PAULA ALIPRANDINI

**O USO DA EXTRAÇÃO POR SOLVENTES PARA TRATAMENTO DE
LICOR DE LIXIVIAÇÃO DE MINÉRIO LIMONÍTICO DE NÍQUEL**

São Paulo

2017

PAULA ALIPRANDINI

**O uso da extração por solventes para tratamento de licor de lixiviação de
minério limonítico de níquel**

**Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de
São Paulo para obtenção de título de
Mestre em Ciências**

**São Paulo
2017**

PAULA ALIPRANDINI

**O uso da extração por solventes para tratamento de licor de lixiviação de
minério limonítico de níquel**

**Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de
São Paulo para obtenção de título de
Mestre em Ciências**

**Área de Concentração: Engenharia
Química**

**Orientadora: Prof. Dra. Denise Crocce
Romano Espinosa**

**São Paulo
2017**

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, _____ de _____ de _____

Assinatura do autor: _____

Assinatura do orientador: _____

Catlogação-na-publicação

Aliprandini, Paula

O uso da Extração por solventes para tratamento de licor de lixiviação de minério limonítico de níquel / P. Aliprandini -- versão corr. -- São Paulo, 2017.
116 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.

1.Minério limonítico de níquel 2.Extração por solventes 3.Precipitação do ferro 4.Tratamento de resíduo de mineração I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II.t.

Dedico este trabalho e etapa da minha vida aos meus pais Rosimar e Paulo e ao meu irmão Eduardo.

AGRADECIMENTOS

A Deus.

À Prof. Dra. Denise Croce Romano Espinosa pela orientação e acompanhamento na realização desse trabalho.

Ao Prof. Dr. Jorge Alberto Soares Tenório por ter disponibilizado o laboratório para o desenvolvimento do trabalho.

Aos meus pais, Rosimar e Paulo Aliprandini, que sempre acreditaram na minha capacidade e apoiaram minhas decisões.

Ao meu irmão Eduardo Aliprandini pelo apoio e exemplo de dedicação.

Aos meus familiares e amigos que sempre estiveram presentes mesmo distantes geograficamente.

À Daniella Cardoso Buzzi que foi quem me apresentou aos professores. Pela amizade e carinho que começou em Porto Alegre e se fortaleceu nesse reencontro.

À Mônica Maria Jiménez Correa pela paciência, amizade, dedicação e total apoio para a elaboração e execução desse trabalho, sem a qual essa jornada teria sido árdua e triste. Ao amigo Juan Diego Echeverry Restrepo.

À Adriana J. Murcia Santanilla pela ajuda, esclarecimentos e disponibilidade em compartilhar os conhecimentos para que esse trabalho fosse realizado da melhor forma possível.

À Ana Carolina Fadel Dalsin que além de amiga, é um apoio dentro e fora do laboratório. Pela sua dedicação sem limites, sem nunca medir esforços para que tudo fosse realizado da melhor forma. Ao Ricardo Blanco pela amizade.

À Tatiana Scarazatto e Isadora Dias Perez, que nesse último ano fizeram parte de inúmeras conversas e risadas, tornando essa jornada mais leve.

À família do Carlos Alvarez Rosário: Sandra, Gabriela e Carlos Eduardo. Pelos momentos únicos que pudemos compartilhar e pelo carinho de todos.

Aos amigos e colegas Débora Cabral, Felipe Costa Hashimoto Bertin, Flávia Paulucci Cianga Silvas, Hugo Hashimoto, Jorge Luís Coleti, Juliana de Mendonça Silva de Jesus, Marcos Paulo Kohler Caldas, Solange Utimura, Victor Bridi Telles e Viviane Tavares de Moraes que desde o início estiveram presentes e continuam até o fim dessa jornada. Aos demais amigos do Larex que tomaram outros rumos e aos que se juntaram ao longo do caminho.

À Universidade de São Paulo e ao Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo suporte financeiro através da bolsa de mestrado. À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo suporte financeiro através do projeto temático 2012/51871-9.

"Há momentos na vida
em que tudo dá errado!
Aí acontecem coisas maravilhosas
que jamais teriam acontecido
se tudo tivesse dado certo!"
A.D.

RESUMO

O minério limonítico de níquel é considerado uma fonte de níquel e cobalto a partir de mineração. No entanto, o minério é heterogêneo e a concentração dos metais varia conforme a localização. Sendo assim, é necessário o desenvolvimento de uma metodologia que permita determinar os parâmetros de operação de um processo de separação de metais levando em consideração a composição de cada minério. No processo hidrometalúrgico, diversas técnicas de purificação ou separação dos metais podem ser usadas. O presente trabalho estudou o uso da extração por solventes para tratar o licor baseado no lixiviado de minério limonítico de níquel. No processo de extração por solventes foram determinados os parâmetros de extração dos metais como: pH, concentração do extratante na fase orgânica e diluído em querosene, relação entre as fases aquosa e orgânica (A/O) e número de contatos contracorrente teóricos para extração do metal. A extração de 100% do ferro utilizando Cyanex 272 foi determinada em pH 2, concentração do extratante 25% em volume diluído em querosene, relação A/O 1/3 e três contatos contracorrente. Durante a extração do ferro também houve coextração de 27% do cobalto. Foi possível recuperar o cobre da solução através da extração utilizando Acorga M5640 em pH 2, concentração do extratante na fase orgânica igual 5% v/v, relação entre as fases 1/1 e um contato contracorrente. O alumínio e o zinco foram extraídos em pH 3,5, utilizado Cyanex 272 como extratante na concentração 25% em volume, relação A/O 1/2 e dois contatos contracorrente. A fim de obter uma solução aquosa contendo apenas níquel em solução, a última etapa foi a remoção dos metais remanescentes na solução (cobalto, cromo, magnésio e manganês) utilizando Cyanex 272. O pH para essa extração foi 5, a concentração do extratante 20% v/v, relação entre as fases 1/1 e cinco contatos contracorrente. Ao final, foi possível obter uma solução aquosa contendo níquel em solução na concentração 2,52g/L, o que corresponde a 100% do níquel presente na solução sintética. Além do níquel, 0,19 g/L de magnésio e 0,008g/L de cromo permaneceram na solução final.

Palavras-chave: Minério limonítico de níquel; Extração por solventes; Precipitação de ferro; Cyanex 272; Acorga M5640.

ABSTRACT

Nickel limonite ore is a source of nickel and cobalt. However, the ore is heterogeneous and concentration changes according to the location of the ore. Therefore, determination of the operating parameters is required to separate the metals taking into account the composition of these ores. Hydrometallurgical process is used to treat leach liquor from ores. This work studied the treatment of synthetic solution based on leach liquor of nickel limonite ore by solvent extraction. During the study was determined the metals extraction parameters as pH, extractant concentration in the organic phase, aqueous and organic ratio (*A/O*) and number of theoretical extraction stages. The extraction of iron was 100% using Cyanex 272 at pH 2, extractant concentration 25% (v/v) and three extraction stages at an *A/O* ratio 1/3. Nevertheless, during the extraction of iron, cobalt was co-extracted. The cobalt lost was 27% at the parameters used to extract. It was possible to recover copper from the synthetic solution using Acorga M5640 as extractant at pH 2, extractant concentration 5% v/v, one extraction stage and an *A/O* ratio 1/1. Aluminium and zinc were removed from synthetic solution at pH 3.5, organic phase with 25% v/v of Cyanex 272 and two extraction stages at an *A/O* ratio 1/2. The last part of work was removed cobalt, chromium, magnesium and manganese from the aqueous solution. The reason is staying just nickel in the final solution. Cyanex 272 at pH 5 and 20% v/v concentration was used and five extraction stages and an *A/O* ratio 1/1 was necessary to extract the metals. The finally solution was composed by 2.52g/L of nickel, corresponding 100% of nickel from synthetic leach liquor of nickel limonite ore. In addition, 0.19g/L of magnesium and 0.008g/L of chromium staying at solution.

Keywords: Nickel limonite ore; Solvent extraction; Iron precipitation; Cyanex 272; Acorga M5640.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Evolução da contribuição econômica da produção mineral brasileira nas últimas décadas[17].....	20
Figura 2: Representação das zonas do minério laterítico característico do Brasil encontradas ao longo da profundidade do minério[24] (Adaptado).....	23
Figura 3: Processamentos utilizados para tratar as diferentes zonas do minério laterítico para a recuperação de níquel[3,4,36] (Adaptado).....	24
Figura 4: Fluxograma básico das etapas do processamento por lixiviação ácida sob pressão do minério laterítico[3,4,34] (Adaptado).....	25
Figura 5: Fluxograma geral para o processo Caron de tratamento do minério laterítico[3,4,23] (Adaptado).	27
Figura 6: Processos de precipitação para soluções aquosas[26] (Adaptado).	28
Figura 7. Diagrama de precipitação para os metais quando variado o pH da solução através da adição de agentes precipitantes na forma de hidróxidos na temperatura de 25°C[26,48].	30
Figura 8: Etapas da técnica de extração por solventes[18] (Adaptado).	32
Figura 9: Seletividade de extração dos metais para os valores de pH utilizando o extratante AcorgaP50[58].....	37
Figura 10: Comportamento do metal extraído com a variação do pH de equilíbrio[54] (Adaptado).....	38
Figura 11: Efeito da influência da concentração de extratante na fase orgânica no coeficiente de distribuição[54] (Adaptado).	38
Figura 12: Efeito das diferentes relações A/O na extração de um metal mantendo os demais parâmetros constantes[54] (Adaptado).....	41
Figura 13: Representação da interface de difusão entre as fases aquosa e orgânica estagnada para cada contato entre as fases[53] (Adaptado).....	42
Figura 14: Representação do processo de extração por solventes em contracorrente[26] (Adaptado).....	43
Figura 15: Cálculo do número teórico de estágios de contato utilizando o diagrama de McCabe-Thiele[24,54] (Adaptado)	43
Figura 16: Estrutura do componente ativo do Cyanex 272[42,61,67].....	44
Figura 17: Representação da complexação do metal pelo extratante Cyanex 272 durante o processo de extração por solventes[58].....	45

Figura 18: Curvas da porcentagem de extração dos metais quando extraídos por Cyanex 272 a partir de solução sulfúrica utilizando diferentes valores de pH de equilíbrio[67].	45
Figura 19: Estrutura química do extratante Acorga M5640[61].	48
Figura 20: Representação das reações de extração que ocorrem durante a extração/reextração do íon metálico cobre em contato com o extratante Acorga M5640[58].	48
Figura 21: Etapas propostas para o estudo da separação de metais a partir da solução sintética de níquel limonítico.	54
Figura 22: Curvas da porcentagem de extração dos metais quando extraídos por Cyanex 272 a partir de solução sulfúrica utilizando diferentes valores de pH de equilíbrio [67].	55
Figura 23: Etapas do processo de extração por solvente utilizados nos experimentos de bancada.	56
Figura 24: Porcentagem de precipitação para os metais em solução quando variado o pH da solução por adição do agente precipitante NaOH 1 molar (Temperatura de 25°C e tempo igual a 20 minutos).	67
Figura 25: Porcentagem de precipitação para os metais em solução variando tempo de ensaio quando adicionado NaOH (Temperatura de 25°C e pH de trabalho igual a 3).	69
Figura 26: Porcentagem de precipitação para os metais em solução variando a temperatura de ensaio quando adicionado NaOH (tempo de ensaio igual a 60 minutos e pH de trabalho igual a 3).	70
Figura 27: MEV/EDS do precipitado formado durante o estudo da precipitação do ferro por adição de NaOH em pH 3, temperatura igual a 35°C e tempo de ensaio de 60 minutos.	71
Figura 28: Porcentagem de extração em função do pH para cada metal, utilizando Cyanex 272 (20% v/v em querosene), relação A/O de 1/1 e temperatura 25°C.	72
Figura 29: Relação da porcentagem de extração do urânio em função da concentração de diferentes metais na fase aquosa[54] (Adaptado).	75
Figura 30: Porcentagem de extração dos metais em função da concentração do extratante Cyanex 272 (v/v) em querosene no pH 2, relação A/O igual a 1/1 e temperatura 25°C.	76

Figura 31: Log do coeficiente de distribuição do ferro em função do Log da concentração do Cyanex 272 em pH 2, e usando relação A/O 1/1 e temperatura ambiente.	78
Figura 32: Log do coeficiente de distribuição do cobalto em função do Log da concentração do Cyanex 272 em pH 2, e usando relação A/O 1/1 e temperatura 25°C.	78
Figura 33: Estudo do número de contatos contracorrente necessário para extração do ferro e de coextração do cobalto através da construção dos diagramas de McCabe-Thiele para o processo por extração por solventes utilizando Cyanex 272 (25% v/v), pH 2 e temperatura 25°C a) Número de contatos para a extração do ferro na relação A/O 1/2. b) Número de contatos para a extração do cobalto na relação A/O 1/2. c) Número de contatos para a extração do ferro na relação A/O 1/3. d) Número de contatos para a extração do cobalto na relação A/O 1/3. e) Número de contatos para a extração do ferro na relação A/O 1/4. f) Número de contatos para a extração do cobalto na relação A/O 1/3.	80
Figura 34: Diagrama McCabe-Thiele para a extração de samário utilizando 0,2M de Cyanex 272 em querosene, relação entre as fases igual a 1/1 e pH 5,1[89] (Adaptado).....	81
Figura 35: Diagrama McCabe para a extração de tório na relação A/O 1/1,5 do extratante Aliquat-336 em querosene[90] (Adaptado).	81
Figura 36: Diagrama referente a etapa de extração do ferro utilizando Cyanex 272 25% v/v diluído em querosene, pH 2, três contatos teóricos contracorrente na relação A/O 1/3.....	82
Figura 37: Relação da porcentagem de extração em cada valor de pH para cada metal presente em solução utilizando Acorga M5640 na concentração 20% v/v e relação A/O de 1/1.....	83
Figura 38: Porcentagem de extração dos metais em função da concentração do extratante Acorga M5640 (v/v) em querosene no pH 2, relação A/O igual a 1/1 e 25°C.....	85
Figura 39: Log do coeficiente de distribuição do cobre versus Log da concentração do Acorga M5640 em pH 2 e usando relação A/O 1/1.	86

Figura 40: Diagrama referente a etapa de extração do cobre utilizando Acorga M5640 5% v/v diluído em querosene, pH 2, um contato teórico contracorrente na relação A/O 1/1.....	87
Figura 41: Relação da porcentagem de extração versus o pH para cada metal utilizando Cyanex 272 na concentração 20% v/v, relação A/O de 1/1 e temperatura ambiente.	88
Figura 42: Relação da porcentagem de extração de cada metal variando a concentração de Cyanex 272 em pH 3,5 e relação A/O de 1/1.....	90
Figura 43: Log do coeficiente de distribuição do alumínio versus Log da concentração do Cyanex 272 em pH 3,5 e usando relação A/O 1/1.	91
Figura 44: Log do coeficiente de distribuição do zinco versus Log da concentração do Cyanex 272 em pH 3,5 e usando relação A/O 1/1.	91
Figura 45: Estudo do número de contatos contracorrente necessário para extração do alumínio e do zinco através da construção dos diagramas de McCabe-Thiele para o processo por extração por solventes utilizando Cyanex 272 (25% v/v), pH 3,5 e temperatura 25°C a) Número de contatos para a extração do alumínio na relação A/O 1/1. b) Número de contatos para a extração do zinco na relação A/O 1/1. c) Número de contatos para a extração do alumínio na relação A/O 1/2. d) Número de contatos para a extração do zinco na relação A/O 1/2.....	93
Figura 46: Diagrama referente a etapa de extração do alumínio e do zinco utilizando Cyanex 272 25% v/v diluído em querosene, pH 3,5, dois contatos teóricos contracorrente na relação A/O 1/2.....	94
Figura 47: MEV e EDS da região do precipitado formado quando a solução sintética contendo cobalto, cromo, magnésio, manganês e níquel foi ajustada para pH 5,5.....	96
Figura 48: Porcentagem de extração em função do pH para cada metal, utilizando Cyanex 272 em concentração 20% v/v na fase orgânica, relação A/O 1/1 e temperatura 25°C.	97
Figura 49: Proposta teórica para separação do cobalto dos metais níquel, manganês e magnésio presentes em solução após extração utilizando Cyanex 272[42] (Adaptado).....	98

Figura 50: Porcentagem de extração para os metais em função da concentração do extratante Cyanex 272 (v/v) em pH 5, relação entre as fases 1/1 e temperatura 25°C.	99
Figura 51: Log do coeficiente de distribuição do cobalto versus Log da concentração do Cyanex 272 em pH 5 e usando relação A/O 1/1.	100
Figura 52: Log do coeficiente de distribuição do cromo versus Log da concentração do Cyanex 272 em pH 5 e usando relação A/O 1/1.	101
Figura 53: Log do coeficiente de distribuição do magnésio versus Log da concentração do Cyanex 272 em pH 5 e usando relação A/O 1/1.	101
Figura 54: Log do coeficiente de distribuição do manganês versus Log da concentração do Cyanex 272 em pH 5 e usando relação A/O 1/1.	102
Figura 55: Estudo do número de contatos contracorrente necessário para extração do magnésio através da construção dos diagramas de McCabe-Thiele para o processo por extração por solventes utilizando Cyanex 272 (20% v/v), pH 5 e temperatura 25°C a) Número de contatos para a extração do magnésio na relação A/O 1/1. b) Número de contatos para a extração do magnésio na relação A/O 1/2. c) Número de contatos para a extração do magnésio na relação A/O 1/3.....	103
Figura 56: Diagrama McCabe-Thiele para o cromo na relação A/O 1/1, pH 5 e concentração de Cyanex 272 igual a 20% em volume.....	104
Figura 57: Diagrama McCabe-Thiele para a extração do manganês em pH 5, concentração de Cyanex 272 20% e relação A/O 1/1.....	105
Figura 58: Diagrama McCabe-Thiele para a extração do cobalto em pH 5, concentração de Cyanex 272 20% e relação A/O 1/1.....	105
Figura 59: Diagrama referente a etapa de extração do alumínio e do zinco utilizando Cyanex 272 25% v/v diluído em querosene, pH 3,5, dois contatos teóricos contracorrente na relação A/O 1/2.....	106
Figura 60: Fluxograma proposto do tratamento do lixiviado de minério limonítico para a separação e recuperação dos metais presentes no licor.	107

LISTA DE TABELAS

Tabela 1:	Distribuição regional das companhias mineradoras no Brasil no ano de 2012[22] (Adaptado).....	20
Tabela 2:	Exemplos de extratantes comerciais separados pela classificação, o nome comercial e as aplicações tradicionais[59] (Adaptado).....	35
Tabela 3:	Concentração dos metais após lixiviação industrial do minério limonítico.....	51
Tabela 4:	Soluções preparadas para o estudo do comportamento do cobalto durante a extração por solventes utilizando Cyanex 272.	59
Tabela 5:	Relações A/O utilizadas e os respectivos volumes das soluções aquosa e orgânica.....	60
Tabela 6:	Relações A/O utilizadas e os respectivos volumes das soluções aquosa e orgânica.....	64
Tabela 7:	Relações A/O utilizadas e os respectivos volumes das soluções aquosa e orgânica.....	66
Tabela 8:	Valores do fator de separação entre o ferro e os metais que foram extraídos utilizando Cyanex 272 (20% v/v em querosene) em pH 2,0 e a temperatura ambiente.	73
Tabela 9:	Relação entre as concentrações de cada metal e o cobalto.	74
Tabela 10:	Comparativo da porcentagem de extração do cobalto durante o processo de extração por solventes utilizando Cyanex 272 (20% v/v), pH 2 e temperatura 25°C para soluções com diferentes composições.....	74
Tabela 11:	Coeficientes de separação entre o ferro e os metais extraídos em pH 2 utilizando Cyanex 272 (25% v/v) como extratante, relação A/O 1/1 e temperatura 25°C.	77
Tabela 12:	Concentração dos metais após extração por Cyanex 272 25% v/v e pH 2,0.	82
Tabela 13:	Valores do fator de separação entre o cobre e os metais que foram extraídos utilizando Acorga M5640 (20% v/v em querosene) em pH 2,0 e 25°C.	84
Tabela 14:	Concentração dos metais após a extração do ferro e cobre com as soluções orgânicas Cyanex 272 e Acorga M5640, respectivamente.	87

Tabela 15: Concentração dos metais após a extração do ferro, alumínio e zinco com a solução orgânica contendo Cyanex 272 e extração do cobre com a solução orgânica contendo Acorga M5640.	95
---	----

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	16
OBJETIVOS	18
1. REVISÃO DA LITERATURA	19
1.1. A MINERAÇÃO E SUA IMPORTÂNCIA NO CENÁRIO ECONÔMICO.....	19
1.1.1. A MINERAÇÃO	19
1.1.2. FATORES ECONÔMICOS LIGADOS A MINERAÇÃO.....	19
1.2. OS MINÉRIOS DE NÍQUEL	21
1.2.1. MINÉRIO SULFETADO DE NÍQUEL.....	21
1.2.2. MINÉRIO LATERÍTICO DE NÍQUEL	22
1.3. RECUPERAÇÃO E TRATAMENTO DO LIXIVIADO DE MINÉRIO LIMONÍTICO: PRECIPITAÇÃO E EXTRAÇÃO POR SOLVENTES	28
1.3.1. PRECIPITAÇÃO	28
1.3.2. EXTRAÇÃO POR SOLVENTES.....	30
1.3.2.1. FASE ORGÂNICA	32
1.3.2.2. PROCESSO DE EXTRAÇÃO POR SOLVENTES.....	35
1.3.2.3. FATORES QUE INFLUENCIAM A EXTRAÇÃO POR SOLVENTE.....	37
1.3.2.4. EXTRAÇÃO CONTRACORRENTE.....	42
1.3.3. CYANEX 272	44
1.3.4. ACORGA M5640.....	48
1.3.5. QUESTÕES ECONÔMICA DO PROCESSAMENTO	49
2. MATERIAIS E MÉTODOS	51
2.1. PRECIPITAÇÃO SELETIVA	52
2.2. EXTRAÇÃO POR SOLVENTES	53
2.2.1. PREPARAÇÃO DAS FASES AQUOSA E ORGÂNICA.....	57
2.2.2. EXTRAÇÃO DO FERRO DA SOLUÇÃO AQUOSA	58
2.2.3. EXTRAÇÃO DO COBRE DA SOLUÇÃO AQUOSA	60
2.2.4. EXTRAÇÃO DO ALUMÍNIO E ZINCO DA SOLUÇÃO AQUOSA	62
2.2.5. SEPARAÇÃO DO NÍQUEL DOS DEMAIS METAIS	64
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	67
3.1. PRECIPITAÇÃO SELETIVA	67
3.2. EXTRAÇÃO POR SOLVENTES	71
3.2.1. EXTRAÇÃO DO FERRO DA SOLUÇÃO AQUOSA	71

3.2.2. EXTRAÇÃO DO COBRE DA SOLUÇÃO AQUOSA	82
3.2.3. EXTRAÇÃO DO ALUMÍNIO E ZINCO DA SOLUÇÃO AQUOSA	87
3.2.4. SEPARAÇÃO DO NÍQUEL DOS DEMAIS METAIS	95
3.3. DIAGRAMA PROPOSTO DO PROCESSO DE SEPARAÇÃO DE METAIS.....	106
4. CONCLUSÕES	108
REFERÊNCIAS	109

INTRODUÇÃO

A busca por fontes de metais faz com que alternativas anteriormente descartadas pelo mercado devido ao custo, sejam vistas como diversas possibilidades economicamente viáveis.

O minério limonítico de níquel, que antes não era considerado na exploração de níquel e cobalto, é visto como fonte desses metais a partir de mineração[1,2]. No entanto, o minério é heterogêneo e apresenta como metal majoritário o ferro[3]. Não só as composições do minério são diferentes, bem como a concentração de cada metal presente. Sendo assim, é necessário o desenvolvimento de uma metodologia que permita determinar os parâmetros de operação de um processo de separação de metais.

O processamento do minério limonítico é feito através de rotas hidrometalúrgicas, sendo a lixiviação com ácido sulfúrico a mais utilizada industrialmente[4,5]. Para o processo de purificação ou separação dos metais presentes, duas rotas podem ser utilizadas como opção para o tratamento do licor. A primeira através da precipitação do ferro presente e posterior recuperação dos metais através da extração por solventes[6]. A segunda alternativa é a utilização da técnica de extração por solventes tanto para a remoção do ferro da solução quanto para a separação dos demais metais presentes[7].

A presença de impurezas como ferro e alumínio interfere na recuperação dos demais metais presentes no minério como níquel, cobalto e cobre[8]. As principais variáveis a serem avaliadas num processo por extração por solventes são: o pH de extração, a quantidade de extratante na fase orgânica e o número de contatos necessários para a extração total dos metais. Para a precipitação, os parâmetros avaliados podem ser o pH de precipitação, o tempo necessário para estabilizar a reação e a temperatura do sistema durante a precipitação.

Devido à heterogeneidade dos minérios, é necessário que rotas específicas sejam determinadas visando o melhor tratamento para cada depósito mineral[4].

Sendo assim, o presente estudo busca propor uma rota de separação hidrometalúrgica por meio da utilização da técnica de extração por solventes. Além disso, busca avaliar o uso da precipitação de ferro como um tratamento preliminar para a extração por solvente dos demais metais.

Uma solução sintética foi preparada visando simular o licor produzido na lixiviação de um minério limonítico de níquel. A recuperação do níquel é o foco do trabalho, a qual será feita por meio do uso de extratantes específicos para a extração/separação de cada metal. Além disso, a pesquisa visa a determinação de parâmetros de operação como pH, concentração do extratante e relação volumétrica entre as fases.

OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo o estudo da extração dos metais presentes no licor sintético baseado na lixiviação sulfúrica do minério limonítico de níquel por meio da técnica hidrometalúrgica de precipitação e extração por solventes para a recuperação de níquel.

- Avaliar a precipitação do ferro através da variação do pH da solução, bem como a influência do tempo de reação e da temperatura da solução para o sistema.
- Avaliar a influência do pH no processo de extração por solventes para o ferro, o alumínio, o zinco, o cobre, o cobalto, o cromo, o magnésio e o manganês.
- Determinar a concentração do extratante na fase orgânica e o número de estágios necessários para extrair o ferro, o alumínio, o zinco, o cobre, o cobalto, o cromo, o magnésio e o manganês.
- Obter uma solução final contendo apenas níquel em solução.
- Propor uma rota para o tratamento do licor de lixiviação do minério limonítico de níquel através do uso da técnica de extração por solventes a fim de recuperar o níquel.

A partir dos parâmetros que serão obtidos, busca-se indicar possíveis melhorias ao processo de obtenção de metais a partir do uso das técnicas escolhidas. O beneficiamento do minério limonítico de níquel, devido às suas características de composição, exige que modificações no beneficiamento do lixiviado sejam estudadas para que sejam reduzidas as perdas dos metais de interesse durante o processamento do minério.

1. REVISÃO DA LITERATURA

1.1. A MINERAÇÃO E SUA IMPORTÂNCIA NO CENÁRIO ECONÔMICO

1.1.1. A MINERAÇÃO

O termo mineração é definido como “*a extração de quaisquer substâncias minerais que ocorram naturalmente – sólido, líquido e gasoso – da terra para um fim utilitário*”[9]. A extração envolve conhecimentos de geologia mineral e de tecnologia de planejamento de mineração visando a transformação mineral para as atividades de implantação, operação e desativação da jazida[10,11].

A atividade mineradora é uma das responsáveis pela evolução da sociedade, já que, juntamente com a agricultura, é uma das atividades mais antigas desenvolvidas pelos humanos[9,12,13].

O Brasil possui uma forte ligação com a produção mineradora. Durante o fim do século XVII, o país passou pelo ciclo do ouro quando foram descobertas reservas minerais em Minas Gerais[14,15]. Desde então, essa atividade tem se mostrado em destaque e importante para economia brasileira. Além disso, devido à extensão territorial do Brasil, os recursos naturais presentes o colocam em destaque como provedor de matéria prima [11,12].

1.1.2. FATORES ECONÔMICOS LIGADOS A MINERAÇÃO

O Brasil encontra-se como uma das potências de reservas de minerais de metálicos e não metálicos[15]. O país é destaque mundial de reservas de barita, grafite, nióbio, terras raras e tântalo. As reservas de níquel foram estimadas em 10,4 milhões de toneladas, de minério de ferro em 23,1 bilhões de toneladas e de cobalto 77,5 mil toneladas[16].

A contribuição econômica da produção mineral no Brasil (em bilhões de dólares americanos) ao longo das últimas décadas é mostrada na Figura 1[17]. A queda entre 2011 e 2015 se refere ao preço das *commodities* minerais, principalmente do minério de ferro. O volume de produção durante esse período foi o mesmo volume produzido nos anos anteriores. No entanto, devido a crise econômica, a redução dos preços afetou a contribuição econômica.

O setor mineral corresponde a 4,2% do PIB (Produto Interno Bruto) brasileiro, somado a isso, as exportações feitas pelo país correspondem a cerca de 20%[11,18–21].

Figura 1: Evolução da contribuição econômica da produção mineral brasileira nas últimas décadas[17].

A mineração é uma atividade econômica que envolve todo o território nacional, com presença de empresas mineradoras em todas as regiões (Tabela 1)[22]. Além disso, é uma atividade que emprega milhares de pessoas[11,13,19,21,22].

Tabela 1: Distribuição regional das companhias mineradoras no Brasil no ano de 2012[22] (Adaptado).

Regiões brasileiras	Número de companhias mineradoras
Centro-Oeste	1075
Nordeste	1606
Norte	515
Sudeste	3609
Sul	2065

A produção mineral também envolve outros setores industriais, já que serve de fornecedora de recursos para diversos setores produtivos. Essa ideia é reforçada pelo Plano Nacional de Mineração 2030[11], que destaca a importância do Brasil ter uma oferta segura de abastecimento de minerais para que o crescimento do país não seja afetado por uma possível carência de recursos próprios. Sendo assim, novas técnicas de beneficiamento precisam ser desenvolvidas para atender às exigências do

mercado. Além disso, a redução de minérios com altos teores de metais industrialmente requisitados força a exploração de minérios de baixo teor e de maior complexidade para atender as exigências de matérias primas com teor de pureza para as aplicações industriais[13,18].

1.2. OS MINÉRIOS DE NÍQUEL

O níquel é o 24º metal em abundância na crosta terrestre[23]. Suas características químicas se assemelham às do ferro e às do cobalto. No entanto, na indústria é um material estratégico com dificuldade de substituição nas suas aplicações. A maior demanda do metal é para a produção de aços inoxidáveis, cuja função é ligada às propriedades de resistência a corrosão, trabalhabilidade e resistência a altas temperaturas. Além disso, há aplicação em eletrônicos e baterias[1,24–28].

O consumo mundial de níquel foi de aproximadamente dois milhões de toneladas no ano 2009[24]. O relatório anual emitido pela USGS (United States Geological Survey), que fornece dados sobre a indústria mineral mundial, estimou que no ano de 2015 o consumo de níquel primário foi de U\$ 1,57 bilhões, enfatizando sua importância econômica no setor[29].

Ainda segundo a USGS, em 2015 a produção de níquel no Brasil correspondeu a 4,3% da produção mundial. O mesmo documento indica que o país possui aproximadamente 13% das reservas de níquel do mundo, perdendo apenas para a Austrália, que possui 24% das reservas mundiais de níquel[29].

As reservas de níquel são divididas em dois tipos de minérios: o minério sulfetado e o minério laterítico[26,28,30]. O minério laterítico corresponde a 60% das reservas de níquel, enquanto que o minério sulfetado corresponde a 40%[29].

De forma geral, a demanda pelo metal é global. No entanto, as reservas de níquel são encontradas apenas em algumas regiões, como Canadá, Austrália, Nova Caledônia, Brasil e Rússia[27].

1.2.1. MINÉRIO SULFETADO DE NÍQUEL

Mesmo não correspondendo a maior porcentagem de reservas, o minério sulfetado de níquel é o responsável por mais da metade da produção de níquel. Dois fatores fazem com que o minério sulfetado de níquel tenha mais interesse de beneficiamento frente ao minério laterítico: o processamento do primeiro minério já é

conhecido e estabelecido. O segundo fator é o teor de níquel presente no minério sulfetado. Os teores de níquel são maiores e a presença de outros metais no minério (cobalto, cobre e os metais do grupo da platina) reforçam o interesse pelo processamento[27].

De maneira geral, o minério sulfetado de níquel é encontrado na forma de pentlandita $[(\text{Ni},\text{Fe})_9\text{S}_8]$. Além disso, há a presença de minerais como pirrotita (Fe_8S_9) e calcopirita (CuFeS_2). O grupo dos elementos da platina e o cobalto também podem estar presentes no minério[24].

A quantidade típica de cobalto, cobre e níquel presentes no minério sulfetado varia de 1,5 a 3% de níquel, 0,05 e 0,1% de cobalto e 1 a 2% de cobre.

A produção do níquel a partir do minério sulfetado é através de técnicas pirometalúrgicas semelhantes à produção de outros metais. No caso do níquel, a mineração pode ocorrer por minas abertas ou subterrâneas. O processamento é feito por flotação, fusão para a formação de um mate rico em níquel e com baixa concentração de ferro. Por fim, pode ocorrer o refino para a purificação do metal[24,26,28].

1.2.2. MINÉRIO LATERÍTICO DE NÍQUEL

O processamento do níquel a partir de fontes lateríticas é mais caro e o tratamento do minério é mais complexo quando comparado com o processamento dos minérios sulfetados[28]. No entanto, as fontes de níquel a partir de sulfeto de níquel vêm diminuindo ao longo dos anos, fazendo com que o foco nos minérios de níquel laterítico esteja crescendo[2].

Os depósitos de minério laterítico encontram-se distribuídos em regiões tropicais e subtropicais. Trata-se de misturas complexas e heterogêneas de metais[23–27,31]. Basicamente, o minério é composto de óxido de ferro hidratado e silicato de magnésio hidratado. Assim como no minério sulfetado, a presença de cobalto e níquel no minério laterítico está em baixas concentrações[26]. Os valores em massa de níquel e cobalto variam de 1 a 2% e 0,05 a 0,2%, respectivamente[3].

Os depósitos de minério laterítico são encontrados superficialmente e divididos em três zonas, como mostrado na

Figura 2[24]. A representação é de um depósito tipicamente encontrado no Brasil.

Figura 2: Representação das zonas do minério laterítico característico do Brasil encontradas ao longo da profundidade do minério[24] (Adaptado).

De maneira geral, a presença de níquel é observada nas diferentes zonas do minério laterítico[2]. No entanto, o perfil da composição típica do depósito de minério laterítico mostra que, conforme as zonas são mais profundas, o teor do ferro diminui, enquanto que as quantidades de magnésio e sílica aumentam[24,26].

A fração superficial do minério laterítico é conhecida como limonita. Sua constituição é basicamente de óxido de ferro e níquel na forma de goetita $[(Fe,Ni)OOH]$, sendo que o ferro representa 40% dos constituintes do minério. A presença de ferro é considerada como impureza do minério e prejudicial para a separação e recuperação dos demais metais presentes. Há a presença de óxido de magnésio (MgO) em concentrações menores do que 3%[24,26,31]. A quantidade de níquel varia de 1 até 1,8%, tipicamente[32].

Além do níquel, o metal com interesse comercial presente no minério limonítico é o cobalto, que nessa fração do minério tem concentração de 0,05 até 0,3%[4,26,32,33]. A produção de cobalto está vinculada, na maior parte das vezes, à produção de outros metais como níquel e cobre, sendo o cobalto considerado um subproduto[34,35]. No caso do minério laterítico, o cobalto está presente em maiores concentrações na zona limonítica devido a sua tendência a seguir o ferro[26].

Industrialmente, a destinação do cobalto é principalmente para adição em superligas metálicas. Nos últimos anos, a demanda pela utilização do metal foi

impulsionada pela indústria aeroespacial e de baterias. O relatório anual fornecido pela USGS estimou o consumo de cobalto em U\$28 milhões no ano de 2015[29].

Abaixo da zona limonita, está a zona saprolita. Essa parte do minério tem como característica as concentrações de ferro em torno de 15%, considerado baixo para o minério, e 20% de MgO. Nessa zona, o mineral encontrado é a garnierita, cuja representação química é $(\text{Mg}[\text{Ni},\text{Co}])_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ [4,24].

A zona mais profunda é a serpentina. Esta é formada basicamente por silicato de magnésio hidratado[24,26].

1.2.2.1. BENEFICIAMENTO DO MINÉRIO LATERÍTICO

As frações do minério laterítico que são processadas para a obtenção de níquel são as zonas limonita e saprolita. O minério laterítico de níquel geralmente é encontrado superficialmente, fazendo que a mineração ocorra à céu aberto[28]. O beneficiamento do minério pode ocorrer por dois processos: pirometalurgia e hidrometalurgia[3,4,24].

O tipo de processamento mais indicado para cada fração do minério é dependente da composição. A Figura 3 mostra os três tratamentos comumente utilizados nas diferentes frações do minério laterítico[3,4,36].

Figura 3: Processamentos utilizados para tratar as diferentes zonas do minério laterítico para a recuperação de níquel[3,4,36] (Adaptado).

O minério saprolítico contém cerca de 20% de MgO, o que torna excessivo o consumo de ácido sulfúrico num processo por hidrometalurgia. Sendo assim, o processo por fusão (pirometalúrgico) é mais indicado para esse minério. O beneficiamento da saprolita por fusão produz tanto o ferro-níquel quanto o mate de níquel[3,4,24].

A presença majoritária de ferro e concentração de menos de 4% de MgO no minério limonítico permite que o processamento ocorra via hidrometalurgia. Tradicionalmente, dois processos são utilizados no beneficiamento do minério limonítico: o processo Caron e lixiviação ácida[24,37,38].

- Processo por lixiviação ácida:

O processamento do minério laterítico através da utilização de lixiviação ácida é realizado preferencialmente na fração do minério contendo baixas concentrações de magnésio (menor que 4%), como ocorre na fração limonítica[3,23].

A lixiviação ácida pode ocorrer tanto sob pressão quanto em pressão atmosférica.

As etapas de um processamento por lixiviação ácida sob pressão são representadas na Figura 4[3,4,34].

Figura 4: Fluxograma básico das etapas do processamento por lixiviação ácida sob pressão do minério laterítico[3,4,34] (Adaptado).

O ácido sulfúrico (H_2SO_4) é o agente lixiviante comumente utilizado em processos industriais, já que é mais barato que os demais ácidos, apresenta poucos problemas de corrosão durante o uso e é indicado para a lixiviação de minérios, incluindo a lixiviação do minério limonítico[4,31,38]. No processo por lixiviação ácida sob pressão, o ácido sulfúrico é utilizado na relação 20-30 g/L de ácido, temperatura entre 245 e 270°C e pressão de 5,4MPa em autoclave. O lixiviado passa por separação sólido/líquido através de decantação contracorrente, seguido de processos de purificação e recuperação para obtenção de níquel e cobalto[2–4,23,36–39]. A recuperação de níquel e cobalto através da lixiviação ácida sob pressão são superiores a 95% para o níquel e 90% para o cobalto[38].

Para a etapa de purificação, há a possibilidade de uso de um ou a combinação de processos, dependendo do objetivo. Os processos utilizados podem ser: troca iônica usando resinas, adsorção, precipitação, eletrólise e extração por solventes[3,18,26].

As etapas da lixiviação em pressão atmosférica são semelhantes às etapas utilizadas pelo processamento utilizando autoclaves, ou seja, o minério passa primeiramente pela lixiviação ácida, decantação em contracorrente e purificação e recuperação para obtenção dos metais[40].

A lixiviação atmosférica, também realizada com ácido sulfúrico, ocorre em temperatura inferior à temperatura utilizada no processo sob pressão. A temperatura utilizada fica entre 95°C e 105°C. Além disso, não é necessário o uso de autoclaves, ou seja, a lixiviação ocorre em vasos abertos através de agitação. Por esse motivo, a lixiviação ácida atmosférica tem como vantagem o menor custo do processo quando comparado com a lixiviação ácida sob pressão[2,6,40,41].

No entanto, o processo apresenta algumas desvantagens. A lixiviação ocorre com consumo maior de ácido e o tempo necessário para ocorrer a lixiviação é maior, sendo de até 12 horas, enquanto que na lixiviação sob pressão ocorre entre 0,5 e 1,5 hora. Além disso, há presença de mais contaminantes no lixiviado, principalmente ferro e alumínio[2,5].

- Processo Caron

O processo Caron pode ser utilizado tanto para a fração limonítica do minério laterítico, quanto pela mistura dessa fração com a fração saprolita. A Figura 5 mostra

um fluxograma geral do processo Caron para o tratamento do minério laterítico[3,4,23,36].

Figura 5: Fluxograma geral para o processo Caron de tratamento do minério laterítico[3,4,23] (Adaptado).

A primeira etapa é feita através da secagem e redução seletiva de níquel juntamente com cobalto e ferro em temperatura de aproximadamente 700°C, formando níquel metálico. A segunda etapa é a lixiviação através de uma solução amoniacal que é posteriormente utilizada no tratamento do lixiado[3,23].

Em comparação como o processo por lixiviação ácida, o processo Caron é adequado para frações do minério que contêm magnésio, como é o caso da zona saprolita. No entanto, a redução é dificultada conforme aumenta a quantidade de silicato na matriz do minério, ou seja, nas regiões mais profundas do minério laterítico. A desvantagem do processo é quanto ao gasto energético referente às etapas pirometalúrgicas do processo (secagem, calcinação e redução). Além disso, a recuperação de níquel e cobalto é menor comparado com os outros processos de tratamento do minério laterítico. A recuperação de níquel está entre 75 e 80% nesse processo e de 40 a 50% de recuperação de cobalto[3,26].

1.3. RECUPERAÇÃO E TRATAMENTO DO LIXIVIADO DE MINÉRIO LIMONÍTICO: PRECIPITAÇÃO E EXTRAÇÃO POR SOLVENTES

Os tratamentos do lixiviado de minério limonítico tem como foco principal a remoção do ferro e a recuperação de níquel. Os trabalhos publicados tratam da remoção do ferro através da precipitação do metal[6,33,42]. Para a recuperação de níquel a técnica de extração por solventes é utilizada[3,42–46].

1.3.1. PRECIPITAÇÃO

A precipitação é uma técnica utilizada tanto para concentrar metais quanto para purificar soluções através da remoção de metais[47,48].

O processo de precipitação para soluções aquosas pode ser dividido em dois tipos: o processo físico e o processo químico (Figura 6). O processo físico, ou cristalização, envolve a variação de temperatura e pressão do processo, sem adição de reagentes. A partir da mudança das condições do processo, o limite de solubilidade do metal é excedido e, então, ocorre a cristalização do sal do metal[26].

Figura 6: Processos de precipitação para soluções aquosas[26] (Adaptado).

O processo de precipitação química é mais comum que o processo físico. São quatro os processos químicos: hidrolítico, iônico, por redução e por substituição. No entanto, os dois primeiros se destacam. O processo por hidrólise ocorre por adição de água, enquanto que o processo iônico ocorre por adição de reagentes contendo

espécies aniônicas. As espécies aniônicas podem ser Cl^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , S^{2-} , OH^- ou CO_3^{2-} . A interação das espécies iônicas com os metais resulta na formação de compostos que possuem baixa solubilidade no meio resultando, assim, na precipitação dos metais[26,48].

Para a adição de agentes precipitantes na forma de hidróxidos, a equação de equilíbrio que representa a reação é a Equação 1[26,47–49].

A Equação 2 determina a constante de equilíbrio da reação descrita na Equação 1. Na Equação 3 e na Equação 4 são determinados os fatores que influenciam a precipitação[49]:

$$K = \frac{[\text{M}(\text{OH})_n]}{[\text{M}^{z+}][\text{OH}^-]^n} \quad \text{Equação 2}$$

$$K = \frac{1}{[\text{M}^{z+}][\text{OH}^-]^n} \quad \text{Equação 3}$$

Sendo:

$$-\log[\text{M}^{z+}] = n \text{ pH} + \text{constante} \quad \text{Equação 4}$$

A partir das Equações é possível inferir que dois fatores são determinantes para que ocorra a precipitação: a concentração do metal na solução e o valor do pH[26,48,49].

Para o caso do uso de agentes precipitantes hidróxidos, a Figura 7 relaciona o logaritmo da concentração do metal e os valores de pH para diferentes íons metálicos. A reta para cada metal é a faixa de pH em que esses metais são precipitados quando um agente precipitante na forma de hidróxido é adicionado na solução em temperatura de 25°C[26,48]. Através desse diagrama, é teoricamente possível prever a precipitação seletiva dos metais de interesse presentes na solução utilizando o controle do pH.

Figura 7. Diagrama de precipitação para os metais quando variado o pH da solução através da adição de agentes precipitantes na forma de hidróxidos na temperatura de 25°C[26,48].

No campo da hidrometalurgia, a precipitação seletiva é usada para purificar soluções. A precipitação do ferro é o método mais usado visando a remoção do metal da solução. A precipitação para o ferro pode ser na forma de jarosita, goetita e hematita[33,50].

Metais divalentes são relativamente solúveis em valores de pH próximos de 3. Já o ferro férrico (Fe^{+3}) inicia a precipitação em valores de pH abaixo de 3[26,47,48].

Além do pH, outros parâmetros como o tempo e a temperatura influenciam no processo de precipitação dos metais. Segundo Wang et.al.[6], a precipitação do ferro é mais lenta conforme os valores de pH são mais ácidos e a temperatura é reduzida. O estudo de Beverskog e Puigdomenech[51] mostrou mudanças na precipitação do ferro férrico apenas variando a temperatura de ensaio. O início da precipitação em temperatura de 25°C inicia em pH 2,5, enquanto que para temperatura igual a 100°C o pH de início da precipitação é abaixo de 1.

1.3.2. EXTRAÇÃO POR SOLVENTES

A técnica de extração por solventes ou extração líquido-líquido é utilizada no processamento hidrometalúrgico para separar, purificar e/ou concentrar solutos em solução contidos no licor de lixiviação[18,52]. Além disso, também pode ser empregada para retirar traços de metais. A técnica consiste em colocar em contato, através de agitação, dois líquidos ou fases imiscíveis: uma aquosa e outra

orgânica[18,26,47,49,52,53]. Durante o contato entre as fases e sob determinadas condições de pH, temperatura, relação volumétrica entre as fases, por exemplo, o soluto pode ser transferido da fase aquosa para a fase orgânica[52].

A extração por solventes ocorre em quatro etapas conforme mostrado na Figura 8[18,53–55].

A primeira etapa é a extração propriamente dita. O metal de interesse é transferido da fase aquosa para a fase orgânica. As fases são, então, separadas sendo que a fase aquosa empobrecida do metal é chamada de refinado, enquanto que a fase orgânica carregada com o metal é chamada de extrato[18,26,49,54].

A segunda etapa é conhecida como lavagem. Nela, o extrato (solução orgânica) proveniente da primeira etapa entra em contato com uma solução de lavagem aquosa que é responsável pela remoção de possíveis componentes coextraídos[18,26].

A terceira etapa é a reextração. A fase orgânica lavada entra em contato com uma solução aquosa de reextração com o objetivo de transferir o metal de interesse que está na fase orgânica (extrato) para a fase aquosa. Essa fase aquosa carregada com o metal segue para um processo de recuperação, como por exemplo, o processo de eletrodeposição[18,26,49].

A última etapa da técnica envolve a regeneração da fase orgânica. Essa reciclagem permite que esta fase orgânica possa ser reutilizada num novo processo de extração por solventes[18,49].

Figura 8: Etapas da técnica de extração por solventes[18] (Adaptado).

A técnica de extração por solventes é utilizada no processamento de cobalto e níquel proveniente de minério limonítico. Estima-se que aproximadamente 140 mil toneladas de níquel e 15 mil toneladas de cobalto são produzidas anualmente no mundo usando-se esta técnica[24].

1.3.2.1. FASE ORGÂNICA

A fase orgânica é formada por três componentes: o extratante, o diluente e, em alguns casos, o modificador. O diluente é usado para melhorar a viscosidade e a densidade da fase orgânica. É usado para diluir o extratante e, portanto, precisa ser inerte no processo de extração. O modificador é adicionado com o propósito de melhorar as propriedades físicas do sistema, como por exemplo melhorar a solubilidade do soluto no extratante e melhorar a separação das fases aquosa e orgânica[18,47,49,53,54].

O extratante é o principal componente da fase orgânica, pois é o responsável pela seletividade da fase. Além disso, a reação de troca entre as fases da espécie metálica ocorre por intermédio do extratante[26,53]. Alguns parâmetros devem ser levados em consideração na escolha do extratante[49,53,56]:

- 1 – Seletividade para o metal de interesse;
- 2 – Capacidade de retirar o metal de interesse da fase aquosa e transferir para fase orgânica;
- 3 – Possibilidade de reextração do metal da fase orgânica;
- 4 – Imiscibilidade com a fase aquosa para separação das duas fases;
- 5 – Segurança na utilização;
- 6 – Estabilidade quando em contato com ácidos e bases, bem como não hidrolisar quando em contato com a fase aquosa;
- 7 – Facilidade de regeneração;
- 8 – Baixo custo.

As espécies metálicas, quando na fase aquosa, tendem a se apresentar na forma hidrolisada. Sendo assim, os íons metálicos do licor são incompatíveis com os solventes orgânicos usados na extração por solventes. Para que ocorra a transferência entre as fases, é necessário que haja uma modificação no íon tornando-o hidrofóbico[54,57]. Para isso, o íon de interesse é envolvido pelo extratante por complexação. Em específicas condições de temperatura, pressão, pH, porcentagem de extratante na fase orgânica e relação volumétrica entre as fases, ocorre a transferência dos íons entre as fases[55].

A classificação dos extratantes é definida principalmente pela natureza química do composto orgânico e pelo comportamento desses durante o processo de extração do metal da fase aquosa. Podem ser classificados em: catiônicos; aniônicos, por solvatação e quelantes[26,53,58].

Os extratantes catiônicos também são conhecidos como extratantes ácidos e seguem a Equação 5, sendo L o componente orgânico e M^{n+} o cátion a ser modificado. Essa relação de equilíbrio está diretamente relacionada com o pH[26,47,58]. Como pode ser observado na Equação 5, o íon metálico substitui os íons H^+ , liberando-os para a fase aquosa. Com isso, o pH da solução se desloca para valores mais baixos podendo impedir o processo de extração. Sendo assim, é importante a neutralização

contínua da solução e o controle do pH para atingir extrações seletivas[26]. O exemplo de extratante ácido é o Cyanex 272[26,53,58,59].

Os extratantes aniônicos promovem a troca de metais entre as fases seguindo o mesmo princípio dos extratantes catiônicos, sendo nesse caso a extração de ânions da solução aquosa[26]. A Equação 6 representa uma reação genérica onde A^- e B^- são os íons a serem trocados e $n\text{LN}^+$ o extratante orgânico[26,58].

Os extratantes por solvatação tem como mecanismo a formação de complexos que envolvem o metal de interesse por solvatação para que esse se torne solúvel na fase orgânica. O extratante tributil fosfato (TBP) é o extratante por solvatação mais usado. A Equação 7 é um exemplo do extratante TBP da reação na extração do urânio em meio nítrico. Para esse caso, duas moléculas do extratantes envolvem o cátion para que ocorra a extração[26,53,58].

Os extratantes quelantes pertencem à categoria dos extratantes ácidos. São derivados de hidroxioximas, oximas e cetonas. Os extratantes quelantes atuam envolvendo o íon metálico por estruturas contendo anéis que são solúveis na fase orgânica[26]. A formação esférica entre o íon e as moléculas do extratante limita a extração a íons com tamanhos específicos. Isso torna esses extratantes seletivos para íons metálicos específicos[26,47]. Essa categoria de extratantes é indicada principalmente para a extração de cobre[26,47,58,60]. A reação que representa a extração do cobre através de extratantes quelantes é a Equação 8[60], sendo L o extratante.

Na Tabela 2, são exemplificados alguns extratantes e suas aplicações[59].

Tabela 2: Exemplos de extratantes comerciais separados pela classificação, o nome comercial e as aplicações tradicionais[59] (Adaptado).

Classificação do extratante	Nome do extratante	Aplicação
Extratante ácido	D2EHPA	Extração de urânio, terras raras, zinco e separação de cobalto/níquel.
	Versatic	Extração de níquel e separação de cobre/níquel.
	Ionquest 801	Separação de cobalto/níquel e de terras raras.
	Cyanex 272, 302 e 301	Extração de zinco e ferro, separação de cobalto/níquel e de terras raras.
Extratante básico	LIX 79	Extração de ouro a partir de solução de cianeto.
	Alamine 336	Extração de urânio, de cobalto em meio clorídrico, de vanádio.
Quelantes	LIX 54	Extração de cobre a partir de solução amoniacal.
	Série Acorga	Extração de cobre e de níquel.
Por solvatação	TOPO, TBP, Cyanex 921 e 923	Refino do U_3O_8 , extração de ferro e de ouro, separação de terras raras.

1.3.2.2. PROCESSO DE EXTRAÇÃO POR SOLVENTES

As reações que promovem a transferência dos íons ocorrem nas duas fases e também na interface dessas. De maneira simplificada, o processo ocorre em três passos. O primeiro é a hidrólise ou complexação do metal pelas moléculas de água ou de ácido quando presente na fase aquosa. O segundo passo ocorre na interface aquosa/orgânica que promove a interação entre o metal hidrolisado e o extratante formando um complexo metal/extratante. O terceiro passo é a transferência desse metal para dentro da solução orgânica, o qual é agora extraído da fase aquosa[53].

A quantificação do processo de extração por solvente pode ser determinada por meio de algumas relações e/ou parâmetros. A primeira delas é o coeficiente de distribuição D . Esse coeficiente calcula a distribuição do soluto entre as fases aquosa e orgânica. A Equação 9 determina D pela relação entre a concentração do metal A na fase orgânica o ($[A]_o$) e a concentração do mesmo metal A na fase aquosa a ($[A]_a$),

no equilíbrio[26,49,52–54]. Além disso, considera-se que o estado molecular do soluto deve ser o mesmo nos dois líquidos e a temperatura constante[52].

$$D = \frac{[A]_o}{[A]_a} \quad \text{Equação 9}$$

Assim, quanto maior for o valor de D maior será a concentração do íon na fase orgânica e menor na fase aquosa. Isso significa que a extração é máxima quando o D atinge seu valor máximo. Essa relação vale para a etapa de extração, já que na etapa de reextração do metal, o coeficiente de reextração é o inverso de D e determina a capacidade do íon ser transferido para a fase aquosa[26,49].

O fator de separação S é usado para avaliar a seletividade do extratante referente a um íon metálico em comparação com outro íon. Para isso, os coeficientes de distribuição dos dois íons envolvidos são relacionados conforme a Equação 10. D_X corresponde ao coeficiente de distribuição do íon X e D_Y do íon Y [26,49,54].

$$S = \frac{D_X}{D_Y} \quad \text{Equação 10}$$

A porcentagem de extração (%E) é a definição mais utilizada para avaliar a quantidade relativa de cada íon que foi extraída durante a extração por solventes. A Equação 11 determina a porcentagem de extração sendo D o coeficiente de distribuição do metal e V_a e V_o os volumes das fases aquosa e orgânica no equilíbrio, respectivamente[26,49,53].

$$\%E = \frac{D * 100}{\frac{V_a}{V_o} + D} \quad \text{Equação 11}$$

As curvas de porcentagem de extração tem como característica o formato de S . As curvas de extração dependem dos parâmetros usados durante o processo de extração como valor de pH, concentração do extratante na fase orgânica, temperatura e relação volumétrica entre as fases e serão descritos no item 1.3.2.3.[53].

1.3.2.3. FATORES QUE INFLUENCIAM A EXTRAÇÃO POR SOLVENTE

O processo de extração por solvente é influenciado pelas condições em que a extração ocorre. Os parâmetros pH, concentração do extratante na fase orgânica, volume relativo entre as fases e a agitação das fases são alguns dos fatores que influenciam a extração por solventes e serão descritos a seguir.

- Efeito do pH:

O valor do pH da solução é considerado o principal fator que influencia a extração por solventes[47,54].

A seletividade de um extratante pode ser modificada apenas utilizando o controle do pH do processo. Esse controle determina a complexação do metal de interesse para a fase orgânica, enquanto que os demais íons permanecem no licor[61]. A Figura 9 é um exemplo da seletividade da extração dos metais em função dos valores de pH. O extratante em questão é o AcorgaP50 e mostra valores específicos de pH nos quais ocorre a extração dos metais[58].

Figura 9: Seletividade de extração dos metais para os valores de pH utilizando o extratante AcorgaP50[58].

O controle do pH é importante durante o processo de extração já que, tanto os extratantes do tipo quelantes quanto os ácidos liberam íons hidrogênios durante a etapa de extração por solvente. Aumentando a quantidade de metais extraídos, aumenta o número de íons hidrogênio liberados e, conseqüentemente, a solução será acidificada[54].

A Figura 10 mostra o comportamento genérico de um metal extraído em função do pH específico de extração desse[54].

Figura 10: Comportamento do metal extraído com a variação do pH de equilíbrio[54] (Adaptado).

Para valores de pH mais ácidos em relação à região do pH de extração do metal ocorre a protonação do extratante e, portanto, não ocorre a extração do metal. Já para valores mais básicos em relação à região do pH de extração do metal, ocorre a hidrólise do metal em solução o que também reduz a taxa de extração do metal[54].

- Concentração do extratante:

A quantidade de extratante pode variar na solução orgânica, já que essa é composta de uma mistura de componentes. A fração de extratante influencia o coeficiente de extração, sendo que aumentando a concentração do extratante aumenta o valor de D , ou seja, a extração do metal aumenta[54] (Figura 11).

Figura 11: Efeito da influência da concentração de extratante na fase orgânica no coeficiente de distribuição[54] (Adaptado).

A partir da concentração do extratante, é possível determinar o número de moléculas que interagem com cada molécula do metal. A relação entre o logaritmo do coeficiente de distribuição D em função do logaritmo da concentração do extratante forma uma reta. A inclinação da reta indica a quantidade de extratante associada durante o processo de extração para cada espécie extraída[62–64]. Segundo Preston[65], o valor indicado pela inclinação da reta determina o número de moléculas do extratante relacionadas para cada molécula de metal a extração. Para isso, é considerado o número inteiro mais próximo do valor da inclinação.

Essa relação entre os logaritmos é definida considerando a Equação 12:

Sendo a Equação 13 descreve a constante de equilíbrio referente à Equação 12:

$$K = \frac{[\text{H}^+]^n [\text{M}(\text{L})_n]}{[\text{LH}]^n [\text{M}^{n+}]} \quad \text{Equação 13}$$

Lembrando que o coeficiente de distribuição D é igual a Equação 14:

$$D = \frac{[\text{A}]_o}{[\text{A}]_a} \quad \text{Equação 14}$$

Sendo $[\text{A}]_o$ igual a $[\text{M}(\text{L})_n]$ e $[\text{A}]_a$ igual a $[\text{M}^{n+}]$, é possível representar K conforme a Equação 15. Ao organizar e aplicar o logaritmo para os termos da equação (Equações 16 a 19) foi determinado que:

$$K = \frac{[\text{H}^+]^n}{[\text{LH}]^n} D \quad \text{Equação 15}$$

$$K [\text{LH}]^n = [\text{H}^+]^n D \quad \text{Equação 16}$$

$$\log K + n \log [\text{LH}] = n \log [\text{H}^+] + \log D \quad \text{Equação 17}$$

$$\log K + n \log[LH] - n \log[H^+] = \log D$$

Equação 18

$$\log K + n \log[LH] - n \text{pH} = \log D$$

Equação 19

Como o valor do pH é mantido constante para a determinação do número de moléculas, o valor do termo correspondente é desprezado. Sendo assim, a Equação 20 mostra a relação entre os logaritmos do coeficiente de distribuição e a concentração do extrante na fase orgânica[63,66].

$$\log K + n \log[LH] = \log D$$

Equação 20

- Relação aquosa/orgânica (A/O):

A relação entre as fases aquosa e orgânica é um fator que influencia o coeficiente de distribuição D . Para diferentes razões A/O, há diferentes comportamentos de extração para o mesmo metal mantendo as demais condições constantes (tipo de extratante, pH, temperatura)[54].

A relação A/O pode modificar a quantidade de metal transferido entre as fases. A Figura 12 mostra um exemplo do efeito das diferentes relações A/O para a extração de um metal. Aumentando a relação A/O houve redução da porcentagem de extração, ou seja, aumento da concentração do metal no refinado, enquanto que a concentração do metal no extrato tendeu ao equilíbrio nas variações da razão entre as fases[54].

Figura 12: Efeito das diferentes relações A/O na extração de um metal mantendo os demais parâmetros constantes[54] (Adaptado).

- Agitação das fases:

A transferência dos íons ocorre na interface entre a fase aquosa e a fase orgânica. A agitação das fases durante o processo de extração por solventes promove a formação de mais interfaces de contato entre as fases e, com isso, reduz o tempo de transferência dos íons entre as fases. Em cada interface aquosa-orgânica há a formação de dois filmes finos que se mantêm estagnados, na qual ocorre a difusão, sendo que a espessura da interface não chega a zero[53] (Figura 13).

Figura 13: Representação da interface de difusão entre as fases aquosa e orgânica estagnada para cada contato entre as fases[53] (Adaptado).

A espessura da camada de difusão é dependente da velocidade de agitação entre as fases, mas também depende dos tipos de agitadores, viscosidade e densidade das fases[53].

1.3.2.4. EXTRAÇÃO CONTRACORRENTE

O uso de etapas únicas de extração por solventes pode exigir volumes da fase orgânica não compatíveis para a execução do processo. Para isso, o recurso viável é a utilização do processo em mais de um estágio de extração[26,49].

Para isso, o processo em contracorrente é utilizado industrialmente. Como descrito na Figura 14, as indicações 1, 2, ..., n representam os números de estágios de 1 até n em que a extração pode ocorrer. Nesse processo, a fase aquosa e a fase orgânica são adicionadas ao sistema em lados opostos. Isso significa que a fase orgânica de alimentação entra em contato primeiramente com o refinado. Enquanto que a fase aquosa, proveniente da lixiviação, entra em contato primeiramente com a fase orgânica carregada (extrato). A quantidade de estágios varia conforme a necessidade para que haja a extração do metal[26,49].

Figura 14: Representação do processo de extração por solventes em contracorrente[26] (Adaptado).

Para que ocorra a extração máxima do metal de interesse, o uso do processo em contracorrente ocorre em estágios de contato entre as fases aquosa e orgânica. O cálculo do número de estágios teóricos necessários para que ocorra a extração é feito por meio da construção do diagrama McCabe-Thiele, apresentado na Figura 15[24,54,61].

Figura 15: Cálculo do número teórico de estágios de contato utilizando o diagrama de McCabe-Thiele[24,54] (Adaptado)

O diagrama relaciona a concentração do íon na fase orgânica em função da concentração do mesmo íon na fase aquosa. A primeira linha a ser traçada é a vertical no valor da concentração do metal na fase aquosa de alimentação. Após, a linha de operação é uma reta entre os pontos de concentração do soluto de interesse em ambas as fases nos momentos inicial e final da extração. A inclinação da linha de

operação é relação entre as fases aquosa e orgânica (A/O) em que ocorrerá os contatos entre as fases. Com isso, é possível determinar os estágios teóricos desenhando uma linha horizontal entre o ponto de encontro das linhas anteriores até a isoterma de extração ou isoterma de distribuição. Deste ponto, uma linha vertical é traçada até a linha de operação. Essa é a representação do primeiro estágio de extração. Os demais estágios são determinados seguindo essa mesma lógica até o fim da linha de operação[24,26,54,61].

A isoterma de extração é a representação das diferentes concentrações do metal nas duas fases e é tracejada após ensaios de extração por solventes que utilizam diferentes relações A/O [54].

1.3.3 CYANEX 272

O extratante Cyanex 272 é um composto comercial que pertence ao grupo dos extratantes ácidos e cujo componente ativo é o ácido bis(2,4,4-trimetilpentil) fosfínico (Figura 16)[42,61,67].

Figura 16: Estrutura do componente ativo do Cyanex 272[42,61,67].

O Cyanex 272 atua como um agente complexante do metal de interesse por meio da formação de ligações coordenadas que envolvem o metal. Assim, na presença do metal, um dímero é formado por meio a substituição do hidrogênio pelo metal. A Figura 17 exemplifica a complexação de um cátion divalente (M^{2+}) por um extratante do grupo dos extratantes ácidos[58].

Figura 17: Representação da complexação do metal pelo extratante Cyanex 272 durante o processo de extração por solventes[58].

Tradicionalmente, o extratante Cyanex 272 é utilizado na separação de cobalto-níquel tanto para soluções em meio sulfúrico como para meio clorídrico, sendo que, para esse extratante é feita preferencialmente a remoção do cobalto da solução aquosa, pois o pH de extração de 100% do cobalto é de aproximadamente 5, enquanto que o pH de extração de 100% de níquel se situa acima de 6 (Figura 18). Além disso, esse extratante também tem aplicação comercial para remoção de ferro e zinco e separação de metais terras raras lantanídeos[24,47,54,61,67].

Figura 18: Curvas da porcentagem de extração dos metais quando extraídos por Cyanex 272 a partir de solução sulfúrica utilizando diferentes valores de pH de equilíbrio[67].

No entanto, outras aplicações podem ser encontradas na literatura para a utilização do extratante Cyanex 272 na separação de metais. Devi et.al.[68] fizeram uso do extratante para separar zinco e manganês a partir de uma solução sulfúrica. A separação foi possível com a variação de pH da solução, sendo o zinco

preferencialmente extraído em valores de pH inferiores ao pH inicial de extração do manganês.

Alguns estudos foram desenvolvidos com o objetivo de extrair cobalto utilizando Cyanex 272. Kang et.al.[69] e Takahashi[70] extraíram o metal a partir de baterias de ions de lítio usando Cyanex 272. O primeiro autor conseguiu recuperar e extrair até 98% de cobalto quando a solução foi mantida entre pH 5,5-6,0. Além disso, a coextração de níquel foi insignificante. O segundo autor extraiu 94% de cobalto usando Cyanex 272 em pH 4 a partir de um lixiviado de materiais de ions de lítio

O uso do extratante Cyanex 272 também foi estudado na purificação de um licor multielementar contendo zinco, cobre, cobalto, manganês, magnésio, cálcio e níquel com foco na recuperação desse último[46]. Nesse trabalho, o objetivo foi separar o zinco, cobre, manganês e cobalto em pH próximo a 3,9. As perdas com extração de níquel foram menores que 1%. No entanto, a separação do níquel, do cálcio e do magnésio não foi possível com o uso do extratante.

O estudo da utilização de Cyanex 272 para o tratamento de licor limonítico de níquel é conhecido principalmente para a separação de cobalto e de níquel.

Um estudo realizado por Mubarok e Hafin[71] utilizou uma solução sintética baseada no lixiviado do minério de níquel limonítico com ácido nítrico e Cyanex 272.

A solução contendo níquel, cobalto, ferro, magnésio e alumínio foi avaliada nos diferentes valores de equilíbrio para o pH, concentração do extratante, temperatura e razão A/O. O ajuste do pH foi feito por adição de NaOH ou HNO₃[71].

Quando o estudo foi feito com soluções contendo apenas cobalto e níquel, a separação com Cyanex 272 foi possível de ser feita. Aumentando o pH de equilíbrio, a concentração do extratante, a relação A/O e a temperatura tendem a aumentar a extração do cobalto e a coextração do níquel. A condição ideal indicada para separar cobalto e níquel foi de pH 5, Cyanex 272 na concentração 20% em querosene, temperatura ambiente e relação A/O 1/1[71].

Porém, quando a solução apresentou outros metais o processo indicado envolve duas etapas. A primeira utilizando Versatic 10 e em seguida Cyanex 272[71].

A solução orgânica contendo Versatic 10 na concentração 20% em volume foi contatada com a solução aquosa no pH de equilíbrio 6,95, temperatura 40°C e na relação A/O igual a 1/1. Nesse caso, houve extração de cobalto e níquel acima de 92%, porém também houve coextração de magnésio de 88,8%. Após isso, houve a

reextração usando solução de ácido nítrico um molar. Houve reextração de cobalto próximo a 100% e de níquel e magnésio igual a 75,3% e 62,04% respectivamente[71].

Esta nova solução foi então contatada com Cyanex 272 (20% em concentração na fase orgânica) no pH 5, temperatura ambiente e razão A/O 1/1. No entanto, ainda houve coextração de níquel e magnésio na extração do cobalto em porcentagem acima de 53%. Sendo assim, reextração seletiva foi realizada com ácido sulfúrico um molar. A solução ácida retirou praticamente todo cobalto e magnésio da solução orgânica, deixando apenas o níquel, que foi retirado com uma outra solução ácida mais concentrada (dois molares)[71].

O trabalho realizado por Agatzini-Leonardou et.al.[42] estudou uma solução produzida através da lixiviação sulfúrica do minério de níquel, tendo como metais presentes ferro, níquel, cobalto, alumínio, cromo, magnésio, manganês e sódio.

O primeiro estágio envolveu a remoção de ferro, alumínio e cromo por precipitação química a 95°C e pH igual a 3,5 usando óxido de cálcio (CaO). A perda de níquel e cobalto foi de 3,5% e 2%, respectivamente[42].

No segundo estágio, a remoção de cobalto, manganês e magnésio foi feita por extração por solventes com Cyanex 272 (20%) no pH 5,5 e temperatura de 40°C. A reextração dos metais foi feita na mesma temperatura por ácido sulfúrico 4 molares[42].

O refinado de níquel foi concentrado através do processo de extração e reextração da solução contendo apenas níquel. Para isso foi utilizado Cyanex 272 no pH 7,5 para extração e reextração do níquel utilizando H₂SO₄ na concentração 2M. Com isso a solução aquosa passou de 3,6 g/L de níquel para 55,45 g/L. A partir da solução concentrada houve a recuperação do metal como níquel eletrolítico[42].

Já a solução aquosa proveniente da reextração do segundo estágio, passou pela extração com Cyanex 302 (20%) em pH 5 e temperatura 40°C para separar o cobalto e o manganês do magnésio. A reextração ocorreu na mesma temperatura com uso de ácido sulfúrico um molar[42].

O magnésio em solução foi precipitado em temperatura ambiente por adição de Ca(OH)₂ [42].

1.3.4 ACORGA M5640

O extratante Acorga M5640 pertence à família dos extratantes hidroxí-oxima. Sua estrutura química é mostrada na Figura 19[61].

Figura 19: Estrutura química do extratante Acorga M5640[61].

O composto que forma o extratante é o 5-nonilsalicilaldoxima. O desenvolvimento desse extratante tem como foco a seletividade do cobre frente aos outros metais[61,72]. A reação que ocorre durante a extração do íon cobre segue a Figura 20[58]. A reação é do tipo quelante, ocorrendo liberação de hidrogênio durante a troca com o cobre na extração.

Figura 20: Representação das reações de extração que ocorrem durante a extração/reextração do íon metálico cobre em contato com o extratante Acorga M5640[58].

Estudos mostram que o extratante Acorga M5640 se mostrou seletivo para a extração do cobre. Deep et.al.[60] conseguiram separar e recuperar o íon cobre, mesmo em baixas concentrações (1,35g/L), a partir de soluções contendo índio (5g/L), ferro (41g/L) e zinco (34g/L). Nesse estudo, 98% do cobre foi extraído em pH entre

1,3 e 1,5. Li et.al.[73] conseguiram a separação de 95% cobre de uma solução contendo, além do íon alvo, zinco e ferro. Para isso, utilizaram uma solução orgânica de Acorga M5640 15% em querosene. Foram necessários três estágios de contato contracorrente, numa razão A/O igual a 2/1 em pH 1,5.

1.3.5. QUESTÕES ECONÔMICA DO PROCESSAMENTO

O custo da produção de níquel a partir do minério laterítico através do processamento hidrometalúrgico é sensível principalmente a dois fatores: a quantidade de níquel presente no minério e o custo dos reagentes. A quantidade de níquel considerada como necessária para que o processo de beneficiamento do minério seja atrativo economicamente é de pelo menos 1,5%[3].

O custo do extratante Cyanex 272 é de aproximadamente U\$ 390,00 por quilo de extratante, o que corresponde a aproximadamente 1,09 litro[74].

Como mencionado no capítulo 1.3.2, o processo de extração por solventes tem como etapa final do processo a regeneração do extratante a fim de reutilizar o extratante para novos processos de extração[18,49].

Algumas perdas do extratante ocorrem durante o processo, com destaque para a solubilização da fase orgânica na fase aquosa e a degradação do extratante. Para os dois casos, o que pode ocasionar a perda são os valores de pH básicos e o aumento da temperatura (acima de 40°C já pode afetar alguns extratantes)[75]. Davis et.al.[76] indicam o uso de temperaturas entre 15°C e 30°C são mais indicadas para o processo. Os autores indicam que a redução da temperatura, associado à adição do extratante fresco na solução orgânica que será reutilizada, aumentam a vida útil do extratante. A redução da temperatura de 40°C para 30°C pode aumentar a meia-vida do extratante de 38 para 1400 dias.

Dalvi et.al.[3] estimou o custo de um projeto de lixiviação ácida sob pressão de um minério laterítico. Considerando o minério com concentração aproximada de 1,4% de níquel e capacidade anual de produção de 40.000 toneladas de níquel por ano, o custo varia de U\$ 26 a U\$ 40 por quilo da capacidade anual de níquel. No entanto, os mesmos autores consideram que os custos com a produção de níquel a partir de beneficiamento por meio da lixiviação do minério podem reduzir desde que as questões operacionais como design do processo, escolha dos materiais e construções de instalações para ocorrer a lixiviação sejam estudadas. Frente ao processamento

pirometúrgico, os processos hidrometalúrgicos tem como vantagem a ausência do custo referente à etapa de fusão.

Além disso, outro fator levado em consideração no custo de produção é a recuperação de metais secundários. No caso do minério laterítico, o coproduto é o cobalto[3]. Segundo o *London Metal Exchange* (LME), em agosto de 2016 a média do preço do níquel comercializado por tonelada de metal foi de U\$10.350,57. Para o cobalto, o preço foi de U\$ 26.282,05 por tonelada de metal[77].

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Este trabalho é um estudo do tratamento do licor de lixiviação sulfúrica do minério limonítico através do uso de extração por solventes a fim de recuperar metais de interesse comercial como o níquel, cobalto e cobre. Para isso, foram realizados ensaios de extração por solventes utilizando extratantes específicos para a recuperação ou exclusão dos diferentes metais presentes na solução de trabalho. Além disso, também foi realizado um estudo prévio através da técnica de precipitação para remoção das impurezas do lixiviado do minério.

A solução utilizada foi uma solução sintética baseada nas concentrações dos metais de um licor de lixiviação industrial proveniente de um minério limonítico lixiviado com ácido sulfúrico. Como as concentrações variam nos diferentes depósitos minerais, conforme a localização do minério e dos processos utilizados para a lixiviação, foram escolhidas concentrações representativas e para cada metal.

As concentrações dos metais presentes nesta solução estão apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3: Concentração dos metais após lixiviação industrial do minério limonítico.

Metais	Al	Co	Cu	Cr	Fe³⁺	Mg	Mn	Ni	Zn
Concentrações g/L	4,57	0,08	0,13	0,22	21,40	8,09	0,37	2,52	0,04

Os reagentes de grau analítico utilizados foram os sais de sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (14-18\text{H}_2\text{O})$), sulfato de ferro ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$), sulfato de cobalto ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), sulfato de cromo ($\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), sulfato de níquel ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), sulfato de magnésio ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), sulfato de manganês ($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), sulfato de zinco ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) e sulfato de cobre ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$). Os mesmos foram colocados em solução em água destilada acidificada com ácido sulfúrico para que a solução final estivesse em pH 0,5, que é o pH da solução original.

O trabalho foi desenvolvido em etapas. A primeira foi remover o ferro da solução sintética. No lixiviado do minério laterítico, a presença do ferro prejudica a recuperação seletiva dos demais metais presentes[5]. Segundo Roche, a remoção tanto de ferro quanto de alumínio é necessária antes a recuperação dos metais de interesse nas soluções, com destaque para a recuperação de níquel e cobalto[78].

Sendo assim, duas técnicas foram utilizadas a fim de determinar a remoção do ferro da solução: a técnica de precipitação seletiva e a técnica de extração por solventes.

As outras etapas do trabalho foram feitas utilizando a extração por solventes com o foco principal na recuperação do níquel.

2.1. PRECIPITAÇÃO SELETIVA

Para o estudo da precipitação do ferro, a solução sintética foi preparada sem a presença do cromo porque inicialmente os dados do lixiviado não continham o metal, o que foi retificado posteriormente. No entanto, em teoria a presença de cromo não interfere na precipitação do ferro pois, segundo o diagrama de precipitação para os metais (Figura 7) a precipitação do cromo é em pHs acima de 5[26,48].

A precipitação do ferro é tradicionalmente utilizada como pré-tratamento do licor para a remoção inicial do metal a partir da solução de lixiviado de minério limonítico de níquel[6,33,42].

Para esse estudo da precipitação do ferro, foi utilizado como agente precipitante o hidróxido de sódio (NaOH) na concentração igual a 1M.

O primeiro estudo foi o do valor do pH de precipitação do ferro. Através da adição de NaOH, o pH da solução foi variado entre 2 até 5,5 com intervalos de 0,5. O procedimento para os ensaios foi a separação de um volume da solução sintética (25mL) e, então, o gotejamento da solução básica até que o pH da solução atingisse o valor estipulado. Nesse estudo, a temperatura foi mantida em 25°C e o tempo de permanência da reação foi de 20 minutos.

O segundo estudo foi da determinação do tempo necessário para que ocorresse a precipitação do ferro. Após a escolha do pH de precipitação, foram variados o tempo de ensaio em 5, 10, 20, 30, 60, 90, 120, 150 e 240 minutos. O volume utilizado da solução sintética (25mL) e a temperatura nessa etapa foi de 25°C.

O último parâmetro avaliado foi a temperatura. A solução sintética, no pH determinado no primeiro estudo, teve a temperatura de ensaio variada entre 25°C até 65°C, sendo a variação entre cada estudo de 10°C. O tempo em cada temperatura foi o tempo avaliado no segundo estudo realizado.

Após todas as reações, o licor final foi separado do precipitado formado através de filtração e o sobrenadante foi caracterizado por espectroscopia de fluorescência de

raios X por energia dispersiva (EDX). Além disso, os precipitados formados foram filtrados, lavados com água destilada e secos por 24 horas em estufa na temperatura de 50°C. Após a secagem, foram analisados usando o microscópio eletrônico de varredura com espectroscopia por dispersão de energia de raios X (MEV/EDS).

2.2. EXTRAÇÃO POR SOLVENTES

Para o estudo com a extração por solventes, o trabalho foi desenvolvido em etapas (Figura 21).

A primeira etapa foi a avaliação da remoção do ferro. Uma solução orgânica contendo o extratante Cyanex 272 foi utilizada. A segunda etapa envolveu a recuperação do cobre, já que comercialmente é um metal com valor agregado. Para esse caso, a solução orgânica utilizada teve como extratante o Acorga M5640. A terceira etapa seguiu utilizando Cyanex 272 para remoção de alumínio e zinco. A última etapa foi a separação do níquel dos demais metais da solução sintética. Para isso foi utilizada a solução orgânica contendo Cyanex 272.

Figura 21: Etapas propostas para o estudo da separação de metais a partir da solução sintética de níquel limonítico.

As etapas foram baseadas nas curvas teóricas de extração por solventes para o extratante Cyanex 272[67] (Figura 22). A sequência de seletividade para a extração dos metais presentes na solução sintética segue a seguinte ordem[46,59,62,63,67]:

Figura 22: Curvas da porcentagem de extração dos metais quando extraídos por Cyanex 272 a partir de solução sulfúrica utilizando diferentes valores de pH de equilíbrio [67].

O extratante Cyanex 272 é seletivo para o íon férrico em pHs menores que 2. Sendo assim, esse foi o primeiro metal escolhido para ser extraído da solução. Além disso, devido à sua alta concentração no lixiviado (em quantidades próximas a 20g/L), a sua presença também atrapalha a recuperação dos demais metais. Isso reforça a ideia de retirar esse metal da solução sintética antes da recuperação do níquel.

O segundo metal escolhido para a extração foi o cobre. Mesmo não sendo um dos metais com foco de extração do minério, esse é um metal com valor comercial e, portanto, com interesse em recuperação. Para isso, um extratante específico para o cobre (Acorga M5640) foi escolhido para a extração. A escolha pela extração do cobre nessa etapa do trabalho foi pela proximidade dos valores de pH de outros metais presentes na solução lixiviada. O zinco, o alumínio, o cobre e o manganês apresentam pH de extração utilizando Cyanex 272 muito próximos (entre os pHs 2 e 4), o que dificultaria a extração seletiva.

O zinco e o alumínio foram os metais escolhidos para a extração na terceira etapa do trabalho. Como a extração e separação dos metais de interesse (cobalto e níquel) ocorre em pH acima de 5 utilizando Cyanex 272, a presença do alumínio em solução proporcionaria a precipitação desse metal (a precipitação do alumínio é em pH teórico em torno de 4[26,48]). Por esse motivo, foi optado pela extração do alumínio e, por consequência, do zinco utilizando Cyanex 272 como extratante.

A última etapa foi a remoção de cobalto, cromo, magnésio e manganês da solução sintética, com o objetivo de deixar apenas o níquel em solução. A separação do cobalto, do magnésio e do manganês é difícil através da alteração do pH de extração, como pode ser observado no diagrama teórico de extração do Cyanex 272, pois os valores de pH são muito próximos para esses metais (os três têm como faixa de pH de extração entre 3-5).

Em todas as etapas, foram avaliados parâmetros para melhor desempenho da extração, sendo eles: a influência do pH, as diferentes relações de extratante na fase orgânica e o efeito da variação dos volumes relativos entre as soluções aquosa e orgânica. A temperatura foi mantida em $25 \pm 2^\circ\text{C}$ durante todo o estudo.

O procedimento foi realizado em batelada e todas as etapas adotadas para o estudo seguiram a ordem de execução mostrada na

Figura 23.

Figura 23: Etapas do processo de extração por solvente utilizados nos experimentos de bancada.

A partir da solução sintética com pH inicial igual a 0,5, o pH da solução aquosa foi ajustado com hidróxido de sódio (NaOH) um molar para o pH solicitado pela etapa do estudo. Em seguida, a solução aquosa foi colocada em contato com a solução orgânica e a agitação foi iniciada. O pH foi mantido constante com adição da base. No final do tempo de contato, que foi de cinco minutos a partir da estabilização do valor escolhido de pH, a solução foi vertida num funil de separação e aguardado até que as fases se separassem por completo. O refinado (solução aquosa após a extração) foi filtrada em papel qualitativo número 3 (Whatman™) para retirar o resíduo da fase orgânica. Ambas as fases foram recolhidas e guardadas, sendo o refinado encaminhado para a análise química quantitativa e a fase orgânica guardada para futuro estudo de reextração.

Para a determinação das concentrações de cada metal presente na solução aquosa, foi utilizada a técnica de Espectroscopia de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (EDX). As concentrações dos metais extraídos foram determinadas por diferença matemática entre a concentração inicial na solução sintética e a concentração no refinado.

2.2.1. PREPARAÇÃO DAS FASES AQUOSA E ORGÂNICA

2.2.1.1. Fase aquosa

A fase aquosa utilizada no estudo da extração por solventes foi o mesmo licor sintético em meio sulfúrico baseado no lixiviado industrial do minério limonítico de níquel (Tabela 3).

2.2.1.2. Fase orgânica

A fase orgânica preparada para os ensaios foi uma mistura do extratante, Cyanex 272 ou Acorga M5640, ao diluente. Foi utilizado Cyanex 272 para a extração de ferro, alumínio, zinco, cromo, magnésio, manganês e cobalto e Acorga M5640 para a extração de cobre. Para este estudo, querosene P.A. foi utilizado como diluente. A relação entre a fase aquosa e a fase orgânica também foi avaliada e, portanto, foi determinada para cada etapa conforme o andamento do trabalho.

2.2.2. EXTRAÇÃO DO FERRO DA SOLUÇÃO AQUOSA

A remoção do ferro da solução aquosa foi a primeira etapa do trabalho. Para isso, a solução sintética foi colocada em contato com a fase orgânica contendo o extratante Cyanex 272. Os seguintes parâmetros foram avaliados:

2.2.2.1. pH de extração do ferro

- Volume da solução aquosa: 40 mL
- Volume da solução orgânica: 40 mL
- Relação A/O: 1/1
- Concentração do extratante Cyanex 272 na fase orgânica: 20% v/v
- Faixa de pH: entre 0,5 e 2 (com intervalos de 0,5)
- Temperatura: $25\pm 2^{\circ}\text{C}$

Para o estudo do pH de extração do ferro, foram utilizados 40mL da solução aquosa e a variação do pH foi entre 0,5 e 2,0 com intervalos de 0,5. Quando o pH da solução sintética estabilizou no valor desejado, 40mL da solução orgânica contendo Cyanex 272 na concentração 20% v/v foram adicionados e o sistema foi agitado por 5 minutos. A temperatura de trabalho foi a temperatura ambiente ($25\pm 2^{\circ}\text{C}$).

2.2.2.2. Estudo do comportamento do cobalto durante a extração do ferro

- Volume da solução aquosa: 40 mL
- Volume da solução orgânica: 40 mL
- Relação A/O: 1/1
- Concentração do extratante Cyanex 272 na fase orgânica: 20% v/v
- pH 2
- Temperatura: $25\pm 2^{\circ}\text{C}$

Durante o estudo da extração do ferro, foi realizada uma etapa em que foi avaliado o comportamento do cobalto durante a extração utilizando Cyanex 272 na presença de ferro, alumínio e magnésio. A escolha dos metais foi baseada na concentração destes no licor de lixiviação do minério limonítico. Esses são os três metais com maior concentração no lixiviado e, devido à diferença de concentração

desses com o cobalto, poderiam influenciar a extração do cobalto. Para isso três soluções foram preparadas, baseando-se nas concentrações dos metais do lixiviado de minério limonítico (Tabela 4):

Tabela 4: Soluções preparadas para o estudo do comportamento do cobalto durante a extração por solventes utilizando Cyanex 272.

	Solução A		Solução B		Solução C	
Metais em solução	Co	Al	Co	Fe ³⁺	Co	Mg
Concentrações g/L	0,08	4,57	0,08	21,40	0,08	8,09

Cada solução foi colocada em contato com o extratante Cyanex 272 na concentração de 20% v/v, pH de extração 2 e relação A/O 1/1.

2.2.2.3. Variação da concentração do extratante na fase orgânica para extração do ferro

- Volume da solução aquosa: 40 mL
- Volume da solução orgânica: 40 mL
- Relação A/O: 1/1
- Concentrações do extratante Cyanex 272 na fase orgânica: 5, 10, 15, 20 e 25% v/v.
- pH 2
- Temperatura: 25±2°C

Para avaliação do efeito da concentração de extratante na fase orgânica, a fase aquosa multielementar foi colocada em contato com a solução orgânica contendo diferentes concentrações do extratante Cyanex 272. As concentrações estudadas foram de 5, 10, 15, 20 e 25% (v/v) do extratante no diluente querosene.

As condições de tempo e temperatura de ensaio foram as mesmas das etapas anteriores, ou seja, cinco minutos de contato após a estabilização do pH e temperatura ambiente. Os volumes de ambas as fases foram de 40mL cada. O pH de ensaio foi mantido constante nesta etapa e determinado pela curva de pH de extração da solução aquosa multielementar (pH = 2).

2.2.2.4. Número de estágios de extração do ferro – diagrama McCabe-Thiele

- Volumes da solução aquosa: 30 mL, 60 mL, 120 mL e 150 mL
- Volumes da solução orgânica: 30 mL, 60 mL, 120 mL e 150 mL
- Relações A/O: 1/5, 1/4, 1/2, 2/1, 4/1, 5/1.
- Concentração do extratante Cyanex 272 na fase orgânica: 25% v/v.
- pH 2
- Temperatura: 25±2°C

Para terminar o número de estágios necessários para a extração do ferro, foram feitos os ensaios de extração da solução multielementar variando a relação das fases aquosa e orgânica (A/O) de trabalho. A escolha das relações entre as fases foi arbitrária. Portanto, foi escolhida variações distintas entre os volumes das fases para que fosse obtido uma isoterma de extração mais abrangente.

As relações A/O e os volumes das respectivas soluções estão apresentados na Tabela 5. O pH e a concentração do extratante na fase orgânica foram determinados nas etapas anteriores (pH 2 e 25% v/v de Cyanex 272 em querosene).

Tabela 5: Relações A/O utilizadas e os respectivos volumes das soluções aquosa e orgânica.

Relação A/O	1/5	1/4	1/2	2/1	4/1	5/1
Volume solução aquosa (mL)	30	30	30	60	120	150
Volume solução orgânica (mL)	150	120	60	30	30	30

A partir dos dados fornecidos pelos resultados da variação das relações A/O, foi possível construir o diagrama de McCabe-Thiele para a determinação do número de contatos necessários para a extração total do ferro.

2.2.3. EXTRAÇÃO DO COBRE DA SOLUÇÃO AQUOSA

Uma nova solução sintética foi utilizada nesta etapa, baseada no refinado obtido após a extração do ferro. A utilização de uma nova solução sintética com diferente composição da solução sintética do lixiviado do minério limonítico visa a determinação dos parâmetros para uma rota contínua de extração por solventes para o lixiviado do minério limonítico.

Para essa etapa, o extratante utilizado na fase orgânica foi o Acorga M5640. Esse extratante é seletivo para o cobre frente aos demais metais.

2.2.3.1. pH de extração do cobre

- Volume da solução aquosa: 40 mL
- Volume da solução orgânica: 40 mL
- Relação A/O: 1/1
- Concentração do extratante Acorga M5640 na fase orgânica: 20% v/v
- Faixa de pH: entre 2 e 3,5 (com intervalos de 0,5)
- Temperatura: $25 \pm 2^\circ\text{C}$

A solução sintética utilizada nessa etapa foi colocada em contato com a solução orgânica contendo o extratante Acorga M5640 na concentração de 20% v/v e o diluente querosene. A relação entre as fases foi de 1/1, sendo o volume de cada fase igual a 40 mL. O estudo do pH de extração do cobre variou entre o pH 2 e o pH 3,5 sendo a variação de 0,5.

2.2.3.2. Variação da concentração do extratante na fase orgânica para extração do cobre

- Volume da solução aquosa: 40 mL
- Volume da solução orgânica: 40 mL
- Relação A/O: 1/1
- Concentrações do extratante Acorga M5640 na fase orgânica: 1, 5, 10, 15 e 20% v/v.
- pH 2
- Temperatura: $25 \pm 2^\circ\text{C}$

Cinco soluções orgânicas foram preparadas utilizando as concentrações de 1, 5, 10, 15 e 20% (v/v) do extratante Acorga M5640 no diluente querosene. Cada solução orgânica foi colocada em contato com a solução aquosa produzida a partir das concentrações dos metais proveniente do refinado da extração do ferro.

A relação entre as fases foi de 1/1, sendo os volumes das fases igual a 40mL cada. O pH de ensaio foi mantido em 2, que foi determinado na etapa anterior.

2.2.3.3. Número de estágios de extração do cobre

A determinação do número de contatos necessários para a extração do cobre foi feita analisando os resultados de extração do metal na etapa anterior (item 2.2.3.2), ou seja, quando houve a variação da porcentagem de extratante na fase orgânica. Especificamente para esse caso, já foi possível determinar o número de contatos entre a solução aquosa contendo cobre e a solução orgânica contendo Acorga M5640, sem a necessidade da construção do diagrama de McCabe-Thiele. Isso somente foi possível devido a seletividade do extratante para o metal.

2.2.4. EXTRAÇÃO DO ALUMÍNIO E ZINCO DA SOLUÇÃO AQUOSA

Uma terceira solução sintética, agora baseada no refinado resultante da etapa de remoção de cobre, foi feita para o estudo da remoção dos metais alumínio e zinco.

A fase orgânica foi composta por Cyanex 272 e querosene. Todos os ensaios desta etapa foram realizados a temperatura ambiente ($25\pm 2^\circ\text{C}$).

2.2.4.1. pH de extração do alumínio e do zinco

- Volume da solução aquosa: 40 mL
- Volume da solução orgânica: 40 mL
- Relação A/O: 1/1
- Concentração do extratante Cyanex 272 na fase orgânica: 20% v/v
- Faixa de pH: entre 2 e 3,5 (com intervalos de 0,5)
- Temperatura: $25\pm 2^\circ\text{C}$

As curvas de variação da porcentagem de extração em função do pH do alumínio e do zinco foram determinadas utilizando-se os valores de pH variando entre 2,0 e 3,5 com intervalos de 0,5. Nesta etapa, Cyanex 272 (20% v/v em querosene) foi utilizado como extratante.

2.2.4.2. Varição da concentração do extratante na fase orgânica para extração do alumínio e do zinco

- Volume da solução aquosa: 40 mL
- Volume da solução orgânica: 40 mL
- Relação A/O: 1/1
- Concentrações do extratante Cyanex 272 na fase orgânica: 5, 10, 15, 20 e 25% v/v.
- pH 3,5
- Temperatura: $25 \pm 2^\circ\text{C}$

Diferentes soluções orgânicas foram preparadas com a concentração do extratante Cyanex 272 variando entre 5-25%, sendo o intervalo da variação de 5%.

Foram utilizados 40 mL de cada fase, sendo a relação aquosa/orgânica igual a 1/1. O pH foi ajustado na fase aquosa e mantido durante o ensaio em valor igual a 3,5. A temperatura foi de $25 \pm 2^\circ\text{C}$.

2.2.4.3. Número de estágios de extração do alumínio e do zinco – Diagrama McCabe-Thiele

- Volumes da solução aquosa: 30 mL, 40 mL, 120 mL e 150 mL
- Volumes da solução orgânica: 30 mL, 40 mL, 120 mL e 150 mL
- Relações A/O: 1/5, 1/4, 1/1, 4/1, 5/1.
- Concentração do extratante Cyanex 272 na fase orgânica: 25% v/v.
- pH 3,5
- Temperatura: $25 \pm 2^\circ\text{C}$

A determinação do número de estágios para que ocorresse a extração do alumínio e do zinco, bem como a construção do diagrama de McCabe-Thiele, foram feitos seguindo as relações A/O da Tabela 6.

Tabela 6: Relações A/O utilizadas e os respectivos volumes das soluções aquosa e orgânica.

Relação A/O	1/5	1/4	1/1	4/1	5/1
Volume solução aquosa (mL)	30	30	40	120	150
Volume solução orgânica (mL)	150	120	40	30	30

A fase orgânica utilizada teve concentração de Cyanex 272 25% v/v em querosene. O pH de trabalho foi mantido em 3,5 e a temperatura em $25\pm 2^\circ\text{C}$.

2.2.5. SEPARAÇÃO DO NÍQUEL DOS DEMAIS METAIS

Uma quarta solução sintética foi preparada para esta etapa do estudo. Sua composição foi baseada na composição do refinado da extração do alumínio e do zinco. Devido à seletividade do extratante Cyanex 272, nessa etapa foi realizado o estudo da extração de todos os metais remanescentes (cobalto, cromo, magnésio e manganês) da solução aquosa para que o níquel permanecesse como único metal presente na fase. O Cyanex 272 apresenta pH de extração para o níquel acima de 6.

2.2.5.1. pH de extração do cobalto, cromo, magnésio e manganês

- Volume da solução aquosa: 40 mL
- Volume da solução orgânica: 40 mL
- Relação A/O: 1/1
- Concentração do extratante Cyanex 272 na fase orgânica: 20% v/v
- Faixa de pH: entre 3,5 e 5,5 (com intervalos de 0,5)
- Temperatura: $25\pm 2^\circ\text{C}$

A variação do pH de extração para o cobalto, cromo, magnésio e manganês utilizando Cyanex 272 foi no intervalo de pH entre 3,5 e 5. A concentração do extratante foi de 20% v/v, relação A/O de 1/1 e temperatura de $25\pm 2^\circ\text{C}$.

2.2.5.2. Variação da concentração do extratante na fase orgânica para extração do cobalto, do cromo, do magnésio e do manganês

- Volume da solução aquosa: 40 mL
- Volume da solução orgânica: 40 mL
- Relação A/O: 1/1
- Concentrações do extratante Cyanex 272 na fase orgânica: 15, 20, 25 e 30% v/v.
- pH 5
- Temperatura: $25 \pm 2^\circ\text{C}$

O estudo da variação da concentração do extratante na fase orgânica para a extração de cobalto, cromo, magnésio e manganês foi feito utilizando a concentração de Cyanex 272 entre 15-30% e intervalos de variação de 5%.

O pH de trabalho utilizado foi igual a 5 e a relação entre as fases foi de 1/1. O volume utilizado para cada fase foi de 40 mL.

2.2.5.3. Número de estágios de extração do cobalto, do cobre, do magnésio e do manganês – Diagrama McCabe-Thiele

- Volumes da solução aquosa: 30 mL, 40 mL, 120 mL e 150 mL
- Volumes da solução orgânica: 30 mL, 40 mL, 120 mL e 150 mL
- Relações A/O: 1/5, 1/4, 1/1, 4/1, 5/1.
- Concentração do extratante Cyanex 272 na fase orgânica: 20% v/v.
- pH 5
- Temperatura: $25 \pm 2^\circ\text{C}$

As diferentes relações entre as fases aquosa e orgânica utilizadas para determinar o número de estágios para a extração de cobalto, cromo, magnésio e manganês estão descritas na Tabela 7.

Tabela 7: Relações A/O utilizadas e os respectivos volumes das soluções aquosa e orgânica.

Relação A/O	1/5	1/4	1/1	4/1	5/1
Volume solução aquosa (mL)	30	30	40	120	150
Volume solução orgânica (mL)	150	120	40	30	30

O pH para o estudo da relação entre as fases foi o pH 5 e a concentração do extratante Cyanex 272 foi de 20% v/v em querosene.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. PRECIPITAÇÃO SELETIVA

A Figura 24 mostra a porcentagem de precipitação dos metais em função do valor do pH da solução quando adicionado hidróxido de sódio. A temperatura foi mantida em $25\pm 2^\circ\text{C}$ e o tempo de ensaio em cada valor de pH igual a 20 minutos.

Figura 24: Porcentagem de precipitação para os metais em solução quando variado o pH da solução por adição do agente precipitante NaOH 1 molar (Temperatura de 25°C e tempo igual a 20 minutos).

A precipitação do ferro foi completa em pH 3 e manteve a porcentagem de precipitação em 98,1% para os valores de pH acima de 3. A precipitação do ferro acima de pH 3 é esperado e previsto teoricamente[26,48].

O cobalto também apresentou precipitação em pH 3 sendo a porcentagem de precipitação de 58,1%. Alumínio, cobre e zinco também foram precipitados nos valores de pH estudados com a adição de NaOH. O alumínio alcançou porcentagem de precipitação acima de 60% em pHs maiores que 4,5. O cobre chegou próximo a 100% de precipitação em pHs acima de 5 e o zinco teve precipitação total apenas no pH 5,5.

A precipitação dos metais que acompanham o ferro no licor teve um comportamento dentro do que era esperado para os pHs estudados. O único metal que não seguiu o comportamento esperado foi o cobalto. Segundo o diagrama de precipitação teórico é esperado que o cobalto divalente precipite em pHs acima de 7[26].

Durante o processo de precipitação, algumas substâncias podem ser incorporadas ou carregadas pelo precipitado, mesmo quando deveriam estar solúveis [79,80]. Esse processo é conhecido como coprecipitação.

Estudos mostram que metais de valência dois, como é o caso do cobalto, interagem com o hidróxido do metal por complexação do íon na superfície do grão. A presença do hidróxido (OH^-) na superfície promove a interação do metal divalente [80–83].

Além disso, a diferença de concentração entre os metais pode interferir no processo de precipitação dos metais dissolvidos. A razão da concentração entre o ferro e os demais metais (cobalto, por exemplo) é alta. Enquanto que o ferro está na concentração de 21,4g/L, a concentração do cobalto é de 0,08g/L na solução. Segundo Büyükkakinci e Topkaya[5], essa diferença nas concentrações favorece a perda de metais como o cobalto durante a precipitação do ferro.

Devido à maior precipitação do ferro em pH 3, chegando a totalidade, esse foi o pH escolhido para a realização dos demais estudos.

A Figura 25 mostra o estudo da variação do tempo de ensaio quando o pH da solução foi mantido em 3 e a temperatura foi igual a 25°C. É possível observar que de uma maneira geral há aumento da porcentagem de precipitação de todos os metais a partir de 30 minutos de ensaio no pH 3, com exceção do magnésio quando utilizado NaOH. O ferro manteve a precipitação em porcentagens em torno de 98% entre os tempos 20 e 240 minutos. A partir de 60 minutos, há uma tendência de equilíbrio na porcentagem de extração dos metais.

Figura 25: Porcentagem de precipitação para os metais em solução variando tempo de ensaio quando adicionado NaOH (Temperatura de 25°C e pH de trabalho igual a 3).

Foi observado que, para os tempos menores que 60 minutos, houve formação de precipitado posterior aos ensaios. A sequência do estudo foi realizada com a finalização da agitação após os tempos determinados, imediata filtragem e análise química quantitativa do sobrenadante. No entanto, ao manter a solução em repouso após a análise química observou-se a formação de precipitado residual, indicando que o tempo de reação foi maior que o tempo ensaio. Sendo assim, optou-se por continuar os estudos em tempo de reação de pelo menos 60 minutos, indicando assim que a reação já estava finalizada.

A consequência dessa escolha foi a precipitação de outros metais além do ferro e do cobalto, que ocorreram em todos os tempos estudados. O níquel apresentou porcentagem de precipitação de 41,3% após 60 minutos de ensaio. Para o magnésio, alumínio, o cobre e, o zinco as porcentagens de precipitação no tempo igual a 60 minutos foram, respectivamente, 30, 14, 26,6 e 21,8 %. Para o ferro e o cobalto as porcentagens foram 97,7% para o ferro e 72,4% para o cobalto. O manganês não alterou seu comportamento com a variação do tempo de ensaio, não havendo precipitação desse metal.

Para o estudo da temperatura, foram determinados os parâmetros: pH 3 e tempo de reação 60 minutos. A temperatura teve influência na precipitação dos metais. A Figura 26 mostra o resultado do estudo da influência da temperatura na precipitação dos metais.

Figura 26: Porcentagem de precipitação para os metais em solução variando a temperatura de ensaio quando adicionado NaOH (tempo de ensaio igual a 60 minutos e pH de trabalho igual a 3).

Ao aumentar a temperatura da solução de 25°C para 65°C, foi possível observar aumento da precipitação de todos os metais. O manganês, que não apresentava precipitação em temperatura de 25°C na adição de NaOH, aumentou a precipitação para porcentagens acima de 48% nas demais temperaturas. A precipitação do cobre passou de 26,6% em 25°C para valores em torno de 60% quando o processo sofreu aquecimento. O mesmo ocorreu com o magnésio (de 30% para valores próximos a 60%), com o níquel (de 41,3% para valores acima de 61%) e com o zinco (de 21,8% para valores em torno de 50%). O alumínio também apresentou variação de precipitação com a mudança de temperatura, variando de 14% para porcentagens acima de 65% com o aquecimento. A precipitação do ferro permaneceu estável em 98% e o cobalto teve aumento de 72,4% para 86% nas temperaturas de estudo acima de 25°C.

A Figura 27 mostra a análise de MEV/EDS do precipitado formado em pH 3 através da adição de NaOH durante 60 minutos e temperatura igual a 35°C. A análise de EDS confirma a presença de ferro, cobalto, níquel, alumínio e magnésio neste ponto do precipitado.

Figura 27: MEV/EDS do precipitado formado durante o estudo da precipitação do ferro por adição de NaOH em pH 3, temperatura igual a 35°C e tempo de ensaio de 60 minutos.

A precipitação do ferro é comumente associada à perda de outros metais por coprecipitação[6]. A alta concentração do ferro em relação aos demais metais como o níquel na solução inicial pode resultar em perdas tanto de níquel quanto de cobalto[5,33]. A coprecipitação de níquel e cobalto é descrita por alguns autores como consequência do processo de precipitação do ferro a partir do lixiviado laterítico[6,41,84].

A partir dos resultados, foi descartado o uso da técnica de precipitação seletiva para a remoção do ferro presente no licor baseado no lixiviado de minério limonítico de níquel devido as perdas dos metais por coprecipitação, principalmente o cobalto, níquel e cobre.

3.2. EXTRAÇÃO POR SOLVENTES

3.2.1. EXTRAÇÃO DO FERRO DA SOLUÇÃO AQUOSA

3.2.1.1. pH de extração do ferro

A avaliação do pH de extração do ferro foi feita utilizando o extratante Cyanex 272 na concentração 20% v/v e relação A/O 1/1. Os resultados obtidos são apresentados na forma de porcentagem de extração dos metais, conforme pode ser observado na Figura 28. Os resultados mostram que a extração do ferro alcançou a porcentagem de 34,6% no pH 2, enquanto que o cobalto e o cobre, para o mesmo valor de pH, atingiram a porcentagem de extração de 28,2% e 2,0%, respectivamente.

Os demais metais presentes não apresentaram extração na faixa de pH estudada (0,5-2,0).

Figura 28: Porcentagem de extração em função do pH para cada metal, utilizando Cyanex 272 (20% v/v em querosene), relação A/O de 1/1 e temperatura 25°C.

Tanto ferro quanto cobalto apresentaram um comportamento parecido ao longo da variação do pH. Conforme o pH de trabalho foi modificado de 0,5 para 2,0, houve aumento gradual da porcentagem de extração dos dois metais em questão. Para o ferro, esse é um comportamento esperado, já que segundo os dados de extração proporcionados pelo fabricante do Cyanex 272 (Figura 22) o ferro é extraído em valores de pHs menores que 2. No entanto, para o cobalto, a extração em valores de pH abaixo de 2,0 não é esperado, o que indica que esse metal foi coextraído com o ferro.

Segundo Doyle et.al.[85], as práticas comuns para determinação dos comportamentos dos metais para a extração são feitas usando os resultados obtidos nas extrações individuais, desconsiderando as interações que ocorrem entre os diferentes metais presentes nas soluções. Portanto, mesmo sendo a extração teórica do cobalto em pHs acima de 3, a presença de outros metais em solução pode ter influenciado o comportamento de extração do cobalto nas condições estudadas.

A Tabela 8 mostra os fatores de separação (S) entre o ferro e os metais que foram extraídos em pH 2 na solução multielementar (cromo e cobalto). O valor de S determina a separação relativa de dois metais entre as fases aquosa e orgânica. Entre

o ferro e o cobalto, o valor de S foi de 1,34, enquanto que para o cromo o valor entre o ferro e esse metal foi de 27,22. Isso mostra a menor tendência de separação entre ferro e cobalto, comparado com a separação do ferro e cromo.

Tabela 8: Valores do fator de separação entre o ferro e os metais que foram extraídos utilizando Cyanex 272 (20% v/v em querosene) em pH 2,0 e a temperatura ambiente.

$S_{Fe/Co}$	$S_{Fe/Cr}$
1,34	27,22

Conforme mostrado na Figura 22, era esperado que o zinco e o alumínio tivessem extrações em pH 2. No entanto, isso não foi observado. Tanto zinco como alumínio apresentam menor preferência de extração para o extratante Cyanex 272 quando comparado com a preferência para extração do ferro. Isso justifica a tendência do extratante em extrair, primeiramente, o ferro e depois os outros metais presentes em solução.

O pH 2 foi o pH escolhido para a realização dos demais estudos da extração do ferro.

3.2.1.2. Estudo do comportamento do cobalto durante a extração do ferro

Um estudo complementar avaliando o comportamento do cobalto foi realizado a partir do resultado obtido na avaliação do pH de extração da solução sintética. As três soluções preparadas contendo cobalto e ferro, cobalto e alumínio e cobalto e magnésio em solução foram preparadas nas concentrações do licor de lixiviado e utilizado o extratante Cyanex 272 na concentração de 20 % em volume e pH 2.

A ideia inicial foi avaliar qual dos três metais (alumínio, ferro ou magnésio) teriam influência na extração do cobalto durante a extração do ferro. A escolha pelos três metais foi baseada nas maiores relações de concentração entre esses metais e o cobalto. A Tabela 9 mostra as relações entre as concentrações de cada um dos metais selecionados e o cobalto, sendo que a relação entre o ferro e o cobalto é a maior entre todos os metais presentes no lixiviado.

Tabela 9: Relação entre as concentrações de cada metal e o cobalto.

$\frac{\text{Al}}{\text{Co}}$	$\frac{\text{Fe}^{3+}}{\text{Co}}$	$\frac{\text{Mg}}{\text{Co}}$
57,12	267,50	101,12

A Tabela 10 mostra os valores de extração para o cobalto comparando com o processo de extração por solventes utilizando a solução sintética baseada no licor de lixiviado de minério limonítico de níquel.

Tabela 10: Comparativo da porcentagem de extração do cobalto durante o processo de extração por solventes utilizando Cyanex 272 (20% v/v), pH 2 e temperatura 25°C para soluções com diferentes composições.

	Licor do lixiviado de minério limonítico de níquel	Solução A	Solução B	Solução C
Metais em solução	Al, Co, Cu, Cr, Fe ³⁺ , Mg, Mn, Ni e Zn	Co e Al	Co e Fe ³⁺	Co e Mg
% de extração do cobalto	28,2	0	1,9	0

Na presença de todos os metais contidos no lixiviado de minério limonítico de níquel, o cobalto teve extração de 28,2% quando a fase orgânica era composta por Cyanex 272 na concentração de 20% em volume e pH de trabalho fixado em 2. No entanto, quando as soluções A e C foram utilizadas, o cobalto não foi extraído nas condições de estudo. Para a solução B houve extração de apenas 1,9% de cobalto.

A composição da fase aquosa influencia a extração dos metais que a compõe. A Figura 29 mostra um exemplo das diferentes curvas para a extração do urânio com diferentes composições da fase aquosa em função da concentração dos metais em solução. Essa relação entre o urânio e os demais metais fez com que o comportamento de extração do urânio fosse alterado durante o processo de extração por solventes. A influência na extração ocorreu tanto pela mudança do íon em solução quanto pela concentração desse íon[54].

Figura 29: Relação da porcentagem de extração do urânio em função da concentração de diferentes metais na fase aquosa[54] (Adaptado).

Outro estudo feito pelos autores Doyle et.al. também mostrou que a extração de metais, com destaque para os metais divalentes como o cobalto, é influenciada pela presença de outros metais. Os resultados mostraram que os metais estudados que não foram extraídos quando em soluções aquosas monoelementares foram coextraídos na presença de outros íons metálicos em solução[85].

Sendo assim, para o estudo do licor sintético do lixiviado de minério limonítico de níquel, a presença de não apenas um metal, mas a interação de todos os metais presentes na solução pode ter influenciado a extração do cobalto, fazendo com que o metal coextraísse juntamente com o ferro em valores de pH não esperados.

O fato de não haver extração do cobalto na presença apenas de ferro é uma informação que pode ser utilizada futuramente. Esse estudo não será abordado nesse trabalho, mas este resultado indica que é possível a separação do ferro e do cobalto a partir da reextração do extrato proveniente da extração do ferro. Utilizando Cyanex 272, uma segunda extração pode ser feita para a extração apenas de ferro e, então, recuperação do cobalto.

3.2.1.3. Variação da concentração do extratante na fase orgânica para extração do ferro

A partir da escolha do pH de trabalho, foram feitos os ensaios de variação da concentração do extratante na fase orgânica tendo querosene como diluente. Desta forma, os experimentos foram desenvolvidos a 25°C, em pH 2. A Figura 30 mostra o comportamento dos metais quando foi feita a variação da concentração de Cyanex 272 na fase orgânica.

Figura 30: Porcentagem de extração dos metais em função da concentração do extratante Cyanex 272 (v/v) em querosene no pH 2, relação A/O igual a 1/1 e temperatura 25°C.

Como observado na Figura 30, o ferro e o cobalto apresentaram porcentagens de extração crescentes ao longo da variação da concentração do extratante na fase orgânica. A extração de ferro e cobalto foi máxima na concentração do extratante 25% em volume. Sendo a porcentagem de extração para o ferro de 56,3% e para o cobalto 44,8%. Já para o alumínio, o níquel e o cobre não houve extração nessa condição.

Os coeficientes de separação entre o ferro e os demais metais extraídos estão apresentados na Tabela 11. Os valores dos coeficientes de separação reforçam a ideia que a separação entre o ferro e o cobalto é a menor do que a separação entre o ferro e os outros metais: cromo, magnésio, manganês e zinco.

Tabela 11: Coeficientes de separação entre o ferro e os metais extraídos em pH 2 utilizando Cyanex 272 (25% v/v) como extratante, relação A/O 1/1 e temperatura 25°C.

S_{Fe/Co}	S_{Fe/Cr}	S_{Fe/Mg}	S_{Fe/Mn}	S_{Fe/Zn}
1,59	19,57	31,86	45,67	27,4

O ferro é o principal metal presente na solução e, portanto, dificulta o processo de separação dos demais metais. Neste sentido, o ferro deve ser o primeiro metal a ser extraído no processo de extração por solventes, sendo que a extração de outros metais pode acontecer como consequência. Por exemplo, no ensaio no qual a concentração de extratante foi de 25% v/v houve extração de 6,2% de cromo, 3,9% de magnésio, 2,42% de manganês e 4,5% de zinco, já que esses metais não são de interesse do presente estudo e a sua extração não afeta o processo.

Como já mostrado no item 1.3.2.3, a quantidade de extratante influencia a extração dos metais[54]. Para extrair mais quantidade do metal, é necessário que haja extratante suficiente para a reação. A ausência de moléculas dos reagentes para extrair o metal limita o processo. No entanto, devido à viscosidade do extratante, a alta concentração desse na fase orgânica pode interferir na reação entre a fase aquosa e orgânica.

O extratante Cyanex 272 apresenta 85% em massa do componente ativo em sua formulação[67,86]. Sendo assim, a variação da concentração do extratante foi entre 0,13-0,67M nos ensaios realizados. A literatura mostra variações de concentração para os ensaios utilizando Cyanex 272 variando entre 0,15 e 1,6M de extratante na solução orgânica[62,63,87,88]. Em todos os casos descritos, há aumento da porcentagem de extração quando houve o aumento da concentração do extratante. Park e Mohapatra[62] descrevem aumento da porcentagem de extração do metal (o cobalto para esse estudo) em pH 6,72 de 80,9% para 99% quando a concentração de Cyanex 272 variou de 0,17 para 0,3M. No estudo feito por Sinha et.al.[63], a extração de zinco (em pH 3,5) e de cobre (em pH 4,6) também foi afetada pelo aumento da concentração do extratante na fase orgânica. A concentração de Cyanex 272 variou de 0,15 até 1,6M refletindo no aumento da extração de zinco e cobre de 13% para 94% e de 26% para 92%, respectivamente.

A Figura 31 mostra a relação entre o logaritmo dos coeficientes de distribuição (*D*) para o ferro em função do logaritmo da concentração do extratante.

Figura 31: Log do coeficiente de distribuição do ferro em função do Log da concentração do Cyanex 272 em pH 2, e usando relação A/O 1/1 e temperatura ambiente.

Sendo a inclinação da reta para o ferro igual a 1,07, determinou-se que aproximadamente uma molécula de extratante Cyanex 272 interage com uma molécula do metal ferro.

Para o cobalto, a inclinação foi de 0,82, indicando que uma molécula de extratante é responsável pela extração de uma molécula do metal (Figura 32).

Figura 32: Log do coeficiente de distribuição do cobalto em função do Log da concentração do Cyanex 272 em pH 2, e usando relação A/O 1/1 e temperatura 25°C.

Devido à concentração do ferro na solução aquosa, optou-se por utilizar uma fase orgânica contendo mais extratante nas posteriores etapas de extração do ferro.

Ou seja, foi escolhida a solução orgânica contendo 25% v/v de Cyanex 272 e 75% v/v de querosene.

3.2.1.4. Número de estágios de extração do ferro – Diagrama McCabe-Thiele

O diagrama de McCabe Thiele foi construído com o intuito de determinar o número de contatos em contracorrente para se obter a completa extração do ferro.

A escolha da relação entre as fases foi feita com base no estudo dos diagramas McCabe-Thiele para a extração do ferro e para a extração do cobalto. Para isso, foram estudadas três linhas de operação correspondendo a três relações A/O no diagrama McCabe-Thiele para a extração do ferro: $1/2$, $1/3$ e $1/4$. A partir do número de contatos contracorrente necessários para a extração total do ferro para cada relação entre as fases, foram determinadas as perdas de cobalto por coextração nas mesmas relações A/O (Figura 33).

Na relação A/O igual a $1/2$, são necessários quatro contatos contracorrente entre a solução aquosa e a solução orgânica contendo Cyanex 272 na concentração 25% v/v e pH de extração igual a 2 (Figura 33 a)). Nessas condições há extração de 96% de ferro e coextração de 74% de cobalto (Figura 33 b)).

A Figura 33 c) apresenta o diagrama McCabe-Thiele para a extração do ferro utilizando a relação A/O igual a $1/3$. Nessa condição, três contatos contracorrente apresentou extração de 98% do ferro da solução inicial. O estudo do diagrama do cobalto na relação A/O igual a $1/3$ apresentou perda de cobalto por coextração em três contatos contracorrente foi de aproximadamente 21ppm, o que representa uma perda de 27% da quantidade de cobalto presente na solução sintética (Figura 33 d)).

Para a relação entre as fases $1/4$, o número de contatos para extrair 96% de ferro são dois contatos (Figura 33 e)). Nessa condição, a coextração do cobalto para dois contatos na relação A/O $1/4$ é 46%.

a)

b)

c)

d)

e)

f)

Figura 33: Estudo do número de contatos contracorrente necessário para extração do ferro e de coextração do cobalto através da construção dos diagramas de McCabe-Thiele para o processo por extração por solventes utilizando Cyanex 272 (25% v/v), pH 2 e temperatura 25°C a) Número de contatos para a extração do ferro na relação A/O 1/2. b) Número de contatos para a extração do cobalto na relação A/O 1/2. c) Número de contatos para a extração do ferro na relação A/O 1/3. d) Número de contatos para a extração do cobalto na relação A/O 1/3. e) Número de contatos para a extração do ferro na relação A/O 1/4. f) Número de contatos para a extração do cobalto na relação A/O 1/3.

Para a extração por solventes de metais alguns autores fizeram uso do mesmo recurso para determinar o número de contatos contracorrente mostrado no diagrama da Figura 33 b), ou seja, com a linha de operação acima da isoterma de extração. A Figura 34 é o exemplo do diagrama de McCabe-Thiele para a extração de samário utilizando 0,2M de Cyanex 272 em querosene no pH 5,1 e relação entre as fases igual a 1/1[89]. A Figura 35 é outro exemplo do diagrama de McCabe-Thiele para a extração de tório utilizando Aliquat-336 na relação A/O 1/1,5[90].

Figura 34: Diagrama McCabe-Thiele para a extração de samário utilizando 0,2M de Cyanex 272 em querosene, relação entre as fases igual a 1/1 e pH 5,1[89] (Adaptado).

Figura 35: Diagrama McCabe para a extração de tório na relação A/O 1/1,5 do extratante Aliquat-336 em querosene[90] (Adaptado).

A partir desse estudo, determinou-se que a relação A/O 1/3 para a extração do ferro através da fase orgânica contendo Cyanex 272 na concentração 25% v/v em querosene, pH de extração 2, temperatura 25°C e três contatos contracorrente é a relação que apresentou menor perda de cobalto por coextração.

A Figura 36 mostra um diagrama parcial referente a extração do ferro.

Figura 36: Diagrama referente a etapa de extração do ferro utilizando Cyanex 272 25% v/v diluído em querosene, pH 2, três contatos teóricos contracorrente na relação A/O 1/3.

Para a escolha dessas condições de trabalho, determinou-se que a remoção dos metais nessa etapa foi de aproximadamente 58,2%.

3.2.2. EXTRAÇÃO DO COBRE DA SOLUÇÃO AQUOSA

A segunda etapa, no processo de separação de metais do licor sulfúrico, consistiu na extração do cobre usando o extratante Acorga M5640 na fase orgânica. Logo, foi preparada uma solução sintética com os metais remanescentes na fase aquosa sem a presença do ferro (Tabela 12).

Tabela 12: Concentração dos metais após extração por Cyanex 272 25% v/v e pH 2,0.

Metais	Al	Co	Cu	Cr	Ni	Mg	Mn	Zn
Concentrações g/L	4,57	0,05	0,13	0,20	2,52	7,77	0,36	0,03

A nova solução sintética a partir da extração do ferro e redução proporcional de cobalto, cromo, magnésio, manganês e zinco equivale a remoção de 58,2% dos metais presentes na solução sintética inicial baseada no licor lixiviado de minério limonítico.

3.2.2.1. pH de extração do cobre

Para a avaliação do pH de extração do cobre, a solução aquosa foi contatada com a solução orgânica contendo Acorga M5640 como extratante na concentração 20% v/v e usando uma relação A/O de 1/1. As porcentagens de extração dos metais durante a extração com Acorga M5640 nos valores de pH entre 2 e 3,5 podem ser observadas na Figura 37.

Figura 37: Relação da porcentagem de extração em cada valor de pH para cada metal presente em solução utilizando Acorga M5640 na concentração 20% v/v e relação A/O de 1/1.

Em todos os pHs avaliados, houve extração de 96,4% de cobre. O comportamento do cobre se manteve constante ao longo do estudo. Para os demais metais presentes, houve extrações menores que 7,3%. Alumínio e cromo tiveram comportamento constante para os pHs avaliados, sendo a extração desses metais igual a 3,6% para o alumínio e entre 1,8% e 2,8% para o cromo. O magnésio teve aumento de 4,6% para 7,3% de extração entre os pHs 2 e 3,5. Os demais metais não apresentaram extração nas condições e pHs avaliados.

A preferência pelo cobre mostrada nos resultados se devem à seletividade do metal para a extração utilizando o extratante Acorga M5640[72]. Sendo assim, o pH escolhido para a extração do cobre foi o pH 2. Esse é o mesmo pH do refinado obtido a partir da extração do ferro.

A Tabela 13 mostra o fator de separação entre o cobre e os metais que apresentaram extração em pH 2, ou seja, alumínio, cromo e magnésio.

Tabela 13: Valores do fator de separação entre o cobre e os metais que foram extraídos utilizando Acorga M5640 (20% v/v em querosene) em pH 2,0 e 25°C.

S_{Cu/Al}	S_{Cu/Cr}	S_{Cu/Mg}
822,23	1000,93	746,81

O fator de separação entre o cobre e o cromo foi de 1000,93, entre o cobre e o alumínio foi de 822,23 e entre o cobre e o magnésio foi de 746,81. Esses valores de fator de separação entre o cobre e os demais metais confirma a seletividade do extratante para a extração do cobre em relação aos demais metais presentes no licor.

3.2.2.2. Variação da concentração do extratante na fase orgânica para extração do cobre

A partir da escolha do pH 2 de trabalho para a extração do cobre, foram avaliadas as diferentes concentrações em volume do extratante Acorga M5640 contidas na fase orgânica. A Figura 38 mostra o comportamento de extração dos metais para as concentrações de 1, 5, 10, 15 e 20% (v/v) do extratante na fase orgânica.

Figura 38: Porcentagem de extração dos metais em função da concentração do extratante Acorga M5640 (v/v) em querosene no pH 2, relação A/O igual a 1/1 e 25°C.

A concentração de 20% (v/v) de extratante, adotado na avaliação do pH de extração foi superior à concentração necessária para extrair todo o cobre presente no licor. Como pode ser observado na Figura 38, a porcentagem de extração do cobre foi de 84,6% em concentração de 1% em volume de Acorga M5640 em querosene e de 98,8% quando 5% (v/v) do extratante foi adicionado na fase orgânica. Os demais metais não apresentaram extração quando a solução aquosa foi contatada com a fase orgânica contendo 1% (v/v) de extratante. Em concentração de 5% em volume do extratante, houve apenas extração de cromo, porém em porcentagem inferior a 1%. Ao longo do aumento da concentração do extratante houve aumento da extração de cromo chegando a 2,8% em concentração do extratante igual a 20% v/v. O alumínio e o magnésio apenas apresentaram extração em concentração igual a 20% v/v de Acorga M5640 na fase orgânica sendo, respectivamente, 3,5% e 4,6%.

Sendo assim, a concentração de 5% em volume de Acorga M5640 na fase orgânica é suficiente para a extração de cobre em pH 2, relação A/O igual a 1/1 e temperatura de 25°C.

O fator de separação entre o cobre e o cromo para a concentração de Acorga M5640 igual a 5% em volume é 8484,20, enquanto que na concentração 20% o fator de separação é 1000,93. Isso representa aumento da separação dos metais

em aproximadamente 8,5 vezes com a redução da quantidade de Acorga M5640 na fase orgânica.

Para o cálculo do número de moléculas de extratante que interagem com cada molécula de cobre, foi considerado que a concentração do agente ativo no Acorga M5640 é de 57% em massa[72,91].

A reta formada pela relação entre o logaritmo da concentração do extratante e o logaritmo do coeficiente de distribuição do cobre possui inclinação igual a 0,62 (Figura 39).

Figura 39: Log do coeficiente de distribuição do cobre versus Log da concentração do Acorga M5640 em pH 2 e usando relação A/O 1/1.

Sendo assim, foi determinado que uma molécula do extratante Acorga M5640 interagiu com uma molécula de cobre durante o processo de extração.

3.2.2.3. Número de estágios de extração do cobre

Como observado no item anterior, o extratante é seletivo para o cobre e, devido a quantidade de metal presente no licor, em apenas um contato na relação entre as fases igual a 1/1 é possível extrair todo o cobre. Por esse motivo, não foi necessário o estudo das diferentes relações entre as fases e montagem do diagrama McCabe-Thiele.

A partir dos resultados obtidos, considerou-se que a extração do cobre pode ocorrer utilizando Acorga M5640 na concentração 5% v/v diluído em querosene, pH 2

em apenas um estágio de contato entre as fases na relação A/O igual a 1/1 (Figura 40).

Figura 40: Diagrama referente a etapa de extração do cobre utilizando Acorga M5640 5% v/v diluído em querosene, pH 2, um contato teórico contracorrente na relação A/O 1/1.

Nessas condições, foi possível extrair o cobre da solução deixando os demais metais em solução, o que reperesentou a extração de 0,4% dos metais originalmente presentes em solução.

3.2.3. EXTRAÇÃO DO ALUMÍNIO E ZINCO DA SOLUÇÃO AQUOSA

Assim como o ferro, o alumínio também é considerado como uma impureza do minério limonítico. Essa etapa é necessária pois ao aumentar o pH para a extração e separação do cobalto e níquel haverá precipitação do alumínio. Segundo a Figura 7 a precipitação do alumínio ocorre entre o pH 3 e 4. Para a extração do alumínio e do zinco o pH de extração ocorre entre 1,5 e 3. A extração do cobalto ocorre entre o pH 3 e 5 e o pH de extração para o níquel é acima de 6. Por isso, para que haja separação dos metais de interesse é necessário que a remoção desses ocorra primeiro[23,67,86].

As novas concentrações dos metais para a solução de trabalho na remoção de alumínio e zinco estão descritas na Tabela 14.

Tabela 14: Concentração dos metais após a extração do ferro e cobre com as soluções orgânicas Cyanex 272 e Acorga M5640, respectivamente.

Metais	Al	Co	Cr	Ni	Mg	Mn	Zn
Concentrações g/L	4,57	0,05	0,20	2,52	7,77	0,36	0,03

A solução sintética a partir da extração do cobre apresentou redução de 0,4% dos metais presentes na solução sintética inicial baseada no licor lixiviado de minério limonítico.

3.2.3.1. pH de extração do alumínio e do zinco

Experimentos de extração por solventes a diferentes pHs (2,0-3,5) foram feitos com o intuito de avaliar o efeito do pH na extração do alumínio e do zinco. Os ensaios foram feitos utilizando-se 20% v/v de Cyanex 272 e relação A/O igual a 1/1 em temperatura ambiente.

A Figura 41 mostra que houve extração crescente tanto do alumínio quanto do zinco com o aumento do pH. A extração desses dois metais era esperada nos valores de pH estudados, segundo o diagrama de extração teórico do Cyanex 272 (Figura 22).

Figura 41: Relação da porcentagem de extração versus o pH para cada metal utilizando Cyanex 272 na concentração 20% v/v, relação A/O de 1/1 e temperatura ambiente.

Como observado na Figura 41, a extração de zinco foi máxima no pH 3,0 atingindo 97,2% e essa porcentagem de extração se manteve no pH 3,5. Já o alumínio tem a extração máxima em pH 3,5 sendo de 69,9%. Percebe-se que há um aumento considerável na extração do alumínio entre os pHs 3,0 e 3,5 (25,6% e 69,9%, respectivamente). Sendo assim, o pH escolhido para a continuidade do estudo foi o pH 3,5.

Nesse pH, também foi extraído 13,7% de magnésio; 2,1% de cromo e 0,2% de cobalto. A extração do magnésio foi esperada para esse valor de pH segundo a Figura 22. Além disso, a remoção de magnésio favorece o processo, já que o magnésio também é considerado como impureza do minério limonítico[23,92].

3.2.3.2. *Variação da concentração do extratante na fase orgânica para extração do alumínio e do zinco*

A partir dos resultados obtidos na etapa anterior, foi determinado para a extração de alumínio e zinco o pH 3,5. As variações da concentração do extratante Cyanex 272 foram entre 5% e 25% (v/v). A relação entre as fases aquosa e orgânica foi mantida em 1/1 durante o estudo.

Os ensaios variando a concentração de Cyanex 272 na fase orgânica mostram que a extração do alumínio aumenta com o aumento da quantidade de extratante. O aumento da concentração de extratante significou o aumento da quantidade de moléculas de extratante interagindo com o metal presente na fase aquosa. Isso possibilitou que mais íons metálicos fossem extraídos para a fase orgânica. A porcentagem de extração do zinco se manteve acima de 94,6% em todas as concentrações de Cyanex 272. Isso pode ser ocasionado em virtude da concentração do zinco, a qual foi de aproximadamente 100 vezes menor do que a concentração do alumínio e, portanto, necessitou de menos moléculas para que a extração ocorresse.

A Figura 42 mostra as porcentagens de extração para os metais presentes na solução aquosa após o contato com a fase orgânica.

Figura 42: Relação da porcentagem de extração de cada metal variando a concentração de Cyanex 272 em pH 3,5 e relação A/O de 1/1.

A extração do alumínio foi de 76,5% quando a concentração do extratante foi de 25% v/v. Para o zinco, a extração foi de 98,8% na mesma condição. A extração do magnésio chegou a 13,8% na concentração de Cyanex 272 25% v/v, enquanto que a extração de cromo e de cobalto não ultrapassou a 2,5% e 0,6%, respectivamente. O comportamento do alumínio, do cromo e do magnésio foi variando de forma crescente durante o aumento da quantidade de extratante na solução, indicando que para o aumento da extração dos metais, mais moléculas de extratante foram necessárias.

Avaliando o logaritmo da concentração do extratante pelo logaritmo do coeficiente de distribuição do alumínio determinou-se que são necessárias aproximadamente duas moléculas de Cyanex 272 para uma molécula de alumínio durante a extração do metal (Figura 43).

Figura 43: Log do coeficiente de distribuição do alumínio versus Log da concentração do Cyanex 272 em pH 3,5 e usando relação A/O 1/1.

Para o zinco, a relação foi de uma molécula de extratante para uma molécula de metal (Figura 44).

Figura 44: Log do coeficiente de distribuição do zinco versus Log da concentração do Cyanex 272 em pH 3,5 e usando relação A/O 1/1.

Para a continuidade do estudo, foi determinada a concentração de extratante na fase orgânica de 25% v/v.

Mohapatra et.al.[86] utilizaram a concentração de Cyanex 272 0,3M para a extração de 92% de alumínio da solução aquosa contendo 2,4g/L. Como nesse

trabalho a concentração de alumínio é quase o dobro do trabalho dos autores citados (cerca de 4,41g/L), justifica a necessidade de mais concentração e extratante na fase orgânica.

3.2.3.3. Número de estágios de extração do alumínio e do zinco – Diagrama McCabe-Thiele

A determinação do número de estágios para a extração de alumínio e de zinco foi feita construindo-se o diagrama McCabe-Thiele nas seguintes condições de ensaio: pH 3,5, concentração do extratante Cyanex 272 (25% v/v em querosene) e temperatura ambiente ($25 \pm 2^\circ\text{C}$).

O estudo do número de estágios necessários para a extração do alumínio e do zinco no processo contracorrente foi determinado avaliando duas linhas de operação. A Figura 45 mostra os estudos realizados com as relações A/O 1/1 e 1/2. Na extração do alumínio através de relação entre as fases aquosa e orgânica igual a 1/1, são necessários três estágios contracorrente para a extração de 100% do alumínio em solução (Figura 45 a)). Na relação A/O 1/2 são necessários dois estágios contracorrente para a extração total do alumínio (Figura 45 c)). Nos dois estudos, para o zinco apenas um contato contracorrente é suficiente para extração do zinco presente no licor (Figura 45 b),d)).

Figura 45: Estudo do número de contatos contracorrente necessário para extração do alumínio e do zinco através da construção dos diagramas de McCabe-Thiele para o processo por extração por solventes utilizando Cyanex 272 (25% v/v), pH 3,5 e temperatura 25°C a) Número de contatos para a extração do alumínio na relação A/O 1/1. b) Número de contatos para a extração do zinco na relação A/O 1/1. c) Número de contatos para a extração do alumínio na relação A/O 1/2. d) Número de contatos para a extração do zinco na relação A/O 1/2.

Para a escolha da linha de operação para a extração do alumínio e do zinco levou-se em consideração a menor quantidade necessária de solução orgânica para o processo contracorrente. Partindo do princípio que o processo é contínuo e que cada uma das etapas de extração tem um volume fixo (VT), sabe-se que para na relação A/O 1/1 meio VT será usado para a fase aquosa e meio VT para a fase orgânica. Para três contatos contracorrente para a extração dos metais nessa condição, o volume necessário é dado pela Equação 21:

$$\frac{1}{2}VT \times 3 \text{ estágios} = \frac{3}{2}VT \quad \text{Equação 21}$$

Para a relação A/O 1/2, a extração ocorre em dois estágios contracorrente. Nesse caso o mesmo volume para cada etapa de extração terá uma parte de três da

fase aquosa e duas partes de três da fase orgânica. A Equação 22 mostra o volume de fase orgânica que seria necessário utilizando essa relação entre as fases.

$$\frac{2}{3}VT \times 2 \text{ estágios} = \frac{4}{3}VT \quad \text{Equação 22}$$

Ao comparar os dois estudos é possível observar que, enquanto a relação A/O 1/1 necessita de 1,5 partes de volume necessários para a etapa, a relação A/O 1/2 necessita de 1,33 partes de volume. Sendo assim, nos três estágios usando relação A/O 1/1 são necessários 12% a mais de solução orgânica quando comparado com os dois estágios usando relação A/O 1/2. Além disso, mantendo o processo em dois contatos há redução do tempo do processo de extração quando comparado com três contatos.

Assim, foram determinados dois contatos teóricos em contracorrente para a remoção do alumínio, sendo a relação entre as fases igual a 1/2 (Figura 45 b)). Nessas condições, também é possível extrair todo o zinco presente em solução.

A Figura 46 mostra o diagrama parcial referente a extração de alumínio e de zinco a partir das condições determinadas pelo estudo de extração utilizando Cyanex 272.

Figura 46: Diagrama referente a etapa de extração do alumínio e do zinco utilizando Cyanex 272 25% v/v diluído em querosene, pH 3,5, dois contatos teóricos contracorrente na relação A/O 1/2.

A extração de alumínio e zinco correspondeu a remoção de 16,3% dos metais presentes em solução.

3.2.4. SEPARAÇÃO DO NÍQUEL DOS DEMAIS METAIS

Além de ferro e alumínio, cromo, magnésio e manganês também são considerados como impurezas no minério laterítico[23]. Após a extração do alumínio e do zinco, permaneceram em solução aproximadamente 25,1% dos metais presentes na solução sintética inicial.

A relação dos metais e suas respectivas concentrações que compõe a solução sintética utilizada para essa etapa do trabalho está descrita na Tabela 15.

Tabela 15: Concentração dos metais após a extração do ferro, alumínio e zinco com a solução orgânica contendo Cyanex 272 e extração do cobre com a solução orgânica contendo Acorga M5640.

Metais	Co	Cr	Ni	Mg	Mn
Concentrações g/L	0,05	0,16	2,52	6,35	0,36

Essa é a última etapa de estudo e busca separar o níquel dos demais metais. O níquel é o principal metal de interesse de recuperação e, portanto, é a separação desse dos demais presentes em solução que finaliza o trabalho.

3.2.4.1. pH de extração do cobalto, cromo, magnésio e manganês

O estudo da extração por solventes dos metais cobalto, cromo, magnésio e manganês foi realizado entre os pHs 3,5 e 5,5. No entanto, em pH 5,5 iniciou a precipitação de cromo. A Figura 47 apresenta a micrografia e a análise química do precipitado obtidas pelo microscópio eletrônico de varredura com espectroscopia por dispersão de energia de raios X (MEV/EDS).

Figura 47: MEV e EDS da região do precipitado formado quando a solução sintética contendo cobalto, cromo, magnésio, manganês e níquel foi ajustada para pH 5,5.

Através do EDS, é possível ver que o ajuste do pH para 5,5 promoveu a precipitação de cromo, magnésio, manganês e níquel. Sendo assim, optou-se por realizar as extrações por solventes até o pH 5.

A Figura 48 mostra as porcentagens de extração para os metais quando o pH variou entre 3,5 e 5 na extração por solventes utilizando solução orgânica contendo Cyanex 272 na concentração 20% v/v diluído em querosene, relação A/O 1/1 e temperatura $25 \pm 2^\circ\text{C}$.

Figura 48: Porcentagem de extração em função do pH para cada metal, utilizando Cyanex 272 em concentração 20% v/v na fase orgânica, relação A/O 1/1 e temperatura 25°C.

O níquel não apresentou extração em nenhum valor de pH. As porcentagens de extração do cobalto, do cromo, do manganês e do magnésio foram crescentes ao longo dos valores de pH estudados. Essa tendência era esperada baseando-se no diagrama teórico de extração para o extratante Cyanex 272 (Figura 22). A extração do cobalto foi de 7,6% em pH 3,5 e chegou à 90,9% em pH 5. O cromo teve extrações variando entre 8,9% e 53% entre os valores de pH 3,5 e 5. Para o mesmo intervalo de pH, o manganês e o magnésio tiveram extrações de 35-96,8% e 1,5-20,2%, respectivamente.

A proximidade de seletividade desses metais para o extratante Cyanex 272 faz com que a separação individual não ocorra. Segundo Agatzini-Leonardou et.al.[42] a extração de todos esses metais ocorre em conjunto deixando apenas o níquel em solução aquosa. A separação do cobalto da solução orgânica pode ser feita através de processos de reextração e novas extrações (Figura 49).

Figura 49: Proposta teórica para separação do cobalto dos metais níquel, manganês e magnésio presentes em solução após extração utilizando Cyanex 272[42] (Adaptado).

A Figura 49 é apenas uma proposta para trabalhos futuros. Para esse estudo não será abordado o processo de reextração e recuperação do cobalto.

Para a continuação do trabalho foi escolhido do pH 5 como pH de extração do cobalto, cromo, manganês e magnésio utilizando Cyanex 272.

3.2.4.2. Variação da concentração do extratante na fase orgânica para extração do cobalto, do cromo, do magnésio e do manganês

Para o estudo da concentração do extratante na fase orgânica, o pH foi mantido em 5 e a relação A/O 1/1. A Figura 50 mostra as porcentagens de extração para os metais após a extração por solventes para a variação da concentração de Cyanex 272 na fase orgânica.

Figura 50: Porcentagem de extração para os metais em função da concentração do extratante Cyanex 272 (v/v) em pH 5, relação entre as fases 1/1 e temperatura 25°C.

É possível observar que o comportamento do cobalto e do manganês é constante ao longo da variação da concentração do extratante, mantendo a extração em 90% para o cobalto e acima de 94% para o manganês. Para o magnésio, a extração aumentou de 11,6% na concentração 15% v/v para 20% nas demais concentrações. Devido a porcentagem de extração do magnésio na concentração 15% v/v de extratante, não foi realizado o estudo da extração dos metais utilizando concentrações do extratante na fase orgânica menor que 15% v/v, como nas etapas anteriores. Extrações inferiores a 11,6% dificultariam o processo de extração do metal, necessitando assim de mais etapas de extração e até mesmo a permanência do metal na solução. Nas etapas anteriores a extração do magnésio não era o objetivo e, portanto, sua extração não influenciou a escolha dos parâmetros de trabalho.

A extração do cromo foi de 36,8% utilizando 15% em volume de Cyanex 272 na solução orgânica, 51% de extração nas concentrações 20% e 25% em volume e 59,4% quando a fase orgânica conteve 30% v/v de Cyanex 272. O níquel não teve extração nas variações de concentração do extratante.

Como pode ser observado para o cobalto, o manganês e o magnésio, as variações da porcentagem de extração entre as concentrações em volume de 20% e 30% foram mantidas constantes para cada metal. Apenas a extração do cromo variou aproximadamente 8 pontos percentuais entre os volumes de extratante 20% e 30%.

Por esse motivo optou-se por manter a concentração do extratante Cyanex 272 em 20% v/v diluído em querosene para compor a fase orgânica.

O número de moléculas que se relacionam com cada molécula dos metais extraídos está indicado pela inclinação das retas formadas entre os respectivos logaritmos dos coeficientes de distribuição em função do logaritmo da concentração de Cyanex 272 na fase orgânica. O valor do pH foi mantido em 5 e a relação entre as fases 1/1. A Figura 51 se refere ao cobalto, a Figura 52 ao cromo, a Figura 53 ao magnésio e a Figura 54 ao manganês.

Figura 51: Log do coeficiente de distribuição do cobalto versus Log da concentração do Cyanex 272 em pH 5 e usando relação A/O 1/1.

Figura 52: Log do coeficiente de distribuição do cromo versus Log da concentração do Cyanex 272 em pH 5 e usando relação A/O 1/1.

Figura 53: Log do coeficiente de distribuição do magnésio versus Log da concentração do Cyanex 272 em pH 5 e usando relação A/O 1/1.

Figura 54: Log do coeficiente de distribuição do manganês versus Log da concentração do Cyanex 272 em pH 5 e usando relação A/O 1/1.

Para a extração dos quatro metais, uma molécula do extratante Cyanex 272 interage com uma molécula de cada metal.

3.2.4.3. Número de estágios de extração do cobalto, do cobre, do magnésio e do manganês – Diagrama McCabe-Thiele

O estudo do número de estágios contracorrente necessários para a extração do cobalto, do cobre, do magnésio e do manganês foi baseado no estudo do diagrama do magnésio (Figura 55) e do cromo (Figura 56). A escolha pelos dois metais foi a menor extração comparada com a extração de cobalto e manganês. Isso indica que para os dois primeiros seriam necessários mais estágios do que os dois últimos.

Figura 55: Estudo do número de contatos contracorrente necessário para extração do magnésio através da construção dos diagramas de McCabe-Thiele para o processo por extração por solventes utilizando Cyanex 272 (20% v/v), pH 5 e temperatura 25°C a) Número de contatos para a extração do magnésio na relação A/O 1/1. b) Número de contatos para a extração do magnésio na relação A/O 1/2. c) Número de contatos para a extração do magnésio na relação A/O 1/3.

O estudo do número de contatos contracorrente para o magnésio indicou três diagramas de McCabe-Thiele incomuns para na extração por solventes. Na relação A/O 1/1 a linha de operação ficou acima da isoterma de extração. Nas relações A/O 1/2 e 1/3 a linha de operação cruzou a isoterma de extração. Os diagramas com essas características são observados nos estudos de processos químicos como em colunas de destilação, por exemplo[93].

Sendo assim, determinou-se que a relação entre as fases para a extração de magnésio, manganês, cobre e cobalto foi igual a 1/1 quando a concentração do extratante é igual a 20% v/v e o pH de trabalho igual a 5. Para o diagrama de McCabe-Thiele do magnésio, quatro contatos contracorrente representaram a

extração aproximada de 95%, enquanto que cinco contatos contracorrente representaram a extração de aproximadamente 97% do metal.

O diagrama de McCabe-Thiele para o cromo é mostrado na Figura 56. Na relação A/O 1/1 e a fase orgânica contendo Cyanex 272 na concentração 20% em volume, quatro contatos contracorrente representam a extração de aproximadamente 89% do cromo presente em solução. Para cinco contatos contracorrente a extração é de 95%.

Figura 56: Diagrama McCabe-Thiele para o cromo na relação A/O 1/1, pH 5 e concentração de Cyanex 272 igual a 20% em volume.

Como critério para a escolha do número de contatos contracorrentes para a extração do cromo, foi levado em consideração a obtenção de uma solução contendo apenas níquel em solução. A pureza do refinado poderia ser usada para a produção de níquel eletrolítico com alta pureza (>99,9% de níquel)[24]. Sendo assim, optou-se por cinco contatos contracorrente a fim de extrair o máximo possível de cromo e, por consequência, os demais metais.

Para a extração do cobalto e do manganês nas condições avaliadas (pH5, Cyanex 272 20% v/v, A/O 1/1), os cinco estágios são mais do que suficientes para a extração completa dos dois metais. A Figura 57 mostra o diagrama de McCabe-Thiele para o manganês e a Figura 58 o diagrama para o cobalto.

Figura 57: Diagrama McCabe-Thiele para a extração do manganês em pH 5, concentração de Cyanex 272 20% e relação A/O 1/1.

Figura 58: Diagrama McCabe-Thiele para a extração do cobalto em pH 5, concentração de Cyanex 272 20% e relação A/O 1/1.

Para o manganês, dois contatos contracorrente já seriam suficientes para extração total do metal nas condições determinadas. Para o cobalto, seriam necessários três contatos contracorrente.

O refinado da extração dos metais cobalto, cromo, magnésio e manganês é composta por 2,52g/L de níquel e aproximadamente 0,19g/L de magnésio e 0,008g/L de cromo.

A Figura 59 mostra o diagrama parcial referente a extração de cobalto, cromo, magnésio e manganês a partir das condições determinadas pelo estudo de extração utilizando Cyanex 272.

Figura 59: Diagrama referente a etapa de extração do alumínio e do zinco utilizando Cyanex 272 25% v/v diluído em querosene, pH 3,5, dois contatos teóricos contracorrente na relação A/O 1/2.

A extração do cobalto, do cromo, do magnésio e do manganês correspondeu a remoção de 18,4% dos metais presentes em solução.

3.3. DIAGRAMA PROPOSTO DO PROCESSO DE SEPARAÇÃO DE METAIS.

Através dos resultados foi possível propor uma rota de recuperação de níquel através do uso da técnica de extração por solventes. O níquel é o metal de interesse presente no minério limonítico. Além do níquel, também foi possível recuperar cobre, mesmo não sendo o foco do beneficiamento do minério. O cobre é um metal com interesse comercial e, portanto, sua recuperação é economicamente requerida.

Além disso, foi possível extrair o cobalto juntamente com cromo, magnésio e manganês. A rota tradicional proposta pela literatura para a recuperação do cobalto no minério limonítico utilizando extração por solventes propõe a extração do metal com outros metais que apresentam mesmo comportamento de extração utilizando Cyanex 272. A reextração posterior e novas etapas de tratamento para a recuperação do cobalto são determinadas pela literatura.

A extração total dos metais foi de 92,74% ao longo de todas as etapas de extração. A solução final contendo níquel corresponde a 7,26% da concentração original dos metais presentes na solução sintética. Essa quantidade de níquel correspondeu a 100% do metal proveniente do licor de lixiviação, ou seja, não houve perda de níquel durante as etapas de extração dos demais metais.

A Figura 60 mostra um diagrama proposto ao final do estudo para o tratamento do lixiviado de minério limonítico para a remoção e recuperação dos metais de interesse contidos no licor.

Figura 60: Fluxograma proposto do tratamento do lixiviado de minério limonítico para a separação e recuperação dos metais presentes no licor.

4. CONCLUSÕES

A partir dos resultados apresentados pode-se concluir que:

- Foi possível precipitar o ferro através da adição de NaOH quando em pH 3 e tempo de reação igual a 60 minutos em temperatura de 25°C. No entanto outros metais como alumínio, cobalto, cobre, manganês, níquel e zinco são coprecipitados nessas condições. Ao aumentar a temperatura nos ensaios de precipitação houve aumento da porcentagem de coprecipitação dos metais.
- Foi possível remover o ferro da solução sintética baseada no lixiviado de minério limonítico com uma solução orgânica contendo 25% v/v de Cyanex 272 e 75% v/v de querosene, usando uma relação A/O igual a 1/3 em pH 2, e três contatos contracorrente.
- O cobalto foi coextraído durante a extração do ferro. Tanto a presença dos outros metais quanto a diferença de concentração entre o cobalto e os demais metais pode ter influenciado a coextração do cobalto. A porcentagem de perda de cobalto por coextração com ferro foi de 27%.
- Foi possível extrair o cobre através do extratante Acorga M5640 na concentração 5% v/v em querosene, pH de equilíbrio 2, relação A/O 1/1 e um contato teórico em contracorrente entre as fases aquosa e orgânica.
- A extração de alumínio e de zinco pode ser feita utilizando 25% v/v de Cyanex 272 diluído em querosene, pH de trabalho 3,5, relação entre a fase aquosa e orgânica igual a 1/2 e dois contatos teóricos em contracorrente.
- A separação do níquel dos demais metais foi determinada através do uso do extratante Cyanex 272 na concentração em volume 20%. O pH foi determinado em 5 para a extração de cobalto, cromo, magnésio e manganês. Para o processo contracorrente, foram determinados cinco contatos na relação A/O igual a 1/1.
- A recuperação final do níquel foi de 100%, indicando que não houve perda de metal por coextração nas etapas e condições determinadas.
- Foi possível propor uma rota para o tratamento do licor do lixiviado de minério limonítico através do uso da técnica de extração por solventes para a obtenção de uma solução contendo apenas níquel em solução.

REFERÊNCIAS

- 1 Guo, X.; Li, D.; Park, K.H.; Tian, Q.; Wu, Z. Leaching behavior of metals from a limonitic nickel laterite using a sulfation-roasting-leaching process. **Hydrometallurgy**, v. 99, p. 144–150, 2009.
- 2 McDonald, R.G.; Whittington, B.I. Atmospheric acid leaching of nickel laterites review. Part I. Sulphuric acid technologies. **Hydrometallurgy**, v. 91, n. 1–4, p. 35–55, 2008.
- 3 Dalvi, A.D.; Bacon, W.G.; Osborne, R.C. The Past and the Future of Nickel Laterites. **PDAC 2004 International Convention**, p. 1–27, 2004.
- 4 Kyle, J. Nickel laterite processing technologies – where to next? In: **ALTA 2010 Nickel/Cobalt/Copper Conference**. 2010, p. 1–36.
- 5 Büyükkakinci, E.; Topkaya, Y.A. Extraction of nickel from lateritic ores at atmospheric pressure with agitation leaching. **Hydrometallurgy**, v. 97, n. 1–2, p. 33–38, 2009.
- 6 Wang, K.; Li, J.; McDonald, R.G.; Browner, R.E. The effect of iron precipitation upon nickel losses from synthetic atmospheric nickel laterite leach solutions: Statistical analysis and modelling. **Hydrometallurgy**, v. 109, n. 1–2, p. 140–152, 2011.
- 7 Biswas, R.K.; Singha, H.P. Purified Cyanex 272: Its interfacial adsorption and extraction characteristics towards iron(III). **Hydrometallurgy**, v. 82, n. 1–2, p. 63–74, 2006.
- 8 Zhu, Z.; Tulpatowicz, K.; Pranolo, Y.; Cheng, C.Y. Fe(III) removal from a synthetic chloride leach solution of nickel laterite by N,N-diethyldodecanamide. **Minerals Engineering**, v. 61, p. 47–53, 2014.
- 9 Hartman, H.L.; Mutmanský, J.M. **Introductory Mining Engineering**. 2ª Edição, John Wiley & Sons, 2002. p.1-6..
- 10 MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. Brasília. **Texto Básico Sobre Impactos Ambientais no Setor de Extração Mineral**. Disponível em <http://www.mma.gov.br/estruturas/sqa_pnla/_arquivos/mineracao.doc>. Acesso em: 04 maio 2015.
- 11 MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. Brasília. **Plano de Mineração 2030**. Disponível em <http://www.mme.gov.br/documents/1138775/1732821/Book_PNM>. Acesso em: 04 maio 2015.

- 12 Bell, F.G.; Donnelly, L.J. **Mining and its impact on the environment**. 1ª Edição. CRC Press, 2006. p.1-5.
- 13 Furtado, J.; Urias, E. **Recursos naturais e desenvolvimento: Estudos sobre o potencial dinamizador da mineração na economia brasileira**. 1ª Edição. São Paulo: IBRAM, 2013. p.17-35.
- 14 Machado, I.F.; Figueirôa, S.F. de M. 500 years of mining in Brazil: A brief review. **Resources Policy**, v. 27, p. 9–24, 2001.
- 15 Barreto, M.L. **Mineração e Desenvolvimento Sustentável: Desafios para o Brasil**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2001.p. 94-100.
- 16 Soto-Viruet, Y. The Mineral Industry of Brazil. In: U.S. Geological Survey - **2013 Minerals Yearbook**. Março 2016. Disponível em: <<http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/country/2013/myb3-2013-br.pdf>> Acesso em: 14 março 2016.
- 17 IBRAM. **Evolução da Produção Mineral Brasileira**. 2016. Disponível em: <<http://www.ibram.org.br/sites/1300/1382/00006009.pdf>>. Acesso em: 28 abril 2015.
- 18 Moraes, C.A. de; Albuquerque, R.O. de; et al. Processos Físicos e Químicos Utilizados na Indústria Mineral. **Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola**, v. 8, p. 9–17, 2014.
- 19 MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. **Plano nacional de resíduos sólidos**. Disponível em: <http://www.sinir.gov.br/documents/10180/12308/PNRS_Revisao_Dcreto_280812.pdf/e183f0e7-5255-4544-b9fd-15fc779a3657>. Acesso em: 26 abril 2015.
- 20 MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. **Guia Para Elaboração dos Planos de Gestão de Resíduos Sólidos**. Disponível em: <http://www.sinir.gov.br/documents/10180/12308/PNRS_Revisao_Dcreto_280812.pdf/e183f0e7-5255-4544-b9fd-15fc779a3657>. Acesso em: 03 de maio 2015.
- 21 CNI/IBRAM Mineração e Economia Verde. In: **Encontro da Indústria para a sustentabilidade**. Brasília: CNI, 2012, p. 69.
- 22 IBRAM. **Informações e análises da economia mineral Brasileira**. Disponível em: <<http://www.ibram.org.br/sites/1300/1382/00004430.pdf>>. Acesso em: 28 abril 2015.
- 23 Moskalyk, R.R.; Alfantazi, A.M. Nickel laterite processing and electrowinning practice. **Minerals Engineering**, v. 15, p. 593–605, 2002.

- 24 Crundwell, F.K.; Moats, M.S.; et al. **Extractive Metallurgy of Nickel, Cobalt and Platinum Group Metals**. Elsevier, 2011. p.147-148, 338.
- 25 Kesler, S.E.; Simon, A.C. **Mineral Resources, Economics and the Environment**. 2ª Edição. Cambridge University Press, 2015. p. 3-5.
- 26 Gupta, C.K. **Chemical Metallurgy Principles and Practice**. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003. p. 66-67, 343, 459-477, 487-494, 508-519.
- 27 Oliveira, S.M.B. Estágio atual do conhecimento a cerca do minério laterítico de níquel no brasil e no mundo. **Revista do Instituto Geológico**, v. 11, n. 2, p. 49–57, 1990.
- 28 Mudd, G.M. Global trends and environmental issues in nickel mining : Sulfides versus laterites. **Ore Geology Reviews**, v. 38, n. 1–2, p. 9–26, 2010.
- 29 U.S.Geological Survey Mineral Commodity Summaries. **Mineral Commodity Summaries 2016**, p. 202, 2016.
- 30 Oxley, A.; Smith, M.E.; Caceres, O. Why heap leach nickel laterites? **Minerals Engineering**, v. 88, p. 53–60, 2016.
- 31 Georgiou, D.; Papangelakis, V.G. Sulphuric acid pressure leaching of a limonitic laterite: chemistry and kinetics. **Hydrometallurgy**, v. 49, n. 1–2, p. 23–46, 1998.
- 32 Neudorf, D. **Method for Nickel and Cobalt Recovery from Laterite Ores by Reaction with Concentrated Acid and Water Leaching**. US2006/0002835, 05 jan. 2006.
- 33 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, n. 1–2, p. 84–87, 2010.
- 34 Rodrigues, R.L.; Silva, V.C.E. Avaliação de capacidade de um depósito típico de níquel laterítico aproveitado através de rota de lixiviação ácida sob pressão. **Rem: Revista Escola de Minas**, v. 61, n. 4, p. 467–472, 2008.
- 35 USGS. **Cobalt Mineral Exploration and Supply From 1995 Through 2013**. 2013. Disponível em: <http://pubs.usgs.gov/sir/2011/5084/pdf/SIR2011-5084_final_012612.pdf> Acesso em: 17 fev. 2016.
- 36 Mudd, G.M. Global trends and environmental issues in nickel mining : Sulfides versus laterites. **Ore Geology Reviews**, v. 38, n. 1–2, p. 9–26, 2010.
- 37 Önal, M.A.R.; Topkaya, Y.A. Pressure acid leaching of Çaldağ lateritic nickel ore: An alternative to heap leaching. **Hydrometallurgy**, v. 142, p. 98–107, 2014.

- 38 Georgiou, D.; Papangelakis, V.G. Sulphuric acid pressure leaching of a limonitic laterite: chemistry and kinetics. **Hydrometallurgy**, v. 49, n. 1–2, p. 23–46, 1998.
- 39 Rubisov, D.H.; Papangelakis, V.G. Sulphuric acid pressure leaching of laterites- a comprehensive model of a continuous autoclave. **Hydrometallurgy**, v. 58, p. 89–101, 2000.
- 40 Liu, H. & Reynolds, G.A. BHP Billiton SSM Development Pty Ltd. **Process for atmospheric leaching of laterite ores using hypersaline leach solution**, US8268039, 18 set. 2012.
- 41 Wang, K.; Li, J.; McDonald, R.G.; Browner, R.E. Characterisation of iron-rich precipitates from synthetic atmospheric nickel laterite leach solutions. **Minerals Engineering**, v. 40, p. 1–11, 2013.
- 42 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, n. 14, p. 1181–1192, 2009.
- 43 Cheng, C.Y.; Urbani, M.D.; Davies, M.G.; Pranolo, Y.; Zhu, 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.
- 44 Cheng, C.Y. Purification of synthetic laterite leach solution by solvent extraction using D2EHPA. **Hydrometallurgy**, v. 56, n. 3, p. 369–386, 2000.
- 45 Flett, D.S. Cobalt-Nickel Separation in Hydrometallurgy: a Review. **Chemistry for Sustainable Development**, v. 12, p. 81–91, 2004.
- 46 Guimarães, A.S.; Silva, P.S. da; 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.
- 47 Free, M. **Hydrometallurgy: fundamentals and applications**. John Wiley & Sons, 2013. p. 183-214.
- 48 Jackson, E. **Hydrometallurgical Extraction and Reclamation**. Ellis Horwood, 1986. p. 109-123, 147-160.
- 49 Habashi, F. **Principles of Extractive Metallurgy**. New York: Gordon and Brach Science Publishers, 1970. p. 429-440.
- 50 Pakarinen, J.; Paatero, E. Recovery of manganese from iron containing sulfate solutions by precipitation. **Minerals Engineering**, v. 24, p. 1421–1429, 2011.

- 51 Beverskog, B.; Puigdomenech, I. Revised Pourbaix Diagrams for Iron at 25-300°C. **Corrosion Science**, v. 38, n. 12, p. 2121–2135, 1996.
- 52 Vogel, A.I. **Análise Química Quantitativa**. 5ª edição. Rio de Janeiro: LTC-Livros Técnicos e Científicos, 1992. 712p.
- 53 Kislik, V.S. **Solvent Extraction: Classical and Novel Approaches**. Elsevier, 2012. p. 37, 190.
- 54 Ritcey, G.M.; Ashbrook, A.W. **Solvent Extraction: principles and applications to process metallurgy - Vol1. - Parte1**. Elsevier, 1984. p. 40-56, 76-80.
- 55 Cox, M.; Rydberg, J. Introduction to Solvent Extraction. In: J Rydberg, C Musikas, et al. (Ed.); **Principles and Practices of Solvent Extraction**. Marcel Dekker, 1992, p. 1-17.
- 56 Han, K.N. **Fundamentals of Aqueous Metallurgy**. SME, 2002. p. 95-96
- 57 Cox, M. Solvent Extraction in Hydrometallurgy. In: J Rydberg, C Musikas, et al. (Ed.); **Principles and Practices of Solvent Extraction**. Marcel Dekker, 1992, p. 357–412.
- 58 Wilson, A.M.; Bailey, P.J.; Tasker, P.A.; Turkington, J.R.; Grant, R.A.; Love, J.B. Solvent extraction: the coordination chemistry behind extractive metallurgy. **Chemical Society reviews**, v. 43, n. 1, p. 123–134, 2014.
- 59 Flett, D.S. Solvent extraction in hydrometallurgy: the role of organophosphorus extractants. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 690, n. 10, p. 2426–2438, 2005.
- 60 Deep, A.; Kumar, P.; Carvalho, J.M.R. Recovery of copper from zinc leaching liquor using ACORGA M5640. **Separation and Purification Technology**, v. 76, n. 1, p. 21–25, 2010.
- 61 CYTEC **Mining Chemicals Handbook**. Cytec 2010. p. 215-217.
- 62 Park, K.; Mohapatra, D. Process for cobalt separation and recovery in the presence of nickel from sulphate solutions by Cyanex 272. **Metals And Materials International**, v. 12, n. 5, p. 441–446, 2006.
- 63 Sinha, M.K.; Sahu, S.K.; Meshram, P.; Pandey, B.D.; Kumar, V. Solvent Extraction and Separation of Copper and Zinc from a Pickling Solution. **International Journal of Metallurgical Engineering**, v. 1, n. 2, p. 28–34, 2012.

- 64 Qifeng, W.; Xiulian, R.; Jingjing, G.; Yongxing, C. Recovery and separation of sulfuric acid and iron from dilute acidic sulfate effluent and waste sulfuric acid by solvent extraction and stripping. **Journal of Hazardous Materials**, v. 304, p. 1–9, 2016.
- 65 Preston, J.S. Solvent extraction of cobalt and nickel by organophosphorus acids I. Comparison of phosphoric, phosphonic and phosphinic acid systems. **Hydrometallurgy**, v. 9, p. 115–133, 1982.
- 66 Parhi, P.K.; Panigrahi, S.; et al. Separation of cobalt and nickel from ammoniacal sulphate solution using Cyanex 272. **Separation and Purification Technology**, v. 59, n. 3, p. 310–317, 2008.
- 67 CYTEC. **CYANEX 272 Extractant**. 2008. Disponível em: <<http://www.cytec.com/sites/default/files/datasheets/CYANEX%20272%20Brochure.pdf>>. Acesso em: 21 fev. 2016.
- 68 Devi, N.B.; Nathsarma, K.C.; Chakravorty, V. Extraction and separation of Mn(II) and Zn(II) from sulphate solutions by sodium salt of Cyanex 272. **Hydrometallurgy**, v. 45, p. 169–179, 1997.
- 69 Kang, J.; Senanayake, G.; Sohn, J.; Shin, S.M. Recovery of cobalt sulfate from spent lithium ion batteries by reductive leaching and solvent extraction with Cyanex 272. **Hydrometallurgy**, v. 100, n. 3–4, p. 168–171, 2010.
- 70 Takahashi, V.C. **Reciclagem de baterias de íon de Li: condicionamento físico e extração do Co**. 2007. 83p. Dissertação - Universidade de São Paulo, São Paulo, 20 dez. 2007.
- 71 Mubarak, M.Z.; Hanif, L.I. Cobalt and Nickel Separation in Nitric Acid Solution by Solvent Extraction Using Cyanex 272 and Versatic 10. **Procedia Chemistry**, v. 19, p. 743–750, 2016.
- 72 CYTEC. **Acorga M5640 metal extraction reagent**. 2011. Disponível em: <<https://www.cytec.com/sites/default/files/datasheets/Acorga%20M5640%20Product%20Data%20Sheet.pdf>> Acesso em: 14 março 2016.
- 73 Li, X.; Wei, C.; Deng, Z.; Li, C.; Fan, G.; Rong, H.; Zhang, F. Extraction and separation of indium and copper from zinc residue leach liquor by solvent extraction. **Separation and Purification Technology**, v. 156, p. 348–355, 2015.

- 74 CARBOSYNTH. Bis(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinic acid. Disponível em: <[http://www.carbosynth.com/carbosynth/website.nsf/\(w-productdisplay\)/6D9F38748EF03E8348257BA4001FD4EB](http://www.carbosynth.com/carbosynth/website.nsf/(w-productdisplay)/6D9F38748EF03E8348257BA4001FD4EB)> Acesso em: 23 set. 2016.
- 75 Ritcey, G.M. Development of Industrial Solvent Extraction Processes. In: J Rydberg, M Cox, et al. (Ed.); **Solvent Extraction Principles and Practice**. Nova York: CRC Press, 2004, p. 284–285.
- 76 Davis, P.K., Leaver, H.S.; Freiser, T. **Regenetation of organic extractants containing α -hydroxyoximes**. US4104359 A, 01 agosto 1978.
- 77 London Metal Exchange. **The london metal exchange limited**. 2016. Disponível em: <<http://www.lme.com/metals/reports/averages/>>. Acesso em: 24 set. 2016.
- 78 Roche, E.G. **Iron Precipitation**. US2011/0120267 A1, 26 maio 2011.
- 79 Baccan, N.; Andrade, J.C. de; Godinho, O.E.S.; Barone, J.S. **Química Analítica Quantitativa Elementar**. 1ª Edição. Campinas: Edgard Blücher Ltda, 1979. 245 p.
- 80 Redinha, J.S.; Veiga, A.S.; Pereira, P.F. Coprecipitação do ião cobalto com os hidróxidos de alumínio e de ferro. **Revista Portuguesa de Química**, v. 12, p. 135–139, 1970.
- 81 Farley, K.J.; Dzombak, D.A.; Morel, F.M.M. A surface precipitation model for the sorption of cations on metal oxides. **Journal of Colloid And Interface Science**, v. 106, n. 1, p. 226–242, 1985.
- 82 Dzombak, D.A.; Morel, F.M.M. Sorption of cadmium on hydrous ferric oxide at high sorbate/sorbent ratios: Equilibrium, kinetics, and modeling. **Journal of Colloid And Interface Science**, v. 112, n. 2, p. 588–598, 1986.
- 83 Zhu, C. Estimation of surface precipitation constants for sorption of divalent metals onto hydrous ferric oxide and calcite. **Chemical Geology**, v. 188, n. 1–2, p. 23–32, 2002.
- 84 Arroyo, J.C., Gillaspie, J.D., Neudorf, D.A., Weenink, E.M. BHP Minerals International, Inc. **Method for Leaching Nickeliferous Laterite Ores**. US 6379636 B2, 30 abril 2002.
- 85 Doyle, F.M.; Pouillon, D.; Villegas, E.A. Solvent extraction of metals with carboxylic acids - Coextraction of base metals with Fe(III) and characterization of selected carboxylate complexes. **Hydrometallurgy**, v. 19, n. 3, p. 289–308, 1988.

- 86 Mohapatra, D.; Hong-In, K.; Nam, C.W.; Park, K.H. Liquid-liquid extraction of aluminium(III) from mixed sulphate solutions using sodium salts of Cyanex 272 and D2EHPA. **Separation and Purification Technology**, v. 56, n. 3, p. 311–318, 2007.
- 87 Tsakiridis, P.E.; Agatzini, S.L. Process for the recovery of cobalt and nickel in the presence of magnesium and calcium from sulphate solutions by Versatic 10 and Cyanex 272. **Minerals Engineering**, v. 17, n. 4, p. 535–543, 2004.
- 88 Sahu, S.K.; Agrawal, A.; Pandey, B.D.; Kumar, V. . Recovery of copper, nickel and cobalt from the leach liquor of a sulphide concentrate by solvent extraction. **Minerals Engineering**, v. 17, n. 7–8, p. 949–951, 2004.
- 89 El-Hefny, N.E.; El-Nadi, Y.A.; Daoud, J.A. Equilibrium and mechanism of samarium extraction from chloride medium using sodium salt of CYANEX 272. **Separation and Purification Technology**, v. 75, n. 3, p. 310–315, 2010.
- 90 Ali, A.M.I.; El-Nadi, Y.A.; Daoud, J.A.; Aly, H.F. Recovery of thorium (IV) from leached monazite solutions using counter-current extraction. **International Journal of Mineral Processing**, v. 81, n. 4, p. 217–223, 2007.
- 91 Agarwal, S.; Ferreira, A.E.; Santos, S.M.C.; Reis, M.T.A.; Ismael, M. R.C.; Correia, M.J.N.; Carvalho, J.M.R. Separation and recovery of copper from zinc leach liquor by solvent extraction using Acorga M5640. **International Journal of Mineral Processing**, v. 97, n. 1–4, p. 85–91, 2010.
- 92 Cheng, C.Y.; Boddy, G.; Zhang, W.; Godfrey, M.; Robinson, D.J.; Pranolo, Y.; Zhu, Z.; Wang, W.. Recovery of nickel and cobalt from laterite leach solutions using direct solvent extraction: Part 1 - Selection of a synergistic SX system. **Hydrometallurgy**, v. 104, p. 45–52, 2010.
- 93 Genduso, G.; Amelio, A.; Colombini, E.; Luis, P.; Degrevé, J.; Van der Bruggen, B. Retrofitting of extractive distillation columns with high flux, low separation factor membranes: A way to reduce the energy demand? **Chemical Engineering Research and Design**, v. 109, p. 127–140, 2016.