

PURIFICAÇÃO DE NÍQUEL VIA EXTRAÇÃO POR SOLVENTES COM CYANEX 272 E ÁCIDO NAFTÊNICO

A.S. GUIMARÃES¹, P.S. da SILVA¹ e M.B. MANSUR¹

¹ Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais
E-mail para contato: alexandre.guimaraes6@gmail.com; marcelo.mansur@demet.ufmg.br

RESUMO

A técnica de extração por solventes foi avaliada na purificação de níquel, contido em soluções aquosas sintéticas sulfúricas, diante das impurezas cálcio, cobalto, cobre, magnésio, manganês e zinco, em níveis de concentração semelhantes aos licores industriais obtidos pelo processo de lixiviação sob pressão de minérios lateríticos. A solução pode ser pré-purificada em relação aos metais Co, Cu, Mn e Zn, em pH = 3,9 e 50°C, utilizando-se 20% v/v de Cyanex 272, em estágios, com perda de níquel de apenas 0,5%. Os metais alcalinos terrosos cálcio e magnésio, ao contrário dos demais, não são extraídos seletivamente com Cyanex 272 (20% v/v) em relação ao níquel. Nesse sentido, misturas contendo Cyanex 272 e ácido naftênico foram avaliadas no intuito de purificar o licor contendo Ca, Mg e Ni. Observou-se que a mistura de 20% v/v de Cyanex 272 e 10% v/v de ácido naftênico é seletiva, em pH = 5,0 e 50°C, por promover a extração de cerca de 20% de cálcio, 60% de magnésio, conjuntamente com baixas remoções de níquel, cerca de 3%. Tal condição possibilita a purificação da solução em relação ao níquel, na presença dos contaminantes cálcio e magnésio, podendo-se utilizar em torno de 3-4 estágios de contactação para se obter um refinado com cerca de 90% de níquel purificado.

1. INTRODUÇÃO

O níquel possui elevada relevância comercial nas commodities minerais brasileiras. O país detém a terceira maior reserva mineral de níquel conhecida no mundo, estimada em 8,4 milhões de toneladas (U.S. Geological Survey, 2014). Segundo Moskalyk e Alfantazi (2002), níquel é encontrado em depósitos de minérios sulfetados e lateríticos. Industrialmente, a lixiviação de minérios lateríticos pode ser realizada com ácido sulfúrico sob condições de elevadas temperaturas (entre 250 e 270°C) e pressões (entre 1 e 2 atm), processo denominado de *High Pressure Acid Leaching* (HPAL). O licor obtido nessa etapa, após a precipitação de ferro (Rydberg *et al.*, 2004), possui cálcio, cobalto, cobre, magnésio, manganês, níquel e zinco. A separação dessas espécies metálicas em relação ao níquel pode ser realizada por via hidrometalúrgica utilizando-se a técnica de extração por solventes (Sun, 2010), que permite a obtenção de metais com elevado teor de pureza (Lo *et al.*, 1993). O processo industrial de extração por solventes que promove a separação cobalto/níquel é amplamente utilizado com o extratante Cyanex 272 (ácido 2,4,4-trimetil-pentil fosfínico), por apresentar elevada seletividade pelo cobalto em relação ao níquel (Devi *et al.*, 1998; Nayl, 2010). No entanto, conforme observado por Flett (2005), o Cyanex 272 apresenta baixa seletividade na separação do níquel diante de metais alcalinos terrosos. Com isso, a purificação de níquel em relação aos contaminantes cálcio e magnésio pode ser melhorada utilizando-se sistemas extrativos sinérgicos, que são obtidos misturando-se dois ou mais extratantes comercialmente disponíveis. Atualmente, os sistemas extratores sinérgicos têm sido alvo de estudos para a purificação de níquel visto tratar-se de uma alternativa econômica e que pode ser implementada industrialmente sem grandes transtornos (Cheng *et al.*, 2006; Ndlovu e Mahlangu, 2008). Diante do exposto, este trabalho propõe avaliar o uso de Cyanex 272, ácido naftênico e misturas entre Cyanex 272 e ácido naftênico almejando-se promover a purificação de níquel contido em licores sintéticos sulfúricos em relação às impurezas cálcio, cobalto, cobre, manganês, magnésio e zinco.

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.1 Licor sintético sulfúrico

A fase aquosa foi preparada com os metais de interesse (em mol/L): [Ca] = 0,013; [Co] = 0,034; [Cu] = 0,004; [Mn] = 0,010; [Mg] = 0,140; [Ni] = 1,5 e [Zn] = 0,001, em níveis de concentração semelhantes aos licores industriais obtidos pelo processo HPAL. Os reagentes de grau analítico, marca Synth (NiSO₄.6H₂O, CoSO₄.7H₂O, MnSO₄.H₂O, MgSO₄.7H₂O, CuSO₄.5H₂O, ZnSO₄.7H₂O, CaSO₄.2H₂O, H₂SO₄) foram solubilizados em água destilada e, em seguida, o licor foi filtrado para remoção de eventuais sólidos em suspensão.

2.2 Fase orgânica

Os extratantes Cyanex 272, fornecido pela Cytec Canada, e ácido naftênico, marca Sigma-Aldrich, foram solubilizados em n-heptano (marca Synth, grau analítico). Variaram-se em cada um dos três ensaios de extração por solventes, os níveis de concentração de Cyanex 272 e ácido naftênico (em % v/v): 20 e 0; 0 e 10; 20 e 10, respectivamente. Durante a realização dos ensaios

de extração por solventes, não foi observada formação de terceira fase. Portanto, o uso de modificadores para preparação das soluções orgânicas foi dispensável.

2.3 Ensaios de extração por solventes

Os ensaios de extração por solventes foram conduzidos colocando-se em contato, em um reator de vidro de 1L, volumes iguais do licor sintético sulfúrico com a solução orgânica (200 mL de cada fase). A razão entre os volumes das fases aquosa e orgânica (A/O) foi mantida unitária. O reator foi acoplado a um banho-maria digital (marca Kacil, modelo BM-02), que foi ajustado para que as soluções atingissem uma temperatura igual a 50°C, similar à utilizada industrialmente nos processos de separação utilizando-se somente Cyanex 272. No momento em que as soluções atingiram a temperatura especificada, iniciou-se a agitação das fases, que foi mantida durante 5 minutos, com o auxílio de um agitador mecânico (velocidade de 400 rpm, agitador marca Ika, modelo RW 20N). Esse tempo é suficiente para se alcançar o equilíbrio líquido-líquido, conforme verificado em ensaios preliminares. Posteriormente, as soluções foram deixadas em repouso por 3 minutos para promover a separação das fases (Mansur e Dorella, 2007). O pH do licor sintético sulfúrico foi medido com o auxílio de um pHmetro (marca Quimis, modelo 0400AS). Foram recolhidas alíquotas de 10 mL do licor em valores de pH aproximadamente iguais a 2,0; 3,0; 3,5; 4,0; 4,5; 5,0; 5,5; 6,0; 6,5 e 7,0. Durante a realização dos ensaios de extração por solventes, foi observada uma pequena evaporação do n-heptano, mas a razão entre os volumes das fases aquosa e orgânica manteve-se inalterada ($A/O = 1$), em decorrência da coleta de amostras apenas da fase aquosa. O pH do licor foi aumentado gotejando-se solução de 5 e 10 mol/L de NaOH (marca Synth, grau analítico), durante a agitação das fases. A concentração dos metais na fase aquosa foi determinada quantitativamente por Espectrofotometria de Absorção Atômica (espectrofotômetro marca GBC, modelo Avanta), enquanto que a concentração dos metais na fase orgânica foi calculada por balanço de massa a partir dos valores determinados analiticamente da fase aquosa.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Pré-purificação do licor sulfúrico com Cyanex 272

Na Figura 1, são apresentadas as curvas de extração dos metais contidos no licor sintético sulfúrico pela fase orgânica contendo Cyanex 272 (20% v/v) como extratante, variando-se o pH do licor entre 2,0 e 7,0.

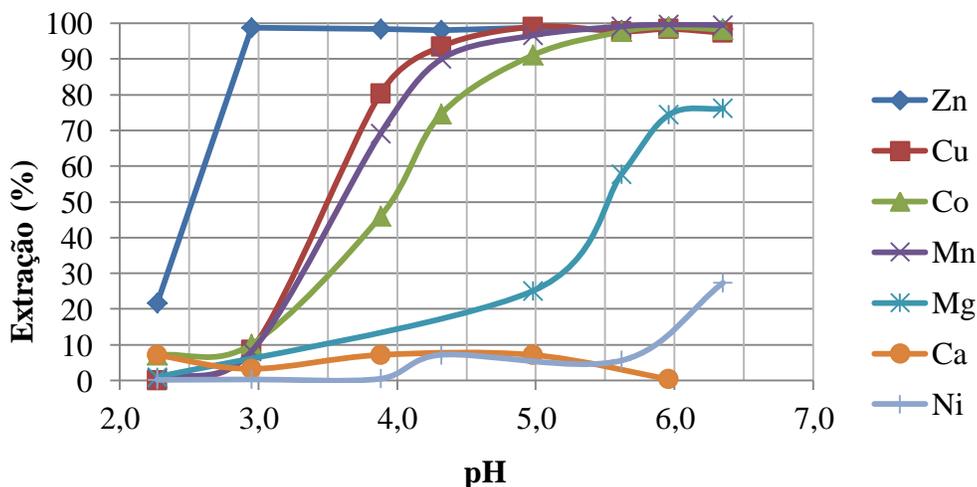


Figura 1 – Extração dos metais Ca, Co, Cu, Mn, Mg, Ni e Zn contidos no licor sintético sulfúrico, em função do pH, pelo Cyanex 272 (20% v/v) (T = 50 °C e A/O = 1).

Observa-se que o Cyanex 272 (20% v/v) é seletivo para promover a extração preferencial de cobalto em relação ao níquel (extrações inferiores a 0,5%), numa faixa de pH entre 2,0 e 4,0, corroborando os estudos realizados por Devi *et al.* (1998) e Nayl (2010). Nestas condições de acidez da fase aquosa, a seletividade do Cyanex 272 (20% v/v), em detrimento a remoção do níquel do licor, também é verificada para os metais cobre, manganês e zinco, confirmando os resultados apresentados por Mantuano *et al.* (2008). Os fatores de separação $\beta_{Metal/Ni}$ mostrados na Tabela 1 revelam que a condição de acidez ótima para realizar a pré-purificação do licor em relação a esses metais ocorre em pH = 3,9 (valor próximo ao industrial), que corresponde aos maiores valores do $\beta_{Metal/Ni}$ indicando que menores teores de níquel são extraídos conjuntamente com essas espécies metálicas. A pré-purificação do licor pode ser realizada em 2 ou 3 estágios de contactação.

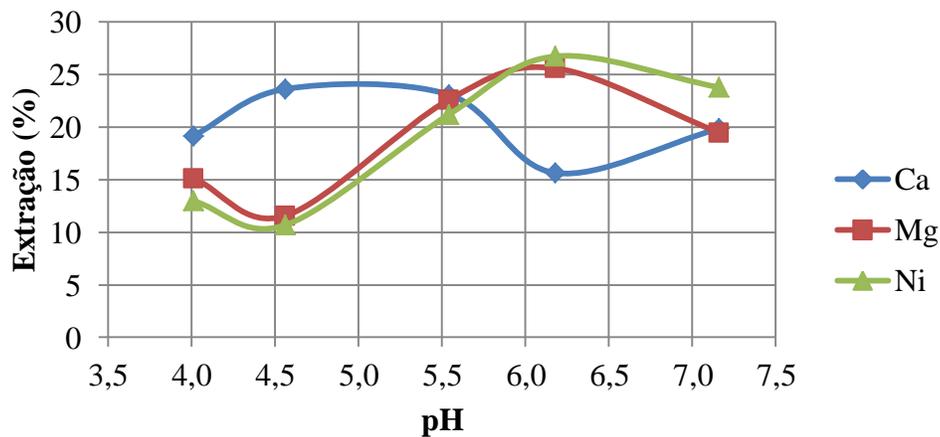
Tabela 1 – Fatores de separação do Co, Cu, Mn e Zn contidos no licor em relação ao níquel com Cyanex 272 (20% v/v)

pH	$\beta_{Co/Ni}$	$\beta_{Cu/Ni}$	$\beta_{Mn/Ni}$	$\beta_{Zn/Ni}$
2,9	37	32	30	27066
3,9	173	829	455	11865
4,3	38	186	116	678

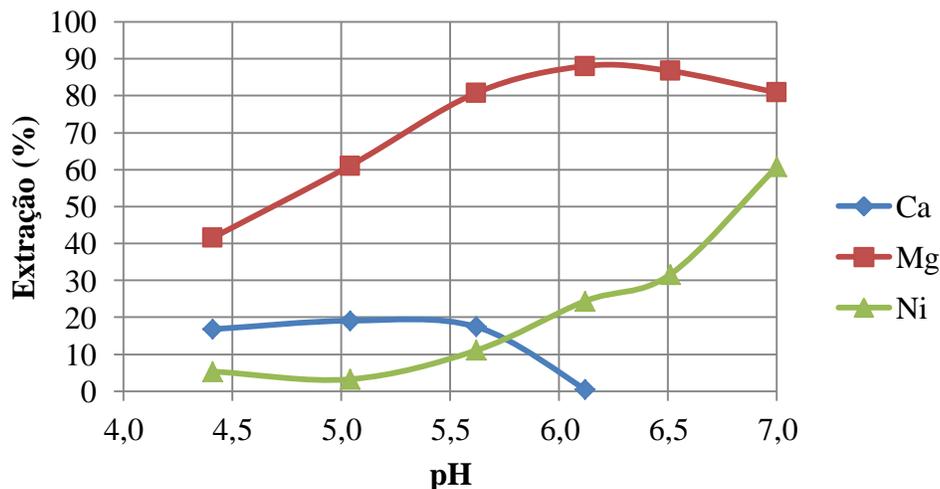
Observa-se extração de magnésio, em torno de 70-80% mas conjuntamente com o níquel (aproximadamente 25-30%), numa faixa de pH entre 5,0 e 6,0, enquanto o cálcio praticamente não é removido do licor, extrações inferiores a 10%, em toda a faixa de pH analisada, entre 2,0 e 7,0. Desta forma, tem-se que Cyanex 272 (20% v/v) não é seletivo para a extração desses metais, corroborando Flett (2005).

3.2 Purificação de níquel

Almejando-se a purificação do licor em relação ao níquel diante dos contaminantes, cálcio e magnésio, são apresentadas, na Figura 2, as curvas de extração dessas três espécies metálicas utilizando-se ácido naftênico (10% v/v) e misturas entre ácido naftênico (10% v/v) e Cyanex 272 (20% v/v), variando-se o pH do licor entre 3,5 e 7,0 aproximadamente.



(a)



(b)

Figura 2 – Extração de cálcio, magnésio e níquel contidos no licor sulfúrico, em função do pH, utilizando-se: (a) 10% v/v de ácido naftênico, e (b) 10% v/v de ácido naftênico e 20% v/v de Cyanex 272 (T = 50 °C e A/O = 1).

De uma maneira geral, observa-se, com base na Figura 2(a), alguma afinidade do ácido naftênico (10% v/v) na extração de cálcio, sendo restrita a condições de maior acidez do licor ($4,0 < \text{pH} < 5,5$). À medida que o pH da fase aquosa é aumentado de 5,5 até 7,5, porém, a pouca afinidade apresentada pelo ácido naftênico pelo cálcio diminui ainda mais. Já com relação ao magnésio e níquel, ambos são extraídos conjuntamente. A baixa seletividade do ácido naftênico na faixa de condições operacionais estudada resulta em fatores de separação, $\beta_{\text{Ca/Ni}}$ e $\beta_{\text{Mg/Ni}}$, inferiores a 10, logo, a utilização de ácido naftênico para a purificação do níquel frente aos metais alcalino terrosos é inviável.

A mistura de 20% v/v de Cyanex 272 com 10% v/v de ácido naftênico, Figura 2(b), alterou significativamente o comportamento de extração dos metais cálcio, magnésio e níquel. Por exemplo, as extrações de cálcio, magnésio e níquel atingiram, respectivamente, 20%, 60% e 3% em pH igual a 5,0. Os fatores de separação mostrados na Tabela 2 indicam ser essa condição operacional a mais favorável em termos de seletividade, o que possibilitaria a purificação do licor de níquel na operação em estágios em contracorrente. A partir de $\text{pH} = 5,5$, porém, observa-se uma diminuição na extração de cálcio e aumento na extração de níquel, ocorrida provavelmente em função de troca catiônica entre esses dois metais.

Tabela 2 – Fatores de separação dos metais Ca, Mg e Ni utilizando-se 10% v/v de ácido naftênico com 20% v/v de Cyanex 272

pH	$\beta_{\text{Ca/Ni}}$	$\beta_{\text{Mg/Ni}}$
4,4	4	13
5,0	7	47
6,1	0	23

4. CONCLUSÕES

A purificação de níquel contido em soluções aquosas sulfúricas contendo cálcio, cobalto, cobre, manganês, magnésio, níquel e zinco, em níveis de concentrações similares aos encontrados nos licores industriais obtidos pelo processo HPAL após a etapa de remoção de ferro foi investigada por extração por solventes utilizando-se os extratantes Cyanex 272 e ácido naftênico. As principais conclusões obtidas são:

- O Cyanex 272 (20% v/v) é seletivo para promover a pré-purificação do licor sintético sulfúrico, em $\text{pH} = 3,9$ e 50°C , em relação aos metais zinco, cobre, cobalto e manganês, uma vez que baixos teores de níquel são extraídos conjuntamente com essas espécies metálicas, em torno de 0,5%. A operação deve ocorrer em estágios sucessivos em contracorrente. O Cyanex 272, porém, apresenta baixa seletividade na purificação do níquel diante dos contaminantes cálcio e magnésio;
- A purificação do níquel frente ao cálcio e magnésio mostrou-se ineficiente ao se utilizar 10% v/v de ácido naftênico, por apresentar baixa seletividade em toda a faixa de pH analisada,

entre 3,5 e 7,0;

- A mistura de 20% v/v de Cyanex 272 com 10% v/v de ácido naftênico mostrou-se promissora na purificação do licor sintético em relação ao níquel, em pH 5,0, na temperatura de 50°C e em estágios sucessivos em contracorrente. Nesta condição, cerca de 20% de cálcio e 60% de magnésio são extraídos num único estágio, com perda de aproximadamente 3% de níquel.
- Os resultados obtidos permitiram a identificação de um possível sistema extrator aplicável à purificação de níquel. Além da otimização das condições operacionais, a realização de ensaios de reextração e a avaliação da operação contínua empregando-se baterias de misturadores-decantadores com licores de lixiviação reais se faz, portanto, necessária para comprovar a eficiência do mesmo.

AGRADECIMENTOS

Os autores deste trabalho agradecem ao CNPq, FAPEMIG, CAPES, CNPq (CT Mineral, Processo 550243/2011-9), INCT Acqua (Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia em Recursos Minerais, Água e Biodiversidade, www.acqua-inct.org), à Cytec pelo fornecimento de Cyanex 272 e ao Laboratório de Análises Químicas do DEMET/UFMG.

5. REFERÊNCIAS

- CHENG, C.Y. Solvent extraction of nickel and cobalt with synergistic systems consisting of carboxylic acid and aliphatic hydroxyoxime. *Hydrometallurgy*, v. 84, p. 109-117, 2006.
- DEVI, N.; NATHSARMA, K.; CHAKRAVORTTY, V. Separation and recovery of cobalt (II) and nickel (II) from sulphate solutions using sodium salts of D2EHPA, PC 88A and Cyanex 272. *Hydrometallurgy*, v. 49, p. 47-61, 1998.
- FLETT, D.S. Solvent extraction in hydrometallurgy: the role of organophosphorus extractants. *J. Org. Chem.*, v. 609, 2426-2438, 2005.
- LO, T.C.; BAIRD, M.H.I.; HANSON, C. *Handbook of solvent extraction*. USA: John Wiley & Sons, 1983.
- MANSUR, M.B.; DORELLA, G. A Study of the separation of cobalt from spent Li-ion batteries residues. *J. Power Sources*, v. 170, p. 210-215, 2007.
- 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. *J. Power Sources*, v. 159, p. 1510-1518, 2008.
- MOSKALYK, R.R.; ALFANTAZI, A.M. Nickel laterite processing and electrowinning practice. *Minerals Engineering*, v. 15, p. 593-605, 2002.
- NAYL, A.A. Extraction and separation of Co(II) and Ni(II) from acidic sulfate solutions using Aliquat 336. *J. Haz. Mat.*, v. 173, p. 223-230, 2010.
- 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 J.*, v. 108, p. 223-227, 2008.

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

U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, February 2014, <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/nickel/mcs-2014-nicke.pdf>, acessado em 24/04/2014.