

Modelamento da extração de níquel por D2EHPA em meio sulfúrico

Modeling of nickel extraction by D2EHPA in sulfuric media

Clenilson da Silva Sousa Junior

M.SC., Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio de Janeiro IFRJ/Maracanã.
clenilsonjunior@yahoo.com.br

Marisa Nascimento

D.SC., Centro de Tecnologia Mineral CETEM/MCT.
marisa@cetem.gov.br

Izabelle Lannes Salgueiro Ferreira

Engenheira, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais – COPPE/UFRJ.
iza.lannes@hotmail.com

Resumo

A extração do níquel, em um sistema $\text{NiSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{D2EHPA} - \text{Isoparafina}$, foi estudada por um modelo termodinâmico com base em equações de balanço de massa e carga. Os coeficientes de atividade de todos os solutos, na fase aquosa, foram calculados pela equação de Davies modificada. Ao aplicar esse modelo, a concentração das espécies no equilíbrio foram calculadas a partir dos valores de concentração total de níquel em solução e pH. O metal extraído das espécies foi determinada a ser NiA_2 (onde HA é D2EHPA) e a constante de equilíbrio da extração foi encontrado para ter um valor de $2,83 \text{ E-}2$ a partir do cálculo de regressão não-linear realizado com os dados experimentais. Os valores dos coeficientes de distribuição previstos pelo modelo, para a extração de níquel, tiveram uma boa concordância, quando comparados com resultados experimentais.

Palavras-chave: Níquel, modelamento, extração por solventes.

Abstract

The nickel extraction, from the system $\text{NiSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{D2EHPA} - \text{Isoparaffin}$, was studied by a thermodynamic model based on balanced equations for mass and charge. The activity coefficients of all solutes in the aqueous phase were calculated by the modified Davies's equation. By applying this model, the concentration of solutes in the equilibrium was calculated from the values of the total concentration of nickel in solution and pH. The metal extracted species was determined to be NiA_2 (where HA is D2EHPA), and the equilibrium constant of the extraction was found to have a value of $2,83 \text{ E-}2$ from the calculation of non-linear regression realized with the experimental data. The values of distribution coefficients predicted by the model for nickel extraction were in good agreement when compared with experimental results.

Keywords: Nickel, modeling, solvent extraction.

1. Introdução

A extração por solventes tem um importante papel como processo de separação e purificação de metais em hidrometalurgia. Ferramentas de simulação dessa operação unitária requerem modelos que sejam aptos para descrever

os equilíbrios líquido-líquido descritos. Muitos modelos termodinâmicos têm sido desenvolvidos para esse fim, porém o modelamento dos eletrólitos aquosos presentes não é trivial, principalmente porque, nas concentrações de trabalhos

hidrometalúrgicos, as forças iônicas têm grande influência nos coeficientes de atividade dos solutos. Assim, uma equação de correção, para cálculo de coeficiente de atividade das espécies envolvidas, é requerida.

Numerosos modelos matemáticos têm sido desenvolvidos para o cálculo do coeficiente de atividade de íons. O mais tradicional, o modelo de Debye – Hückel, não é aplicável, quando se trata de soluções concentradas, como é o caso usual da hidrometalurgia. Esse modelo é válido para valores de força iônica de até 100mmol/L, apresentando grande

desvio para valores experimentais acima disso (Butler, 1998).

Mais recentemente, algumas investigações demonstraram, claramente e com bastante acurácia, os efeitos da atividade química em eletrólitos concentrados. Pode-se destacar, nesse sentido, o trabalho de Pitzer (1981), que descreve um modelo semi-empírico que é válido para soluções com forças iônicas superiores a 1000 mmol/L. Porém o modelo baseia-se numa série de equações com inúmeros termos, com algumas interações que tornam o cálculo demorado e não trivial.

O modelo proposto por Samson et al. (1999), para o logaritmo do coeficiente de atividade (γ_i) para um íon simples, é descrito na Equação (1) e apresenta um intervalo de validade semelhante ao modelo de Pitzer, porém com uma formulação matemática muito mais simples. O termo z_i refere-se à carga elétrica de cada íon em solução.

Os coeficientes de atividades foram calculados de acordo com a equação vista anteriormente. A expressão é uma modificação da lei de Davies, que é válida para forças iônicas até 1500 mmol/L.

$$\ln \gamma_i = \frac{-A_i^2 \sqrt{I}}{1 + 3 \times 10^{-10} B \sqrt{I}} + \frac{((-4,17 \times 10^{-15}) I + 0,2) A z_i^2 I}{\sqrt{1000}} \quad (1)$$

Os parâmetros A e B da equação (1) são:

$$A = \frac{\sqrt{2F^2 e_0}}{8 \pi (RT)^{3/2}} \quad (2)$$

$$B = \frac{\sqrt{2F^2}}{\epsilon RT} \quad (3)$$

Onde:

e_0 carga do elétron ($e_0 = 1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$); $\epsilon = \epsilon_r \epsilon_0$ é a permissividade do meio, dada pela constante dielétrica da água (ϵ_r), que varia com a temperatura, e pela permissividade do vácuo ($\epsilon_0 = 8,854 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ j}^{-1} \text{ m}^{-1}$); F é a constante de Faraday ($9,64846 \times 10^4 \text{ C/mol}$); R é a constante universal dos

gases ($8,3144 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$); T é a temperatura em Kelvin.

Nesse trabalho, procurou-se desenvolver uma metodologia para o modelamento da extração de níquel em meio sulfúrico com base em equações de balanço de massa e carga. Os coeficientes de atividade de todos os

solutos, na fase aquosa, foram considerados no modelo. As concentrações das espécies no equilíbrio foram calculadas pelo método de Newton de forma a determinar as condições reacionais no equilíbrio. Os parâmetros previstos pelo modelo foram comparados com resultados experimentais.

2. Materiais e métodos

A solução de sulfato de níquel foi preparada dissolvendo $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em água destilada. O pH da solução aquosa foi condicionado, inicialmente, com a adição de solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4). O extratante utilizado nos experimentos foi o ácido bis-2-etil-hexil-fosfórico (D2EHPA ou HA), fornecido pela RHODIA, e o diluente foi o hidrocarboneto alifático isoparafina 17/21, fornecido pela UNIPAR, sendo que o referido diluente não sofreu nenhum processo de purificação.

Foram realizados diversos ensaios de contato, em escala de bancada, utilizando soluções de sulfato de níquel e solvente orgânico em concentrações pre-determinadas. Esses ensaios foram realizados em um reator de vidro com auxílio de uma placa de agitação, marca IKA, e um pHmetro M.S. Mistura – 210.

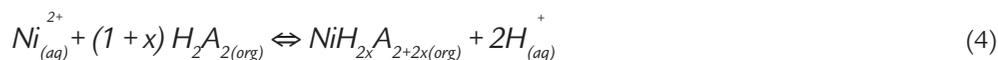
Todos os ensaios consistiram de contatos entre 25 ml da solução aquosa e 25 ml da solução orgânica, relação A/O (volume de aquoso/volume de orgânico) de 1/1, por 5 minutos, agitados magneti-

camente em velocidade adequada para a não visualização das fases separadamente. As condições de realização de cada teste encontram-se na Tabela 1.

Decorrido o tempo de agitação, as fases foram decantadas em funis de decantação por um período de 40 minutos e separadas posteriormente. As concentrações de níquel nas fases aquosas foram determinadas por espectroscopia de absorção atômica (EAA), utilizando-se do equipamento VARIAN Espectrômetro de Absorção Atômica (modelo Spectra 50B).

3. Resultados e discussão: modelo de extração

A reação de extração de níquel com D2EHPA (HA) pode ser escrita como:



O D2EHPA apresenta-se como dímero em diluentes alifáticos, (Biswas et al, 2000), como é o caso da isoparafina.

Por esta razão, é representado por H_2A_2 . O coeficiente de distribuição do metal (D) pode ser calculado pela razão

entre as concentrações totais de níquel na fase orgânica e na aquosa, respectivamente:

$$D = \frac{[NiH_{2x}A_{2+2x}]_{(org)}}{[Ni^{2+}]_{(aq)}} \quad (5)$$

Deve-se, no entanto, lembrar que alguns íons podem estar distribuídos numa mesma solução em diversas espécies diferentes, incluindo-se pares iônicos, complexos, diferentes espécies protolíticas, quelatos ou complexos poliméricos. No caso do níquel em solu-

ções de sulfato, foi considerado, para esse trabalho, que esse elemento está distribuído nas formas das seguintes espécies: Ni^{2+} , $NiOH^+$, $Ni(OH)_2$, $NiSO_4$, $NiHSO_4^+$.

Para calcular os equilíbrios das espécies em solução, as reações de forma-

ção das espécies complexas entre íons de cargas opostas foram consideradas. As reações de formação dessas espécies consideradas, nesse estudo, são apresentadas na Tabela 2, bem como as reações de balanço de massa e carga.

Tabela 1
Condições para os ensaios experimentais e resultados de equilíbrio.

Nº do experimento	[Ni ²⁺] inicial (Mol/L)	Concentração de [HA] (Mol/L)	pH eq.inicial	pH eq.final
1	0,0075	0,05	3,13	2,75
2	0,0075	0,05	3,84	2,89
3	0,0075	0,05	4,73	2,94
4	0,0075	0,10	3,13	2,55
5	0,0075	0,10	3,84	2,71
6	0,0075	0,10	5,00	2,72
7	0,0150	0,05	2,94	2,72
8	0,0150	0,05	4,11	2,92
9	0,0150	0,05	4,89	2,89
10	0,0150	0,10	3,14	2,61
11	0,0150	0,10	4,11	2,65
12	0,0150	0,10	4,75	2,67
13	0,0150	0,20	3,12	2,48
14	0,0150	0,20	4,07	2,63
15	0,0150	0,20	4,90	2,59
16	0,0300	0,10	3,13	2,60
17	0,0300	0,10	3,98	2,69
18	0,0300	0,10	4,88	2,67
19	0,0300	0,20	3,14	2,52
20	0,0300	0,20	3,96	2,25
21	0,0300	0,20	5,02	2,50

Tabela 2
Reações químicas de equilíbrio e equações de balanço de massa e carga.

Reação	Constante de Equilíbrio	Força Iônica	Referência
$H_2O = H^+ + OH^-$	$K_1 = 1,0E-14$	0	Smith & Martell, 1982
$H^+ + SO_4^{2-} = HSO_4^-$	$K_2 = 9,85E1$	0	Smith & Martell, 1982
$Ni^{2+} + SO_4^{2-} = NiSO_4$	$K_3 = 1,92E2$	0	Chen, 2003.
$Ni^{2+} + HSO_4^- = NiSO_4 + H^+$	$K_4 = 2,18 E2$	0	Smith & Martell, 1982
$Ni^{2+} + OH^- = NiOH^+$	$K_5 = 1,26E4$	0	Plyasunova et al., 1997.
$Ni^{2+} + 2OH^- = Ni(OH)_2$	$K_6 = 1,00E9$	0	Plyasunova et al., 1997.

Equações de Balanço de Massa

$$[Ni]^t = [Ni^{2+}] + [NiSO_4] + [NiHSO_4^+] + [NiOH^+] + [Ni(OH)_2] + (V_{org}/V_{aq}) [NiH_{2x}A_{2+2x}]$$

$$[A]^t = 2[H_2A_2] + 2(1+x)[NiH_{2x}A_{2+2x}]$$

Equação de Balanço de Cargas

$$[H^+] + [NiHSO_4^+] + [NiOH^+] + 2[Ni^{2+}] = [OH^-] + [HSO_4^-] + 2[SO_4^{2-}]$$

A constante de equilíbrio (K_{eq}) da

reação de extração (4) pode ser represen-

tada como:

$$K_{eq} = \frac{[NiH_{2x}A_{2+2x}] \cdot [H^+]^2}{[Ni^{2+}] \cdot [H_2A_2]^{(1+x)}} \times \frac{\gamma_{NiH_{2x}A_{2+2x}} \cdot \gamma_{H^+}^2}{\gamma_{Ni^{2+}} \cdot \gamma_{H_2A_2}^{(1+x)}} \quad (6)$$

Aplicando o logaritmo, em ambos

os lados, e incluindo a equação (5) em (6),

tem-se:

$$\log D - 2 pH = (1 + x) \log [H_2A_2] + \log K_{eq} - \log \frac{\gamma_{NiH_{2x}A_{2+2x}} \cdot \gamma_{H^+}^2}{\gamma_{Ni^{2+}} \cdot \gamma_{H_2A_2}^{(1+x)}} \quad (7)$$

A concentração de H_2A_2 em (6) é a de equilíbrio e é dada por:

$$[H_2A_2] = [H_2A_2]^{inicial} - 2(1+x)[NiH_{2x}A_{2+2x}] \tag{8}$$

Assim, excluindo-se o último termo da Equação (7) e adicionando a Equação (8) em (7), tem-se:

$$\log D - 2 pH = (1+x) \log \{ [H_2A_2]^{inicial} - 2(1+x)[NiH_{2x}A_{2+2x}] \} + \log K_{eq} \tag{9}$$

É possível verificar, na Tabela 2, que o número de solutos, na fase aquosa, antes da extração é dez (Ni^{2+} , $NiSO_4$, $NiHSO_4^+$, $NiOH^+$, $Ni(OH)_2$,

H^+ , OH^- , SO_4^{2-} , HSO_4^- e H_2O). Dez equações independentes são necessárias para solucionar as dez variáveis desconhecidas. Primeiro, vamos con-

siderar a atividade da água igual a 1 como uma aproximação. Segundo, a atividade do hidrogênio foi obtida a partir valor do pH inicial.

$$a_{H^+} = 10^{-pHi} \tag{10}$$

A atividade dos oito solutos remanescentes foi calculada resolvendo-se seis equilíbrios químicos, um balanço de massa do níquel e um balanço de cargas, simultaneamente (Tabela 2).

Após se iniciar com todos os coeficientes de atividades dos solutos iguais a um, as oito equações foram solucionadas, pelo método de Newton, utilizando-se a ferramenta Solver do software Excel. A força iônica foi obtida e os coeficientes de atividades dos solutos foram calculados pela equação de Davies modificada (Samson et al., 1999). Esse procedimento foi repetido por retrocálculo até que os coeficientes de atividade estimados estivessem dentro da estimativa de erro de 0,0001, quando comparados com os coeficientes de atividade calculados. Esse procedimento foi utilizado em um primeiro momento para verificar a distribuição de espécies em solução antes do contato com a solução de extração.

A Figura 1, mostra o percentual das espécies de níquel, percentual calculado

pelo modelo, para valores de pH entre 1 e 5.

Na Figura 1, observa-se que, para valores de pH até aproximadamente 1,8, ocorre a predominância da espécie $NiHSO_4^+$. A partir do pH 2, observa-se a predominância da espécie Ni^{2+} . Esse percentual cresce até atingir, aproximadamente, o pH 3, ponto onde ocorre a estabilização da concentração desta em 70%.

A espécie $NiSO_4$ existe em solução, porém sua concentração apresenta valores bem menores, em relação a espécie predominante. A Figura 2 mostra o percentual das espécies de sulfato para valores de pH entre 1 e 5.

Na Figura 2, observa-se que, para valores de pH até aproximadamente 1,7, encontra-se em maior quantidade a espécie de HSO_4^- , a partir deste valor de pH, observa-se a espécie SO_4^{2-} em maior quantidade, com aproximadamente de 70 %. A espécie $NiHSO_4^+$ existe em solução, porém apresenta valores de concentrações bem menores em relação à es-

pécie predominante. A espécie $NiHSO_4^+$ encontra-se na solução para pH de 1 a 3,5, apresentando maior quantidade em pH 2 e em pH 3,5, praticamente, desaparece da solução.

Foram, então, realizados ensaios de extração e, a partir das análises químicas das fases orgânicas e aquosas, foi possível calcular o coeficiente de distribuição (D) para cada teste realizado. Duas incógnitas são conhecidas na Equação (9), x e K_{eq} . Optou-se para determinação dessas incógnitas na equação (9) pelo método de regressão não-linear, utilizando-se, para tal, o software Statistica 9.0. O método utilizado foi o Quasi-Newton, e os resultados encontrados foram: constante de equilíbrio, $K_{eq} = 2,83E^{-2}$, $x \approx 0$, com um coeficiente de correlação $R = 0,90$. Assim, foi possível determinar que a molécula extraída foi NiA_2 , ou seja, foram necessárias, para tais condições de trabalho, 2 moléculas de D2EHPA para cada íon níquel (Ni^{2+}) extraído.

Com a reação de extração (4) devi-

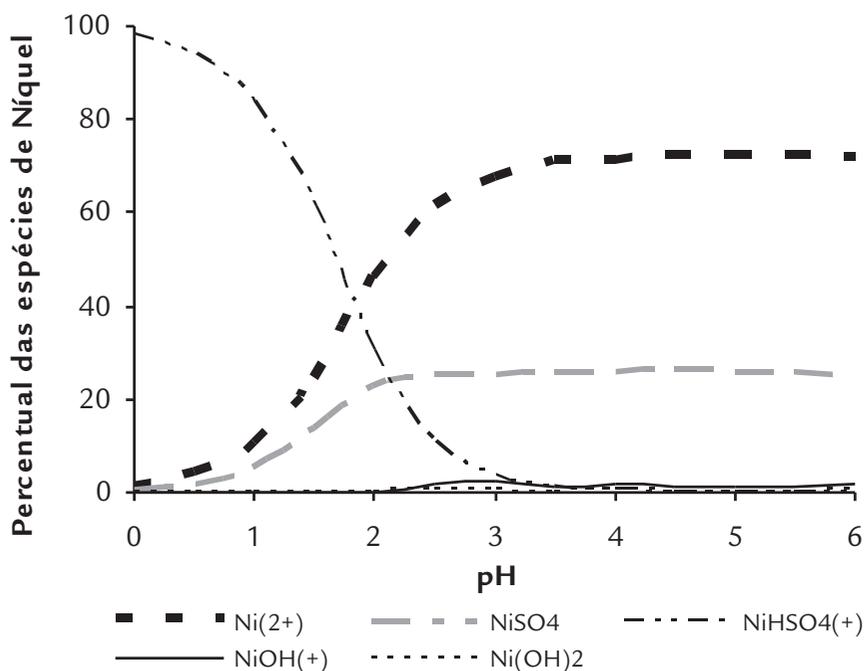


Figura 1
Percentual das espécies de níquel x pH.

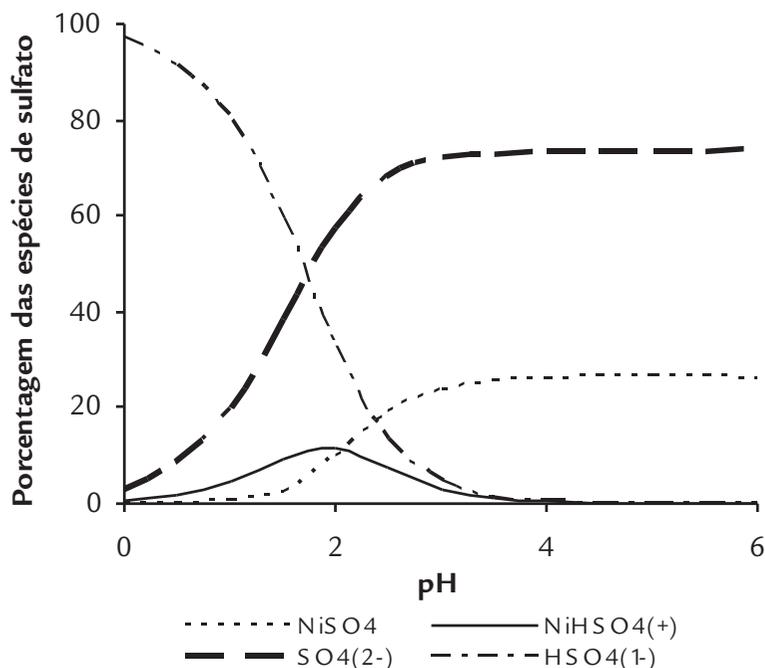


Figura 2
Percentual das espécies de sulfato x pH.

damente determinada e, também, sua respectiva constante de equilíbrio, esta pode ser adicionada ao sistema de equações do modelo que, então, foi resolvido para cada condição de teste descrita na Tabela 1.

A partir das concentrações das espécies encontradas, $\log D$ foi calculado para cada teste pela Equação (9). Na Figura 3, pode-se verificar a comparação entre $\log D$, obtido a partir dos valores exper-

imentais de análise química das soluções finais, e o $\log D$ calculado pelo modelo. Verifica-se um bom ajuste entre os dados experimentais e os calculados, apresentando um desvio-padrão de 0,026.

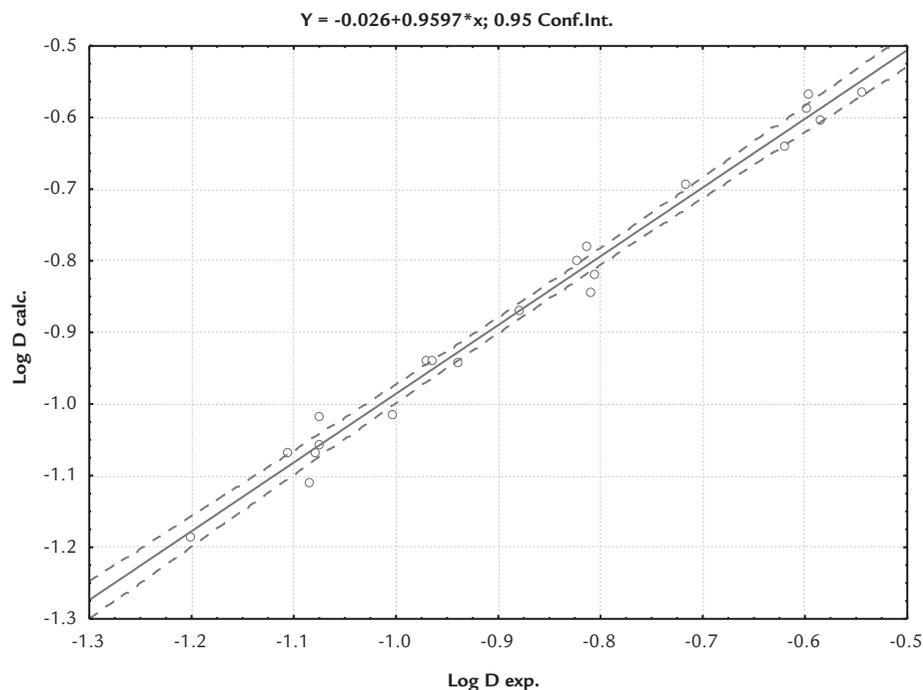


Figura 3
Log D calculado X Log D experimental.

4. Conclusões

A partir dos resultados obtidos pode-se concluir que:

- As concentrações e os coeficientes de atividade das espécies em solução antes da extração foram calculados a partir do pH e da concentração total de níquel usando a equação de Davies modificada.
- O estudo mostrou que a espécie de metal extraída foi NiA₂ e o valor en-

contrado para a constante de equilíbrio da reação de extração foi $K_{eq} = 2,83 \text{ E-}2$, obtida pelo método de regressão não-linear Quasi-Newton.

- A concentração total de sulfato foi calculada a partir do pH e da concentração total de níquel. A distribuição das espécies químicas no intervalo de pH, 0 a 6 foi obtida. A espécie dominante, para baixos valores de pH,

foi NiHSO₄⁺, já a fração de íons de níquel livre (Ni²⁺) aumentou com o aumento do pH.

- Os valores dos logaritmos dos coeficientes de distribuição ($\log D$), calculados através do modelo, apresentaram um ajuste satisfatório, quando comparados com os encontrados experimentalmente. Sendo assim, considera-se o modelo válido para o caso estudado.

5. Referências bibliográficas

- BISWAS, R.K., HABIB, M.A., ISLAM, M.N. Some physicochemical properties of D2EHPA I. Distribution, dimerization, and acid dissociation constants of D2EHPA in a kerosene ,10 Km³ (Na⁺,H⁺)Cl⁻ System and the extration of Mn (II). *Ind. Eng. Chem. Research.*, v. 39, p. 155-160, 2000.
- BUTLER, J.N., COGLEY, D.R. Ionic Equilibrium - Solubility and pH calculations. New York: *John Wiley & Sons*, 1998. p.485-582.
- CHEN, T. *Physicochemical properties of Nickel and cobalt sulphate solutions of Hydrometallurgy relevance*. Perth, Australia, 2003.
- PITZER, K.S., Characteristics of very concentrated aqueous solutions. *Physics and Chemistry of The Earth*, v.13, p. 249-272, 1981.
- PLYASUNOVA, N.V., ZHANG, Y., MUHAMMED, M., Critical evaluation of thermodynamics of complex formation of metal ions in aqueous solution. IV. Hydrolysis and hydroxo-complexes of Ni(II) at 298,15K. *Hydrometallurgy*, v. 48 p. 43-63, 1997.
- SAMSON, E., LEMAIRE, G., MARCHAND, J., BEAUDOIN, J.J. Modeling chemical activity effects in strong ionic solutions. *Computational Materials Science*, v. 15, p. 285-293, 1999.
- SMITH, R.M., MARTELL A.F. Critical stability constants. *Plenum Press*, v. 5, p.79-84, 1982.

Artigo recebido em 24 de fevereiro de 2010. Aprovado em 08 de junho de 2011.