

EXTRAÇÃO SELETIVA DE COBRE, NÍQUEL E COBALTO A PARTIR DE LICOR SULFÚRICO LATERÍTICO PELOS EXTRATANTES LIX860N-IC, TBP E ÁCIDO VERSÁTICO*

Alexandre Silva Guimarães¹

Ysrael Marrero Vera²

Georgio Patrício de Souza Resende³

Iranildes Daniel dos Santos⁴

Marcelo Borges Mansur⁵

Resumo

A extração por solventes de cobre, níquel e cobalto de um licor sintético sulfúrico laterítico foi comparada usando-se LIX860N-IC e sua mistura com TBP e ácido versático. O sistema 0,5 M de LIX860N-IC + 1 M de TBP teve um efeito antagônico na extração dos metais. Já o uso de 0,5 M de LIX860N-IC possibilita, além do cobre (99%) em pH 2, a extração seletiva de cobalto (92%) e níquel (60%) das impurezas manganês, zinco, cálcio e magnésio em pH 3,5 e 4,3, respectivamente. Adicionalmente, o sistema 0,6 M de LIX860N-IC + 0,6 M de ácido versático extrai simultânea e seletivamente níquel (75%) e cobalto (69%) em pH 4 em detrimento dos contaminantes. Sinergismo foi verificado para níquel em pH 2-5,5 e antagonismo para cobalto em pH ≤ 6 .

Palavras-chave: Níquel; Extração por solventes; LIX860N-IC; Ácido versático.

SELECTIVE EXTRACTION OF COPPER, NICKEL AND COBALT FROM A LATERITIC SULFURIC LIQUOR BY EXTRACTANTS LIX860N-IC, TBP AND VERSATIC 10

Abstract

Solvent extraction of copper, nickel and cobalt from a synthetic laterite sulfuric liquor was compared using LIX860N-IC and its mixture with TBP and Versatic 10. Using 0.5 M LIX860N-IC + 1 M TBP system had an antagonistic effect on the extraction of metals. Using 0.5 M LIX860N-IC allows, besides copper (99%) at pH 2, the selective extraction of cobalt (92%) and nickel (74%) from manganese, zinc, calcium and magnesium at pH 3.5 and 4, respectively. Furthermore, the 0.6 M LIX860N-IC + 0.6 M Versatic 10 system simultaneously and selectively extracts nickel (75%) and cobalt (69%) at pH 4 in detriment of contaminants. Synergism was verified for nickel at pH 2-5.5 and antagonism for cobalt at pH ≤ 6 .

Keywords: Nickel; Solvent extraction; LIX860N-IC; Versatic 10.

¹ Engenheiro Metalurgista, Doutor, Pesquisador DTI, Metalurgia Extrativa, CETEM, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

² Engenheiro Químico, Doutor, Pesquisador, Processos Metalúrgicos e Ambientais, CETEM, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

³ Engenheiro Metalurgista, Pesquisador, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

⁴ Química, Doutora, Pesquisadora, Instituto Tecnológico Vale, Ouro Preto, MG, Brasil.

⁵ Engenheiro Químico, Doutor, Professor, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil I

1 INTRODUÇÃO

A lixiviação de minérios lateríticos almejando-se a recuperação de Ni e Co é realizada comumente pelo método *HPAL* (*High Pressure Acid Leaching*) a 4-5 MPa e 245-270°C [1,2]. A vantagem dessa técnica está relacionada à elevada recuperação de Ni e Co (> 90%), baixo tempo de residência (de 30 a 90 minutos) e precipitação seletiva de Fe e Al. Sua principal desvantagem correlaciona-se ao consumo excessivo de ácido sulfúrico e ao elevado custo operacional [3]. Alternativamente, está sendo desenvolvida uma rota por sulfatação aplicada a lateritas brasileiras, seguida de tratamento térmico e lixiviação seletiva de Ni e Co deixando majoritariamente Fe, Al e Cr no resíduo [4]. Além da permanência preferencial desses contaminantes no resíduo, destacam-se como aspectos positivos dessa rota: satisfatória recuperação de Ni (81%) e de Co (93%), baixos tempos de residência (cerca de 30 minutos), menor custo operacional e reduzido consumo de ácido sulfúrico [4]. O licor obtido dessa rota contendo Ni, Co, Cu, Ca, Mg, Mn e Zn é submetido a uma etapa de precipitação seletiva visando à remoção completa de Fe (remanescendo apenas 5-7 mg/L) para não prejudicar à etapa de eletrorecuperação tanto de Ni quanto de Co [4,5].

Esse licor deve ser pré-tratado almejando-se a remoção das impurezas e a separação de Ni e Co entre si antes da etapa de eletrólise [6]. Geralmente é utilizada a técnica de extração por solventes para essa finalidade por apresentar elevada seletividade, poder ser aplicada em pequena, média e larga escala e possibilitar a obtenção de soluções com elevado teor de pureza [6,7]. A extração por solventes é baseada na contatação do licor de lixiviação a uma fase orgânica contendo um extratante específico (molécula orgânica) solubilizado em um diluente orgânico adequado [7]. O extratante reage com os metais de interesse transferindo-os da fase aquosa para a orgânica. A recuperação do metal extraído ocorre mediante o contato da fase orgânica carregada (extrato) com uma solução aquosa contendo ácido (solução reextratante). Se houver necessidade, uma etapa intermediária de lavagem pode ser realizada para remover os metais indesejados que foram coextraídos com as espécies metálicas de interesse no extrato. Essa etapa consiste geralmente em contatar a fase orgânica carregada com uma solução aquosa contendo um sal do metal que se deseja obter no extrato e por troca iônica os metais coextraídos são transferidos da fase orgânica para a solução de lavagem [7].

Os ácidos hidroxâmicos aromáticos ou alifáticos assim como os ácidos carboxílicos podem ser utilizados como extratantes almejando-se a separação de Ni e Co entre si e das impurezas geralmente contidas nos licores sulfúricos das lateritas [8, 9]. Zhang et al [8] avaliaram a extração dos metais de um licor sintético sulfúrico usando-se o extratante LIX®1104SM (que é derivado do LIX®1104, o qual contém 33% de ácidos trialkil hidroxâmicos, pela adição de um álcool iso C₁₆). Utilizando-se 0,38 M de LIX®1104SM, foi observada a seguinte ordem de extração dos metais a 40°C e razão A/O unitária (razão volumétrica das fases aquosa, A, e orgânica, O): Cu > Fe > Zn > Ni ≈ Co > Mn > Mg ≈ Ca. Em pH 5, todo Cu, Fe e 95% de Zn são extraídos com cerca de 50% de Ni e Co. Nessa condição de acidez, a extração de Mn, Mg e Ca é inferior a 0,5%, favorecendo a separação de Cu, Fe, Zn, Ni e Co desses outros contaminantes. Visando maximizar a extração de Ni e Co em detrimento de Mn, Mg e Ca, investigou-se a extração por solventes sinérgica (mistura de dois ou mais extratantes) de LIX®1104 e ácido versático (ácido neodecanóico). Verificou-se que o sistema 0,25 M de LIX®1104 + 0,5 M de ácido versático extraiu as espécies metálicas seguindo ordem similar à do sistema LIX®1104SM: Cu > Fe > Zn ≈ Ni ≈ Co > Mn > Ca > Mg. Em pH 4,5, são extraídos 100% de Cu, em torno de 40% de Zn, Ni e Co,

enquanto a coextração de Mn foi de 2% e a de Ca e Mg inferior a 0,2%. Em pH 5, as extrações de Zn, Ni e Co aumentam para 73%, mas a coextração de Mn se eleva a 8-10%, o que poderia dificultar etapas de lavagem desse metal do extrato sinérgico. Concluiu-se que o desempenho do LIX®1104SM foi superior à do sistema sinérgico tanto em termos de seletividade quanto de eficiência de extração das espécies de interesse.

Kursunoglu et al [10] também analisaram a extração por solventes direta a partir de um licor sintético laterítico usando-se ácido versático como extratante. Foi adicionada à solução orgânica TBP (tributil fosfato) como modificador com o intuito de aumentar a solubilidade dos complexos organometálicos obtidos e evitar a formação de terceira fase. Em pH 7,2, observou-se a extração de 98% de Ni e Co, 94% de Mn, 65% de Ca e 12% de Mg utilizando-se 20% v/v de ácido versático e 5% v/v de TBP (40°C e razão A/O = 1). Usando-se Cyanex 272 (ácido 2,4,4-trimetil-pentil fosfínico) como extratante, que geralmente é empregado para promover a separação de Co em relação ao Ni, com 5% de TBP como modificador, foi observado em pH 5 (40°C e razão A/O = 1) que 94% de Co, 98% de Mn foram extraídos com aproximadamente 40% de Ca e Mg. A coextração de Ni foi de apenas 3%. O TBP também pode ser utilizado como extratante na remoção de espécies metálicas da fase aquosa [7]. Wang e Lee [9] avaliaram o efeito da adição do TBP ao Cyanex 301 (ácido di-2-4-4-trimetilpentil di-tiofosfínico) na extração de Ni, Co, Al, Mg, Mn e Ca de um licor clorídrico sintético laterítico. Foi verificado que a mistura de TBP e Cyanex 301 resultou em sinergismo nas extrações de Ni, visto que 70,4% desse metal foram removidos do licor em pH 1 empregando-se 1 M de Cyanex 301 + 0,5 M de TBP (25°C e razão A/O = 1) contra 27,3% usando-se 1 M de Cyanex 301 e em torno de 0,1% de extração utilizando-se 1,5 M de TBP. Diante desse contexto e com o intuito de extrair diretamente Ni e Co de um licor sulfúrico obtido pelo processo de sulfatação, tratamento térmico e lixiviação das lateritas, almeja-se neste trabalho avaliar o comportamento de extração dos metais usando-se o extratante LIX860N-IC (5-nonil-salicil-aldoxima) e sua mistura com ácido versático e TBP. Deseja-se determinar condições de acidez para minimizar a coextração de Zn, Mn, Mg e Ca almejando-se facilitar a extração de Ni e Co, reduzir o consumo de base para correção de pH e simplificar etapas posteriores de lavagem e reextração.

2 Materiais e Métodos

2.1 Fases aquosa e orgânica

A composição química do licor sintético sulfúrico usada no presente estudo, mostrada na Tabela 1, é similar ao licor real obtido por meio de etapas de sulfatação, tratamento térmico e lixiviação seletiva de minérios lateríticos de Ni após precipitação seletiva de Fe, Al e Cr [4,5]. Foi preparado dissolvendo-se sulfatos hidratados dos metais de interesse (Synth, grau analítico, pureza mínima 98%), sendo o pH inicial do licor corrigido utilizando-se ácido sulfúrico concentrado (Synth, pureza 96%).

Tabela 1. Composição química do licor sintético sulfúrico

Metal	Ni	Co	Mn	Mg	Ca	Zn	Cu
Concentração (g/L)	3,00	0,20	1,20	7,50	0,50	0,08	0,01

As soluções orgânicas foram obtidas solubilizando-se os extratantes LIX860N-IC (BASF, pureza 65%), ácido versático ou V10 (Brenntag, pureza 90%) e/ou TBP (Sigma

Aldrich, pureza 97%) em Exxsol D80 (diluente alifático contendo teor de aromáticos inferior a 0,5% m/m). Os reagentes orgânicos foram utilizados conforme recebidos, sem purificação adicional. A estrutura molecular dos extratantes é mostrada na Figura 1.

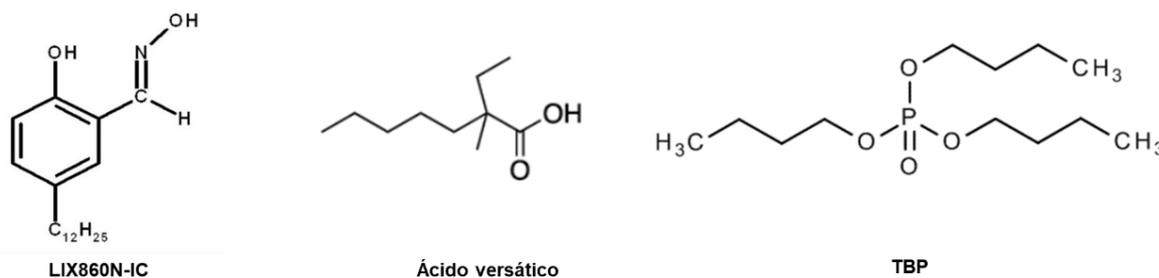


Figura 1. Estrutura molecular dos extratantes.

2.2 Ensaios de extração por solventes

Os ensaios de extração por solventes foram realizados em reator de vidro de 1 L. As soluções aquosa e orgânica foram aquecidas separadamente em um banho-maria digital (Kacil, modelo RM-02) até atingir o nível de temperatura de interesse. Em seguida, iguais volumes das soluções (razão A/O = 1) foram adicionados ao reator, o qual foi posicionado ao banho-maria. Utilizando-se um agitador mecânico (Ika, modelo Euro ST-D), as soluções foram agitadas por 10 minutos (tempo suficiente para atingir o equilíbrio [12,13]). Em seguida, a mistura foi deixada em repouso por 3 minutos com o intuito de se obter a separação das fases. A acidez do licor foi medida com o auxílio de um pHmetro contendo um eletrodo de temperatura (Digimed, modelo DM-23). Almejando-se manter a razão A/O unitária, alíquotas de mesmo volume de ambas as soluções foram recolhidas em valores específicos de pH, que foi corrigido mediante gotejamento de solução de 5 e/ou 10 M de hidróxido de sódio (Synth, pureza 99%). As concentrações dos metais contidos nas alíquotas foram determinadas quantitativamente por espectroscopia de fluorescência de raios X por energia dispersiva (Shimadzu, modelo EDX-7000, método curva de calibração) com exceção do Cu, o qual foi analisado quantitativamente por espectroscopia de absorção atômica (Agilent, modelo 55B). Por balanço de massa, calculou-se a concentração das espécies metálicas na fase orgânica.

2.3 Parâmetros da extração por solventes

A eficiência de extração dos metais foi calculada utilizando-se a Equação 1:

$$E(\%) = 100 \frac{D}{D + \frac{V_a}{V_o}} \quad (1)$$

em que V_a e V_o correspondem respectivamente aos volumes das fases aquosa e orgânica, e D é o coeficiente de distribuição definido pela razão de concentração do metal M nas fases aquosa e orgânica em equilíbrio em um dado valor de pH.

A seletividade de separação de uma espécie metálica em relação à outra foi obtida calculando-se o fator de separação mediante a Equação 2:

$$\beta_{\frac{M1}{M2}} = \frac{D_{M1}}{D_{M2}} \quad (2)$$

O fator de aumento sinérgico foi determinado pela Equação 3:

$$R_M = \frac{D_{LIX860N-IC+V10}}{D_{LIX860N-IC} + D_{V10}} \quad (3)$$

em que $D_{LIX860N-IC+V10}$ e $D_{LIX860N-IC}$ e D_{V10} denotam os coeficientes de distribuição de um metal M para uma condição específica de acidez utilizando-se misturas dos extratantes LIX860N-IC + ácido versático e usando-os separadamente. De acordo com a teoria de extração por solventes, ocorre um efeito sinérgico na extração dos metais se $R > 1$, e antagônico caso $R < 1$ [7,12].

3 Resultados e Discussão

Na Figura 2, é apresentada a diferença de extração metálica (ΔE) do licor sintético sulfúrico pelos sistemas 0,5 M LIX860N-IC e 0,5 M LIX860N-IC + 1 M TBP a 40°C e razão A/O = 1. De maneira geral, verifica-se uma significativa tendência depressora (antagônica) do TBP na extração dos metais. Esse efeito é preponderante para Ni, Co e Zn cuja diferença de extração ultrapassou 90% na faixa de pH de 4,5-6, 3,5-5,5 e 5-6, respectivamente, indicando que esses metais permanecem em fase aquosa. Cu que é fortemente extraído pelo LIX860N-IC em condições mais ácidas, corroborando Zhang et al [8], teve sua extração completamente inibida em pH 2 devido à presença de TBP na solução orgânica. Em relação ao Mn, observa-se que o efeito antagônico do TBP foi perceptível para pH > 4. O comportamento de extração dos metais alcalinos terrosos Ca e Mg foi pouco afetado pela presença de TBP, uma vez que os valores de ΔE foram inferiores a 2%. A inibição do TBP à extração dos metais pode ser atribuída a sua forte interação com o LIX860N-IC, o que dificultaria o estabelecimento de ligações químicas entre o LIX860N-IC e os metais contidos no licor sulfúrico. Em contrapartida, não se verificou a formação de emulsão, nem aumento de viscosidade da solução orgânica contendo LIX860N-IC + TBP em toda a faixa de pH avaliada, evidenciando as características de agente modificador do TBP [7]. Adicionalmente, observou-se que a separação das fases aquosa e orgânica foi rápida $t < 40$ s para toda a faixa de pH estudada.

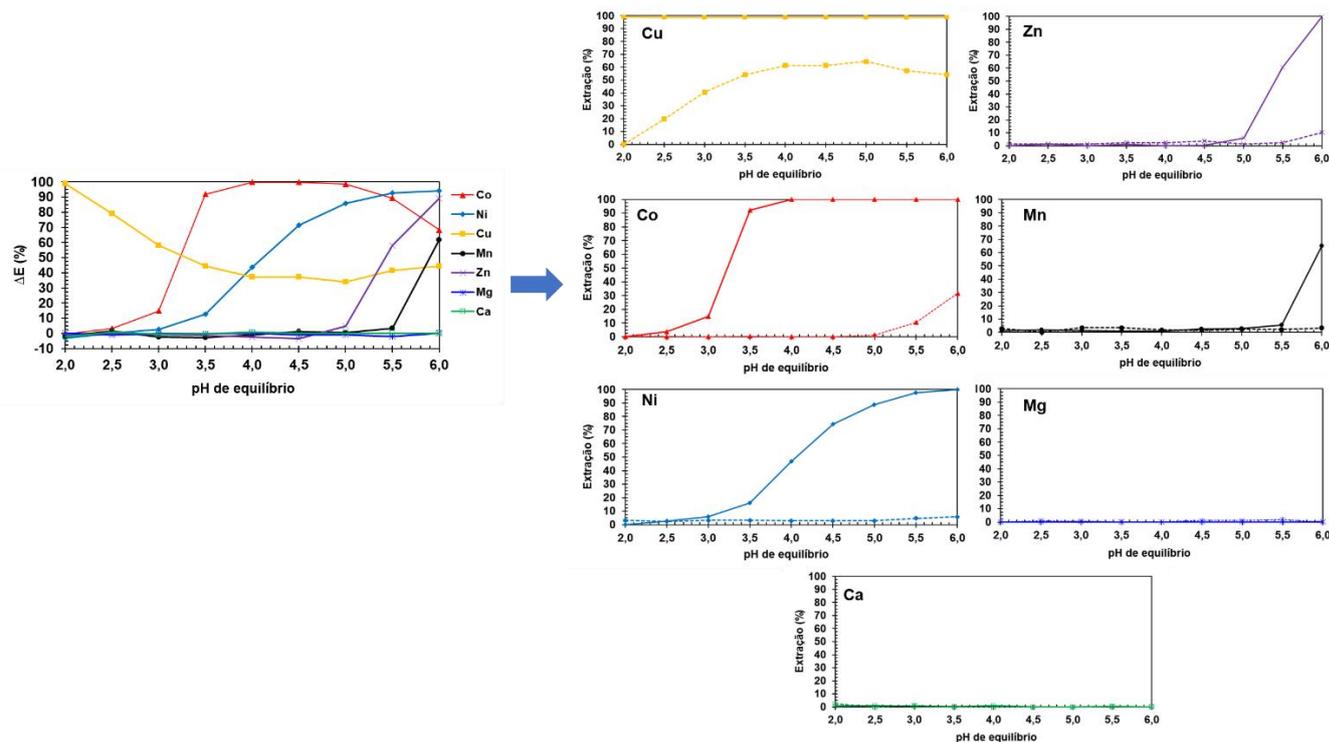


Figura 2. Diferença de extração dos metais do licor sintético sulfúrico usando-se 0,5 M LIX860N-IC e 0,5 M LIX860N-IC + 1 M TBP e comparação da extração de cada metal usando-se 0,5 M LIX860N-IC (linha contínua) e 0,5 M LIX860N-IC + 1 M TBP (linha pontilhada) (40°C e razão A/O = 1).

Na ausência de TBP, observa-se que o sistema contendo LIX860N-IC possui afinidade por Cu, Co e Ni, obtendo-se a seguinte ordem de extração: Cu >> Co > Ni > Zn > Mn >> Ca ≈ Mg (Figura 2). Além do Cu que é extraído quase completamente (99%) em pH 2, a extração de Co atinge 99,9% em pH 4,5, enquanto a de Ni alcança 98% em pH 5,5. A máxima extração de Zn e Mn do licor ocorre na faixa de pH 5,5-5,5 e 5,5-6, atingindo 99,5% e 65%, respectivamente. Ca e Mg são rejeitados pelo LIX860N-IC (extrações < 0,2%) e permanecem no refinado. No entanto, para valores de pH > 4,5, verificou-se um aumento da viscosidade da solução orgânica, lenta separação das fases ($t < 180$ s) e formação de emulsão a partir de pH 6. Logo, a fim de minimizar ou evitar tais problemas, a operação deve ocorrer em pH < 4,5.

Em termos de separação dos metais infere-se que o Cu (62%) pode ser extraído do licor separadamente em detrimento dos outros metais em pH 4,5 com $\beta_{Cu/Mn} = 95$ pelo sistema 0,5 M LIX860N-IC + 1 M TBP e em pH 2 (99%) usando-se 0,5 M LIX860N-IC com $\beta_{Cu/Mn} = 7204$, conforme mostrado na Tabela 2. Para o primeiro sistema orgânico, a separação de Co e Ni dos outros metais é difícil e/ou inviável, visto que os valores de $\beta_{Co/Mn}$ e $\beta_{Ni/Mn}$ são inferiores 13 e 10, respectivamente, em decorrência das baixas extrações de Co (1-32%) e Ni (3-6%) na faixa de pH estudada. Porém, para o segundo sistema, 0,5 M LIX860N-IC, Co pode ser separado em operação estagiada dos demais metais em pH 3,5 com extração de 92% e $\beta_{Co/Mn} = 1324$. Similarmente, Ni pode ser removido seletivamente do licor em pH 4,3 com 60% de extração e $89 \leq \beta_{Ni/Mn} \leq 103$ em estágios sucessivos. Dessa maneira, o circuito de separação Co/Ni com Cyanex 272 pode ser evitado. Ou pode-se extrair conjuntamente Co e Ni em pH 4,3 e separá-los posteriormente após reextração usando-se Cyanex 272. O principal problema associado nessa operação na faixa de pH de 4-4,3 é o aumento da viscosidade da fase orgânica provavelmente associado à elevação da extração de Ni. Os valores elevados de $\beta_{Co/Mn}$ ($> 10^8$) e $\beta_{Ni/Mn}$ ($> 10^7$) na faixa de pH 4-6 e em pH 6, respectivamente, é decorrente da quase completa extração de Co (99,9%) e Ni

(99,9%), resultando em elevados valores de D_{Co} e D_{Ni} , contribuindo, dessa forma, para magnificar a seletividade em relação ao Mn.

Tabela 2. Fatores de separação de Cu, Ni e Co em relação ao Mn (40°C e razão A/O = 1)

pH	0,5 M LIX860N-IC + 1 M TBP			0,5 M LIX860N-IC		
	$\beta_{Cu/Mn}$	$\beta_{Ni/Mn}$	$\beta_{Co/Mn}$	$\beta_{Cu/Mn}$	$\beta_{Ni/Mn}$	$\beta_{Co/Mn}$
2,0	0,034	1	0,15	7204	0,075	0,035
2,5	98	10	1	4423	2	2
3,0	19	1	0,013	6889	5	15
3,5	33	1	0,086	9031	21	1324
4,0	85	2	0,027	8208	89	2×10^{10}
4,5	95	2	0,060	2718	103	7×10^9
5,0	77	1	0,61	2645	280	7×10^9
5,5	59	2	5	1291	667	3×10^9
6,0	34	2	13	38	$1,5 \times 10^7$	1×10^8

Alternativamente, avaliou-se o efeito da adição do ácido versático (0,6 M) ao LIX860N-IC (0,6 M) na extração dos metais presentes no licor sulfúrico a 40°C e razão A/O = 1. Verifica-se, de maneira geral, por meio da Figura 3 que a ordem de extração em comparação ao uso de LIX860N-IC é mantida, excetuando-se pelo fato de que Ni tende a ser extraído preferencialmente ao Co, alterando-se a posição desses metais na série de extração: Cu >> Ni > Co > Zn > Mn > Ca > Mg. Similarmente aos sistemas contendo LIX860N-IC na presença e ausência de TBP, Cu também é fortemente extraído pela mistura dos extratantes LIX860N-IC + ácido versático, obtendo-se 98% de remoção seletiva em pH 2. Co e Ni podem ser extraídos simultaneamente do licor em detrimento das principais impurezas: Mn, Ca e Mg. Suas extrações simultâneas aumentam com a elevação do pH do licor atingindo aproximadamente 99,9% em pH 4,5. Já as extrações de Zn são significativas para pH > 4, alcançando 93% em pH 4,5 e 99% em pH 5,5. O Mn segue um comportamento similar ao do Zn, diferenciando-se pela menor extração na faixa de pH 4-6, atingindo 62% em pH 6. As extrações de Ca e Mg variam de 5-11% e 0,7-5% em pH 5,5-6, respectivamente, indicando que esses metais são rejeitados pelo sistema LIX860N-IC + ácido versático.

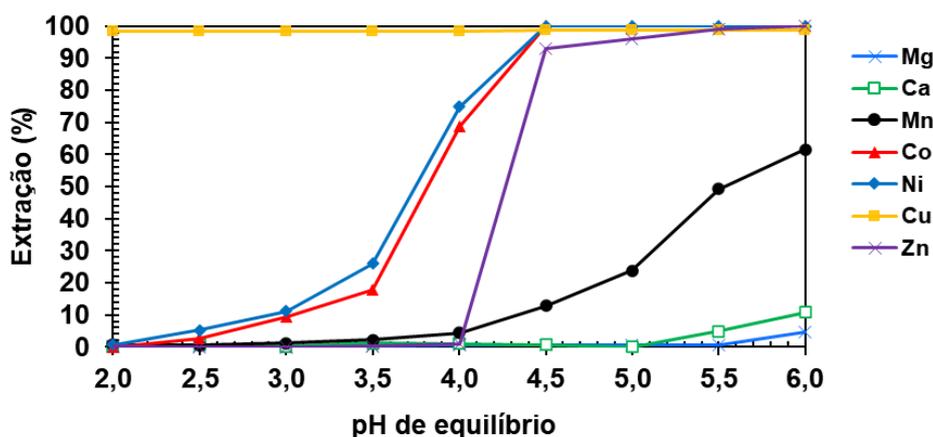


Figura 3. Extração dos metais usando-se o sistema 0,6 M LIX860N-IC + 0,6 M ácido versático (40°C e razão A/O = 1).

Em relação à separação dos metais, observa-se que Cu (98%) também pode ser separado dos outros metais em pH 2 com $\beta_{Cu/Mn} = 8284$ (Tabela 3) com baixa coextração das outras espécies (< 0,8%, Figura 3) em comparação a pH 2,5 em que

$\beta_{Cu/Mn}$ é maior, 12233, mas a coextração dos outros metais é significativa (< 6%), implicando em uma possível maior dificuldade na etapa de lavagem dessas espécies, almejando-se aumentar a pureza de Cu no extrato. Ni e Co podem ser removidos do licor seletivamente em pH 4 (75% de extração de Ni e 69% de Co) com $\beta_{Ni/Mn} = 66$ e $\beta_{Co/Mn} = 49$ e apenas 4% e 0,8% de coextração de Mn e Zn, respectivamente, em operação estagiada. Em pH 4,5, o valor do fator de separação de Ni em relação ao Mn é maior, $\beta_{Ni/Mn} = 328$, em decorrência das maiores extrações de Ni (> 99,9%) em comparação a pH 4 (75% para Ni), porém Zn é extraído simultaneamente com extração de 93%, podendo acarretar em maior dificuldade de sua lavagem com o intuito de se obter uma solução orgânica com maior pureza de Ni e Co.

Tabela 3. Fatores de separação de Cu, Ni e Co em relação ao Mn (40°C e razão A/O = 1)

pH	0,6 M LIX860N-IC + 0,6 M ácido versático		
	$\beta_{Cu/Mn}$	$\beta_{Ni/Mn}$	$\beta_{Co/Mn}$
2,0	8284	0,84	0,01
2,5	12233	10	5,05
3,0	5723	10	8,42
3,5	3001	15	9,29
4,0	1548	66	49
4,5	501	328	16
5,0	237	155	8
5,5	76	50	2
6,0	53	30	1

Em termos do fator de aumento sinérgico (R) para Ni e Co, pode ser observado na Tabela 4 que as extrações de Co são antagônicas em toda a faixa de pH avaliada, uma vez que $R_{Co} < 1$, sugerindo que a extração de Co é efetiva quando LIX860N-IC ou ácido versático são usados separadamente. Comportamento oposto é verificado para Ni cujas extrações são sinérgicas ($R_{Ni} > 1$) para pH 2-5,5. Para pH 6, obteve-se antagonismo na extração de Ni em decorrência de sua completa extração quando se utilizou apenas LIX860N-IC (0,5 M e 93% de extração de Ni quando se usou 0,5 M de ácido versático) [12]. Os valores de R_{Co} extremamente baixos, $1,2 \times 10^{-8}$, para pH 4-6 é devido à completa extração de Co pelo LIX860N-IC (0,5 M), acarretando em elevado valor de D_{Co} , e conseqüentemente, menores níveis do fator de aumento sinérgico desse metal [12]. A adição do ácido versático ao LIX860N-IC favoreceu a rápida separação de fases ($t < 60$ s) em comparação ao uso de apenas LIX860N-IC. Não foi observada formação de emulsão nem aumento de viscosidade da solução orgânica. Por esses motivos e somado ao fato da possibilidade de extração simultânea de Ni e Co do licor sintético sulfúrico, apesar das extrações antagônicas de Co, o sistema 0,6 M de LIX860N-IC + 0,6 M de ácido versático apresenta performance satisfatória na extração seletiva dos metais de interesse (a remoção conjunta de Ni e Co possibilita reduzir o número de estágios de extração, lavagem e reextração, acarretando em economia de reagentes e equipamentos) e superior quanto aos aspectos relacionados às propriedades físicas do sistema. Portanto, é favorável, em operação estagiada, a extração simultânea de Ni e Co em pH 4 ($R_{Ni} = 3,39$ e $R_{Co} = 1,2 \times 10^{-8}$) deixando na solução refinado praticamente todo o Ca (99,5%) e Mg (99,4%), além de 96% de Mn e 99,2% de Zn. A baixa coextração de Zn (0,8%) e Mn (4%) permite reduzir o consumo de base (hidróxido de sódio ou de amônio) para a correção de pH. Destaca-se que a reextração de Co e Ni da solução orgânica deve ser avaliada visando à recuperação desses metais em fase aquosa com a finalidade de serem separados entre si usando-se o extratante Cyanex 272 [13]. Ainda nesse contexto, um circuito de extração

(lavagem, se necessário, e reextração) prévia para remoção seletiva de Cu em pH 2 utilizando-se apenas LIX860N-IC é necessário com o intuito de facilitar a separação Co/Ni utilizando-se Cyanex 272 [14].

Tabela 4. Fatores de aumento sinérgico de Ni e Co (40°C e razão A/O = 1)

pH	0,6 M LIX860N-IC + 0,6 M ácido versático	
	R _{Ni}	R _{Co}
2	1,76	0,11
2,5	1,74	0,72
3	1,96	0,57
3,5	1,82	0,018
4	3,39	1,2 x 10 ⁻⁸
4,5	17	1,2 x 10 ⁻⁸
5	6,01	1,2 x 10 ⁻⁸
5,5	1,23	1,2 x 10 ⁻⁸
6	1,7 x 10 ⁻⁶	1,2 x 10 ⁻⁸

3 CONCLUSÕES

A extração por solventes direta de Ni e Co a partir de um licor sintético sulfúrico similar ao obtido pela sulfatação, tratamento pirometalúrgico e lixiviação de minérios lateríticos brasileiros (após remoção seletiva de Fe, Al e Cr) foi avaliada no presente trabalho. As principais conclusões e sugestões obtidas são:

- A presença de TBP, na solução orgânica contendo LIX860N-IC, acarreta em um forte efeito antagônico na extração dos metais principalmente Zn, Ni e Co. Nesse caso, apenas Cu (62%) em pH 4,5 pode ser removido seletivamente do licor em operação estagiada enquanto Ni (97%) e Co (99,9%) permanecem em fase aquosa com as impurezas Ca, Mg, Mn e Zn;
- O uso de apenas LIX860N-IC como extratante acarretou na possibilidade de remoção seletiva de Cu (99%), Co (92%) e Ni (60%) em pH 2, 3,5 e 4,3 respectivamente, em estágios sucessivos. Para pH > 4,5, ocorre um aumento da viscosidade da solução orgânica, lenta separação das fases e formação de emulsão em pH > 6. Essas características limitam a operação de extração a níveis de pH < 4,5;
- A mistura de LIX860N-IC + ácido versático possibilita a extração simultânea e seletiva de Ni (75%) e Co (69%) em pH 4 com apenas 4% de Mn, 0,8% de Zn e 1% de Ca e 0,7% de Mg. Além de menor consumo de base para correção de pH, verificou-se rápida separação de fases, quando comparado ao uso de apenas LIX860N-IC, ausência de emulsão e solução orgânica fluida na faixa de pH estudada, evidenciando conjuntamente uma performance eficaz de separação e superior em relação às propriedades físicas desse sistema em relação aos do LIX860N-IC + TBP e LIX860N-IC;
- As extrações de Ni são sinérgicas para pH 2-5,5 enquanto às de Co são antagônicas para pH 2-6 usando-se LIX860N-IC + ácido versático;
- Recomenda-se que a reextração de Ni e Co do extrato sinérgico de LIX860N-IC + ácido versático seja avaliada visando à recuperação desses metais em solução aquosa com a finalidade de serem separados pelo Cyanex 272.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq (processos 384289/2023-1 e 304018/2020-1) pelo apoio financeiro e ao Dr. André Soares Braga (BASF Mining Solutions, Brasil) pelo fornecimento de amostras de LIX860N-IC.

REFERÊNCIAS

- 1 Önal MAR, Topkaya YA. Pressure acid leaching of Çaldag lateritic nickel ore: An alternative to heap leaching. *Hydrometallurgy*. 2014;142:98-107.
- 2 Oxley A, Barcza N. Hydro-pyro integration in the processing of nickel laterites. *Minerals Engineering*. 2013;54:2-13.
- 3 McDonald RG, Whittington BI. Atmospheric acid leaching of nickel laterites review part I: sulphuric acid technologies. *Hydrometallurgy*. 2008;91:35-55.
- 4 Ribeiro PPM, Souza LCM, Neumann R, Santos ID, Dutra AJB. Nickel and cobalt losses from laterite ore after the sulfation-roasting-leaching processing. *Journal of Materials Research and Technology*. 2020;9(6):12404-12415.
- 5 Silva MF, Oliveira MRS, Santos ID, Radino-Rouse P, Mansur MB. Iron precipitation strategies from nickel laterite ore sulfuric acid leach liquor. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*. 2022;43(1):28-39.
- 6 Donegan S. Direct solvent extraction of nickel at Bulong operations. *Minerals Engineering*. 2006;19:1234-1245
- 7 Ritcey GM, Ashbrook, AW. *Solvent extraction principles and applications to process metallurgy*. Amsterdam: Elsevier; 1984.
- 8 Zhang W, Pranolo Y, Urbani M, Cheng CY. Extraction and separation of nickel and cobalt with hydroxamic acids LIX®1104, LIX®1104SM and the mixture of LIX®1104 and Versatic 10. *Hydrometallurgy*. 2012;119-120:67-72.
- 9 Cheng CY, Boddy G, Zhang W, Godfrey M, Robinson DJ, 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*. 2010;104:45-52.
- 10 Kursunoglu S, Ichlas ZT, Kaya M. Solvent extraction process for the recovery of nickel and cobalt from Caldag laterite leach solution: The first bench scale study. *Hydrometallurgy*. 2017;169:135-141.
- 11 Wang LY, Lee MS. Recovery of Co(II) and Ni(II) from chloride leach solution of nickel laterite ore by solvent extraction with a mixture of Cyanex 301 and TBP. *Journal of Molecular Liquids*. 2017;240:345-350.
- 12 Guimarães AS, Resende GPS, Santos ID, Vera YM, Mansur MB. Evaluating cationic extractant systems containing Versatic 10 on the solvent extraction of metals from an Ni lateritic sulfuric solution. *Separation and Purification Technology*. 2024;328:125060.
- 13 Guimarães AS, Resende GPS, Santos ID, Mansur MB. Development of a conceptual direct solvent extraction (DSX) route and a flowsheet to produce purified concentrated cobalt and nickel solutions representing sulfuric acid leach liquor of laterite. *Hydrometallurgy*. 2024; 227:106321.
- 14 Guimarães AS, Resende GPS, Santos ID, Mansur MB. Selective solvent extraction of nickel and cobalt from a Ni lateritic sulfuric solution using synergism caused by LIX860N-IC and Versatic 10. *Separation and Purification Technology*. 2024; 332:125757.