

HALEY CARDAMONI GODOY

**AVALIAÇÃO DA SEPARAÇÃO DE METAIS NA EXTRAÇÃO POR
SOLVENTE: COMPARAÇÃO ENTRE CYANEX 272 E DEHPA**

São Paulo

2012

Departamento de Engenharia
Metalúrgica e de Materiais da
Escola Politécnica da USP

HALEY CARDAMONI GODOY

**AVALIAÇÃO DA SEPARAÇÃO DE METAIS NA EXTRAÇÃO POR
SOLVENTE: COMPARAÇÃO ENTRE CYANEX 272 E DEHPA**

Trabalho de formatura apresentado à Escola
Politécnica da Universidade de São Paulo
para obtenção do título de Graduação em
Engenharia

Haley Cardamoni Godoy

Orientador: Denise Croce Romano
Espinosa

São Paulo

2012

RESUMO

Este trabalho consiste no estudo da extração por solvente de metais através de dois extratantes. É proposto este processo de extração para a recuperação de metais a partir de uma solução sintética, semelhante à obtida após a lixiviação do minério de níquel.

A base do processo será a influência do pH sobre a seletividade dos extratantes DEHPA e CYANEX 272 na extração de cada metal em questão. Também foram feitos experimentos com alteração de temperatura, onde se manteve a temperatura de 50 °C e foi se alterando o pH entre os valores de 2,0 a 7,0 nos dois extratantes e experimentos com alteração da proporção da solução sintética em relação a solução orgânica para que fossem construídas curvas de isotermas (diagrama de McCabe Thiele).

Após experimentos foram colhidos alíquotas da fase aquosa e analisadas através da técnica de espectrometria de absorbância atômica, onde se obteve a quantidade dos metais na solução aquosa para que fossem montadas as curvas de extração tanto com o extratante CYANEX 272 quanto no extratante DEHPA e obtidas às concentrações de metais na solução orgânica, através de balanço de massa, e montada as curvas de porcentagem de extração.

Através dos resultados pode-se concluir uma alta porcentagem de extração de metais com ambos os extratantes.

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1. Equação geral de extração por solvente.	8
Equação 2. Coeficiente de distribuição.	15
Equação 3. Equação de extração por solvente	17
Equação 4. Constante de equilíbrio.....	18
Equação 5. Coeficiente de distribuição	18
Equação 6. Logaritmo do coeficiente de distribuição.....	19
Equação 7. Porcentagem de extração (e)	20

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Reservas mundiais de níquel em 2008.	5
Figura 2. Fluxograma genérico de processo hidrometalúrgico.	14
Figura 3. Principais tipos de ácidos orgânicos da classe dos organofosforados utilizados em hidrometalurgia. fórmula química simplificada: ha , com $a = (r_2on...)poo$; r representa um substituinte alquila ou arila.	17
Figura 4. Coeficientes de distribuição em função do pH. Extratante: $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$ DEHPA. .	19
Figura 5. Equilíbrio de distribuição de vários metais de DEHPA. Fase aquosa: soluções de sulfato.	21
Figura 6. Esquema explicativo do cálculo do valor ótimo do pH de separação dos metais m e n , com base nos respectivos valores de $pH/2$	22
Figura 7. (a) isotérmicas de extração; (b) isotérmicas de equilíbrio de extração, a pH 6,0, do níquel com $dehp(na)$, a diferentes concentrações (%), em querosene. Razão de fases a/o.	23
Figura 8. Ensaios para a determinação da curva de equilíbrio, por contatos sucessivos em cascata.	24
Figura 9. Fórmula de estrutura do DEHPA (a) e do CYANEX 272 (b)	27
Figura 10. Porcentagem de extração x pH de equilíbrio	28
Figura 11. Isotermas de extração que podem ser elaboradas durante o processo de extração ⁽¹⁾	29
Figura 12. Diagrama de McCabe - Thiele para extração de metais em operações em contracorrente.....	30
Figura 13. Processamento por via hidrometalúrgica	31
Figura 14. Eletrodo do pHmetro utilizado para medir os ajustes dos pHs da solução aquosa. ..	34
Figura 15. Agitador mecânico usado para agilizar o contato das soluções sintética e orgânica.	35
Figura 16. Funil de decantação usado para separar as soluções através da diferença de densidade das mesmas.....	35
Figura 17. Processo de colhimento das amostras através de um frasco plástico e com o auxílio de um funil filtrado.....	36
Figura 18. Luva aquecedora usada para elevar a solução da temperatura ambiente até a temperatura desejada.	37
Figura 19. Extração de metais pelo extratante CYANEX 272 a partir de soluções de sulfato. .	38
Figura 20. Espectrômetro atômico agilent 710 icp-oes.....	39

Figura 21. Concentração de cobre em função do pH na solução após o uso do extratante DEHPA e CYANEX	41
Figura 22. Concentração de cobre em função do pH na solução após o uso do extratante DEHPA e CYANEX em temperatura de 50 °C	42
Figura 23. Concentração de manganês em função do pH na solução após o uso do extratante DEHPA e CYANEX.	43
Figura 24. Concentração de manganês em função do pH na solução após o uso do extratante DEHPA e CYANEX em temperatura de 50 °C	44
Figura 25. Porcentagem de extração em função do pH da solução, utilizando relação A/O =1 extratante DEHPA.....	45
Figura 26. Porcentagem de extração em função do pH da solução, utilizando relação A/O =1 extratante CYANEX	45
Figura 27. Porcentagem de extração em função do pH da solução, utilizando relação A/O =1 extratante DEHPA com t 50 °C.....	46
Figura 28. Porcentagem de extração em função do pH da solução, utilizando relação A/O =1 extratante CYANEX com T 50 °C.....	47
Figura 29. Coloração da solução orgânica DEHPA após a variação do pH.	49
Figura 30. Coloração da solução orgânica CYANEX 272 após a variação do pH.	49

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Reservas brasileiras de níquel.	6
Tabela 2. Reservas mundiais de cobalto.....	11
Tabela 3. Principais metais presentes na solução aquosa e suas respectivas concentrações	32
Tabela 4. Identificação das amostras.....	40
Tabela 5. Coeficiente de distribuição (D) do cobre em relação aos extratantes DEHPA e CYANEX.	48
Tabela 6. Coeficiente de distribuição (D) do manganês em relação aos extratantes DEHPA e CYANEX.	48

SUMÁRIO

<u>1. INTRODUÇÃO.....</u>	<u>1</u>
<u>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</u>	<u>3</u>
2.1. NÍQUEL.....	3
2.1.1. PROPRIEDADES DO NÍQUEL	3
2.1.2. CLASSIFICAÇÃO DO MINÉRIO DE NÍQUEL.....	3
2.1.3. RESERVAS	4
2.1.4. RESERVAS BRASILEIRAS.....	5
2.1.5. BENEFICIAMENTO DO NÍQUEL / MÉTODOS DE PRODUÇÃO	6
2.1.6. UTILIZAÇÃO E MERCADO DO NÍQUEL	9
2.2. COBALTO.....	10
2.2.1. PROPRIEDADES DO COBALTO	10
2.2.2. CLASSIFICAÇÃO DO MINÉRIO DE COBALTO	10
2.2.3. RESERVAS	11
2.2.4. PRODUÇÃO BRASILEIRA	12
2.2.5. UTILIZAÇÃO E MERCADO DO COBALTO	12
2.3. EXTRAÇÃO POR SOLVENTE.....	13
2.4. TEORIA DE EXTRAÇÃO POR SOLVENTE.....	15
2.5. PRINCÍPIO QUÍMICO	16
2.6. EXTRATANTE	24
2.6.1. AGENTES DE EXTRAÇÃO QUE FORMAM COMPOSTOS	25
2.6.2. DEHPA	26
2.6.3. CYANEX 272	26
2.7. VARIÁVEIS DO PROCESSO	27
2.7.1. EFEITO DO pH	27
2.8. ISOTERMAS DE EQUILÍBRIO	28
2.8.1. DIAGRAMA DE MCCABE - THIELE	29
<u>3. MATERIAIS E MÉTODOS.....</u>	<u>31</u>
3.1. SOLUÇÃO AQUOSA	32
3.2. SOLUÇÕES ORGÂNICAS	32
3.3. METODOLOGIA DO ENSAIO	33
3.3.1. EQUIPAMENTOS	33
3.3.2. PROCEDIMENTOS ADOTADOS – INFLUÊNCIA DO pH	33
3.3.3. PROCEDIMENTOS ADOTADOS – INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA	36

3.3.4. PROCEDIMENTOS ADOTADOS – ISOTERMAS DE EQUILÍBRIO – DIAGRAMA DE MCCABE THIELE	37
3.3.5. ANÁLISES QUÍMICAS	38
<u>4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</u>	40
4.1. COBRE.....	41
4.1.1. INFLUÊNCIA DO pH	41
4.1.2. INFLUÊNCIA DO pH EM TEMPERATURA DE 50 °C.....	42
4.2. MANGANÊS	42
4.2.1. INFLUÊNCIA DO pH	42
4.2.2. INFLUÊNCIA DO pH EM TEMPERATURA DE 50 °C.....	43
4.3. COMPARAÇÃO ENTRE A PORCENTAGEM DE EXTRAÇÃO DO COBRE COM O MANGANÊS	44
4.3.1. INFLUÊNCIA DO pH	44
4.3.2. INFLUÊNCIA DO pH EM TEMPERATURA DE 50 °C	46
4.4. COEFICIENTE DE DISTRIBUIÇÃO (D)	47
<u>6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</u>	51

1. Introdução

Os novos tempos faz com que a sociedade tenha um caráter cada vez mais consumista e uma ciência cada vez mais evolutiva, que oferece produtos inovadores a cada segundo. Mas a grande questão é o que fazer com os resíduos, não só os de processos de fabricação, como também os produtos descartados tanto por tempo de vida, quanto pela constante substituição por produtos mais novos.

A gestão de resíduos que reduza ao mínimo os seus efeitos no meio ambiente é, sem duvida, não só um desafio para as sociedades modernas, mas também imprescindível para o desenvolvimento sustentável.

Para isso, cada vez mais estão se desenvolvendo meios para reutilizar os materiais das sucatas eletrônicas e aliviar a poluição ao meio ambiente. Além disso, a reciclagem permite diminuir a necessidade de recorrer a exploração das minas para a obtenção destes materiais, prolongando, desta forma, os recursos naturais do nosso planeta.

A obtenção do metal a partir do minério é feita através de um processo metalúrgico. Neste trabalho abordaremos a metalurgia extrativa, na qual estuda a obtenção dos metais a partir de fontes minerais da natureza. Nela se envolvem a produção primária, que é feita com fontes primárias como os minérios, e a produção secundária, onde se usa fontes secundárias como os resíduos sólidos (sucatas) ou resíduos líquidos (efluentes industriais).^(8, 10)

Uma parte da metalurgia extrativa consiste na hidrometalurgia, que é um tratamento versátil e facilmente adaptável a variações de fluxos complexos com potencial variabilidade de composição.⁽¹⁰⁾

No processamento hidrometalúrgico, a separação dos metais dissolvidos em solução aquosa por extração com solventes orgânicos constitui uma das mais importantes tecnologias usadas para produzir produtos finais de elevada pureza e passíveis de comercialização no mercado dos metais e seus compostos, desta forma, é possível conseguir uma efetiva valorização do resíduo. Pensa-se que as potencialidades tecnológicas da extração com solventes permitirão separar misturas complexas de metais que se obtêm do processamento conjunto de vários tipos de produtos, como sucatas eletrônicas e minerais de difícil extração de metais. É exatamente neste processo separativo que a presente dissertação se insere.^(1, 8, 10)

No presente trabalho promoveremos a separação dos metais níquel e cobalto, através da técnica de extração por solvente, já que o cobalto é um subproduto presente na rota de obtenção do níquel. O objetivo é testar esta tecnologia para a separação e recuperação dos metais contidos na solução aquosa, a partir de solventes ácidos nomeadamente extratantes organofosforados usados no mercado. ⁽¹⁾

O intuito deste trabalho é promover a comparação do extratante fosfórico DEHPA e o fosfínico Cyanex 272, na separação de metais.

2. Revisão Bibliográfica

2.1. Níquel

2.1.1. Propriedades do níquel

O Níquel é o vigésimo-segundo elemento mais abundante em peso na crosta terrestre. Minérios de níquel de importância econômica incluem sulfeto, geralmente misturados com sulfetos de Fe ou Cu, e depósitos aluviais de silicatos e óxidos/hidróxidos. O minério mais importante é a pentlandita, $(\text{Fe,Ni})_9\text{S}_8$. Ela apresenta sempre uma proporção de Fe:Ni de 1:1. Ocorre quase sempre com uma forma de FeS chamado pirrotita – os dois têm cor de bronze e são encontrados na ex-URSS, Canadá e África do Sul. Antigamente eram importantes diversos outros minérios do grupo dos sulfetos e dos arsenetos, tais como milerita, NiS, nicolita, NiAs, e a pirita arsenical de Níquel, NiAsS, que hoje são pouco usados. Depósitos aluviais importantes incluem a garnierita, um silicato de magnésio e níquel de composição variável $(\text{Mg,Ni})_6\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$, e a limonita niquelífera $(\text{Fe,Ni})\text{O}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_n$. Os produtores principais foram o Canadá (25%), a ex-URSS (24%) e Austrália, Nova Caledônia e Indonésia com 7% cada. ⁽²⁾

2.1.2. Classificação do minério de níquel

O minério de níquel pode ser classificado em dois tipos principais, segundo sua composição: o sulfetado e o laterítico (também conhecido como oxidado). Os minérios sulfetados possuem em sua composição, além do níquel, sulfetos de cobre, cobalto e ferro, assim como alguns metais valiosos (platina, prata e ouro). Os minerais carreadores, neste caso, são pentlandita e milerita (FeNi_9S_8), e os sulfetos de Fe pirita e

pirrotita podem conter algum Ni em solução sólida. Apesar de produzir níquel de minério sulfetado (em Fortaleza de Minas - MG), a maior parte da produção atual, e a quase totalidade dos projetos em implantação no Brasil, são desenvolvidos sobre minério laterítico. ⁽²⁾

No Brasil, o níquel apresenta-se sob a forma de sulfetos de Ni-Cu formando corpos de minérios disseminados ao maciço encaixado em piroxênio-melanorito, sendo a maior jazida de níquel sulfetado do Brasil. O minério contém aproximadamente 0,62% Ni, 0,65% Cu e 0,04% Co e se distribui em sete corpos de minério, que já foram delimitados. Na associação sulfeto-óxido destaca-se em abundância a pirrotita, seguida de pentlandita e calcopirita. Inclui se também pirita, magnetita, troilita e cubanita. As reservas desse depósito totalizam 4,98 milhões de t de minério. ⁽²⁾

Os depósitos de lateritas foram formados em períodos de erosão e intemperismo. A laterita resultante do serpentinito é formada por ferro e níquel (com 1% de níquel) como ocorre em Cuba e nas Filipinas. Outro tipo de laterita, que é resultante do peridotito, dunito ou piroxenito, é conhecido como silicato de níquel. O conteúdo de níquel excede 1,5% e seus principais depósitos ocorrem na Nova Caledônia, na Indonésia, Venezuela, Brasil e EUA. ⁽⁵⁾

2.1.3. Reservas

Níquel é encontrado em minerais sulfuretos, silicatados, arsenetos e oxidados. O teor de níquel no mineral e a concentração desse mineral em uma área bem definida e relativamente pequena na crosta terrestre definem os depósitos minerais que são explorados de acordo com suas reservas, e dessa forma constituem fontes de suprimento das demandas existentes. ⁽²⁾

As reservas mundiais de níquel em 2008 foram definidas por depósitos minerais que ocorrem em vários países. Neste contexto Austrália, Cuba e Canadá representam 46% do total das reservas mundiais atualmente conhecidas. Segue a esses, países como Brasil, Colômbia China, Grécia, Indonésia, Nova Caledônia, África do Sul e Rússia (FIGURA 1).

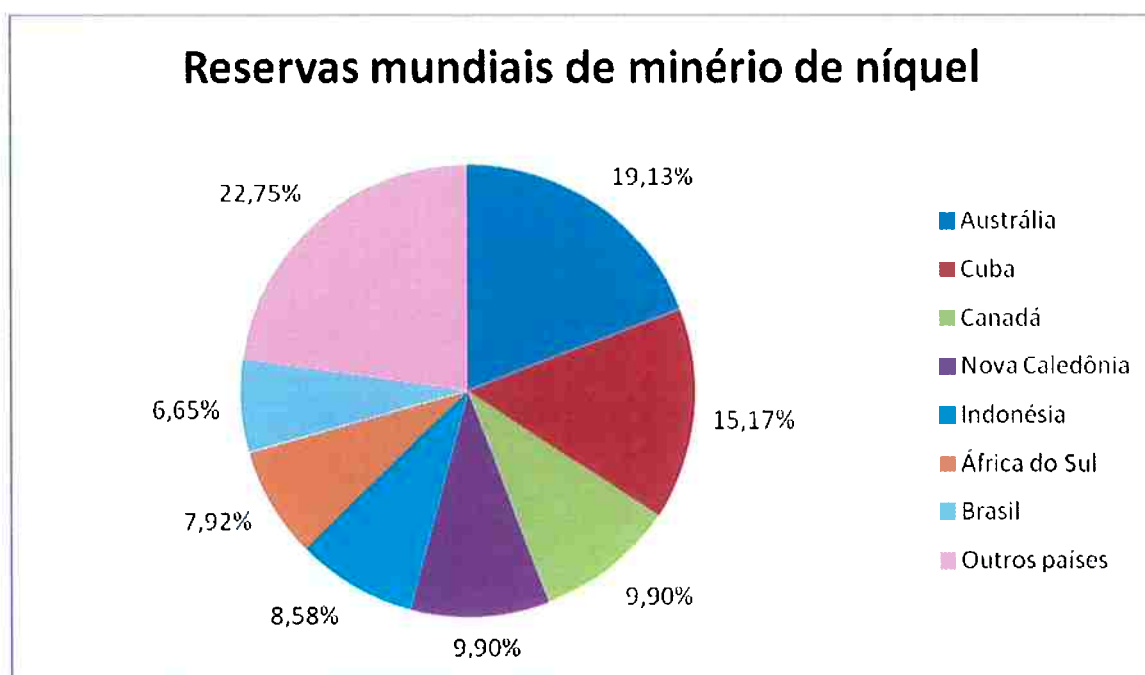


Figura 1. Reservas mundiais de níquel em 2008. ⁽¹⁸⁾

2.1.4. Reservas Brasileiras

Aproximadamente 37,8% das reservas (medida) nacionais de níquel estão concentradas no estado de Goiás, em 2008 totalizaram 229.713.447 t, localizadas nos municípios de Americano do Brasil, Barro Alto, Crixás, Diorama, Goianésia, Goiás, Iporá, Jaupaci, Jussara, Montes Claros de Goiás, Niquelândia e Santa Fé. No Estado do Pará, somaram 193.895.000 t, em Marabá, Ourilândia e São Felix do Xingu, com 33,9%; no Piauí no município de São João do Piauí 15,9% alcançando 138.000.000 t, a Bahia, no município de Itagibá, com 10,4% atingindo 94.419.000 t, em Minas Gerais nos municípios de Fortaleza de Minas, Ipanema e Liberdade somou 5.292.806 t cerca de 1,60% e no Estado de São Paulo 2.252.000 t, no município de Jacupiranga com uma participação de 0,4% sobre o total, como mostra a **TABELA 1.** ⁽⁵⁾

Tabela 1. Reservas brasileiras de níquel. ⁽¹⁸⁾

TOTAL DAS RESERVAS DE NÍQUEL EM 2008

Unidade: t

UF	Minério	Medida Contido	Teor (%)	Indicada	Inferida	Total
GO	229.713.447	3.176.393	2,59	57.879.538	54.274.729	341.867.714
PA	193.895.000	2.830.867	1,4	27.604.273	85.005.000	306.504.273
PI	138.000.000	2.014.800	0,98	6.005.157	137.896	144.143.053
BA	94.419.000	566.514	0,66	-	-	94.419.000
MG	5.292.806	107.231	1,32	5.376.367	3.408.513	14.077.686
SP	2.252.000	32.879	1,39	500.000	1.000.000	3.752.000
Total	663.572.253	8.728.684	1,67	97.365.335	143.826.138	904.763.726

Fonte: Anuário Mineral Brasileiro-DNPM/2008

2.1.5. Beneficiamento do níquel / Métodos de produção

A extração do níquel de seus minérios é dificultada pela presença de outros metais como ferro e cobalto. Minérios do grupo dos sulfetos é hoje a principal fonte do níquel produzido.

O minério das reservas será britado, peneirado e misturado para produzir uma alimentação consistente para a planta de processo dentro das especificações projetadas.

A granulação do minério ainda se constitui em fator limitante para a utilização de processos de concentração densitária, especialmente para tamanhos de partículas inferiores a 25 μm . ⁽⁵⁾

A separação ocorre por meio de um processo de flotação, com reagentes projetados para atrair e separar minerais da rocha. Os xantatos e ditiofosfatos são os surfatantes mais comumente utilizados, sendo que o consumo dos xantatos é incomparavelmente maior. ⁽⁵⁾

Esta nova geração de equipamentos tem por princípio a utilização da ação centrífuga e da fluidização do leito de partículas. Tais equipamentos baseiam-se na geração de grandes campos de aceleração através da utilização da rotação dos respectivos dispositivos. Os campos assim gerados podem proporcionar uma maior seletividade na separação de partículas de minerais com pequenas diferenças de densidade. ⁽⁵⁾

Já a separação magnética é um método consagrado na área de processamento de minérios para concentração e/ou purificação de muitos minerais. O processo está

baseado nos comportamentos que partículas minerais apresentam quando submetidas a um campo magnético. Quando um campo magnético uniforme é aplicado a uma partícula, as forças que atuam sobre dois pólos da mesma são iguais e opostas, portanto a resultante dessas forças é nula. Se o campo aplicado apresentar um gradiente, a atração ou repulsão do mesmo a campos convergentes. Nos equipamentos modernos de separação tanto o campo quanto o gradiente são os responsáveis pelo processo de concentração. ⁽⁵⁾

O restante da mistura é aquecida com SiO_2 . O FeS se decompõe a FeO , que reage com o SiO_2 formando FeSiO_3 como escória de fácil remoção. A mate dos sulfetos é resfriada lentamente, com formação de uma camada prateada superior de Cu_2S e uma camada preta inferior de Ni_2S_3 , que pode ser separada mecanicamente (também se forma uma pequena quantidade de uma liga metálica Cu/Ni). O Ni_2S_3 é então aquecido com ar e convertido em NiO . Este último pode ser utilizado diretamente na indústria do aço. O NiO também pode ser reduzido ao metal pelo carbono, num forno. O metal é fundido em eletrodos, que são purificados por eletrólise numa solução aquosa de Sulfato de níquel. ⁽⁵⁾

O minério misturado passará por secagem em um forno de calcinação rotativo a carvão, antes de ser carregado nos fornos elétricos onde ocorrerão a redução, até a graduação desejada do ferro-níquel (FeNi), e as fases de separação do metal e escória. ⁽⁵⁾

As impurezas do ferro-níquel cru derretido e vazadas do forno serão removidas na galeria de refino antes do minério ser granulado, secado e acondicionado para transporte. ⁽⁵⁾

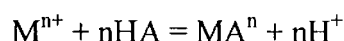
No caso do processamento de minérios lateríticos, muitas opções apresentam-se disponíveis para aplicação. O processo pirometalúrgico, que é utilizado pela CODEMIN S.A. e que se destina à produção do ferro-níquel, utiliza-se de minérios da classe 3, 4 ou 5, que depois de britados, sofrem fusão em fornos elétricos e, em seguida, passam por processo de refino e eliminação das impurezas como o enxofre e o fósforo. Entretanto, o enxofre pode ser aproveitado para a produção do matte, que será tratado de forma semelhante ao utilizado para minérios sulfetados. ⁽⁵⁾

O processo hidrometalúrgico (Caron de Lixiviação Amoniacal), usado tradicionalmente pela Cia Níquel Tocantins, é destinado à produção de níquel eletrolítico. O processo de beneficiamento inicial é desenvolvido pela empresa em Niquelândia - GO, onde o minério homogeneizado sofre uma britagem através de britador de rolo duplo, depois é britado e seco ao mesmo tempo num britador de

martelos, e na seqüência é moído em moinho de bolas em circuito fechado com ciclones. O minério moído e seco vai para os fornos de redução, onde são adicionados gases redutores (Ni e Co metalizado); em seguida, é resfriado e encaminhado aos tanques de temperagem onde se adiciona solução amoniacal. A polpa sofre ação do ar, oxidando o níquel e o cobalto metálico e estes passam para solução através do processo de lixiviação. Após esta etapa, Ni e Co são extraídos por decantação, a solução rica em níquel, cobalto e cobre é purificada e na seqüência é encaminhada para torres de precipitação e secagem, obtendo-se o carbonato básico de níquel e cobalto. O carbonato de Ni e Co é transportado da unidade em Niquelândia – GO para outra unidade em São Miguel Paulista – SP onde é feita a eletrólise para obtenção do níquel e cobalto metálico. ⁽⁶⁾

Uma das técnicas hidrometalúrgicas apropriadas para a remoção de metais pesados é a extração por solventes. No caso da lixiviação ácida sulfúrica de minérios, onde o licor obtido apresenta os metais **solubilizados** sob a forma de seus cátions, empregam-se extratantes orgânicos catiônicos. Esses extratantes removem metais da solução aquosa (licor) por meio de um mecanismo de troca de cátions em que os prótons H⁺ do extratante orgânico são substituídos por íons metálicos da solução aquosa. Basicamente, o processo de troca iônica pode ser mostrado na EQUAÇÃO 1:

Equação 1. Equação geral de extração por solvente.



Onde Mⁿ⁺ é o cátion metálico em solução aquosa, nHA é o extratante orgânico catiônico presente na fase orgânica do sistema, MAⁿ é o extratante orgânico contendo o íon metálico extraído e nH⁺ são os íons H⁺ liberados pelo extratante orgânico e que foram substituídos pelos cátions metálicos. ⁽⁷⁾

A técnica de hidrometalurgia de extração de solventes, separam-se em duas etapas: etapa de lixiviação ácida e etapa de extração por solvente, lavagem e re-extração.

2.1.6. Utilização e mercado do níquel

A maior parte do níquel produzido é consumida na fabricação de ligas ferrosas e não ferrosas. O níquel melhora a resistência do aço e sua capacidade de resistir aos ataques químicos. A liga monel resiste bem à corrosão e é usado em equipamentos em que se manuseiam gás flúor e outros fluoretos corrosivos. Essa liga contém 68% de Ni e 32 % de Cu e traços de Fe e Mn. Diversas ligas não ferrosas são importantes. As ligas da série "nimonica"(75% de Ni, com Cr, Co, Al e Ti) são utilizadas em turbinas de motores a jato onde resistem a elevadas tensões e temperaturas. Outras, como o "hastelloy C", devem seu emprego à elevada resistência à corrosão. O "nicromo" contém 60% de Ni e 40% de Cr e é usado em filamentos que se aquecem ao rubro em radiadores elétricos. O cupro níquel (80% de Cu e 20% de Ni) é usado em moedas de "prata". ⁽⁵⁾

Cerca de 65% a 70% da produção de níquel é hoje empregada para a fabricação de aço inoxidável, sendo o restante utilizado para a confecção de baterias, catalisadores e outras ligas. Existem diversas formulações para o aço inoxidável (todas com alguma combinação de Ferro, Níquel, Cromo, Molibidênio e outras ligas), que podem ser organizadas em dois grandes grupos: os aços inoxidáveis Austeníticos (Série 3), com cerca de 8% de níquel contido, e os aços inoxidáveis Ferríticos (Série 2), com aproximadamente de 1% a 3% de níquel contido. ⁽⁵⁾

O níquel ainda é utilizado em acumuladores de Ni/Fe, que têm a vantagem de poderem ser carregados rapidamente sem danos às placas da bateria. Pequenas quantidades de níquel finamente divididos são empregados em muitos processos de redução. Entre os exemplos estão a fabricação de hexametilenodiamina, a obtenção de hidrogênio a partir de amônia, e a redução de antraquinona a antraquinol na fabricação de peróxido de hidrogênio. ⁽⁵⁾

Em galvanoplastia, o níquel é utilizado em construção civil e eletroeletrônica, ou ainda em equipamentos onde a alta resistência à álcalis é necessária. O níquel é ainda utilizado para base para a posterior cromação. ⁽⁵⁾

2.2. Cobalto

2.2.1. Propriedades do cobalto

O cobalto é um metal com características e propriedades muito próximas às do níquel, porém com maior resistência mecânica e um custo ainda mais alto. A resistência à corrosão do cobalto também é elevada. À temperatura ambiente a estrutura cristalina do cobalto é hexagonal compacta, porém a 417 °C o cobalto sofre transformação alotrópica, tornando-se cúbica de face centrada (CFC), porém a transformação inversa (formação da fase hexagonal abaixo de 417 °C) é lenta. Entretanto, a presença de níquel e carbono a partir de determinados teores pode fazer com que a liga de cobalto se apresente com estrutura cristalina cúbica estável em temperaturas de trabalho, ou seja, em altas temperaturas, da ordem de 760 a 980 °C, ou mesmo à temperatura ambiente. É importante ressaltar que, para certos tipos de aplicações, a estabilidade da fase cúbica à temperatura ambiente é um fator importante, pois proporciona à liga maior resistência ao choque térmico. É muito indicado para aplicações especiais, que exijam elevada resistência à corrosão, propriedades magnéticas, resistência ao desgaste e resistência mecânica em altas temperaturas. Além disso, por apresentar biocompatibilidade, algumas ligas de cobalto (do sistema Co-Cr) podem ser utilizadas na fabricação de implantes cirúrgicos ortopédicos. ⁽³⁾

O cobalto é também usado como elemento de liga em superligas, ligas magnéticas, ligas de níquel, ligas de cobre, metal duro e aços ferramenta.

2.2.2. Classificação do minério de cobalto

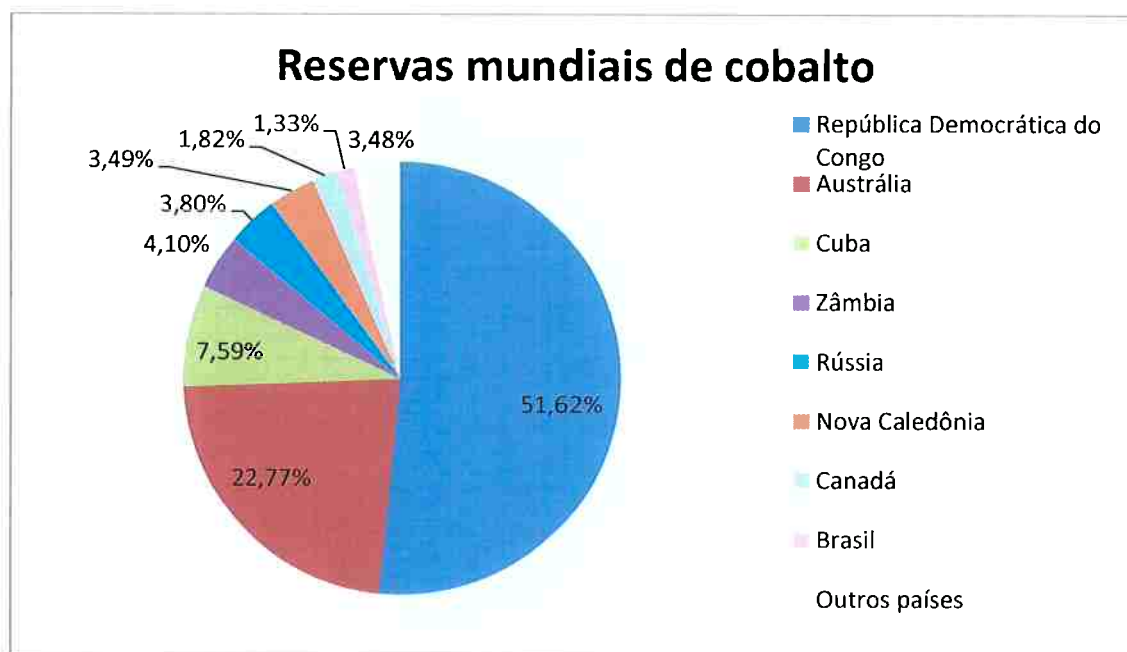
O metal não é encontrado em estado nativo, mas em diversos minerais, razão pela qual é extraído normalmente junto com outros produtos, especialmente como subproduto do níquel e do cobre. As principais minas de cobalto são a cobaltita, eritrina, cobaltocalcita e skutterudita. ⁽³⁾

2.2.3. Reservas

O cobalto, assim como o cobre e o níquel, teve sua oferta mundial reduzida em 2009, segundo o The United States Geological Survey (USGS), para 62.000 t ante as quase 76.000 t produzidas em 2008. A República Democrática do Congo - RDC foi o maior produtor mundial (40%), seguido da Austrália, China e Rússia com 10% cada, Canadá (8%), Cuba (5,6%), Zâmbia (4%), dentre outros países completaram a produção. O Brasil contribuiu apenas com 1,6% da produção mundial, quantidade essa suficiente para atender sua demanda interna. ⁽³⁾

O cobalto no Brasil é extraído como sub-produto da mineração de níquel laterítico da mina de níquel de Niquelândia-GO. Outras importantes ocorrências no mundo de jazidas são de sulfetos metálicos de níquel e cobre associados a rochas máficas-ultramáficas na Austrália, Canadá e Rússia, e também em rochas sedimentares no Cinturão de Cobre do Congo-Zâmbia. Depósitos adicionais ainda não aproveitados ocorrem na forma de nódulos e crostas manganésíferas do assoalho oceânico. Essas ocorrências estão refletidas nas reservas mostradas na Tabela 2. ⁽³⁾

Tabela 2. Reservas mundiais de cobalto.



2.2.4. Produção brasileira

O cobalto é minerado como subproduto do níquel da jazida da Votorantim Metais Níquel S/A, em Niquelândia-GO, onde o minério é submetido a um britamento primário seguido de britagem/moagem/secagem. Em 2009, foram produzidas 1.793,5 toneladas de minério de Cobalto. Após esse beneficiamento o minério é enviado para São Miguel Paulista-SP onde ocorre a metalurgia. ⁽³⁾

Em 2009, em Americano do Brasil-GO, a Prometálica Mineração Centro-Oeste S.A., produziu 207,80 t. de cobalto como agregado do níquel e do cobre na primeira etapa de britagem na mina. Após o beneficiamento é enviado à Fortaleza de Minas-MG na forma de concentrado de níquel. ⁽³⁾

Em Fortaleza de Minas-MG, a Votorantim, além de adquirir concentrados de terceiros (Prometálica) ainda produz níquel e cobalto, sendo que em 2009 foram produzidas 73,57 toneladas de cobalto. Na usina são produzidos, além do Ácido Sulfúrico, um matte de níquel que contém 0,64% de cobalto que em 2009, foi todo exportado para a Finlândia. ⁽³⁾

2.2.5. Utilização e mercado do Cobalto

O cobalto é detectado no sol e em outras estrelas. Constitui apenas 0,001% da crosta terrestre, onde se apresenta em pequenas quantidades ou associado a outros elementos, em minerais como a cobaltita, AsSCo ; eritrina, $(\text{AsO}_4)_2\text{Co}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$; e esmaltita, As_2Co . Está presente também no solo e na água do mar, e faz parte de moléculas importantes para o metabolismo animal, como a vitamina B12 (cianocobalamina). ⁽⁴⁾

Devido a sua elevada permeabilidade magnética, mesmo em altas temperaturas (até 1.121°C), é especialmente empregada na produção de ligas magnéticas, utilização que consome cerca de um quarto da produção mundial. O restante é destinado à fabricação de peças de precisão e de ligas especiais para odontologia, ou como matéria-prima na indústria de cerâmica. Um dos principais sais de cobalto é o sulfato CoSO_4 , empregado em processos de galvanoplastia, na preparação de agentes secantes e

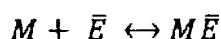
na fertilização de pastagens. Outros sais de cobalto têm importantes aplicações na produção de catalisadores, secantes, etc. ⁽³⁾

Na natureza é encontrado somente o isótopo de peso atômico 59, mas pode-se obter o isótopo Co60. Radioativo, que constitui a base das bombas de cobalto utilizadas na terapia de câncer. ⁽³⁾

2.3. Extração por solvente

O processo de extração por solventes, conhecido há mais de cem anos, se baseia na distribuição de uma espécie ou metal entre duas fases imiscíveis. Os conhecimentos básicos sobre esse processo são derivados da química analítica. Notável desenvolvimento dessa técnica foi observada na década de 40, em função da necessidade de separar e recuperar material radioativo levando a sua aplicação em larga escala. ⁽¹⁾

Desde então tem sido realizados muitos trabalhos voltados para o desenvolvimento tanto de reagentes quanto de equipamentos resultando na adoção da técnica de extração por solvente para recuperação de metais não ferrosos. Esse processo pode ser descrito por uma equação de equilíbrio do tipo:



Na primeira etapa, denominada extração, o metal (M) é transferido de uma fase aquosa para uma orgânica (\bar{E}), formando o complexo ($M\bar{E}$). Para que a transferência aconteça é necessário que o equilíbrio da equação acima esteja deslocado para a direita. Na segunda etapa, ou seja, na reextração, o metal é transferido da fase orgânica para a fase aquosa invertendo o deslocamento do equilíbrio da equação para a esquerda. ⁽¹⁾

Assim o processo de extração por solvente pode ser considerada como uma operação simples, que requer somente o deslocamento do equilíbrio entre os processos de extração e re-extração, tornando-se muito atraente para a utilização no processo hidrometalúrgico de diferentes metais. ⁽¹⁾

Entretanto, a compreensão dos mecanismos envolvidos no sistema de extração

de alguns metais pode se tornar bem mais complexa em função de diversos fatores, dentre os quais podem ser ressaltados o tipo de extratante e a composição da fase aquosa. ⁽¹⁾

Tratando-se da separação de metais através de técnicas hidrometalúrgicas, os métodos que apresentam uma maior amplitude de aplicação são os processos de troca-iônica (IX) e extração por solventes (SX). A troca-iônica é indicada para o tratamento de soluções diluídas, uma vez que o agente orgânico é totalmente insolúvel em fase aquosa. Por outro lado, apesar de apresentar perdas apreciáveis em soluções diluídas, a extração por solventes aplica-se, universalmente, a sistemas mais concentrados, devido à sua alta seletividade, produzindo soluções concentradas que permitem a obtenção do metal com elevada pureza (FIGURA 2). ^(1, 11)

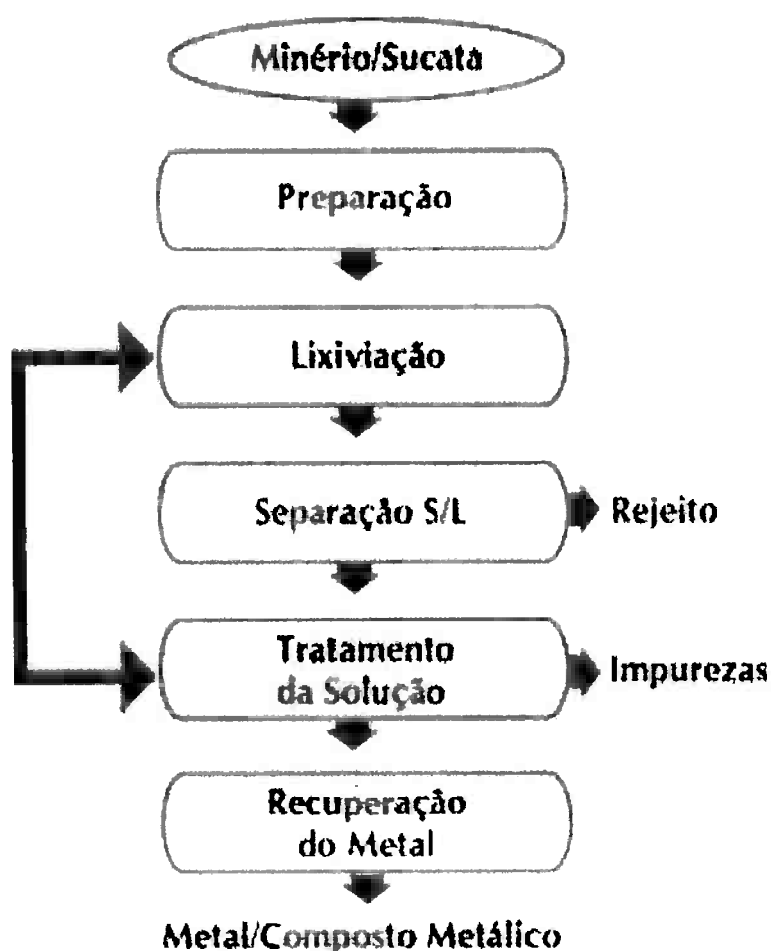


Figura 2. Fluxograma genérico de processo hidrometalúrgico. ⁽¹⁾

2.4. Teoria de extração por solvente

Quando uma fase aquosa contendo um metal é contactada com a fase orgânica, o metal será distribuído entre as duas fases. Essa distribuição pode ser de natureza química ou física dependendo do sistema. Os processos físicos são aqueles que envolvem a extração de moléculas simples que formam ligações covalentes não eletricamente carregadas, tais como haletos de arsênio, de antimônio e de mercúrio em solvente orgânico tal como tetracloreto de carbono. Nesses casos o coeficiente de distribuição do soluto entre as fases – D é independente tanto da concentração total deste soluto como da relação de fases, sendo, portanto, simplesmente a relação da concentração do soluto entre as duas fases. ⁽¹⁾

Equação 2. Coeficiente de distribuição.

$$D = \bar{S} / S$$

Sendo D , o coeficiente de distribuição, \bar{S} a concentração do soluto na fase orgânica e S a concentração do soluto na fase aquosa.

Assim a extração depende somente da solubilidade da espécie do metal no solvente, não ocorrendo nenhuma interação química, ou seja, o soluto apresenta a mesma forma nas duas fases. Nos demais sistemas, a extração de um metal depende da ocorrência de reações químicas entre as espécies do metal presentes na fase aquosa e um ou mais componentes do extratante orgânico. ⁽¹⁾

Normalmente um íon metálico está presente em uma solução aquosa na forma hidratada e, conseqüentemente, com pouca ou nenhuma tendência de ser transferido para a fase orgânica. Em função disso, para que ocorra a transferência desejada, o íon metálico precisa ser modificado, seja através da neutralização de sua carga ou substituição da camada de hidratação por outra molécula ou íon. ⁽¹⁾

Isso pode ser obtido de diversas formas dentre as quais podem ser citadas:

- Complexação do íon metálico com outro íon de carga contrária para formar uma espécie neutra que, simultaneamente substitui parte ou totalmente a água de

hidratação do íon metálico; ⁽¹⁾

- Formação de uma associação iônica complexa que permite a formação de uma espécie neutra com o extratante; ⁽¹⁾

- Substituição da água de hidratação por moléculas do solvente. ⁽¹⁾

Este processo pode ser compreendido como uma mudança no caráter dos íons metálicos de hidrofóbicos. Assim, as reações de complexação que ocorrem podem ser consideradas estritamente como reações de substituição. ⁽¹⁾

Os mecanismos de extração que são classificados de acordo com a natureza do metal a ser extraído em sistemas que envolvem:

- Formação de compostos; ⁽¹⁾
- Associação iônica; ⁽¹⁾
- Solvatação do íon metálico ⁽¹⁾

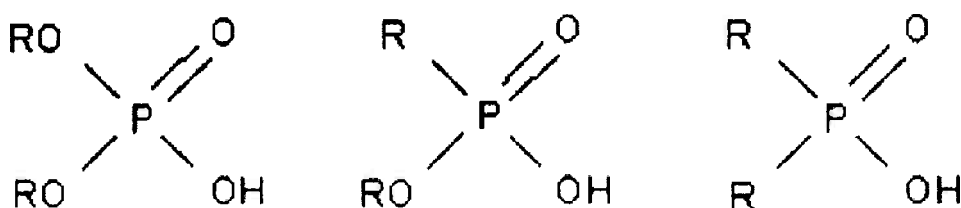
2.5. Princípio Químico

O princípio químico que rege a extração com solventes é o equilíbrio de distribuição de um soluto (a espécie metálica em solução, M) entre as duas fases líquidas imiscíveis (a aquosa e a orgânica). A fase orgânica contém uma substância denominada de extratante, com forte afinidade para o soluto, devido à existência de grupos ativos susceptíveis de formar ligações químicas estáveis. Em certos casos, o extratante pode ser usado puro, mas vulgarmente é utilizado dissolvido num diluente (normalmente uma fração do petróleo barata, acessível e não tóxica, como o querosene). Além do diluente, pode ser adicionado, à fase orgânica, um modificador com o principal objetivo de melhorar a separação física após contato das duas fases, evitando em muitas situações, a formação de uma terceira fase orgânica. Álcoois de cadeia longa ou TBP (tributilfosfato) são exemplos de modificadores utilizados na extração com solventes. ^(8, 12, 13)

Em hidrometalurgia, a maior parte dos processos de extração de metais dissolvidos em solução aquosa envolve reações químicas. O tipo de reação depende dos extratantes utilizados e da especificação dos metais em solução. Utilizam-se como

extratantes diversas classes de compostos orgânicos, de que se destacam: (1) ácidos orgânicos como os ácidos organofosforados (fosfóricos, fosfônicos, fosfinicos) (figura 3), carboxílicos e sulfônicos, que funcionam como permutadores catiónicos, formando complexos estáveis com os metais na fase orgânica; (2) agentes quelantes como as hidroxioximas, β -dicetonas e hidroxiquinolinas, que formam quelatos com os metais na fase orgânica, sendo também permutadores catiónicos; (3) reagentes aniônicos como as aminas e os sais orgânicos de amônio, que atuam como permutadores aniônicos, formando adutos na fase orgânica; (4) agentes solvatantes como as cetonas e os organofosforados neutros, que extraem os metais em formas neutras, por solvatação.⁽¹³⁾

O mecanismo de extração consiste na permuta iônica do hidrogénio do extratante com o cátion metálico, existente na solução aquosa, (M^{n+}), formando-se um complexo estável na fase orgânica.



Ácidos Fosfóricos Ácidos Fosfônicos Ácidos Fosfinicos

Figura 3. Principais tipos de ácidos orgânicos da classe dos organofosforados utilizados em hidrometalurgia. fórmula química simplificada: ha, com a = (r₂on...)poo; r representa um substituinte alquilo ou arilo.

O mecanismo de extração dos extratantes ácidos pode ser genericamente apresentado pela seguinte equação química:

Equação 3. Equação de extração por solvente



Onde HA representa o extratante ácido e MA_n o complexo metálico formado na fase orgânica. As fórmulas dos complexos metálicos na fase orgânica podem ser mais extensas do que a apresentada, porque podem ocorrer fenômenos de

solvatação e/ou polimerização. ⁽⁸⁾

A EQUAÇÃO 3 permite verificar que a extração é favorecida pelo aumento de pH e pela concentração do extratante. O pH é um dos principais fatores a otimização num processo de extração com solventes envolvendo extratantes acídicos. Para que o equilíbrio se desloque no sentido direto, ou seja, no sentido da extração do metal, é necessário neutralizar a concentração de íons H⁺ formada. ⁽⁸⁾

Variações de temperatura poderão também condicionar a extração de determinados metais contudo, não sendo um fator predominante na eficiência extrativa, realizaram-se todos os ensaios à temperatura ambiente o que, a nível industrial, permite reduzir os custos. ⁽¹⁴⁾

A reação química é caracterizada pela seguinte constante de equilíbrio:

Equação 4. Constante de equilíbrio

$$K = \frac{[MA_n]_{org} [H^+]_{aq}^n}{[M^{n+}]_{aq} [HA]_{org}^n}$$

Ao substituir na EQUAÇÃO 4 o quociente das concentrações do metal nas fases orgânica e aquosa pelo coeficiente de distribuição, obtêm-se

Equação 5. Coeficiente de distribuição

$$K = D \frac{[H^+]_{aq}^n}{[HA]_{org}^n}$$

Aplicando logaritmos,

Equação 6. Logaritmo do coeficiente de distribuição

$$\log D_M = \log K + n \text{ pH} + n \log[HA]$$

A **EQUAÇÃO 6** permite calcular a constante de equilíbrio K e o valor de n ao determinar experimentalmente os valores de coeficientes de distribuição para diferentes valores de pH , e representar graficamente $\log D$ versus pH , a valores constantes de molaridade do solvente (Figura 4).⁽⁸⁾

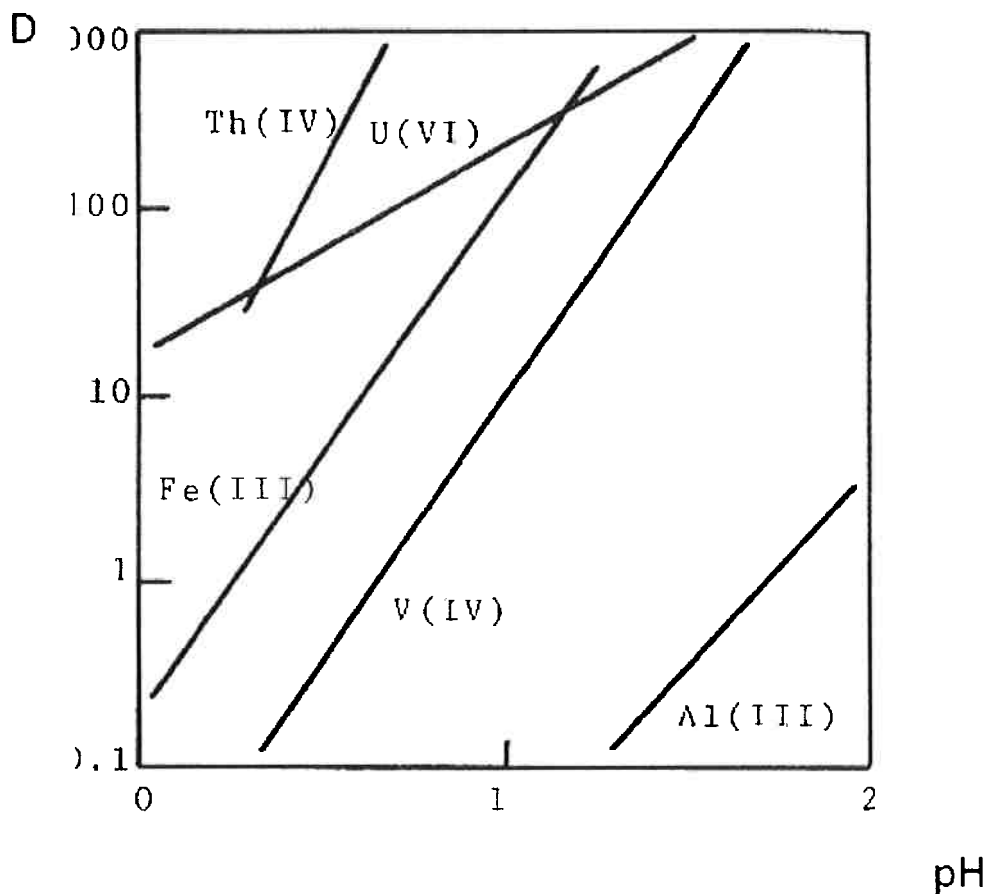


Figura 4. Coeficientes de distribuição em função do pH. Extratante: 0,1 mol.dm⁻³ DEHPA.⁽⁸⁾

O afastamento do valor teórico poderá indicar que a extração do metal não é tão simples como o descrito na equação 1, podendo estar a ocorrer fenômenos como a

formação de complexos metálicos na fase aquosa, a polimerização na fase orgânica, entre outros. ⁽¹³⁾

Para avaliar a eficiência de extração, também se utiliza a percentagem de extração, E, definida por,

Equação 7. Porcentagem de extração (e)

$$E = \frac{100 D}{D + A/O}$$

Em que A/O representa a razão entre os volumes das fases aquosa e orgânica, respectivamente. Se os volumes das duas fases foram iguais, então A/O = 1.

Na Figura 5, estão representadas curvas de porcentagem de extração em função do pH, utilizando como extratante o DEHPA. Um aspecto importante observável nestas curvas é a seletividade do extratante para os diferentes metais. No exemplo da Figura, o ferro é preferencialmente extraído ao cobre. Contudo, existindo numa solução Fe, Zn e Cu, não será possível extrair este último metal sem que ocorra simultaneamente co-extração de Zn e Fe. ^(8, 12)

Estas curvas permitem uma primeira indicação sobre o pH ao qual ocorre extração de um determinado metal, mas só são válidas para um conjunto definido de condições experimentais. Uma vez alteradas estas condições, por exemplo, a razão de fases O/A, a concentração do extratante e/ou do metal a extrair, as curvas podem sofrer um deslocamento. ^(8, 12)

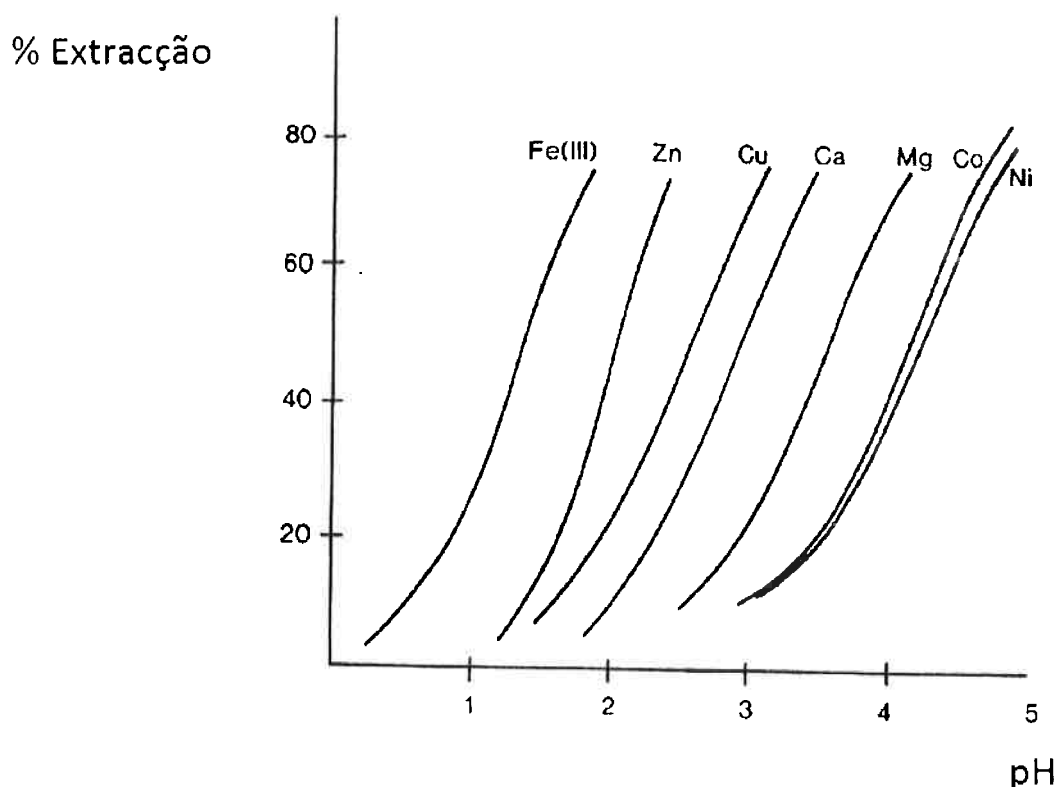


Figura 5. Equilíbrio de distribuição de vários metais de DEHPA. Fase aquosa: soluções de sulfato. ⁽⁸⁾

A possibilidade de separar uma mistura binária de metais pode ser verificada pela distância relativa das curvas % Extração versus pH. Desta forma pode utilizar-se um parâmetro designado de $pH_{1/2}$, que representa o valor de pH ao qual a extração de uma dada espécie é de 50 %. Estes valores podem ser estimados, a partir das curvas de porcentagem de extração versus pH (Figura 5). Valores baixos de $pH_{1/2}$ indicam uma grande afinidade do extratante para uma determinada espécie ⁽⁸⁾.

A diferença entre os valores de $pH_{1/2}$, $\Delta pH_{1/2}$, entre dois metais é uma indicação da posição relativa das respectivas curvas de extração e logo da seletividade desse extratante para um dos metais relativamente ao outro. Quanto maior essa diferença, mais simples é a separação e maior a pureza obtida nas diferentes fracções metálicas produzidas ⁽⁸⁾.

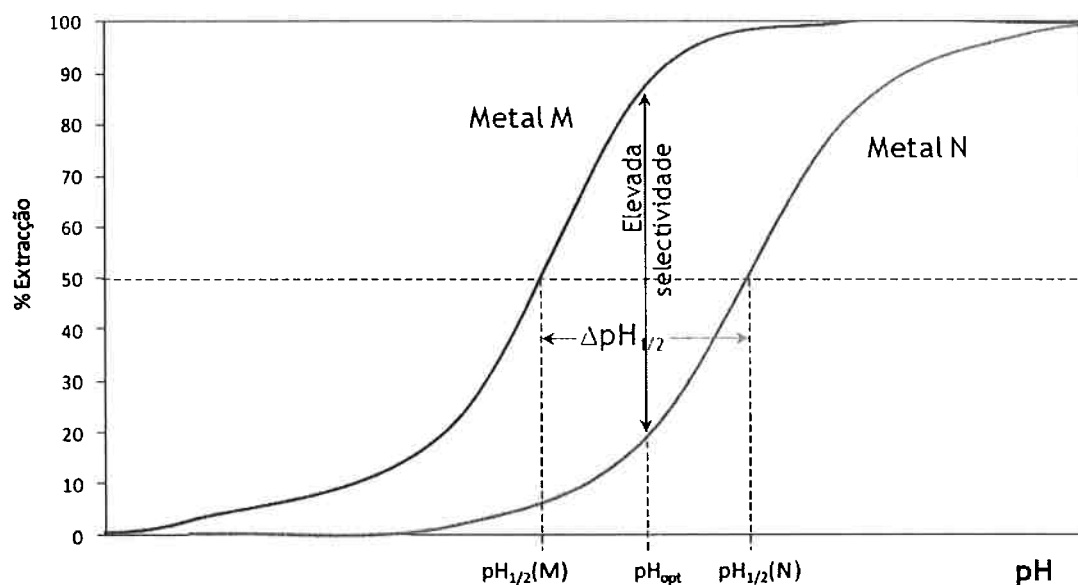


Figura 6. Esquema explicativo do cálculo do valor ótimo do pH de separação dos metais m e n, com base nos respectivos valores de pH_{1/2}. ⁽⁸⁾

O equilíbrio de distribuição de um ou mais soluto, entre duas fases, é normalmente representado graficamente pelas denominadas curvas de equilíbrio ou isotérmicas de equilíbrio. Nestas curvas, é representado nas ordenadas a concentração do soluto na fase orgânica e nas abcissas a sua concentração, na fase aquosa, para valores constantes de temperatura, pH e da concentração inicial do extratante. Nestas curvas, a zona do patamar corresponde a uma concentração constante na fase orgânica, ou seja, a saturação da fase orgânica. A concentração a que se dá esta saturação denomina-se capacidade do extratante (carga máxima) ⁽⁸⁾.

Na figura 6 (a) estão representadas três curvas que estão normalmente associadas a isotérmicas de extração. As isotérmicas típicas de uma extração com solventes são semelhantes à curva II, enquanto que a curva I diz respeito a sistemas onde se obtêm coeficientes de distribuição elevados e onde é possível obter esgotados mais puros. A curva III encontra-se deslocada para a direita e apresenta a forma de um “S” devido a fenômenos de polimerização ou formação de complexos metálicos. ⁽¹²⁾

Este tipo de isotérmicas não permite obter uma concentração baixa, do metal extraído, no esgotado, pelo que a eficiência de extração será reduzida. ⁽¹²⁾

Na FIGURA 7(b) estão representadas três isotérmicas do níquel para diferentes concentrações de solvente; verifica-se que para cada concentração do solvente correspondem capacidades diferentes. ⁽⁸⁾

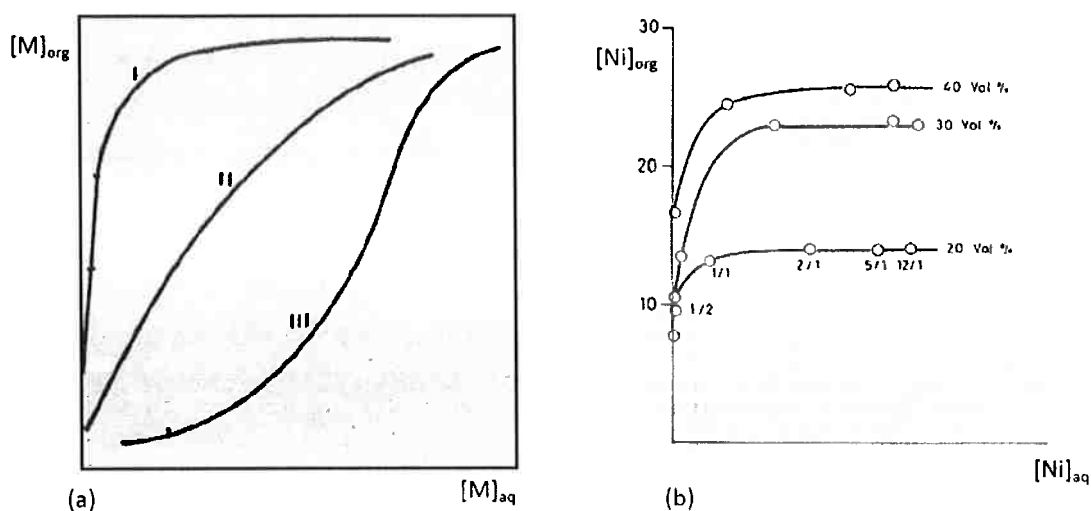


Figura 7. (a) isotérmicas de extração; (b) isotérmicas de equilíbrio de extração, a pH 6.0, do níquel com dehp(na), a diferentes concentrações (%), em querosene. Razão de fases a/o.

As curvas de equilíbrio podem ser obtidas por dois métodos: método das relações de fases e o método dos contatos sucessivos.

No primeiro método são realizados diferentes contatos, em ampolas de decantação, entre a fase orgânica livre e a fase aquosa que contém uma determinada concentração da espécie a extrair, até se atingir o estado de equilíbrio. Cada contato corresponde a uma diferente relação de volumes das fases orgânica/aquosa, O/A, por exemplo, 1/10, 1/5, 1/2, 1/1, 2/1, 5/1 e 10/1. ^(8, 9)

No método dos contatos sucessivos, após definição de uma relação de fases O/A, é efetuado o contato entre as duas fases, até se atingir o equilíbrio. As fases são separadas e nova aquosa fresca é posta em contato com a orgânica já carregada, na mesma relação de fases. Este processo repete-se até se atingir uma fase orgânica saturada. ^(8, 9)

Em alternativa, é possível o contato sucessivo das fases orgânica livres e aquosa carregada, numa sequência piramidal, de acordo com a Figura 8. Cada contato corresponderá a um ponto (x,y) na isotérmica; enquanto que os contatos do lado esquerdo do esquema conduzirão a aquosas e orgânicas mais carregadas (topo da curva), os do lado direito permitirão obter fases mais descarregadas (parte de baixo da curva). ^(8, 9)

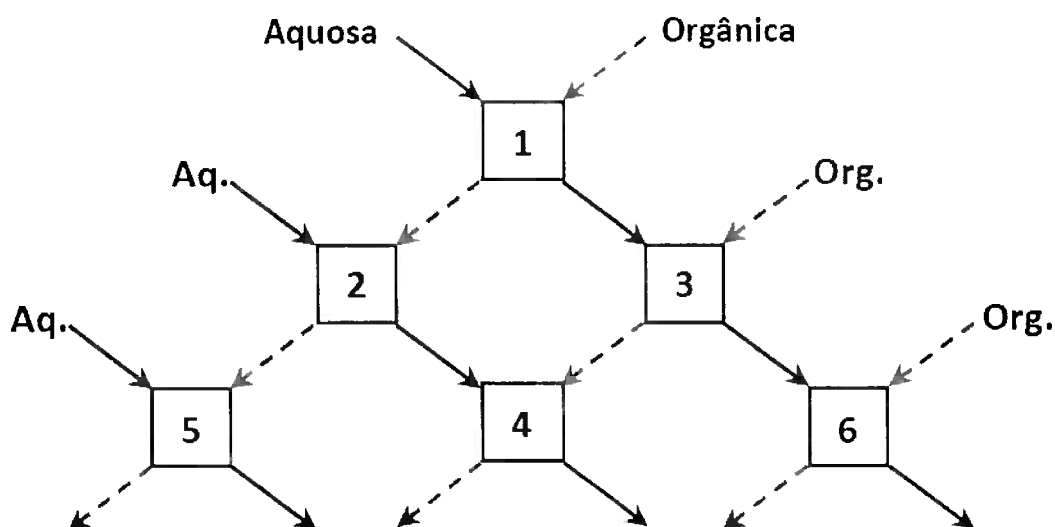


Figura 8. Ensaios para a determinação da curva de equilíbrio, por contatos sucessivos em cascata.

A capacidade do extratante, com uma determinada concentração, pode ser obtida utilizando qualquer um dos métodos referidos.

O conhecimento desta curva de equilíbrio desempenha um papel fundamental na determinação das condições de funcionamento de um processo de extração, permitindo relacionar as concentrações do metal nas duas fases e deste modo, prever a eficiência do processo ⁽⁸⁾.

2.6. Extratante

O solvente é constituído da mistura de um agente de extração e um diluente. O agente de extração é conhecido como extratante que forma um complexo seletivo com o elemento de interesse a ser extraído. O líquido no qual é dissolvido é chamado diluente, que promove maior contato entre as duas fases. (4)

O critério de seleção de um extratante inclui fatores, tais como, a eficiência e a seletividade de extração em relação a espécie de interesse, a eficiência e a seletividade na reextração, as características de separação de fase, as perdas por solubilidade em fase

aquosa e o custo. Dentre os parâmetros estruturais, que podem ser variados para se obter um extratante com um desempenho desejado, incluem-se as estruturas ácidas ou neutras, contribuições estéricas ou eletrônicas dos substituintes, características hidrofílicas ou hidrofóbicas, substituintes ramificados e estabilidade eletrônica das ligações. Em alguns casos, modificadores podem ser adicionados aos extratantes para melhorar o desempenho e diminuir problemas físicos, sem modificar sua estrutura. ⁽¹⁾

A química dos organofosforados tem a versatilidade de possibilitar a sintetização de extratantes os quais atendem a uma ampla faixa das propriedades requeridas. Embora vários produtos e propriedades estejam disponíveis, existe, ainda, potencial para maiores expansões nesta classe de extratantes, se forem desenvolvidas ou definidas novas necessidades. Este grupo inclui ésteres ortofosfóricos, ácidos fosfóricos, fosfônicos e fosfinicos e alguns compostos similares, contendo grupos poli funcionais. ^(1, 14)

O diluente tem como função dissolver o agente de extração, tanto na forma livre como de complexo metálico. Sua solubilidade em fase aquosa deve ser pequena para evitar as perdas por dissolução. Pode ser um hidrocarboneto ou outra substância orgânica não miscível em água ⁽¹⁾.

O agente modificador é adicionado ao solvente para aumentar a solubilidade do extratante ou de seus sais, ou ainda, da espécie extraída durante a extração ou reextração. É também usado para evitar a formação de emulsões. ⁽⁴⁾

2.6.1. Agentes de extração que formam compostos

Os agentes de extração que formam compostos incluem duas classes, classificados como extratantes ácidos e quelantes. Os extratantes ácidos extraem o metal através do mecanismo de troca catiônica, no qual o íon hidrogênio do extratante é substituído pelo íon do metal.

Extratantes como o DEHPA, Cyanex 272 ou o PC-88A (baseado no ácido 2-etilhexilfosfônico-éster mono(2-etilhexílico) são normalmente utilizados em vários estudos para separar os diferentes metais existentes. Estes extratantes acídicos atuam por mecanismos de troca catiônica, com formação de complexos metálicos na fase

orgânica, sendo potencialmente extratantes de todos os cátions metálicos conseguindo-se atingir a seletividade desejada por controlo preciso do pH de extração. ⁽⁸⁾

Os extratantes acídicos extraem mais eficientemente os cátions trivalentes, seguindo-se os bivalentes e finalmente os monovalentes, havendo obviamente exceções a esta regra. Assim, metais como o ferro e as terras-raras (trivalentes) podem ser extraídos a valores relativamente baixos de pH (e.g. pH 1-2 para o Fe³⁺ com o DEHPA). O zinco, metal bivalente, é uma exceção sendo extraído a pH relativamente baixo (e.g. pH 2 com o DEHPA). Outros metais bivalentes como o níquel e o cobalto, só são extraídos a valores mais elevados de pH: por exemplo, o cobalto e o níquel podem ser separados pelo DEHPA a pH 3-4, sendo o cobalto o metal preferencialmente extraído, embora com pequena seletividade; usando o Cyanex 272, a separação Co-Ni é muito mais seletiva mas ocorre a valores superiores de pH (aproximadamente 5). ⁽⁹⁾

Neste trabalho usaremos como extratantes dois ácidos (CYANEX 272 E DEHPA).

Os extratantes ácidos são reagentes orgânicos derivados de ácidos fosforosos e ácidos carboxílicos, muito utilizados comercialmente.

2.6.2. DEHPA

- DEHPA – ácido di(2-etilhexil) fosfórico, da Albright and Wilson Americas, M = 322.4 g/mol; pureza: 98% (p/p); densidade (20°C) = 0.977; viscosidade (40°C) = 53 cp; ponto de inflamação: >200°C; ⁽¹⁴⁾

2.6.3. CYANEX 272

- Cyanex 272 - ácido bis (2,4,4-trimetilpentil) fosfínico, da Cytec, M = 290 g/mol; pureza: 85% (p/p); densidade (24°C) = 0.92; viscosidade (50°C) = 37 cp; ponto de inflamação: >108°C. ⁽¹⁴⁾

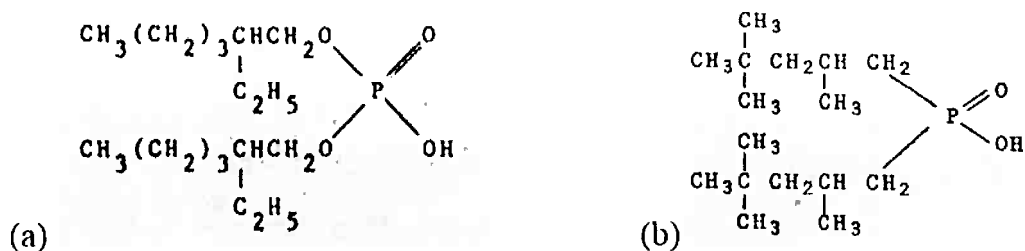


Figura 9. Fórmula de estrutura do DEHPA (a) e do CYANEX 272 (b)

2.7. Variáveis do processo

São vários os parâmetros que exercem influência no rendimento e seletividade do processo de extração por solventes. Durante a operação devem ser controlados alguns fatores, como por exemplo: as concentrações das diferentes espécies do sistema, metais, agentes de extração, valor do pH; relação entre os volumes das fases orgânicas e aquosas (O/A); formação de emulsões ou de uma terceira fase estável; temperatura; perdas dos agentes de extração por solubilidade na fase aquosa, evaporação, adsorção, por arraste ou degradação química. ⁽¹⁾

2.7.1. Efeito do pH

Todos os extratantes quelantes ou ácidos utilizados na extração líquido - líquido liberam H^+ na reação de extração do metal, da forma da EQUAÇÃO 3.

Quanto maior a extração do metal, maior a quantidade de íons hidrogênio produzido o que leva a uma redução do pH, decorrente, portanto da protonação do extratante. ⁽¹⁾

Quanto mais alto o pH de equilíbrio do sistema, menos será a concentração de extratante necessária para atingir uma determinada extração do metal e vice versa. A uma concentração constante do extratante, o coeficiente de extração cresce com o

aumento do pH, conforme pode ser observado na figura 10, exceto em casos onde ocorre hidrólise ou complexação do metal. ⁽¹⁾

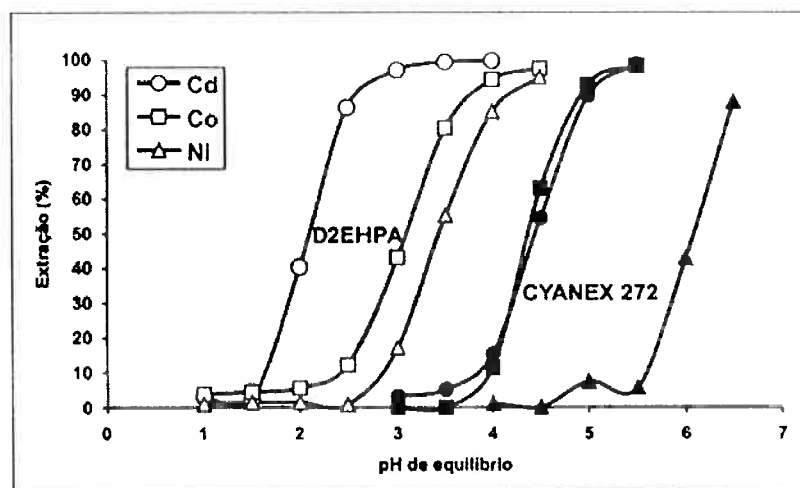


Figura 10. Porcentagem de extração x pH de equilíbrio

Estes complexos dependem do número de oxidação do metal. Assim, para o cobalto, 2 moléculas de DEHPA são envolvidas na reação enquanto para o Fe^{3+} 3 moléculas de DEHPA estão envolvidas e assim por diante. ⁽¹¹⁾

Para baixos valores de pH, a extração decresce, como resultado da protonação do extratante e, para elevados valores de pH, a extração decresce como resultado da hidrólise do metal. Logo a melhor condição de extração se verifica a um pH logo abaixo do valor onde ocorre a sua hidrólise. ⁽⁴⁾

2.8. Isotermas de equilíbrio

A variação percentual do metal extraído em função das variáveis de processo é uma forma comum de avaliação do processo, porém o método de apresentação de dados mais frequentes é plotando os valores do coeficiente de distribuição ou seu logaritmo em função dos níveis dos parâmetros de processo. ⁽¹⁾

O conhecimento de dados de equilíbrio é fundamental e pode ser determinado analiticamente após estabelecido o equilíbrio das duas fases. O método mais simples é misturar as duas fases num funil de separação durante algum tempo e quantificar por meios analíticos convencionais a distribuição em massa das espécies envolvidas no processo de separação. A temperatura pode ter um grande efeito na posição de equilíbrio, logo os dados devem ser obtidos sob condições isotérmicas. ⁽¹⁾

A representação gráfica de variação da concentração do metal na fase orgânica com a variação da concentração do metal na fase aquosa é em geral denominada de isoterma de extração. ⁽¹⁾

2.8.1. Diagrama de McCabe - Thiele

Através deste diagrama pode ser previsto o numero de estágios teóricos necessários para efetuar uma determinada separação, sendo a primeira orientação para realização dos experimentos contínuos. ^(1, 8)

A construção deste diagrama é feita a partir da isoterma de equilíbrio, conforme apresentado na FIGURA 11. ⁽¹⁾

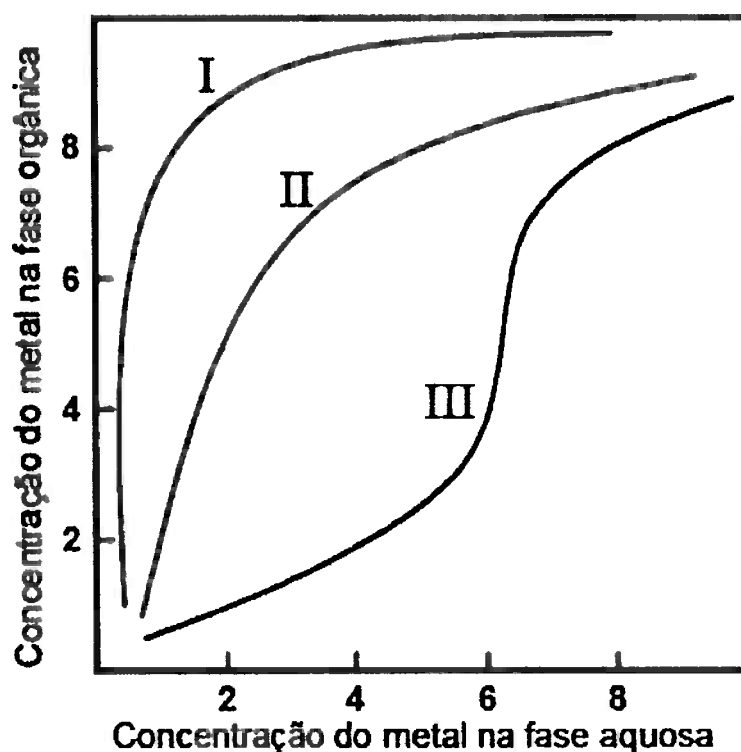


Figura 11. Isotermas de extração que podem ser elaboradas durante o processo de extração ⁽¹⁾

Uma linha vertical é traçada a partir da concentração do metal na alimentação aquosa, no eixo dos X. A linha de operação é a representação gráfica do balanço de massa do sistema. Sua inclinação é igual a relação de fases na alimentação A/O . Ela pode não passar pela origem dependendo da concentração desejada do metal no refinado. Finalmente, as linhas representando os estágios teóricos são traçadas começando da intercessão da linha vertical (concentração do metal na alimentação) com a linha horizontal (concentração do metal na fase orgânica carregada). As linhas horizontais terminam no contato com a isoterma de equilíbrio e desce verticalmente até a linha de operação. ^(1, 15)

Estas linhas representam as condições de extração dos estágios, denominadas de concentrações de equilíbrio nas fases aquosas e orgânicas. São tantos estágios teóricos quanto as linhas horizontais traçadas. ⁽¹⁾

Dependendo do tipo de isoterma de extração e sua correspondente linha de operação, diferentes diagramas podem resultar, o que implica em diferentes números de estágios teóricos, conforme pode ser observado na figura 12, curvas de extração e reextração, respectivamente. ⁽¹⁾

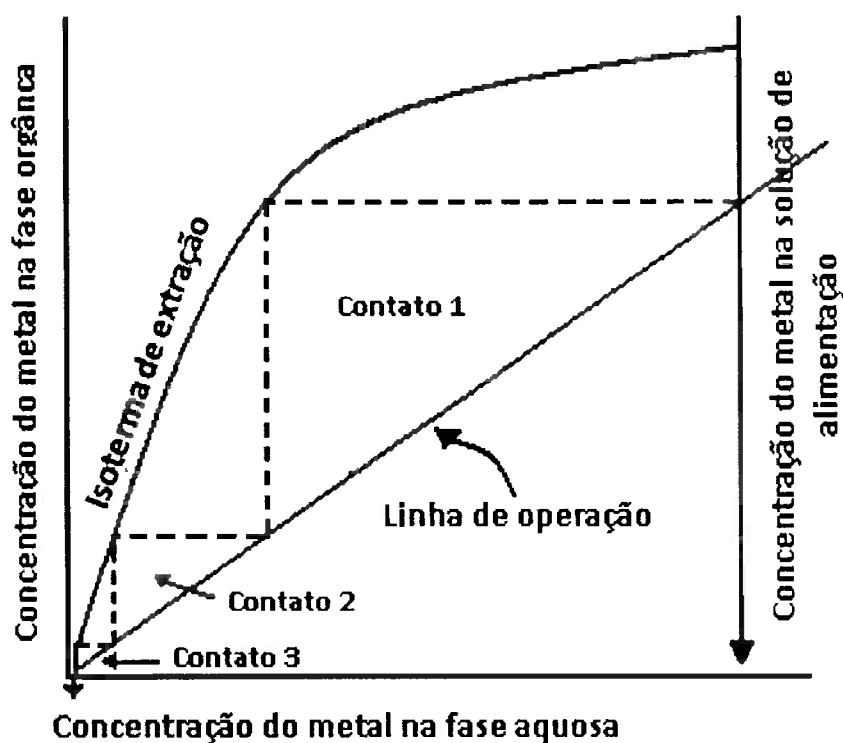


Figura 12. Diagrama de McCabe - Thiele para extração de metais em operações em contracorrente

3. Materiais e Métodos

O presente trabalho visa o estudo e desenvolvimento na separação de metais contidos no licor de lixiviação do minério de níquel, aplicando a técnica hidrometalúrgica de extração por solvente. A técnica foi aplicada a uma solução sulfatada de níquel com outros metais como cobalto, manganês, cobre e zinco.

Na figura abaixo, mostra-se um esquema simplificado da sequência de operações num processo hidrometalúrgico.

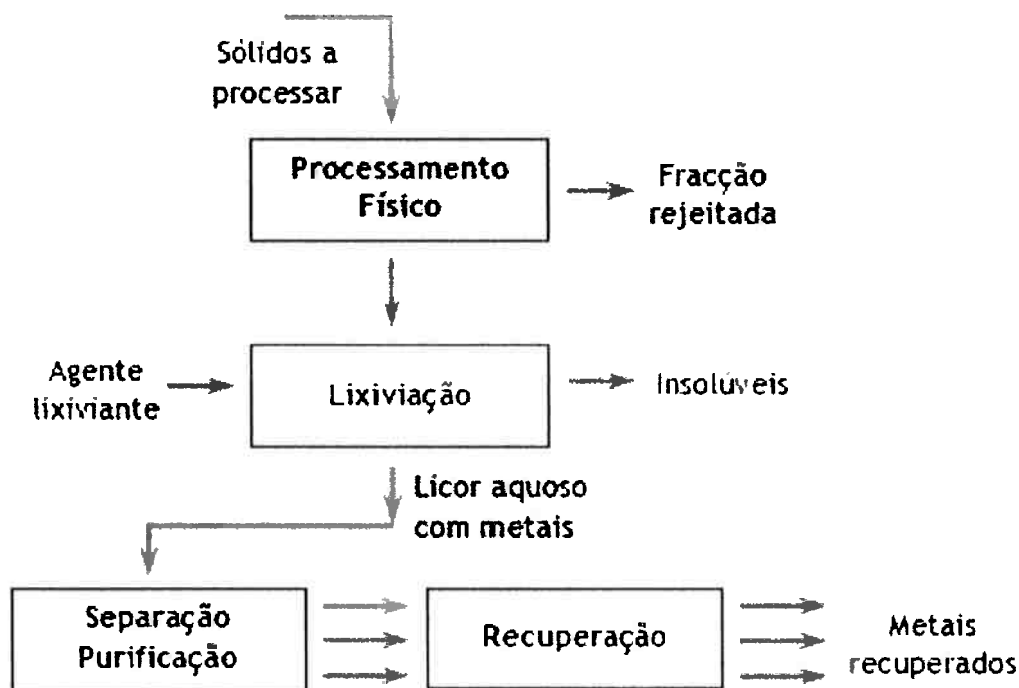


Figura 13. Processamento por via hidrometalúrgica

A etapa de extração por solvente se deu pela extração níquel e cobalto contido nas soluções através das extrações dos outros metais, investigando a influência de algumas variáveis do processo: pH e concentração do extratante.

A tecnologia de extração com solventes desempenha um papel relevante no processo, permitindo a separação dos metais e subsequentemente a produção de compostos metálicos com valor comercial.

3.1. Solução Aquosa

No presente trabalho a solução utilizada foi preparada através da dissolução sal dos metais níquel, cobalto, manganês, cobre e zinco, formando uma solução aquosa. As concentrações utilizadas para a preparação da solução encontram-se na tabela abaixo. Estas concentrações vêm da lixiviação do minério de níquel por ácido sulfúrico (Laterítico).

A concentração da solução aquosa utilizada para a realização deste trabalho corresponde à concentração do licor de lixiviação do minério laterítico, como apresentada na TABELA 3.

Tabela 3. Principais metais presentes na solução aquosa e suas respectivas concentrações

Metal	Teor (mg/L)
Ni	85000
Co	2003
Mn	250
Cu	145
Zn	46

3.2. Soluções Orgânicas

Os extratantes orgânicos utilizados foram o DEHPA e o Cyanex 272 (Figura 9), representantes das classes dos ácidos organofosfóricos e organofosfínicos.

Ambas as soluções foram preparadas adicionando-se o extratante orgânico ao diluente e eventualmente um modificador. Os extratantes avaliados foram dissolvidos em querosene na proporção de 20% de extratante orgânico para 80% de diluente (querosene).

3.3. Metodologia do Ensaio

3.3.1. Equipamentos

Os experimentos foram feitos no laboratório da ESCOLA POLITÉCNICA DA USP – DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS – LATEX (LABORATÓRIO DE RECICLAGEM, TRATAMENTO DE RESÍDUOS E METALURGIA EXTRATIVA), nos quais foram usados os seguintes equipamentos para sua realização:

- ❖ Para se medir o pH da solução no ensaio foi usado um pHmêtro da marca Quimis, modelo 400QS. Tal equipamento foi usado também para medir a temperatura, já que possui em sua extremidade um sensor.
- ❖ Para aumentar o contato e a velocidade das medidas foi utilizado um agitador mecânico da marca Fisatom, modelo 710.
- ❖ No laboratório ainda foi usado os materiais para procedimentos experimentais básicos do experiência e manuseio das soluções: béquer, proveta, haste de vidro, funil de separação, bureta, e funil analítico

3.3.2. Procedimentos adotados – Influência do pH

Para realizar os ensaios utilizamos um método experimental no laboratório, descrito abaixo:

Primeiramente medimos o volume, através de uma proveta, da solução aquosa sintética preparada. Colocamos a solução em um béquer de 300 ml para facilitar a agitação, encaixamos o béquer a um agitador mecânico, na qual a haste de vidro do agitador pudesse girar sem nenhum tipo de atrito a não ser com a solução. E para

finalizar esta primeira parte, colocamos o sensor do pHmetro em contato a solução para nos fornecer não só o pH, como a temperatura (FIGURA 14).



Figura 14. Eletrodo do pHmetro utilizado para medir os ajustes dos pHs da solução aquosa.

Logo que estivesse a montagem dos equipamentos acertada, íamos ajustando o pH com uma solução de NaOH 2M, para que se atingisse o valor previamente determinado dos ensaios.

Em seguida ao acerto do pH, mediamos um volume predeterminado da fração de solução orgânica e a adicionamos na solução sintética montada, contando a partir daí, 20 minutos de contato entre as duas fases (FIGURA 15).

Após os 20 minutos de preparo (tempo de equilíbrio entre as fases), desligávamos o equipamento e levávamos a solução até um funil de separação, já que a diferença de densidade das fases permitiam a separação por simples decantação, onde visivelmente na parte superior se encontrava a fase orgânica e na inferior a fase sintética (FIGURA 16).



Figura 15. Agitador mecânico usado para agilizar o contato das soluções sintética e orgânica.

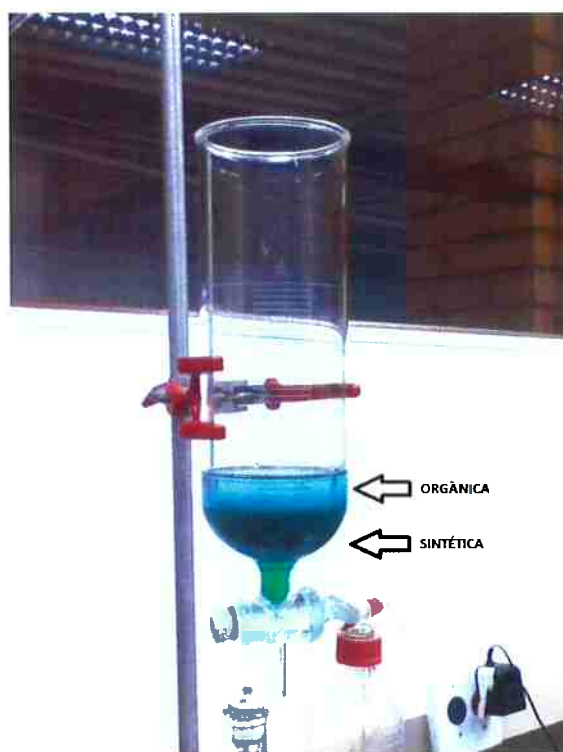


Figura 16. Funil de decantação usado para separar as soluções através da diferença de densidade das mesmas.

As soluções eram filtradas e acondicionadas e frascos para que fossem levadas a análise química (**FIGURA 17**).



Figura 17. Processo de colhimento das amostras através de um frasco plástico e com o auxílio de um funil filtrado.

O intervalo de pH trabalhado foi de pH 2,0 até pH 7,0, separados em 6 frações (2,0 – 3,0 – 4,0 – 5,0 – 6,0 – 7,0)

3.3.3. Procedimentos adotados – influência da temperatura

O método consiste em estudar o efeito da variação da temperatura na porcentagem de extração, utilizando o mesmo ensaio da variação do pH. É feita a alteração da temperatura das soluções orgânicas e sintética, variando o seu pH para medir a porcentagem de extração dos metais.

Para que fosse feita a análise, usamos luvas de aquecimento e um termômetro para medir a temperatura. O restante do ensaio é o mesmo usada na influência do pH (FIGURA 18).

A temperatura usada para este experimento foi de 50 °C.

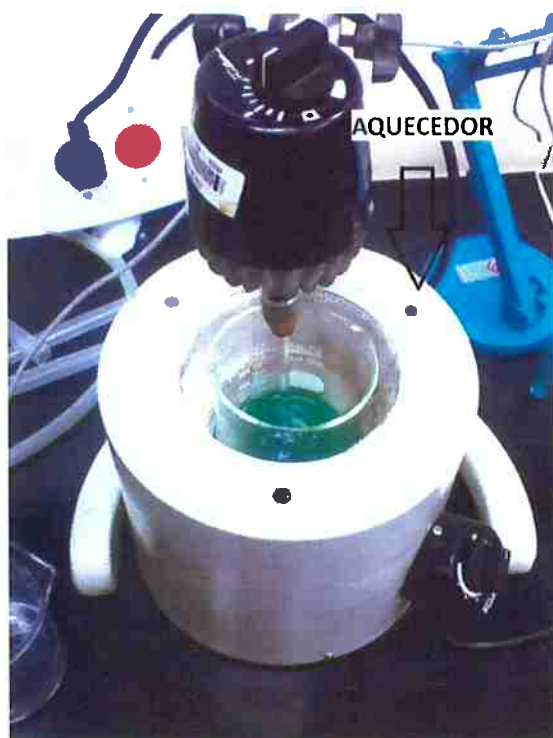


Figura 18. Luva aquecedora usada para elevar a solução da temperatura ambiente até a temperatura desejada.

3.3.4. Procedimentos adotados – isotermas de equilíbrio – diagrama de McCabe Thiele

Neste procedimento estamos interessados em determinar o número de contatos necessários para a purificação do níquel e cobalto presentes na solução aquosa.

Os ensaios consistem em alterar as proporções de contato entre a solução aquosa e a solução orgânica permanecendo um pH ótimo de extração do determinado metal, até que o níquel e cobalto apareçam de forma pura.

Para a realização do procedimento foram usados os mesmos passos da influência do pH, porém com a alteração das proporções das soluções de 1:5, 1:2, 1:1, 2:1 e 5:1, com determinado pH na temperatura de 50°C. Na **FIGURA 19** temos o gráfico dos metais e seu pH ideal para a extração pelo CYANEX 272.

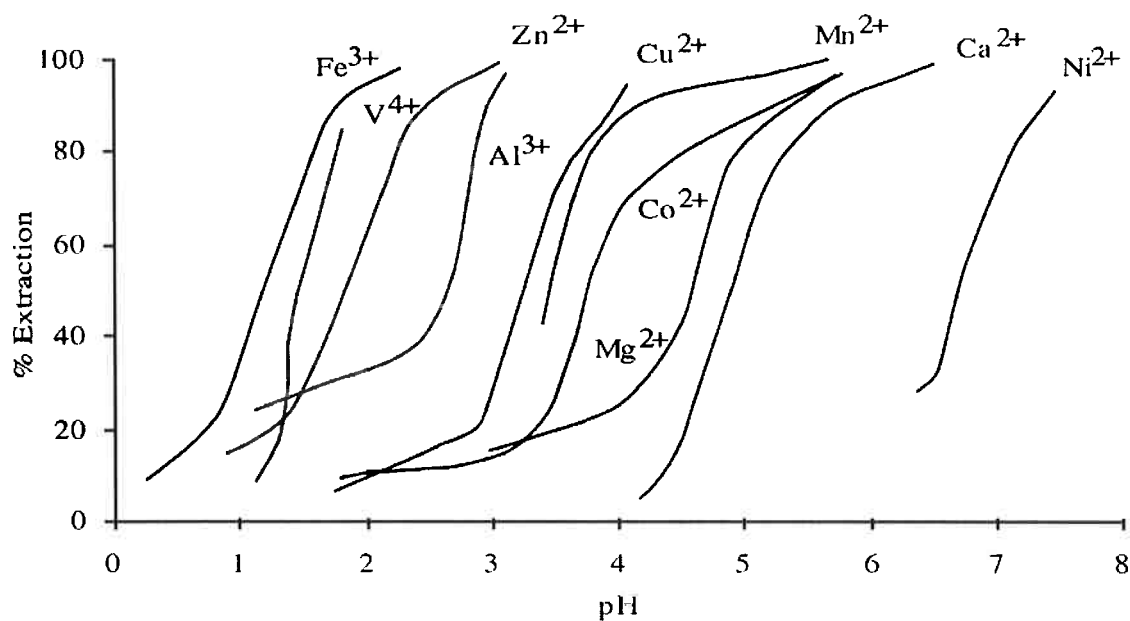


Figura 19. Extração de metais pelo extratante CYANEX 272 a partir de soluções de sulfato.

3.3.5. Análises Químicas

Para as análises químicas das amostras foram feitas diluições das mesmas para a leitura no equipamento de espectrometria de absorção atômica, e obter a concentração dos metais em cada amostra. No total, após a diluição, foram obtidas 134 amostras.

As soluções foram analisadas num espectrômetro modelo Agilent 710 ICP-OES, que se utiliza de um eletrodo arco voltaico para aquecer a atmosfera de argônio e elevar a uma temperatura de 10000 °C para formar o plasma.

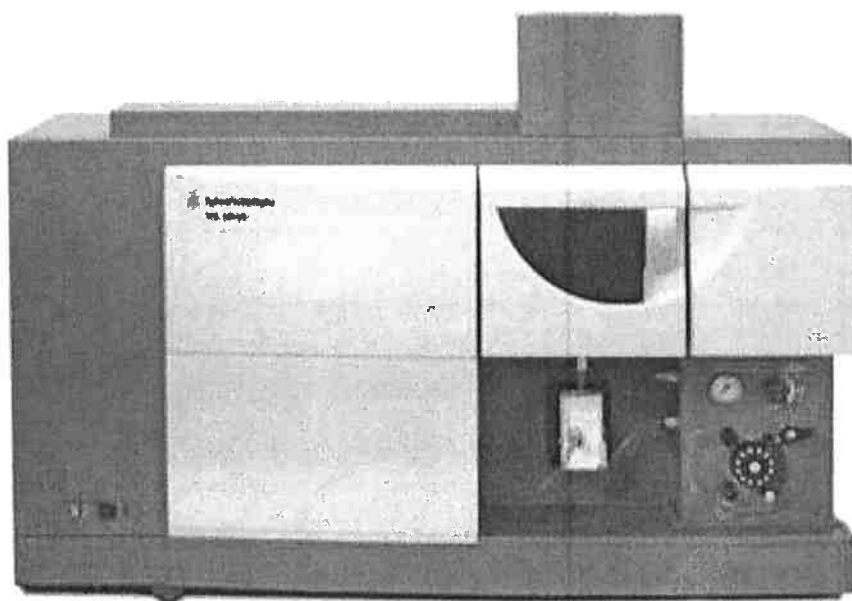


Figura 20. Espectrômetro atômico agilent 710 icp-oes

4. Resultados e Discussões

Neste capítulo apresentaremos os resultados das análises das amostras obtidas pelos ensaios e analisaremos cada metal em separado para verificar a quantidade de extração de acordo com o ensaio feito.

As amostras foram identificadas de acordo com o ensaio feito. Sua identificação segue nas tabelas abaixo.

Tabela 4. Identificação das amostras

ENSAIOS DE PH			
Ensaio de pH DEHPA	Número	Ensaio pH Cyanex	Número
Solução pH 2,0	1	Solução pH 2,0	7
Solução pH 3.0	2	Solução pH 3.0	8
Solução pH 4.0	3	Solução pH 4.0	9
Solução pH 5.0	4	Solução pH 5.0	10
Solução pH 6.0	5	Solução pH 6.0	11
Solução pH 7.0	6	Solução pH 7.0	12

ENSAIOS DE PH EM 50 °C			
Ensaio de pH DEHPA T50	Número	Ensaio de pH Cyanex T50	Número
Solução pH 2,0	13	Solução pH 2,0	18
Solução pH 3.0	14	Solução pH 3.0	19
Solução pH 4.0	15	Solução pH 4.0	20
Solução pH 5.0	16	Solução pH 5.0	21
Solução pH 6.0	17	Solução pH 6.0	22

ENSAIOS MCCABE THIELE T50 CYANEX					
	Proporção	Número		Proporção	Número
Zn pH 3,0	01:05	23	Cu pH 4,0	01:05	27
	01:02	24		01:02	28
	01:01	19		01:01	20
	02:01	25		02:01	29
	05:01	26		05:01	30

	Proporção	Número
Mn pH 5,5	01:05	31
	01:02	32
	01:01	21,22
	02:01	33
	05:01	34

4.1. Cobre

4.1.1. Influência do pH

Na figura 21 são mostradas a concentração de cobre de acordo com a variação do pH na solução aquosa. Para a realização dos testes foram usadas soluções orgânicas de Cyanex 272 e DEHPA com relação A/O = 1:1 e feitos a temperatura ambiente.

Pode-se observar que a extração do cobre pelo DEHPA começa em um pH abaixo da extração do CYANEX e o metal é praticamente todo extraído em pH 3,0, enquanto no CYANEX em pH 5,0.

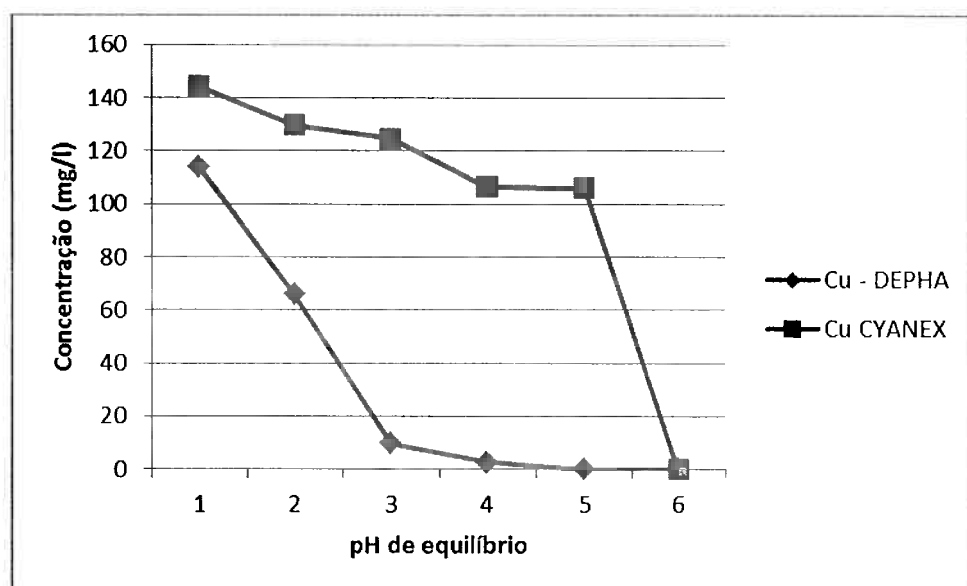


Figura 21. Concentração de cobre em função do pH na solução após o uso do extratante DEHPA e CYANEX

4.1.2. Influência do pH em temperatura de 50 °C

Na figura 22 são mostradas a concentração de cobre de acordo com a variação do pH na solução aquosa. Para a realização dos testes foram usadas soluções orgânicas de Cyanex 272 e DEHPA com relação A/O = 1:1 e feitos a temperatura de 50 °C.

Pode-se observar que a extração do cobre pelo DEHPA e do CYANEX tem um comportamento parecido na temperatura de 50 °C tendo suas extrações quase por completas entre o pH 4,0 e pH 5,0.

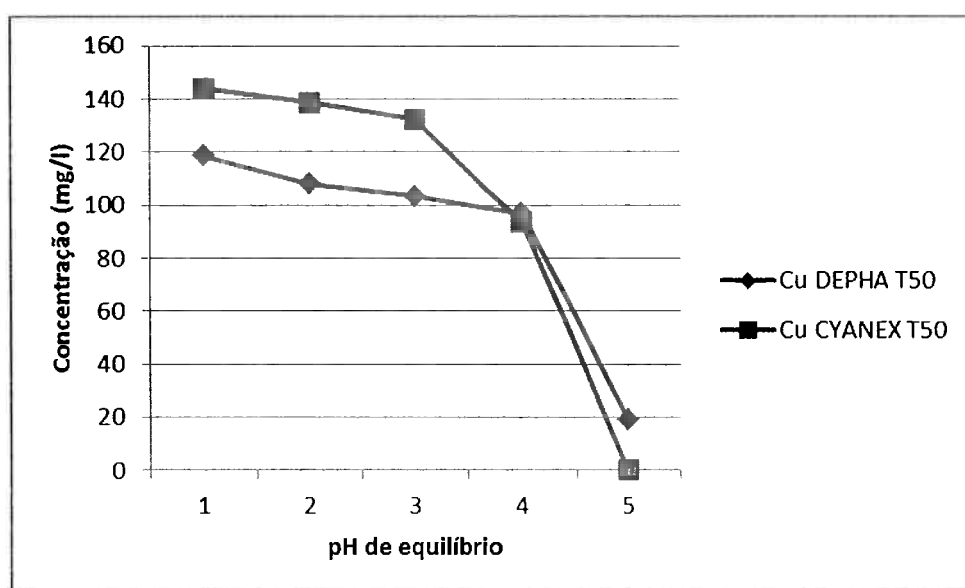


Figura 22. Concentração de cobre em função do pH na solução após o uso do extratante DEHPA e CYANEX em temperatura de 50 °C

4.2. Manganês

4.2.1. Influência do pH

Na figura 23 são mostradas a concentração de manganês de acordo com a variação do pH na solução aquosa. Para a realização dos testes foram usadas soluções orgânicas de Cyanex 272 e DEHPA com relação A/O = 1:1 e feitos a temperatura ambiente.

Pode-se observar a eficiência de extração do DEHPA em relação CYANEX. No pH 2.0 vemos que boa parte do metal já é extraído no DEHPA enquanto no CYANEX ele tem uma extração relevante a partir do pH 5.0.

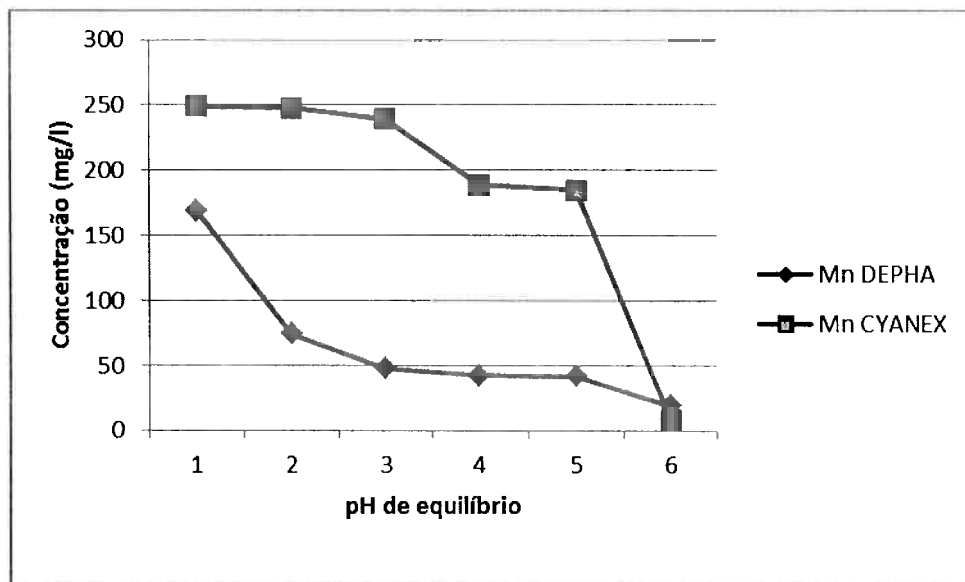


Figura 23. Concentração de manganês em função do pH na solução após o uso do extratante DEHPA e CYANEX.

4.2.2. Influência do pH em temperatura de 50 °C

A figura 24 mostra a concentração de cobre de acordo com a variação do pH na solução aquosa. Para a realização dos testes foram usadas soluções orgânicas de Cyanex 272 e DEHPA com relação A/O = 1:1 e feitos a temperatura de 50 °C.

Pode-se observar que a extração do cobre pelo DEHPA e do CYANEX tem um comportamento parecido na temperatura de 50 °C tendo suas extrações mais relevantes entre o pH 4,0 e pH 5,0.

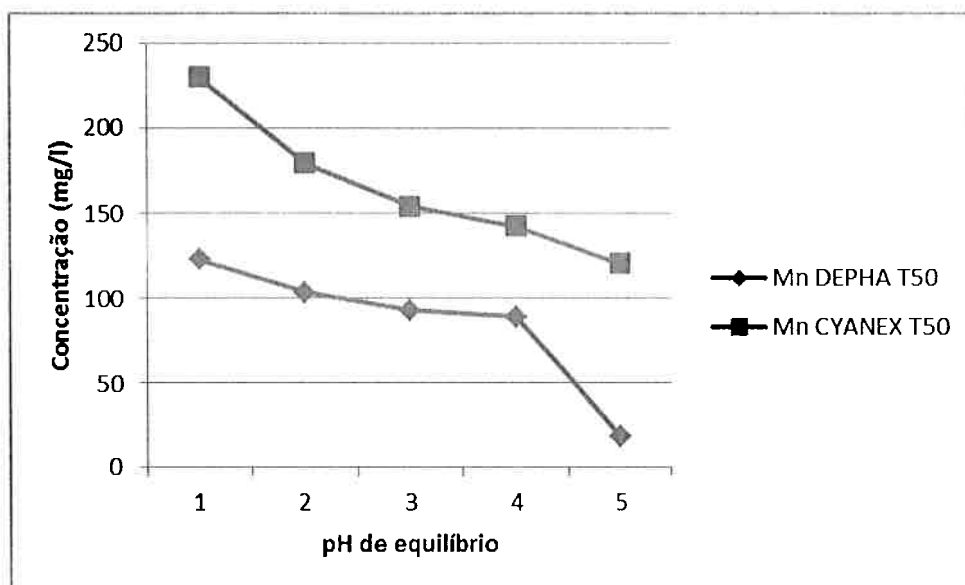


Figura 24. Concentração de manganês em função do pH na solução após o uso do extratante DEHPA e CYANEX em temperatura de 50 °C

4.3. Comparação entre a porcentagem de extração do cobre com o manganês

4.3.1. Influência do pH

Sob influência do pH em temperatura ambiente observa-se um comportamento bem semelhante na extração, tanto com o extratante orgânico DEHPA quanto com o CYANEX representados nas figuras 25 e 26.

Com o DEHPA já se vê a grande extração de ambos os metais entre os pHs 2,0 e 3,0. No CYANEX a grande parte da extração ocorrem após o pH 5,0.

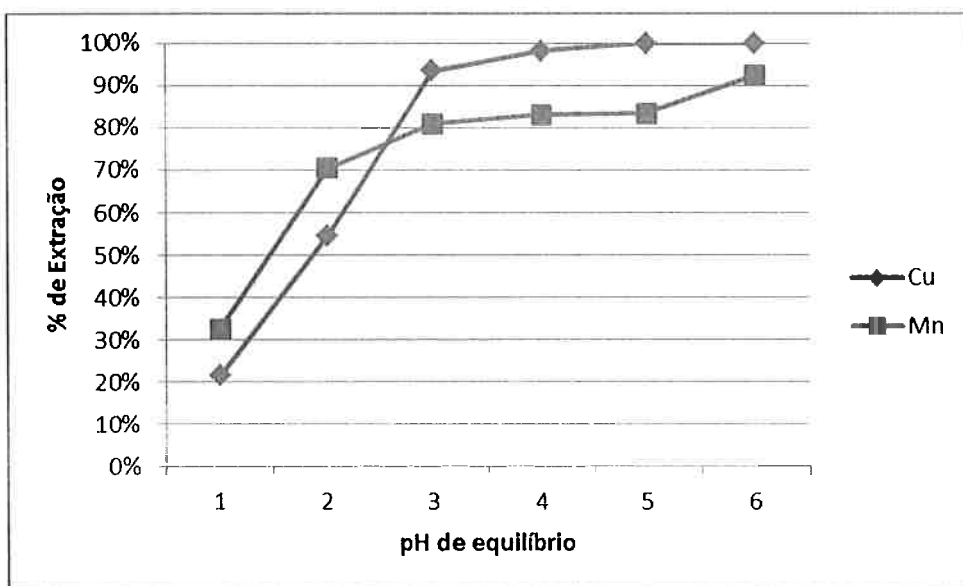


Figura 25. Porcentagem de extração em função do pH da solução, utilizando relação A/O = 1 extratante DEHPA

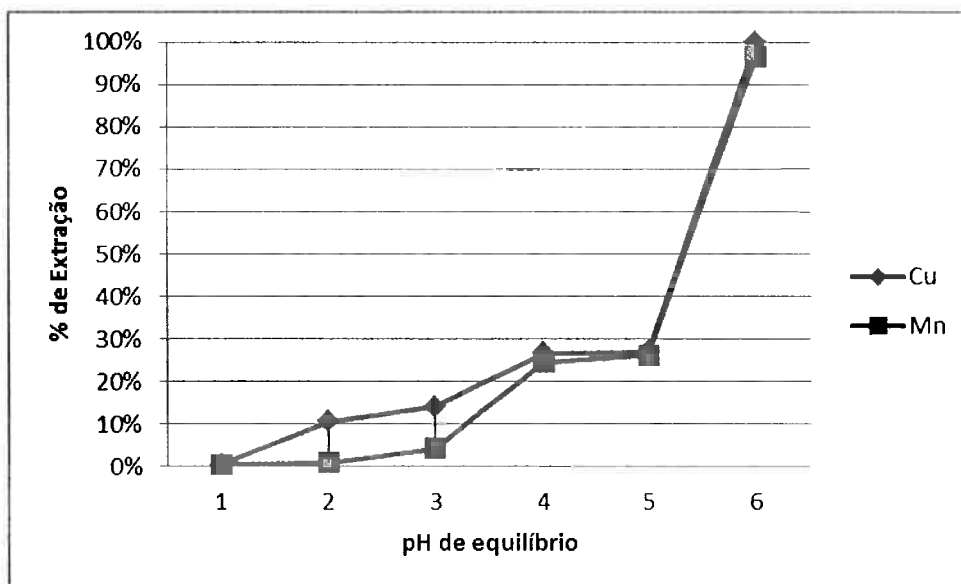


Figura 26. Porcentagem de extração em função do pH da solução, utilizando relação A/O = 1 extratante CYANEX

4.3.2. Influência do pH em temperatura de 50 °C

Sob influência do pH em temperatura de 50 °C observa-se que o manganês extrai boa parte em pH abaixo de 4,0 com o extratante DEHPA, já com o cobre a extração mais evidente ocorre acima de pH 4,0.

Com o uso do extratante CYANEX o cobre tem uma expressiva extração acima do pH 3,0 e uma extração constante do manganês com o aumento do pH. As figuras 27 e 28 ilustram estas observações.

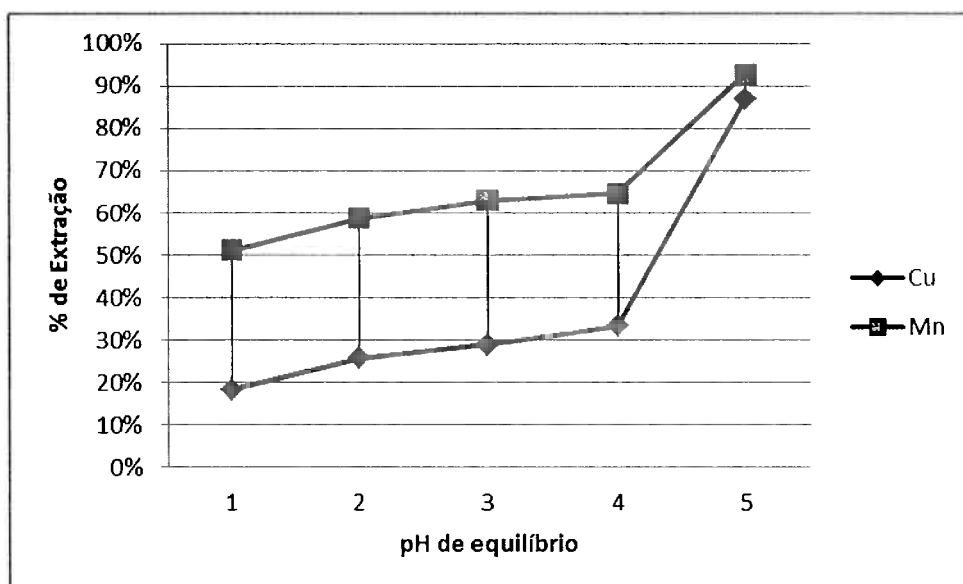


Figura 27. Porcentagem de extração em função do pH da solução, utilizando relação A/O =1 extratante DEHPA com t 50 °C.

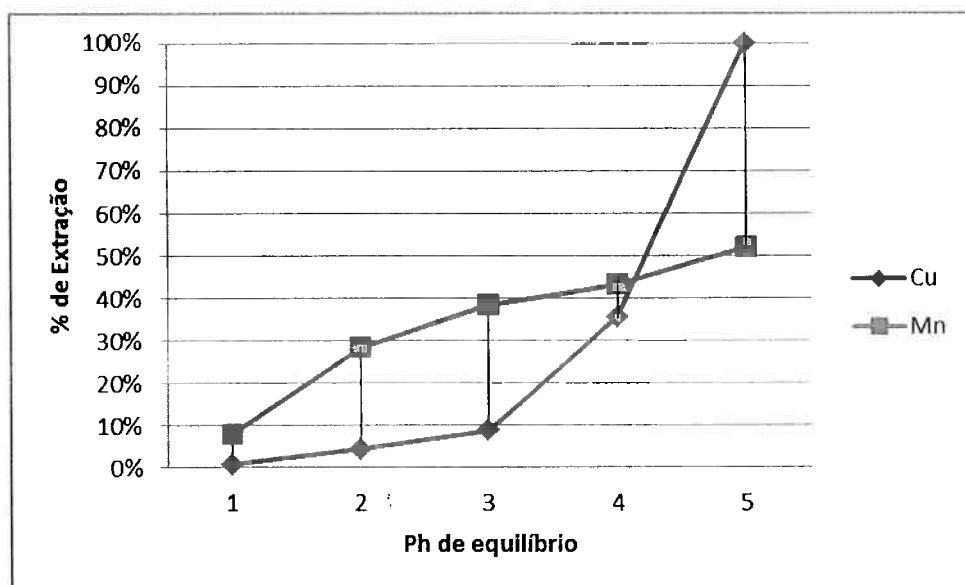


Figura 28. Porcentagem de extração em função do pH da solução, utilizando relação A/O =1 extratante CYANEX com T 50 °C

4.4. Coeficiente de distribuição (D)

O equilíbrio é caracterizado por um coeficiente de distribuição, D, definido como a razão entre a concentração total do soluto, na fase orgânica, e a concentração do soluto na fase aquosa.

$$D = \frac{\text{Concentração do metal na fase orgânica}}{\text{Concentração do metal na fase aquosa}}$$

Portanto, quanto maior o valor de D, maior a porcentagem de extração do metal pela extração. Abaixo vemos a tabela do coeficiente de distribuição do cobre e do manganês.

Tabela 5. Coeficiente de distribuição (D) do cobre em relação aos extratantes DEHPA e CYANEX.

COBRE - DEHPA		COBRE-CYANEX	
PH	D	PH	D
2	0,274198793	2	0,004837078
3	1,203319262	3	0,117774934
4	14,11897066	4	0,16380798
5	54,62588714	5	0,361655773
		6	0,368906008

Tabela 6. Coeficiente de distribuição (D) do manganês em relação aos extratantes DEHPA e CYANEX.

MANGANÊS - DEHPA		MANGANÊS - CYANEX	
PH	D	PH	D
2	0,482632444	2	0,004020096
3	2,377314981	3	0,008890342
4	4,235985884	4	0,043292464
5	4,895364357	5	0,324433143
6	5,020368109	6	0,35361225
7	12,14578678	7	27,71187064

4.5. Coloração dos extratantes orgânicos

A coloração do extratante orgânico vai se alterando na medida em que há presença de metais na solução orgânica.

Os béqueres das Figura 29 e Figura 30 mostram a alteração da coloração de acordo com as faixas de pH usada na extração.

Na Figura 29 temos como extratante o DEHPA, e percebe-se a acumulação do níquel a partir pH 6,0 devido a sua coloração verde intensa e a presença de cobalto a partir do pH 3,0 onde se observa um azul mais escuro.⁽¹⁷⁾



Figura 29. Coloração da solução orgânica DEHPA após a variação do pH.

Na Figura 30 observa-se a concentração de cobalto a partir da solução pH 4,0 e a sua extração total em pH 7,0, onde também teve a extração do níquel. Essa coloração quase negra mostra a presença de cobalto na solução. ⁽¹⁷⁾



Figura 30. Coloração da solução orgânica CYANEX 272 após a variação do pH.

5. Conclusão

A extração por solvente mostrou-se um método muito eficiente para a obtenção dos metais da solução sintética no presente trabalho. O comportamento de extração dos metais estudados foram bem semelhantes na sua porcentagem de extração, como foi mostrada nos gráficos de extração e pela coloração do extratante.

Não é possível concluir, a partir dos resultados apresentados, qual dos extratantes garanti a melhor performance na extração dos metais, se o CYANEX 272 ou DEHPA. Ambos apresentaram um comportamento bastante positivo para a obtenção dos metais.

O extratante DEHPA extrai em pH mais baixo o metal cobre. Em pH 3,0, nota-se que 95% do Cu na solução já foi extraída, enquanto no CYANEX, a grande extração ocorre a partir do pH 5,0.

Com o metal manganês ocorreu uma situação semelhante à extração do cobre. Com o extratante DEHPA, 80% do metal já havia sido extraído em pH 3,0, enquanto com o CYANEX, até o pH 5,0 apenas 25% do metal tinha sido extraído.

O que se pode garantir é que os extratantes CYANEX 272 e DEHPA na utilização de extração de metais são alternativas viáveis e de grande eficiência na extração de metais como níquel, cobalto, manganês, cobre e zinco.

6. Referências bibliográficas

- 1) Benedetto, J. d. (maio de 2006). EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO. *Curso de Especialização*, pp. 3-28.
- 2) Ferreira, D., Mesquita, H., & Lima, R. (s.d.). *NIQUEL*. Acesso em 26 de maio de 2011, disponível em TRABALHO DE CURSO APRESENTADO AO COLEGIADO DO CURSO DE ENGENHARIA MECÂNICA DO INSTITUTO DE TECNOLOGIA DA UNIVERSIDADE FEDERAL PARÁ : http://www.ufpa.br/getsolda/docs_graduacao/trab_niquel.pdf
- 3) Fonseca, D. S., & Socorro da Silva, C. (s.d.). *COBALTO*. Acesso em 25 de maio de 2011, disponível em DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL: https://sistemas.dnpm.gov.br/publicacao/mostra_imagem.asp?IDBancoArquivoArquivo=5463
- 4) Ritcey, D. G. (2006). *SOLVENT EXTRACTION*. Ottawa, Canada: G.M. Ritcey & Associates Incorporated.
- 5) Silva, C. S. (s.d.). Fonte: https://sistemas.dnpm.gov.br/publicacao/mostra_imagem.asp?IDBancoArquivoArquivo=3984
- 6) Silva, C. S. (2001). *Balanço Mineral Brasileiro*. Acesso em 29 de maio de 2011, disponível em Departamento Nacional de Produção Mineral: <http://www.dnpm.gov.br/assets/galeriadocumento/balancomineral2001/niquel.pdf>
- 7) Rem, Rev. Esc. Minas vol.54 no.3 Ouro Preto July/Sept. 2001

- 8) Gonçalves, J. P. (2010). Valorização de Pilhas Domésticas Esgotadas: Separação e Recuperação de Metais, por Extracção com Solventes. Monte de Caparica.
- 9) Nogueira, C. A. (1999). New flowsheet for the recovery of cadmium, cobalt and nickel from spent Ni-Cd batteries by solvent extraction
- 10) Campos, B. A. (2011). ESTUDO DE COMPARAÇÃO DA EFICIÊNCIA DO IONQUEST 290 COM O CYANEX 272 NA EXTRAÇÃO DE COBALTO E NÍQUEL PROVENIENTES DE SOLUÇÃO DE LIXIVIAÇÃO DO MINÉRIO DE NÍQUEL.
- 11) Jackson. (1986). E. Hidrometallurgical extraction and reclamation, . New York: Ellis Horwood Limited.
- 12) Rydberg, J., Musikas, C. e Choppin, G.R., (editors) (1992). Principles and Practices of Solvent Extraction, Mercel Dekker, Inc., New York.
- 13) Ritcey, G.M. e Ashbrook, A.W. (1984). Solvent Extraction – Principles and Applications to Process Metallurgy, Part II, Elsevier, Amsterdam.
- 14) Lo, T.C.; Baid, M.H. e Hanson, C. (editors) (1983). Handbook of Solvent Extraction, John Wiley & Sons.
- 15) Santanilla, A. J. (2012). Recuperação de Níquel a partir do licor de lixiviação de placas de circuito impresso de telefones celulares.

16) REDDY, B. R., PARK, K. H., Process for the recovery of cobalt and nickel from sulphate leach liquors with saponified Cyanex 272 and D2EHPA, Separation Science and Technology, 42 (2007), Pages 2067 – 2080.

17) Rocha, W. X. (1999).
http://reocities.com/Vienna/choir/9201/praticas2_quimica_analitica.htm. Fonte: Reocities.

18) BRASIL. **Sumário Mineral 2009**. DNPM. Disponível em: https://sistemas.dnrm.gov.br/publicacao/mostra_imagem.asp?IDBancoArquivoArquivo=4544. Acesso em 20 de Julho de 2012.