pesquisa.

5. REFERÊNCIAS

BUKOWSKY, H.; GLOEB, K.; UHLEMANN, E.; MÜHL, P. The separation of calcium and magnesium from lithium chloride by liquid-liquid extraction with di(2-ethylhexyl) phosphoric acid. *Hydrometallurgy*, v. 28, 323–329, 1992.

- CHENG, C.Y. Solvent extraction of nickel and cobalt with synergistic systems consisting of carboxylic acid and aliphatic hydroxyoxime. *Hydrometallurgy*, v. 84, 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, 45–52, 2010.
- DARVISHIA, D.; HAGHSHENASA, D.F.; ALAMDARIB, E. K.; SADRNEZHAADA, S. K.; HALALIA, M. Synergistic effect of Cyanex 272 and Cyanex 302 on separation of cobalt and nickel by D2EHPA. *Hydrometallurgy*, v. 77, p. 227–238, 2005.
- FLETT, D.S. Solvent extraction in hydrometallurgy: the role of organophosphorus extractants. *Journal of Organometallic Chemistry*, v. 609, p. 2426–2438, 2005.
- GUIMARÃES, A.S. Purificação de níquel a partir de soluções sulfúricas por extração por solventes utilizando-se Cyanex 272 e mistura de extratantes. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Minas Gerais, BH, MG, Brasil, 144p., 2014.
- MANSUR, M.B.; DORELLA, G. A Study of the Separation of Cobalt from Spent Li-ion Batteries Residues. *Journal of Power Sources*, v. 170, p. 210–215, 2007.
- MANSUR, M.B.; MAGALHÃES, F.S.; ROCHA, S.D.F.; BENEDETTO, J.S. Selective Extraction of Zinc(II) over Iron(II) from spent hydrochloric acid pickling effluents by liquid-liquid extraction. *Journal of Hazardous Materials*, v. 150, p. 669–678, 2008.
- MANSUR, M.B.; SLATER, M.J.; BISCAIA Jr., E.C. Equilibrium analysis of the reactive liquid-liquid test system ZnSO₄/D2EHPA/n-heptane. *Hydrometallurgy*, v. 63, p. 107–116, 2002.
- MANTUANO, D.P.; DORELLA, G.; ELIAS, R.C.A.; MANSUR, M.B. Analysis of a hydrometallurgical route to recover base metals from spent rechargeable batteries by liquid-liquid extraction with Cyanex 272. *Journal of Power Sources*, v. 159, p. 1510–1518, 2008.
- MORAIS, B.S.; MANSUR, M.B. Characterization of the reactive test system ZnSO₄/D2EHPA in n-heptane. *Hydrometallurgy*, v. 74, p. 11–18, 2004.
- NDLOVU, B.; MAHLANGU, T. Calcium and magnesium rejection from sulphate solutions in lateritic nickel solvent extraction using Versatic 10 acid-Lix[®] 84 IC system. *Template Journal*, v. 108, p. 223–227, 2008.
- PRESTON, J. Solvent extraction of base metals by mixtures of organophosphoric acids and non-chelating oximes. *Hydrometallurgy*, v. 10, p. 187–204, 1983a.
- PRESTON, J. Solvent extraction of nickel and cobalt by mixtures of organophosphoric acids and non-chelating oximes. *Hydrometallurgy*, v. 11, p. 105–124, 1983b.

- PRESTON, J. Solvent extraction of nickel and cobalt by organophosphorous acids. I. Comparison of phosphoric, phosphonic and phosphinic acid systems. *Hydrometallurgy*, v. 9, p. 115-183, 1982.
- PRESTON, J.; DU PREEZ, A. Separation of nickel and calcium by solvent extraction using mixtures of carboxylic acids and alkylpyridines. *Hydrometallurgy*, v. 58, p. 239-250, 2000.
- PRESTON, J.; DU PREEZ, A. Solvent extraction of nickel from acidic solutions using synergistic mixtures containing pyridinecarboxylate esters. Part 1. Systems based on organophosphorous acids. *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, v. 66(1), p. 86-94, 1996.
- PRESTON, J.; DU PREEZ, A. Synergistic effects in the solvent extraction of some divalent metals by mixtures of Versatic acid and pyridine carboxylate esters. *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, v. 61 (2), p. 159-166, 1994.